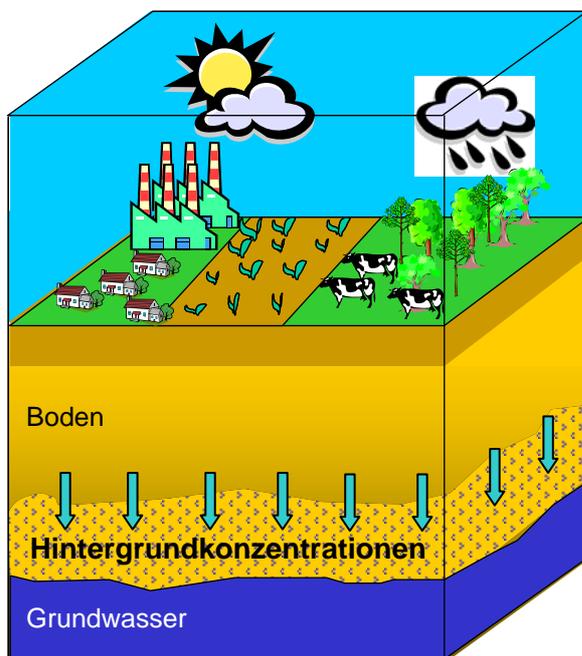


Wilhelmus H.M. Duijnsveld
Levke Godbersen
Jörg Dilling
Hans-Eike Gäbler
Jens Utermann
Gunther Klump
Georg Scheeder

Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser

UBA-Forschungsvorhaben 204 72 264



Hannover, Juli 2008



Bundesanstalt für
Geowissenschaften
und Rohstoffe

BUNDESANSTALT für GEOWISSENSCHAFTEN und ROHSTOFFE

Hannover

**Ermittlung flächenrepräsentativer
Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im
Bodensickerwasser**

Sachbearbeiter:

**Dr. W.H.M. Duijnisveld
L. Godbersen
J. Dilling
Dr. H.-E. Gäbler
Dr. J. Utermann
G. Klump
G. Scheeder**

Auftraggeber:

Umweltbundesamt

Datum:

25 Juli 2008

Archiv-Nr:

Tagebuch-Nr:

10872/08

**Umweltforschungsplan
des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit**

- Bodenschutz -

Forschungsvorhaben 204 72 264

**Ermittlung flächenrepräsentativer
Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im
Bodensickerwasser**

Endbericht

**Dr. W.H.M. Duijnsveld
L. Godbersen
J. Dilling
Dr. H.-E. Gäbler
Dr. J. Utermann
G. Klump
G. Scheeder**

Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe

Im Auftrage des Umweltbundesamtes

Juli 2008

1. Berichtsnummer UBA-FB	2.	3.
4. Titel des Berichts Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser		
5. Autor(en), Name(n), Vorname(n) W.H.M. Duijnsveld, L. Godbersen, J. Dilling, H.-E. Gäbler, J. Utermann, G. Klump, G. Scheeder		8. Abschlussdatum Juli 2008
6. Durchführende Institution (Name, Anschrift) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Stilleweg 2 30655 Hannover		9. Veröffentlichungsdatum
7. Fördernde Institution (Name Anschrift) Umweltbundesamt Postfach 1406 06813 Dessau		10. UFOPLAN - Nr. 204 72 264
15. Zusätzliche Angaben		11. Seitenzahl 163 (Text) & 120 (Anlagen)
		12. Literaturangaben 138
		13. Tabellen und Diagramme 45 (Text) & 19 (Anlagen)
		14. Abbildungen 76 (Text) & 92 (Anlagen)
16. Kurzfassung Die Verhinderung unerwünschter Anreicherungen von Schadstoffen in Böden und eines erheblichen Stoffaustrags in das Grundwasser stellt einen wesentlichen Aspekt des Bodenschutzes dar. Zur Ableitung und Anwendung fachlicher Beurteilungsmaßstäbe für den Pfad Boden-Grundwasser sind deshalb Kenntnisse zu Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Sickerwasser dringend erforderlich. Um bundesweit einheitlich erhobene und ausgewertete Daten zur Beschaffenheit des Sickerwassers im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone zur Verfügung zu stellen, wurde im Rahmen dieses Vorhabens eine einheitliche Methodik für die Beprobung des Sickerwassers zur Bestimmung von anorganischen und organischen Spurenstoffen entwickelt. Auf der Basis von Untersuchungen zur zeitlichen und räumlichen Variabilität wurde die Unsicherheit der Hintergrundkonzentrationen quantifiziert. Für die Datenbasis zur Ableitung von Hintergrundwerten wurden Bodenprofile und Sickerwässer von 50 repräsentativen Standorten auf 3 verschiedene Bodenausgangsgesteinsgruppen (BAG) unter verschiedener Nutzung (Acker, Grünland und Forst) in Norddeutschland beprobt. Die 50. und 90. Perzentile der Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser für die 3 BAG (Sande (SAN), Geschiebemergel/ -lehme (GLM) und Löss (LÖS)) wurden mit den Geringfügigkeitsschwellen (GFS) für das Grundwasser verglichen. Die Werte der 50. und 90. Perzentile im Sickerwasser unter GLM und LÖS liegen deutlich unter den GFS. Auf Sandböden unter Acker, Grünland und insbesondere unter Wald liegen die 90. Perzentile für mehrere anorganische Spurenstoffe oft erheblich über die GFS. Die ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen repräsentieren ca. 35 % der Fläche Deutschlands. Exemplarisch ausgewählte organische Schadstoffe konnten auf den neun beprobten Sandstandorten nicht nachgewiesen werden.		
17. Schlagwörter Hintergrundkonzentrationen, Spurenelemente, organische Schadstoffe, Sickerwasser, oberflächennahes Grundwasser, Prüfwerte, Bodenschutz, BBodSchV, Saugsonde, zeitliche und räumliche Variabilität		
18. Preis		

1. Report Nr. UBA-FB	2.	3.
4. Report Title Determination of area representative background concentrations of inorganic trace elements and organic pollutants in percolation water		
5. Author(s), Family Name(s), First Name(s) W.H.M. Duijnsveld, L. Godbersen, J. Dilling, H.-E. Gäbler, J. Utermann, G. Klump, G. Scheeder		8. Report Date July 2008
6. Performing Organisation (Name, Adress) Federal Institute for Geosciences and Natural Resources Stilleweg 2 30655 Hannover		9. Publication Date
7. Sponsoring Agency (Name, Adress) Federal Environmental Agency Postfach 1406 06813 Dessau		10. UFOPLAN - Ref. Nr. 204 72 264
15. Supplementary Notes		11. No. of Pages 163 (text) & 120 (appendix)
		12. No. of References 138
		13. No. of Tables and Diagrams 45 (text) & 19 (appendix)
		14. No. of Figures 76 (text) & 92 (appendix)
16. Abstract <p>An important aspect of soil protection as regulated in the Federal Soil Protection and Contaminated Sites Ordinance (BBodSchV) is the prevention of the accumulation of inorganic trace elements in soils as well as their leaching into the groundwater. To develop and apply evaluation criteria like trigger values for the soil-groundwater path the knowledge of background concentration in the percolation water and the uppermost groundwater for natural, ubiquitous polluted environmental conditions are urgently needed. To provide uniformly sampled and analysed percolation water samples from the transition zone between the unsaturated and the saturated zone, improved methods to sample the percolation water were developed. The variability in space and time of the trace element concentrations was evaluated to determine the statistical certainty of the sampled background concentrations. To determine representative background concentrations of trace elements, the percolation water of more than 50 sites from 3 different groups of soil parent materials (SAN: sandy soils; GLM: glacial loams; LÖS: loess soils) in northern Germany were sampled. The 50. and 90. Percentile of the background concentrations were compared with Germany specific trigger values for groundwater quality (GFS). The values of the 50. and 90. Percentile of percolation water from GLM and LÖS are clearly below the GFS-values. On sandy soils under arable land, under grass land and especially under forest the 90. Percentile of different trace elements already clearly exceeds the GFS. The evaluated background concentrations of the trace elements represent ca. 35 % of the area of Germany. The percolation water from nine sandy sites in Northern Germany was also analyzed for selected organic pollutants. The concentrations were all below the detection limits.</p>		
17. Keywords background concentrations, trace elements, organic pollutants, percolation water, uppermost groundwater, trigger values, soil protection, BBodSchV, suction probes, spatial variability, variability in time		
18. Price		

Dank

An der technischen Durchführung notwendiger Arbeitsschritte waren Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Referate B4.11, B4.16, B4.25 und B4.26 der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe beteiligt, die nicht alle namentlich in dem vorliegenden Bericht genannt werden. Bei der Auswahl der repräsentativen Probennahmestandorte waren insbesondere die Detailkenntnisse und Anregungen der Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der verschiedenen Geologischen Landesämter, Geologischen Dienste, Landesumweltämter und/oder Landesforstämter von großer Bedeutung. Sie haben entscheidend zum Gelingen des Vorhabens beigetragen.

Ihnen allen sei an dieser Stelle für die stets kollegiale Zusammenarbeit gedankt.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis.....	IX
Tabellenverzeichnis.....	XIV
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	XVII
Definitionen und Begriffsbestimmungen.....	XXII
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Bisherige Datenlage und Konzept des Projektes	4
3 Beprobung des Sickerwassers: Verfahren und Anforderungen	8
4 Beschreibung der eingesetzten Methoden zur Beprobung des Bodensickerwassers und oberflächennahen Grundwassers.....	11
4.1 Saugsonde mit interner Probensammlung.....	11
4.2 Saugsonde mit externer Probensammlung.....	13
4.3 Multilevelbrunnen.....	14
4.4 Zentrifugation als ex-situ Verfahren zur Sickerwassergewinnung	15
5 Beprobung von Sickerwasser, Bodenprofil und Sediment, Probenaufbereitung und Analytik; Dokumentation der Ergebnisse.....	16
5.1 Anzahl an Sickerwasserproben pro Standort.....	16
5.2 Standardprobenahme an den Standorten.....	18
5.3 Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung der Beprobung von Bodenprofil, Sickerwasser und Sediment	19
5.4 Sickerwasserprobenmenge und Analytik.....	20
5.5 Verarbeitung und Analytik der Boden- und Sedimentproben.....	23
6 Festlegung der Beprobungstiefe zur Ermittlung der Qualität des Sickerwassers aus dem Boden	25
7 Räumliche Variabilität.....	33
7.1 Einleitung	33
7.2 Standortinterne und standortübergreifende räumliche Variabilität.....	33
7.3 Vertrauensbereich vom Median	39
7.4 Abschätzung der erforderlichen Probenanzahl.....	45
8 Zeitliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen.....	49
8.1 Zeitliche Variabilität am Standort BGR-Fläche	49
8.2 Zeitliche Variabilität am Standort Fuhrberg S2	52
8.3 Zeitliche Variabilität am Standort Hohenzethen.....	54
8.4 Zeitliche Variabilität am Standort Grönheimer Feld	58
9 Auswahl der Probenahmestandorte	61
10 Ableitung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte von Spurenelementen im Sickerwasser.	68

10.1	Vorarbeiten	69
10.1.1	Reduktion der Datenbasis und Gewichten der Daten.....	69
10.1.2	Ionenbilanzierung zur Plausibilitätskontrolle der Analysedaten	69
10.1.3	Explorative Datenanalyse	71
10.1.4	Umgang mit Werten kleiner Bestimmungsgrenze.....	72
10.1.5	Stratifizierung der Stichprobe.....	72
10.1.6	Typisierung des Sickerwassers der beprobten Standorte	73
10.2	Darstellung der Hintergrundkonzentrationen	75
10.2.1	Einflussfaktoren auf die Mobilität von Spurenelementen.....	76
10.2.2	Einfluss von Klima und Höhe der Sickerwasserrate auf Hintergrundkonzentrationen.....	78
10.2.3	Randbedingungen für die Gültigkeit der erhobenen Hintergrundkonzentrationen 79	
10.2.4	Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden mit ackerbaulicher Nutzung.	80
10.2.5	Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden mit forstwirtschaftlicher Nutzung.....	82
10.2.6	Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden unter Grünland.....	84
10.2.7	Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Geschiebelehmen bzw -mergeln mit ackerbaulicher Nutzung.....	85
10.2.8	Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Lössen mit ackerbaulicher Nutzung.	87
10.2.9	Standorttypübergreifende Diskussion und Überschreitung der GFS	88
10.2.10	Zusammenlegen von Standorttypen	91
10.3	Vergleich der ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser mit Hintergrundwerten im Grundwasser und Lysimeterdaten.....	92
10.4	Standorte mit stark erhöhten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW.....	98
11	Prognostizierbarkeit von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser am Ort der Beurteilung.....	101
11.1	Zusammenhang zwischen den Spurenelementkonzentrationen der Lösungsphase und den KW-extrahierbaren Spurenelementgehalten in der Festphase.....	101
11.2	Zusammenhang zwischen den wassereluierten Spurenelementgehalten im Sediment und den in situ gemessenen Konzentrationen im SW-oGW.....	110
11.3	Einfluss von Sedimenteigenschaften auf die Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW.....	114
12	Bestimmung von ausgewählten organischen Schadstoffen im Bodensickerwasser	120
12.1	Veranlassung und Rahmenbedingungen.....	120

12.2	Saugsondenanlage und Laborversuche	121
12.2.1	Versuchsaufbau	121
12.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	127
12.3	Geländebeprobung und Ergebnisse	139
12.3.1	Standorte	139
12.3.2	Probenahme und Analytik.....	141
12.3.3	Konzentrationen im Sickerwasser.....	145
12.4	Schlussfolgerungen, Empfehlungen	146
13	Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf	149
14	Literatur	156
Anlagen: A1 – A6		165

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 4.1: Prinzip einer Saugsonde mit interner Probensammlung zur Bestimmung von anorganischen Spurenstoffen im Sickerwasser.....	12
Abbildung 4.2: Saugsonde mit interner Probensammlung: oben: Saugkerze mit Sondenschaft; mitte: Probensammelgefäß; unten: Ziehvorrichtung (siehe ausführliche Darstellung in Anhang 2)	12
Abbildung 4.3 Prinzip einer Saugsonde mit externer Probensammlung (Exsikkator) zur Bestimmung von organischen Schadstoffen im Sickerwasser	13
Abbildung 4.4: Multilevelbrunnen für eine tiefenspezifische Probennahme	14
Abbildung 5.1: Standardbeprobung der Standorte.....	19
Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Beprobung des Bodensickerwassers im Übergangsbereich ungesättigt-gesättigt (BW) oder im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW; ca. 10 cm)	25
Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des zwei-dimensionalen vertikalen Strömungsfeldes in Strömungsrichtung bei einer mittleren jährlichen Grundwasserneubildungsrate: bei einer Beprobung des Sickerwassers (SW-oGW) aus dem oberflächennahen Grundwasser (obersten 10 cm) muss einen Abstand von min. 100 m von einer Nutzungswechsel eingehalten werden.....	27
Abbildung 6.3: Vergleich der im Sickerwasser (BW) und oberflächennahem Grundwasser (SW-oGW) gemessenen pH-Werte und mittleren Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen	29
Abbildung 6.4: Vergleich der im Sickerwasser (BW) und oberflächennahem Grundwasser (SW-oGW) gemessenen Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen	30
Abbildung 6.5: Die Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser (BW) in % der Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen	31
Abbildung 6.6: Variationskoeffizienten der Spurenelementkonzentrationen der Beprobung des Bodensickerwassers (BW) und des oberflächennahen Grundwassers (SW-oGW) von der Fläche Fuhrberg-Hellerwiesen.....	31
Abbildung 7.1: Relativer Interquartilabstand (IQA/Me in %) der Spurenelementkonzentrationen der Standorte Ohlendorf (Löss/Acker), Hohenzethen (Sand/Acker), Fuhrberg S2 (Sand/Acker) und Fuhrberg Hirschgehege (Sand/Forst).	34
Abbildung 7.2: Durchschnittliche standortinterne relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser, nach Standorttypen gruppiert.	35

Abbildung 7.3: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Sande.	36
Abbildung 7.4: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW forstwirtschaftlich genutzter Sande.	36
Abbildung 7.5: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW in als Grünland genutzten Sanden.	37
Abbildung 7.6: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Geschiebelehme/-mergel.	37
Abbildung 7.7: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Lössen.	38
Abbildung 7.8: Vergleich der räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Hohenzethen mit der durchschnittlichen räumlichen Variabilität an Standorten des gleichen Standorttyps (Sand/Acker) und innerhalb eines Standorttyps.	39
Abbildung 7.9: Mediane und Vertrauensbereiche (Si=90%) der Mediane der Spurenelementkonzentrationen der Standorte Ohlendorf, Hohenzethen, Fuhrberg S2 und Fuhrberg Hirschgehege.	40
Abbildung 7.10: Mediane und Vertrauensbereiche (Si=90%) der Spurenelementkonzentrationen der verschiedenen Standorttypen.	44
Abbildung 7.11: Mediane und Vertrauensbereiche (Si=90%) der Mediane der Konzentrationen von B, Ba, Zn und F der verschiedenen Standorttypen.	45
Abbildung 7.12: Vergleich zwischen VK und relativem IQA als Maß für die räumliche Variabilität.	46
Abbildung 8.1: Konzentrationen von Cd, Co und Cr von den 6 Sonden der BGR-Fläche zu 6 verschiedenen Beprobungsterminen.	50
Abbildung 8.2: Konzentrationen von Cu, Mo und Ni von den 6 Sonden der BGR-Fläche zu 6 verschiedenen Beprobungsterminen.	51
Abbildung 8.3: Zeitliche Variabilität Hauptanionen- und -kationenkonzentration am Standort Fuhrberg S2. Relative Darstellung der Hauptanionen und -kationen sowie dem pH-Wert im Vergleich zu den Werten von März 2003.	53
Abbildung 8.4: Zeitliche Variabilität am Standort Fuhrberg S2. Relative Darstellung der Spurenelementkonzentrationen im Vergleich zu den Werten von März 2003.	53

Abbildung 8.5 Zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen am Standort Hohenzethen in Bezug zu den Werten von 2002	55
Abbildung 8.6: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Hohenzethen in Bezug zu den Werten von Oktober 2002	56
Abbildung 8.7: Zeitliche Variabilität der Hauptanionen/-kationen und Parameter am Multilevelbrunnen Hohenzethen.	57
Abbildung 8.8: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Multilevelbrunnen Hohenzethen in Bezug zu den Werten von 2002	58
Abbildung 8.9: Zeitliche Variabilität der Hauptanionen und –kationen am Grönheimer Feld in Bezug zu den Konzentrationen von Mai 2002	59
Abbildung 8.10: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Grönheimer Feld bezogen auf die Konzentrationen von Mai 2002	60
Abbildung 9.1: Verfestigung des oberen Grundwasserleiters in der nördlichen Hälfte von Deutschland (HÜK 200): hellblau = Lockergestein ; grün: Festgestein	62
Abbildung 9.2: Karte der Gruppen der Bodenausgangsgesteine (BAG 1000) mit den BDF- Flächen in Deutschland. Ausgewählte Gruppen: Sande (SAN), Geschiebemergel und - lehme mit/ohne sandiger Deckschicht (G/S bzw. GLM) und die Löss (LÖS).	63
Abbildung 9.3: Lage der im Rahmen des Projektes beprobten Standorte in Norddeutschland	66
Abbildung 10.1 Sickerwasserzusammensetzung der beprobten Standorte in Form von Piper- Diagrammen	74
Abbildung 10.2: Sickerwasserzusammensetzung der beprobten Sandstandorte in Form von Piper-Diagrammen für die verschiedenen Nutzungsarten Acker, Grünland und Forst	75
Abbildung 10.3: Boxplots der pH-Werte gruppiert nach Standorttypen.....	77
Abbildung 10.4: Boxplots der DOC-Konzentrationen (mg/l) im SW-oGW gegliedert nach Standorttyp	77
Abbildung 10.5: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), N _{Standorte} =15, N _{Proben} =145.....	80
Abbildung 10.6: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden unter forstwirtschaftlicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), N _{Standorte} =11, N _{Proben} =99.	82
Abbildung 10.7: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden unter Grünland in Relation zu den GFS(=100%), N _{Standorte} =5, N _{Proben} =49.....	84
Abbildung 10.8: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Geschiebelehmen/-mergeln mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), N _{Standorte} =8, N _{Proben} =67.....	85

Abbildung 10.9: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Lössen mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), $N_{\text{Standorte}}=7$, $N_{\text{Proben}}=58$	87
Abbildung 10.10: Anzahl der Proben in % deren Spurenelementkonzentrationen die GFS überschreiten, gruppiert nach Standorttypen.....	89
Abbildung 10.11: Mediane der Spurenelementkonzentration in Relation zur GFS (=100%) gruppiert nach Standorttypen	90
Abbildung 10.12: Diskriminanzfunktion	92
Abbildung 11.1: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW	104
Abbildung 11.2: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, Mo, Ni, Pb, Sb und Sn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW	105
Abbildung 11.3: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW.....	106
Abbildung 11.4: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sediment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW	108
Abbildung 11.5: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, Mo, Ni, Pb, Sb und Sn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sediment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW	109
Abbildung 11.6: Streudiagramm und lineare Anpassungskurve von V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sediment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW	110
Abbildung 11.7: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wasserelutierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW	112
Abbildung 11.8: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, F, Mo, Ni, Pb und Sb zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wasserelutierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW	113

Abbildung 11.9: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wasserelulierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW	114
Abbildung 12.1: Skizzierter Versuchsaufbau.....	122
Abbildung 12.2: Fotographische Dokumentation der Bauteile für die Saugsondenapparatur zur Gewinnung von Wasserproben für die organische Spurenanalytik	122
Abbildung 12.3 Abdampfungsverlust leichtflüchtiger organischer Substanzen zwischen zwei Tagen in Kontrollproben aus dem Vorratsgefäß.....	128
Abbildung 12.4: Wiederfindungen leichtflüchtiger organischer Substanzen in Exsikkatorproben	128
Abbildung 12.5: LHKW an Gasmäusen (2ml Methanol Extrakt); die Gasmaus 7 wurde 2-fach extrahiert.....	130
Abbildung 12.6: Wiederfindungen leichtflüchtiger organischer Substanzen in Steigleitungen	130
Abbildung 12.7: Mittelwerte und Standardabweichungen (unterer Fehlerbalken) der Wiederfindungsraten (WFR) für BTEX-Aromaten in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration. Bei der Konzentrationsdarstellung sind Werte <BG mit Kreuzen gekennzeichnet, die korrespondieren Fehlerbalken zeigen nach oben.....	131
Abbildung 12.8: Mittelwerte und Standardabweichungen (unterer Fehlerbalken) der Wiederfindungsraten (WFR) ausgewählter LHKW in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration. Bei der Konzentrationsdarstellung sind Werte <BG mit Kreuzen gekennzeichnet, die korrespondieren Fehlerbalken zeigen nach oben.....	132
Abbildung 12.9: Extraktionseffizienz für MKW in Wasser bzw. entleerter Glasflasche, als Summe und Wiederfindungsrate der Kontrollen (M_K1, M_K2, M_K3)	134
Abbildung 12.10: Sorbierte MKW an der Saugkerze absolut bzw. vs. durchgesaugtem Volumen.....	135
Abbildung 12.11: Prozentuale Wiederfindungsraten in Exsikkatorproben und Kontrollen ...	136
Abbildung 12.12: Extraktionseffizienz für 3-, 4-, 5- und 6-Ring-PAK aus separaten Versuchsansatz	136
Abbildung 12.13: Wiederfindungsraten für 4-, 5- und 6-Ring-PAK der Exsikkatorproben (untere Balken) und verwendeten Saugkerzen (obere Balken).....	137
Abbildung 12.14: Lageplan der beprobten Flächen	139
Abbildung 12.15: Saugbohrverfahren mit Stahlkrone.....	141
Abbildung 12.16: Explosionsdarstellung Exsikkator-Innenbauteile	143
Abbildung 12.17: Probenahme für organische Spurenstoffe im Gelände	143
Abbildung 12.18: Überführung in Headspace-Gefäße	144

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1.1: Liste der im Vorhaben zu bestimmenden anorganischen Spurenstoffe mit den aktuellen Prüfwerten Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) und den Geringfügigkeitsschwellen (GFS) im Grundwasser (LAWA, 2004)	2
Tabelle 5.1: Parameter der Wasseranalyse auf anorganischen Stoffen	20
Tabelle 5.2: Bestimmungsgrenzen für die Spurenelemente	22
Tabelle 5.3: Analytik der Bodenproben aus den Rammkernsondierungen für alle Horizonte bzw. Tiefenabschnitte bis zum Grundwasserspiegel von einer Sondierung/Standort 23	
Tabelle 5.4: Analytik der Sedimentproben (Festphase) aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone wo mit Hilfe von Saugsonden auch Bodenwasser extrahiert wurde (meistens 10 Proben pro Standort).....	24
Tabelle 7.1 Kenndaten zum Vertrauensbereich ($S_i=90\%$) der Mediane der Standorte Fuhrberg Hirschgehege und Fuhrberg S2	41
Tabelle 7.2: Kenndaten zum Vertrauensbereich ($S_i=90\%$) der Mediane der Standorte Fuhrberg Hirschgehege und Fuhrberg S2	42
Tabelle 7.3: Grenzperzentile des Vertrauensbereichs VB des Medians in Abhängigkeit von der Anzahl der Werte N und dem Signifikanzniveau S_i %	43
Tabelle 7.4: Kenndaten zum Median und dessen Vertrauensbereich der Konzentrationen von B und Ba in Sickerwässern/oGW von ackerbaulich genutzten Lössen.	44
Tabelle 7.5: Mittlerer erforderlicher Stichprobenumfang am Standort in Abhängigkeit vom Konfidenzintervall $\pm d$ (% vom Mittelwert) bei vorgegebener Wahrscheinlichkeit p....	47
Tabelle 8.1. Oberste Grundwasserstände am Standort Hohenzethen.....	56
Tabelle 9.1: Bodennutzungsverteilung der 3 ausgewählten Bodenausgangsgesteinsgruppen	64
Tabelle 9.2: Nutzungsverteilung der beprobten Standorte.....	66
Tabelle 9.3: Liste der beprobten Standorte mit einigen Standorteigenschaften.....	67
Tabelle 10.1: Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) und GFS (LAWA, 2004).....	68
Tabelle 10.2: Kolmogorov-Smirnov Test mit Modifikation nach Lilliefors (Signifikanzniveau= 0.20) auf Normalverteilung oder Lognormalverteilung.....	71
Tabelle 10.3: Anzahl der in die Auswertung einbezogenen Standorte und Einzelproben je Standorttyp	73
Tabelle 10.4: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in $\mu\text{g/l}$ und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden mit ackerbaulicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}=15$, $N_{\text{Proben}}=145$	81

Tabelle 10.5: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden mit forstwirtschaftlicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}=11$, $N_{\text{Proben}}=99$.	83
Tabelle 10.6: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden unter Grünland sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}= 5$, $N_{\text{Proben}}= 49$.	85
Tabelle 10.7: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) von Geschiebelehmen/-mergeln mit ackerbaulicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}= 8$, $N_{\text{Proben}}= 67$.	86
Tabelle 10.8: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) von Lössen mit ackerbaulicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}= 7$, $N_{\text{Proben}}= 58$.	88
Tabelle 10.9: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser aller 5 Standorttypen mit Lysimeterdaten (Bielert, 1999) und mit Hintergrundwerten im Grundwasser (Kunkel et al., 2004)	93
Tabelle 10.10: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser des Standorttyps „Sand unter Acker“ mit Lysimeterdaten (Bielert, 1999) und mit Hintergrundwerten im Grundwasser (Kunkel et al., 2004)	94
Tabelle 10.11: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Sand unter Forst“	95
Tabelle 10.12: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Sand unter Grünland“	95
Tabelle 10.13: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Geschiebelehm/ -mergel unter Acker“	96
Tabelle 10.14: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Löss unter Acker“	97
Tabelle 10.15: Spurenelementgehalte/-konzentrationen und pH-Werte in Fest- und Lösungsphase am Standort Ratingen im Vergleich zu den entsprechenden Hintergrundwerten (HGW, nach LABO, 2003 und Utermann, J. et. al. 2007) sowie den Vorsorge bzw. Prüfwerten und GFS	99

Tabelle 11.1: Pearson Korrelation der KW- extrahierbaren Spurenelementgehalte im OB und der HGK im SW-oGW	102
Tabelle 11.2: Spearman Rangkorrelation der KW- extrahierbaren Spurenelementgehalte im OB und der HGK im SW-oGW	103
Tabelle 11.3: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung	103
Tabelle 11.4: Pearson Korrelation der KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Sediment und der Konzentrationen im SW-oGW	106
Tabelle 11.5: Spearman Rangkorrelation der KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Sediment und der Konzentrationen im SW-oGW	107
Tabelle 11.6: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung	107
Tabelle 11.7: Spearman Rangkorrelation zwischen wassereluierbaren Spurenelementkonzentrationen im Sediment und den HGK im SW-oGW	111
Tabelle 11.8: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung	111
Tabelle 11.9: Modelzusammenfassung der schrittweisen multiplen Regression	116
Tabelle 12.1: Verwendete Analysemethoden	123
Tabelle 12.2: Probenmatrix des ersten Versuchsansatzes	124
Tabelle 12.3: Probenmatrix des zweiten Versuchsansatzes	126
Tabelle 12.4: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sowie Konzentrationsstufen der untersuchten VOC in der Vorlagelösung.	127
Tabelle 12.5: Konzentrationen organischer Schadstoffe in Auflagen und Oberböden in µg/kg Trockensubstanz	140
Tabelle 12.6: Übersicht der im Gelände gewonnenen Wasserproben	142
Tabelle 12.7: Übersicht der Analyseverfahren und Bestimmungs-, bzw. Nachweisgrenzen in µg/l (Wasser) bzw. µg absolut (Saugkerzen)	145

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Alk.	Alkalinität (Feldparameter)
ALK_FELD	Alkalinität (Feldparameter)
An.	Anionen
ANOVA	Analysis of Variances
As	Arsen
B	Bor
Ba	Barium
BAG 1000	Karte der Gruppen der Bodenausgangsgesteine Deutschland in Maßstab 1 : 1.000.000 (Entwurf)
B(a)p	Benzo(a)pyren
BBodSchG	Gesetz zum Schutz des Bodens
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BDF	Boden-Dauerbeobachtungsfläche
BG	Bestimmungsgrenze
BGBI.	Bundesgesetzblatt
BGR	Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
BMU	Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit
BO2	Borat
BR. Drs.	Bundesratsdrucksache
BSE	Bodensättigungsextrakt
BTEX	Akronym für die leichtflüchtigen aromatischen Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol
BÜK 1000 N	nutzungsdifferenzierte Bodenübersichtskarte der Bundesrepublik Deutschland im Maßstab 1 : 1.000.000
BW	Sickerwasser im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone
BZE	Bodenzustandserhebung im Wald
Cd	Cadmium
Co	Kobald
C _{org}	Organisch gebundener Kohlenstoff im Boden

Cr	Chrom
Cu	Kupfer
CuZn37/Ms63	sehr verschleißfeste Sonderform von Messing (Ms 63; Kupfer-Zink-Legierung mit 37% Zink)
DDT	Dichloro-Diphenyl-Trichloroethane (Insektizid)
DIN EN ISO	Deutsches Institut für Normung; Euro Norm; International Organization for Standardization
DOC	dissolved organic carbon
DVWK	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e.V.
DWA	Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V.
Ec	Leitfähigkeit (Feldparameter)
EH_Ag/AgCl	Redoxpotential mit Silber-/Silberchloridlösung
EH_H2	Redoxpotential (Feldparameter) bezogen auf Standard-Bezugselektrode
EN	Euro Norm
EPA	Europäische Liste der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe
F	Fluor
FEP	Fluor-Ethylen-Propylen-Copolymer
FISBo BGR	Fachinformationssystem Bodenkunde der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe
GFS	Geringfügigkeitsschwelle (im Grundwasser)
GOF	Geländeoberfläche
GOK	Geländeoberkante
GPS	Global Position System (Navigationssystem)
GW-Stand	Grundwasser-Stand
HCB	Hexachlorbenzol
HCH	Hexachlorcyclohexan bzw. Lindan
HDPE	Polyethylen high density
Hg	Quecksilber

HGK	Hintergrundkonzentrationen
HNO ₃ konz	Salpetersäure, konzentriert (65 %)
HR-ICP-MS	hochauflösendes ICP-MS (induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie)
HÜK 200	Hydrogeologische Übersichtskarte Deutschlands im Maßstab 1: 200.000
ICP-MS	induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie
ICP-OES	induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie
IQA	Interquartilabstand (Abstand zwischen dem 25. und 75. Perzentil)
IR-Detektion	Infrarot-Detektion
ISO	International Organization for Standardization
KA 4, KA5	Bodenkundliche Kartieranleitung, 4. Auflage bzw. 5. Auflage
KAK	Kationenaustauschkapazität
Kat.	Kationen
Kol.-Smir. Test	Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung
KW	Königswasser extrahiert
LABO	Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz
LAWA	Länderarbeitsgemeinschaft Wasser
LDPE	Polyethylen low density
Lf	Leitfähigkeit (Feldparameter)
LF_FELD	Leitfähigkeit (Feldparameter)
LHKW	Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe
LIMS	Labor-Informationssystem
MKW	Mineralölkohlenwasserstoffe
Mo	Molybdän
n	Stichprobenumfang
N	mittlere langjährige Niederschlag in Millimeter pro Jahr [mm / a]
Ni	Nickel
NLfB	Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung
Nmin	Stickstoff (mineralisiert)

NPOC	non purgeable organic carbon
NV	Normalverteilung
oGW	oberflächennahes Grundwasser (bis ca. 10 cm unter dem Grundwasserspiegel)
P 80-Saugkerzen	keramische Saugkerzen mit mittlerem Porendurchmesser von 1.0 bis 1.5 µm
PA	Polyamid (Nylon)
PAK	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAK-TVO	in der deutschen Trinkwasserverordnung (TVO) aufgeführte PAK-Einzelsubstanzen
Pb	Blei
PCB	Polychlorierte Biphenyle
pCO ₂	Partialdruck von Kohlendioxyd
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethylen
PE-HD	Polyethylen high density
PFA	Perfluoralkoxy-Copolymer
pF-Wert	Wasserspannung des Bodens, ausgedrückt in log. cm Wassersäule
PH_FELD	pH-Wert (Feldparameter)
Plexiglas-XT-Rohr	durch Extrudieren hergestelltes Plexiglas-Rohr (Aufschmelzen der Kunststoffmasse und Pressen durch eine formgebende Düse)
POK	Pegeloberkante
PRENART	PRENART EQUIPMENT ApS Denmark
psi	pounds per square inch (1 psi = 68.95 hPa = 0.07031 kg/cm ²)
Pt	Platin
PTFE	Polytetrafluorethylen
PVC	Polyvinylchlorid
Rh	Rubidium
ROBU	ROBU Glasfiltergeräte GmbH
SAN	Bodenausgangsgesteinsgruppe Sande
Sb	Antimon

Si	Silicium
SiO ₂	Silikat
SKL	Saugkerzenlösung
Sn	Zinn
SPSS	Statistiksoftware der Fa. "SPSS GmbH Software"
SW-oGW	Sickerwasser aus den obersten 10-20 cm unterhalb des Grundwasserspiegels (im oberflächennahen Grundwasser = oGW)
Tl	Thallium
TIC	total inorganic carbon
TK	Topographische Karte
TOC	total organic carbon
TV	Teilvorhaben
UB	Unterboden
UBA	Umweltbundesamt
UG	Untergrund
UV-Stabilisierung	Ultraviolettes Licht - Stabilisierung
V	Vanadin
VA-Fixierstäbe	Edelstahl-Stäbe
VERSAPOR	Handelsname der Fa. Gelmann
VK	Variationskoeffizient
VOC	volatile organic compounds (Summe von LHKW und BTEX)
Zn	Zink
ZV	zeitliche Variabilität

Definitionen und Begriffsbestimmungen

Bodenlösung	► Bodenwasser, das mit den löslichen Bestandteilen des Bodens in einem mehr oder weniger dynamischen Gleichgewicht steht
Bodenwasser	Der im Boden befindliche Teil des ► unterirdischen Wassers
Bodensickerwasser	► Unterirdisches Wasser, das sich durch Überwiegen der Schwerkraft im ► Sickerraum abwärts bewegt
Geringfügigkeitsschwelle	Die Geringfügigkeitsschwelle bildet die Grenze zwischen einer geringfügigen Veränderung der chemischen Beschaffenheit des Grundwassers und einer schädlichen Verunreinigung
Gesättigte Zone	Teil des Untergrunds, in dem alle Hohlräume von Wasser zusammenhängend erfüllt sind. In der gesättigten Zone sind das ► Grundwasser und der ► geschlossene Kapillarraum zu unterscheiden.
Geschlossener Kapillarraum	Teil des Untergrunds über dem Grundwasser, in dem alle Hohlräume durch kapillar aufsteigendes Wasser erfüllt sind.
Gestein	Sammelbegriff für Locker- und Festgestein (auch Böden) nach DIN 4049 Teil 1
Gesteinskörper	Räumliche Betrachtung des ► Gesteins
Grundwasser	Unterirdisches Wasser, das die Hohlräume der Lithosphäre zusammenhängend ausfüllt und dessen Bewegungsmöglichkeit ausschließlich durch die Schwerkraft bestimmt wird (nach DIN 4049).
Grundwasserspiegel	Ausgeglichene Grenzfläche des ► Grundwassers gegen die Atmosphäre
Hintergrundkonzentration im Sickerwasser	Die Konzentration eines Stoffes im Sickerwasser, die sich durch die geogenen Bedingungen und die ubiquitäre Belastung des Standorts als Folge diffuser Einträge in den Boden einstellt
Hintergrundwert im Sickerwasser	Sind repräsentative Werte für allgemein verbreitete Hintergrundkonzentrationen eines Stoffes im Sickerwasser z.B. im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone
Kapillarer Aufstieg	Kapillare Nachlieferung aus dem ► Grundwasser

Oberflächennahes Grundwasser	Grundwasser aus den obersten 10-20 cm (SW-oGW) unterhalb des ► Grundwasserspiegels
Offener Kapillarraum	Teil des Untergrunds über dem Grundwasser, in dem nicht alle, sondern nur Teile der Hohlräume durch kapillar aufsteigendes Wasser erfüllt sind.
Ort der Beurteilung	Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone, d.h. Grenzbereich offener zu geschlossener Kapillarraum wie in der BBodSchV definiert
Perkolation	Durchgang des Wassers durch den ► <i>Sickerraum</i>
Präferentielles Fließen	Rascher Wassertransport auf bevorzugten Fließbahnen im Boden unter Umgehung der langsam dränenden Poren (preferential flow)
Schadstoff	Stoffe und Zubereitungen, die aufgrund ihrer Gesundheitsschädlichkeit, ihrer Langlebigkeit oder Bioverfügbarkeit im Boden oder aufgrund anderer Eigenschaften und ihrer Konzentrationen geeignet sind, den Boden in seinen Funktionen zu schädigen oder sonstige Gefahren hervorzurufen.
Sickerraum	Gesteinskörper, in dem sich zum Betrachtungszeitpunkt Sickerwasser befindet ► <i>ungesättigte Zone</i>
Sickerwasser	Unterirdisches Wasser, das sich durch Überwiegen der Schwerkraft im ► Sickerraum abwärts bewegt
Ungesättigte Bodenzone	Teil des Bodens, dessen Poren nicht vollständig mit Wasser gesättigt sind.
Ungesättigte Zone	Teil des ► <i>Gesteinskörpers</i> , dessen Hohlräume nicht vollständig mit Wasser gesättigt sind.
Unterirdisches Wasser	Sammelbegriff für Wasser der ► <i>gesättigten</i> und ► <i>ungesättigten Zone</i>

1 Einleitung und Zielsetzung

Eine wesentliche Grundlage sowohl für die Ableitung und Fortschreibung von Vorsorge-, Prüf- und Maßnahmenwerte nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999, Anhang 2) als auch für ihre Anwendung sind Kenntnisse über repräsentative Hintergrundgehalte von Schadstoffen in Böden sowie Hintergrundkonzentrationen des Bodensickerwassers. So ist gemäß Bundesanzeiger Nr. 161a (1999) bei der Ableitung von Prüfwerten für die Wirkungspfade Boden-Mensch und Boden-Nutzpflanze eine Plausibilitätsprüfung anhand von Hintergrundgehalten vorzunehmen. Auch bei der Ableitung von Vorsorgewerten sollen nach Bachmann et al. (1997) ökotoxikologische Wirkungsschwellen mit Daten über tatsächlich vorkommende Bodengehalte abgeglichen werden, die in etwa die Schwankungsbreite und Häufigkeitsverteilung der heute in den Böden vorgefundenen Schadstoffgehalte (Hintergrundgehalte) widerspiegelt. Des Weiteren sind hierbei auch Anhaltspunkte für unerwünschte oder schädliche Auswirkungen auf Nahrungspflanzen und Futtermittel sowie Sickerwasserausträge in das Grundwasser zu berücksichtigen. Außerdem setzt die Prüfung der Ergebnisse von Verfahren der Sickerwasserprognose zur Bewertung von Bodenbelastungen nach BBodSchV Kenntnisse über allgemein verbreitete Stoffkonzentrationen im Bodensickerwasser und ihre räumliche und zeitliche Variabilität voraus, die sich analog zum Geltungsbereich der Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser auf den "Ort der rechtlichen Beurteilung" (Bereich des Übergangs von der ungesättigten in die gesättigte Zone) beziehen. Der Begriff **Hintergrundkonzentration im Bodensickerwasser** wird (analog zum Hintergrundgehalt von Spurenstoffen in Böden, BBodSchV, 1999 und LABO, 2003) definiert als *„die Konzentration eines Stoffes im Sickerwasser, die sich durch die geogenen Bedingungen und die ubiquitäre Belastung des Standorts als Folge diffuser Einträge in den Boden einstellt“*.

Für die Plausibilitätsprüfung der auf Feststoffgehalte in Böden bezogenen Bodenwerte nach BBodSchV kann auf die von der Bund-Länderarbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO, 2003) abgeleiteten repräsentativen Hintergrundwerte für Böden zurückgegriffen werden. Demgegenüber gibt es bisher nur wenige Daten zu boden- und nutzungsspezifischen Hintergrundkonzentrationen im Bodensickerwasser (WBB, 1999).

Ziele des Vorhabens sind deshalb:

- Die Erarbeitung einer einheitlichen Methodik für die Beprobung des Sickerwassers zur Bestimmung von organischen und anorganischen Spurenstoffkonzentrationen im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone.
- Die Bereitstellung einer Datenbasis mit Hintergrundkonzentrationen von anorganischen Spurenstoffen (Tabelle 1.1) im Sickerwasser für den Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone.

Tabelle 1.1: Liste der im Vorhaben zu bestimmenden anorganischen Spurenstoffe mit den aktuellen Prüfwerten Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) und den Geringfügigkeitsschwellen (GFS) im Grundwasser (LAWA, 2004)

Anorganische Spurenstoffe	Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) [µg/l]	GFS (LAWA, 2004) [µg/l]
As	10	10
B	-	740
Ba	-	340
Cd	5	0,5
Co	50	8
Cr	50	7
Cu	50	14
Hg	1	0,2
Mo	50	35
Ni	50	14
Pb	25	7
Sb	10	5
Se	10	7
Sn	40	40
V	-	(4)
Zn	500	58
F	750	750

- Die Erarbeitung und Anwendung eines Konzeptes zur Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundwerten in bundesweiten Maßstab u.a. die Ausarbeitung eines geeigneten Differenzierungskonzeptes.
- Die Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundwerten für Sickerwässer im bundesweiten Maßstab.
- Die Bestimmung der Konzentrationen der folgenden organischen Stoffe auf einer eingeschränkten Anzahl von ausgewählten Standorten auf Sandböden:
 - PAK₁₅
 - MKW (C10-C40)
 - HCH
 - HCB
 - DDT
 - PCB₆
 - LHKW

- Die Erarbeitung einer Empfehlung zur Beprobung auf organische Schadstoffe im Sickerwasser und ggf. Ableitung von Hintergrundwerten organischer Schadstoffe im Sickerwasser.
- Die vergleichende Bewertung der im Vorhaben erhobenen Daten mit verfügbaren Daten aus Lysimeteruntersuchungen und Daten zu Hintergrundkonzentrationen im Grundwasser. Insbesondere soll aber auch ein Vergleich der abgeleiteten Hintergrundwerte mit den Geringfügigkeitsschwellen (GFS) für das Grundwasser durchgeführt werden, da die GFS eventuell als Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser in einer novellierten BBodSchV übernommen werden.

2 Bisherige Datenlage und Konzept des Projektes

Hintergrundkonzentrationen unter natürlichen, ubiquitär belasteten Standorten

Es gibt nur relativ wenige Daten zu boden- und nutzungsspezifischen Hintergrundkonzentrationen von anorganischen Spurenstoffen im Sickerwasser und oberflächennahem Grundwasser unter natürlichen, ubiquitär belasteten Standorten. Die meisten Untersuchungen sind bisher auf Böden unter Forst durchgeführt worden, da hier durch die depositionsbedingte Versauerung eine erhöhte Mobilität von Spurenelementen sowie deren Verlagerung ins Grundwasser zu erwarten ist (Mayer et al., 1980; Mayer, 1981; Heinrichs und Mayer, 1977; Schulz, 1987; Marschner, 1990; Andreae, 1993). Die gemessenen Spurenelementkonzentrationen weisen erhebliche standortbedingte Unterschiede auf, meist überschritten sie die Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) nicht. Eigene Arbeiten auf Sandböden unter Acker und Forst (Strebel et al.; 1993, Franken et al., 1997, Balduf, 1998, Teichert et al., 2000) zeigen Stoffkonzentrationen im oberflächennahen Grundwasser (Übergangsbereich ungesättigte/gesättigte Zone), die für die meisten Spurenelemente um etwa eine Zehnerpotenz unter den bereits erwähnten Prüfwerten für den Pfad Boden-Grundwasser liegen. Die Untersuchungen zeigen, dass die zeitliche und räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen mit Variationskoeffizienten von zum Teil weit über 100% sehr groß ist. Diese Ergebnisse müssen bei der Konzeption der Beprobungsstrategie des Sickerwassers berücksichtigt werden, um eine entsprechende Güte der Datenbasis angeben zu können.

Bielert (1999) präsentiert umfangreiche Ergebnisse von Lysimetersickerwässern aus 21 verschiedenen Böden unter Ackernutzung. Die über alle Lysimeterdaten gemittelten Spurenelementkonzentrationen liegen 1 bis 2 Größenordnungen unter den in der BBodSchV aufgelisteten Prüfwerten. Der auffällig hohe mittlere pH-Wert von 7,3 zeigt, dass größere Bereiche Deutschlands vermutlich schlecht repräsentiert sind, da man oft deutlich niedrigere pH-Werte in der Bodenlösung und im oberflächennahen Grundwasser findet. Die niedrigeren pH-Werte gehen häufig einher mit höheren Spurenelementkonzentrationen, wie auch aus den Werten der Einzellysimeterdaten von Bielert (1999) hervorgeht. Eine entsprechende Differenzierung ist hier erforderlich, da sonst für Standorte in diesen Regionen u.U. zu niedrige Hintergrundwerte abgeleitet werden.

Im Rahmen des UBA-Forschungsvorhaben FKZ 201 71 242 (Duijnsveld et al., 2003) wurde eine erste Datenbasis mit Hintergrundkonzentrationen von anorganischen Spurenstoffen im Sickerwasser/oberflächennahen Grundwasser erstellt. Die erhobenen Hintergrundkonzentrationen von 7 ackerbaulich genutzten Standorten auf Sandböden in Norddeutschland wurden statistisch analysiert. Die Ergebnisse zeigten, dass der Median und auch das 90. und sogar das 95. Perzentil der Hintergrundkonzentrationen von Sandstandorten mit Grundwasser-

ständen bis ca. 5m u. GOK immer deutlich unter den Prüfwerten der BBodSchV (1999) liegen. Als vorläufige Konsequenz konnte man deshalb ableiten, dass Spurenelementkonzentrationen oberhalb der Prüfwerte der BBodSchV auf einem Sandstandort mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit auf zusätzliche anthropogene Spurenelementeinträge zurückzuführen sind. Es wurde aber auch festgehalten, dass weitere Probennahmen auf Standorten mit Sandböden unter verschiedenen Nutzungen erforderlich sind, um diese Aussage abzusichern.

Konzept des Vorhabens

Für die Erarbeitung einer einheitlichen Methodik zur Beprobung des Sickerwassers und zur Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundwerten werden im Rahmen des Vorhabens folgende Arbeitsschritte durchgeführt bzw. Fragestellungen bearbeitet:

1. Entwicklung einer Strategie zur Auswahl der zu beprobenden Standorte mittels Repräsentanzanalyse. Insbesondere sind dabei folgende Aspekte zu beachten:
 - Flächenmäßig dominierende Bodenausgangsgesteine
 - Boden/Grundwasser-Situationen wie Grundwasserflurabstand und Aufbau des Bodenprofils
 - Bodennutzungen: Acker/Grünland/Wald
 - Klimaregionen
 - Spannweite Hintergrundgehalte in Böden (Königswasser extrahierbare Stoffgehalte): der Bereich zwischen dem 50. und 90. Perzentil der bundesweiten Hintergrundwerte muss ausreichend berücksichtigt werden

Die Arbeiten werden auf Standorte mit Lockergestein im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone und mit einem Grundwasserstand von maximal 10 m unter GOK ausgerichtet. Für die Auswahl der Standorte soll auf die Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF und BZE-Level-I+II-Flächen) der Länder zurückgegriffen werden. Dies geschieht vor dem Hintergrund, dass die Boden-Dauerbeobachtungsflächen eine repräsentative Auswahl der in den Bundesländern hauptsächlich vertretenen Böden, unter Berücksichtigung einer Reihe weiterer Standortfaktoren (z.B. naturräumlicher Einheiten), darstellen. Ein weiterer Vorteil besteht darin, dass diverse Basisinformationen (z.B. bodenkundliche und bodenchemische) zu diesen Standorten bereits vorliegen und nicht erst im Rahmen des Projektes erhoben werden müssen. So können gezielt Standorte ausgewählt werden, bei denen die ubiquitäre und nutzungsspezifische Belastung in dem oben geforderten Bereich liegt. Für die repräsentative Auswahl der Flächen im Hinblick auf die Eigenschaften des Unterbodens bis zum Grundwasserspiegel soll auf das neu entstandene Kartenwerk der Hydrologischen Übersichtskarte im Maßstab 1:200.000 (HÜK200) zugegriffen werden. Die HÜK200-Information zusammen mit Grundwasserstandsdaten der SGD, Landesämter

für Wasserwirtschaft bzw. Landesumweltämter sollen eine repräsentative Auswahl ermöglichen.

2. Weiterentwicklung der Beprobungsverfahren und der Probenentnahmestrategie am Standort. Zu diesem Themenbereich gehören folgende methodischen und verfahrenstechnischen Aufgaben:

- Weiterentwicklung des Verfahrens zur Entnahme von Sickerwasser/oberflächennahem Grundwasser für bindige Böden/Substrate im Lockergesteinsbereich. Für sandige Standorte steht ein erfolgreich getestetes Beprobungsverfahren zur Verfügung. Eine entsprechende Vorgehensweise muss für bindigere Lockergesteine erprobt und qualitätsgesichert werden.
- Für die Beprobung von Bodensickerwasser hinsichtlich einer Analyse auf organische Schadstoffe soll ein alternatives Saugkerzenverfahren mit externer Proben-sammlung entwickelt werden. Die neue Probenahmemethode muss durch ausführliche Laboruntersuchungen getestet und bewertet werden.
- Es muss untersucht werden, ob die Beprobung des Sickerwassers im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone erfolgen muss (Ort der Beurteilung in der BBodSchV) oder ob alternativ das oberflächennahe Grundwasser am gleichen Standort beprobt werden kann. Für sandige Standorte deuten die bisherigen Ergebnisse darauf hin, dass dies möglich ist.
- Man kann die Hypothese aufstellen, dass die Konzentrationen im Sickerwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone auch aus Eigenschaften/Eluaten des Bodenmaterials aus der gleichen Tiefe abgeleitet werden können. Es ist deshalb vorgesehen, an jedem Standort neben Sickerwasserproben auch eine Lockergesteinsprobe aus dem Übergangsbereich ungesättigt/gesättigt zu entnehmen. Aus der Untersuchung dieser Probe (u.a. Elution) soll versucht werden, die skizzierte Hypothese zu verifizieren und außerdem ein eigenes Datenkollektiv für Gehalte in Eluaten auf zu bauen.
- Bestimmung der zeitlichen und räumlichen Variabilität auf Standorten als Basis für die Entwicklung von Beprobungsstrategien am Standort und für die Ermittlung von Hintergrundwerten im Sickerwasser. Zur Einschätzung der zeitlichen Variabilität ist vorgesehen, die bereits installierten Multilevel Messstellen regelmäßig zu beproben, sowie 2-3 Standorte, die bereits im vorangegangenen UBA-Vorhaben beprobt wurden bzw. die am Anfang dieses Vorhabens beprobt werden, im letzten Jahr des Vorhabens erneut zu beproben. Ergebnisse über die räumliche Variabilität der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen liegen bisher nur für Sandstandorte vor, deshalb sind vergleichbare Untersuchungen für weitere repräsentative Standorteinheiten erforderlich. Für die Entwicklung einer Beprobungsstrategie sind diese

Kenntnisse unbedingt erforderlich, da erst mit diesen Kenntnissen abgeschätzt werden kann, welche Genauigkeit eine einmalige Beprobung der Standorte aufweist bzw. wie viele Proben pro Standort genommen werden müssen. Nur so können fundierte Angaben über die Güte der ermittelten repräsentativen Hintergrundwerte gemacht werden.

3. Aufbau einer Datenbasis für die beprobten Standorte. Neben der Bestimmung der Konzentrationen von Spurenelementen, organischen Schadstoffen, Hauptanionen und – kationen im Sickerwasser sowie der hydrochemischen Parameter, soll für alle Standorte in der Beprobungstiefe eine Probe des Lockergesteins entnommen und untersucht werden. Zusätzlich zu der Bestimmung der anorganischen Stoffkonzentrationen mittels Elution, ist eine Bestimmung der Hintergrundgehalte (KW-extrahierbare Gehalte) vorgesehen. Außerdem soll an jedem Standort ein vollständiges Profil (eine Kernbohrung pro Standort bis zum Grundwasserspiegel) nach der KA4 bzw. KA5 aufgenommen und insbesondere im Hinblick auf sorptionsbestimmenden Größen bodenphysikalisch (u.a. Bodenart, Skelettgehalt) und bodenchemisch (u.a. pH, organisch gebundener Kohlenstoff C_{org}) charakterisiert werden. Es sollen im Projektzeitraum ca. 40 Standorte beprobt werden. Die Erweiterung der Datenbasis soll aus Machbarkeitsgründen vorerst auf Lockergesteinsstandorte mit einem Grundwasserflurabstand von maximal 10 m unter Geländeoberkante erfolgen.
4. Ableitung von Hintergrundwerten für Konzentrationen von prioritären Schadstoffen im Sickerwasser/oberflächennahen Grundwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone. Dabei soll, soweit möglich, die von der LABO (LABO, 2003) vorgelegte Methode zur Ableitung von Hintergrundwerten Berücksichtigung finden und eine Hierarchisierung der zur Ableitung von Hintergrundwerten für das Bodensickerwasser/oberflächennahe Grundwasser erforderlichen Parameter (Differenzierungskriterien) vorgenommen werden.

3 Beprobung des Sickerwassers: Verfahren und Anforderungen

Für die Erfassung der Bodenlösung im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone gibt es mehrere Verfahren. Eine ausführliche Literaturstudie über mögliche Beprobungstechniken von Bodenwasser mit Vor- und Nachteilen der verschiedenen Verfahren ist als Anlage 1 diesem Bericht beigefügt und ist aktuell in dem Merkblatt DWA-M 905 (DWA, 2008) zusammengestellt. Das oberste Ziel bei der Beprobung von Sickerwasser ist eine Extraktionsmethode einzusetzen, mit der Proben entnommen werden können, die repräsentativ für das Sickerwasser und darin gelöste Inhaltsstoffe sind. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte die verwendete Methode möglichst wenig Quellen für potentielle Artefakte aufweisen.

Grundsätzlich können Sickerwasserproben entweder direkt im Boden, also "*in situ*", gewonnen werden oder es werden aus dem für die jeweilige Fragestellung interessanten Bereich Bodenproben entnommen und das darin enthaltene Bodenwasser "*ex situ*" gewonnen / extrahiert.

Wessel-Bothe (2002) beschreibt das Ergebnis einer vergleichenden Studie zwischen Bodenwasser extrahiert per Bodensättigungsextrakt (BSE) gegenüber einer Extraktion per Saugsonde (SKL) und kommt zu den folgenden Schlussfolgerungen: „Bei an die Bodenmatrix gebundenen Stoffen spiegelt die Saugkerzenlösung die aktuelle Befruchtung des Sickerwassers und damit die gegenwärtige Grundwassergefährdung wider, der Bodensättigungsextrakt vermittelt aber wesentliche Zusatzinformationen zum vorhandenen wasserlöslichen Stoffpool. Dieser Stoffpool darf auch bei geringer aktueller Löslichkeit eines Schadstoffes nicht vernachlässigt werden, da sich die Bedingungen seiner Verfügbarkeit im Lauf der Zeit ändern können. Insgesamt vermitteln Saugkerzenlösungen daher eher ein Bild von der aktuellen, Bodensättigungsextrakte eher einen Eindruck von einer potenziellen Gefährdung.“ Die BSE-Methode ist also zur Bestimmung von Hintergrundkonzentrationen ungeeignet, während Saugsonden als geeignet eingestuft werden.

Ein Vorteil der *ex situ*-Methoden besteht u. a. darin, dass eine differenzierte vertikale Entnahme von Bodenproben, auch bis in mehrere Meter Tiefe, mit einfachen Methoden möglich ist. Dadurch können Vertikalprofile zur Sickerwasserzusammensetzung in unterschiedlichen Bodenzonen ermittelt werden. Die Tiefenprofile geben Hinweise auf stoffliche Veränderungen in der Bodenzone und auf Stoffumsatz- und Verlagerungsprozesse. Ein deutlicher Nachteil gegenüber den *in situ*-Methoden ist wiederum die destruktive Art der Probenahme, wodurch die *ex situ*-Methoden sich nicht für langfristige Untersuchungen eignen. Hinsichtlich der Spurenelementanalytik ist anzumerken, dass bei den *ex situ*-Methoden deutlich mehr Arbeitsschritte notwendig sind, bis die zu analysierende Bodenlösung vorliegt. Dies wiederum beinhaltet potentiell höhere Fehlerquellen für Veränderungen der Probenlösung. Veränderungen des Bodenwassers können durch den Kontakt mit Fremd-Materialien (z.B. Probengefäß, Filter) durch Desorption oder Adsorption passieren, weiter aber auch durch z.B.

Oxidationsprozesse, Temperatur-, Redox- oder Druckveränderungen während der Entnahme und Aufarbeitung der Bodenproben (Bufflap und Allen, 1995). Eine ausführliche Betrachtung möglicher Fehlerquellen ist in der Literaturstudie (Anlage 1) enthalten. Die mit den *ex situ*-Methoden erfasste Wasserfraktion umfasst häufig das Bodenwasser des gesamten Porenraumes einschließlich der Feinporen. Es werden also auch Wasserfraktionen erfasst, die per Definition nicht dem Sickerwasser zuzuordnen sind. Dies sollte bei der Betrachtung/Interpretation von Ergebnissen aus dem Bereich der ungesättigten Bodenzone beachtet werden.

Bei den *in situ*-Techniken ist das Potential für Artefakte gegenüber den *ex situ*-Methoden wesentlich geringer, da die Wasserproben direkt in ihrer natürlichen Umgebung gewonnen werden. Die meiste Erfahrung mit *in-situ*-Methoden wurde bisher mit Unterdrucklysimeter bzw. Saugsonden gesammelt, da sie teilweise schon seit mehreren Jahrzehnten zur Beprobung des Sickerwassers eingesetzt werden (Grossmann und Udluft, 1992). Ein wesentlicher Vorteil der *in situ*-Sickerwasserbeprobung ist, dass die Sickerwasserproben sofort für die chemische Analytik zur Verfügung stehen und keine weiteren Aufbereitungsschritte notwendig sind. Insgesamt sind die möglichen Einflüsse, die zu Veränderungen der Bodenlösung führen können, bei den *ex situ*-Methoden vielfältiger als bei den *in situ*-Methoden.

Zur *in situ*-Beprobung des Bodenwassers mit Saugsonden und Unterdrucklysimeter besteht bereits sehr viel Erfahrung, da diese Verfahren für die Ermittlung von Stoffausträgen aus Böden ins Grundwasser, insbesondere von diffusen Stoffausträgen wie Nitrat, schon sehr oft eingesetzt wurden. Entsprechend sind auch die Kenntnisse über die Repräsentativität der Sickerwasserbeprobung mit Saugsonden umfangreich. Die Kenntnisse über die Repräsentativität der *ex situ*-Methoden zur Ermittlung von Konzentrationen in Sickerwässern, insbesondere von Spurenelementen, sind dagegen bisher leider gering.

Zu den stoffspezifischen Anforderungen an den Beprobungssystemen gibt es mittlerweile viele Untersuchungen (siehe Anlage 1; Grossmann, 1990; Wenzel & Wieshammer, 1995; Wenzel et al., 1997; Wessel-Bothe et al., 2000). Als Schlussfolgerung aus diesen Untersuchungen werden im Vorhaben zur Vermeidung von Adsorptionsverlusten an z.B. Gefäßwänden die folgenden Werkstoffe für die Beprobungssysteme eingesetzt:

- Anorganische Spurenstoffe: PTFE, PE, FEP, Nylon
- Organische Schadstoffe: Edelstahl, Braunglas

Eine aktuelle Tabelle mit stoffspezifischen Anforderungen an den Beprobungssystemen ist in DWA (2008) enthalten.

Fazit:

1. Die Beprobung des Sickerwassers mit Saugsonden wird bevorzugt, da von dieser Methode am ehesten zu erwarten ist, dass die natürlichen Hintergrundkonzentrationen am Standort erfasst werden.

2. Im Vorhaben werden die folgenden Werkstoffe für die Beprobungssysteme eingesetzt:
 - für anorganische Spurenstoffe: PTFE, PE, FEP, Nylon
 - für organische Schadstoffe: Edelstahl, Braunglas
3. Wenn keine Sickerwasserprobe mit Saugsonden entnommen werden kann, dann sind ex situ-Verfahren einzusetzen. Da die Eignung von ex situ-Verfahren aber bisher nicht eindeutig geklärt ist, sollen im Rahmen dieses Vorhaben weitere methodische Arbeiten durchgeführt werden, um eine Eignung zu untersuchen.

4 Beschreibung der eingesetzten Methoden zur Beprobung des Bodensickerwassers und oberflächennahen Grundwassers

Im Rahmen des Vorhabens wurden verschiedene Methoden zur Gewinnung von Sickerwasser und oberflächennahem Grundwasser eingesetzt bzw. (weiter-)entwickelt.

1. Saugsonde mit interner Probensammlung: Neuentwicklung einer Saugsonde, die im Vorhaben für die (mobile) Beprobung des Sickerwassers und des oberflächennahen Grundwassers der Standorte zur Ermittlung von Spurenelementkonzentrationen eingesetzt wird. Die Sonde ist aber auch für langfristige Untersuchungen an einem Standort gut geeignet.
2. Saugsonde mit externer Probensammlung: Weiterentwicklung einer Methode von Strebel et al. (1993). Im Vorhaben wurde das Beprobungsverfahren weiterentwickelt und insbesondere für die einmalige Beprobung des Sickerwassers und des oberflächennahen Grundwassers zur Ermittlung von organischen Schadstoffen eingesetzt, da hier größere Wassermengen (bis zu 3 Liter) entnommen werden müssen.
3. Multilevelbrunnen: an mehrere Boden-Dauerbeobachtungsflächen wurden Multilevelbrunnen für eine wiederholte Beprobung des oberflächennahen Grundwassers aus mehreren Tiefen installiert, mit dem Ziel mehr Information über die zeitliche und tiefenabhängige Dynamik der Spurenelementkonzentrationen zu bekommen.
4. Ex situ Verfahren zur Sickerwassergewinnung: Für einen Vergleich von Spurenelementkonzentrationen zwischen der *in situ* Saugsondentechnik und *ex situ* Verfahren wurde die Zentrifugemethode zur Sickerwassergewinnung eingesetzt.

Die verschiedenen Methoden sind im Folgenden ausführlicher dargestellt.

4.1 Saugsonde mit interner Probensammlung

Diese Saugsonde wurde im Rahmen des Projektes für die Beprobung von Sickerwasser zur Ermittlung von Spurenelementen entwickelt. Der Aufbau ist komplexer und wird daher detailliert in Anlage A3 beschrieben. Die Gründe für die Neuentwicklung sind ebenso in Anlage A3 ausführlicher dargestellt (z.B. licht- und temperaturgeschützte Lagerung der Probe, gute Reinigung nach Einsatz, usw.). In Abb. 4.1 ist das Prinzip der Probenahme schematisch dargestellt. Als Förderelement wird eine Kunststoffsaugkerze mit Nylonmembran verwendet (Abb. 4.2). Der Kerzenschaft besteht aus Plexiglas. Das durch die Saugkerze gesammelte Bodenwasser wird in einem gesonderten Gefäß aus FEP im Inneren des Kerzenschafts gesammelt. Abgesehen von der Kerze kommt die Wasserprobe nur mit Teflonmaterialien in Verbindung. Dies ist gegenüber anderen Varianten ohne ein gesondertes Gefäß eine deutliche Verbesserung.

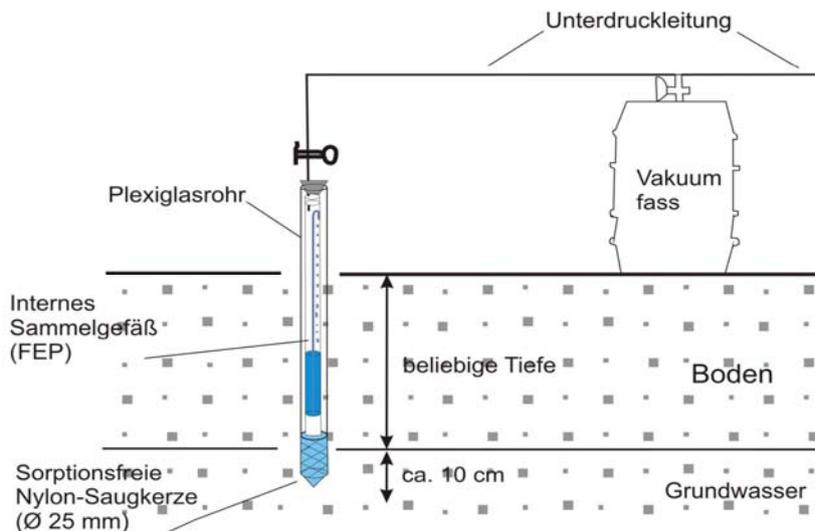


Abbildung 4.1: Prinzip einer Saugsonde mit interner Probensammlung zur Bestimmung von anorganischen Spurenstoffen im Sickerwasser

Die Sonde ist sowohl für den kurzfristigen („mobilen“) als auch für den langfristigen Einbau konzipiert worden. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde sie fast ausschließlich für die kurzfristige Beprobung des Bodenwassers eingesetzt. Nur an dem BGR-Standort wurden Sonden dauerhaft mit dem Ziel eingebaut mehr Information über die zeitliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen zu ermitteln.

Geeignet ist diese Saugsonde für die Beprobung in der gesättigten als auch in der ungesättigten Zone. In der ungesättigten Zone kann es zu Kontaktproblemen zwischen Bodenmatrix und Saugkerze kommen. Diese Kontaktprobleme sind häufiger bei bindigen als bei sandigen Böden anzutreffen, wobei die Ursache beim unsachgemäßen Einbau der Saugsonden liegt (fehlendem hydraulischem Kontakt Saugkerze-Boden). Prinzipiell ist eine Sickerwasserbeprobung mit den Saugsonden auch für bindige Böden möglich.

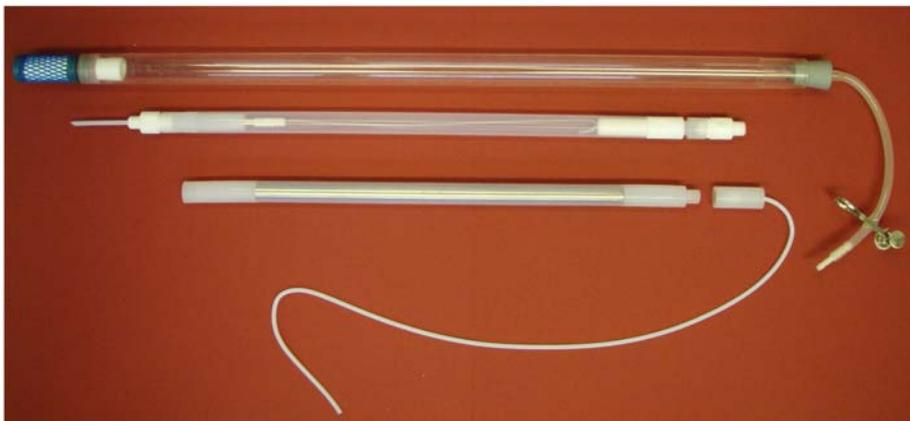


Abbildung 4.2: Saugsonde mit interner Probensammlung: oben: Saugkerze mit Sondenschaft; mitte: Probensammelgefäß; unten: Ziehvorrichtung (siehe ausführliche Darstellung in Anhang 2)

4.2 Saugsonde mit externer Probensammlung

Eine schematische Darstellung einer Saugsonde mit externer Probensammlung zeigt die Abb. 4.3 beispielhaft für die organische Analytik. Das Prinzip ist aber sowohl für organische als auch für anorganische Spurenstoffe einsetzbar. Sie besteht für die Beprobung von organischen Schadstoffen aus einer Edelstahl-Saugkerze welche direkt mit einer Edelstahlkapillare verbunden ist. Um diese Konstruktion in ein Bohrloch absenken zu können, kann über die Edelstahlkapillare ein Plexiglasrohr gezogen werden. Das Plexiglasrohr stabilisiert die Sonde, so dass das Fördererelement mit leichtem Druck und vorsichtigem Drehen in die Sohle der Bohrung und damit in den Bereich des oberflächennahen Grundwassers gedrückt werden kann. Anschließend wird mit Hilfe des Vakuumsfasses Unterdruck im Exsikkator angelegt und das oberflächennahe Grundwasser langsam nach oben gefördert. Aufgefangen wird die Probenlösung in einem Braunglas-Gefäß, welches sich in dem Exsikkator befindet.

Insgesamt ist der Einsatz der Saugsonde mit externem Probensammler aus physikalischen Gründen - egal mit welchem Fördererelement - nur bis zu einem maximalen Flurabstand von 9 m u. GOK geeignet.

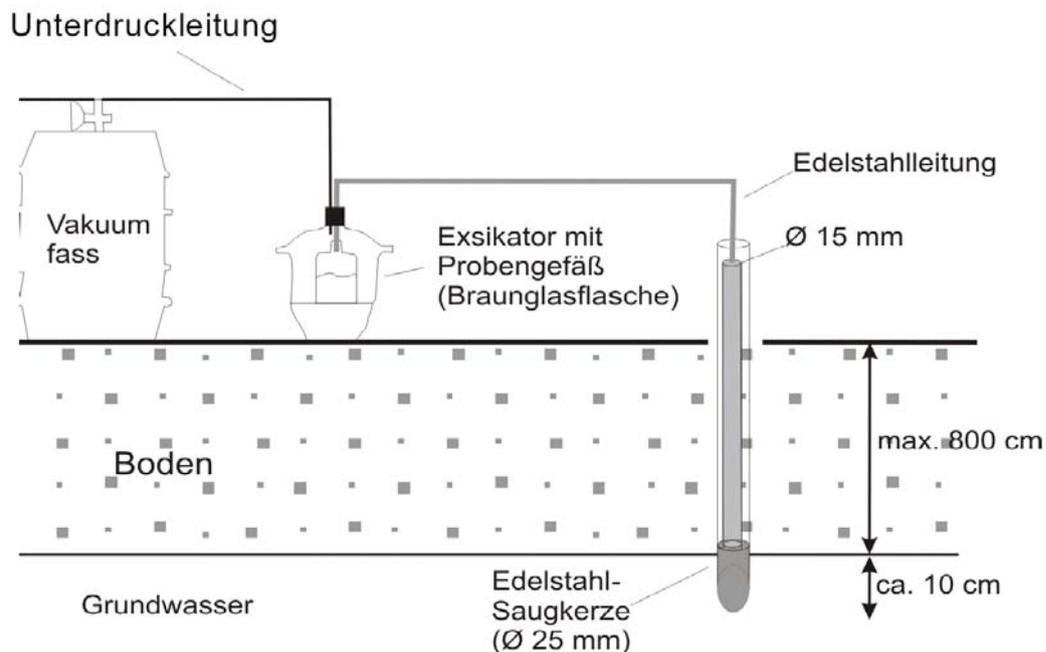


Abbildung 4.3 Prinzip einer Saugsonde mit externer Probensammlung (Exsikkator) zur Bestimmung von organischen Schadstoffen im Sickerwasser

4.3 Multilevelbrunnen

Bei Multilevelbrunnen werden in einem Bohrloch Fördererelementen dauerhaft in verschiedene Tiefen eingebaut. Hierdurch ist es möglich die Entnahmetiefe des oberflächennahen Grundwassers schwankenden Flurabständen anzugleichen. Zusätzlich können Wasserproben aus tieferen Bereichen unterhalb des Grundwasserspiegels entnommen werden. Die Multilevelbrunnen bestehen aus einem Schlauchbündel (Polytetrafluorethylen PTFE), deren einzelne Schläuche unterschiedlich lang sind, so dass die am Ende der Schläuche befindlichen Fördererelemente (sorptionfreie Nylon-Saugkerzen oder geschlitzte Teflonspitzen) sich nach dem Einbau in unterschiedlichen Tiefen befinden (Abb. 4.4). In diesem Projekt werden sie im Wesentlichen eingesetzt, um das oberflächennahe Grundwasser zu beproben und eine Datenbasis für Aussagen über die zeitlichen Variabilität von Spurenelementen im Sickerwasser zu bekommen.

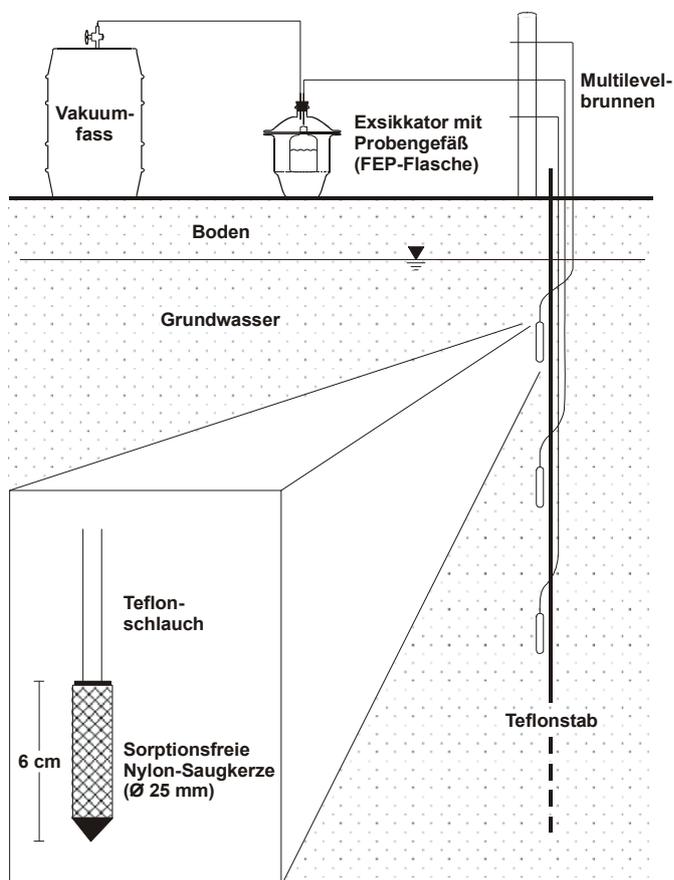


Abbildung 4.4: Multilevelbrunnen für eine tiefenspezifische Probennahme

Die Beprobung des Multilevelbrunnens erfolgt mit Unterdruck. Vor dem Anlegen eines Unterdrucks wird durch kurzes Ansaugen geprüft, welche Fördererelemente sich im Wasser befinden. Bedingt durch die Förderung des Wassers mittels Unterdruck, ist der Einsatz von Multilevelbrunnen auf einen maximalen Flurabstand von ca. 9 m unter Geländeoberkante begrenzt.

Im Rahmen des Projektes wurde auf der BDF Hohenzethen ein Multilevelbrunnen mit geschlitzten Teflonspitzen und auf der BDF Grönheimer Feld ein Multilevelbrunnen mit sorptionsfreien Saugkerzen eingebaut. Die 15 Saugkerzen bzw. Teflonspitzen befinden sich mit jeweils 25 cm Tiefendifferenz im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels.

Vorteil der mit sorptionsfreien Saugkerzen ausgestatteten Multilevelbrunnen ist, dass auch Sickerwasserproben aus dem ungesättigten Bereich entnommen werden können.

4.4 Zentrifugation als ex-situ Verfahren zur Sickerwassergewinnung

Das Sickerwasser aus Sedimentproben aus dem Übergangsbereich ungesättigter/gesättigter Zone wurde mittels Zentrifugenfiltern (Whatman VectaSpin 20™) bestehend aus einem Filtereinsatz (0,45 µm) und einem Zentrifugenröhrchen mit Schraubdeckel gewonnen. Hierzu werden etwa 40 g der feldfeuchten Probe in den Filtereinsatz eingewogen und in das Zentrifugenröhrchen gesetzt. Nach einer Zentrifugation (2000g, 30 min) wird das abzentrifugierte Porenwasser entnommen, der entwässerte Feststoff aus dem Filtereinsatz entfernt und der Filtereinsatz mit neuem feldfeuchten Probenmaterial gefüllt und erneut zentrifugiert. Die abzentrifugierten Porenwässer der einzelnen Probenaliquote werden vereinigt. Es wird solange feldfeuchtes Probenmaterial zentrifugiert bis ein Porenwasservolumen von mindestens 60 ml erhalten wird bzw. die gesamte zur Verfügung stehende feldfeuchte Probe zentrifugiert ist. Die 60 ml Porenwasser werden für die Analytik wie folgt aufgeteilt: Je 10 ml (angesäuert) für die ICP-OES und die ICP-MS, 20 ml für die Bestimmung von DOC und TIC, 6 ml für die Ionenchromatographie sowie 12 ml für die Bestimmung des pH-Wertes und der Alkalinität (Gran-Titration). Werden weniger als 60 ml Porenwasser erhalten, werden die Probenaliquote entsprechend verdünnt analysiert. Die Analysendaten werden zusammengetragen und über die Berechnung von Ionenbilanzen einer Qualitätssicherung unterzogen.

5 Beprobung von Sickerwasser, Bodenprofil und Sediment, Probenaufbereitung und Analytik; Dokumentation der Ergebnisse

5.1 Anzahl an Sickerwasserproben pro Standort

Für die Dimensionierung der Anzahl von Proben und Parallelen sind Kenntnisse über die zeitliche und räumliche Variabilität von Stoffkonzentrationen im Sickerwasser erforderlich. Die meisten Informationen hierzu liegen bisher für die Hauptanionen und -kationen im Sickerwasser vor, insbesondere für Nitrat. Die Berechnung der benötigten Parallelen ist für die Saugsondenmethode gut in Djurhuus und Jacobsen (1995) beschrieben. Die Anzahl der Parallelen, die notwendig gewesen wäre, um mit einer Abweichung von max. 10 % den wahren Mittelwert der Nitratkonzentration einer Fläche von 2.700 m² zu ermitteln, lag bei ihren Untersuchungen zwischen 7 - 42 Proben. Wird dagegen eine Abweichung von max. 25 % vom wahren Mittelwert toleriert, so wären 2 - 7 Parallelen ausreichend gewesen. Die Auswertung von 2 Tracerversuchen von Duijnsveld et al. (1998) zur Erfassung der ausgewaschenen Menge bzw. der mittleren Konzentration von Nitrat und Bromid einer gesamten Sickerwasserperiode zeigte, dass 8 Saugsonden erforderlich sind, um eine Genauigkeit von ± 15 % des wahren Mittelwertes (95%-Konfidenz-Intervall) zu erreichen. Zur Erfassung der mittleren Konzentration zu einem bestimmten Zeitpunkt sind bei der gleichen Genauigkeit jedoch mehr als 50 Saugsonden notwendig.

Die Anzahl der zu installierenden Messstellen als auch der zu entnehmenden Proben wird ebenfalls in Litaor (1988) angesprochen. In einer Untersuchung hinsichtlich der mittleren Nitratkonzentration in Bodenlösungen wären mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit von 5% ($P < 0,05$) vom wahren Mittelwert 246 Wiederholungen notwendig gewesen. Wird eine Irrtumswahrscheinlichkeit von 30% angesetzt, reduzierte sich die Anzahl der Wiederholungen auf 10. Grossmann et al. (1991) hatten bei ihren Untersuchungen festgestellt, dass 8 Probenahmen mit je bis zu 68 Proben nicht ausreichend waren um die Daten statistisch abzusichern. Sie geben weiterhin an, dass für das Erheben von räumlich voneinander unabhängigen Proben (Voraussetzung für statistische Betrachtungen) ein Abstand von ca. 5 m ausreichend ist. Böttcher und Duijnsveld (1996) finden eine räumliche Abhängigkeit der Nitratkonzentrationen bis ca. 2 m.

Es liegen bisher nur wenig Untersuchungen zur zeitlichen und räumlichen Variabilität von Spurenelementen im Sickerwasser und im oberflächennahen Grundwasser vor. Bielert (1999) zeigt an Lysimeterdaten, dass eine zeitliche Variabilität der Sickerwasserzusammensetzung zu beobachten ist. Er empfiehlt hinsichtlich der Sickerwasserbeprobung von Lysimeteranlagen einen Beobachtungszeitraum bzw. eine Probenanzahl von nicht weniger als einer Sickerwasserperiode mit mindestens 6 Proben über den gesamten Zeitraum.

Untersuchungen zu Konzentrationen von Spurenelementen im oberflächennahen Grundwasser des Fuhrberger Felds (Franken et al., 1997, Engel, 2002) zeigten vergleichbare Variationskoeffizienten der räumlichen Variabilität. Franken et al. (1997) zeigen, dass zur Ermittlung mittlerer Konzentrationen innerhalb eines bestimmten Konfidenzintervalls mit zunehmender Größe des Untersuchungsgebietes ein zunehmend größerer Stichprobenumfang erforderlich ist.

Im Rahmen des UBA-Forschungsvorhaben 201 71 242 (Duijnsveld et al., 2003) zu Hintergrundkonzentrationen von Spurenstoffen im Sickerwasser wurde an 7 Standorten die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen untersucht. Die mittleren Variationskoeffizienten der verschiedenen Standorte und Elemente liegen schwerpunktmäßig zwischen 40 und 80%. Basierend auf diesen Variationskoeffizienten wurde z.B. abgeleitet, dass bei einem praxisnahen Stichprobenumfang von 10 bis 20 Proben pro Fläche, der berechnete Mittelwert mit 80 - 90 % Wahrscheinlichkeit in einem Konfidenzintervall von ± 25 % des wahren Mittelwertes liegt. Die in Kapitel 7 dieses Vorhabens ermittelten räumlichen Variabilitäten von weiteren Probenahmen bestätigen diese Ergebnisse im Wesentlichen.

Im UBA-Forschungsvorhaben 201 71 242 (Duijnsveld et al., 2003) wurden erste Untersuchungen zu der zeitlichen Variabilität von Stoffkonzentrationen in Sickerwasser präsentiert, um abzuschätzen ob eine wiederholte Probenahme des Sickerwassers auf der gleichen Fläche erforderlich ist. Die Ergebnisse zeigen, dass die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen an einem Standort, bedingt durch Beprobungstermin, Vorfrucht, Düngung und Klima, Unterschiede bis zu einen Faktor 3 in den Spurenelementkonzentrationen zur Folge haben kann. Die Unterschiede sind aber deutlich geringer als die der Hauptanionen und -kationen, die wesentlich stärker durch Prozesse wie Sickerwasserbildung, Düngung, Mineralisation und Nährstoffaufnahme geprägt sind. Da die zeitliche Variabilität der Spurenelemente deutlich geringer ist, entspricht der Erwartung. Da die Spurenelemente in starker Wechselwirkung (u.a. Sorption) mit der Matrix stehen, werden die Konzentrationen auch wesentlich von den Bodeneigenschaften in der Beprobungstiefe und die dort mobilisierbaren Spurenelemente bestimmt. Da diese Bedingungen sich in der Zeit nicht so schnell ändern, ist auch zu erwarten, dass die Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser nur in einem kleineren Konzentrationsbereich variieren. In Kapitel 8 dieses Vorhabens sind weitere Untersuchungen zur Ermittlung der zeitlichen Variabilität ausgewertet, die zu vergleichbaren Aussagen kommen. Eine einmalige Beprobung einer Fläche ist also mit einer entsprechenden Unsicherheit der ermittelten Konzentrationen behaftet. Nur mit einer wiederholten Beprobung am gleichen Standort wäre es möglich die standortspezifischen mittleren Spurenelementkonzentrationen statistisch besser abzusichern. Das Ziel der Beprobung in diesem Projekt ist aber insbesondere die Erstellung einer möglichst umfangreichen Datenbasis zur Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundwerten im Sickerwasser von großen Flächeneinhei-

ten im bundesweiten Maßstab (Standorttypen charakterisiert durch Bodenausgangsgestein und Nutzung) und weniger die möglichst genaue Mittelwertbestimmung am jeweiligen Standort. Deshalb sollen im Vorhaben möglichst viele Flächen einmalig beprobt werden, um auf diese Weise die statistische Absicherung der Hintergrundwerte unter Einbeziehung der zeitlichen Variabilität zu erreichen.

Letztendlich übersteigt bei höheren Genauigkeitsanforderungen die benötigte Anzahl von Sickerwasserproben (räumliche Variabilität) und die erforderlichen Wiederholungsbeprobungen (zeitliche Variabilität) bei Projekten schnell die Laborkapazität, die vorhandene Arbeitskraft, als auch den finanziellen Rahmen. In den meisten Fällen muss immer noch ein Kompromiss zwischen einer idealen (hohe Genauigkeit) und einer praktikablen Lösung geschlossen werden.

Fazit:

Das Ziel in diesem Projekt ist insbesondere die Erstellung einer möglichst umfangreichen Datenbasis zur Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser von großen Flächeneinheiten im bundesweiten Maßstab und weniger die möglichst genaue Mittelwertbestimmung am jeweiligen Standort. Aus diesem Gesichtspunkt ist es am sinnvollsten auf möglichst vielen Flächen Sickerwasserproben zu entnehmen, um auf diese Weise die statistische Absicherung der Hintergrundwerte unter Einbeziehung der zeitlichen und räumlichen Variabilität zu erreichen. Da die logistischen Vorbereitungen einer Standortbeprobung wie z.B. das Einholen einer Erlaubnis für die Beprobung einer Fläche und die Ermittlung von Standorteigenschaften (u. a. Bodenausgangsgestein, Tiefe des Grundwasserspiegels usw.) sehr zeitintensiv sind, wurde als Kompromiss festgelegt, dass pro Standort einmalig 10 Punkte beprobt werden. Diese Probenzahl ist bei mittelschweren Probenahmebedingungen eines Standortes in einer Woche gut zu bewältigen.

5.2 Standardprobenahme an den Standorten

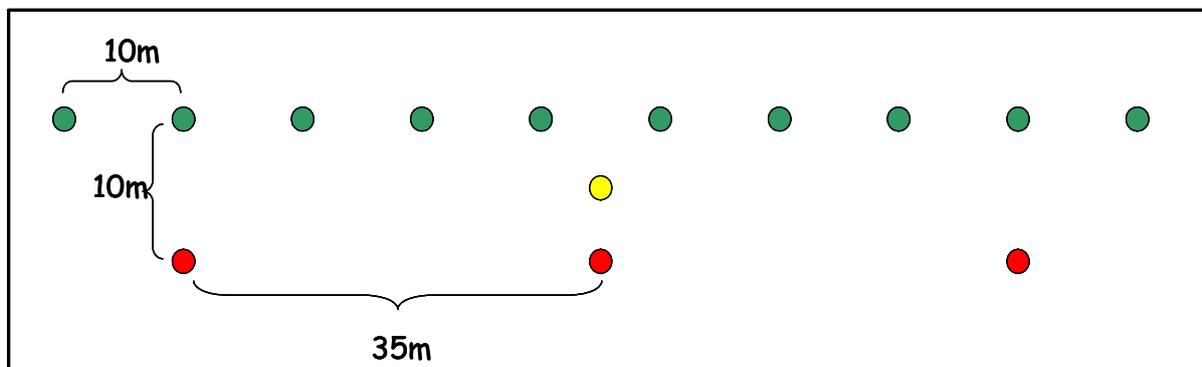
Die Erfahrungen und Überlegungen in Kap. 5.1 haben zu der in Abb. 5.1 dargestellten Standardbeprobung der Standorte geführt:

- a) 10 **Sickerwasserproben** aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone bzw. aus dem oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) mit Hilfe von Saugsonden zur Bestimmung der Konzentrationen von insbesondere **anorganischen** Spurenstoffen
- b) 10 Bodenproben (nachfolgend **Sedimentproben** genannt) aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone (also aus dem gleichen Tie-

fenbereich/Position wo auch die Sickerwasserproben unter a) entnommen wurden) mit Hilfe eines Plexiglasrohres unter Anlegen von Unterdruck.

- c) **Bodenproben** aus einer Rammkernsondierung (bei geringmächtigen Horizonten in 0-50 cm auch aus einer Profilgrube) zur Charakterisierung des **Bodenprofils** (bzw. der ungesättigten Zone) am Standort bis zum Grundwasserspiegel. Das Profil wird nach KA5 (Ad-hoc-AG Boden, 2005) aufgenommen und horizontbezogen beprobt.
- d) An einem Teil der Standorte sollen im Sickerwasser **organische Schadstoffe** untersucht werden. Dazu werden an 3 Punkten Sickerwasserproben entnommen.

Die Probenahmepunkte werden mit 10 m Abstand auf einem Raster oder Transekt angeordnet, sodass räumlich voneinander unabhängige Proben (Voraussetzung für statistische Betrachtungen) genommen werden.



- Entnahme von Sickerwasser für anorganische Spurenstoffe und Bodenproben aus dem (un-)gesättigten Bereich
- Rammkernsondierung zur Bodenansprache und Bodenbeprobung des ungesättigten Bereichs
- Entnahme von Sickerwasser für organische Spurenstoffe

Abbildung 5.1: Standardbeprobung der Standorte

5.3 Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung der Beprobung von Bodenprofil, Sickerwasser und Sediment

In Anlage A2 sind die folgenden Arbeitsschritte zur Vorbereitung, Durchführung und Nachbereitung der Beprobung im Gelände sowie eine Liste mit den benötigten Materialien umfassend beschrieben:

- Planung und Vorbereitung der Beprobung und des Transports
- Bestimmung vom Grundwasserflurabstand, Einmessen der Probenahmepunkte
- Bohrlochschutz anbringen, Abteufen der Bohrlöcher, Installation der Saugsonden
- Entnahme des Sickerwassers und erforderliche Vor-Ort-Analytik (Feldparameter)
- Abfüllen der Wasserproben für die Analytik im Labor (siehe auch Anlage A2)

- Niederbringen der Rammkernsonde zur Entnahme von Bodenproben
- Entnahme von Sedimentproben aus dem Übergangsbereich gesättigt/ungesättigte Bodenzone
- Bei Bedarf Entnahme von Sickerwasser für die Bestimmung von ausgewählten organischen Schadstoffen (ausführliche Beschreibung in Kap. 12)
- Nachbereitung u.a. Sondenreinigung im Labor

In der Praxis zeigte sich, dass für die Beprobung einer BDF, bedingt durch den hohen Arbeitsaufwand für Beprobung sowie Vor- und Nachbereitung, im Mittel eine Zeitspanne von ca. 2 Wochen kalkuliert werden muss. Die Arbeiten im Gelände sind mit einer Woche zu veranschlagen.

Tabelle 5.1: Parameter der Wasseranalyse auf anorganischen Stoffen

Feldparameter	anorganische Parameter		weitere Parameter
	Hauptkationen u. -anionen	Spurenelemente	
Temp.	Cl	As	DOC
pH	NO ₂	B	
Redox	NO ₃	Ba	
Leitfähigkeit	PO ₄	Cd	
Alkalinität	SO ₄	Co	
	Al	Cr	
	Ca	Cu	
	Fe	F	
	K	Mo	
	Mg	Ni	
	Mn	Pb	
	Na	Sb	
	NH ₄	Se	
	SiO ₂	Sn	
	TIC	U	
		V	
		Zn	

Es wurde versucht Hg in das Messprogramm am ICP-MS einzubeziehen (Hg wird im Anwendungsbereich des ICP-MS in DIN 38 406 - 29 nicht genannt). Aufgrund von hohen Untergrundsignalen (Hg im Ar für die Plasmaerzeugung) konnten die Hg-Signale nicht verlässlich ausgewertet werden.

5.4 Sickerwasserprobenmenge und Analytik

Für die Dimensionierung des Probensammelgefäßes der Saugsonde mit interner Probensammlung war es notwendig, vorab das benötigte Probenvolumen für eine umfassende Wasseranalyse zu ermitteln. Die Parameter der Wasseranalyse sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. In enger Absprache mit dem Wasserlabor wurde die Menge auf mindestens 135 ml fest-

gelegt (Anlage A2). Diese Menge reicht aus, um ohne Verdünnung der Probe einmalig alle Bestimmungen durchzuführen. Eine Verdünnung der Probe wurde nicht in Betracht gezogen, da die Elementgehalte in den Wasserproben als sehr gering eingeschätzt werden. Für Wiederholungen der Messungen als auch das Probenhandling (Spülen der Gefäße u.a.) und die Lagerung (Gefäße für DOC-Analytik sind möglichst ohne Luftüberstand zu füllen) wird insgesamt ein Volumen von ca. 210 ml angestrebt (Anlage A2).

Die Messung der Elementgehalte in den wässrigen Eluaten muss insbesondere wegen der zu erwartenden niedrigen Hintergrundkonzentrationen mit empfindlichen Messverfahren erfolgen. Abgesehen von den Feldparametern wie pH-Wert, Redoxpotential, Leitfähigkeit und Alkalinität wurden alle Proben im Wasserlabor der BGR-Hydrogeochemie analysiert.

Die folgenden Mess- und Analysemethoden und -verfahren für die verschiedenen Parameter/Elemente/Stoffe wurden eingesetzt:

Leitfähigkeit, pH und Redoxpotential

Leitfähigkeit, pH und Redoxpotential werden vor Ort mit einem Mehrparameter-Messgerät mit Leitfähigkeitsmesszelle und Redoxelektrode sowie einem pH-Meter mit pH-Glaselektrode ermittelt.

Alkalinität

Die Alkalinität oder Säurekapazität der Wasserproben wird vor Ort durch eine Gran-Titration mit 0.02 n HCl ermittelt (Gran, 1950; Stumm & Morgan, 1996).

Hauptelemente

Die Gehalte der Elemente Na, K, Ca, Mg, B, Al, Si, Mn und Fe werden mit ICP-OES (induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie) in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (1998) analysiert.

Die Anionen F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- , SO_4^{2-} werden mit Ionenchromatographie in Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 (1995) analysiert. Es wird eine Leitfähigkeitsdetektion mit Membran-Suppressor-Technik eingesetzt (Eluent: KOH; Regenerent: H_2SO_4).

Nitrit NO_2^-

Nitrit wird photometrisch in Anlehnung an DIN EN 26777 (1993) oder ionenchromatographisch in Anlehnung an DIN EN ISO 10304-1 (1995) analysiert.

Phosphat PO_4^{3-}

Phosphat wird photometrisch in Anlehnung an DIN EN 1189 (1996) analysiert oder aus dem mittels ICP-OES in Anlehnung an DIN EN ISO 11885 (1998) analysierten Phosphorgehalt errechnet.

Ammonium NH_4^+

Ammonium wird photometrisch in Anlehnung an DIN 38406 (1983) analysiert.

Spurenelemente

Die Gehalte der Spurenelemente As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, U, V und Zn werden mit Magnetsektor ICP-MS (induktiv gekoppelte Plasma-Massenspektrometrie) analysiert. Bei niedriger Massenauflösung ($m/\Delta m = 350$) werden die Elemente Ba, Cd, Mo, Pb, Sb, Sn, Tl und U, bei mittlerer Massenauflösung ($m/\Delta m = 3800$) werden die Elemente Co, Cr, Cu, Ni, V und Zn und bei hoher Massenauflösung ($m/\Delta m = 7500$) wird das Element As analysiert.

Tabelle 5.2: Bestimmungsgrenzen für die Spurenelemente

Element	Bestimmungsgrenze [$\mu\text{g L}^{-1}$]
As	0,1 – 3
B	2,5
Ba	0,04
Cd	0,004 – 0,02
Co	0,01
Cr	0,08 – 0,1
Cu	0,3
Fe	1 - 3
Mn	1
Mo	0,003 – 0,03
Ni	0,1
Pb	0,015 – 0,5
Sb	0,001
Sn	0,02 – 0,2
Tl	0,005 – 0,025
U	0,0003 – 0,001
V	0,01 – 0,05
Zn	0,2 - 7

Zur Beschreibung der Bestimmungsgrenze (Tab. 5.2) wird die zehnfache Standardabweichung des Leerwerts verwendet. Die chemischen Analysen des ausgewerteten Datensatzes wurden im Zeitraum zwischen 2002 und 2008 durchgeführt. Modifikationen der analytischen Verfahren in diesem Zeitraum führten für die Elemente zum Teil zu unterschiedlichen Bestimmungsgrenzen. Daher sind in Tabelle 5.2 für einige Elemente Bereiche für die Bestimmungsgrenzen angegeben.

DOC und TIC

Der Gehalt an gelöstem organischem Kohlenstoff (DOC) wird in Anlehnung an DIN EN 1484 (1997) analysiert. Aus der filtrierten Probe wird zunächst der anorganische Kohlenstoff (TIC) nach Säurezugabe ausgetrieben und mittels IR-Detektion erfasst. Der hierbei im Probenaliquot zurückbleibende organische Kohlenstoff (NPOC, non purgeable organic carbon) wird durch Oxidation im Sauerstoffstrom und IR-Detektion erfasst und als DOC angesprochen.

5.5 Verarbeitung und Analytik der Boden- und Sedimentproben

Die Boden- und Sedimentproben werden bei 40°C getrocknet und anschließend mit einem Kunststoffsieb auf < 2 mm gesiebt. Zur Charakterisierung der Bodeneigenschaften und Spurenelementgehalte der Bodenproben aus dem ungesättigten Bereich (Bodenprofil) sowie

Tabelle 5.3: Analytik der Bodenproben aus den Rammkernsondierungen für alle Horizonte bzw. Tiefenabschnitte bis zum Grundwasserspiegel von einer Sondierung/Standort

Parameter	Methode
pH-Wert in H ₂ O und CaCl ₂	DIN ISO 10390
KAK _{eff}	Perkolation mit 0,1 M BaCl ₂ (ungepuffert) modifiziert nach DIN 19684-8
C, N, S (Gesamt)	DIN ISO 10694 (Elementaranalyse)
Oxalatlösliche Fe- und Mn-Gehalte	DIN 19684-6
Textur	DIN 19683-2
Elementgehalte im Königswasser-Extrakt	DIN ISO 11466

der Sedimentproben aus dem Übergangsbereich ungesättigt/gesättigt werden die in Tabelle 5.3 und 5.4 aufgelisteten Parameter bestimmt. Die Textur sowie die Königswasserextrahierbaren Elementgehalte werden zur Grundcharakterisierung der Standorte verwendet

und daher pro Standort an allen Profilproben sowie an drei von zehn Sedimentproben ermittelt.

Ziel der Analytik des Bodenprofils ist die Charakterisierung von wichtigen Eigenschaften/Gehalten (z.B. Gesamtgehalte der Spurenelemente) der über dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone liegenden Horizonte und Tiefenintervalle zur Unterstützung der Interpretation im Übergangsbereich.

Tabelle 5.4: Analytik der Sedimentproben (Festphase) aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone wo mit Hilfe von Saugsonden auch Bodenwasser extrahiert wurde (meistens 10 Proben pro Standort)

Parameter	Methode
pH-Wert in H ₂ O und CaCl ₂	DIN ISO 10390
KAKeff	Perkolation mit 0,1 M BaCl ₂ (ungepuffert) modifiziert nach DIN 19684-8
C, N, S (Gesamt)	DIN ISO 10694 (Elementaranalyse)
Oxalatlösliche Fe- und Mn-Gehalte	DIN 19684-6
Textur*	DIN 19683-2
Elementgehalte im Königswasser-Extrakt*	DIN ISO 11466
Wässriger „2:1-Extrakt“; Elementgehalte der leicht löslichen Fraktion*	E DIN 19529:2007-07 (D) (im Entwurf war zu diesem Zeitpunkt das Verhältnis von Eluatmenge zu Filtergröße noch nicht normiert)

*exemplarisch an einem Teilprobenkollektiv, meistens 3 Proben pro Standort.

Zur Charakterisierung der am Austauscher sorbierten Spurenelementmenge existieren verschiedene Methoden. In diesem Vorhaben wurden dazu an einem Teil der Proben die 2:1-Extraktion (Methode nach E DIN 19529) als mögliches Verfahren zur realitätsnahen Abschätzung der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser eingesetzt.

Die Eigenschaften/Gehalte/Eluate der Sedimentproben aus dem Übergangsbereich sollen im Rahmen dieses Vorhabens an einem Teilprobenkollektiv mit den vorliegenden Konzentrationen der anorganischen Spurenstoffe im Sickerwasser aus dem Übergangsbereich am gleichen Punkt verglichen werden. Diesen Vergleich soll Hinweise darüber geben ob eine Methode zur „Ermittlung von Spurenelementgehalten im Bodensickerwasser auf der Grundlage von Bodenfestphase-Bodenlösungs-Untersuchungen“ entwickelt werden kann. Wenn eine entsprechende Methode entwickelt werden könnte, dann wäre es möglich auch an Standorten an denen keine Sickerwasserproben aus dem Übergangsbereich entnommen werden können, Angaben über zu erwartenden Konzentrationen von Spurenelementen im Sickerwasser im Übergangsbereich abzuleiten.

6 Festlegung der Beprobungstiefe zur Ermittlung der Qualität des Sickerwassers aus dem Boden

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde an repräsentativen Standorten untersucht, ob die Beprobung des Sickerwassers im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone (BW) erfolgen muss (Ort der Beurteilung nach BBodSchV) oder ob alternativ das oberflächennahe Grundwasser (SW-oGW; bis ca. 10 cm unterhalb des Grundwasserspiegels) am gleichen Standort beprobt werden kann (Abb. 6.1).

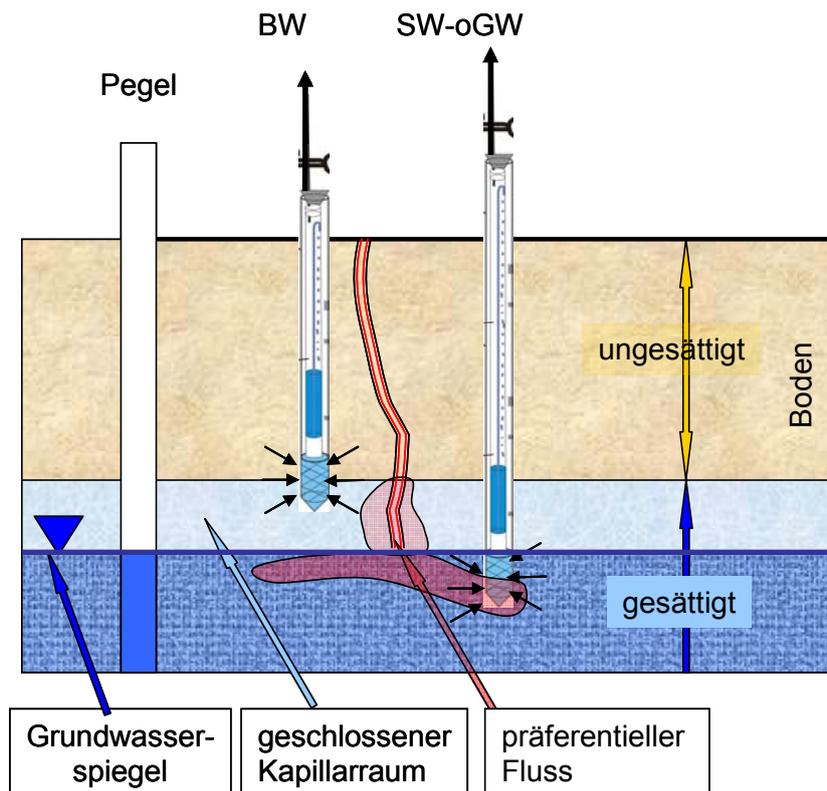


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Beprobung des Bodensickerwassers im Übergangsbereich ungesättigt-gesättigt (BW) oder im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW; ca. 10 cm)

Eine Beantwortung dieser Frage ist wichtig, weil eine Beprobung des oberflächennahen Grundwassers wesentliche Vorteile gegenüber einer Beprobung aus dem Bereich oberhalb des Grundwasserspiegels mit sich bringt:

- Die Installation von Saugsonden ist erheblich einfacher. Die Installation von Saugkerzen im ungesättigten Bereich ist bei den eingesetzten sorptionsfreien Saugkerzen problematisch, da ein guter Kontakt mit dem Sediment nur schwer herzustellen ist. Auch eine Verbesserung des hydraulischen Kontakts durch Einschleppen mit dem örtlichen Sediment ist problematisch, da immer eine Verschleppungsgefahr existiert.
- Eine Beprobung des oberflächennahen Grundwassers ist repräsentativer. Beim Eintreten des Sickerwassers mit räumlich inhomogenen Sickerwasserkonzentrationen und Stofffrachten in der Fläche wirkt die Vermischung im oberflächennahen Grund-

wasser homogenisierend (Strebel et al., 1993). Mit der direkten Beprobung des oberflächennahen Grundwassers werden somit störende Einflüsse durch räumlich variable Transportprozesse (z.B. präferentielle Flüsse, Abb. 6.1), die bei der Bestimmung der Stoffverlagerung im ungesättigten Untergrund auftreten können, minimiert.

- Eine Beprobung des oberflächennahen Grundwassers ist wesentlich schneller, da die hydraulischen Leitfähigkeiten im gesättigten Bereich höher sind. Dadurch bringt die Sickerwassergewinnung im gesättigten Bereich eine erhebliche Zeitersparnis.

Außerdem ist eine Bestimmung des Übergangsbereichs zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone (entspricht der Obergrenze des geschlossenen Kapillarsaums; siehe Abb. 6.1) nach wie vor schwierig. Es gibt hier bisher keine eindeutigen und einheitlichen Kriterien. Die Positionierung der Beprobung im oberflächennahen Grundwassers wäre eine pragmatische und eindeutige Lösung und wie im nachfolgenden gezeigt, auch ohne Probleme zu vertreten, wenn bestimmte Kriterien eingehalten werden.

Damit eine Übereinstimmung der Konzentrationen von Hauptanionen, -kationen und Spurenelementen im BW und SW-oGW überhaupt möglich ist, müssen bestimmte prozessorientierte Bedingungen erfüllt sein:

- Es darf zwischen den beiden Probennahmetiefen kein Substratwechsel auftreten. Ein Substratwechsel könnte insbesondere Änderungen der Spurenelementkonzentrationen verursachen, da andere Sorptionseigenschaften vorliegen könnten.
- Die Redoxbedingungen in beiden Tiefen dürfen sich nicht gravierend unterscheiden. Bedingt durch eine Änderung der Redoxbedingungen zwischen beiden Tiefen könnten geochemische Gleichgewichtsreaktionen oder mikrobiell gesteuerte kinetische Reaktionen ablaufen, die eine Änderung der (Spurenelement-) Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser zur Folge haben könnten. Das soll möglichst ausgeschlossen werden.
- Der Beprobungstransect (ca. 100 m) muss auf einem Schlag oder in einer Waldabteilung von ausreichender Größe ausgesetzt werden, damit sichergestellt ist, dass das beprobte oberflächennahe Grundwasser auf dem Schlag bzw. in der Waldabteilung neu gebildet wurde. Insbesondere wenn neben der beprobten Fläche ein Nutzungswechsel auftritt (z.B. Wald neben Acker), muss eine ausreichende Entfernung zu der Fläche mit der abweichenden Nutzung eingehalten werden. Abb. 6.2 zeigt schematisch das Strömungsfeld bei einer mittleren jährlichen Grundwasserneubildung. Kommt man zu nah an dem Rand einer beprobten Fläche, dann besteht die Gefahr, dass das beprobte Sickerwasser (SW-oGW) zum Teil aus dem oberflächennahen Grundwasser der Nachbarfläche stammt. Um diese Gefahr zu vermeiden muss ausreichend Abstand von der Fläche mit der abweichenden Nutzung (Richtgröße ca. 100 m) eingehalten werden.

- Es dürfen nur geringe laterale und/oder keine aufsteigende Wasserflüsse auftreten. Diese Forderung ist wichtig, weil bei größeren lateralen Flüssen im ungesättigten Bereich (z.B. Zwischenabfluss) oder bei aufsteigenden Wasserflüssen (Grundwasserzehrgebiete) das beprobte oberflächennahe Grundwasser u.U. nicht der am Standort (betrachtete Schlaggröße ≥ 1 ha) erfolgten Grundwasserneubildung entspricht.

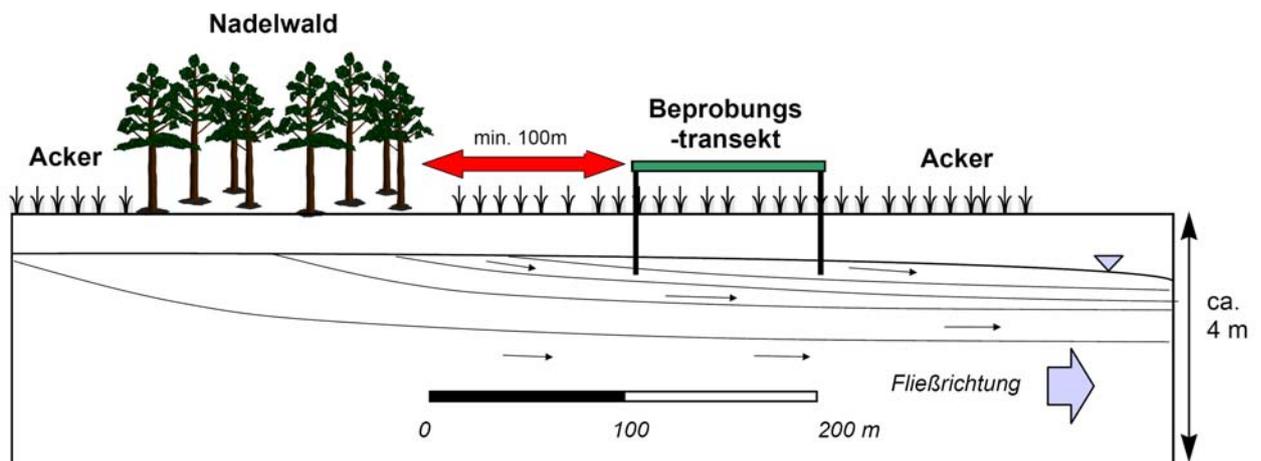


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung des zwei-dimensionalen vertikalen Strömungsfeldes in Strömungsrichtung bei einer mittleren jährlichen Grundwasserneubildungsrate: bei einer Beprobung des Sickerwassers (SW-oGW) aus dem oberflächennahen Grundwasser (obersten 10 cm) muss ein Abstand von min. 100 m von einer Nutzungswechsel eingehalten werden

Bisherige Erfahrungen mit der Beprobung von Sickerwasser belegen, dass die Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen im BW bzw. im SW-oGW im Wesentlichen durch die Klima- und Nutzungsbedingungen (u.a. Vegetation, Düngung) am Standort bestimmt werden und deshalb eine mehr oder weniger ausgeprägte Tiefenfunktion im ungesättigten Bereich (Duynisveld et al., 1993; Strebel et al., 1993; LAWA, 2003) aufweisen können. Außerdem findet eine eher geringe Wechselwirkung dieser Stoffe mit der Bodenmatrix statt. Es ist deshalb möglich, dass bei einer zeitgleichen Beprobung an zwei ca. 30 cm vertikal übereinander liegenden Tiefen (BW und SW-oGW) unterschiedliche flächengemittelten Konzentrationen gefunden werden.

Eine wiederholte Beprobung dieser Tiefen in einer Sickerwasserperiode und die daraus berechneten flussgemittelten Konzentrationen werden jedoch zunehmend konvergierende mittlere Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen im BW und SW-oGW ergeben (Duynisveld et al., 1993), da die Stoffe letztendlich nur zeitversetzt im oberflächennahen Grundwasser ankommen. Dies bedeutet, dass die Messebene des oberflächennahen Grundwassers zur Bestimmung von flächenrepräsentativen Konzentrationen von Hauptanionen und -kationen, bei Einhaltung der oben erwähnten prozessorientierten Bedingungen, als Beprobungsebene geeignet ist. Bei Spurenelementen ist noch eher zu erwarten, dass die Konzentrationen

rationen im BW und SW-oGW bei einer gleichzeitigen Beprobung in etwa gleich sind, da die betrachteten anorganischen Spurenstoffe eine starke Wechselwirkung mit der Bodenmatrix aufweisen und deshalb keine größere Schwankungen mit der Zeit zu erwarten sind.

Um die Fragestellung zu untersuchen, wurde auf der Fläche Fuhrberg - Hellerwiesen (Sandboden) eine Beprobung des Sickerwassers im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone (BW) sowie des Sickerwassers im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) durchgeführt.

Standortbedingungen Fuhrberg-Hellerwiesen:

- Ackerfläche mit der Fruchtfolge Kartoffeln, Mais, Getreide, Zuckerrüben, zum Probenahmezeitpunkt Grünbrache.
- Boden: Gley-Podsol aus feinsandigem Mittelsand.
- Mittlere langjährige Grundwasserneubildungsrate: ca. 240 mm/a (Duynisveld et al., 1993).
- Grundwasserflurabstand zum Probenahmezeitpunkt: 2.05 ± 0.10 m u. GOK.

Der Standort Fuhrberg Hellerwiesen zeigt außerdem folgende prozessorientierte Bedingungen:

- es findet kein Substratwechsel im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten Zone und dem Grundwasserspiegel statt.
- Ergebnisse von Redoxmessungen im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten Zone und dem Grundwasserspiegel auf sandigen Böden unter Wald im Fuhrberger Raum zeigen (Teichert et al., 2000), dass in diesem Bereich oxische Bedingungen vorherrschen und damit keine gravierenden Änderungen der Redoxbedingungen in diesem Bereich zu erwarten sind. Diese Situation ist wahrscheinlich auf viele Sandböden zutreffend, da die Durchlüftung auf Sandböden vorwiegend gut ist.
- Der Beprobungstransect befindet sich mittig auf einem ca. 3 ha großen Ackerschlag. Die Grundwasserneubildungs- und Grundwasserströmungsbedingungen im Fuhrberger Feld sind so, dass das beprobte Sicker- bzw. Grundwasser mit Sicherheit auf dem betrachteten Standort neugebildet wurde.

Entlang eines 100 m langen Transektes wurden in Abstand von 10 m insgesamt 11 Sonden installiert. Die Bohrlöcher wurden mit Hilfe der Saugmethode (Anlage A2) erstellt. Für die Beprobung des Sickerwassers (BW) wurden die Saugkerzen 25-30 cm oberhalb des Grundwasserspiegels - im Übergangsbereich ungesättigt-gesättigt - eingebaut. Nach der BW-Beprobung wurden die Saugsonden entfernt, das Bohrloch bis 5 cm unterhalb des Grundwasserspiegels vertieft, die Saugsonden für die Beprobung des oberflächennahen Grund-

wassers (SW-oGW) aus 0-5 cm unterhalb des Grundwasserspiegels installiert und anschließend erneut beprobt.

Die beiden Beprobungen fanden innerhalb von 3 Tagen statt, zu einem Zeitpunkt, an dem seit etwa 10 Tagen keine Niederschläge mehr gefallen waren und somit davon ausgegangen werden kann, dass in diesem Beprobungszeitraum von 3 Tagen keine oder höchstens eine geringe Sickerwasserbewegung stattgefunden hat.

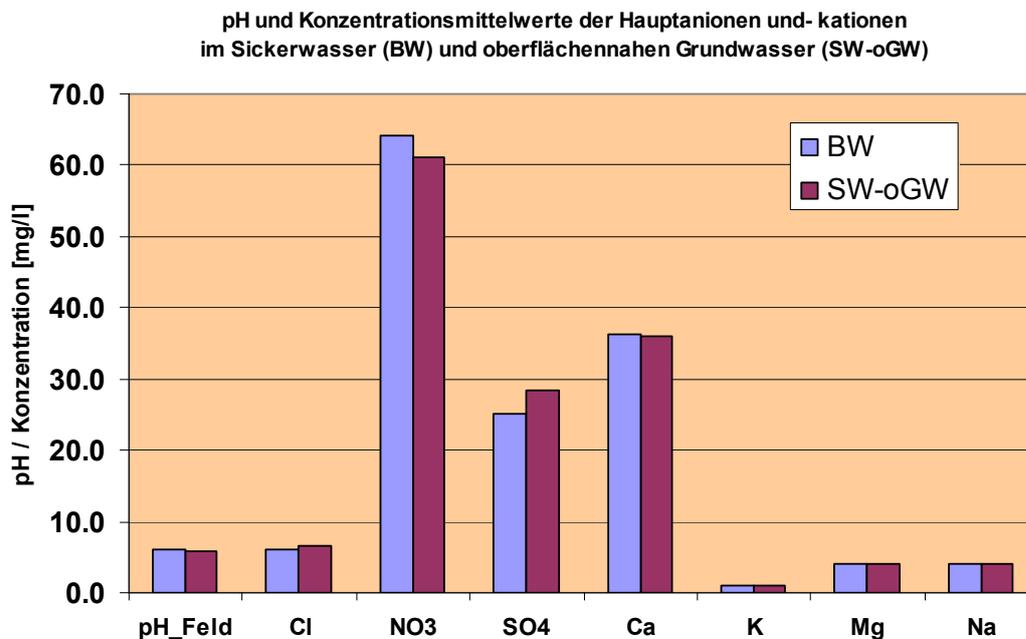


Abbildung 6.3: Vergleich der im Sickerwasser (BW) und oberflächennahem Grundwasser (SW-oGW) gemessenen pH-Werte und mittleren Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen

Abb. 6.3 zeigt, dass die Mittelwerte der pH-Werte und der gemessenen Konzentrationen von den Hauptanionen und -kationen im BW und SW-oGW gut übereinstimmen. Eine Bedingung, die nicht unbedingt erfüllt sein muss (siehe Text oben), die aber durch die räumlich nah zusammen liegenden Messebenen nicht überrascht.

Die in Abb. 6.4 dargestellten absoluten Konzentrationen der Spurenelemente in BW und SW-oGW zeigen bereits, dass eine gute Übereinstimmung zwischen den Werten im BW und SW-oGW vorliegt. Für einen besseren Vergleich sind in Abb. 6.5 die Konzentrationsmittelwerte der Spurenelemente im BW in % der Konzentrationen im SW-oGW dargestellt. Die meisten Werte liegen zwischen 90 und 110 %, nur bei Cu und Sb sind die Abweichungen höher.

Die Variationskoeffizienten (Abb. 6.6) sind im BW, außer für TI, immer höher als im SW-oGW. Hier bestätigt sich, wie schon am Anfang des Kapitels argumentiert, dass eine Beprobung des SW-oGW repräsentativer ist.

Die ermittelten relativ hohen Variationskoeffizienten haben folgende Konsequenz: Wenn man beispielsweise für Cd im SW-oGW (Variationskoeffizient 47 %) den Mittelwert mit 95 %

Wahrscheinlichkeit innerhalb $\pm 20\%$ des Mittelwerts bestimmen möchte (Konfidenzintervall), dann müsste man ca. 27 SW-oGW-Proben nehmen (Schönwiese, 1992).

Basierend auf weiteren statistischen Auswertungen (u.a. T-Tests) der vorliegenden Beprobung konnte die Gleichwertigkeit der BW und SW-oGW Beprobung nicht statistisch bestätigt werden, da die Probenzahl (jeweils 11 BW- bzw. SW-oGW-Proben) zu gering und die Varianz (Abb. 6.6) der erhobenen Daten zu hoch war.

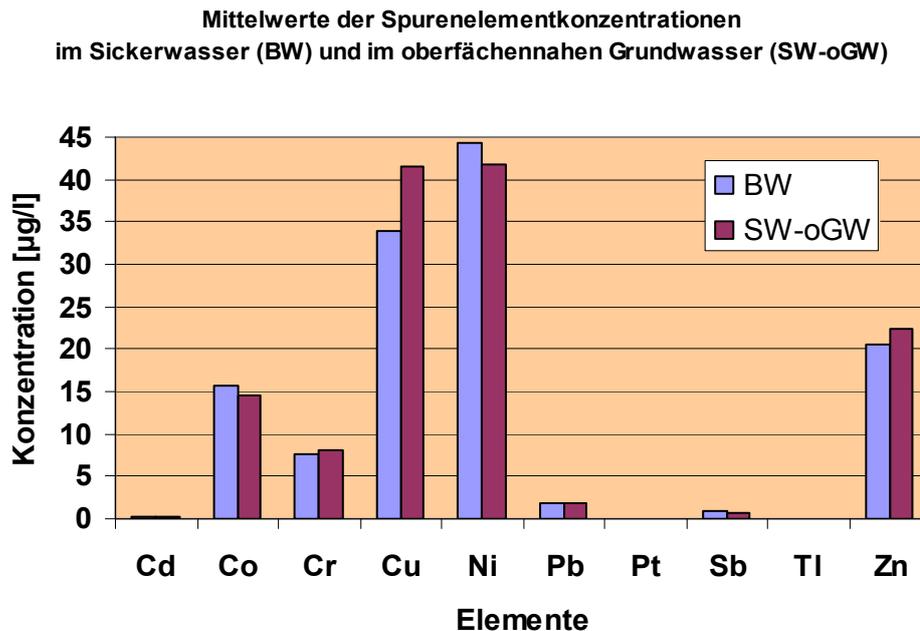


Abbildung 6.4: Vergleich der im Sickerwasser (BW) und oberflächennahem Grundwasser (SW-oGW) gemessenen Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen

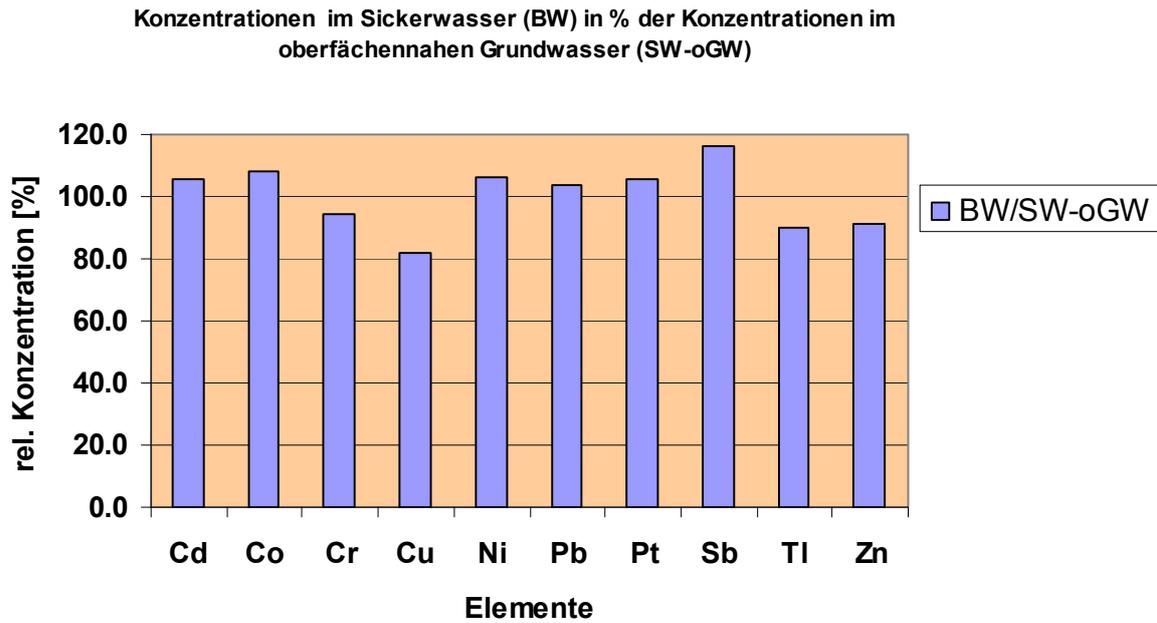


Abbildung 6.5: Die Mittelwerte der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser (BW) in % der Konzentrationen im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) am Standort Fuhrberg-Hellerwiesen

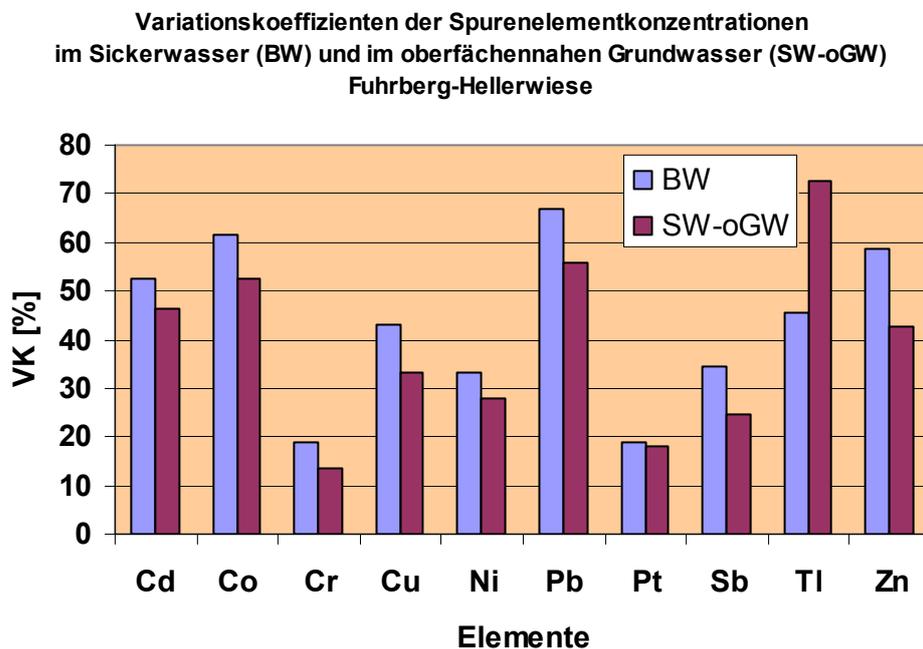


Abbildung 6.6: Variationskoeffizienten der Spurenelementkonzentrationen der Beprobung des Bodensickerwassers (BW) und des oberflächennahen Grundwassers (SW-oGW) von der Fläche Fuhrberg-Hellerwiesen

An diesem Standort sind also die anfangs formulierten prozessorientierten Bedingungen erfüllt, sodass angenommen werden kann, dass eine Beprobung des oberflächennahen Grundwassers statt des Sickerwassers zu vergleichbaren Spurenelementkonzentrationen

führt. Da ähnliche Bedingungen auf vielen Standorten mit sandigen Lockersedimenten in Norddeutschland anzutreffen sind, ist eine Beprobung des SW-oGW zur Bestimmung von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser auf diesen Standorten geeignet.

Von Standorten mit bindigeren Bodensubstraten (u.a. Löss, Geschiebelehm, Ton) ist bekannt, dass die Heterogenität der Stoffverlagerung (präferentielle Flüsse) eher noch höher ist als auf sandigen Böden. Je ausgeprägter das Bodengefüge ist, desto stärker ist die Neigung zur Ausbildung präferenzieller Fließwege. Das Risiko nimmt daher von Einzelkorn- über Krümel- und Polyeder- zum Prismengefüge zu. In tonhaltigen Böden stellen Schrumprisse den wichtigsten Pfad für präferenziellen Transport dar, so dass die Quellfähigkeit aufgrund des Tonmineralbestandes eine entscheidende Steuergröße ist (Schwarz und Kaupenjohann, 2000, 2001). Auch wenn über den Einfluss der einzelnen Parameter und deren Wechselwirkungen auf den schnellen Wasser- und Stofftransport qualitativ bereits viel bekannt ist, sind sie quantitativ noch längst nicht vollständig verstanden (Lennartz, 2006).

Insbesondere wenn Saugsonden in der ungesättigten Zone Sickerwasser entnehmen, besteht die Gefahr, dass durch präferentielle Flüsse Teile des Stofftransports an den Saugsonden vorbei geleitet werden können (Abb. 6.1). Erst im obersten Grundwasserbereich kommen präferentielle Flüsse und Flüsse durch die Bodenmatrix wieder zusammen. Mit der direkten Beprobung des oberflächennahen Grundwassers werden deshalb störende Einflüsse durch räumlich variable Transportprozesse weitgehend umgangen, da die Vermischung im oberflächennahen Grundwasser homogenisierend auf räumlich inhomogene Stofffrachten in der Fläche wirkt (Strebel et al., 1993). Also ist deshalb auch für Standortbedingungen mit lehmigen, tonigen oder schluffigen Böden und Substraten zu erwarten, dass die Beprobung des oberflächennahen Grundwassers zu zuverlässigeren Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser führen wird. Jedoch sind auch die eingangs formulierten prozessorientierten Bedingungen einzuhalten.

Fazit: Die Beprobung des oberflächennahen Grundwassers (bis ca. 10 cm unterhalb des Grundwasserspiegels) ermöglicht eine zuverlässige Bestimmung von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser aus dem Boden. Voraussetzung ist jedoch, dass darauf geachtet wird, dass die oben formulierten prozessorientierten Bedingungen erfüllt sind.

7 Räumliche Variabilität

7.1 Einleitung

Jede Probennahme zur Bestimmung der Konzentration von anorganischen Spurenelementen im SW-oGW hat auch immer zum Ziel, die durchschnittliche Spurenelementkonzentration am Standort abzuschätzen. Die Probennahme wurde durch den gewählten Abstand von 10 m zwischen den Probennahmepunkten so angelegt, dass die Proben stochastisch unabhängig sind. Die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentration hat entscheidenden Einfluss auf die Genauigkeit des Medians und auf den zum Erreichen einer gewünschten Genauigkeit notwendigen Stichprobenumfang. Was im Kleinen auf die standortbezogene Analyse zutrifft, gilt auch für die Ableitung von Hintergrundwerten, die eine viel größere Fläche repräsentieren. In diesem Kapitel soll die standortbezogene (standortinterne) wie auch die standortübergreifende räumliche Variabilität hinsichtlich Bodenausgangsgestein und Nutzung vergleichbarer Proben untersucht und gegenübergestellt werden. Die standortinterne räumliche Variabilität wird anhand vier mit $N=20$ intensiver beprobten Flächen diskutiert. Der Vergleich von standortinterner zu standortübergreifender räumlicher Variabilität wird anhand der mit $N\approx 10$ beprobten Flächen geführt, die auch zur Ableitung der Hintergrundwerte herangezogen werden. In die Auswertung fließen nur die Elemente ein deren Konzentration bei mindestens 25% der Fälle größer als die Bestimmungsgrenze ist.

Als Maß für die räumliche Variabilität wird aufgrund der deutlichen Abweichung der Werte von der Normalverteilung der Interquartilabstand in Relation zum Median (IQA/Me in %, Schönwiese, 2006) benutzt. Der IQA berechnet sich aus dem Betrag der Differenz zwischen dem 25. und dem 75. Perzentil. Dieses Maß ist verteilungsunabhängig, robust gegenüber Ausreißern als auch Extremwerten und dimensionslos. Es erlaubt somit die vergleichende Darstellung der Streuung, also der räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW unabhängig von der absoluten Höhe der Konzentrationen.

7.2 Standortinterne und standortübergreifende räumliche Variabilität

Die standortinterne Variabilität wird an den mit $N\approx 20$ intensiver beprobten Flächen Ohlendorf (Acker/Löss), Hohenzethen (Acker/Sand), Fuhrberg S2 (Acker/Sand) und Fuhrberg Hirschegehe (Forst/Sand) betrachtet. Die Abbildung 7.1 zeigt die relativen Interquartilabstände.

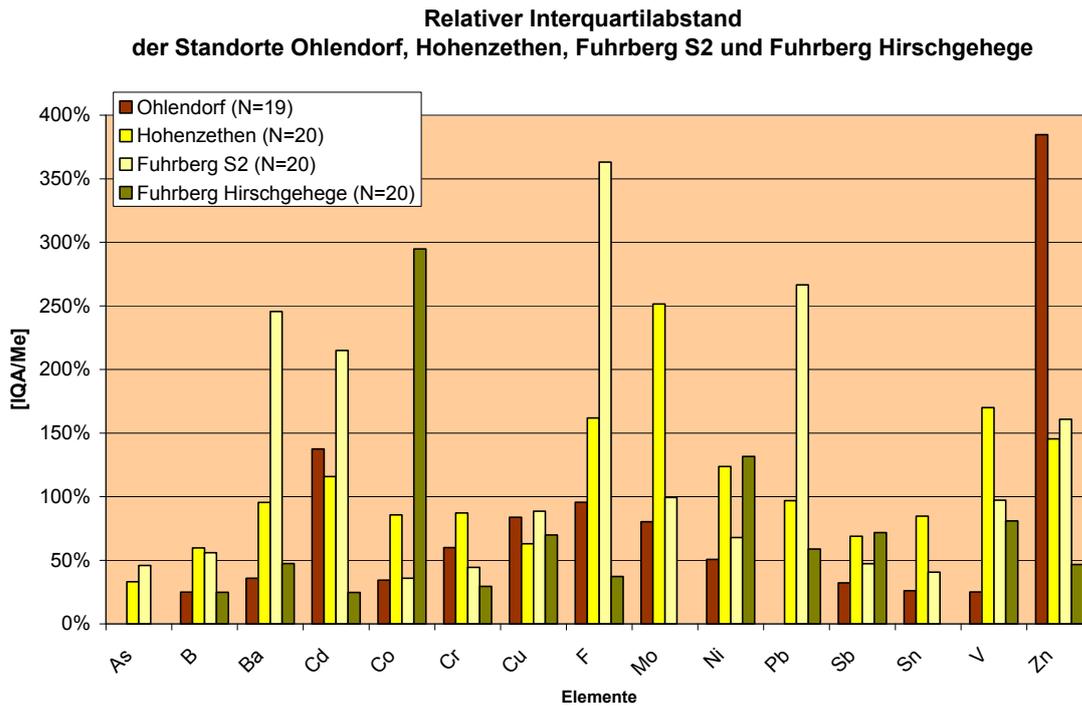


Abbildung 7.1: Relativer Interquartilabstand (IQA/Me in %) der Spurenelementkonzentrationen der Standorte Ohlendorf (Löss/Acker), Hohenzethen (Sand/Acker), Fuhrberg S2 (Sand/Acker) und Fuhrberg Hirschgehege (Sand/Forst).

Der relative IQA der hier betrachteten Standorte beträgt für die meisten Elemente standortintern 50% bis 100%. Cd und Zn sind hier räumlich teils deutlich variabler mit relativen IQA von bis zu 215% (Cd) und 385% (Zn). Die räumliche Variabilität ist weniger standort- als elementabhängig. Zwar zeigen die Standorte Fuhrberg S2 und Hohenzethen durchschnittlich eine größere räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen als die Standorte Ohlendorf und Fuhrberg Hirschgehege, insgesamt treten Unterschiede in der räumlichen Variabilität aber eher elementspezifisch auf. Es ist also nicht so, dass immer der gleiche Standort höhere räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zeigt.

Auch wenn man die durchschnittliche standortinterne räumliche Variabilität unterschiedlicher Standorttypen untereinander vergleicht (Abb. 7.2) ist die Ausprägung der räumlichen Variabilität eher elementgebunden als standorttypenspezifisch.

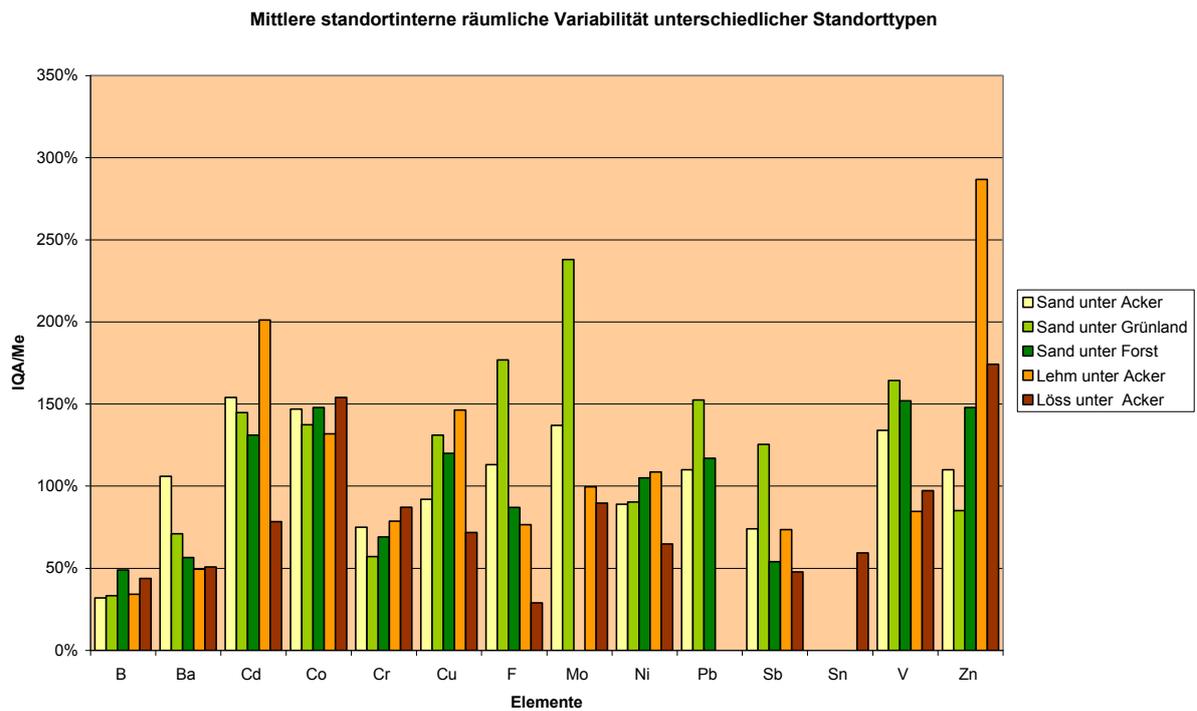


Abbildung 7.2: Durchschnittliche standortinterne relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser, nach Standorttypen gruppiert.

Als tendenziell standortintern weniger variable Elemente zeigen sich B, Cr und Sn wohingegen Cd, Co und Zn eine deutlich größere räumliche Variabilität zeigen. Bei Mo und V ist die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen in SW-oGW von Sanden tendenziell größer als unter anderen Substraten.

Die Abbildungen 7.3-7.7 zeigen neben der durchschnittlichen standortinternen räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentration auch die standortübergreifende räumliche Variabilität. Die standortübergreifende Variabilität beschreibt die räumliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen hinsichtlich Bodenausgangsgestein und Nutzung vergleichbarer Proben. Normalerweise ist die standortübergreifende räumliche Variabilität größer als die standortinterne, da die beeinflussenden Faktoren auf einer größeren räumlichen Entfernung auch stärker schwanken können als im 90 m Transekt einer Beprobung am Standort. Dies spiegelt sich in der Regel auch in den Gegenüberstellungen in den Abbildungen 7.3-7.7 wieder.

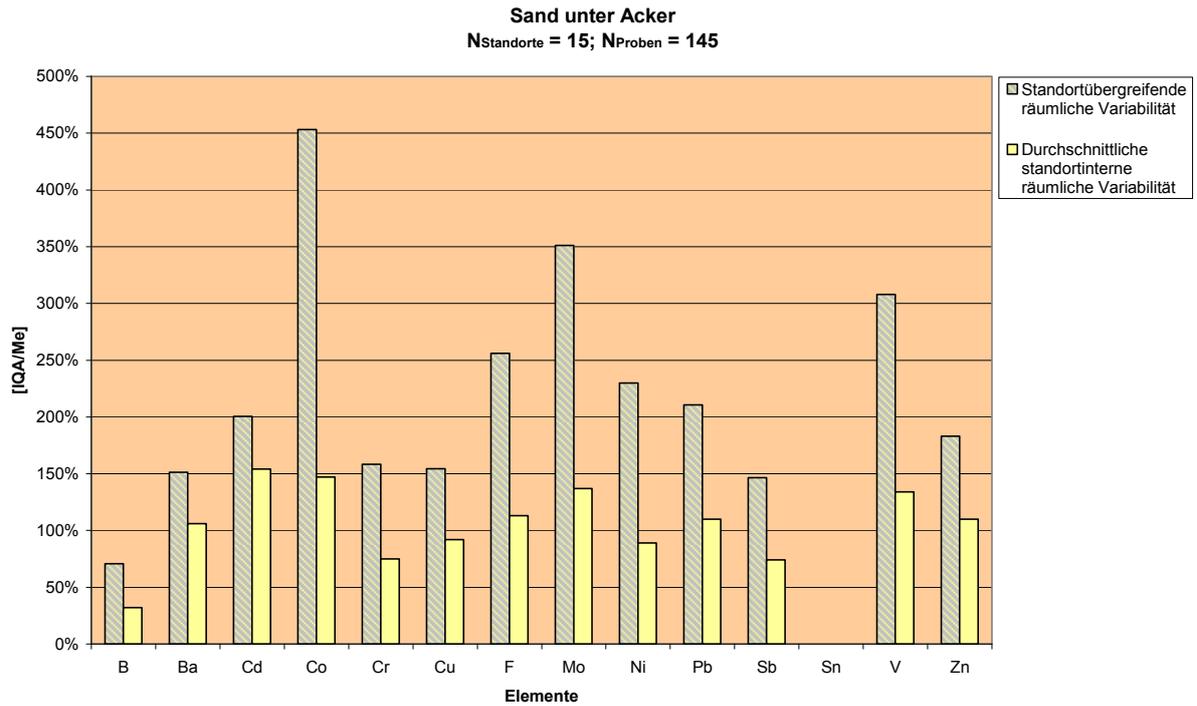


Abbildung 7.3: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Sande.

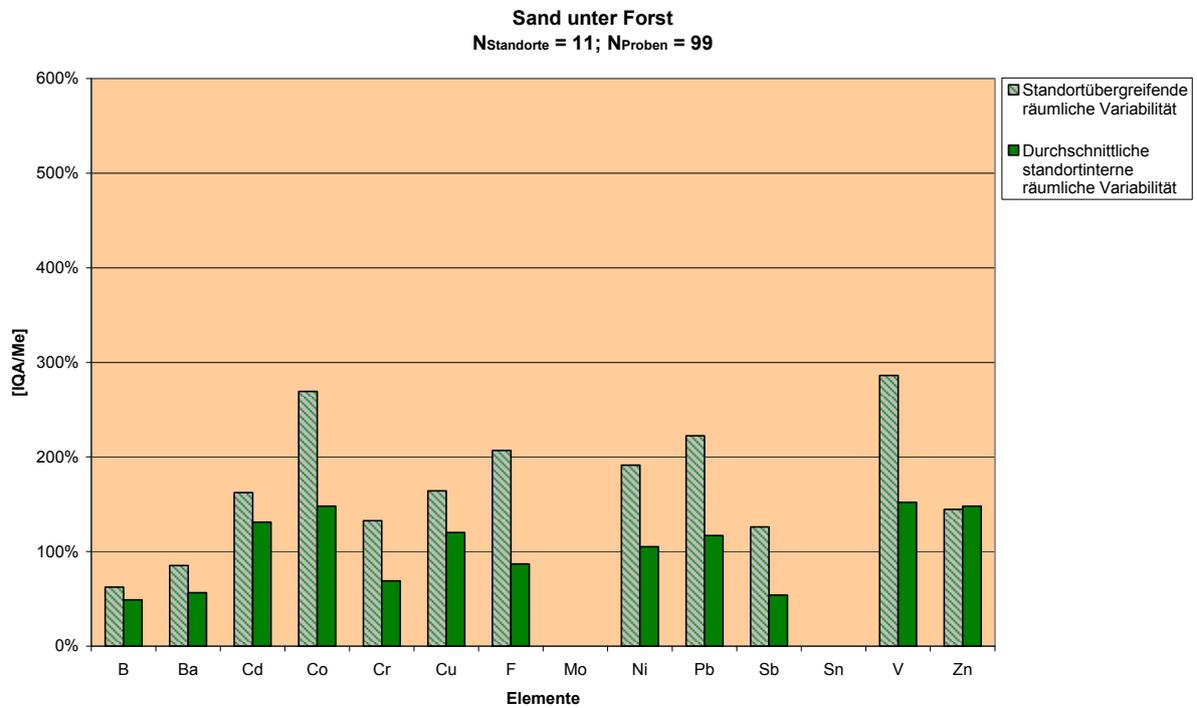


Abbildung 7.4: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW forstwirtschaftlich genutzter Sande.

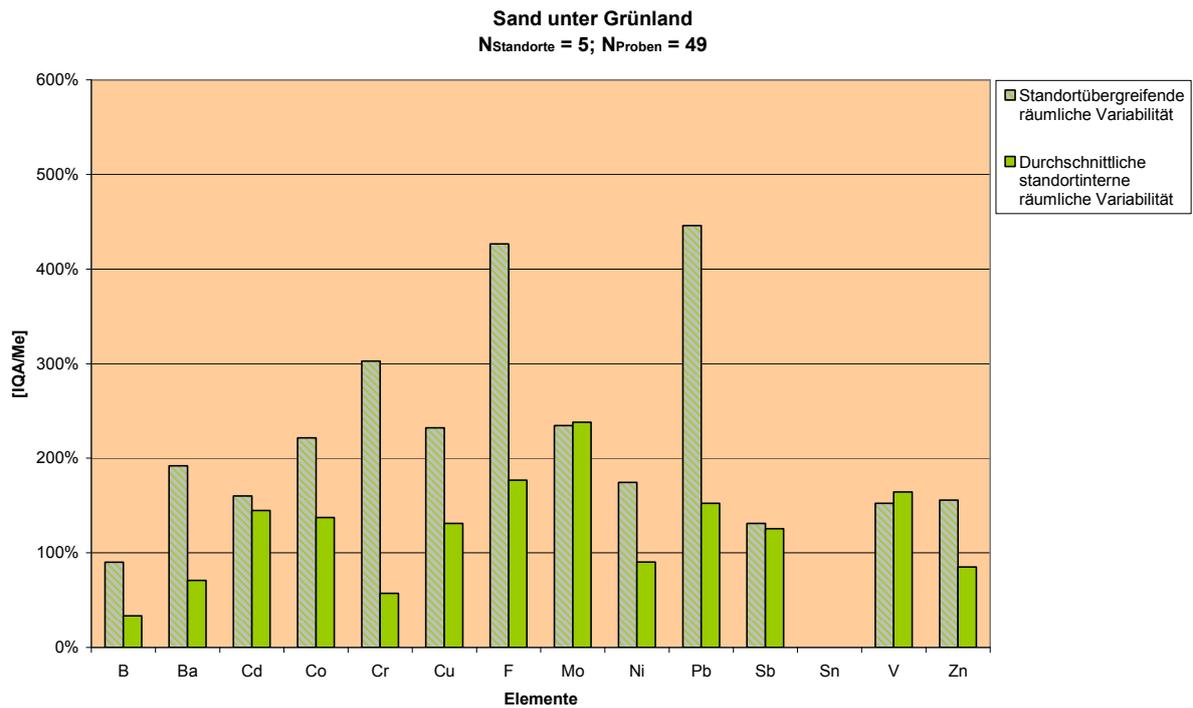


Abbildung 7.5: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW in als Grünland genutzten Sanden

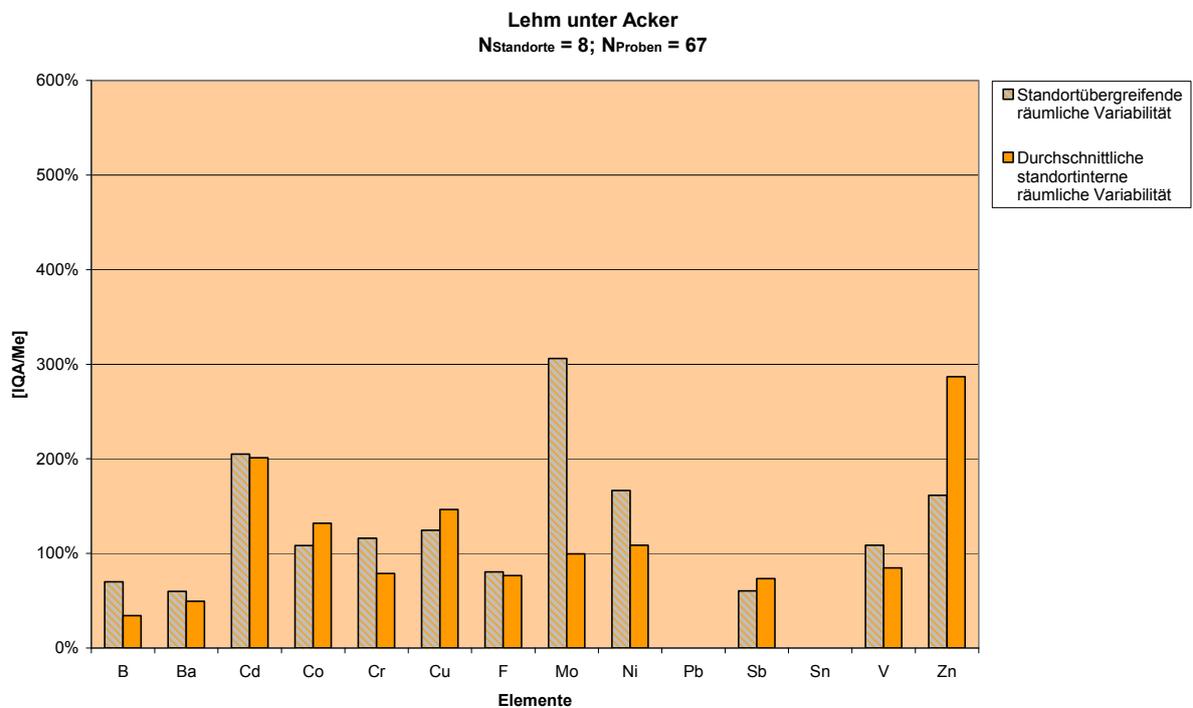


Abbildung 7.6: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Geschiebelehme/-mergel.

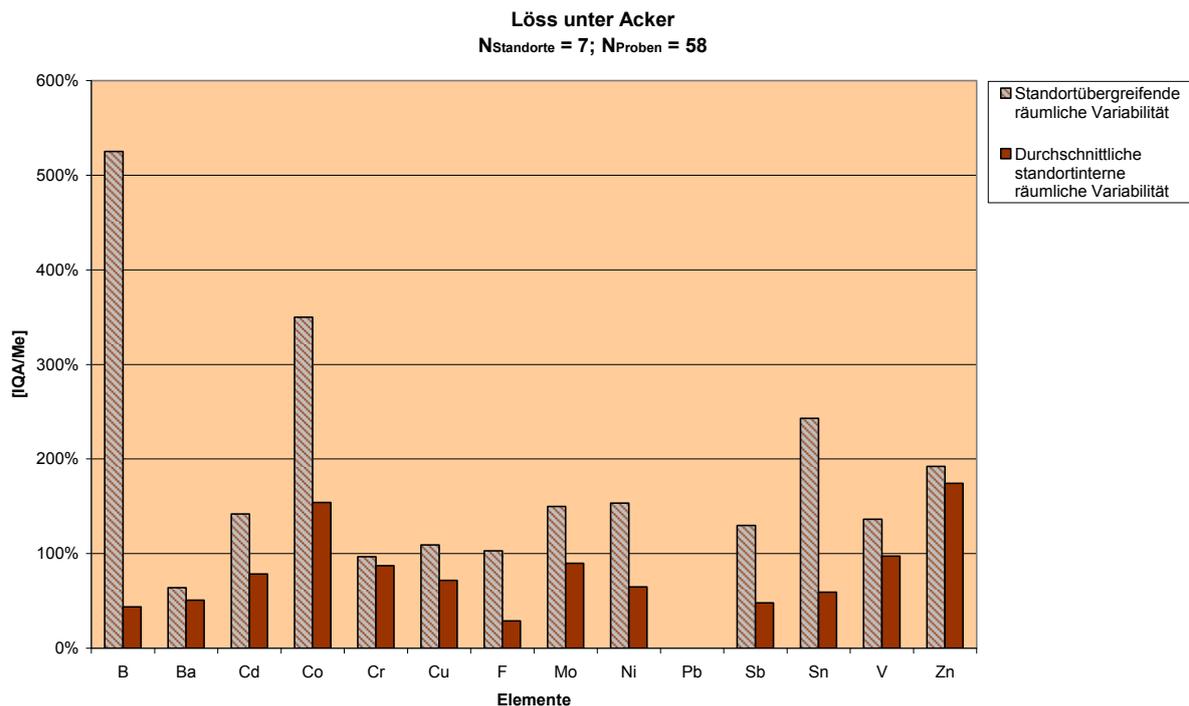


Abbildung 7.7: Mittlere standortinterne und standortübergreifende relative Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern/oGW ackerbaulich genutzter Lössе.

Einige wenige Elemente weichen von dieser Beobachtung ab. Da der Unterschied zwischen standortinterner und standortübergreifender Variabilität so gering ist, dass man bei Berücksichtigung der statistischen Unsicherheit (dazu mehr in Kap. 7.3) nicht von einem statistisch sicheren Unterschied sprechen kann. Beispiele dafür sind die ähnlich großen standortinternen und standortübergreifenden räumlichen Variabilitäten von Cd, Mo, Sb und V bei Sanden, die als Grünland genutzt werden. Der Vertrauensbereich für den Median (Abb. 7.9) von Sb liegt beispielsweise bei $\pm 26\%$. Der relative Interquartilabstand kann nur so genau wie der Median sein, der an seiner Bestimmung beteiligt ist. Bei Unterschieden zwischen den standortinternen und den standortübergreifenden relativen Interquartilabständen von Sb von 6%, kann bei dem oben genannten Vertrauensbereich des Medians nicht genau gesagt werden, ob die standortinterne oder die standortübergreifende Variabilität größer ist.

Unabhängig vom einzelnen Element ist standortübergreifend die räumliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser von Sanden unter Grünland am größten gefolgt von ackerbaulich genutzten Sanden, ackerbaulich genutzten Lössen und Sanden unter Forst. Die geringste standortübergreifende Variabilität tritt bei Geschiebelehmen/-mergeln unter Acker auf. Die Spurenelementkonzentrationen von SW-oGW aus Geschiebelehmen/-mergel unter Acker zeigen standortintern die zweitgrößte räumliche Variabilität nach derer von sandigen Grünlandstandorten.

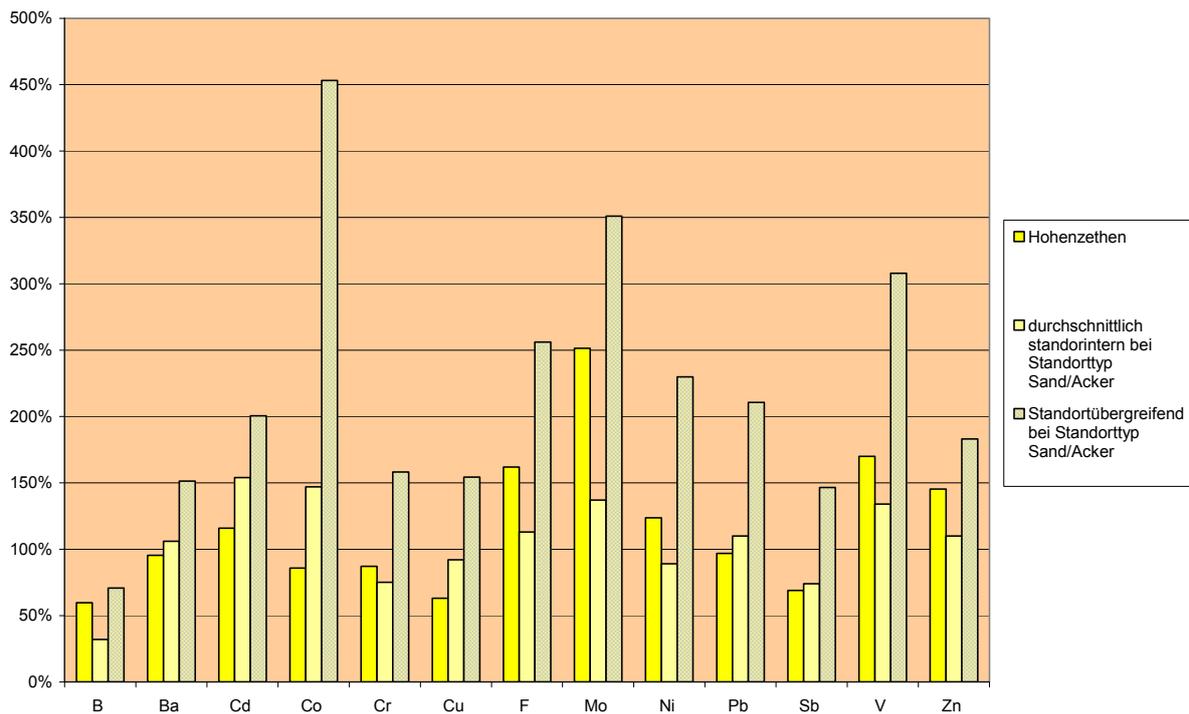


Abbildung 7.8: Vergleich der räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Hohenzethen mit der durchschnittlichen räumlichen Variabilität an Standorten des gleichen Standorttyps (Sand/Acker) und innerhalb eines Standorttyps.

In obiger Abbildung sind beispielhaft die relativen Interquartilabstände der Spurenelementkonzentrationen des ackerbaulich genutzten Sandstandorts Hohenzethen den mittleren relativen Interquartilabständen vergleichbarer Standorte gegenübergestellt (Abb. 7.8). Die Spurenelementkonzentrationen von B, Cr, F, Mo, Ni, V und Zn variieren am Standort Hohenzethen mehr als auf vergleichbaren Standorten. Die durchschnittliche räumliche Variabilität von Spurenelementen kann also nicht von einem Standort abgeleitet werden. Außerdem zeigt sich, dass die räumliche Variabilität am Standort standortintern meist deutlich geringer ist als innerhalb eines Standorttyps. Daraus lässt sich für die Ableitung der Hintergrundwerte folgern, dass es notwendig ist eine höhere Anzahl an verschiedenen Standorten pro Standorttyp zu untersuchen, da nur dadurch die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen adäquat zu erfassen ist.

7.3 Vertrauensbereich vom Median

Der Median ist neben dem 90. Perzentil das zentrale Maß zur Ableitung von Hintergrundwerten im Sickerwasser, die als repräsentative Werte für allgemein verbreitete Hintergrundkonzentrationen eines Stoffes im Sickerwasser definiert sind. Damit der Median den Anspruch eines repräsentativen Wertes erfüllen kann, muss er in einer vorgegebenen Vorhersagege-

naugigkeit innerhalb eines bestimmten Werteintervalls (Vertrauensbereich) von der Stichprobe auf die Werte der Grundgesamtheit schließen lassen. Nachfolgend soll über die Untersuchung des Vertrauensbereichs die Aussagefähigkeit der für die einzelnen Elemente bestimmten Mediane analysiert werden.

Die Daten sämtlicher Standorte wurden standortübergreifend innerhalb eines Standorttyps mit dem Kolmogorov-Smirnov-Test auf Normalverteilung getestet. Keines der Elemente wies dabei eine Normalverteilung auf. Einige Elemente waren standorttypbezogen log - normalverteilt. Insgesamt folgt aber die Mehrzahl der Daten keiner Normalverteilung.

Nach Schönwiese (2006) kann bei starker Abweichung der Stichprobe von der Normalverteilung der Vertrauensbereich (VB) vom Median als parameterfreies Maß bestimmt werden. Dieser gibt in Abhängigkeit von der Stichprobengröße und dem Signifikanzniveau (S_i) den unteren und oberen Rangplatz des Vertrauensbereiches des Medians an (Schönwiese 2006, S.141).

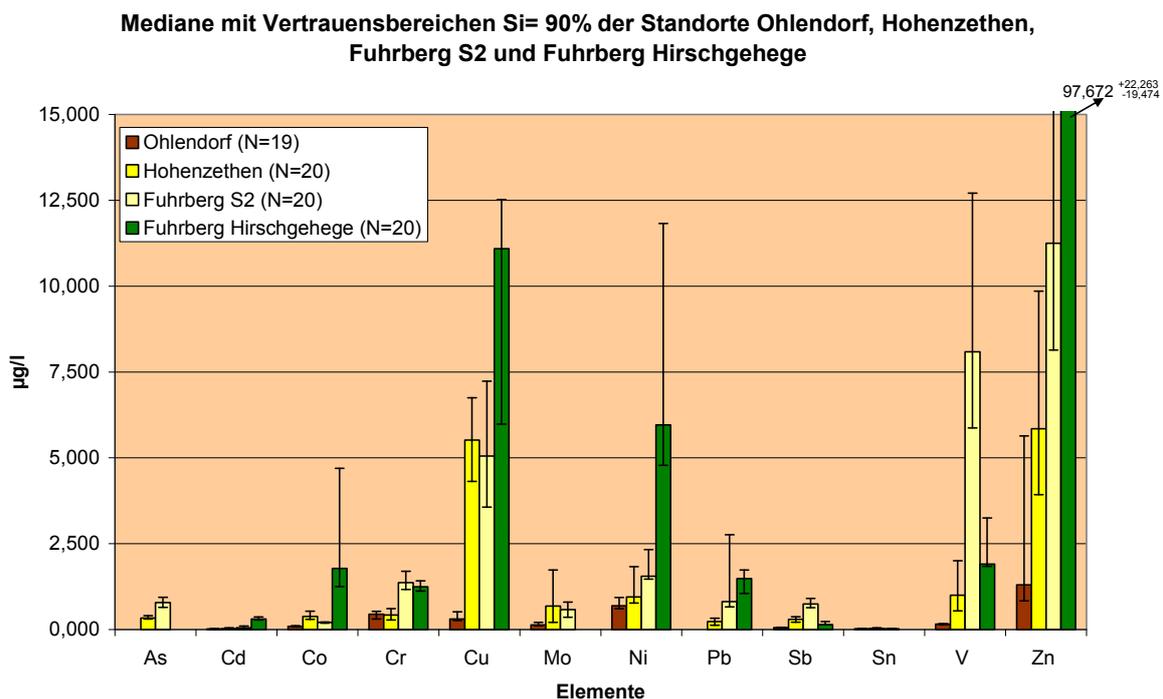


Abbildung 7.9: Mediane und Vertrauensbereiche ($S_i=90\%$) der Mediane der Spurenelementkonzentrationen der Standorte Ohlendorf, Hohenzethen, Fuhrberg S2 und Fuhrberg Hirschgehege

Für $S_i=90\%$ ergibt sich für die intensiv untersuchten Standorte Hohenzethen, Fuhrberg S2, Fuhrberg Hirschgehege und Ohlendorf folgendes Bild (Vgl. Abb. 7.9). Diese Standorte weisen alle Stichprobengrößen von $N=\pm 20$ auf. Aufgrund der tendenziell logarithmischen Verteilung der Daten sind die Vertrauensbereiche asymmetrisch, d.h. der VB ist nach oben hin

meist weiter als nach unten. Außerdem zeigt sich, dass die Vertrauensbereiche des Lössstandorts Ohlendorf, absolut und relativ gesehen, (vgl. Tab. 7.2) meist enger sind als die der sandigen Standorte Hohenzethen, Fuhrberg S2 und Fuhrberg Hirschgehege. Besonders deutlich wird dies am Beispiel von Ni. Hier ist bei ähnlichen Medianen von Ohlendorf und Hohenzethen, der Vertrauensbereich bei Ohlendorf gerade nach oben hin deutlich enger (vgl. auch Tab. 7.1 und 7.2).

Tabelle 7.1 Kenndaten zum Vertrauensbereich ($S_i=90\%$) der Mediane der Standorte Fuhrberg Hirschgehege und Fuhrberg S2

Standort	Element	N	VB _u	Median	VB _o	%Me-	%Me+	P _u	P _o
Fuhrberg Hirschgehege (Nr.104)	As	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	B	20	14,0	15,9	16,1	12%	2%	32	73
	Ba	20	50	58	66	14%	14%	32	73
	Cd	20	0,28	0,31	0,37	10%	18%	32	73
	Co	20	1,3	1,8	4,7	30%	164%	32	73
	Cr	20	1,1	1,2	1,4	10%	14%	32	73
	Cu	20	5,98	11,1	12,5	46%	13%	32	73
	F	20	183	201	250	9%	25%	32	73
	Mo	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Ni	20	4,8	6,0	11,8	20%	98%	32	73
	Pb	20	1,1	1,5	1,7	29%	17%	32	73
	Sb	20	0,14	0,15	0,23	4%	59%	32	73
	Sn	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	V	20	1,8	1,9	3,3	3%	71%	32	73
Zn	20	78	98	120	20%	23%	32	73	
Ohlendorf (Nr. 115)	As	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	B	20	7,6	10,1	10,1	25%	0%	32	73
	Ba	20	37	41	52	11%	26%	32	73
	Cd	19	0,01	0,02	0,03	29%	99%	32	74
	Co	19	0,08	0,09	0,11	13%	18%	32	74
	Cr	19	0,31	0,45	0,53	32%	17%	32	74
	Cu	19	0,27	0,31	0,52	14%	66%	32	74
	F	19	115	138	228	16%	65%	32	74
	Mo	19	0,11	0,13	0,21	15%	60%	32	74
	Ni	19	0,61	0,69	0,93	12%	35%	32	74
	Pb	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Sb	19	0,05	0,06	0,07	6%	19%	32	74
	Sn	19	0,02	0,02	0,03	7%	17%	32	74
	V	19	0,14	0,16	0,17	12%	9%	32	74
Zn	19	0,84	1,30	5,64	35%	334%	32	74	

Tabelle 7.2: Kenndaten zum Vertrauensbereich (Si=90%) der Mediane der Standorte Fuhrberg Hirschgehege und Fuhrberg S2

Standort	Element	N	VB _u	Median	VB _o	%Me-	%Me+	P _u	P _o
Fuhrberg S2 (Nr.151)	As	20	0,65	0,79	0,94	18%	20%	32	73
	B	20	31	43	49	27%	14%	32	73
	Ba	20	2,65	3,47	10,7	23%	209%	32	73
	Cd	20	0,03	0,05	0,10	49%	107%	32	73
	Co	20	0,19	0,21	0,22	10%	6%	32	73
	Cr	20	1,17	1,37	1,70	14%	24%	32	73
	Cu	20	3,57	5,1	7,2	29%	43%	32	73
	F	20	91	116	378	22%	226%	32	73
	Mo	20	0,36	0,58	0,80	38%	38%	32	73
	Ni	20	1,47	1,55	2,33	5%	51%	32	73
	Pb	20	0,66	0,82	2,76	19%	239%	32	73
	Sb	20	0,64	0,75	0,91	14%	22%	32	73
	Sn	20	0,02	0,02	0,03	12%	18%	32	73
	V	20	5,9	8,1	12,7	27%	57%	32	73
Zn	20	8	11	25	28%	118%	32	73	
Hohenzethen (Nr. 152)	As	20	0,31	0,34	0,41	9%	20%	32	73
	B	20	33	39	49	16%	25%	32	73
	Ba	20	29	46	68	37%	48%	32	73
	Cd	20	0,03	0,03	0,05	12%	79%	32	73
	Co	20	0,29	0,36	0,53	24%	38%	32	73
	Cr	20	0,28	0,43	0,61	34%	44%	32	73
	Cu	20	4,3	5,5	6,8	22%	22%	32	73
	F	19	10,4	21	41	50%	96%	32	74
	Mo	20	0,21	0,69	1,7	70%	152%	32	73
	Ni	20	0,77	0,95	1,8	19%	93%	32	73
	Pb	20	0,13	0,23	0,33	46%	43%	32	73
	Sb	20	0,22	0,30	0,37	27%	26%	32	73
	Sn	20	0,02	0,03	0,05	30%	50%	32	73
	V	20	0,55	1,00	2,01	45%	101%	32	73
Zn	20	3,9	5,9	9,9	33%	68%	32	73	

VB_u Unterer Vertrauensbereich vom Median in µg/l

Median Median in µg/l

VB_o Obere Vertrauensbereich vom Median in µg/l

%Me- prozentuale Unsicherheit vom Median nach unten

%Me+ prozentuale Unsicherheit vom Median nach oben

P_u unteres Perzentil des Vertrauensbereichs vom Median

P_o oberes Perzentil des Vertrauensbereichs vom Median

Geht man nun von $N \approx 10$, wie bei der Beprobung der Konzentrationen im Sickerwasser am Standort angestrebt aus, wird der Vertrauensbereich breiter und befindet sich für $S_i=90\%$ zwischen dem 25. und dem 85. Perzentil, für $S_i=95\%$ befindet sich der Vertrauensbereich des Medians zwischen dem 21. und dem 89. Perzentil. Nimmt man hingegen $S_i=80\%$ an befindet sich der Vertrauensbereich auf den Bereich zwischen dem 31. und dem 79. Perzentil (Vgl. Tab.7.3). Erhöht sich die Stichprobenanzahl verengt sich bei gleichem Signifikanzniveau der Vertrauensbereich. Die Perzentile des Vertrauensbereiches ergeben sich aus den nach Schönwiese (2006) berechneten Rangplätzen h_u und h_o , wobei

$$h_u = 0,5 (N - z_\alpha \sqrt{N-1});$$

$$h_o = N - h_u + 1$$

und

$$P_u = 100 * h_u / N$$

sowie

$$P_o = 100 * h_o / N$$

sind

Tabelle 7.3: Grenzperzentile des Vertrauensbereichs VB des Medians in Abhängigkeit von der Anzahl der Werte N und dem Signifikanzniveau S_i %

N	S_i %	P_u	P_o	S_i %	P_u	P_o	S_i %	P_u	P_o
9	80	30	81	90	24	87	95	19	92
10	80	31	79	90	25	85	95	21	89
19	80	36	70	90	32	74	95	28	77
20	80	36	69	90	32	73	95	29	76
50	80	41	61	90	38	64	95	36	66
60	80	42	60	90	39	62	95	37	64
70	80	42	59	90	40	61	95	38	63
110	80	44	57	90	42	59	95	41	60
140	80	45	56	90	43	58	95	42	59

Die absolute Breite des Vertrauensbereichs hängt aber nicht nur von der Anzahl der Werte sondern auch von der räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen ab. Mediane von Elementkonzentrationen, die eine große räumliche Variabilität (IQA/Me) haben, sind so durchschnittlich ungenauer abzuleiten. Vergleicht man zum Beispiel die Kenndaten der Mediane von B und Ba in SW- oGW von ackerbaulich genutzten Lössen (Vgl. Tab.7.4 und Abb. 7.11), so ist der Vertrauensbereich als Perzentil ausgedrückt aufgrund des gleichen

Stichprobenumfangs zwar gleichgroß (zwischen dem 39. und dem 62. Perzentil), als prozentuale Abweichung vom Median ausgedrückt, welches den reellen Vertrauensbereich widerspiegelt, unterscheiden sich die Vertrauensbereiche erheblich. So ist der Vertrauensbereich von B aufgrund seiner erheblich größeren räumlichen Variabilität auch entsprechend weiter als der von Ba.

Tabelle 7.4: Kenndaten zum Median und dessen Vertrauensbereich der Konzentrationen von B und Ba in Sickerwässern/oGW von ackerbaulich genutzten Lössen.

Standorttyp (N=58)
Löss unter Acker

Element	IQA/Me (%)	Median (µg/l)	VB _u (µg/l)	VB _o (µg/l)	Abstand VB _u - Median	Abstand Median - VB _o	Me- (%)	Me+ (%)	Pu	Po
B	525%	45,46	37,20	169,20	8,253	123,75	18%	272%	39	62
Ba	64%	43,14	37,34	48,95	5,801	5,81	13%	13%	39	62

Nachfolgend sind die Mediane der Spurenelementkonzentrationen und deren Vertrauensbereiche nach Standorttypen gruppiert abgebildet. Für die Kenndaten zur räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen und der Vertrauensbereiche sei auf den Anhang 4 verwiesen.

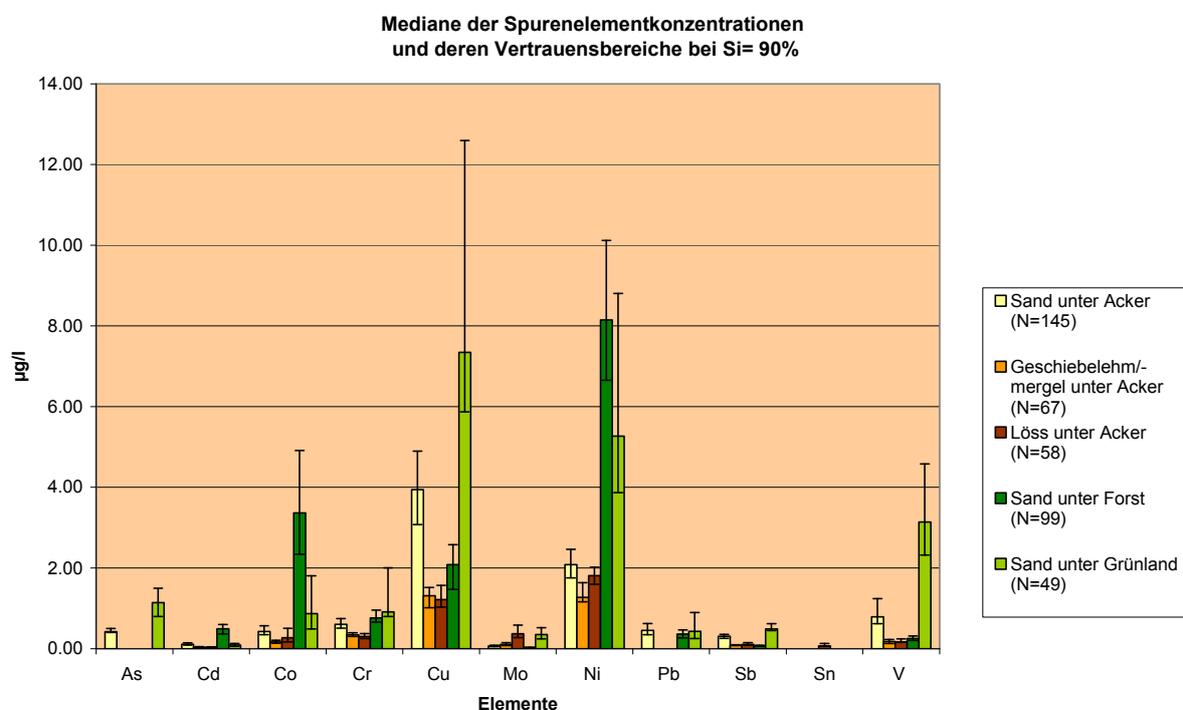


Abbildung 7.10: Mediane und Vertrauensbereiche (Si=90%) der Spurenelementkonzentrationen der verschiedenen Standorttypen

Mediane der Spurenelementkonzentrationen
und deren Vertrauensbereiche bei Si=90%

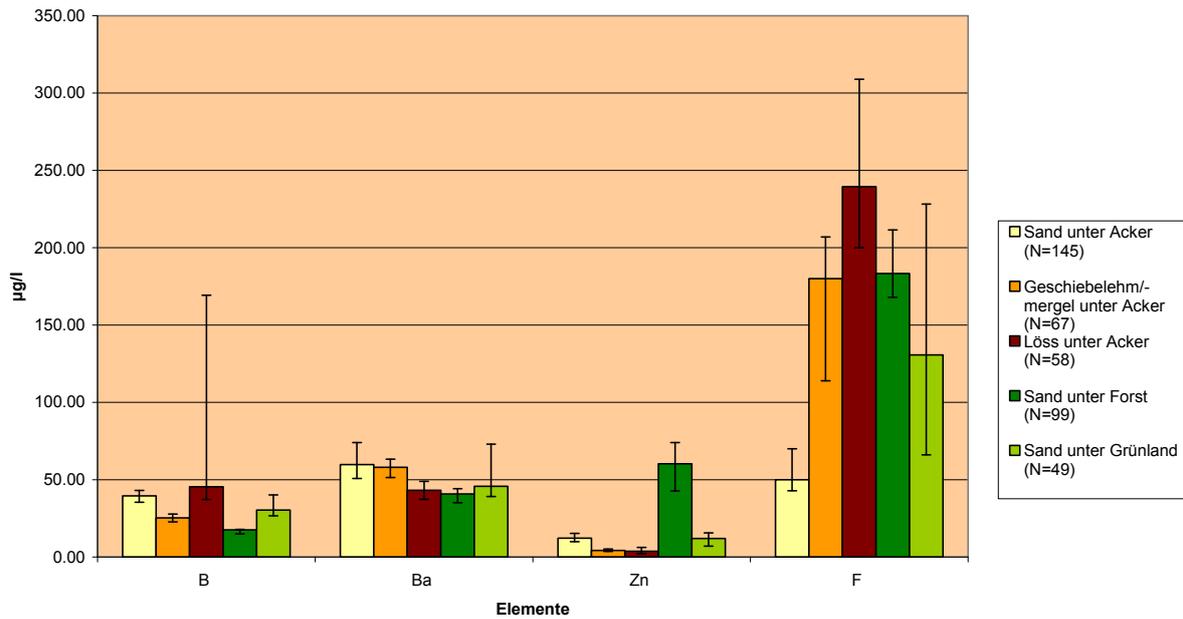


Abbildung 7.11: Mediane und Vertrauensbereiche (Si=90%) der Mediane der Konzentrationen von B, Ba, Zn und F der verschiedenen Standortstypen

7.4 Abschätzung der erforderlichen Probenanzahl

Obwohl mit dem VB für den Median ein Maß zur Abschätzung der Aussagegenauigkeit des Medians vorliegt, kann damit nicht geschätzt werden welche Stichprobengröße notwendig ist um eine vorgegebene Genauigkeit zu erreichen. Dafür wird der Variationskoeffizient (VK) benötigt. Dieser ist verteilungsabhängig und sollte nur für statistische Aussagen von Daten herangezogen werden, die normalverteilt sind. In seiner Tendenz liefert der VK bezüglich der räumlichen Variabilität vergleichbare Ergebnisse wie der relative IQA (vgl. Abb.7.12), so dass aus dieser Beobachtung geschlossen werden kann, dass die Lagemaße Mittelwert und Standardabweichung sich von der Tendenz her wie die verteilungsfreien Lagemaße Median und IQA verhalten. (Der Median und der Mittelwert korrelieren mit $r=0,92$ vergleichsweise stark miteinander). Aus diesen Überlegungen heraus betrachtet, kann mit entsprechender Rücksichtnahme auf die vorhandene Verteilung, die erforderliche Probenanzahl auf Basis des zentralen Grenzwertsatzes berechnet werden. Die Konfidenzintervalle (d) für den Mittelwert berechnen sich aus

$$d = \pm t \cdot s / \sqrt{N}$$

wobei t die Student-Zahl, s die Standardabweichung und N die Probenanzahl darstellen. Anstelle der Standardabweichung kann auch der VK in % und d in % des Mittelwertes (d_{rel}) in die Formel eingesetzt werden. Löst man dann nach N auf ergibt sich:

Tabelle 7.5: Mittlerer erforderlicher Stichprobenumfang am Standort in Abhängigkeit vom Konfidenzintervall $\pm d$ (% vom Mittelwert) bei vorgegebener Wahrscheinlichkeit p .

Wahrscheinlichkeit	Konfidenzintervall vom Mittelwert in %	Erforderlicher Stichprobenumfang pro Standort														
		As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	F	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
Sand unter Acker																
75	10	17	3	14	39	27	11	14	22	40	18	18	10	11	23	37
90	10	65	12	55	150	103	43	54	84	155	68	70	37	41	90	143
95	10	114	21	96	262	181	75	95	147	270	119	122	65	71	157	250
75	25	3	1	2	6	4	2	2	3	6	3	3	1	2	4	6
90	25	10	2	8	22	15	6	8	12	23	10	10	5	6	13	21
95	25	16	3	14	37	26	11	14	21	38	17	17	9	10	22	36
Geschiebemergel/-lehm unter Acker																
75	10	1	3	4	37	29	27	22	12	20	16	32	15	17	30	36
90	10	4	12	16	142	110	102	83	45	76	60	123	56	64	115	138
95	10	8	21	28	248	192	178	144	78	132	105	215	98	111	201	241
75	25	1	1	1	6	4	4	3	2	3	2	5	2	3	5	5
90	25	1	2	2	21	16	15	12	7	11	9	18	8	9	17	20
95	25	1	3	4	35	27	25	21	11	19	15	31	14	16	29	34
Löss unter Acker																
75	10	4	3	6	20	31	32	10	3	19	12	22	5	9	13	41
90	10	16	12	21	77	119	122	39	11	72	45	83	18	34	50	157
95	10	27	22	37	134	208	214	68	20	125	79	144	32	59	88	273
75	25	1	1	1	3	5	5	2	1	3	2	3	1	1	2	6
90	25	2	2	3	11	18	18	6	2	11	7	12	3	5	7	23
95	25	4	3	5	19	30	30	10	3	18	11	21	5	8	13	39
Sand unter Forst																
75	10	7	4	7	20	47	16	33	14	39	35	44	10	5	33	30
90	10	27	14	26	76	178	60	127	52	148	135	168	39	21	126	114
95	10	46	24	46	133	311	105	222	90	259	235	294	68	37	220	199
75	25	1	1	1	3	7	2	5	2	6	5	7	2	1	5	5
90	25	4	2	4	11	26	9	19	8	22	20	25	6	3	19	17
95	25	7	3	7	19	44	15	32	13	37	33	42	10	5	31	28
Sand unter Grünland																
75	10	29	3	13	25	24	12	42	22	40	18	98	16	1	32	30
90	10	110	10	50	95	92	47	161	85	151	70	375	62	5	123	116
95	10	192	18	87	166	160	82	280	149	264	123	654	108	9	214	202
75	25	4	1	2	4	4	2	6	3	6	3	15	2	1	5	5
90	25	16	2	7	14	14	7	24	13	22	10	55	9	1	18	17
95	25	27	3	12	24	23	12	40	21	38	17	93	15	1	31	29

von der Streuung der Werte als von der Stichprobenanzahl abhängt, da für die unterschiedlichen Elemente eines Standorttyps mit gleicher Stichprobengrößen teilweise sehr unterschiedliche Vertrauensbereiche des Medians auftreten (Vgl. Anhang 4). Aus der aufgrund der starken Abweichung der Konzentrationen von der Normalverteilung parameterfrei bestimmten räumlichen Variabilität lässt sich aber keine für einen gegebenen Vertrauensbereich notwendige Probenzahl abschätzen. Dazu wird der Variationskoeffizient benötigt. Die näherungsweisen Berechnungen zeigen, dass mit dem veranschlagten Stichprobenumfang

von 10-20 Proben ein Mittelwert mit einem Konfidenzintervall von $\pm 25\%$ und einem Signifikanzniveau von 90% bestimmt werden kann. Mit den Untersuchungen zum Vertrauensbereich des Medians lässt sich aber die Aussagekraft der hier bestimmten Mediane darstellen. Der Vertrauensbereich der Median liegt im Mittel für das Signifikanzniveau von 90% bei $\pm 21\%$ vom Median, wobei je nach Element und Standorttyp sehr unterschiedlich große Vertrauensbereiche vorkommen können und der Vertrauensbereich nach oben hin meist weiter ist als nach unten hin.

8 Zeitliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen

Die zeitliche Variabilität von Spurenelementgehalten im Boden ist gering. Über die zeitliche Variabilität von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser weiß man dagegen bisher nur wenig. Von den zeitlichen Konzentrationsunterschieden der Hauptanionen und -kationen im Sickerwasser ist bekannt, dass sie erheblich sein können. Die hohe zeitliche Variabilität führt dazu, dass bei Untersuchungen der Hauptanionen und -kationen der zeitliche Aspekt immer berücksichtigt werden muss und die Flächen in längeren geschlossenen Zeitreihen beprobt werden müssen, um ein adäquates Bild zu erhalten (LAWA, 2003). Zur Ableitung der Hintergrundwerte von Spurenelementen im Sickerwasser ist ebendiese Kenntnis über die zeitliche Variabilität der Konzentrationen wichtig, um die Probenahmestrategie festzulegen. Es gilt also die Frage zu beantworten, ob eine einmalige Beprobung eines Standortes ausreicht, um statistisch belastbare Aussagen über die Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im Sickerwasser an diesem Standort machen zu können oder ob durch die zeitliche Variabilität die Konzentrationsunterschiede so signifikant sind, dass Wiederholungsbeprobungen in bestimmten Abständen erforderlich werden.

Um diese Frage zu klären wurden an den Standorten BGR-Fläche, Fuhrberg S2, Grönheimer Feld und in Hohenzethen Wiederholungsbeprobungen durchgeführt.

8.1 Zeitliche Variabilität am Standort BGR-Fläche

Auf der BGR Fläche wurden sechs Saugsonden fest installiert und in zwei aufeinanderfolgenden Jahren an 6 Terminen beprobt. Der Zeitraum schließt die winterliche Sickerwasserperiode mit ein, sodass ein wichtiger möglicher Faktor für die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentration im Sickerwasser berücksichtigt wurde. Die BGR-Fläche ist eine extensiv genutzte Rasenfläche. Es kann hier davon ausgegangen werden, dass durch die langjährig gleich bleibende extensive Nutzung der Fläche die bewirtschaftungsbedingten Einflüsse auf die Zusammensetzung des Sickerwassers minimal sind. In den folgenden Abbildungen sind die Konzentrationen der Spurenelemente Cd, Co, Cr, Cu, Mo und Ni im Laufe der Zeit aufgezeigt. Da die Saugsonde fest installiert waren, sind die Unterschiede in der Höhe der Konzentrationen nur auf die Änderung in der Zusammensetzung des Sickerwassers zurückzuführen. Durch räumliche Unterschiede verursachte Konzentrationsänderungen können so ausgeschlossen werden.

Wie man in den Abb. 8.1 und 8.2 erkennt, sind die zeitlichen Konzentrationsunterschiede der Elemente gering. Nur bei Ni gibt es zwei höhere Werte, deren Ursache aber wohl eher im Probenhandling zu finden ist. Insgesamt weißt dieser Standort eine sehr geringe zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen auf.

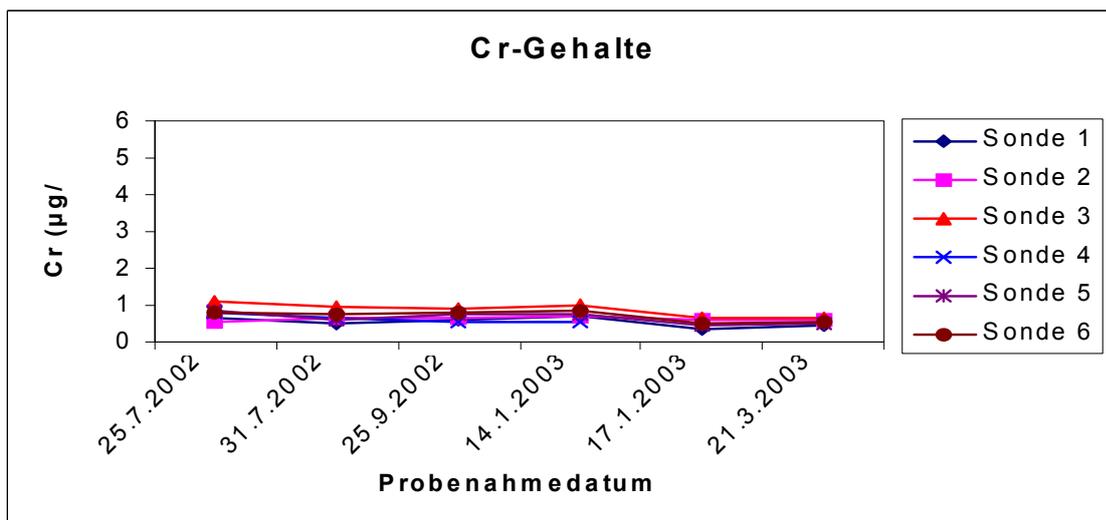
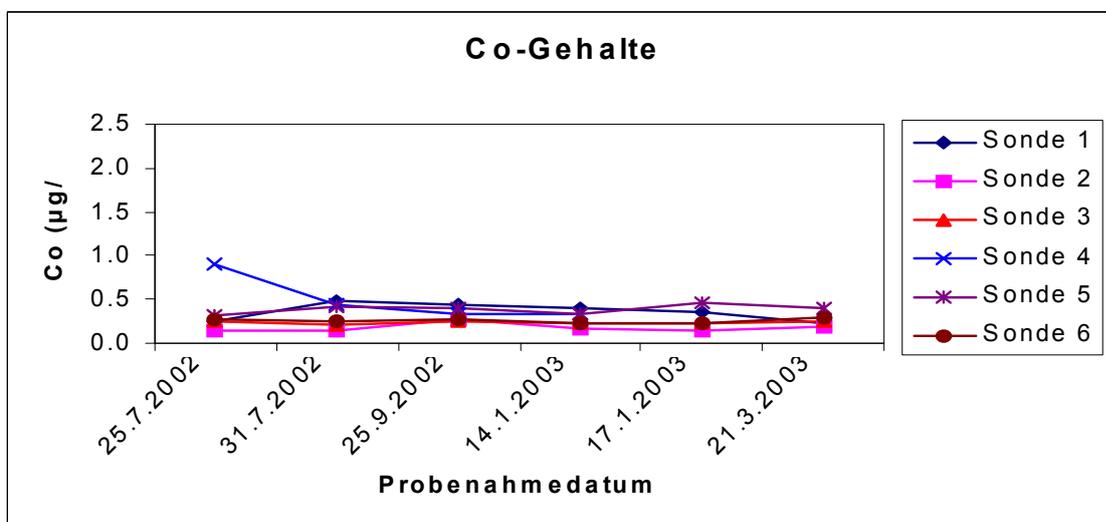
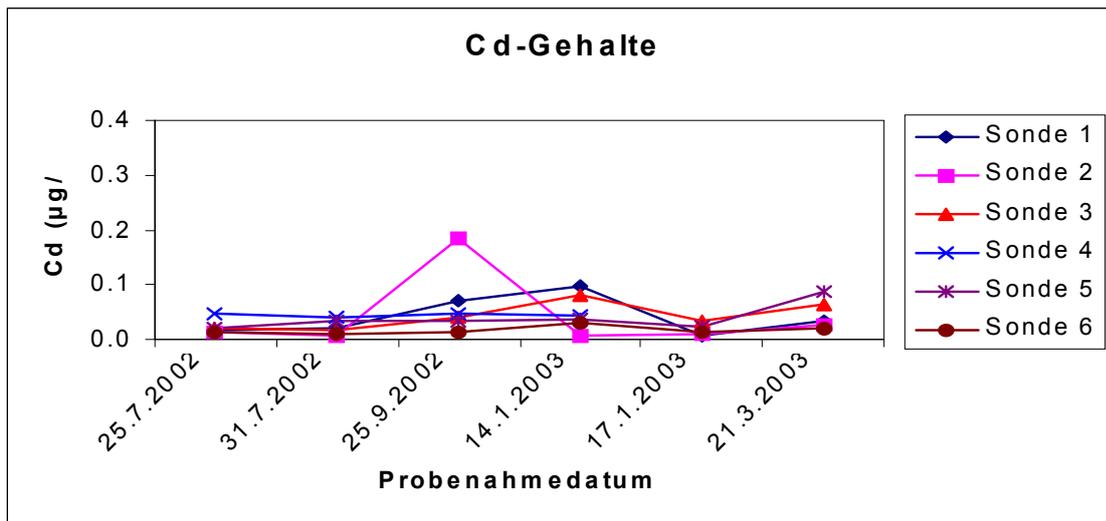


Abbildung 8.1: Konzentrationen von Cd, Co und Cr von den 6 Sonden der BGR-Fläche zu 6 verschiedenen Beprobungsterminen

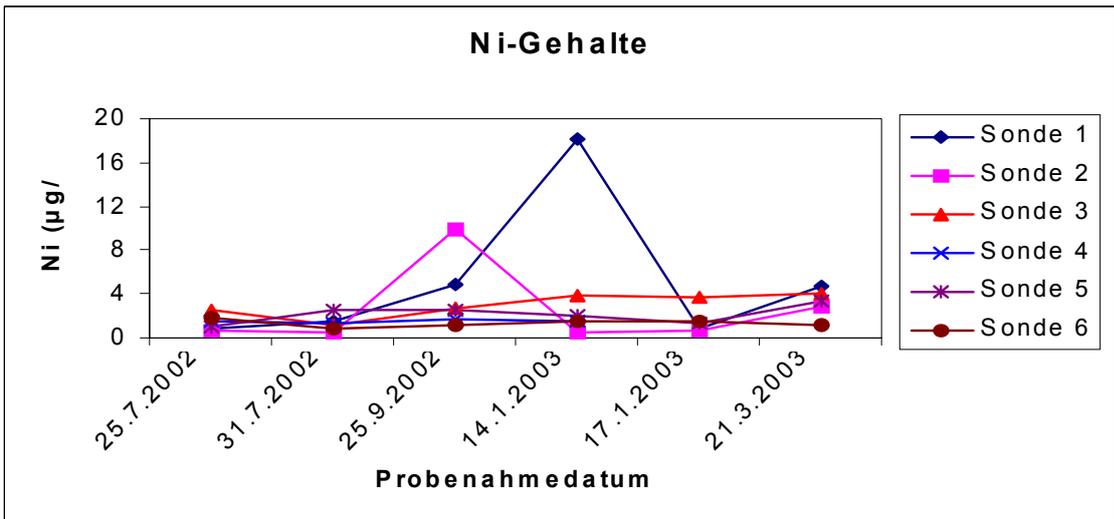
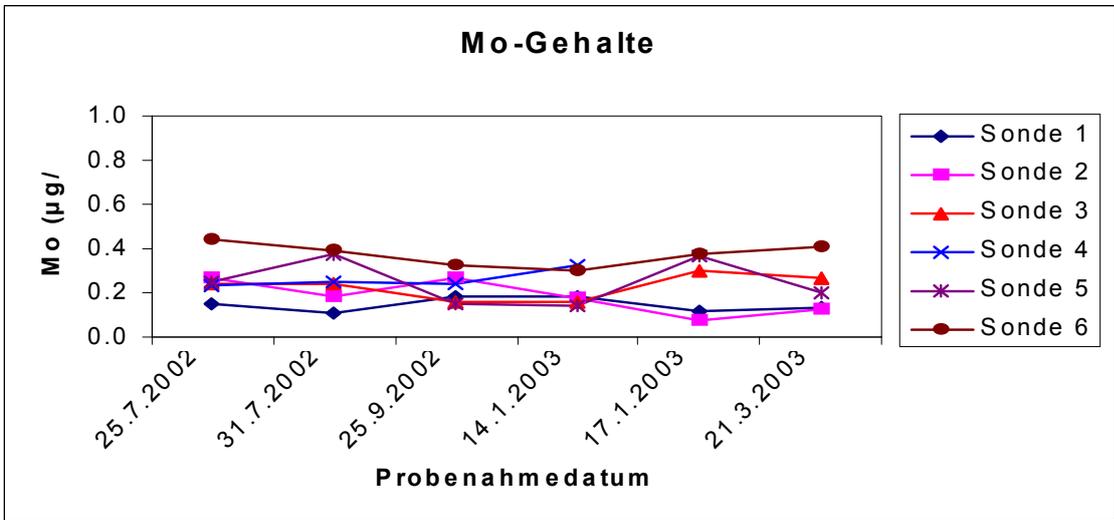
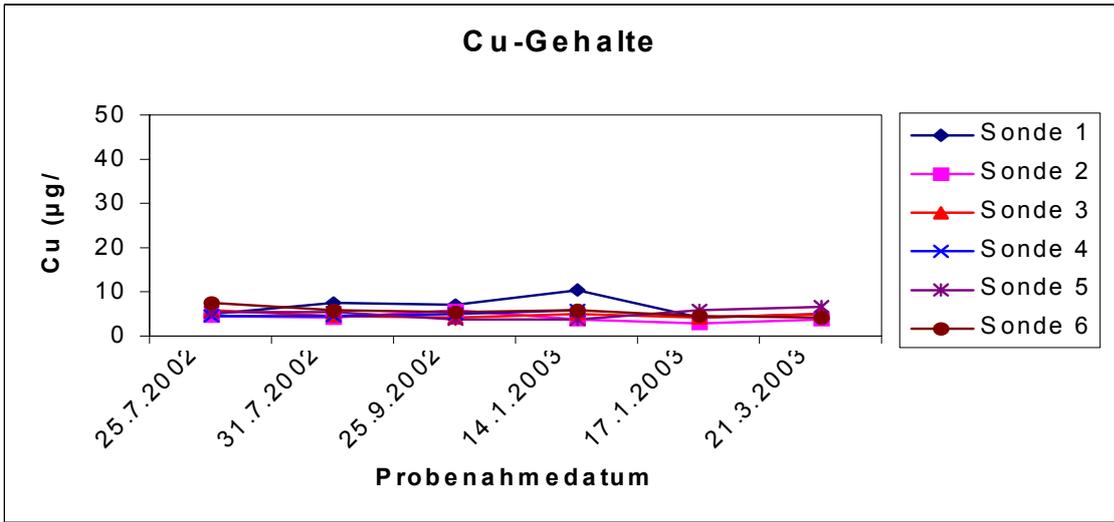


Abbildung 8.2: Konzentrationen von Cu, Mo und Ni von den 6 Sonden der BGR-Fläche zu 6 verschiedenen Beprobungsterminen

8.2 Zeitliche Variabilität am Standort Fuhrberg S2

Der Standort Fuhrberg S2 wurde bereits im September 2001 von Engel (2002) im Rahmen einer Diplomarbeit untersucht. Die Fläche wurde zu dem Zeitpunkt für den Anbau von Winterroggen genutzt. An 16 Punkten auf dieser Fläche wurde mit Hilfe des Pürckhauer-Bohrers und der Schlitzsondentechnik oberflächennahes Grundwasser entnommen und analysiert. Im Februar/März 2003 wurde diese Fläche erneut aufgesucht und dort mit der Saugsondentechnik Sickerwasser an 11 Punkten aus dem Übergangsbereich ungesättigt-gesättigt (8 Proben) bzw. aus dem oberflächennahen Grundwasser (22 Proben) entnommen. Zum Zeitpunkt der dritten Wiederholungsbeprobung Ende Januar 2008 war der Grundwasserstand bedingt durch die häufigen und starken Niederschläge des vorangegangenen Winters auf 0,40-0,50 m uGOK angestiegen. Dadurch befand sich der Übergang zwischen ungesättigter und gesättigter Zone teilweise in den Anreicherungshorizonten des Gley-Podsols.

An diesem Beispiel soll aufgezeigt werden, dass bedingt durch Fruchtfolgewechsel und klimatischen Änderungen schwankenden Stoffkonzentrationen des neu gebildeten Grundwassers entstehen können. Insbesondere veränderte Düngemittelgaben und/oder unterschiedlich hohe Niederschläge können einen merkbaren Einfluss auf die stoffliche Zusammensetzung der Sickerwässer haben.

Insbesondere die Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen der drei Beprobungstermine waren sehr unterschiedlich. Während z.B. in Sept. 2001 Nitratkonzentrationen um 100 mg/l gemessen wurden, lagen die Werte in März 2003 mit im Median 1,76 mg/l sehr niedrig (Abb. 8.3). Im Jan. 2008 waren die Werte verglichen mit denen vom März 2003 etwa 30-mal so hoch.

Zeitliche Variabilität der Konzentrationen von Hauptanionen und -kationen am Standort Fuhrberg S2 bezogen auf die Konzentrationen von März 2003 (\cong 100%)

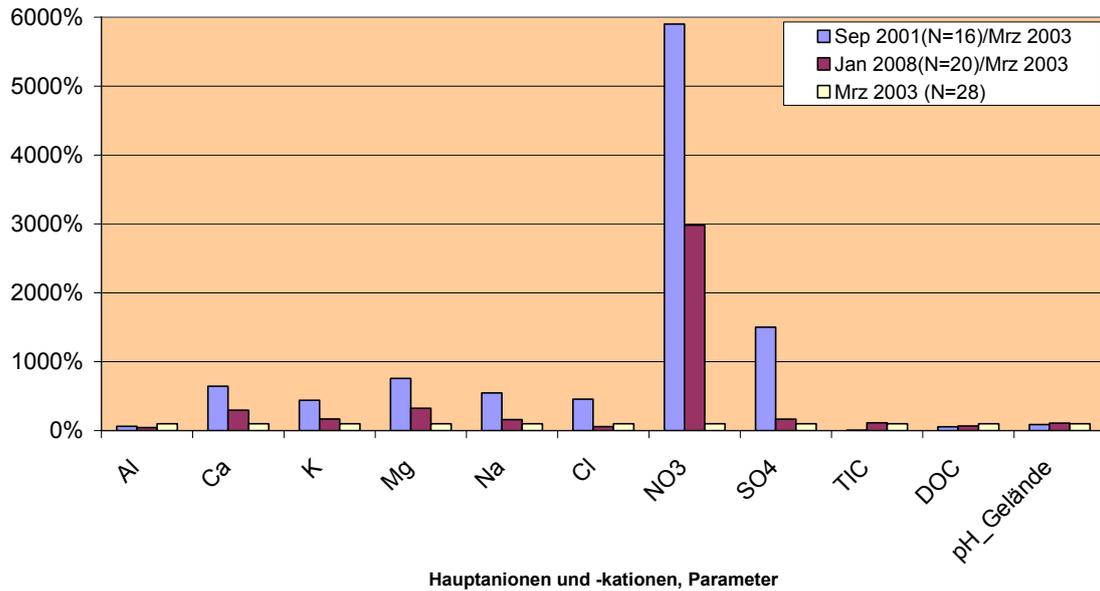


Abbildung 8.3: Zeitliche Variabilität Hauptanionen- und -kationenkonzentration am Standort Fuhrberg S2. Relative Darstellung der Hauptanionen und -kationen sowie dem pH-Wert im Vergleich zu den Werten von März 2003.

Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Fuhrberg S2 bezogen auf die Konzentrationen von März 2003 (\cong 100%)

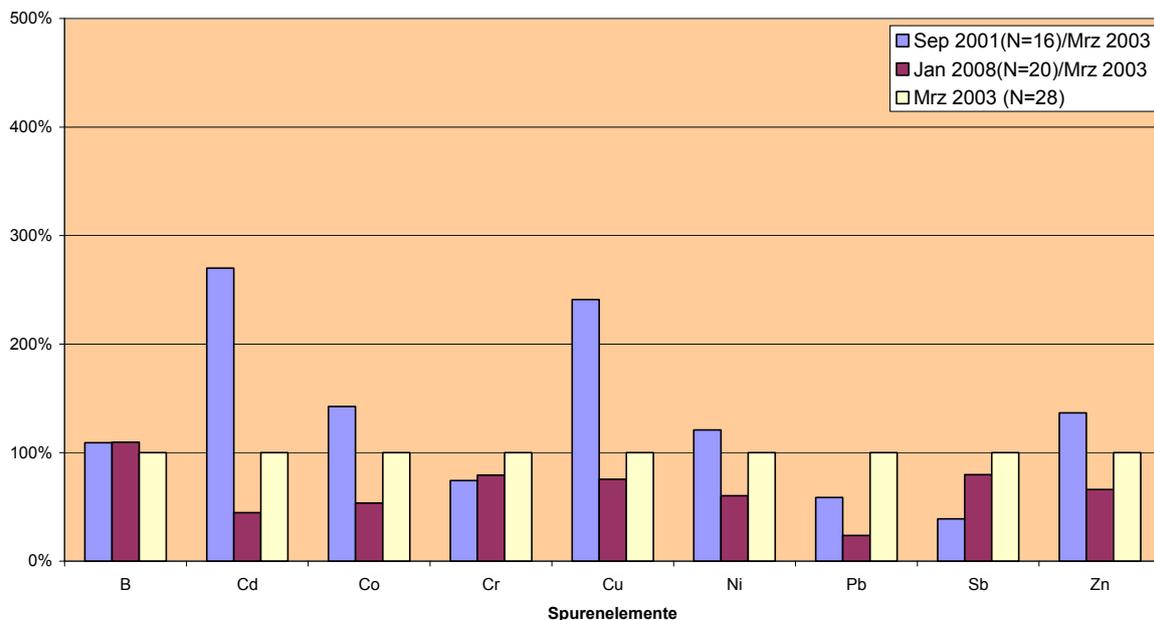


Abbildung 8.4: Zeitliche Variabilität am Standort Fuhrberg S2. Relative Darstellung der Spurenelementkonzentrationen im Vergleich zu den Werten von März 2003.

Während die Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen im September 2001 und Januar 2008 immer deutlich höher sind als im März 2003 (Faktor 2 bis 58 höher, nur Al und DOC bilden die Ausnahme), ist die Konzentrationen der Spurenelemente deutlich weniger variabel (Abb. 8.4). Vergleicht man die Spurenelementkonzentrationen der verschiedenen Termine, dann stellt sich heraus, dass Cr, Pb und Sb im September 2001 unterhalb und die restlichen Spurenelemente oberhalb von 100 % (\equiv Konzentration im März 2003) liegen. Die Co- und Ni-Gehalte sind September 2001 höher, wobei hier nur vier von insgesamt 16 Proben diesen Unterschied verursachen, während die restlichen Proben ähnliche Gehalte aufweisen. Dies spricht u. U. für eine Verunreinigung der Wasserprobe, durch den Einsatz des Pürckhauerbohrers beim Einbau der Sonde, sodass Ni und Co in diesem Fall mit Vorsicht zu betrachten sind. Die Unterschiede zwischen den Wasserproben dieser beiden Probennahmetermine (2001 und 2003) für Cd, Co, Cr, Cu und Zn liegen bei einem Faktor von 0,4 bis 2,7.

Die Konzentrationen von As, Mo und Sn lagen bei mindestens 2 von 3 Beprobungsterminen mehrheitlich unter der Bestimmungsgrenze, daher können sie hier nicht ausgewertet werden.

Die im Januar 2008 gefundenen Konzentrationen sind überwiegend niedriger als die der im März 2003 gefundenen. Die Unterschiede zwischen den Ergebnissen von März 2003 und Januar 2008 sind vergleichbar (Faktor 0,2 - 1,1) mit den Unterschieden zwischen den Ergebnissen September 2001 und März 2003 (Faktor 0,4 bis 2,7)

Die Konzentrationsunterschiede der Spurenelemente mit der Zeit sind also wesentlich geringer verglichen mit denen der Hauptanionen und -kationen, wie vorher gezeigt (Faktor 2-60). Die Konzentrationen im SW-oGW der Fläche Fuhrberg-S2 in September 2001 entsprachen in etwa den normalen Bedingungen (Duynisveld et al., 1993), während sich März 2003 durch sehr niedrige Konzentrationen auszeichnete. Der Vergleich belegt, dass bedingt durch Beprobungstermin, Vorfrucht, Düngung und Klima Unterschiede in den Spurenelementkonzentrationen auftreten können. Dass die zeitliche Variabilität der Spurenelemente deutlich geringer ist, entspricht aber auch der Erwartung. Da die Spurenelemente in starker Wechselwirkung (u.a. Sorption) mit der Matrix stehen, werden die Konzentrationen wesentlich von den Bodeneigenschaften in der Beprobungstiefe und die dort mobilisierbaren Spurenelemente bestimmt.

8.3 Zeitliche Variabilität am Standort Hohenzethen

Der ackerbaulich genutzte Sandstandort Hohenzethen wurde je einmal im Herbst 2002, Frühjahr 2003 und im März 2008 beprobt. Insgesamt ist die zeitliche Variabilität sowohl bei den Hauptanionen und -kationen als auch bei den Spurenelementen vergleichsweise gering ausgeprägt. Die größte zeitliche Variabilität zeigen bei den Hauptanionen und -kationen NO₃

und die Konzentrationen des DOC (Faktor 3 und 3,4) zwischen den Beprobungen von Oktober 2002 und März 2008. Insgesamt bewegen sich die zeitlichen Unterschiede der Konzentrationen zwischen den einzelnen Beprobungen zwischen Faktor 0,2 und 3,4. Der Vergleich der Beprobung von 2008 mit den anderen Beprobung ist allerdings unter Vorbehalt zu werten, da die Beprobung hier aus bewirtschaftungstechnischen Gründen auf einer benachbarten Fläche stattfinden musste.

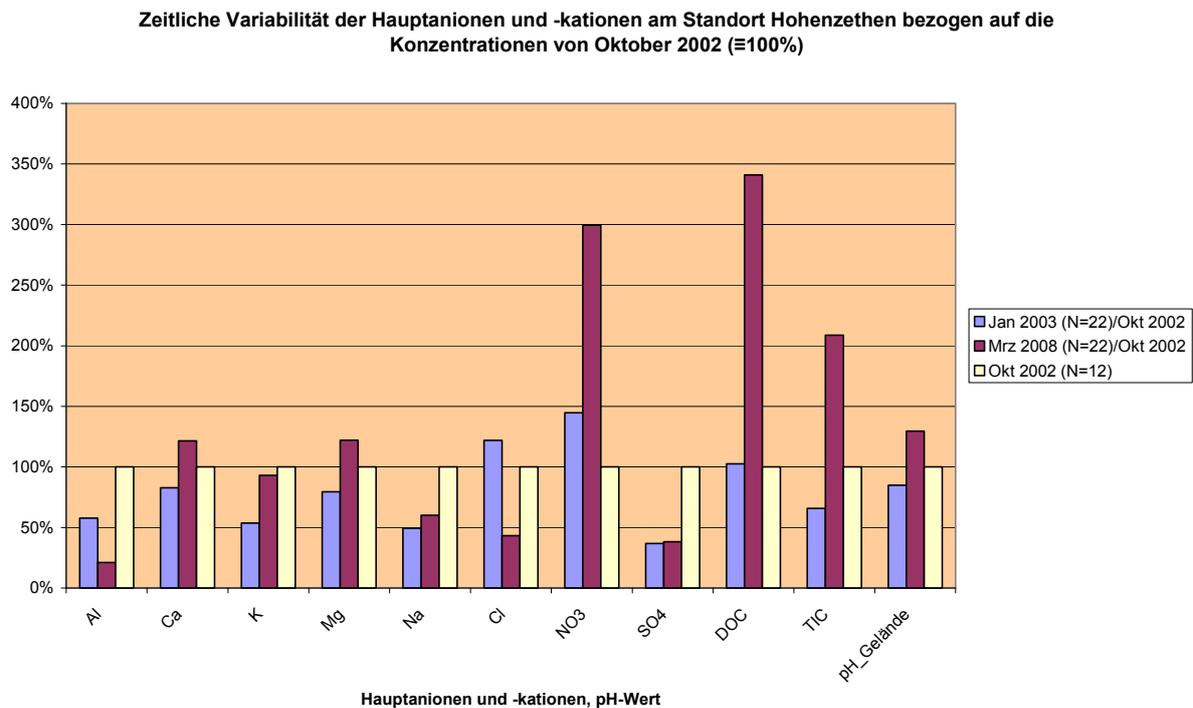


Abbildung 8.5 Zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen am Standort Hohenzethen in Bezug zu den Werten von 2002

Die zeitliche Variabilität ist bei den Spurenelementen erwartungsgemäß im Schnitt noch geringer als bei den Hauptanionen und -kationen, somit sind zeitliche Änderungen der Spurenelementkonzentrationen meist relativ gering. Eine Ausnahme bilden die Cu-Konzentrationen die im Jahr 2008 gemessen wurden. Diese sind 2,9-mal so hoch wie die im Jahr 2002 gemessenen Konzentrationen. Die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen bewegt sich zwischen Faktor 0,1 und 2,9 (Vgl. Abb. 8.6).

Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Hohenzethen bezogen auf die Konzentrationen von Oktober 2002 ($\approx 100\%$)

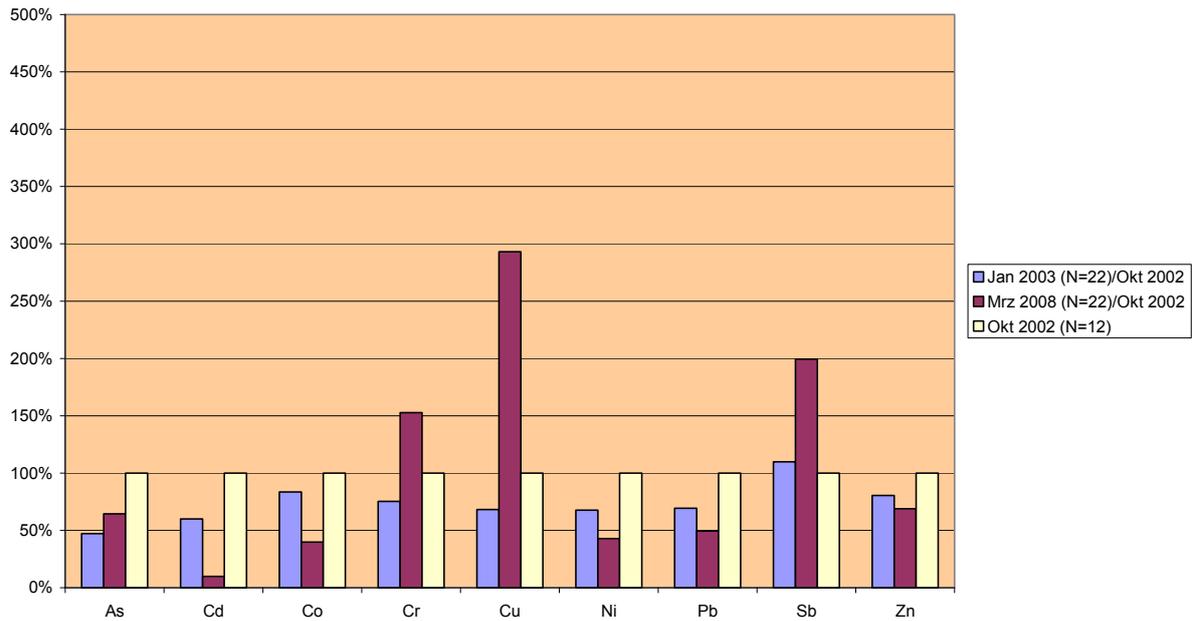


Abbildung 8.6: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Hohenzethen in Bezug zu den Werten von Oktober 2002

Multilevelbrunnen Hohenzethen

Zusätzlich zu der flächenhaften Beprobung wurde im Jahr 2002 auf den Standort Hohenzethen ein Multilevelbrunnen installiert. Für den Vergleich der zeitlichen Variabilität der Konzentration im Sickerwasser/oGW am Übergang zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone werden die in den obersten Beprobungstiefen gewonnenen Wässern gemessenen Konzentrationen betrachtet. Ein durch eine Änderung des Probenahmepunktes bedingter Einfluss auf die zeitliche Variabilität wird somit ausgeschlossen. Die Beprobungstiefe schwank natürlicherweise mit den Grundwasserständen. Dies kann, durch die damit verbundenen Änderungen im umgebenden Milieu mit ein Grund für eine mögliche zeitliche Variabilität von Konzentrationen sein. Die Beprobungstiefen stellen sich für die betrachteten Beprobungszeitpunkte wie folgt dar (Tab 8.1).

Tabelle 8.1. Oberste Grundwasserstände am Standort Hohenzethen

Beprobungstermin	Grundwasserstand uGOK = Beprobungstiefe (m)
22.03.2002	2,50
29.01.2003	2,75
10.05.2006	3,65
17.01.2007	4,15

Die zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen ist vergleichsweise gering. DOC ist mit einem höchsten Änderungsfaktor von 2,1 gegenüber den Werten von 2002 eines der variablen Ionen. Eine hohe zeitliche Variabilität zeigen außerdem die Konzentrationen von TIC (Faktor 0,2) und Cl (Faktor 0,3). Die anderen Parameter und Konzentrationen ändern sich trotz schwankender Grundwasserspiegel im Laufe der Zeit geringfügiger (Abb. 8.7).

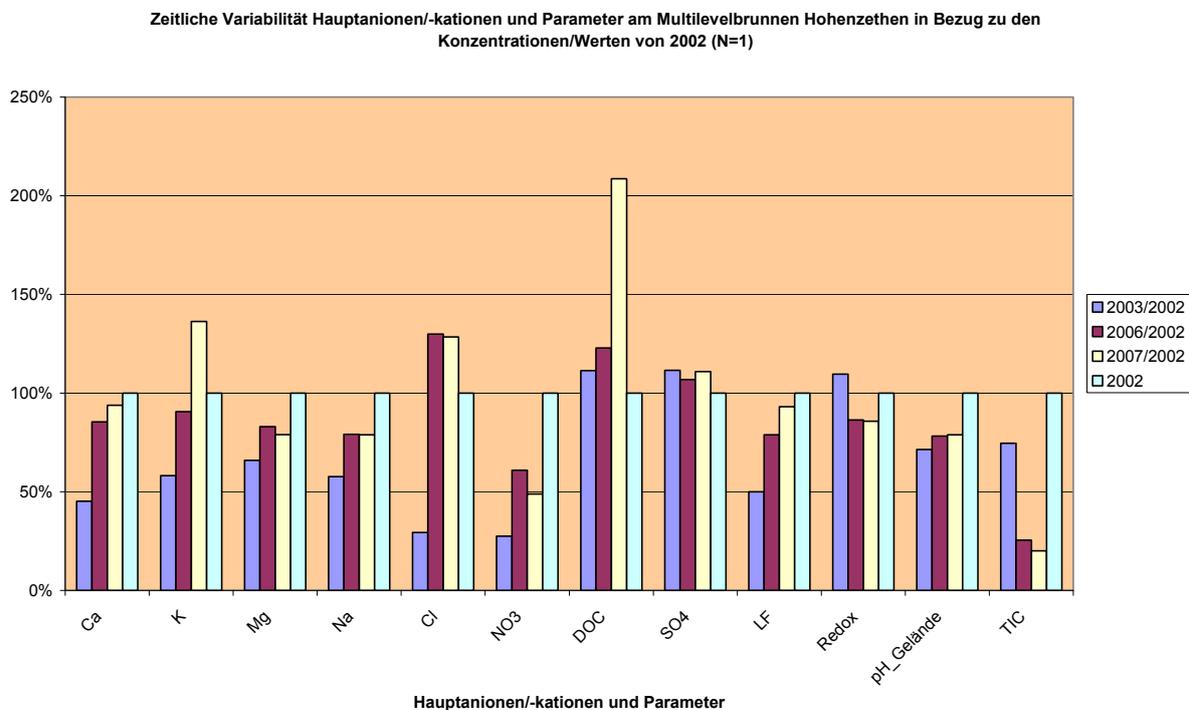


Abbildung 8.7: Zeitliche Variabilität der Hauptanionen/-kationen und Parameter am Multilevelbrunnen Hohenzethen.

Betrachtet man die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Multilevelbrunnen Hohenzethen so zeigt sich, dass die zeitliche Variabilität bis auf wenige Ausnahmen mit dem Faktor 0,4 - 2,0 nicht sonderlich hoch ausgeprägt ist. Es ist außerdem zu erkennen, dass die Spurenelementkonzentrationen scheinbar von der Höhe des Grundwasserstandes beeinflusst werden. So fallen vor allem die Werte aus der Reihe die in den 2007 genommen Proben gemessen wurden (Vgl. Abb. 8.8). Zu diesem Zeitpunkt war der Grundwasserstand mit 4,15 uGOK am tiefsten. Ob eine Milieuänderung bedingt durch einen Schicht- oder Horizontwechsel eine Ursache ist, muss ebenso geklärt werden wie die statistische Sicherheit dieses Phänomens, da sich die Angaben hier auf je eine Probe pro Jahr und Tiefe stützen.

Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Multilevelbrunnen Hohenzethen in Bezug zu den Konzentrationen von 2002 (N=1)

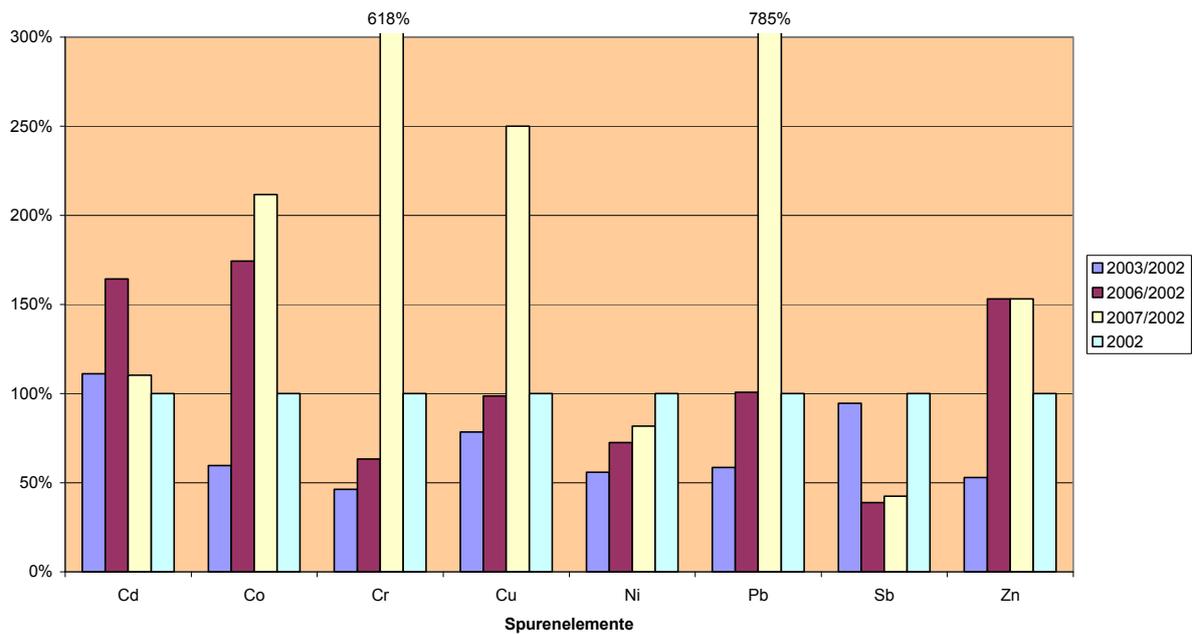


Abbildung 8.8: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Multilevelbrunnen Hohenzethen in Bezug zu den Werten von 2002

8.4 Zeitliche Variabilität am Standort Grönheimer Feld

Der Standort Grönheimer Feld wurde 2-mal innerhalb des Jahres 2002 beprobt. In dieser vergleichsweise kurzen Zeitspanne ist zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen sehr gering. Die höchsten Unterschiede zwischen den beiden Beprobungsterminen zeigen die HCO₃- und die DOC- Konzentrationen. Die zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen bewegt sich im Bereich von Faktor 0,4 bis 1,4.

Zeitliche Variabilität der Hauptanionen und -kationen am Grönheimer Feld in Bezug zu den Konzentrationen vom Mai 2002

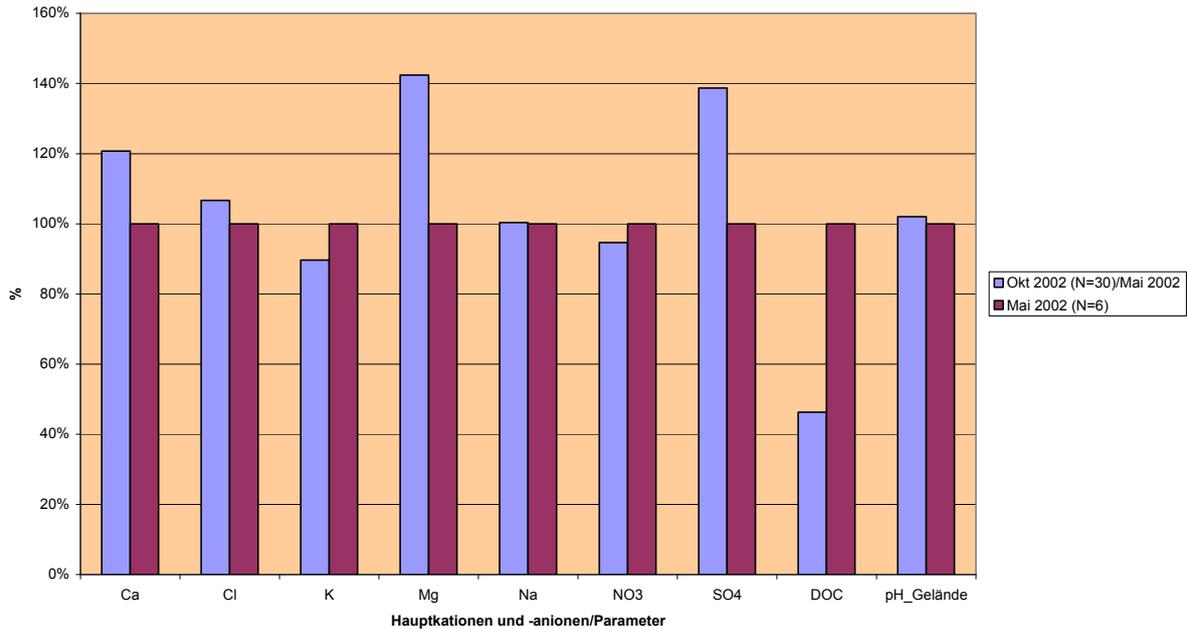


Abbildung 8.9: Zeitliche Variabilität der Hauptanionen und –kationen am Grönheimer Feld in Bezug zu den Konzentrationen von Mai 2002

Die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Standort Grönheimer Feld ist insgesamt betrachtet geringfügig niedriger als die der Hauptanionen und -kationen. Die im Oktober 2002 gemessenen Co, Ni und Pb sind etwa 1,5 -1,9 mal so hoch wie die im Mai 2002 gemessenen Konzentrationen dieser Elemente. Die anderen im Oktober 2002 gemessenen Spurenelementkonzentrationen sind niedriger als die der im Mai analysierten. Die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen bewegt sich an diesem Standort insgesamt zwischen Faktor 0,4 und 1,9.

Daraus lässt sich folgern, dass sich die Spurenelementkonzentrationen innerhalb einer vergleichsweise kürzeren Periode über wenige Monate nur geringfügig ändern.

Relative zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Grönheimer Feld bezogen auf die Konzentrationen von Mai 2002

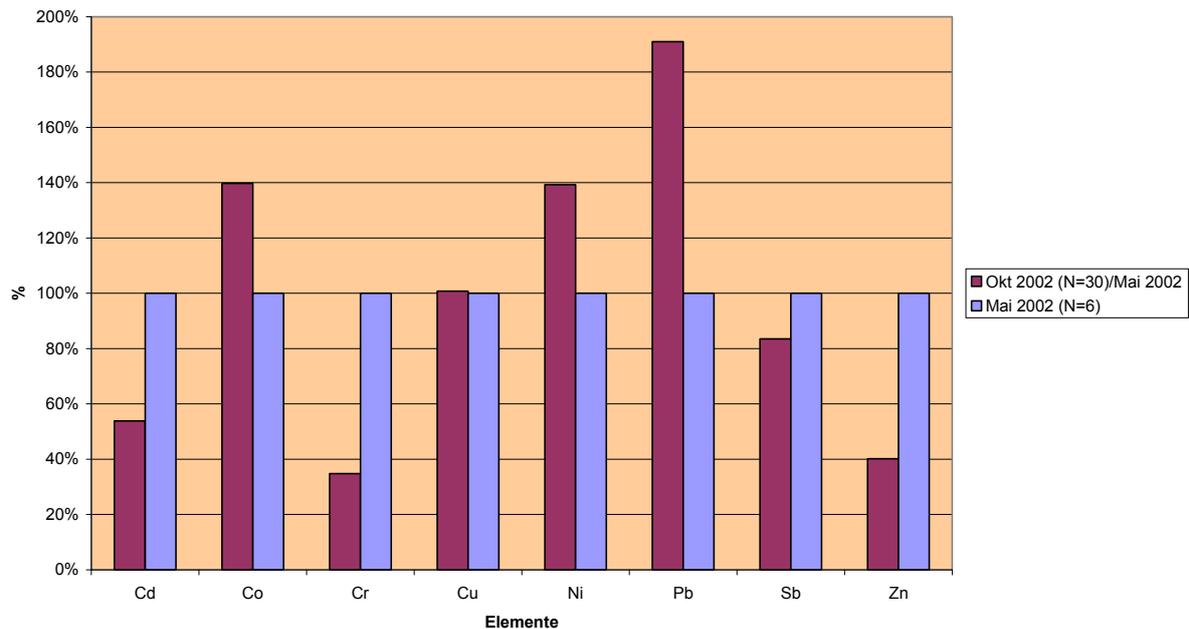


Abbildung 8.10: Zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen am Grönheimer Feld bezogen auf die Konzentrationen von Mai 2002

Fazit: Die Auswertung der zeitlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser der vier betrachteten Standorte zeigt, dass zeitliche Unterschiede (bis Faktor 3) in den Spurenelementkonzentrationen auftreten können. Für diese zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen kommen folgende Ursachen in Betracht:

- Der Beprobungstermin und damit verbundene unterschiedliche vorangegangene Witterungslagen wirken sich auf die Sickerwassermenge sowie den Grundwasserstand und somit auch auf die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser aus.
- Die Vorfrucht und die spezifischen Düngemittelgaben und Nährstoffaufnahmen haben einen Einfluss auf die stoffliche Zusammensetzung der Sickerwässer insbesondere auf den pH-Wert und werden somit auch die Spurenelementkonzentrationen beeinflussen.

Die Unterschiede sind aber deutlich geringer als die der Hauptanionen und -kationen, die wesentlich stärker durch Prozesse wie Sickerwasserbildung, Düngung, Mineralisation und Nährstoffaufnahme geprägt sind. Eine einmalige Beprobung einer Fläche auf Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW ist deshalb mit einer entsprechend erhöhten Unsicherheit der ermittelten Konzentrationen bedingt durch die zeitliche Variabilität behaftet.

9 Auswahl der Probenahmestandorte

Die Konzentrationen von anorganischen Spurenstoffen im Sickerwasser werden von der Bodenoberfläche bis zur Grundwasseroberfläche im Wesentlichen durch folgende Eigenschaften, Einträge und Prozesse beeinflusst:

- Einträge über die Atmosphäre
- bewirtschaftungsbedingte Einträge,
- Zusammensetzung und Verwitterung der Ausgangsgesteine und -substrate in der ungesättigten Zone.
- Biochemische Prozesse im Wurzelraum: Aufnahme von Nähr- und Schadstoffen und die dadurch bedingten Änderungen von pH-Werten und Konzentrationen,
- Redoxreaktionen, Ionenaustauschprozesse, Sorptionsprozesse sowie Lösungs- und Fällungsreaktionen in der ungesättigten Zone,
- Niederschlag und aktuelle Evapotranspiration,

Vorliegende Untersuchungen (z.B. Bielert, 1999, Franken et al., 1997, Duijnsveld et al., 2003) bestätigen diese Zusammenhänge ebenfalls. Bei der Auswahl der repräsentativen Standorte zur Bestimmung der Konzentration von Spurenelementen im Sickerwasser muss die mögliche Bandbreite dieser Einflussgrößen entsprechend berücksichtigt werden.

Die Beprobung wird in diesem Projekt vorrangig auf landwirtschaftlich genutzte Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) bzw. forstwirtschaftliche Flächen der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) der Länder durchgeführt. Sie weisen eine regionale Repräsentanz auf und die von diesen Flächen vorliegenden bodenkundlichen und bodenchemischen Daten ermöglichen eine gezielte Auswahl.

Folgende Grundlagen und Kriterien zur Auswahl von Standorten wurden zu Grunde gelegt:

1. Die Beprobungen konzentrieren sich vorerst auf flächenmäßig dominierende Gruppen der Bodenausgangsgesteine (BAG).
2. Die durch eine Verschneidung der BAG-Karte mit der Bodennutzung in Deutschland (CORINE-Landcover) ermittelte Verteilung der Bodennutzungen (Acker/Grünland/ Wald) soll bei der Auswahl berücksichtigt werden, so dass statistisch auswertbare Grundgesamtheiten aus BAG und Nutzung gebildet werden können.
3. Bedingt durch die Probennahmetechnik werden nur Standorte mit Lockersedimenten im Übergangsbereich der ungesättigten und gesättigten Zone beprobt.
4. Durch eine Beprobung von Sickerwassern in Gebieten mit unterschiedlich hohen mittleren langjährigen Sickerwasserraten soll der Einfluss der Sickerwassermenge auf die Hintergrundkonzentrationen berücksichtigt werden.

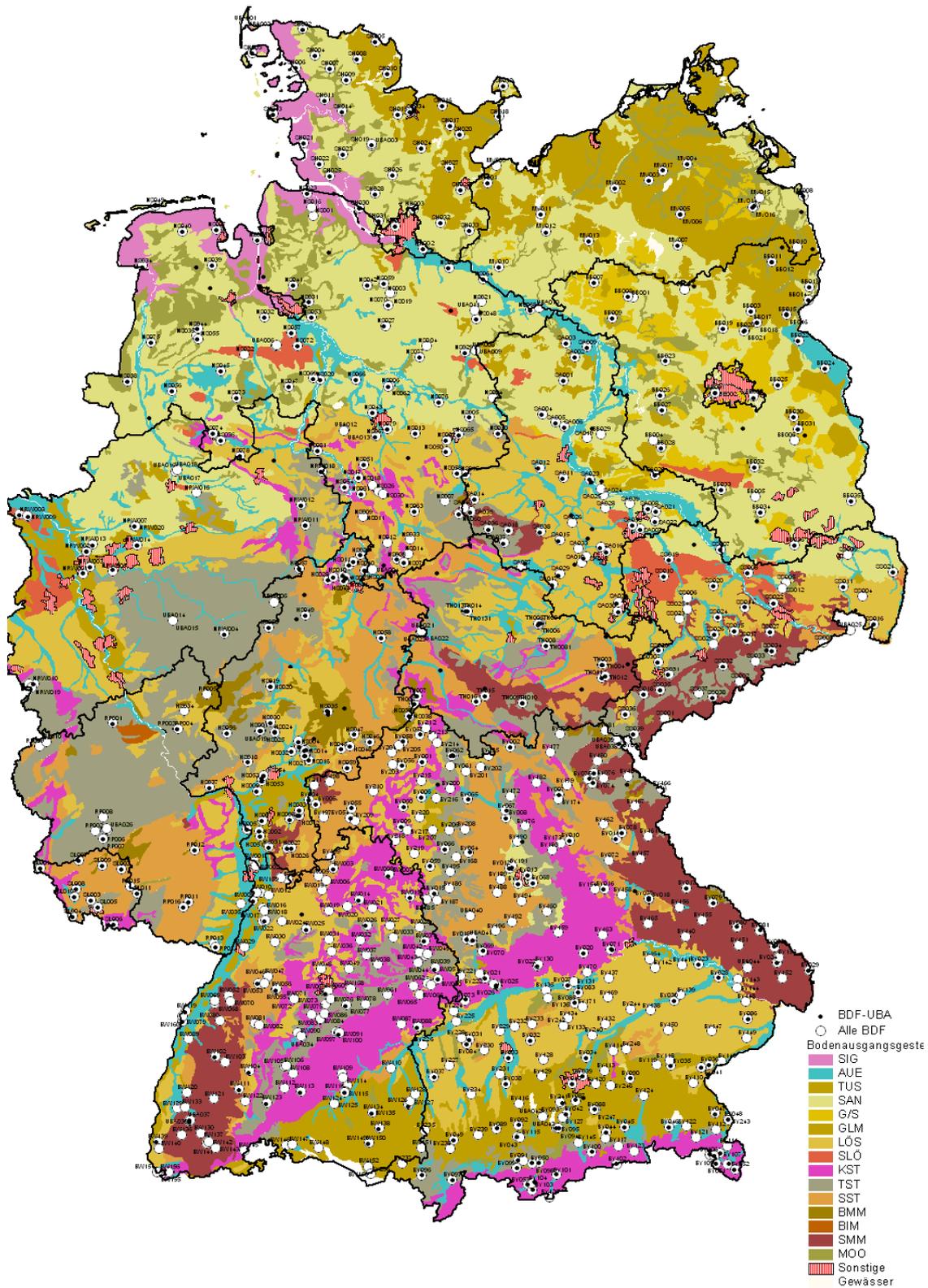


Abbildung 9.2: Karte der Gruppen der Bodenausgangsgesteine (BAG 1000) mit den BDF-Flächen in Deutschland. Ausgewählte Gruppen: Sande (SAN), Geschiebemergel und -lehme mit/ohne sandiger Deckschicht (G/S bzw. GLM) und die Löss (LÖS).

Die Karte der Gruppen Bodenausgangsgesteine (BAG 1000) zeigt in dem Bereich mit Lockergestein im Untergrund in Norddeutschland (Abb. 9.1) drei flächenmäßig dominierende Gruppen von Bodenausgangsgesteinen (Abb. 9.2):

- Sande und mächtige sandige Deckschichten
- Geschiebemergel und -lehme sowie Geschiebemergel und -lehme mit sandiger Deckschicht
- Löss

Der Schwerpunkt der Beprobung wird deshalb vorerst auf diesen 3 Bodenausgangsgesteinsgruppen in Norddeutschland gelegt.

Regionen und BAG-Gruppen in Norddeutschland, die vorerst nicht beprobt werden:

- Auensedimente, da eventuell Schadstoffeinträge durch Überschwemmung vorliegen könnten
- Marschen
- Moore
- Sandlöss
- Standorte mit großflächig siedlungsbedingt bzw. geogen erhöhten Stoffgehalten

Die Verschneidung der ausgewählten BAG-Einheiten mit CORINNE-Landcover 2000 zeigt die in Tabelle 9.1 aufgeführte Bodennutzungsverteilung.

Tabelle 9.1: Bodennutzungsverteilung der 3 ausgewählten Bodenausgangsgesteinsgruppen

Bodenausgangsgestein	Fläche [km ²]	Acker	Grün- land Anteile	Forst [%]	Sonstiges	oberster Grundwasserleiter im Festgestein
Sande ¹	63.511	52	11	32	6	<5
Geschiebelehm/-mergel und Geschiebelehm/-mergel mit sandigen Deckschichten ¹	30.158	73	4	19	4	<10
Löss ²	56.422	72	5	16	7	>90

¹: für Norddeutschland

²: für gesamte Bundesrepublik

Auf Basis der Nutzungsverteilung in Tab. 9.1 wurde festgelegt, dass in den beiden BAG-Gruppen der Geschiebelehm/-mergel und Geschiebelehm/-mergel mit sandigen Deckschicht-

ten sowie Lössen schwerpunktmäßig Ackerstandorte beprobt werden. Bei den Sanden sollen sowohl Acker- als auch Forst- und Grünlandstandorte beprobt werden. Diese Auswahl berücksichtigt nicht nur die Nutzungsverteilung der BAG-Gruppe der Sande, sondern auch die Tatsache, dass der langjährige Eintrag von saurer Deposition auf Sandböden unter Forstnutzung zu einer tiefgründigen Versauerung dieser Böden geführt hat und mittlerweile entsprechend niedrige pH-Werte im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone auftreten (Franken, 2000). Auf Lössstandorten unter Forst ist die Versauerungsfront noch nicht so weit voran geschritten (Ludwig et al., 2000), sodass die saure Deposition noch keine Auswirkung auf die pH-Werte im Übergangsbereich zur gesättigten Zone hat. Entsprechendes trifft auch für die Standorte mit Geschiebelehm/-mergel im Untergrund zu, da auch hier die Entkalkung noch nicht bis zum Übergangsbereich fortgeschritten ist. Da die Spurenelementkonzentrationen stark pH-abhängig sind, ist zu erwarten, dass die Konzentrationen im Sickerwasser der Sande von Acker und Forst sich deutlich unterscheiden, während ein Unterschied auf die beiden BAG Löss und Geschiebelehm/-mergel eher nicht zu erwarten ist.

Zur Auswahl der Standorte in den einzelnen Bundesländern wurden folgende weitere Kriterien zu Grunde gelegt:

1. Es werden Standorte in ländlichen Bereichen ausgewählt, bei denen über die ubiquitäre und nutzungsspezifische Belastung mit Schadstoffen hinaus nicht mit weiteren anthropogenen Gehalten zu rechnen ist.
2. Der Aufbau und das Substrat der ungesättigten Zone bis zur Grundwasseroberfläche soll nach Möglichkeit berücksichtigt werden.
3. Die Spannweite der Hintergrundgehalte in Böden (Königswasser-extrahierbare Stoffgehalte), insbesondere der Bereich zwischen dem 50. und 90. Perzentil der bundesweiten Hintergrundwerte, muss ausreichend berücksichtigt werden.
4. Der Grundwasserstand soll nicht tiefer als ca. 8 m liegen, da der Beprobungsaufwand bei größeren Tiefen unverhältnismäßig hoch wäre.

Die Auswahl der Standorte nach diesen Kriterien wurde in enger fachlicher Zusammenarbeit mit den zuständigen Landesbehörden durchgeführt, wobei neben den Standort- und Profileigenschaften der BDF bzw. BZE-Flächen insbesondere auch die Detailkenntnisse der Flächenbetreuer von großer Bedeutung waren. In der Praxis wurde die Auswahl der Flächen vorrangig durch die Kriterien 1 und 4 bestimmt. Die Berücksichtigung des Aufbaus des Untergrundes war nahezu unmöglich, da von den meisten BDF+BZE-Flächen nur Profilinformatoren und Bodenanalysen bis max. 2m erhoben wurden. Wenn tiefere Profilaufnahmen gemacht wurden, dann liegen oft keine Laboranalysen von Bodeneigenschaften und Gehalten

im ungesättigten Untergrund bis zur Grundwasseroberfläche vor. Bei der Berücksichtigung von Kriterium 3 lag der Fokus verstärkt auf den Elementen, die durch die atmosphärische Deposition und Nutzung eingetragen werden (z.B. Cd, Cu, Pb, Zn). In Anlage A5 sind die Königswasser-extrahierbaren Gehalte von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont aufgeführt.

Tabelle 9.2: Nutzungsverteilung der beprobten Standorte.

Bodenausgangsgestein	Insgesamt	Acker	Grünland	Forst
Sande	32	15	5	12
Geschiebelehm/-mergel und Geschiebelehm/-mergel mit sandigen Deckschichten	10	9	-	1
Lösse	7	7	-	-

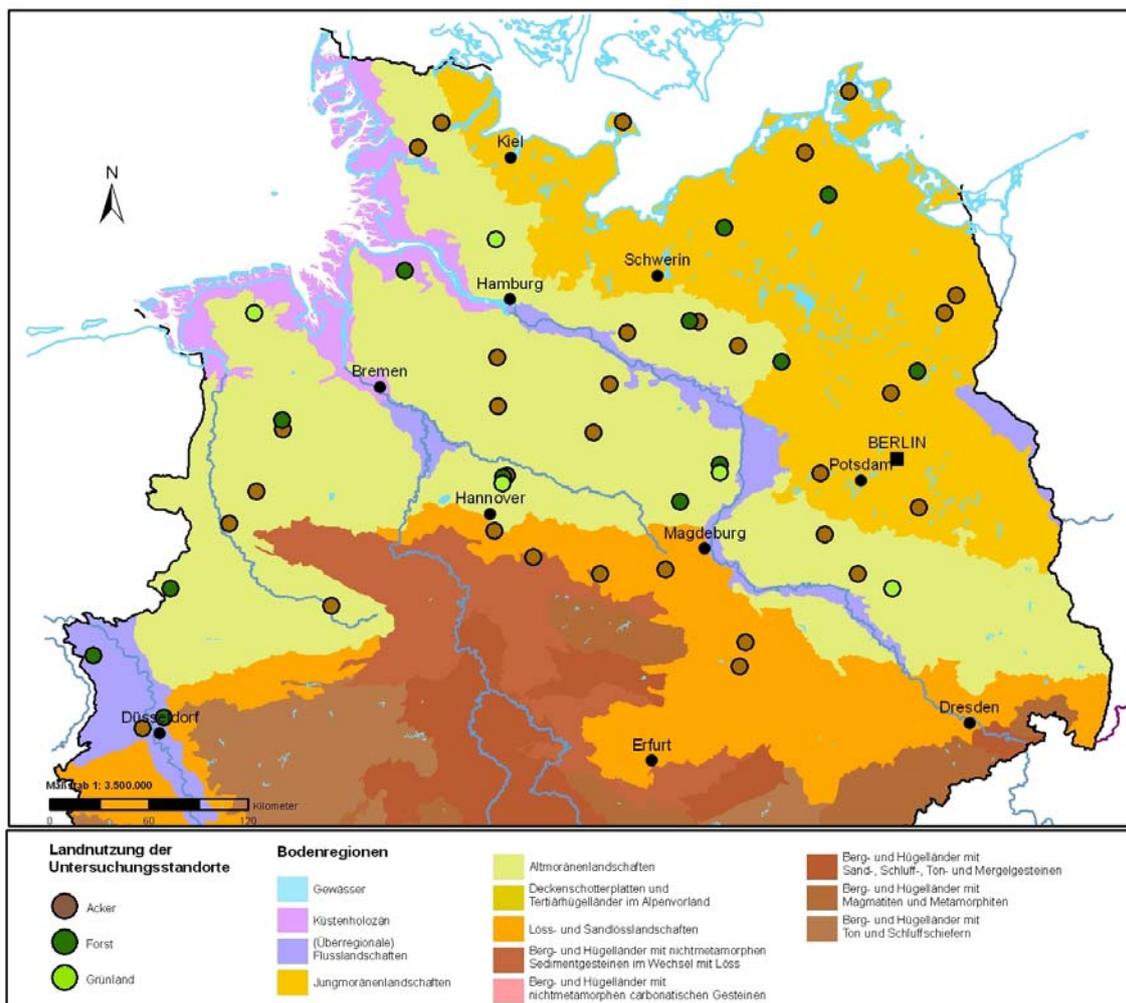


Abbildung 9.3: Lage der im Rahmen des Projektes beprobten Standorte in Norddeutschland

Tabelle 9.3: Liste der beprobten Standorte mit einigen Standorteigenschaften

Kenn-Nr.	Land	Da-tum	Standort	Nutzung	BAG-Gruppe	N ¹⁾ [mm/a]	ET0 ²⁾ [mm/a]	SWR ³⁾ [mm/a]
1	NI	10/02	BDF Hohenzethen	Acker	SAN	733	567	286
2	NI	02/03	Fuhrberg-S2	Acker	SAN	755	573	292
3	NI	01/03	BDF Lüder	Acker	SAN	720	567	279
4	NI	10/02	BDF Gröhnheimer_Feld	Acker	SAN	878	546	398
5	NI	03/03	BDF Listrup	Acker	SAN	835	565	363
6	NI	02/03	BDF Vechtel	Acker	SAN	829	558	365
7	NI	11/02	BDF Fuhrberg	Grünland (>10a)	SAN	746	574	288
104	NI	04/05	BDF Fuhrberg Forst	Forst	SAN	746	574	189
105	NI	06/05	BDF Augustendorf	Forst	SAN	870	546	286
106	NI	06/05	BDF-Wingst	Forst	SAN	895	537	296
107	NI	07/05	BDF-Negenbargen	Grünland	SAN	881	532	339
108	BB	09/05	BDF-Telz	Acker	SAN	595	600	178
109	BB	10/05	BDF-Lockstädt	Acker	SAN	675	576	248
110	BB	10/05	BDF Neuholland	Acker	SAN	632	591	207
111	BB	11/05	BDF Kuhlowitz	Ackerbrache	SAN	626	600	213
112	BB	11/05	BDF Kossin	Grünland	SAN	595	604	127
113	NI	12/05	BDF Tetendorf	Acker	SAN	852	560	373
114	NI	03/06	BDF Hornburg	Acker	LÖS	629	562	112
115	NI	03/06	Ohlendorf	Acker	LÖS	705	567	169
116	BB	04/06	BDF Lünow	Acker	G/S,GLM	587	596	140
119	ST	05/06	BDF Born	Forst	SAN	612	579	113
120	ST	05/06	BDF Gohre	Grünland	SAN	574	587	138
121	ST	06/06	BDF Tangerhütte	Forst	SAN	572	588	87
122	BB	06/06	BDF Kienhorst	Forst	SAN	653	588	125
123	BB	06/06	BDF Natteheide	Forst	SAN	631	582	128
124	SH	07/06	BDF Karkendamm	Grünland	SAN	895	536	351
125	SH	08/06	BDF Vaders-dorf/Fehmarn	Acker	G/S,GLM	630	559	180
126	BB	09/06	BDF Augustenfelde	Acker	G/S,GLM	572	583	118
127	BB	09/06	BDF Bagemühl	Acker	G/S,GLM	561	586	112
129	ST	10/06	BDF Oschersleben	Acker	LÖS	541	573	51
130	ST	10/06	BDF Teutschenthal	Acker	LÖS	514	593	10
131	ST	10/06	BDF Gadegast	Acker	G/S,GLM	590	601	139
132	SH	11/06	BDF Lehmsiek	Acker	G/S,GLM	944	533	415
133	MV	11/06	BDF Garlitz	Acker	SAN	678	574	244
134	SH	11/06	BDF Schuby	Acker	SAN	949	531	449
135	ST	12/06	BDF Lettewitz 2	Acker	LÖS	557	586	44
137	NI	02/07	BDF Wendhausen	Acker	LÖS	727	558	184
138	NI	02/07	BDF Handeloh	Acker	SAN	789	553	322.
139	MV	03/07	BDF Velgast	Acker	G/S,GLM	699	547	227
140	MV	03/07	BDF Trent	Acker	G/S,GLM	610	566	160
141	MV	04/07	BDF Blievenstorf	Acker	G/S,GLM	663	574	196
142	MV	04/07	BZE Blievenstorf Forst	Forst	SAN	686	575	152
143	MV	07/07	BZE Bützow	Forst	SAN	673	559	154
144	MV	06/07	BZE Toitz	Forst	G/S,GLM	615	556	73
145	NRW	09/07	BZE Goch	Forst	SAN	814	575	245
146	NRW	09/07	BZE Vreden	Forst	SAN	873	578	281
148	NRW	10/07	Willich	Acker	LÖS	837	579	299
149	NRW	11/07	Ratingen	Forst	SAN	886	580	280
150	NRW	12/07	Quenhorn	Acker	SAN	799	569	335

¹⁾ N = Jahresniederschlag DWD-Daten [mm/a]

²⁾ ET0 = FAO-Grasreferenzverdunstung [mm/a]

³⁾ SWR = mittlere Sickerwasserrate nach dem TUB-BGR-Verfahren [mm/a]

10 Ableitung flächenrepräsentativer Hintergrundwerte von Spurenelementen im Sickerwasser.

Im Rahmen des Vorhabens sollen Hintergrundwerte für die in Tabelle 10.1 aufgelisteten Spurenelemente abgeleitet werden. Diese Tabelle entspricht weitgehend der Tabelle mit Prüfwerten zur Beurteilung des Pfades Boden-Grundwasser der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, 1999). Da im Zuge der Fortschreibung der BBodSchV die Prüfwerte stärker an die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für das Grundwasser ausgerichtet werden sollen, sind neben den Prüfwerten der BBodSchV auch die GFS aufgeführt (LAWA, 2004).

Tabelle 10.1: Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) und GFS (LAWA, 2004)

Spurenelemente	Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) [µg/l]	GFS (LAWA, 2004) [µg/l]
As	10	10
B	-	740
Ba	-	340
Cd	5	0,5
Co	50	8
Cr	50	7
Cu	50	14
Mo	50	35
Ni	50	14
Pb	25	7
Sb	10	5
Se	10	7
Sn	40	40
V	-	4
Zn	500	58
F	750	750

Nicht aufgenommen wurde Hg, da es nicht zuverlässig analysiert werden konnte. Zusätzlich fließen noch die Feldparameter pH-Wert, Alkalinität und elektrische Leitfähigkeit, sowie die Makroelemente Al, Ca, Cl, Fe, K, Mg, Mn, Na, NO₃, SO₄ als auch der DOC sowie der TIC zur Charakterisierung der Wässer in die Auswertung ein.

10.1 Vorarbeiten

Als Datenbasis für die Hintergrundwerte von Spurenelementen im Sickerwasser dienen Proben aus den Probennahmekampagnen des UBA- Forschungsvorhabens 201 71 242 und dem jetzigen Vorhaben. Als Sickerwasser (SW-oGW) wird hier das Wasser bezeichnet welches in den obersten 10 cm des oberflächennahen Grundwassers gewonnen wird und das Sickerwasser aus dem Übergangsbereich von der wasserungesättigten zur gesättigten Zone repräsentiert (vgl. Kap. 6).

10.1.1 Reduktion der Datenbasis und Gewichten der Daten

Die Gesamtdatenbasis besteht aus den Werten aller Beprobungen des UBA- Forschungsvorhabens 201 71 242 und dem jetzigen Vorhaben. Um die zeitliche Variabilität der Hintergrundkonzentrationen am Standort beurteilen zu können, wurde an ausgewählten Intensivstandorten in zwei- bis dreimaliger Wiederholung abweichend zur Standardvorgehensweise jeweils bis zu 20 Einzelproben gewonnen. So sind einige Standorte in der Datenbasis mit mehr Proben als die anderen Standorte (je 10 Proben pro Standort) vertreten.

Um zu verhindern, dass einzelne Standorte bei der Ableitung der Hintergrundwerte von Spurenelementen im SW-oGW überrepräsentiert sind, fließen in die Auswertung nur die Werte der ersten 10 Proben eines jeden Standorts ein. Außerdem fließt jeder Standort nur einmal in die Auswertung ein, das heißt die Wiederholungsbeprobungen der Intensivstandorte werden nicht berücksichtigt.

Durch Unwegsamkeiten (z.b. sehr niedrige Wasserleitfähigkeiten oder sehr hoher Skelettanteil) am Standort kann es vorkommen, dass weniger als 10 Proben am Standort gewonnen wurden. Solche Standorte wären im Normalfall bei der Ableitung der Perzentile unterrepräsentiert. Um dem entgegenzuwirken, wurden die Daten mittels simulierter Replikation der Einzelprobe auf die Häufigkeit 10 am Standort gewichtet, sodass alle Standorte mit dem gleichen Gewicht in die Auswertung eingehen. Damit die Einzelprobe im Gesamtkontext kein zu hohes Gewicht erhält, wird höchstens mit dem Faktor 2 gewichtet/ repliziert. Anders ausgedrückt: Es müssen an einem Standort mindestens 5 Einzelproben vorliegen um als Standort in die Auswertung aufgenommen zu werden. Auf dem Standort Vadersdorf auf der Insel Fehmarn konnte leider nur eine Probe gewonnen werden und wurde daher bei der Auswertung aus o.g. Gründen nicht berücksichtigt.

10.1.2 Ionenbilanzierung zur Plausibilitätskontrolle der Analysedaten

Zur Qualitätssicherung der Wasseranalytik wurde für die Analysedaten der mittels Saugkerzen gewonnenen Wasserproben eine Ionenbilanz berechnet. Nach der „Elektroneutralitätsbedingung“ enthält jedes Wasser gleich viele Kationen und Anionen (Kölle 2001).

Dementsprechend gilt:

$$2[\text{Ca}^{2+}] + 2[\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+] + 2[\text{Fe}^{2+}] + 2[\text{Mn}^{2+}] + 3[\text{Al}^{3+}] \\ = \text{Alkalinität} + [\text{Cl}^-] + [\text{NO}_3^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] + [\text{F}^-] + [\text{R}^-] \quad (1)$$

Wobei nach Kopáček et al. (2000) $[\text{R}^-]$ (meq/l) die durch Carboxylgruppen bedingten Anionenäquivalente darstellen (2).

$$[\text{R}^-] = (\text{K}_a [\text{C}_{\text{carb}}]) / (\text{K}_a + [\text{H}^+]) \quad (2)$$

K_a ist hierbei die pH-abhängige Dissoziationskonstante (3) und C_{carb} (meq/l) die Gesamtkonzentration an Carboxylgruppen, berechnet aus der Konzentration des NPOC (mg/l) (4).

$$\text{pK}_a = 0,96 + 0,90\text{pH} - 0,039 (\text{pH})^2 \quad (3)$$

$$\text{C}_{\text{carb}} = 0,01 \cdot \text{NPOC} \quad (4)$$

Die Bestimmung der Alkalinität mittels Gran-Titration kann die Alkalinität überschätzen. Daher wurden die Ergebnisse der Gran-Titration mit aus dem gesamten anorganischen Kohlenstoff TIC (mg/l) und dem pH-Wert berechneten HCO_3^- -Konzentration nach Stumm & Morgan (1996) verglichen.

$$[\text{HCO}_3^-] = \text{C}_T \alpha_1 \quad (5)$$

$$\text{C}_T = \text{TIC} / \text{Mc} \quad (6)$$

$$\alpha_1 = \left(\frac{[\text{H}^+]}{\text{K}_1} + 1 + \frac{\text{K}_2}{[\text{H}^+]} \right)^{-1} \quad (7)$$

mit: $-\log \text{K}_1 = 6,46$,

$-\log \text{K}_2 = 10,49$ und

Mc= Molare Masse von C

Wobei C_T die Gesamtkonzentration an anorganischem Kohlenstoff in meq/l ist.

Ergaben die berechneten HCO_3^- -Konzentration und die Alkalinitätsbestimmung nach Gran stark differierende Resultate, wurden die berechneten HCO_3^- -Konzentration als Maß für die Alkalinität in der Ionenbilanz verwendet.

Die Ionenbilanzen wurden ausschließlich für solche Proben berechnet, deren Probenmenge ausreichend für eine vollständige Analyse der Hauptanionen und -kationen war. Dies sind 84% der Proben. Um als plausibel zu gelten, darf bei der Ionenbilanz höchstens eine 5%ige

Abweichung auftreten. 97% der vollständig analysierten Wasserproben weisen eine bessere Bilanz auf und gelten somit als plausibel. Plausible Daten wurden in die Auswertung einbezogen.

10.1.3 Explorative Datenanalyse

Für die Ableitung von Hintergrundwerten muss die vorhandene Datenbasis anhand von Lagemaßen charakterisiert werden. Um zu wissen welche Lagemaße die Stichprobe am besten beschreiben, muss die Verteilung der Stichprobe bekannt sein. Zum Testen der Verteilung wurde der Kolmogorov- Smirnov-Test mit einer Modifikation nach Lilliefors (Signifikanzniveau 0.20) angewendet.

Tabelle 10.2: Kolmogorov-Smirnov Test mit Modifikation nach Lilliefors (Signifikanzniveau= 0.20) auf Normalverteilung oder Lognormalverteilung

Element	Sand/ Acker (N=145)	Sand/ Forst (N=99)	Sand/ Grün- land (N=49)	Geschiebelehm bzw.-mergel/ Acker (N=67)	Löss/ Acker (N=48)
As	-	-	-	-	-
B	-	NV	NV	-	-
Ba	-	-	LNV	NV	NV
Cd	-	-	LNV	-	LNV
Co	-	LNV	-	LNV	-
Cr	-	-	LNV	LNV	LNV
Cu	LNV	LNV	-	LNV	LNV
Mo	LNV	-	LNV	-	LNV
Ni	-	-	-	-	LNV
Pb	LNV	-	-	-	-
Sb	LNV	-	-	LNV	LNV
Sn	-	-	-	-	-
V	LNV	-	LNV	-	LNV
Zn	-	-	-	LNV	-
U	-	-	LNV	-	LNV
F	-	-	-	-	-

NV= Normalverteilt, LNV= Lognormalverteilt

Die Verteilungen der untersuchten Spurenelementkonzentrationen folgen nicht durchgängig einer Normal oder Log-Normalverteilung (vgl. Tabelle 10.2). Deswegen wird bei der Charakterisierung der Daten auf die verteilungsfreien Lage- und Mittelungsmaße Median und Perzentile zurückgegriffen.

Zur Darstellung der Variationsbreite der Werte wurden Boxplots (Anlage A6) erstellt. Hierbei sind stark überhöhte Werte deutlich sichtbar. Werte, die extrem überhöht und im Vergleich zu den Werten des gleichen Standortes unplausibel waren, wurden entfernt.

Neben einer standortübergreifenden Boxplotanalyse wurden auch Boxplots für die einzelnen Standorte erstellt (Anlage A6). Hierbei fiel der Standort Ratingen aufgrund seiner außergewöhnlich erhöhten Gehalte an Cd, Cr und Zn besonders aus dem Rahmen. Da dieser Standort in einem urbanen und industriell geprägten Gebiet liegt, wurde er vorerst von der Auswertung ausgenommen und wird gesondert in Kap.10.4 dargestellt. Des Weiteren wurde ein Standort auf Geschiebelehm unter forstwirtschaftlicher Nutzung (144, Toitz) von den Auswertungen ausgenommen, da er der Einzige dieses Standorttyps war, und aufgrund dessen die für statistische Aussagen notwendige Stichprobengröße nicht erreicht wurde. Der mittlere pH-Wert und die mittleren Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser von Toitz lagen etwa in der gleichen Höhe wie die der Mediane der Sickerwasserkonzentrationen der Ackerstandorte auf Geschiebelehm/-mergel.

10.1.4 Umgang mit Werten kleiner Bestimmungsgrenze

Die Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW befinden sich zum Teil an der unteren Grenze der Messbarkeit. Wenn bei der Messung der Spurenelementkonzentrationen Werte unterhalb der Bestimmungsgrenzen (BG) auftreten, gehen diese mit dem ganzen Wert der BG in die Auswertung ein. Dadurch kann bei der Ableitung der Perzentile verhindert werden, dass die Perzentile unterschätzt werden.

Neben der Höhe der BG ist auch die Anzahl der Werte kleiner BG relevant. Wenn nur vereinzelte Werte unterhalb der BG liegen und/ oder die Höhe der BG im unteren Wertebereich liegt, ist dies für die Berechnung der 50. und 90.Perzentile unproblematisch.

Wenn allerdings mehr als 50% der Werte einer Stichprobe kleiner als die BG sind, kann die Stichprobe nicht mehr ausreichend genau charakterisiert werden. Daher werden in solchen Fällen der Median und das 90.Perzentil nicht mehr angegeben. Dies betrifft vor allem das Element Se sowie für einzelne Standorttypen auch die Elemente As, Pb und Sn.

Bezüglich der Höhe der BG wurde so verfahren, dass 50. Perzentil nur unter Vorbehalt (in Klammern) angegeben wird, wenn das 25. Perzentil von der BG beeinflusst wird. Ist die BG so hoch, dass sie das 50. Perzentil beeinflusst, kann das 90. Perzentil nur eingeschränkt interpretiert werden und wird somit unter Vorbehalt (in Klammern) angegeben.

10.1.5 Stratifizierung der Stichprobe

Im nächsten Schritt wurde analog zu dem Vorgehen zur Bestimmung der Hintergrundwerte von Spurenelementen in Böden (vgl. LABO, 2003) nach den Bodenausgangsgesteinen Sand, Geschiebelehm/-mergel und Löss sowie innerhalb der Bodenausgangsgesteinsgruppe Sand nach der Nutzung (Acker/Forst/Grünland) stratifiziert.

Hintergrund dieses Vorgehens ist, dass sowohl das Bodenausgangsgestein als auch die Nutzung entscheidenden Einfluss auf die Mobilität von Spurenelementen haben. Sandige Böden unterscheiden sich von den Böden aus bindigen Substraten wie Geschiebelehm bzw. -mergel und Lössen aufgrund ihrer schlechteren Sorptionsfähigkeit und der geringeren Pufferkapazität. Geschiebelehme bzw. -mergel hingegen unterscheiden sich von den Lössen durch ihr heterogenes Material welches präferenzielles Fließen des Sickerwassers begünstigt und so zu kleinräumig variablen Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW führen kann.

Die Nutzung wirkt sich vorwiegend auf den pH-Wert und den Gehalt an organischer Substanz im Boden aus. Dies sind wichtige sorptionsbestimmende Bodenmerkmale. Gemäß der geringeren Pufferkapazität von Sanden hat die Nutzung hier größeren Einfluss auf die sorptionsbestimmenden Bodeneigenschaften als auf bindigen Substraten. Dementsprechend wurde bei der Auswertung der Wasserproben aus Sanden zusätzlich nach der Nutzung stratifiziert. Daraus resultieren für das Vorhaben 5 Standorttypen (Vgl. Tab.10.3). Bei den bindigen Substraten ist eine Stratifizierung nach der Nutzung bisher nicht möglich, weil hier nur Ackerstandorte beprobt wurden.

Tabelle 10.3: Anzahl der in die Auswertung einbezogenen Standorte und Einzelproben je Standorttyp

Standorttyp	N_{Standorte}	N_{Proben}
Sand unter Acker	15	145
Sand unter Forst	11	99
Sand unter Grünland	5	49
Geschiebelehm/-mergel unter Acker	8	67
Löss unter Acker	7	58
	46	418

10.1.6 Typisierung des Sickerwassers der beprobten Standorte

Zur Visualisierung der Wasserzusammensetzungen an den unterschiedlichen Lokationen werden die Wässer in Form von Piper-Diagrammen dargestellt. Im Piper-Diagramm werden die Ladungsequivalentanteile der Hauptkationen und Hauptanionen aufgetragen. Im Gegensatz zur üblichen Piper-Darstellung wird hier auf der Chlorid-Achse die Summe aus Chlorid und Nitrat aufgetragen, da die Wässer teilweise beträchtliche Nitratanteile aufweisen. In den Piper-Diagrammen sind die über alle Einzelprobenentnahmen gemittelten Werte für die Standorte dargestellt.

alle Standorte

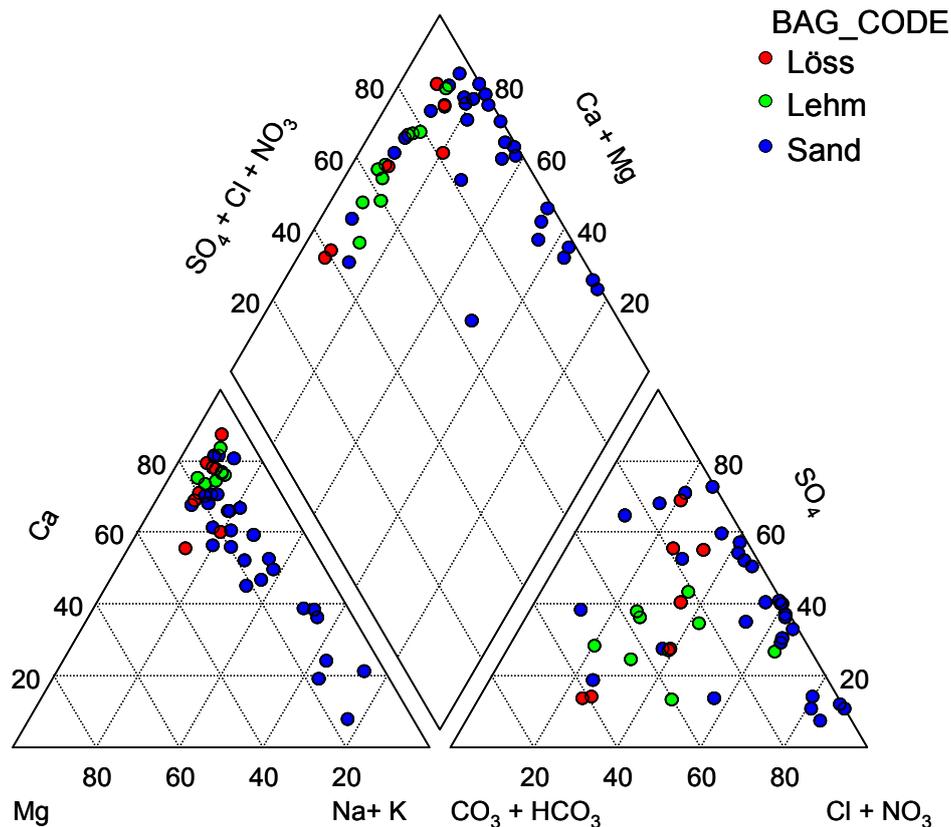


Abbildung 10.1 Sickerwasserzusammensetzung der beprobten Standorte in Form von Piper-Diagrammen

Aus der Betrachtung aller Standorte (Abb. 10.1) können die sandigen Standorte als eine Gruppe ausgewiesen werden. Erwartungsgemäß zeichnen sich diese Standorte durch geringe Hydrogencarbonatgehalte sowie durch deutliche Anteile der Kationen Na und K an der Kationensumme (zwischen 20 % und 80 %) aus. Geringe oder fehlende Kalkanteile im Feststoff sind die Ursache hierfür. Erhöhte Hydrogencarbonatanteile an sandigen Standorten finden sich unter den Nutzungen Grünland und Acker und sind auf die hier angewandten Bodenverbesserungsmaßnahmen zurückzuführen. Lediglich der Standort Kienhorst fällt durch hohe Hydrogencarbonatgehalte an einem forstlich genutzten, sandigen Standort auf. Standorte, die durch Löss und Lehm geprägt werden, zeichnen sich auf der Kationenseite durch eine Dominanz des Ca und auf der Anionenseite durch merkliche Hydrogencarbonatanteile aus.

In Abb. 10.2 (BAG Sand) ist die Gruppe der sandigen Standorte nochmals dargestellt. Forstlich genutzte Standorte zeigen in der Regel höhere Sulfatanteile an der Anionensumme sowie eine Dominanz des Chlorids gegenüber dem Nitrat. Ackerbaulich genutzte Standorte haben geringere Sulfatanteile dafür aber höhere Nitratanteile. Somit unterscheiden sich die

Wässer sandiger Standorte unter forstlicher und ackerbaulicher Nutzung im Hinblick auf ihre Hauptinhaltsstoffe. Dies überrascht nicht und ist auf die Düngung der ackerbaulich genutzten Standorte zurückzuführen.

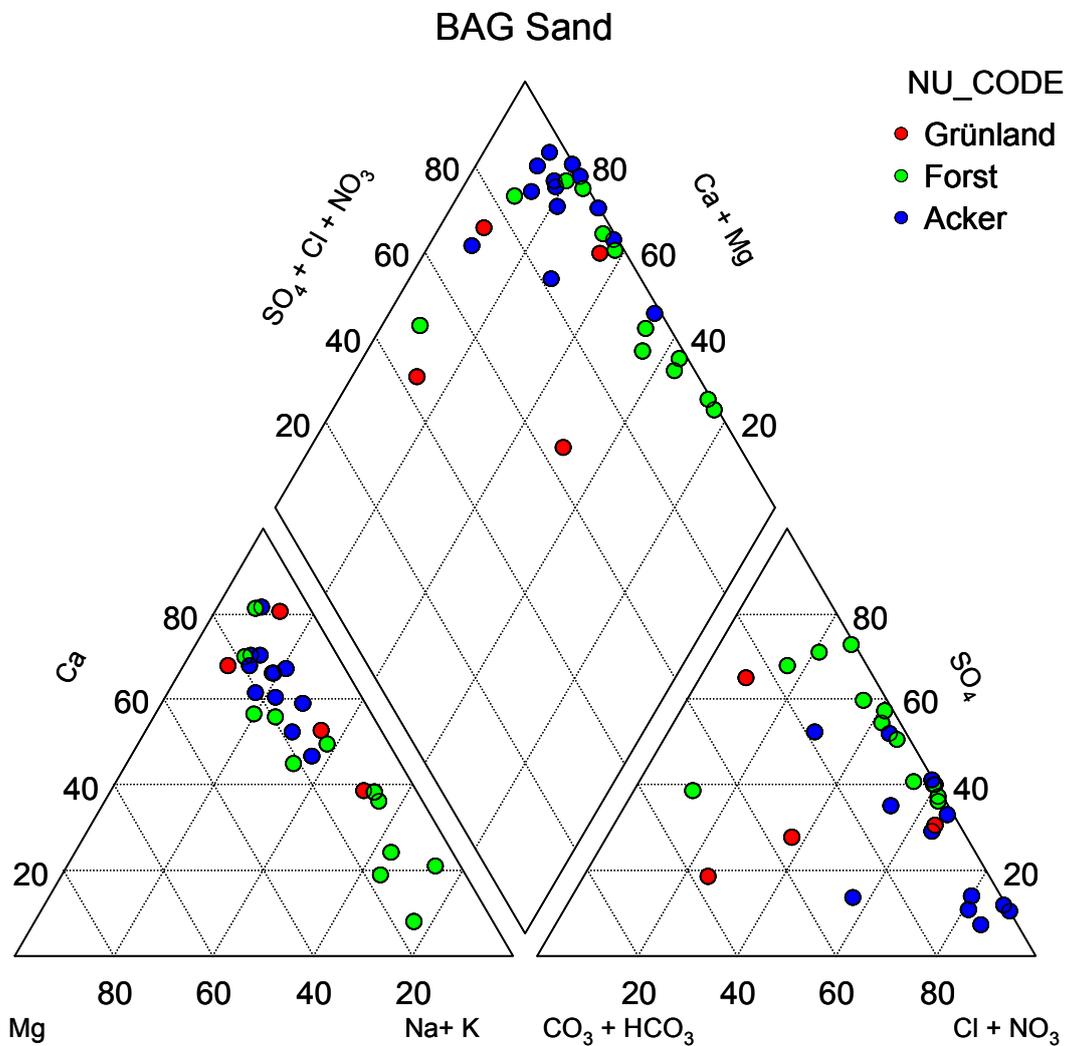


Abbildung 10.2: Sickerwasserzusammensetzung der beprobten Sandstandorte in Form von Piper-Diagrammen für die verschiedenen Nutzungsarten Acker, Grünland und Forst

10.2 Darstellung der Hintergrundkonzentrationen

Zur Charakterisierung der Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW werden nachfolgend der Median und das 90. Perzentil der Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW der verschiedenen Standorttypen ausgewertet und in Abbildungen und Tabellen aufgeführt. In Anhang A6 (Abb. A6.1-A6.75) sind außerdem die Boxplots sämtlicher Elemente für die 5 Standorttypen dargestellt. Neben den Boxplots der einzelnen Standorte, ist auch in jeder Abbildung der Boxplot des Standorttyps aufgenommen.

Diese Darstellung ermöglicht einen schnellen Überblick über die Verteilung der Elementkonzentrationen und die Lage des Medians an den einzelnen Standorten sowie die des jeweiligen Standorttyps. Abb. A6.4 zeigt beispielsweise die Ergebnisse für Cd für den Standorttyp Sand/Acker. Ganz rechts in der Abb. oberhalb von ST14 ist der Boxplot des Standorttyps dargestellt. Grundsätzlich wurden alle durch die Boxplot-Analyse ausgewiesenen Ausreißer (o) und Extremwerte (*) geprüft und nur dann in den Abbildungen dargestellt, wenn die Analytik gesichert ist. Insbesondere bei den Boxplots der Standorttypen führt dies u. U. zu einer größeren Anzahl von Ausreißern und Extremwerten, wie für Cd in Abb. A6.4 ersichtlich ist. In den Abbildungen sind auch das abgeleitete 90. Perzentil des Standorttyps und die Geringfügigkeitsschwelle (GFS) des betrachteten Elements dargestellt. Um eine bessere Vorstellung über die Höhe der Hintergrundkonzentrationen der Elemente zu bekommen, werden sie in den Abbildungen 10.5 bis 10.9 sowie in den Tabellen 10.4 bis 10.8 in Relation zu den von der LAWA (2004) vorgestellten Geringfügigkeitsschwellen dargestellt. Vorgehend wird im nächsten Abschnitt auf die für die Mobilisierung von Spurenelementen wichtigen Parameter pH-Wert und DOC eingegangen.

10.2.1 Einflussfaktoren auf die Mobilität von Spurenelementen.

Die Mobilität und somit auch die Konzentration von Spurenelementen im SW-oGW wird u. a. von dem pH-Wert und dem Gehalt an DOC beeinflusst. So erhöht sich mit abnehmendem pH-Wert die Mobilität der Spurenelemente in der Reihenfolge Cd < Ni < Zn < Cu < Pb (Brümmer, G.W. et. al., 1986). Im Bereich von pH-Werten über 6 gewinnt der DOC an Relevanz für die Mobilität von Spurenelementen (Brümmer, G.W. et. al., 1986 und Herms, U., 1984). In diesem Milieu bilden sich bevorzugt metallorganische Komplexe höherer Löslichkeit. Bei pH-Werten von 7-8 liegt vor allem Cu in Form gelöster metallorganischer Komplexe vor (Herms, U. et. al., 1984 und König, N. et. al., 1986). Eine weniger effektive aber dennoch relevante Affinität zur Bildung löslicher metallorganischer Komplexe bei höheren pH-Werten ist außerdem für die Elemente Pb und V bekannt (Brümmer, G.W. et. al. 1986, Litz et. al. 2006 und LfU o.J.).

Es lassen sich, für die in diesem Vorhaben betrachteten Standorte, folgende Aussagen zum pH-Wert und den DOC-Konzentrationen treffen (vgl. Abb.10.3):

Der pH-Wert ist in SW-oGW von Sandböden tendenziell geringer (\pm pH 4-6) als in SW-oGW von Böden mit Geschiebelehm/- mergel oder Lössen (\pm pH 7). In SW-oGW von Sandböden unter forstwirtschaftlicher Nutzung ist der pH-Wert mit Werten um 4 am geringsten. Der pH-Wert in SW-oGW von ackerbaulich genutzten Sanden bewegt sich um 5,5, wohingegen der pH-Wert unter als Grünland genutzten Sanden um pH 6 schwankt.

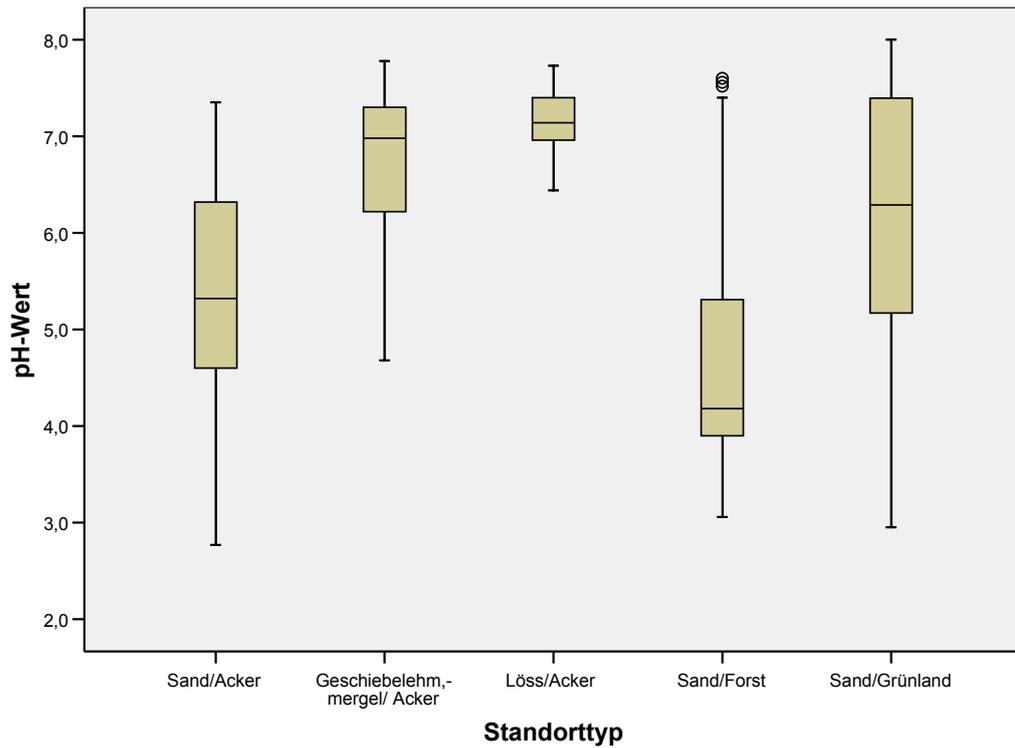


Abbildung 10.3: Boxplots der pH-Werte gruppiert nach Standorttypen

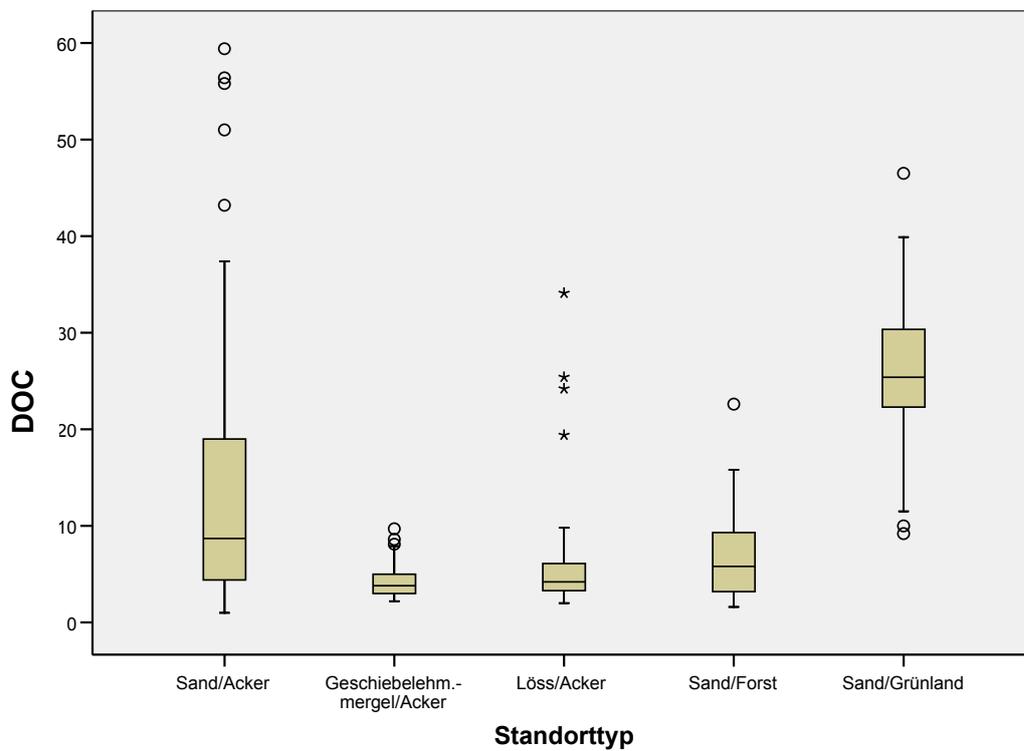


Abbildung 10.4: Boxplots der DOC-Konzentrationen (mg/l) im SW-oGW gegliedert nach Standorttyp

In Abb. 10.4 sind die Boxplots der DOC-Konzentrationen im SW-oGW dargestellt. Hier zeigt sich, dass die höchsten DOC-Konzentrationen in SW-oGW von Sandböden mit Grünland zu finden sind. Der DOC in SW-oGW unter ackerbaulich genutzten Flächen weist im Median hohe Konzentrationen auf, kann aber bedingt durch die große Streuung auch in sehr niedrigen oder sehr hohen Konzentrationen vorliegen. Die durchschnittlich geringsten Konzentrationen von DOC finden sich in SW-oGW von ackerbaulich genutzten Geschiebelehmen/mergeln.

10.2.2 Einfluss von Klima und Höhe der Sickerwasserrate auf Hintergrundkonzentrationen

Dass nicht-sorbierbare Stoffe (z.B. Chlorid) auf Standorten mit einer geringeren Grundwasserneubildung eine höhere mittlere Konzentration aufweisen, ist bereits häufig nachgewiesen worden. Auf diesen Zusammenhängen basiert u. a. die Chlorid-Bilanz-Methode zur Abschätzung der Höhe der Grundwasserneubildung. Deshalb wurde in der Konzeption der Standortauswahl die Berücksichtigung von Klimaregionen bzw. Höhe der Sickerwasserrate als ein Aspekt zur Stratifizierung der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen benannt. So wurden für die Standorttypen Acker/Sand, Forst/Sand und Acker/Löss in Regionen mit höheren (Niedersachsen, Schleswig-Holstein) und niedrigeren (Brandenburg, Mecklenburg-Vorpommern und Sachsen-Anhalt) langjährigen mittleren Sickerwasserraten Beprobungen durchgeführt. Vergleicht man die außergewöhnlich trockenen Lössstandorte im Regenschatten des Harzes, mit Sickerwasserraten von 51 mm/a und niedriger, mit den sickerwasserreicheren Lössstandorten in Niedersachsen, dann ist ein klimatischer Einfluss auf die Konzentrationen der Hauptanionen und -kationen im Sickerwasser gut zu erkennen. Bei den Spurenelementen ist jedoch keine klare Tendenz ersichtlich. Auch eine Analyse der Konzentrationen im Sickerwasser der Sandstandorte zeigt, dass eine Stratifizierung dieser Standorte nach der Höhe der Sickerwasserrate (oder Klimaregion) für diese Standorttypen nicht sinnvoll ist, da sich eine klimaregionale Abhängigkeit der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW nicht feststellen lässt. Gründe weshalb ein Einfluss der Höhe der langjährigen mittleren Sickerwasserrate (Tabelle 9.3) nicht festgestellt werden konnte, liegen u. a. in der hohen zeitlichen Variabilität der Konzentrationen im Sickerwasser wie in Kap. 8 für Hauptanionen und -kationen sowie für Spurenelemente gezeigt wurde: Die zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen (Faktor 0.2 bis 2.7) maskiert den Effekt der Höhe der Sickerwasserrate. Um den Effekt der Sickerwasserrate zweifelsfrei zu belegen zu können, müssten die Standorte in den verschiedenen Klimaräumen mindestens über eine jährliche Sickerwasserperiode regelmäßig beprobt werden. Dazu kommt, dass die Konzentration der Spurenelemente wesentlich von den pH-Werten des Sickerwassers, und damit auch von der Nutzung und den nutzungsbedingten Stoffeinträgen (z.B. Düngung und Kalkung) der jeweiligen Fläche abhängig ist. Die Wechselwirkung zwischen Bodenlösung-Bodenmatrix (Adsorption-

Desorption) wiederum dämpft die Schwankungen der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser bei variierenden Sickerwasserraten, so dass der Einfluss der Höhe der Sickerwasserrate verringert wird. Eine Stratifizierung der untersuchten Standorte nach der Höhe der Sickerwasserrate (oder Klimaregionen) wurde deshalb nicht durchgeführt.

10.2.3 Randbedingungen für die Gültigkeit der erhobenen Hintergrundkonzentrationen

Bedingt durch die Probennahmetechnik wurden nur Standorte mit Lockersedimenten im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone und mit einem Grundwasserspiegel von geringer als ca. 8 m unter der Geländeoberfläche beprobt, sodass die ermittelten Hintergrundkonzentrationen auch nur für diese Bedingungen gültig sind. Eine Aussage, ob die Hintergrundkonzentrationen bei größerem Grundwasserflurabstand von den hier ermittelten abweichen würden, ist nicht einfach zu machen. Vermutlich wird es bei den Geschiebelehm/-mergel- und Löss-Standorten unter Acker nicht zu erheblich anderen Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser kommen, weil z.B. die pH-Werte des tieferen Untergrundes nicht von den bereits beprobten Standorten abweichen werden. Bei den Sandböden mit einem tiefen Grundwasserspiegel könnte es allerdings durchaus zu erheblich geänderten Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser kommen, wenn die Versauerungsfront den gesättigten Bereich noch nicht erreicht hat. In diesem Fall wären für die meisten kationisch vorliegenden Spurenelemente geringere Hintergrundkonzentrationen zu erwarten.

In Anhang A5 sind die Königswasser-extrahierbaren Gehalte (mg/kg TM Boden) an Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont von sämtlichen im Vorhaben beprobten Standorten im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten im Oberboden (HGW in mg/kg TM Boden) aufgeführt. Im Mittel über alle Spurenelemente liegen die Gehalte nur zu 27 % (Sande), 25 % (Lösse) bzw. 26 % (Geschiebelehm/-mergel) im Bereich oberhalb des 50. Perzentil der bundesweit abgeleiteten Hintergrundwerte in Böden. Einzелеlementspezifisch betrachtet liegen beispielsweise bei den Sanden nur die KW-Gehalte von Cu, Se, V und Zn zu ca. 50% oberhalb bzw. unterhalb des 50. Perzentil der Hintergrundwerte für Spurenelemente von Böden. Also nur für diese Elemente ist das in Kap. 9 formulierte Kriterium, das die beprobten Standorte insbesondere den Bereich zwischen dem 50. und dem 90. Perzentil ausreichend berücksichtigen sollen, erfüllt. Dieses Kriterium wurde vorgegeben in der Erwartung, dass es eventuell eine Beziehung zwischen Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser und Spurenelementgehalte im Boden geben könnte. Wie Auswertungen in Kap. 11 erwartungsgemäß zeigen, gibt es jedoch keine Beziehung zwischen diesen beiden Parametern, sodass die KW-Gehalte der Böden zwar als Eigenschaft zur Charakterisierung der Standorte zu betrachten sind, jedoch als Kriterium zur Vorhersage von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser keine Rolle spielen.

10.2.4 Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden mit ackerbaulicher Nutzung.

Bei den Sanden unter Acker liegen die Mediane der Hintergrundkonzentrationen aller untersuchten Elemente unterhalb der von der LAWA 2004 für das Grundwasser Deutschlands festgelegten GFS (Vgl. Abb. 10.5).

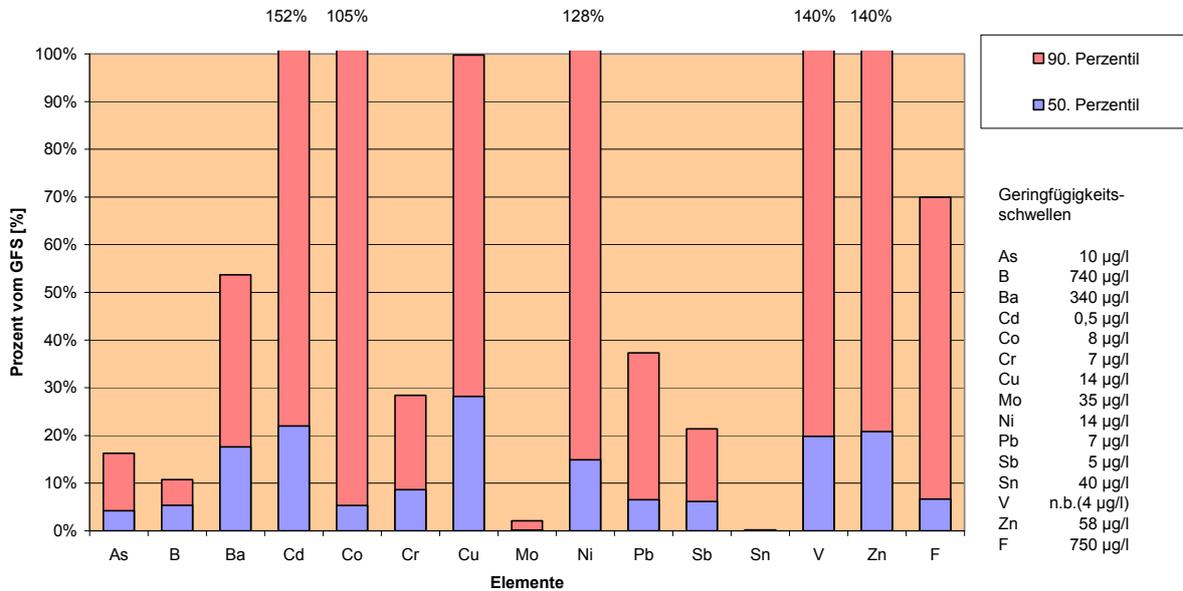


Abbildung 10.5: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS (=100%), $N_{\text{Standorte}}=15$, $N_{\text{Proben}}=145$.

Die Mediane bewegen sich im Bereich von <1% (Sn und Mo) bis zu 28% (Cu) der GFS. Anders sieht es bei dem 90. Perzentil der Spurenelementkonzentrationen aus. Hier sind die Elementkonzentrationen von Cd, Co, Ni, V und Zn geringfügig (z.B. Co 5%) bis deutlich (z.B. Cd 52% und Zn 40%) höher als die GFS.

Betrachtet man die Lagemaße 50. und 90. Perzentil in Zusammenhang mit der Konzentrationsverteilung an den einzelnen Standorten (vgl. Anlage A6, Abb. A6.1-A6.15) so zeigt sich, dass der Median kaum von einzelnen höheren Konzentrationen beeinflusst wird. In der Regel spiegelt der Median die allgemeine Tendenz der Spurenelementkonzentrationen wieder und kann somit als belastbares Maß gelten. Das 90. Perzentil hingegen wird bei mehreren Elementen (insbesondere bei Cd, Co, Ni, Pb) überwiegend von den Hintergrundkonzentrationen von einzelnen wenigen Standorten so beeinflusst, dass es nicht die allgemeine Tendenz widerspiegelt. Im Fall von Cd z.B. (Anlage A6, Abb. A6.4) sind die Werte, die höher als das 90. Perzentil sind, in der standortübergreifenden Auswertung allesamt als obere Extremwerte ausgewiesen. Obere Extremwerte sind Werte, die größer als die Summe des 75. Perzentils und dem dreifachen Interquartilabstand sind. Die so ausgewiesenen Werte stammen von den Standorten 133 (6 Proben) und 150 (4 Proben) sowie von je einer Probe der

Standorte 1, 113 und 134. Der Median von Standort 133 ist sogar höher als das 90. Perzentil des Standorttyps. Dieses Beispiel zeigt, wie stark ein einzelner Standort das 90. Perzentil beeinflussen kann und es ist deshalb zu erwarten, dass das ermittelte 90. Perzentil des Standorttyps eine hohe Unsicherheit aufweist. In einem solchen Fall müssen wesentlich mehr Standorte beprobt werden um das 90. Perzentil als flächenrepräsentativen Hintergrundwert für diesen Standorttyp abzusichern.

Vergleichbares gilt für das 90. Perzentil der Elemente As, Co, Mo, Ni, Pb, Sb und F. Als wesentliche Ursache für die erhöhten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW ist bei zwei (133 & 150) der fraglichen Standorten eine erhöhte Mobilisierung der Spurenelemente aufgrund starker tiefgründiger Versauerung mit pH-Werten von 4 bis zu <3 anzunehmen. Der Standort 108 wiederum fällt durch hohe pH-Werte 6 bis >7 auf, was als Erklärung für die erhöhten Lösungskonzentrationen der bevorzugt anionisch vorkommenden Elemente Mo und Sb dienen kann. Zudem weist der Standort erhöhte Arsenkonzentrationen auf. Arsen liegt bei pH-Werten von 5-8 im Boden meist als Arsenat (AsO_4^{3-}) vor, so dass höhere pH-Werte eine erhöhte As-Löslichkeit bedingen (Litz et. al. 2006).

Tabelle 10.4: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in $\mu\text{g/l}$ und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden mit **ackerbaulicher** Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}=15$, $N_{\text{Proben}}=145$.

Element	GFS ($\mu\text{g/l}$)	50. Perzentil	% der GFS	90. Perzentil	% der GFS	$\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$ (%)	$N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$
As [$\mu\text{g/l}$]	10	(0.42)	4%	1.63	16%	2%	2
B [$\mu\text{g/l}$]	740	39.6	5%	79	11%	0%	-
Ba [$\mu\text{g/l}$]	340	59.8	18%	183	54%	1%	2
Cd [$\mu\text{g/l}$]	0,5	0.11	22%	0.76	152%	14%	6
Co [$\mu\text{g/l}$]	8	0.43	5%	8.4	105%	10%	6
Cr [$\mu\text{g/l}$]	7	0.60	9%	1.99	28%	0%	-
Cu [$\mu\text{g/l}$]	14	3.9	28%	14	100%	10%	4
Mo [$\mu\text{g/l}$]	35	0.06	0%	0.74	2%	0%	-
Ni [$\mu\text{g/l}$]	14	2.1	15%	18.2	130%	16%	5
Pb [$\mu\text{g/l}$]	7	0.46	7%	2.6	37%	1%	1
Sb [$\mu\text{g/l}$]	5	0.31	6%	1.07	21%	0%	-
Sn [$\mu\text{g/l}$]	40	0.05	0%	0.09	0%	0%	-
V [$\mu\text{g/l}$]	(4)	0.79	20%	5.6	140%	20%	3
Zn [$\mu\text{g/l}$]	58	12.1	21%	81	140%	12%	5
F [$\mu\text{g/l}$]	750	50	7%	525	70%	6%	3

Die für V zugrunde gelegte GFS von 4 µg/l ist derzeit ausgesetzt und wird in den Abbildungen 10.5 - 10.9 und den dazu gehörenden Tabellen 10.4 - 10.8 in Klammern gesetzt. In Tabelle 10.4 sind die Konzentrationsangaben in µg/l der Mediane (50. Perzentil) und dem 90. Perzentil eingetragen. Zusätzlich finden sich in den nachgestellten Tabellen Angaben über den prozentualen Anteil der Proben eines Standorttyps, deren Spurenelementkonzentrationen die GFS überschreiten (N%>GFS).

10.2.5 Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden mit forstwirtschaftlicher Nutzung.

Bei Sanden unter Forst macht sich die geringere Pufferkapazität und die damit einhergehenden fortschreitende, nutzungsbedingte Versauerung bemerkbar. Durch den Einfluss der vergleichsweise niedrigen pH-Werte (s. Abb. 10.3) in SW-oGW von Sandböden unter Forst erhöht sich die Mobilität von Spurenelementen im Boden deutlich. Dies spiegelt sich dann auch zum Teil in den Elementkonzentrationen im SW-oGW von Sanden mit forstwirtschaftlicher Nutzung wieder (Abb. 10.6 und Tab.10.5). Aber auch hier überschreitet keines der untersuchten Spurenelemente im Median (50. Perzentil) die GFS. Wie aus den Boxplots in Anlage A6 (Abb. A6.47- A6.61) ersichtlich, wird der Wert des 50. Perzentil für sämtliche Elemente kaum durch stärker nach oben abweichende Hintergrundkonzentrationen einzelner Standorte beeinflusst, so dass der Median für alle Elemente die allgemeine Tendenz widerspiegelt und somit als belastbares Maß gelten kann.

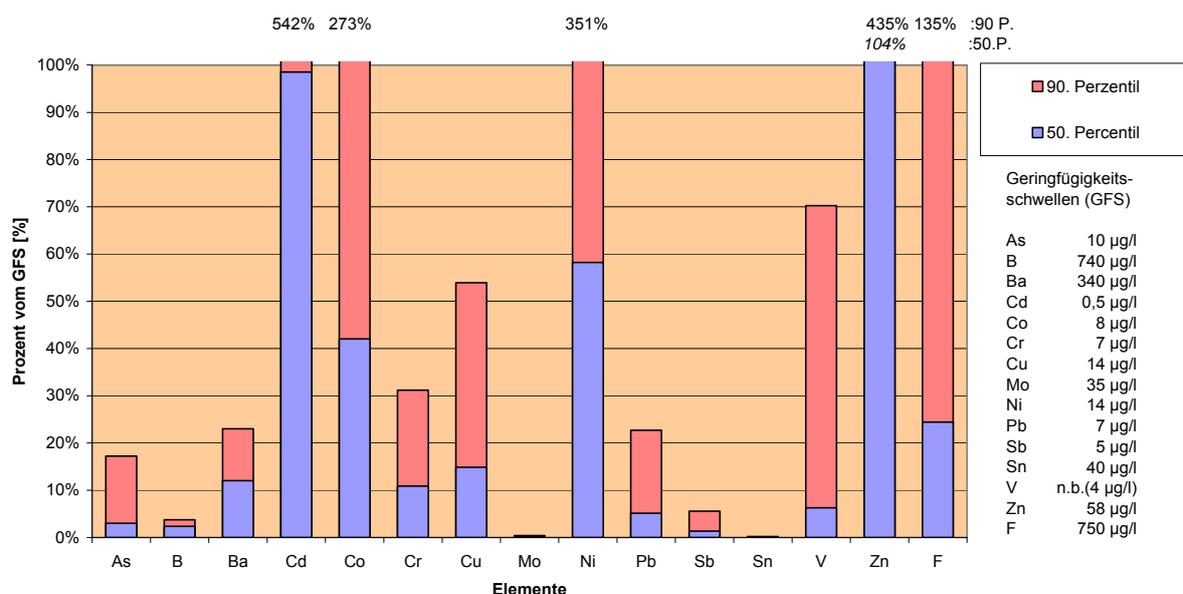


Abbildung 10.6: 50. und 90.Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden unter forstwirtschaftlicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), N_{Standorte}=11, N_{Proben}=99.

Die Konzentrationen im 90. Perzentil überschreiten bei 5 Elementen die GFS und sind teilweise doppelt bis fünffach so hoch wie die GFS. Mit Cd, Ni und Zn betrifft dies vor allem leichter mobilisierbare Elemente. Im Gegensatz dazu werden die Konzentrationen von schwermobilisierbaren Spurenelementen wie Pb von dem allgemein saurerem Milieu unter Forst kaum betroffen und sind im Median sogar geringer als in SW-oGW von Sanden unter ackerbaulicher Nutzung. Das 90. Perzentil mehrerer Elemente wird auch bei diesem Standorttyp stark von der Ausprägung der Konzentrationen einzelner Standorte beeinflusst (Vgl. Anlage A6, Abb. A6.46-A6.60). Z. B. beeinflusst der Standort 145 die Höhe des 90. Perzents bei mehreren Elementen (Cd, Cr, Ni, Zn, F) stark. Deshalb ist die Repräsentativität des 90. Perzents für den Standorttyp ungewiss und muss durch weitere Beprobungen abgesichert werden.

Tabelle 10.5: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l und in % der Geringfügigkeitschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden mit **forstwirtschaftlicher** Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}}=11$, $N_{\text{Proben}}=99$.

Element	GFS	50. Perzentil	% der GFS	90. Perzentil	% der GFS	$\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$ (%)	$N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$
As[µg/l]	10	-	-	1.73	-	2%	1
B [µg/l]	740	17.5	2%	27.8	4%	0%	-
Ba[µg/l]	340	40.8	12%	78.3	23%	0%	-
Cd[µg/l]	0,5	0.49	99%	2.7	542%	45%	9
Co[µg/l]	8	3.4	42%	21.9	273%	28%	8
Cr[µg/l]	7	0.76	11%	2.2	31%	1%	1
Cu[µg/l]	14	2.08	15%	7.6	54%	2%	2
Mo[µg/l]	35	0.03	0%	0.2	0%	0%	-
Ni[µg/l]	14	8.1	58%	49.2	351%	29%	9
Pb[µg/l]	7	0.36	5%	1.6	23%	2%	2
Sb[µg/l]	5	0.07	1%	0.3	6%	0%	-
Sn[µg/l]*	40	-	-	-	-	0%	-
V[µg/l]	4	0.25	6%	2.8	70%	5%	2
Zn[µg/l]	58	60.28	104%	252	435%	53%	10
F[µg/l]	750	183.4	24%	1015	135%	19%	5

10.2.6 Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Sanden unter Grünland.

Im SW-oGW von Sandböden unter Grünland finden sich vor allem die Spurenelemente Cu, Ni und V in höheren Konzentrationen wieder (Vgl. Abb. 10.7). Diese Spurenelemente sind gemeinsam mit F diejenigen Elemente deren Konzentrationen im 90. Perzentil die GFS überschreiten. Cu neigt dazu metallorganische Komplexe zu bilden, und kann so mobilisiert werden und in Lösung gehen. Eine entsprechende Neigung zur Bildung metallorganischer Komplexe ist auch für Pb und V bekannt (Litz et. al. 2006 und LfU o.J.). Dies könnte u. U. die höheren Konzentrationen im SW-oGW von Sanden unter Grünland im Vergleich zu Acker erklären, da deutlich höhere DOC-Gehalte im Sickerwasser unter Grünland auftreten (Abb. 10.4).

Die Repräsentativität des 50. und 90. Perzentil für den Standorttyp Sand/Grünland ist jedoch nicht gewährleistet, weil die hier zugrunde gelegte Stichprobengröße von 49 Proben zu gering ist.

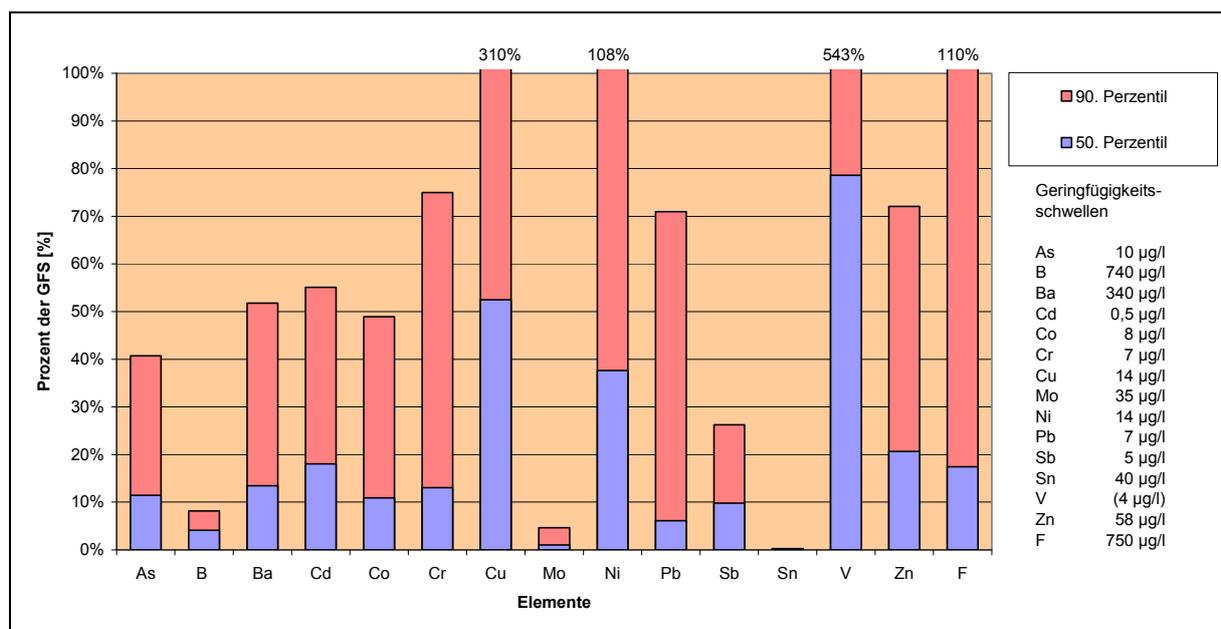


Abbildung 10.7: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Sanden unter Grünland in Relation zu den GFS (=100%), $N_{\text{Standorte}}=5$, $N_{\text{Proben}}=49$.

Das 90. Perzentil z.B. spiegelt 10% der gemessenen Daten, in diesem Fall also knapp 5 Proben wieder. Die Datenbasis muss vergrößert werden, um zu belastbaren Lagemaßen zu kommen. Die bisher vorliegenden Daten lassen jedoch erwarten, dass auch bei einer umfangreicheren Datenbasis die Mediane für nahezu alle Elemente die GFS nicht überschreiten werden.

Tabelle 10.6: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l und in % der Geringfügigkeitschwelle (GFS) in SW-oGW von Sanden unter **Grünland** sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS (%N_{Proben} > GFS), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS (N_{Standorte} >GFS); Datenbasis: N_{Standorte} = 5, N_{Proben} = 49.

Element	GFS	50. Perzentil	% der GFS	90. Perzentil	% der GFS	%N _{Proben} > GFS (%)	N _{Standorte} >GFS
As[µg/l]	10	(1,1)	11%	(4,1)	41%	4%	1
B [µg/l]	740	30	4%	60	8%	0%	-
Ba[µg/l]	340	46	13%	176	52%	0%	-
Cd[µg/l]	0,5	0,09	18%	0,28	55%	0%	-
Co[µg/l]	8	0,87	11%	3,9	49%	2%	1
Cr[µg/l]	7	0,91	13%	5,3	75%	0%	-
Cu[µg/l]	14	7,3	52%	43	310%	35%	5
Mo[µg/l]	35	0,35	1%	1,6	5%	0%	-
Ni[µg/l]	14	5,3	38%	15	108%	12%	3
Pb[µg/l]	7	0,43	6%	5,0	71%	4%	2
Sb[µg/l]	5	0,49	10%	1,3	26%	0%	-
Sn[µg/l]	40	-	-	-	-	0%	-
V[µg/l]	4	3,14	79%	22	543%	44%	3 von 4
Zn[µg/l]	58	(12)	21%	42	72%	4%	2
F[µg/l]	750	131	17%	821	110%	21%	2

10.2.7 Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Geschiebelehmern bzw -mergeln mit ackerbaulicher Nutzung.

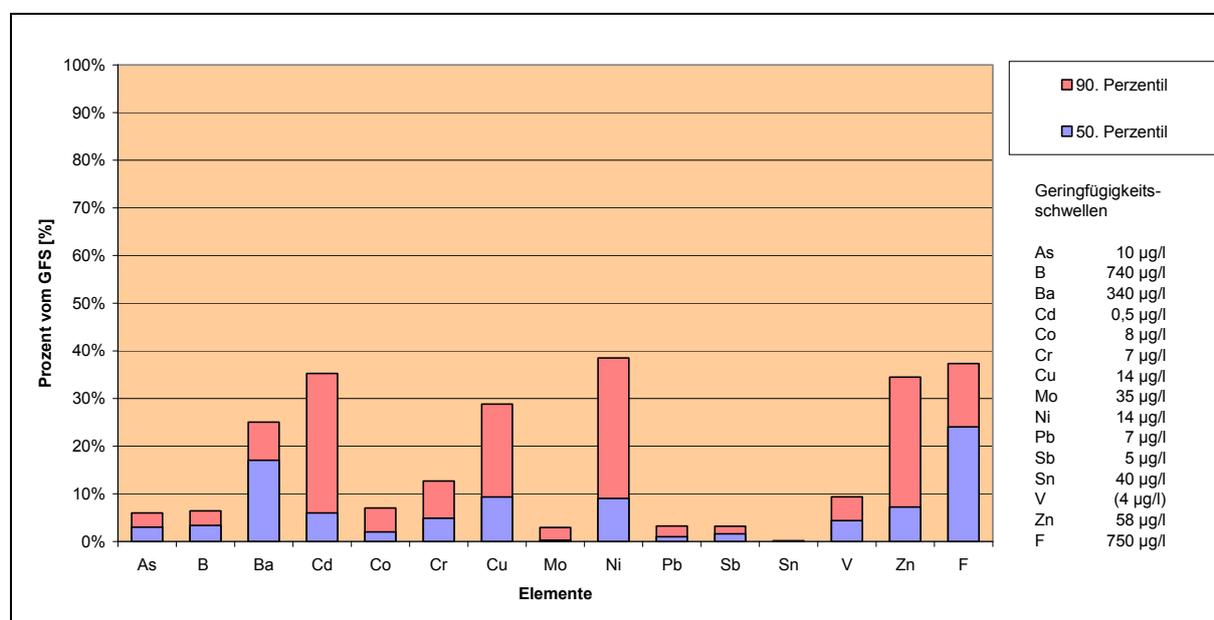


Abbildung 10.8: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Geschiebelehmern/-mergeln mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS(=100%), N_{Standorte} =8, N_{Proben}=67.

In Abb. 10.8 sind die Mediane und das 90. Perzentil der Elementkonzentrationen im SW-oGW von Geschiebelehmern bzw. -mergeln mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS dargestellt. Im Vergleich zu den Konzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW von

Sanden sind die Konzentrationen in SW-oGW von Geschiebelehmen bzw. -mergeln deutlich geringer. Der Median der Konzentrationen der Spurenelemente entspricht meist weniger als 10 % der GFS. Auch das 90. Perzentil der Elementkonzentration im SW-oGW fällt weitaus geringer als bei den Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW unter Sanden aus. Es entspricht selbst im höchsten Fall für SW-oGW unter ackerbaulich genutzten Geschiebelehmen/-mergeln noch nicht einmal 40% der GFS.

Bei diesem Standorttyp spiegeln sowohl der Median als auch das 90. Perzentil i.d.R. die allgemeine Tendenz wieder. Die Ausnahme bilden die 90. Perzentile der Elemente B und Mo, die im Wesentlichen durch die leicht höheren Konzentrationen auf den Standorten 116 (B) und 126 (Mo) gekennzeichnet sind. Um die Lagemaßen für diesen Standorttyp abzusichern muss die Datenbasis jedoch noch vergrößert werden. Aber bereits die bisher vorliegenden Daten lassen erwarten, dass auch bei einer umfangreicheren Datenbasis sowohl die Mediane als auch die 90. Perzentile für alle Elemente die GFS nicht überschreiten werden.

Tabelle 10.7: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW und in % der geringfügigkeitsschwelle (GFS) von Geschiebelehmen/-mergeln mit ackerbaulicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}} = 8$, $N_{\text{Proben}} = 67$.

Element	GFS	50. Perzentil	% der GFS	90. Perzentil	% der GFS	$\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$ (%)	$N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$
As[µg/l]	10	-	-	-	-	0%	-
B [µg/l]	740	25	3%	48	6%	0%	-
Ba[µg/l]	340	58	17%	85	25%	0%	-
Cd[µg/l]	0,5	0,03	6%	0,18	35%	3%	2
Co[µg/l]	8	0,16	2%	0,56	7%	0%	-
Cr[µg/l]	7	0,34	5%	0,89	13%	0%	-
Cu[µg/l]	14	1,3	9%	4,0	29%	0%	-
Mo[µg/l]	35	0,10	0%	1,0	3%	0%	-
Ni[µg/l]	14	1,3	9%	5,4	39%	0%	-
Pb[µg/l]	7	(0,07)	1%	(0,23)	3%	0%	-
Sb[µg/l]	5	0,08	2%	0,16	3%	0%	-
Sn[µg/l]	40	(0,02)	0%	(0,07)	0%	0%	-
V[µg/l]	4	0,18	4%	0,38	9%	0%	-
Zn[µg/l]	58	4,2	7%	20	35%	0%	-
F[µg/l]	750	180	24%	280	37%	0%	-

10.2.8 Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen in SW-oGW von Lössen mit ackerbaulicher Nutzung.

Die Konzentrationen von Spurenelementen im SW-oGW unter Lössen sind, verglichen mit denen der anderen Substrate Geschiebelehm/-mergel und Sand die geringsten. Wie auch schon bei den Geschiebelehmen bzw. -mergeln unterschreiten auch hier die Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im 90. Perzentil die GFS. Im Median entsprechen die Elementkonzentrationen meist noch nicht einmal 10% der GFS.

Die Repräsentanz des 50. und 90. Perzentils hängt auch hier von mehreren Faktoren ab. Zum einen von dem relativ geringen Stichprobenumfang von 58 Einzelproben. Außerdem von der Ausprägung der Konzentrationen auf einzelnen Standorten, wobei hier auffällt, dass es kein Standort mit durchweg höheren Hintergrundkonzentrationen gibt (Anhang A6, Abb. A6.31 – A6.45). Beide Faktoren wirken insbesondere begrenzend auf die Belastbarkeit des 90. Perzentils für diesen Standorttyp. Die Mediane stellen, wie auch bei allen anderen untersuchten Standorttypen, die allgemeine Tendenz gut dar. Um die Lagemaßen für diesen Standorttyp besser abzusichern, muss die Datenbasis vergrößert werden. Doch auch bei diesem Standorttyp ist zu erwarten, dass bei einer umfangreicheren Datenbasis sowohl die Mediane als auch die 90. Perzentile sämtlicher Elemente die GFS nicht überschreiten werden.

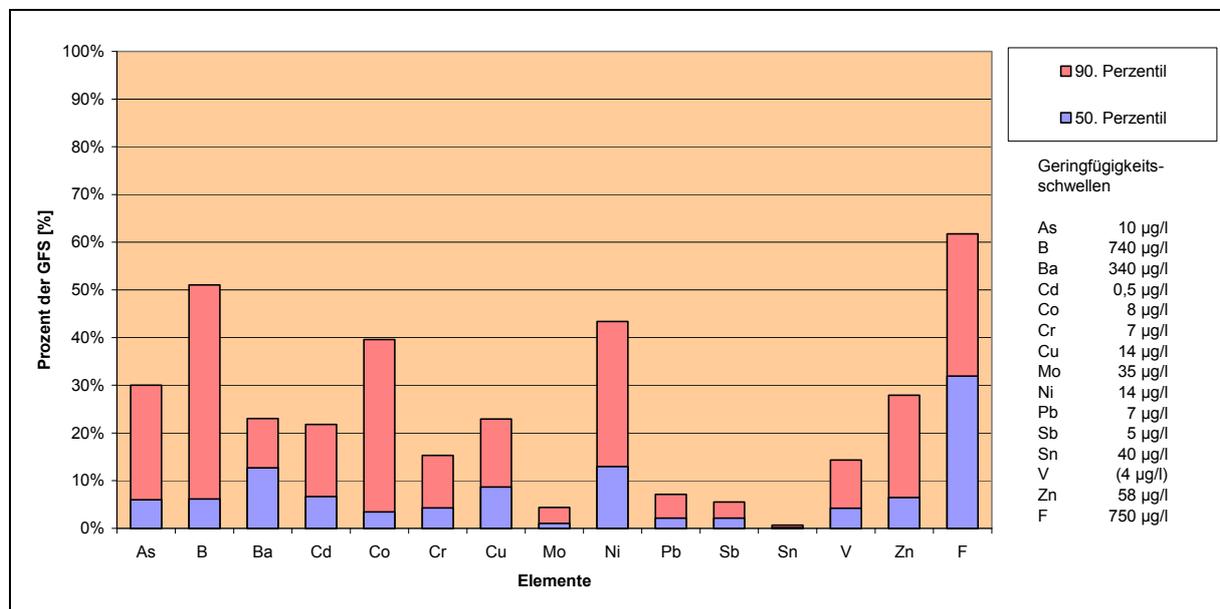


Abbildung 10.9: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW von Lössen mit ackerbaulicher Nutzung in Relation zu den GFS (=100%), $N_{\text{Standorte}}=7$, $N_{\text{Proben}}=58$.

Bisher wurden im Vorhaben nur Lößstandorte am nördlichen Rand des Lößausbreitungsgebiets in Deutschland beprobt. Um die Repräsentativität abzusichern, müssen auch Beprobungen in anderen Regionen durchgeführt werden.

Tabelle 10.8: 50. und 90. Perzentil der Elementkonzentrationen in µg/l in SW-oGW und in % der Geringfügigkeitsschwelle (GFS) von **Lössen** mit ackerbaulicher Nutzung sowie der prozentuelle Anteil der Werte oberhalb der GFS für Grundwasser ($\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$), und die Anzahl der Standorte mit Konzentrationen oberhalb der GFS ($N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$); Datenbasis: $N_{\text{Standorte}} = 7$, $N_{\text{Proben}} = 58$.

Element	GFS	50. Perzentil	% der GFS	90. Perzentil	% der GFS	$\%N_{\text{Proben}} > \text{GFS}$ (%)	$N_{\text{Standorte}} > \text{GFS}$
As[µg/l]	10	-	-	-	-	0%	-
B [µg/l]	740	46	6%	378	51%	0%	-
Ba[µg/l]	340	43	13%	78	23%	0%	-
Cd[µg/l]	0,5	0,03	7%	0,11	22%	0%	-
Co[µg/l]	8	0,27	3%	3,2	40%	2%	1
Cr[µg/l]	7	0,30	4%	1,1	15%	0%	-
Cu[µg/l]	14	1,2	9%	3,2	23%	0%	-
Mo[µg/l]	35	0,37	1%	1,5	4%	0%	-
Ni[µg/l]	14	1,8	13%	6,1	43%	3%	1
Pb[µg/l]	7	-	-	-	-	0%	-
Sb[µg/l]	5	0,11	2%	0,28	6%	0%	-
Sn[µg/l]	40	(0,07)	0%	(0,27)	1%	0%	-
V[µg/l]	4	0,17	4%	0,57	14%	0%	-
Zn[µg/l]	58	3,7	6%	16	28%	0%	-
F[µg/l]	750	239	32%	463	62%	2%	1

10.2.9 Standortübergreifende Diskussion und Überschreitung der GFS

Die standorttypbezogene Auswertung der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zeigt, dass die Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen im SW-oGW von Sanden durchweg höher sind als die der Sickerwässer der Substrate Geschiebelehm/-mergel und Löss. In SW-oGW von forstwirtschaftlich genutzten Sanden finden sich die höchste prozentuale Anzahl der SW-oGW-Proben, deren Spurenelementkonzentrationen die GFS überschreiten (Vgl. Abb. 10.10). Die Spurenelementkonzentrationen der Sickerwässer in den Substraten Geschiebelehm/-mergel und Löss hingegen sind in der Regel so gering, dass sie selbst im Maximum die GFS nur sehr selten überschreiten.

Es stellt sich die Frage, ob eher einzelne Standorte oder einzelne Proben verschiedener Standorte für die Überschreitung der GFS verantwortlich sind. Es gibt einzelne Standorte, die für mehrere Elemente tendenziell höhere Werte aufzeigen als andere Standorte (Vgl. Anhang A6). Der Standort Garlitz (Nr. 133, Acker auf Sand) ist ein solcher Standort. Er ist bei der Überschreitung der GFS im 90. Perzentil der Elemente Cd, Co und Ni maßgeblich und bei den Elementen As, Cu, V und Zn vereinzelt beteiligt (Anlage A6). Der Standort und die einzelnen Proben des Standorts sind aber in der standorttypübergreifenden Betrachtung im log-Zahlenraum nicht als Extremwerte aufgefallen und gelten daher als repräsentativ für den entsprechenden Standorttyp. Schließt man den Standort von der Auswertung der Hinter-

grundkonzentrationen aus, verringert sich der Wert des 90. Perzentils. Bis auf Co ist das 90. Perzentil für die fraglichen Elemente dann aber immer noch höher als die GFS.

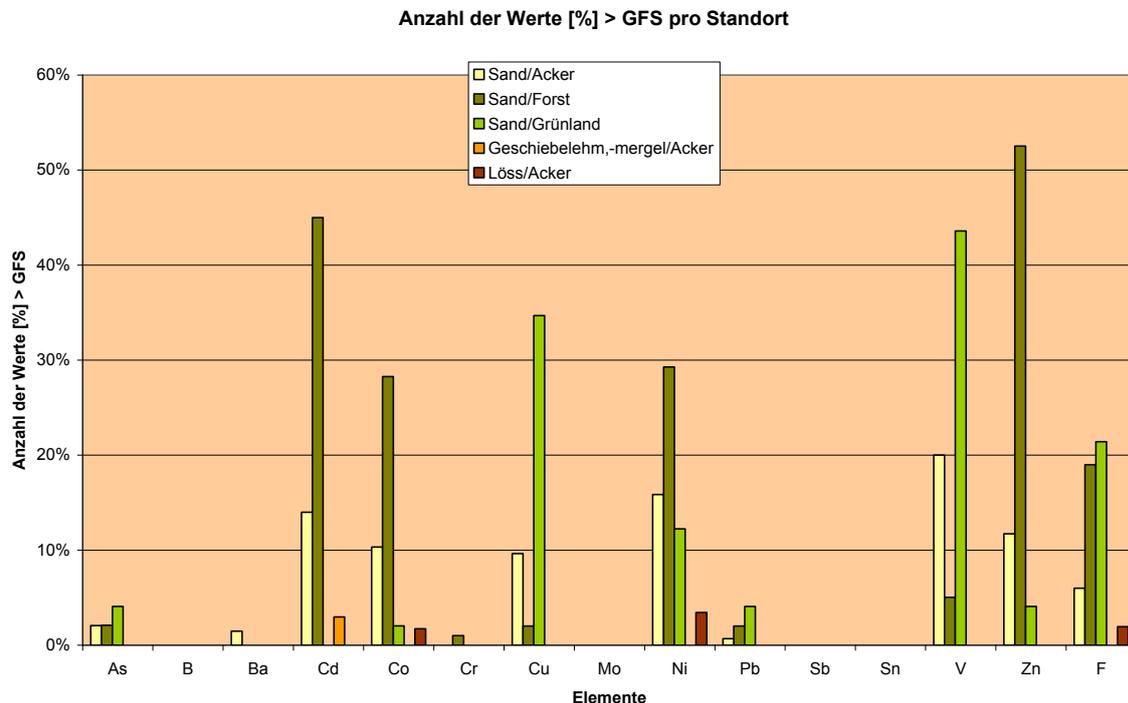


Abbildung 10.10: Anzahl der Proben in % deren Spurenelementkonzentrationen die GFS überschreiten, gruppiert nach Standorttypen

Auch bei den forstwirtschaftlich genutzten Sandstandorten können kaum einzelne Standorte für die Überschreitung der GFS verantwortlich gemacht werden (Vgl. Anlage A6). Der Standort Tangerhütte (Nr. 121) tritt zwar häufiger mit einzelnen hohen Werten in Erscheinung. Es ist aber nicht immer dieselbe Probe, sondern, je nach Element, eine andere Probe des Standorts deren Konzentration höher als die GFS ist, so dass hier nicht von einem Ausnahmestandort ausgegangen werden kann. Des Weiteren fällt der Standort Goch (Nr. 145) häufiger durch vergleichsweise höhere Konzentrationen bei den Elementen Cd, Ni und Zn auf. Doch auch wenn der Standort Goch von der Auswertung der Hintergrundkonzentrationen ausgeschlossen wird, ist das 90. Perzentil der Elemente Cd, Co, Ni, Zn und F deutlich höher als die GFS. Außerdem zeigt Tabelle 10.5, dass für Cd, Co, Ni und Zn jeweils 9-10 von den 11 beprobten Standorten eine Überschreitung der GFS zeigen. Die Überschreitung der GFS ist also nicht auf den Einfluss eines einzelnen Standortes zurück zu führen, sondern es sind immer mehrere Standorte daran beteiligt. Es kann also davon ausgegangen werden, dass diese Überschreitung der GFS flächenrepräsentativ und somit symptomatisch für den Standorttyp ist.

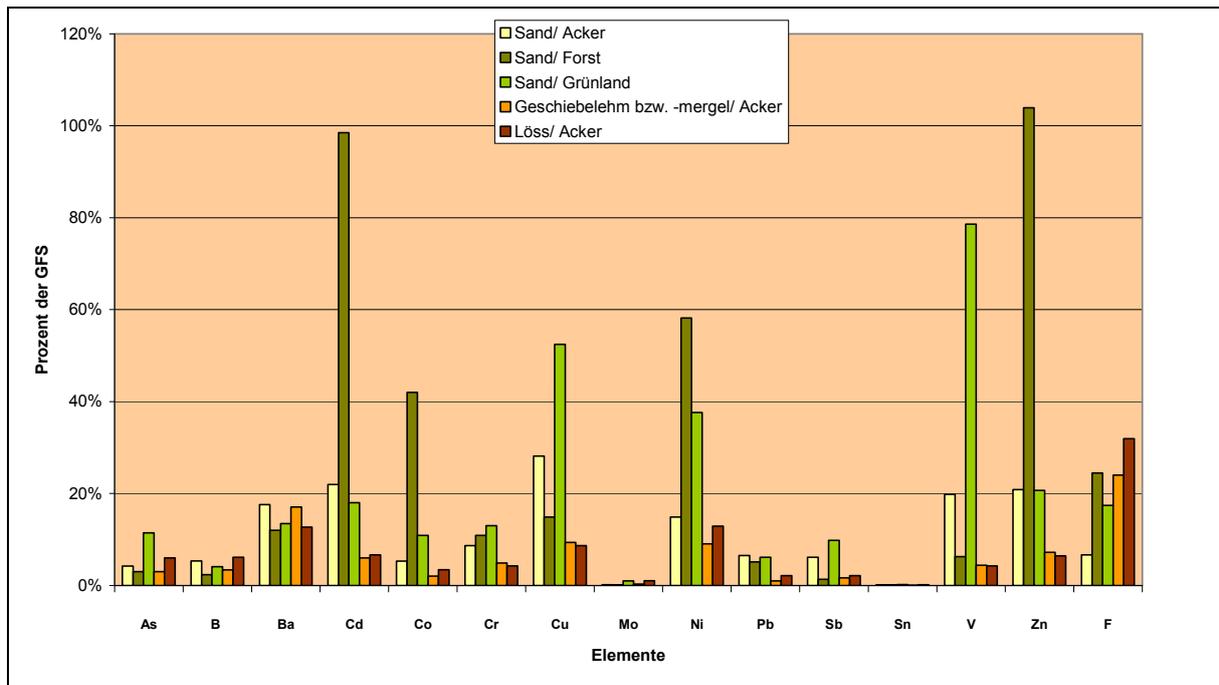


Abbildung 10.11: Mediane der Spurenelementkonzentration in Relation zur GFS (=100%) gruppiert nach Standorttypen

Auch bei Sandstandorten, die als Grünland genutzt werden überschreiten die Werte teilweise die GFS und wie auch bei den forstwirtschaftlich genutzten Sanden sind, sofern die GFS mit mehreren Werten überschritten wird, meist Einzelproben unterschiedlicher Standorte daran beteiligt (Anlage A6). Bei Cu liegt der Standort BDF Fuhrberg (Nr. 7) mit allen Proben über der GFS, ist aber nicht alleinig für die Anzahl der Überschreitungen der GFS verantwortlich. Aufgrund des geringen Stichprobenumfangs (N= 49) ist die Flächenrepräsentativität hier vor allem bei Ausschluss von Standorten generell in Frage zu stellen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Überschreitung der GFS bei den Sandböden unter Acker, Forst und Grünland nicht auf den Einfluss eines einzelnen Standortes zurück zu führen ist, sondern es sind immer mehrere Standorte daran beteiligt. Somit kann davon ausgegangen werden, dass die Überschreitung der GFS flächenrepräsentativ ist und somit symptomatisch für die 3 Standorttypen auf den Sandböden. Bei den Standorttypen Löss bzw. Geschiebelehm/-mergel unter Acker findet keine nennenswerte Überschreitung der GFS statt.

Wie bereits bei der Diskussion der einzelnen Standorttypen (Kap. 10.2.4 bis 10.2.8) aufgezeigt, werden die 90. Perzentile jedoch häufig stark von den Konzentrationen einzelner Standorte geprägt. Deshalb ist die Repräsentativität der 90. Perzentile für sämtliche Standorttypen nicht gesichert und muss durch weitere Beprobungen abgesichert werden.

Die abgeleiteten Mediane (Abb. 10.11) der verschiedenen Standorttypen wiederum werden kaum von erhöhten Hintergrundkonzentrationen einzelner Standorte beeinflusst. Insbeson-

dere für die Standorttypen Sand/Acker und Sand/Forst (beide mit höheren Probenzahlen belegt) sind sie gut abgesichert. Der Vertrauensbereich der Mediane liegt im Mittel für das Signifikanzniveau von 90% bei $\pm 21\%$ vom Median, wobei je nach Element und Standorttyp sehr unterschiedlich große Vertrauensbereiche vorkommen können (Kap. 7).

Für die 5 untersuchten Standorttypen kann man auf Grund der derzeitigen Datenbasis aussagen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit die Mediane nahezu sämtlicher Elemente die GFS nicht überschreiten werden. Nur für die Mediane von Cd und Zn (evt. Ni) bei Sandböden unter Wald bzw. für V (evt. Cu) bei Sandböden unter Grünland sind höhere Überschreitungswahrscheinlichkeiten der GFS zu erwarten.

10.2.10 Zusammenlegen von Standorttypen

Betrachtet man die Mediane der Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW zusammenfassend, so fällt auf, dass die SW-oGW der Sande unter Acker und Grünland häufig ähnliche hohe Spurenelementkonzentrationen aufweisen (Vgl. Abb. 10.11). Eine derartige Beobachtung kann man auch bei den Hintergrundkonzentrationen der Spurenelemente unter den Substraten Geschiebelehm/-mergel und Löss machen. Einzig die Spurenelementkonzentrationen der SW-oGW von Sanden unter Forst unterscheiden sich deutlich von den Konzentrationen der anderen Standorttypen.

Zur weiteren Absicherung dieser Beobachtung wurde eine Diskriminanzanalyse der logarithmierten Elementkonzentrationen durchgeführt. Mit der Diskriminanzanalyse lässt sich die Unterschiedlichkeit mehrerer Gruppen anhand einer Vielzahl von Variablen untersuchen (Backhaus, K. 2006, S. 156). Das Ergebnis der Diskriminanzanalyse (Vgl. Abb. 10.12) lässt darauf schließen, dass die Werte der Standorttypen Sand/Acker und Sand/Grünland tendenziell zu einer Grundgesamtheit gehören könnten. Entsprechendes gilt für die SW-oGW der Substrate Geschiebelehm bzw. -mergel und Löss unter Acker. Aus Abb.10.12 ist auch ersichtlich, dass sich die Spurenelementkonzentrationen der SW-oGW von forstwirtschaftlich genutzten Sanden sehr deutlich von denen aller anderen Standorttypen unterscheiden. Dass eine Zusammenlegung der Standorttypen Acker und Grünland auf Sandböden auf der Basis einer Ähnlichkeit bei der Diskriminanzanalyse problematisch ist, zeigen beispielsweise die deutlichen Unterschiede der Mediane von wichtigen Parametern wie pH und DOC und von den Spurenelementen V und Ni für diese beiden Standorttypen. Ähnlich große Differenzen treten auch bei der Betrachtung der 90. Perzentile mehrerer Elemente auf. Der vergleichsweise geringe Stichprobenumfang der einzelnen Straten und der dadurch eingeschränkten Aussagefähigkeit statistischer Ergebnisse wurde bereits vorher diskutiert. Gerade bei in sich heterogenen Substraten ist ein Erhöhen der Stichprobenanzahl erforderlich, um die Belastbarkeit gerade der oberen Perzentile zu erhöhen. Bedingt durch die statistische Unsicherheit und deutlichen Konzentrationsunterschiede werden sämtliche Standorttypen vorerst weiterhin getrennt betrachtet.

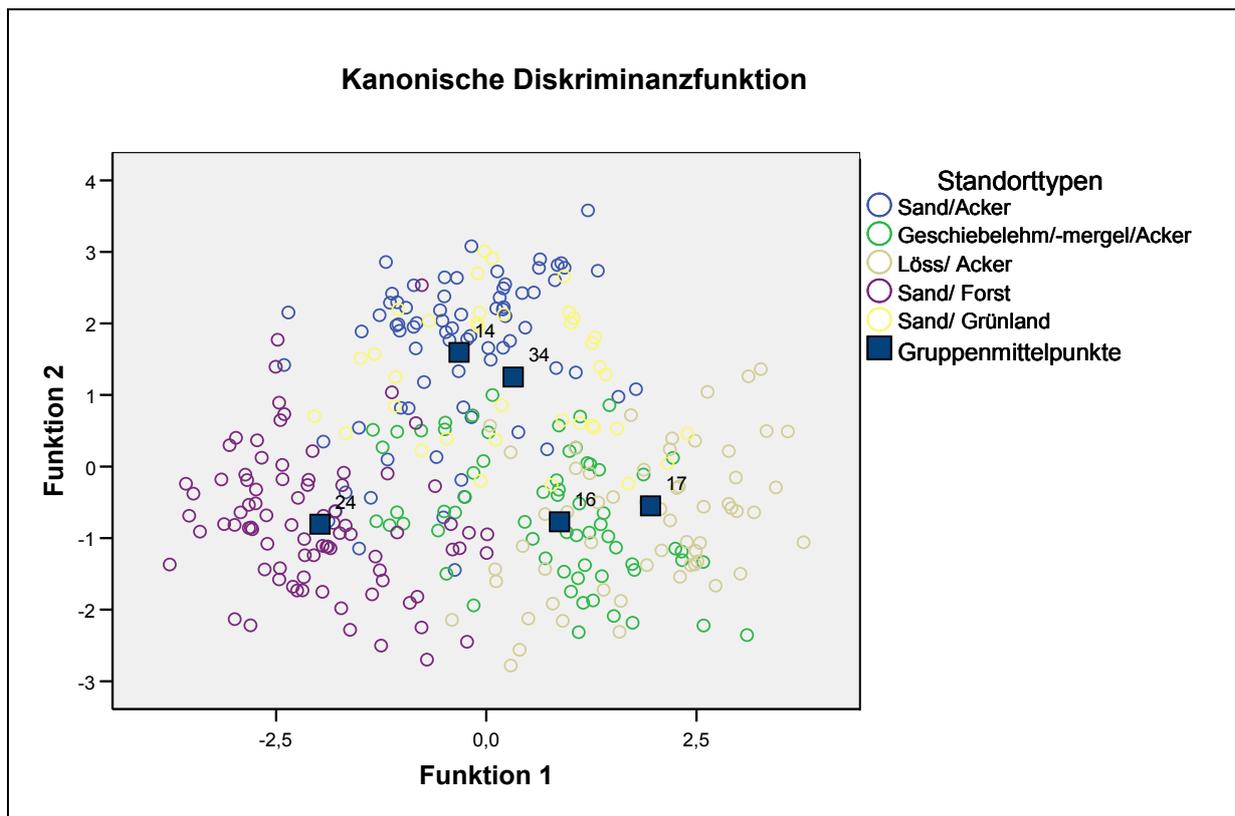


Abbildung 10.12: Diskriminanzfunktion

10.3 Vergleich der ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser mit Hintergrundwerten im Grundwasser und Lysimeterdaten

In den nachfolgenden Tabellen 10.9-10.14 werden die Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser den Werten aus Lysimeteruntersuchungen von Bielert (1999) und den im Rahmen der Hintergrundwertableitung im Grundwasser untersuchten Grundwässern von Sanden und Kiesen des Norddeutschen Flachlandes mit Entnahmetiefen unter 10 m u. GOK (Kunkel et al., 2004) gegenübergestellt. Die Ausdehnung der hydrogeologischen Bezugseinheit „**Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes**“ umfasst nahezu genau das in diesem Vorhaben beprobten Gebiet und bietet gute Vergleichsmöglichkeiten. Im 90. Perzentil werden die in diesem Vorhaben für die verschiedenen Standorttypen ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen den 90. Perzentilen von Werten in Grundwässern von Sanden und Kiesen des Norddeutschen Flachlandes aus Beprobungstiefen unter 10 m u. GOK sowie den GFS (LAWA, 2004) und den Prüfwerten für den Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) gegenübergestellt.

Werte die höher sind als die entsprechenden von uns abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen sind **grün** dargestellt, Werte die niedriger sind werden **rot** dargestellt.

Tabelle 10.9: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser aller 5 Standorttypen mit Lysimeterdaten (Bielert, 1999) und mit Hintergrundwerten im Grundwasser (Kunkel et al., 2004)

Standorttyp	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sickerwasser oGW	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grundwasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sickerwasser oGW	Grundwasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Gesamt	As [µg/l]	0,40	0,6	1,3	1,8	7,5	10	10
	B [µg/l]	30	n.b.	60,0	81,7	220	740	n.b.
	Ba [µg/l]	49	31	59,0	129	180	340	n.b.
	Cd [µg/l]	0,09	0,2	0,3	0,80	0,8	0,5	5
	Co [µg/l]	0,47	0,8	1,4	8,9	10	8	50
	Cr [µg/l]	0,53	3,7	2,8	2,0	6,7	7	50
	Cu [µg/l]	2,3	3,9	3,0	11	10	14	50
	Mo [µg/l]	0,09	2,5	n.b.	0,97	n.b.	35	50
	Ni [µg/l]	2,8	8,8	5,9	18	20	14	50
	Pb [µg/l]	0,25	0,3	2,0	1,8	6,7	7	25
	Sb [µg/l]	0,13	0,2	0,1	0,80	0,05	5	10
	Sn [µg/l]	0,04	0,1	n.b.	0,11	n.b.	40	40
	V [µg/l]	0,28	1,0	n.b.	4,1	n.b.	4	n.b.
	Zn [µg/l]	10	19,0	20,0	89	238	58	500
F [µg/l]	150	n.b.	100,0	682	300	750	750	

Die Ergebnisse in den Tabellen 10.9-10.14 zeigen, dass die Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999) nur von F und dort auch nur im 90. Perzentil der Hintergrundkonzentrationen von forstwirtschaftlich und den als Grünland genutzten Sandstandorten überschritten werden. Alle anderen 90.Perzentil-Werte der 5 Standorttypen unterschreiten die bisherigen Prüfwerte für den Pfad Boden - Grundwasser.

In Tabelle 10.9 sind die Hintergrundkonzentrationen des gesamten Datensatzes (alle 5 Standorttypen) den Werten der anderen Autoren gegenübergestellt. Die Hintergrundkonzentrationen der mit Saugsonden beprobten Sickerwässer sind hier im Median bis auf Barium geringer als die aus Lysimeterkonzentrationen abgeleiteten Mediane. Gleiches trifft bis auf Antimon (Sb) und Fluor (F) auch für den Vergleich mit den Medianen der Grundwässer zu.

Vergleicht man die 90. Perzentile, sind die Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser zumeist geringer als die vergleichbaren Werte der Grundwässer. Ausnahmen bilden hier die Elemente Cu, Sb und F. Der Vergleich der 90. Perzentile der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser mit den GFS zeigt, dass die aus dem gesamten Datensatz ermittelten Hintergrundkonzentrationen die GFS im Fall von Cd, Co, V und Zn überschreiten. Keines dieser Spurenelemente weist höhere Hintergrundkonzentrationen auf als die vergleichbarer Wässer aus Lysimetern oder dem oberen Grundwasser.

Nachfolgend sind in den Tabellen 10.10 – 10.14 die abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen der fünf Standorttypen den Werten der anderen Autoren gegenübergestellt. Weder Bielert (1999) noch die LAWA und Kunkel (2004) unterscheiden bei ihrer Ableitung nach Standorttypen. Dies schränkt die direkte Vergleichbarkeit der Werte ein.

Die Mediane der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen im Sickerwasser von ackerbaulich genutzten Sanden sind bei den Elementen Ba, Cu und Sb höher als die vergleichbaren Mediane anderer Wässer (Vgl. Tab. 10.10). Der Median und das 90. Perzentil der Hintergrundkonzentrationen von Pb sind höher als die entsprechenden Werte der Lysimeter. Cd, Sb und F sind im 90. Perzentil höher als die der Grundwässer. Die Mediane und 90. Perzentile der Elemente Cd, Co, Ni und Zn sind zwar geringer als die Werte der Kunkel- und Bielert-Daten, überschreiten aber im 90. Perzentil die GFS.

Die Hintergrundkonzentrationen von Sickerwässern in forstwirtschaftlich genutzten Sandstanden sind in mehreren Fällen höher als die der Grundwässer oder den in Lysimetern gewonnen Sickerwässern. Dies ist im Median für die Elemente Ba, Cd, Co, Ni, Pb, Sb und Zn der Fall. Im 90. Perzentil sind die Hintergrundkonzentrationen von Cd, Co, Ni, Sb, Zn und F höher als die Werte der Grundwässer. Die 90. Perzentile der Hintergrundkonzentrationen dieses Standorttyps von Cd, Co, Ni, Zn und F überschreiten die GFS (Tab. 10.11).

Tabelle 10.10: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser des Standorttyps „Sand unter Acker“ mit Lysimeterdaten (Bielert, 1999) und mit Hintergrundwerten im Grundwasser (Kunkel et al., 2004)

Standorttyp	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden-Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sickerwasser oGW	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grundwasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sickerwasser oGW	Grundwasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Sand unter Acker	As[µg/l]	<0.42	0,6	1,3	1.63	7,5	10,0	10,0
	B [µg/l]	39.6	n.b.	60	79.3	220	740	n.b.
	Ba[µg/l]	59.8	31,0	59	183	180	340	n.b.
	Cd[µg/l]	0.11	0,2	0,3	0.76	0,8	0,5	5
	Co[µg/l]	0.43	0,8	1,4	8.38	10	8	50
	Cr[µg/l]	0.60	3,7	2,8	1.99	6,7	7	50
	Cu[µg/l]	3.94	3,9	3,0	13.96	10	14	50
	Mo[µg/l]	0.06	2,5	n.b.	0.74	n.b.	35	50
	Ni[µg/l]	2.08	8,8	5,9	18.2	20	14	50
	Pb[µg/l]	0.46	0,3	2,0	2.61	6,7	7	25
	Sb[µg/l]	0.31	0,2	0,1	1.07	0,05	5	10
	Sn[µg/l]	-	0,1	n.b.	<0.09	n.b.	40	40
	V[µg/l]	0.79	1,0	n.b.	5.59	n.b.	4	n.b.
	Zn[µg/l]	<12.1	19	20	81.4	238	58	500
F[µg/l]	50.0	n.b.	100	525	300	750	750	

Tabelle 10.11: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Sand unter Forst“

Standort- typ	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden- Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sicker- wasser oGW	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sicker- wasser oGW	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Sand un- ter Forst	As[µg/l]	<0.30	0,6	1,3	1.73	7,5	10,0	10,0
	B [µg/l]	17.5	n.b.	60	27.8	220	740	n.b.
	Ba[µg/l]	40.8	31,0	59	78.3	180	340	n.b.
	Cd[µg/l]	0.49	0,2	0,3	2.71	0,8	0,5	5
	Co[µg/l]	3.4	0,8	1,4	21.9	10	8	50
	Cr[µg/l]	0.76	3,7	2,8	2.18	6,7	7	50
	Cu[µg/l]	2.08	3,9	3,0	7.55	10	14	50
	Mo[µg/l]	-	2,5	n.b.	<0.15	n.b.	35	50
	Ni[µg/l]	8.1	8,8	5,9	49.2	20	14	50
	Pb[µg/l]	0.36	0,3	2,0	1.59	6,7	7	25
	Sb[µg/l]	0.07	0,2	0,1	0.28	0,05	5	10
	Sn[µg/l]	-	0,1	n.b.	<0.08	n.b.	40	40
	V[µg/l]	0.25	1,0	n.b.	2.81	n.b.	4	n.b.
	Zn[µg/l]	60.3	19,0	20	252	238	58	500
	F[µg/l]	183	n.b.	100	1015	300	750	750

Tabelle 10.12: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Sand unter Grünland“

Standort- typ	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden- Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sicker- wasser oGW	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sicker- wasser oGW	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Sand un- ter Grün- land	As[µg/l]	-	0,6	1,3	<4,07	7,5	10,0	10,0
	B [µg/l]	30	n.b.	60	60	220	740	n.b.
	Ba[µg/l]	46	31	59	176	180	340	n.b.
	Cd[µg/l]	<0,09	0,2	0,3	0,28	0,8	0,5	5
	Co[µg/l]	0,87	0,8	1,4	3,9	10	8	50
	Cr[µg/l]	0,91	3,7	2,8	5,3	6,7	7	50
	Cu[µg/l]	7,3	3,9	3,0	43	10	14	50
	Mo[µg/l]	0,35	2,5	n.b.	1,6	n.b.	35	50
	Ni[µg/l]	5,3	8,8	5,9	15	20	14	50
	Pb[µg/l]	0,43	0,3	2,0	5,0	6,7	7	25
	Sb[µg/l]	0,49	0,2	0,1	1,3	0,05	5	10
	Sn[µg/l]	-	0,1	n.b.	-	n.b.	40	40
	V[µg/l]	3,1	1,0	n.b.	22	n.b.	4	n.b.
	Zn[µg/l]	12	19	20	42	238	58	500
	F[µg/l]	131	n.b.	100	821	300	750	750

Tabelle 10.13: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Geschiebelehm/ -mergel unter Acker“

Standort- typ	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden- Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sicker- wasser	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sicker- wasser	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Geschiebe- lehm/ -mergel unter Acker	As[µg/l]	-	0,6	1,3	<0,6	7,5	10,0	10,0
	B [µg/l]	25	n.b.	60	48	220	740	n.b.
	Ba[µg/l]	58	31,0	59	85	180	340	n.b.
	Cd[µg/l]	0,03	0,2	0,3	0,18	0,8	0,5	5
	Co[µg/l]	0,16	0,8	1,4	0,56	10	8	50
	Cr[µg/l]	0,34	3,7	2,8	0,89	6,7	7	50
	Cu[µg/l]	1,3	3,9	3,0	4,0	10	14	50
	Mo[µg/l]	<0,10	2,5	n.b.	1,0	n.b.	35	50
	Ni[µg/l]	-	8,8	5,9	<5,4	20	14	50
	Pb[µg/l]	0,07	0,3	2,0	0,23	6,7	7	25
	Sb[µg/l]	0,08	0,2	0,1	0,16	0,05	5	10
	Sn[µg/l]	-	0,1	n.b.	<0,07	n.b.	40	40
	V[µg/l]	0,18	1,0	n.b.	0,38	n.b.	4	n.b.
	Zn[µg/l]	4,2	19,0	20	20	238	58	500
F[µg/l]	180	n.b.	100	280	300	750	750	

In Tab. 10.12 sind die Lagemaße der Hintergrundkonzentrationen von als Grünland genutzten Sandstandorten denen der Lysimeterwerte und der vergleichbaren Grundwässer gegenübergestellt. Hier sind die Mediane von Ba, Co, Cu, Pb, Sb, Sn und V höher als die der Lysimeterwerte von Bielert. Cu, Sb und F sind sowohl im Median als auch im 90. Perzentil höher als in vergleichbaren Grundwässern. Die Hintergrundkonzentrationen von Ni sind im Median sowie im 90. Perzentil geringer als entsprechende Werte anderer Wässer. Das 90. Perzentil überschreitet aber wie auch Cu, V und F die GFS.

Die Tabelle 10.13 zeigt die Gegenüberstellung der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser von ackerbaulich genutzten Geschiebelehmen bzw. -mergeln mit den Werten aus Lysimeterdaten und Grundwasserbeprobungen. Insgesamt sind die Mediane und die 90. Perzentile alle bis auf die von Ba und Sb geringer als die der Lysimeter- und Grundwasserdaten. Keine der Hintergrundkonzentrationen überschreitet die GFS.

Tabelle 10.14: Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für den Standorttyp „Löss unter Acker“

Standort- typ	Element	Median			90. Perzentil		GFS (LAWA, 2004)	Prüfwerte Pfad Boden- Grundwasser (BBodSchV, 1999)
		Sicker- wasser oGW	Lysimeter (Bielert, 1999)	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)	Sicker- wasser oGW	Grund- wasser 0-10 m (Kunkel, 2004)		
Löss un- ter Acker	As[µg/l]	-	0,6	1,3	-	7,5	10,0	10,0
	B [µg/l]	46	n.b.	60	377	220	740	n.b.
	Ba[µg/l]	43	31,0	59	78	180	340	n.b.
	Cd[µg/l]	0,03	0,2	0,3	0,11	0,8	0,5	5
	Co[µg/l]	0,27	0,8	1,4	3,2	10	8	50
	Cr[µg/l]	<0,30	3,7	2,8	1,1	6,7	7	50
	Cu[µg/l]	1,2	3,9	3,0	3,2	10	14	50
	Mo[µg/l]	0,37	2,5	n.b.	1,5	n.b.	35	50
	Ni[µg/l]	1,8	8,8	5,9	6,1	20	14	50
	Pb[µg/l]	-	0,3	2,0	-	6,7	7	25
	Sb[µg/l]	0,11	0,2	0,1	0,28	0,05	5	10
	Sn[µg/l]	-	0,1	n.b.	<0,27	n.b.	40	40
	V[µg/l]	0,17	1,0	n.b.	0,57	n.b.	4	n.b.
	Zn[µg/l]	3,7	19,0	20	16	238	58	500
	F[µg/l]	239	n.b.	100	463	300	750	750

Ein ähnliches Bild ergibt sich wenn man die Hintergrundkonzentrationen der Lössstandorte mit ackerbaulicher Nutzung mit den Lysimeter- und Grundwasserdaten vergleicht (Tab. 10.15). Auch hier sind die Hintergrundkonzentrationen der meisten Elemente kleiner als die der Vergleichswerte. Im Median bilden Ba, Sb und F die Ausnahme. Im 90. Perzentil sind die Hintergrundkonzentrationen von B, Sb und F größer als die entsprechenden Werte im Grundwasser. Die GFS werden von den Hintergrundkonzentrationen dieses Standorttyps nicht überschritten.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen der Spurenelementkonzentrationen in Sickerwässern der beiden Standorttypen Geschiebelehmen bzw. –mergeln und Lössen unter Acker sowohl im Median als auch im 90. Perzentil für die meisten Elemente niedriger als die Vergleichswerte sind. Die für die Standorttypen auf Sandstandorten abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen jedoch überschreiten häufiger die Vergleichswerte der Lysimeterdaten und der Hintergrundwerte im Grundwasser. Dies trifft vor allem für die Hintergrundkonzentrationen von Cd, Co, Cu, Ni, Sb und V zu. Die Hintergrundkonzentrationen von As und Cr aller Standorttypen sind, soweit nachweisbar, niedriger als alle entsprechenden Vergleichswerte.

Auffällig ist weiterhin, dass die 90. Perzentile von z.B. Co, Ni und Zn der Sandböden unter Acker, Grünland und Forst meistens über den GSF liegen, aber gleichzeitig unter dem 90. Perzentil der hydrogeologischen Bezugseinheit der „Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes“. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die im Vorhaben abgeleiteten 90. Perzentile für Co, Ni und Zn für diese regionale hydrogeologische Bezugseinheit durchaus repräsentativ sind.

10.4 Standorte mit stark erhöhten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW

Bei der Boxplotanalyse zur explorativen Datenauswertung fiel der Standort Ratingen (Nr. 149, Sand unter Forst) besonders häufig durch außergewöhnlich hohe Spurenelementkonzentrationen auf. Auch im Vergleich mit den Spurenelementkonzentrationen auf Standorten des gleichen Typs, Sand unter Forst, sind die Konzentrationen von Ba, Cd, Co, Cu, Pb und Zn hoch. Deshalb wurde dieser Standort bei der Auswertung der Hintergrundkonzentrationen des Standorttyps Sand unter Forst nicht berücksichtigt.

Als naheliegende mögliche Ursache boten sich aufgrund der Lage des Standorts in Nachbarschaft zu den Industriezentren Essen, Bochum und Düsseldorf erhöhte anthropogene Stoffeinträge und deshalb entsprechend erhöhte Spurenelementgehalte in der Festphase an. Bis auf drei Werte (Pb im Bsh-Horizont sowie Zn im Bv und rGo) sind die Spurenelementgehalte am Standort Ratingen alle mindestens geringer als das 90. Perzentil der Hintergrundgehalte von forstwirtschaftlich genutzten Sanden, wenn nicht sogar geringer als das 50. Perzentil (Tab. 10.15).

Die Spurenelementkonzentrationen des Sickerwassers im SW-oGW hingegen überschreiten vor allem bei den Elementen Cd, Co, Cu, Pb und Zn die Hintergrundkonzentrationen (50. und 90. Perzentil vom Standorttyp Sand unter Forst, Tab. 10.5) und auch die GFS teilweise bei weitem. Die Spurenelementgehalte der Festphase sind also nicht ausschlaggebend für die erhöhten Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser.

Betrachtet man jedoch die pH-Werte sowohl der Fest- (pH 3,03-4,28) als auch der Lösungsphase (pH 2,77 - 3,95), zeigt sich eine starke tiefgründige Versauerung des durchweg puffer-schwachen Materials. Als Ursache der Versauerung der Böden ist seit langem die Deposition industriell verursachter Säurebildner wie NO_x und SO₂ bekannt (Ulrich, 1987). Durch die so verringerten pH-Werte erhöht sich die Mobilität der Spurenelemente im Boden, was sich dann auch im SW-oGW vom Standort Ratingen widerspiegelt.

Tabelle 10.15: Spurenelementgehalte/-konzentrationen und pH-Werte in Fest- und Lösungsphase am Standort Ratingen im Vergleich zu den entsprechenden Hintergrundwerten (HGW, nach LABO, 2003 und Utermann, J. et. al. 2007) sowie den Vorsorge bzw. Prüfwerten und GFS

Horizontgrenze (cm uGOK)	Horizont	As* [mg/kg]	Ba* [mg/kg]	Cd* [mg/kg]	Co* [mg/kg]	Cr* [mg/kg]	Cu* [mg/kg]	Mo* [mg/kg]	Ni* [mg/kg]	Pb* [mg/kg]	Sb* [mg/kg]	Sn* [mg/kg]	V* [mg/kg]	Zn* [mg/kg]	pH-CaCl2
5	Aeh	6,3	31	0,07	0,64	6,6	4,4	0,36	2,4	29	0,36	0,46	7,8	15	3,1
15	Bsh	5,4	29	0,05	0,72	6,8	2,6	0,17	2,2	17	0,19	<0,4	12	16	3,2
25	Bv	1,6	35	0,06	1,6	9,7	1,3	0,12	5,8	5,3	0,10	<0,4	9,5	27	4,1
75	rGo	2,3	39	0,05	2,8	6,4	1,2	0,10	6,4	3,3	0,11	<0,4	6,7	29	4,3
120	rGor	0,55	27	0,03	0,96	3,7	0,84	<0,1	4,9	1,9	0,06	<0,4	<6,5	11	4,3
230	Gr	0,61	36	0,03	0,83	4,1	0,90	<0,1	4,1	2,7	0,06	0,49	<6,5	11	4,1
	Vorsorgewert	n.b.	n.b.	0,4	n.b.	30	20	n.b.	15	40	n.b.		n.b.	60	
Oberboden	HGW 50.P.	3,2	n.b.	0,2	0,8	8,5	4,5	n.b.	4,3	23	0,3		8	13	
	HGW 90.P.	8	n.b.	0,74	2	17	13	n.b.	10	86	0,8		13	32	
Unterboden	HGW 50.P.	2,3	n.b.	0,08	1,3	4,2	2,3	0,6	3,3	5,4	0,1		8	11	
	HGW 90.P.	7,2	n.b.	0,24	3,2	15	7	1	9,4	12	0,3		16	24	
Untergrund	HGW 50.P.	2,2	n.b.	0,08	1,2	3,5	1,6	0,5	2,7	3,1	0,1		6	8	
	HGW 90.P.	8	n.b.	0,2	2,4	12	6,4	1	9	8,5	0,3		22	18	

Probe- nahme- tiefe	Element		As**	Ba**	Cd**	Co**	Cr**	Cu**	Mo**	Ni**	Pb**	Sb**	Sn**	V**	Zn**	pH- SW- oGW
	Bohrung.-Nr.		[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]	[µg/l]		
254	1		0,34	70	4,2	6,8	2,0	3,5	0,07	13	2,5	0,17	0,02	0,68	622	3,8
247	2		0,50	159	5,5	7,0	3,6	5,6	0,09	17	2,4	0,22	0,01	0,91	632	3,9
278	3		0,16	58	5,3	9,6	1,2	5,3	0,02	17	1,1	0,11	0,01	0,07	684	3,7
274	4		0,16	79	6,3	8,0	2,0	9,2	0,03	18	0,42	0,15	0,02	0,14	657	4,0
265	5		0,11	115	6,8	7,9	1,0	5,0	0,01	14	1,2	0,10	0,01	0,05	660	3,7
250	6		0,16	46	8,1	18	2,9	20	0,01	27	2,0	0,10	0,01	0,20	1170	3,5
281	7		0,22	35	14	58	2,7	17	0,02	57	2,6	0,09	0,03	0,55	2200	2,7
268	8		0,11	149	13	71	1,7	19	0,01	41	2,7	0,07	0,07	0,17	2129	3,0
260	9		0,17	191	6,7	17	1,9	11	0,06	16	4,3	0,11	0,02	0,15	1637	3,2
261	10		0,34	124	3,0	4,9	1,3	7,3	0,01	10	3,3	0,12	0,04	0,25	653	2,8
50. Perzentil			0,30	42	0,46	3,1	0,71	1,9	0,03	8,6	0,32	0,07	0,03	0,23	53	
90. Perzentil			1,2	80	2,6	22	2,2	7,2	0,12	45	1,5	0,26	0,08	2,4	226	
GFS (LAWA, 2004)			10	340	0,5	8	7	14	35	14	7	5	40	4	58	
Prüfwerte Pfad Boden- Grundwas- ser (BBodSchV, 1999)			10		5	50	50	50	50	50	25	10	40		500	

* schwarz = [X] < 50. Perzentil HGW, grün = 50. Perzentil HGW < [X] < 90. Perzentil HGW, rot = 90. Perzentil < [X], rot fett = Vorsorgewert < [X]

** schwarz = [X] < 50. Perzentil HGW, grün = 50. Perzentil HGW < [X] < 90. Perzentil HGW, rot = 90. Perzentil < [X], rot fett = GFS < [X]

Die erhöhten Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser sind also nicht direkt auf erhöhte Spurenelementgehalte in der Festphase durch anthropogene Stoffeinträge zurückzuführen, sondern werden durch eine primär anthropogen bedingte Versauerung der Böden verursacht, die zu einer erhöhten Mobilität der geogenen und anthropogenen Spurenelementvorräte der Festphase führen. Inwiefern diese Beobachtung auf anderen Standorten mit ähnlichen Randbedingungen (langjährige saure Deposition, schwache Pufferfähigkeit des Bodens, „normale“ Hintergrundgehalte) zutrifft, bleibt offen und muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden. Sicher ist aber, dass SW-oGW von Standorten dieser Qualität nicht mit den für die Ermittlung der Hintergrundgehalte gewählten naturnahen ubiquitär diffus belasteten Standorten und deren SW-oGW vergleichbar ist.

11 Prognostizierbarkeit von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser am Ort der Beurteilung

Die Beprobung der Feststoffphase, also von Boden oder Sediment, ist im Allgemeinen weniger aufwändig als die Entnahme von Wasserproben. Daher soll in diesem Kapitel die Prognostizierbarkeit von Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser bzw. oberflächennahen Grundwasser am Ort der Beurteilung (SW-oGW, vgl. Kap. 7) mithilfe von Boden- und Sedi- menteigenschaften als erklärende (unabhängige) Variablen untersucht werden. Als unabhängige Variablen für die Prognose wurden die Königswasser- (KW-) extrahierbaren Spurenelementgehalte im Oberboden und im Sediment, die Kationenaustauschkapazität (KAK), der pH-Wert und die bei einem Wasser-Feststoffverhältnis von wasserelulierbaren Spurenelementgehalte im Sediment sowie die Konzentration von gelöster organischer Substanz (DOC) im SW-oGW in Betracht gezogen.

Um die Eignung der unabhängigen Variablen zur Prognose der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser zu untersuchen, wurden die (Rang-) Korrelationskoeffizienten nach Pearson bzw. Spearman bestimmt. Um die Qualität des Zusammenhangs aufzuzeigen, wurde eine lineare Kurvenanpassung mit der Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt. Zusätzlich wurde mit Hilfe einer schrittweisen multiplen Regression untersucht, welche der unabhängigen Variablen sich am besten eignen die Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zu prognostizieren.

Streng mathematisch gesehen sind die hier angewandten statistischen Verfahren bis auf die Rangkorrelation nicht anwendbar, da diese eine Normalverteilung der Werte voraussetzen. Dies ist für die betrachteten Variablen im normalen Zahlenraum meist nicht der Fall. Aufgrund der guten Annäherung der Werte einiger Elemente an eine log-Normalverteilung, wurden alle statistischen Auswertungen im logarithmischen Zahlenraum durchgeführt.

11.1 Zusammenhang zwischen den Spurenelementkonzentrationen der Lösungsphase und den KW-extrahierbaren Spurenelementgehalten in der Festphase

Im vorsorgenden Bodenschutz werden die KW- extrahierbaren Gehalte von Spurenelementen in der Feststoffphase als Vorsorgewerte verwendet. Es stellt sich die Frage, ob die Spurenelementkonzentrationen in der Lösungsphase mithilfe der KW-extrahierbaren Gehalte an Spurenelementen in der Feststoffphase vorhersagbar sind und somit eine einfachere Beprobung der Festphase der aufwendigen Beprobung der Lösungsphase bei vergleichbarer Aussagekraft vorgezogen werden kann. Unter der Lösungsphase wird hier das Sickerwasser am Ort der Beurteilung (SW-oGW) verstanden.

Für die Feststellung eventueller Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen im SW-oGW und den KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden wurden die standortgemittelten Werte der Lösungsphase den tiefengewichteten KW-extrahierbaren Spurenelementgehalten des Oberbodens eines Standortes gegenübergestellt. Als Oberboden wurden bei ackerbaulicher Nutzung die obersten A-Horizonte bis 30 cm uGOK, bei forstwirtschaftlich und als Grünland genutzten Flächen die obersten mineralischen Horizonte bis 10cm uGOK angesprochen (LABO; 2003). Die Datensätze wurden durch Ausschluss der Werte kleiner Bestimmungsgrenze sowie durch Entfernen der Ausreißer und Extremwerte im logarithmischen Zahlenraum geglättet.

Um die Stärke des Zusammenhangs festzustellen wurde der Korrelationskoeffizient nach Pearson und der Rang-Korrelationskoeffizient nach Spearman bestimmt (Sachs, 2004). Zur Visualisierung eventueller Zusammenhänge wurde eine lineare Kurvenanpassung im logarithmischen Zahlenraum durchgeführt.

Beim Vergleich der KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Oberboden mit den Konzentrationen im SW-oGW konnte für die wenigsten der Spurenelemente ein signifikanter Zusammenhang festgestellt werden (Vgl. Tabellen 11.1-11.3 und Abb11.1-11.3). Für Co, Sn und Zn bestehen auf dem Signifikanzniveau von 0,05 bzw. 0,01 (Zn) schwache Zusammenhänge. Bei Co und Zn wird ein gegenläufiger Zusammenhang aufgezeigt. Hierbei handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Scheinkorrelation.

Tabelle 11.1: Pearson Korrelation der KW- extrahierbaren Spurenelementgehalte im OB und der HGK im SW-oGW

Pearson							
	lg As	lg B	lg Ba	lg Cd	lg Co	lg Cr	lg Cu
Korrelation nach Pearson	-0,110	-0,035	0,082	-0,363*	-0,356*	-0,309	0,052
Signifikanz (2-seitig)	0,562	0,929	0,624	0,025	0,028	0,059	0,758
N	30	9	38	38	38	38	38
	lg Mo	lg Ni	lg Pb	lg Sb	lg Sn	lg V	lg Zn
Korrelation nach Pearson	-0,040	-0,072	-0,095	0,105	0,067	-0,132	-
Signifikanz (2-seitig)	0,851	0,669	0,570	0,538	0,798	0,441	0,004
N	25	38	38	37	17	36	38

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Tabelle 11.2: Spearman Rangkorrelation der KW- extrahierbaren Spurenelementgehalte im OB und der HGK im SW-oGW

Spearman-Rho							
	lg As	lg B	lg Ba	lg Cd	lg Co	lg Cr	lg Cu
Korrelationskoeffizient	-0,008	0,259	0,125	-0,268	-0,325*	-0,303	-0,025
Signifikanz (2-seitig)	0,965	0,500	0,454	0,104	0,046	0,064	0,881
N	30	9	38	38	38	38	38
	lg Mo	lg Ni	lg Pb	lg Sb	lg Sn	lg V	lg Zn
Korrelationskoeffizient	0,054	-0,125	-0,069	0,157	-0,060	-0,216	-0,434**
Signifikanz (2-seitig)	0,799	0,456	0,682	0,353	0,818	0,205	0,006
N	25	38	38	37	17	36	38

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

Tabelle 11.3: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung

Abhängige Variable	Gleichung	Modellzusammenfassung					Parameterschätzer	
		Unabhängige Variable	R-Quadrat	F	Freiheitsgrade 1	Freiheitsgrade 2	Sig.	Konstante
As oGW (lg µg/l)	As OB (lg mg/kg)	0,012	0,345	1	28	0,562	-0,239	-0,118
B oGW (lg µg/l)	B OB (lg mg/kg)	0,001	0,009	1	7	0,929	1,593	-0,030
Ba oGW (lg µg/l)	Ba OB (lg mg/kg)	0,007	0,244	1	36	0,624	1,576	0,065
Cd oGW (lg µg/l)	Cd OB (lg mg/kg)	0,131	5,449	1	36	0,025	-1,605	-0,669
Co oGW (lg µg/l)	Co OB (lg mg/kg)	0,127	5,233	1	36	0,028	-0,054	-0,501
Cr oGW (lg µg/l)	Cr OB (lg mg/kg)	0,096	3,806	1	36	0,059	-0,014	-0,300
Cu oGW (lg µg/l)	Cu OB (lg mg/kg)	0,003	0,096	1	36	0,758	0,296	0,050
Mo oGW (lg µg/l)	Mo OB (lg mg/kg)	0,002	0,036	1	23	0,851	-1,093	-0,137
Ni oGW (lg µg/l)	Ni OB (lg mg/kg)	0,005	0,186	1	36	0,669	0,605	-0,084
Pb oGW (lg µg/l)	Pb OB (lg mg/kg)	0,009	0,329	1	36	0,570	-0,528	-0,189
Sb oGW (lg µg/l)	Sb OB (lg mg/kg)	0,011	0,387	1	35	0,538	-0,777	0,139
Sn oGW (lg µg/l)	Sn OB (lg mg/kg)	0,004	0,068	1	15	0,798	-1,335	0,110
V oGW (lg µg/l)	V OB (lg mg/kg)	0,018	0,607	1	34	0,441	-0,140	-0,285
Zn oGW (lg µg/l)	Zn OB (lg mg/kg)	0,213	9,749	1	36	0,004	2,083	-0,755

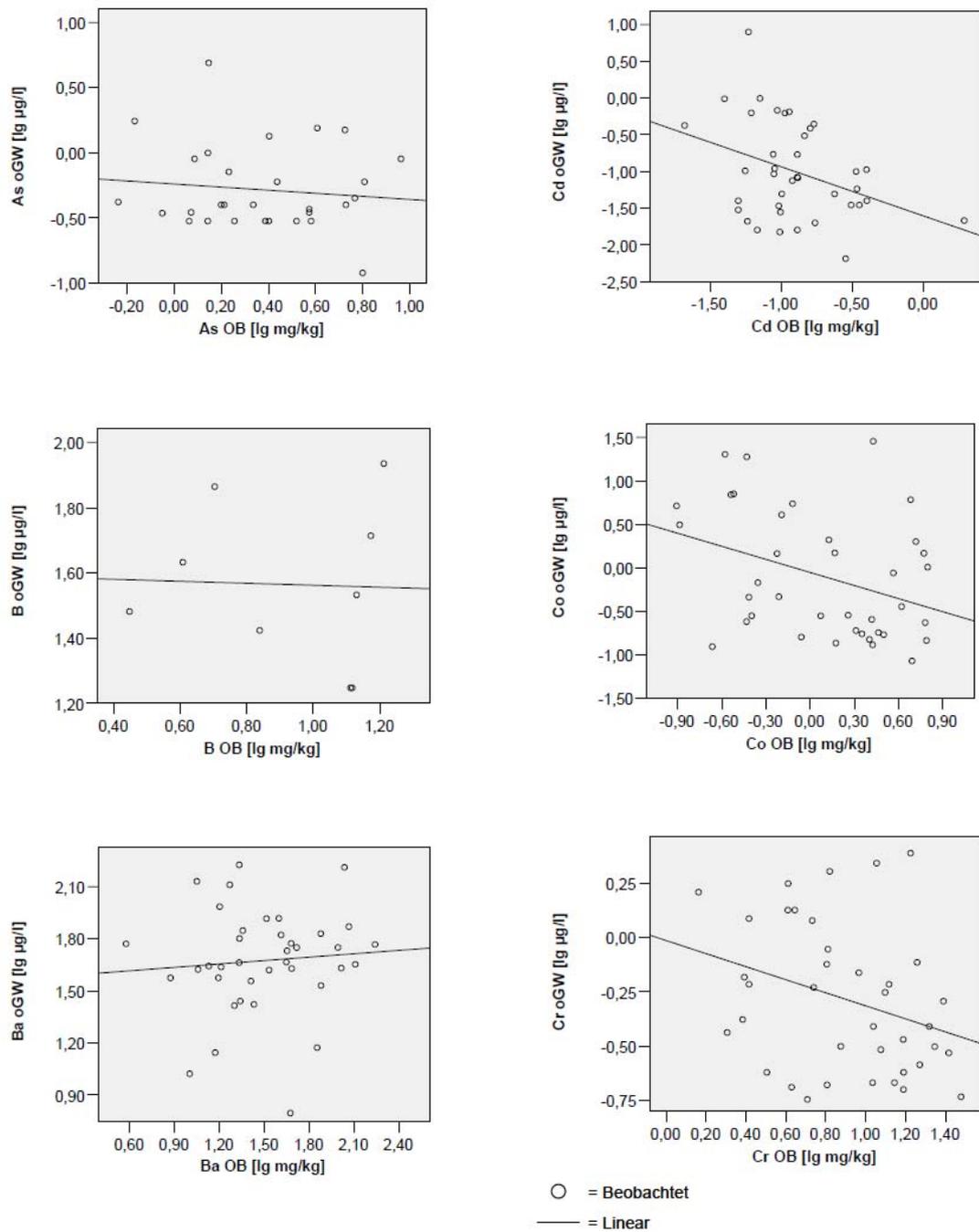


Abbildung 11.1: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW

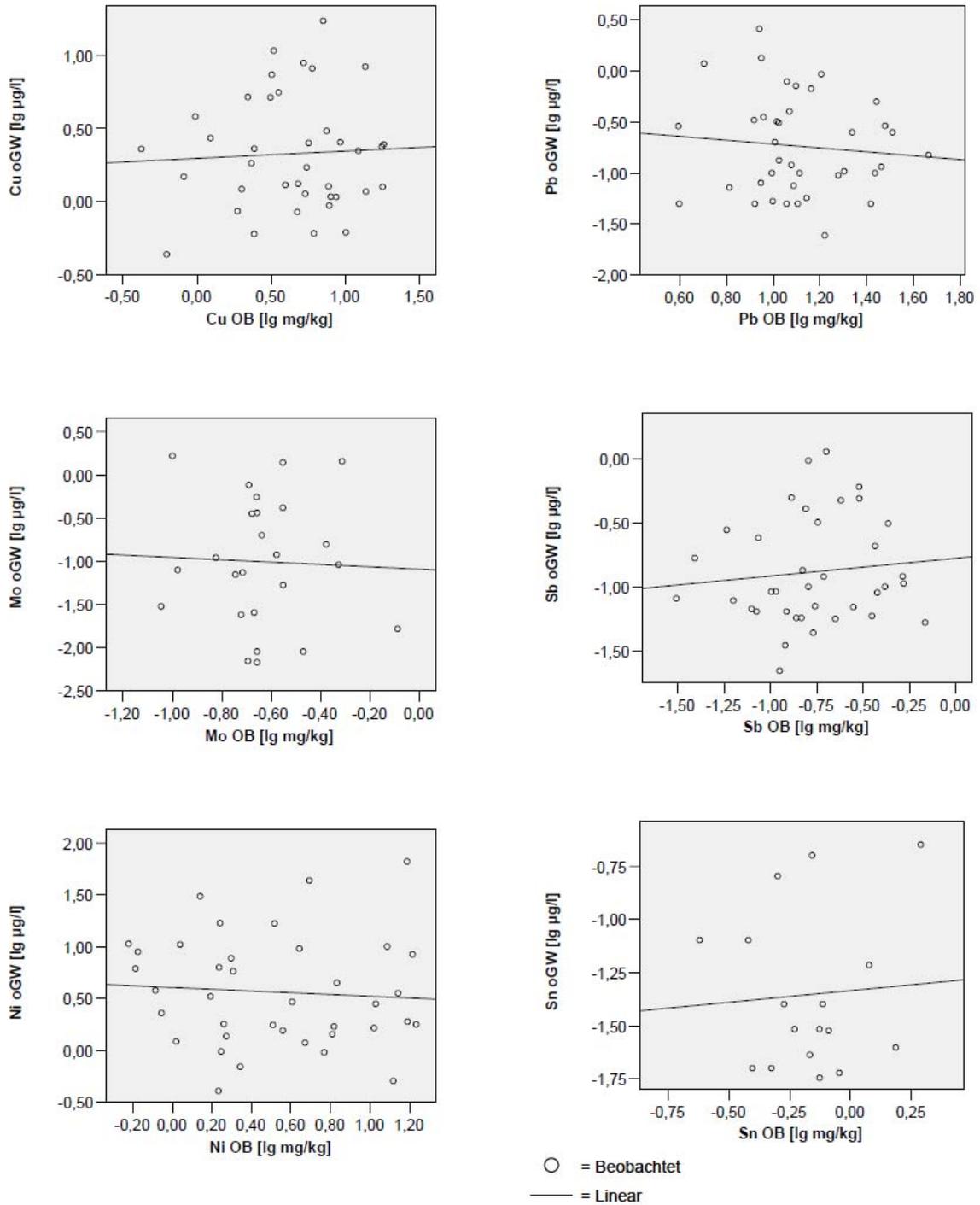


Abbildung 11.2: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, Mo, Ni, Pb, Sb und Sn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW

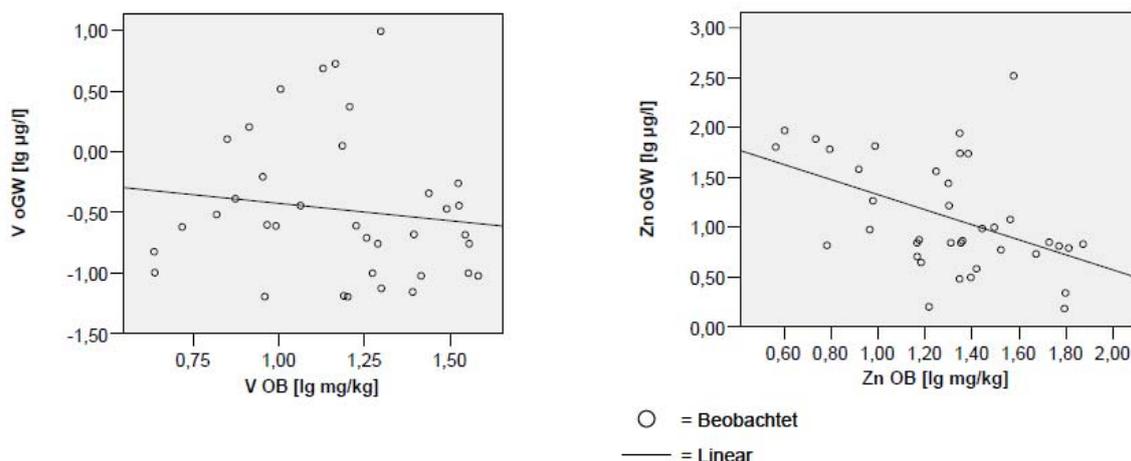


Abbildung 11.3: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Oberboden (OB) und den Konzentrationen im SW-oGW

Zur Diagnose eventueller Zusammenhänge der KW-extrahierbaren Gehalte von Spurenelement im Sediment mit den Konzentrationen von Spurenelementen im SW-oGW wurden die Werte der jeweilig ortsgleichen (also Proben gleicher Tiefe desselben Bohrlochs) Sediment- und SW-oGW-Proben gegenübergestellt. Zur Quantifizierung möglicher Zusammenhänge wurde der Pearson'sche Korrelationskoeffizient sowie der Rang-Korrelationskoeffizient nach Spearman (Sachs, 2004) bestimmt. Wie auch schon beim Vergleich der KW-extrahierbaren Gehalte im Oberboden mit den Konzentrationen im SW-oGW konnte auch bei diesem Vergleich für wenige Elemente ein auf dem Niveau von 0,05 signifikanter und dann meist ein gegenläufiger Zusammenhang erkannt werden (Vgl. Tab. 11.4-11.6). Die Ergebnisse von Sn sind aufgrund des geringen Stichprobenumfangs nur mit Vorsicht zu interpretieren.

Tabelle 11.4: Pearson Korrelation der KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Sediment und der Konzentrationen im SW-oGW

Pearson							
	lg As	lg B	lg Ba	lg Cd	lg Co	lg Cr	lg Cu
Korrelation nach Pearson	-0,199	-0,071	-0,14	0,046	-0,183	-0,13	-0,126
Signifikanz (2-seitig)	0,237	0,73	0,155	0,689	0,06	0,19	0,204
N	37	26	105	77	106	104	104
	lg Mo	lg Ni	lg Pb	lg Sb	lg Sn	lg V	lg Zn
Korrelation nach Pearson	-0,14	-0,001	-0,135	-0,217(*)	(0,617(**))	-0,159	-0,06
Signifikanz (2-seitig)	0,271	0,994	0,261	0,045	(0,005)	0,126	0,563
N	64	106	71	86	19	94	96

** Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,01 (2-seitig) signifikant.

* Die Korrelation ist auf dem Niveau von 0,05 (2-seitig) signifikant.

Tabelle 11.5: Spearman Rangkorrelation der KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Sediment und der Konzentrationen im SW-oGW

Spearman-Rho							
	lg As	lg B	lg Ba	lg Cd	lg Co	lg Cr	lg Cu
Korrelationskoeffizient	-,513(**)	-0,172	0,032	-,241(*)	-0,346(**)	-0,07	-0,429(**)
Sig. (2-seitig)	0,001	0,402	0,742	0,034	0	0,48	0
N	37	26	105	77	106	104	104
	Mo	Ni	Pb	Sb	Sn	V	Zn
Korrelationskoeffizient	-0,069	-,206(*)	-0,018	-0,168	0,476(*)	-0,376(**)	-0,398(**)
Sig. (2-seitig)	0,589	0,034	0,883	0,122	0,039	0	0
N	64	106	71	86	19	94	96

** Die Korrelation ist auf dem 0,01 Niveau signifikant (zweiseitig).

* Die Korrelation ist auf dem 0,05 Niveau signifikant (zweiseitig).

Tabelle 11.6: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung

Abhängige Variable	Gleichung Unabhängige Variable	Modellzusammenfassung					Parameterschätzer	
		R-Quadrat	F	Freiheitsgrade 1	Freiheitsgrade 2	Sig.	Konstante	b1
As oGW (lg µg/l)	As sed (lg mg/kg)	0,196	2,923	1	12	0,113	1,024	0,232
B oGW (lg µg/l)	B sed (lg mg/kg)	0,064	1,712	1	25	0,203	1,25	-0,361
Ba oGW (lg µg/l)	Ba sed (lg mg/kg)	0,022	1,681	1	75	0,199	-1,042	-0,146
Cd oGW (lg µg/l)	Cd sed (lg mg/kg)	0,083	9,276	1	103	0,003	0,099	-0,167
Co oGW (lg µg/l)	Co sed (lg mg/kg)	0,052	5,599	1	102	0,02	0,746	-0,099
Cr oGW (lg µg/l)	Cr sed (lg mg/kg)	0	0,045	1	102	0,833	0,42	-0,023
Cu oGW (lg µg/l)	Cu sed (lg mg/kg)	0,199	16,382	1	66	0	-0,599	-0,225
Mo oGW (lg µg/l)	Mo sed (lg mg/kg)	0,01	0,985	1	98	0,323	0,579	-0,066
Ni oGW (lg µg/l)	Ni sed (lg mg/kg)	0,079	8,917	1	104	0,004	0,577	-0,155
Pb oGW (lg µg/l)	Pb sed (lg mg/kg)	0,05	2,651	1	50	0,11	-1,079	-0,122
Sb oGW (lg µg/l)	Sb sed (lg mg/kg)	0,155	11,36	1	62	0,001	-0,811	-0,304
V oGW (lg µg/l)	V sed (lg mg/kg)	0,107	12,276	1	102	0,001	0,933	-0,19
Zn oGW (lg µg/l)	Zn sed (lg mg/kg)	0,008	0,736	1	94	0,393	-0,417	-0,026

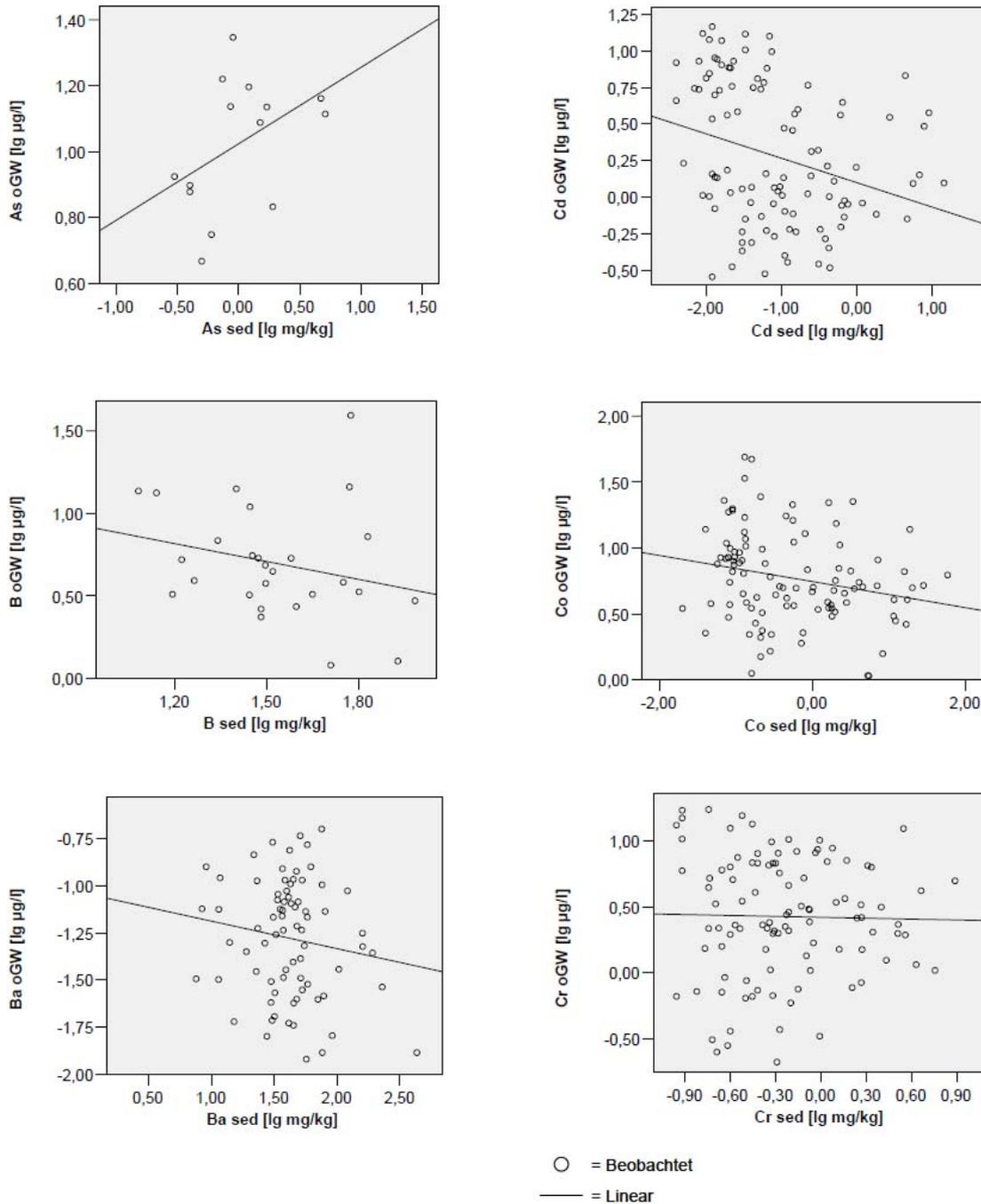


Abbildung 11.4: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sedi- ment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW

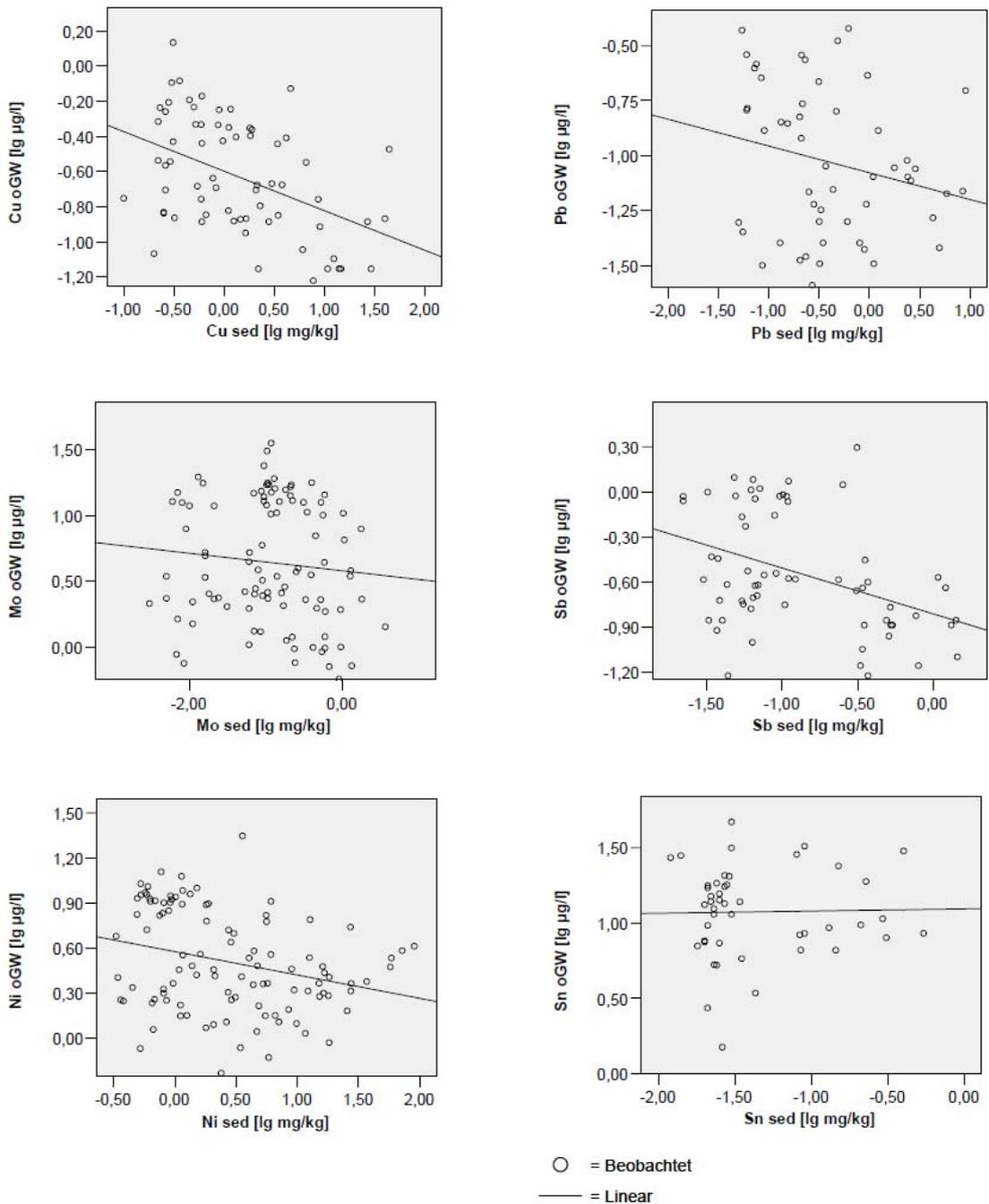


Abbildung 11.5: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, Mo, Ni, Pb, Sb und Sn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sediment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW

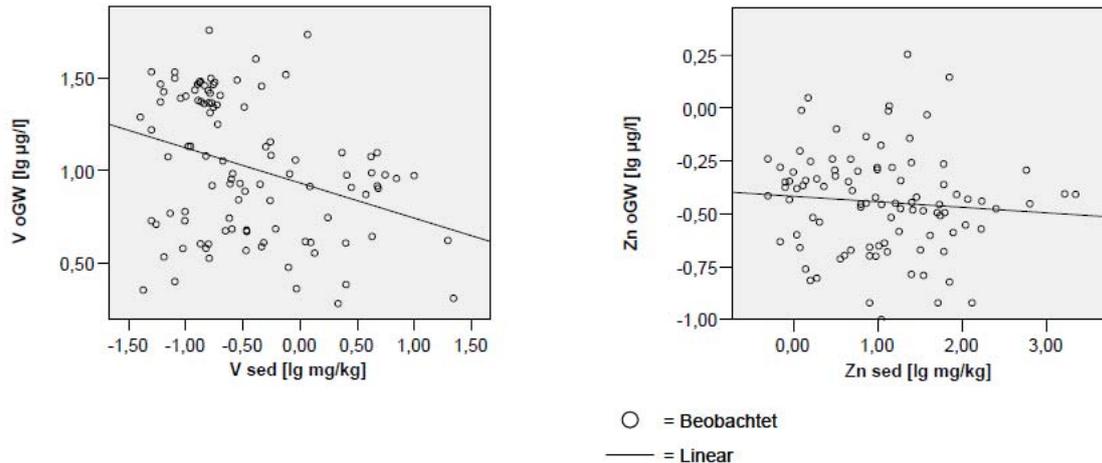


Abbildung 11.6: Streudiagramm und lineare Anpassungskurve von V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen KW-extrahierbaren Gehalten im Sediment (sed) und den Konzentrationen im SW-oGW

Fazit: Insgesamt zeigen die KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte erwartungsgemäß weder im Oberboden noch im Sediment am Ort der Beurteilung einen Zusammenhang zu den gelösten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW.

11.2 Zusammenhang zwischen den wasserlöslichen Spurenelementgehalten im Sediment und den in situ gemessenen Konzentrationen im SW-oGW.

Für die Feststellung der Stärke des Zusammenhangs zwischen wasserlöslichen Spurenelementkonzentrationen im Wasser-Feststoffverhältnis 2 l / kg (WF 2/1) im Sediment und den in-situ gemessenen Konzentrationen im SW-oGW wurde der Korrelationskoeffizient nach Spearman bestimmt.

Im Gegensatz zu den in Kap. 11.1 betrachteten Zusammenhängen zwischen KW-extrahierbaren Gehalten und den Spurenelementkonzentrationen zeigen sich hier auf dem Signifikanzniveau von $<0,05$ für die meisten Spurenelemente signifikante Korrelationen (Tab. 11.7). Ausnahmen bilden die Elemente As, Ba und Pb. Anders als die Korrelationen zwischen KW-extrahierbaren Gehalten und Konzentrationen im SW-oGW korrelieren die Werte positiv.

Der Korrelationskoeffizient für die pH-Werte liegt bei 0,77. Dies könnte neben der bekanntermaßen hohen Streuung der Werte im Spurenbereich (Vgl. Abb.11.7-11.9) mit einer Erklärung für die schwachen Korrelationskoeffizienten zwischen den Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW sein.

Tabelle 11.7: Spearman Rangkorrelation zwischen wasserelutierbaren Spurenelementkonzentrationen im Sediment und den HGK im SW-oGW

	lg As	lg B	lg Ba	lg Cd	lg Co	lg Cr	lg Cu	Lg F
N	44	70	65	86	88	88	88	82
Korrelationskoeffizient	0.260	0.481	0.190	0.621	0.657	0.354	0.545	0.482
Sig. (2-seitig)		**		**	**	**	**	**
	lg Mo	lg Ni	lg Pb	lg Sb	lg V	lg Zn	pH-Wert	
N	85	88	64	88	84	77	79	
Korrelationskoeffizient	0.693	0.643	0.105	0.635	0.652	0.669	0.767	
Sig. (2-seitig)	**	**		**	**	**	**	

* Signifikant auf dem 0,05 Niveau, ** Signifikant auf dem 0,01 Niveau

Tabelle 11.8: Modellzusammenfassung und Parameterschätzer der linearen Kurvenanpassung

Abhängige Variable	Gleichung	Modellzusammenfassung			Freiheitsgrade 1	Freiheitsgrade 2		
		R-Quadrat	Sig.	F			Konstante	b1
As oGW [lg µg/l]	As 2:1 [lg µg/l]	,084		3,836	1	42	-,111	,250
B oGW [lg µg/l]	B 2:1 [lg µg/l]	,411	**	47,374	1	68	,875	,638
Ba oGW [lg µg/l]	Ba 2:1 [lg µg/l]	,094	*	6,503	1	63	1,376	,222
Cd oGW [lg µg/l]	Cd 2:1 [lg µg/l]	,395	**	54,895	1	84	-,179	,658
Co oGW [lg µg/l]	Co 2:1 [lg µg/l]	,422	**	62,756	1	86	-,002	,559
Cr oGW [lg µg/l]	Cr 2:1 [lg µg/l]	,159	**	16,305	1	86	-,217	,363
Cu oGW [lg µg/l]	Cu 2:1 [lg µg/l]	,287	**	34,582	1	86	,189	,471
F oGW [lg µg/l]	F 2:1 [lg µg/l]	,196	**	19,501	1	80	1,333	,372
Mo oGW [lg µg/l]	Mo 2:1 [lg µg/l]	,519	**	89,462	1	83	-,585	,581
Ni oGW [lg µg/l]	Ni 2:1 [lg µg/l]	,405	**	58,485	1	86	,394	,516
Pb oGW [lg µg/l]	Pb 2:1 [lg µg/l]	,018		1,156	1	62	-,453	,104
Sb oGW [lg µg/l]	Sb 2:1 [lg µg/l]	,435	**	66,196	1	86	-,357	,663
V oGW [lg µg/l]	V 2:1 [lg µg/l]	,446	**	65,958	1	82	-,376	,520
Zn oGW [lg µg/l]	Zn 2:1 [lg µg/l]	,422	**	54,755	1	75	,748	,642

* Signifikant auf dem 0,05 Niveau, ** Signifikant auf dem 0,01 Niveau

Die in Tabelle 11.8 aufgeführten R-Quadrate zeigen, dass meistens schwache oder keine Zusammenhänge existieren. Zum Beispiel lassen sich nur etwa 16% der Varianz von Cr im SW-oGW durch die Varianz der Cr-Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) erklären. Im besten Fall lassen sich etwa 52% der Varianz der Sickerwasserkonzentration von Mo mit der entsprechenden Varianz der Konzentrationen von Mo im Eluat (WF 2/1) erklären. Es müssen neben den Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) also noch andere Einflussfaktoren existieren, die zur Verbesserung der Varianzklärung der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW beitragen.

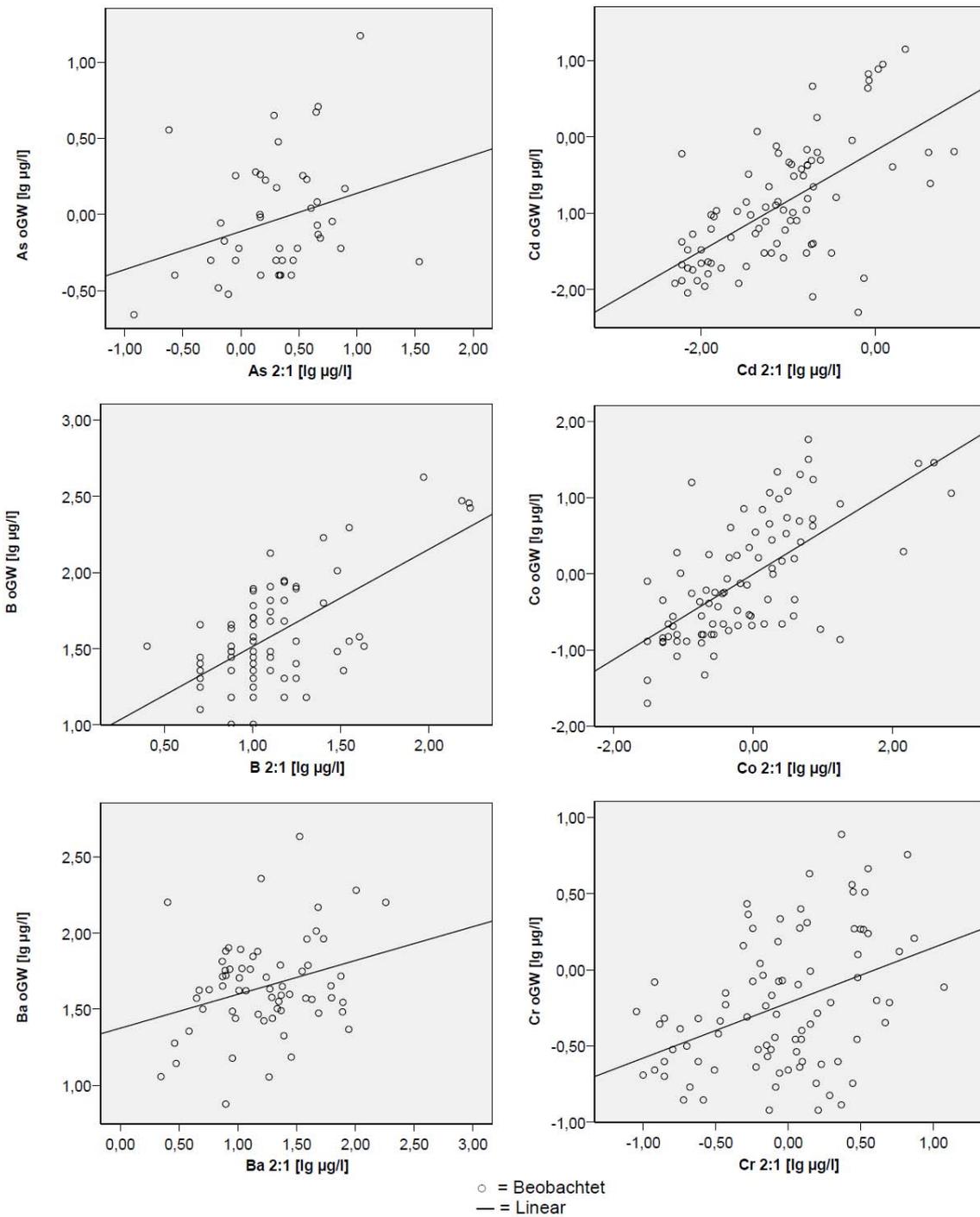


Abbildung 11.7: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente As, B, Ba, Cd, Co und Cr zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wassereludierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW

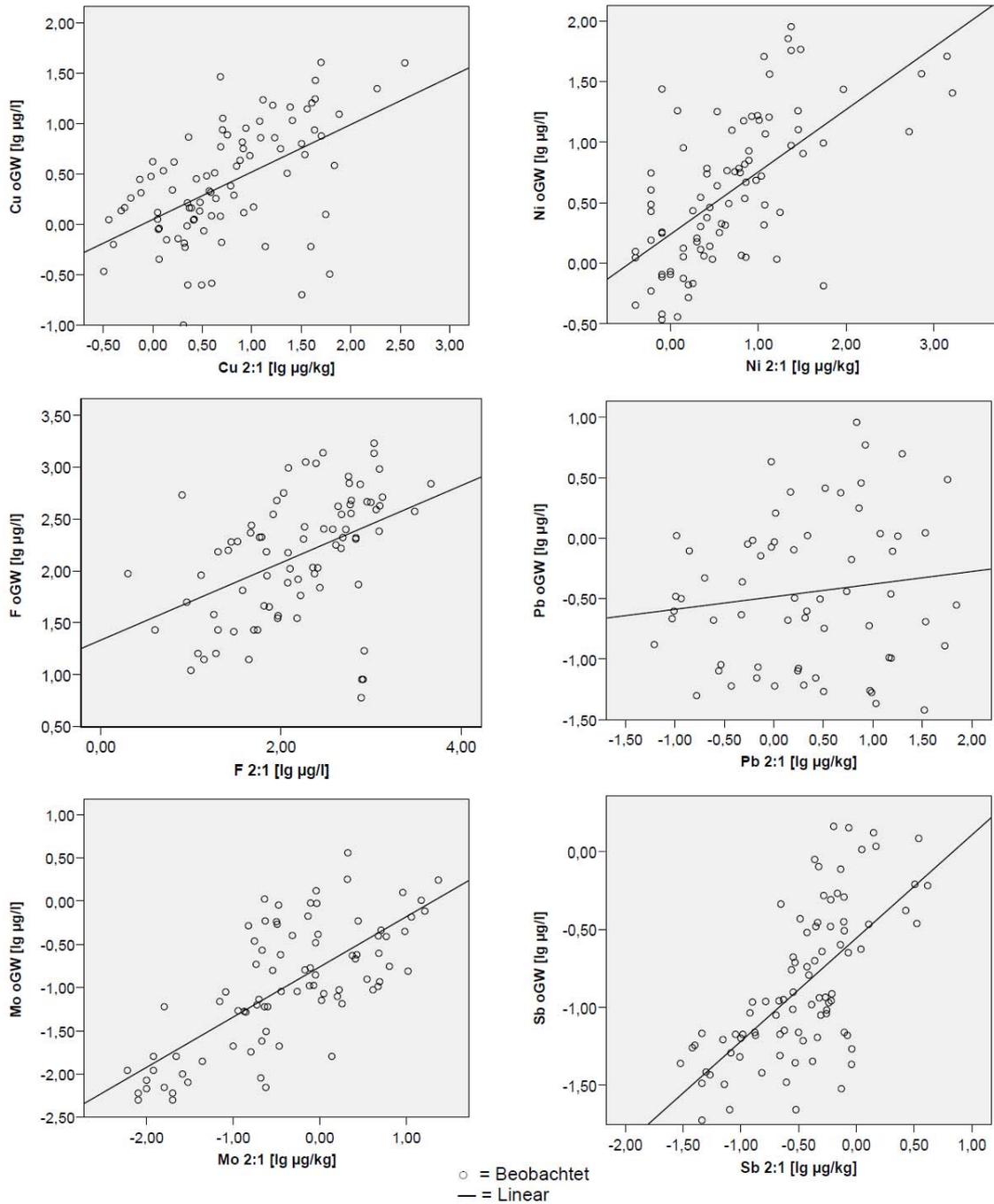


Abbildung 11.8: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente Cu, F, Mo, Ni, Pb und Sb zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wasserelulierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW

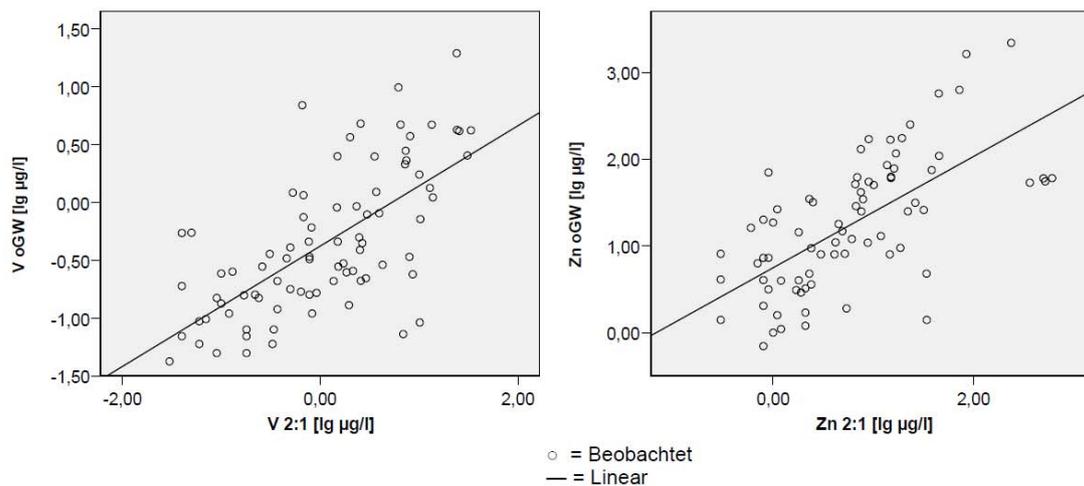


Abbildung 11.9: Streudiagramme und lineare Anpassungskurve der Elemente V und Zn zur Darstellung eines eventuellen Zusammenhangs zwischen wasserelutierbaren Konzentrationen im Sediment (WF 2/1) und den Konzentrationen im SW-oGW

Im nächsten Abschnitt (Kap. 11.3) wird der Frage nachgegangen, welche der eingangs in Betracht gezogenen Variablen sich zur Steigerung der Varianzklärung und somit zur Verbesserung der Prognostizierbarkeit der Spurenelementkonzentrationen eignen.

11.3 Einfluss von Sedimenteigenschaften auf die Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW

In den vorangegangenen Abschnitten wurde die Prognostizierbarkeit der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW durch entsprechende KW-extrahierbare Gehalte oder Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) der Feststoffphase untersucht. Die Auswertungen der Korrelationskoeffizienten haben ergeben, dass weder die KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Oberboden noch die am Ort der Beprobung im Sediment gemessenen Gehalte einen signifikanten sachlogischen Zusammenhang zu den Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW am Übergang zwischen der ungesättigten zur gesättigten Zone erkennen lassen¹.

Die KW-extrahierbaren Gehalte eignen sich nicht zur Varianzaufklärung der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW, da sie nicht allein die sorbierten sondern die Gesamtgehalte

¹ Wenn weder die KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte im Oberboden noch die im Sediment einen signifikanten Einfluss auf die Ausprägung der HGK der Spurenelemente im SW-oGW am Ort der Beurteilung haben, so ist davon auszugehen, dass auch die KW-extrahierbaren Gehalte im Unterboden keinen Einfluss auf die HGK der Spurenelemente haben. Daher wird von der Betrachtung dieses Zusammenhangs abgesehen.

darstellen, die zumindest in Teilen keinen prozessualen Zusammenhang zu den gelösten Fraktionen haben. Die Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) hingegen repräsentieren die wasserlösliche Fraktion der Spurenelementgehalte und sollten somit zur Varianzaufklärung der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW beitragen können. Die in Kap. 11.2. beschriebenen Untersuchungen zeigen nur schwache Zusammenhänge zwischen den Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) und den in-situ Konzentrationen der Spurenelemente im SW-oGW auf. Daraus erschließt sich, dass es weitere mobilitätsbestimmende Feststoffeigenschaften geben muss, die den Zusammenhang zwischen den Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) der Feststoffphase und den in situ gemessenen Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW determinieren.

Um die Eignung der Feststoffeigenschaften, zur Varianzaufklärung beizutragen, zu untersuchen, wird die schrittweise multiple Regression in SPSS Version 14 angewendet. Diese wählt durch iteratives Vorgehen aus den angebotenen erklärenden Variablen die geeigneten Variablen zur Modellbildung aus. Als Aufnahmekriterium wurde eine Wahrscheinlichkeit vom F-Wert der im Rahmen des Auswertalgorithmus für die partiellen Korrelationskoeffizienten durchgeführten ANOVA von $\leq 0,05$ festgelegt. Eine Variable wird nur dann aufgenommen wenn sie einen vorgegebenen F-Wert übersteigt. Der Ausschluss einer Variablen erfolgt wenn die Wahrscheinlichkeit vom F-Wert größer als 0,1 ist. Das Bestimmtheitsmaß R^2 wird als um den Einfluss von N und der Anzahl der erklärenden Variablen korrigiertes R^2 angegeben. Mit zunehmendem N und abnehmender Anzahl der erklärenden Variablen verringert sich der Korrekturfaktor und das korrigierte R^2 nähert sich an das nicht korrigierte R^2 an. Die Koeffizienten der erklärenden Variablen werden z-transformiert. Dadurch wird eine Vergleichbarkeit der Einflussstärke der erklärenden Variablen untereinander erreicht.

Als mögliche erklärende Variable werden neben den Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) der pH-Wert im Eluat (WF 2/1), der Gehalt an organischem Kohlenstoff (Corg) sowie, stellvertretend für die (Hydr-)oxide, der oxalatlösliche Eisengehalt Fe-ox in Betracht gezogen.

Die Ergebnisse der linearen Kurvenanpassung mit Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) als erklärende Variable und den Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zeigen einen schwachen aber signifikanten Zusammenhang der Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) zu den Konzentrationen im SW-oGW. Diese Eigenschaft ist also für die meisten in Tab. 11.9 aufgeführten Elemente eine erklärende Variable für die Varianz der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW.

Der bivariate Zusammenhang der Eigenschaften pH-Wert, Corg und Fe-ox zu dem Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW wurde nicht separat getestet, da er in der Literatur hinreichend bekannt ist (z.B. Scheffer, Schachtschabel, 1992; Blume, 1987; Bor, 1988; Brümmer,

1986 und Herms, 1984). Sie werden somit als mögliche erklärende Variable in die Regressionsanalyse aufgenommen.

Die Werte der Konzentrationen im SW-oGW sind dekadisch logarithmiert, da sie so näherungsweise einer Normalverteilung folgen und dadurch die Prämissen für die Modellbildung besser erfüllen. Dementsprechend sind auch die Werte der erklärenden Variablen dekadisch logarithmiert worden. Der pH-Wert allerdings wurde nicht dekadisch logarithmiert, da er bereits den negativen dekadischen Logarithmus der H⁺Konzentrationen darstellt.

Die Ergebnisse der schrittweisen multiplen Regression ergeben folgendes Bild (Vgl. Tab.11.9).

Tabelle 11.9: Modelzusammenfassung der schrittweisen multiplen Regression

Abhängige Variable As [lg µg/l]	N	Korrigiertes R-Quadrat	Koeffizienten der unabhängigen Variablen				
			(Konstante)	Konzentration im WF 2/1 [lg µg/l]	pH-Wert im WF 2/1	Corg [lg %]	Fe-ox [lg mg/kg]
B [lg µg/l]	52	0.441	1.178	0.705			-0.230
Ba [lg µg/l]	62	0.140	1.425			-0.396	
Cd [lg µg/l]	57	0.505	0.878		-0.576	-0.218	
Co [lg µg/l]	87	0.486	1.384	0.370	-0.396		
Cr [lg µg/l]	87	0.407	0.844	0.347	-0.517		
Cu [lg µg/l]	67	0.382	1.790	0.383	-0.317		-0.210
Ni [lg µg/l]	78	0.460	0.125	0.596		-0.269	
Sb [lg µg/l]	78	0.533	-0.539	0.794		-0.359	
Zn [lg µg/l]	78	0.512	3.692		-0.721		

B: Die Varianz der in-situ gemessenen B-Konzentrationen lässt sich mit einer Bestimmtheit von 44% mit Hilfe der im Eluat (WF 2/1) gemessenen B-Konzentration und des Gehaltes an oxalatlöslichem Fe erklären.

Ba: Varianzen der in-situ gemessenen Konzentrationen von Ba lassen sich mit einer Bestimmtheit von 14% durch die Varianz des Corg-Gehaltes klären. Der Einfluss der anderen Variablen ist nicht signifikant genug um entscheiden zur Varianzerklärung beizutragen.

Cd: Die Varianz der Cd-Konzentration im SW-oGW kann mit einer Bestimmtheit von 51% durch die Varianz des pH-Wertes im Eluat (WF 2/1) und des Corg-Gehaltes erklärt werden. Der Einfluss des pH-Wertes ist dabei mindestens doppelt so hoch wie der des Corg-Gehaltes.

Co: Die Varianzen der im Eluat (WF 2/1) gemessenen Konzentrationen und der pH-Werte beeinflussen die Varianz der Co-Konzentration im SW-oGW im nahezu gleichen Maße und dies mit einem Bestimmtheitsmaß von 49%.

Cr: Zur Varianzaufklärung der Cr-Konzentrationen im SW-oGW eignen sich die Variablen pH-Wert und Konzentration im Eluat (WF 2/1) mit einer Bestimmtheit von 41%. Die Ausprägung des pH-Wertes beeinflusst die Varianz der in-situ gemessenen Konzentration etwas stärker als die Cr-Konzentration, die im Eluat (WF 2/1) gemessen wurde.

Cu: Varianzen der in-situ gemessenen Cu-Konzentrationen lassen sich mit einer Bestimmtheit von 38% durch die Varianz des pH-Wertes, der Cu-Konzentrationen im Eluat (WF 2/1) und der oxalatlöslichen Fe-Gehalte beschreiben.

Ni: Die im Eluat (WF 2/1) gemessene Ni-Konzentration leistet nach der vorliegenden Modellrechnung einen doppelt so großen Anteil an der Varianzaufklärung der Varianz der Ni-Konzentrationen im SW-oGW wie die Corg-Gehalte. Das Bestimmtheitsmaß beträgt 46%.

Sb: Die Varianz der Sb-Konzentration im SW-oGW lässt sich zu 53% klären. Dafür werden die im Eluat (WF 2/1) gemessenen Konzentrationen und die Corg-Gehalte als erklärende Variable in das Modell aufgenommen.

Zn: Für die Aufklärung der Varianz von den in-situ gemessenen Zn-Konzentrationen eignetet sich vor allem der pH-Wert. Das Bestimmtheitsmaß von 51% wird einzig durch die Varianzklärung dieser Variable erreicht.

Für die Elemente As, F, Mo, Pb und V konnten auf Grund von Modellverletzungen und/oder sachlogisch unplausibler Ergebnisse keine Regressionsrechnungen vorgenommen werden.

Fazit

Zusammenfassend betrachtet sind die Ergebnisse der schrittweisen multiplen Regressionsanalyse bedingt durch die ausgeprägte Streuung der Werte weniger quantitativ als qualitativ auswertbar. Das heißt die einzelnen Werte der berechneten Konstanten und Parameterschätzer sollten eher als eine allgemeine Tendenz und nicht als definitive Werte gesehen werden.

Doch auch so lassen sich Schlüsse hinsichtlich der Eignung der betrachteten Variablen zur Verbesserung der Prognostizierbarkeit von Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW sowie der Richtung der Zusammenhänge ziehen.

Die wassereludierbaren Spurenelementkonzentrationen eignen sich bedingt zur Vorhersage der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW. R-Quadrate von 0,018 bis 0,519 sind vergleichsweise gering. Warum die wassereludierbaren Spurenelementkonzentrationen der 2:1 Extrakte zur Vorhersage der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW nicht sehr gut abschneiden, konnte bisher nicht geklärt werden. Eine mögliche Ursache der erhöhten Streuung könnte sein, dass in diesem Vorhaben das mittlerweile normierte Verhältnis zwischen Eluatmenge und Filterfläche bei der WF 2/1 Extraktion noch nicht eingehalten wurde, da es zum Zeitpunkt der Extraktion noch nicht festgelegt war.

Die Vorhersagbarkeit lässt sich aber durch Hinzunehmen weiterer Einflussvariablen verbessern. So lässt sich im besten Fall die Prognostizierbarkeit durch Hinzunehmen von pH-Wert und der im WF 2/1 gemessener Konzentrationen als erklärende Variable für Cr von 16% bei bivariater auf fast 41% bei multivariater Herangehensweise erhöhen. Die im im Eluat (WF 2/1) gemessene Spurenelementkonzentration ist die unabhängige Variable, welche sich laut den Ergebnissen der schrittweisen multiplen Regressionsanalyse am besten zur Prognostizierbarkeit der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW beiträgt. Bis auf die für Ba, Cd und Zn berechneten Modelle wird sie in alle Modelle aufgenommen. Der im WF 2/1 Eluat gemessene pH-Wert wirkt sich entsprechend der Ladung des Elementions (kationisch-anionisch) auf die Konzentrationen aus, d.h. eine Verringerung des pH-Werts im Sediment hat für Kationen eine Erhöhung der Konzentrationen zur Folge. Zunehmende Gehalte an organischem Kohlenstoff Corg in der Festphase bewirken eine verminderte Konzentration des Spurenelements in Lösung. Die oxalatlöslichen Fe-Gehalte, stellvertretend für die Gehalte an (Hydr-)oxiden angegeben, eignet sich aufgrund ihres meist sehr schwachen Zusammenhangs mit den Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW nur bei den Elementen B und Cu Verbesserung der Varianzaufklärung.

Insgesamt ist die Prognostizierbarkeit der Spurenelemente auch unter Zuhilfenahme der o.g. unabhängigen Variablen noch nicht ausreichend. Für eine Prognose fehlt die mit der gelösten Fraktion im Gleichgewicht stehende sorbierte Spurenelementfraktion. Es besteht noch Klä-

rungsbedarf, welche weiteren Variablen zur Verbesserung der Prognostizierbarkeit der Spurenelementkonzentrationen hinzugezogen werden müssten. Außerdem könnten zur Klärung und zum besseren Prozessverständnis geochemische Gleichgewichtsmodellierungen und standorttypbezogene Regressionsanalysen hilfreich sein.

12 Bestimmung von ausgewählten organischen Schadstoffen im Bodensickerwasser

12.1 Veranlassung und Rahmenbedingungen

Im Rahmen der Beauftragung zur Durchführung des FuE-Vorhaben 20472264 „Ermittlung von flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser“ wurde festgelegt, dass auch die Konzentrationen relevanter organischer Stoffe bestimmt werden sollen.

Es wurde festgelegt, dass die Proben auf die folgenden organischen Schadstoffe untersucht werden sollen:

- PAK₁₅
- MKW (C10-C40)
- HCH
- HCB
- DDT
- PCB₆
- LHKW

Bisherige Untersuchungen insbesondere in Unterböden zeigen vorwiegend Werte, die unterhalb der BG liegen (siehe z.B. LfU Baden-Württemberg, 1998, 1999, LABO, 2003), so dass erwartet wurde, dass im Sickerwasser die Werte voraussichtlich auch in der Nähe oder unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen würden (vgl. LfU Bayern, 2005). Es wurde deshalb vereinbart,

- die Beprobung vorerst auf ca. 6 Standorte (3 Acker-, 3 Waldstandorte) zu beschränken
- Standorte zu beproben, die eine ausreichende Wassermenge für die Analytik liefern, also sandige Standorte, an denen der Grundwasser-Spiegel nicht tiefer als 4-5 m unter Flur liegt.
- die Beprobungen an Standorten durch zu führen, bei denen nach Möglichkeit die Gehalte organischer Schadstoffe in Oberböden vorliegen und im oberen Bereich der Hintergrundwerte liegen. Es sollten jedoch keine Standorte mit (anthropogen) deutlich erhöhten Schadstoffgehalten (wie z.B. in der Nähe von bzw. in Ballungsgebieten) beprobt werden.

Nach Vorliegen der Ergebnisse der ersten Standorte soll entschieden werden, ob es sinnvoll ist weitere Standorte zu beproben. Die Saugsonden die für die Beprobung von Sickerwasser zur Bestimmung von anorganischen Schadstoffen eingesetzt werden, sind für eine Beprobung auf organische Schadstoffe nicht geeignet, da sie u. a. eine Nylon-Membran und einen PE-Stützkörper enthalten. Es wurde deshalb eine Saugsondenanlage auf der Basis von Edelstahl-Komponenten zur Beprobung für die organische Spurenanalytik entwickelt und in Vor-

versuche ausführlich getestet (Kapitel 12.2). Anschließend werden in Kapitel 12.3 die Vorbereitung und Durchführung der Beprobung im Gelände beschrieben, sowie die beprobten Standorte und die Ergebnisse der Analytik dargestellt.

12.2 Saugsondenanlage und Laborversuche

Da die für die Probenahme auf anorganische Spurenstoffe eingesetzten Saugsonden neben einer Teflonmembran auch Bauteile aus PE enthalten, ist zu befürchten, dass organische Schadstoffe an den Kunststoffoberflächen sorbieren und eine quantitative Gewinnung gelöster organischer Stoffe nicht möglich ist.

Für die Beprobung von Bodensickerwasser hinsichtlich einer Analyse auf organische Schadstoffe soll ein alternatives Saugkerzenverfahren mit externer Probensammlung eingeführt werden, wobei sämtliche mit Wasser in Kontakt tretenden Bauteile aus Edelstahl bzw. Glas gefertigt sind. Unter Laborbedingungen soll untersucht werden, ob

- für die Parameter PAK (als EPA-PAK ohne Naphtalin), MKW, LHKW und BTEX eine ausreichende Wiederfindungsrate von mindestens 70% mit dem neuen System bei gleichzeitig guter Reproduzierbarkeit erreicht werden kann.
- LHKW/BTEX (VOC) in einem Unterdrucksystem quantitativ erfasst werden können oder ob es zum Ausgasen leichtflüchtiger Substanzen kommt. Als Falle für ausgasende VOC wurden zwei mit Aktivkohle gefüllte Glasröhrchen (Gasmäuse) hintereinander am Edelstahlstopfen befestigt.
- VOC an Teflon sorbieren. Um beim Betrieb der Unterdruckanlage im Gelände die Braunglasflasche vor dem Überlaufen zu schützen, soll an der Übergangsstelle zwischen Exsikkator und Edelstahlstopfen eine Teflonmembran (Wasser undurchlässig, Gas durchlässig) als Überlaufschutz eingebaut werden.

12.2.1 Versuchsaufbau

Für den Laborversuch wurde eine Edelstahlapparatur (Saugkerze (Nennporenweite 0.5µm), Steigleitung, Spezialstopfen) mit 2m Steighöhe und externer Probensammlung im Exsikkator verwendet (s. Abb. 12.1). Über den einen Ausgang des Stopfens wird die Probe in eine Braunglasflasche überführt, während an dem anderen zwei mit Aktivkohle befüllte Gasmäuse als Falle für leichtflüchtige Substanzen hintereinander geschaltet wurden. Zwischen Edelstahlrohr und Gasmaus wurde eine Teflonmembran als Durchflussbegrenzer eingesetzt.

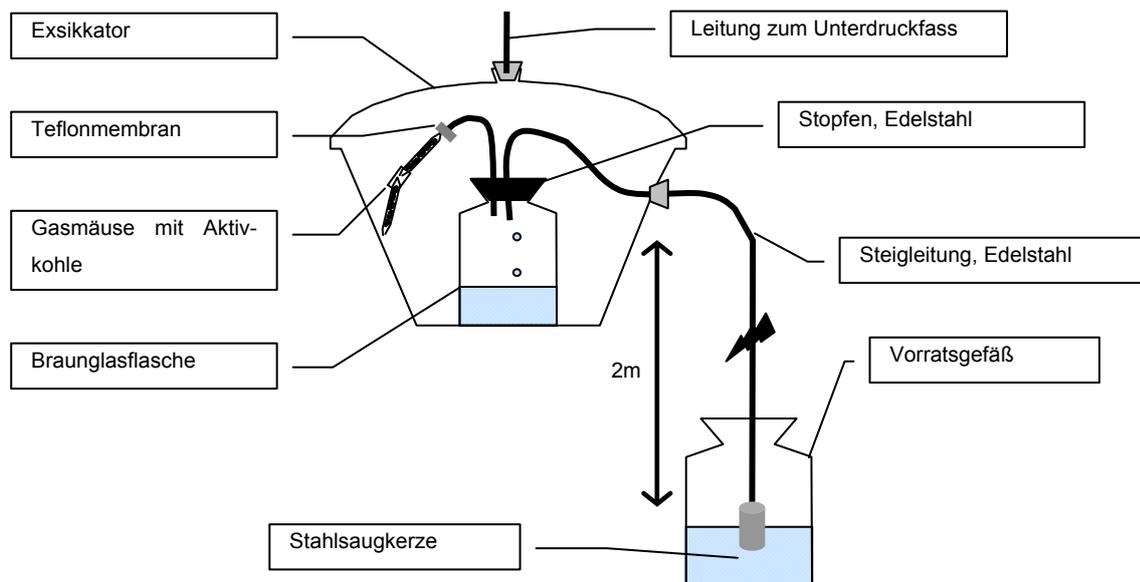


Abbildung 12.1: Skizzierter Versuchsaufbau



Abbildung 12.2: Photographische Dokumentation der Bauteile für die Saugsondenapparatur zur Gewinnung von Wasserproben für die organische Spurenanalytik

Alle verwendeten Stahl- und Glasgeräte wurden in der Spülmaschine und anschließend mit Reinstwasser und Aceton gespült sowie 8h bei 250°C ausgeheizt. Die Probenaufbereitung und Analyse erfolgte anhand der Arbeitsanweisungen nach Tabelle 12.1.

Tabelle 12.1: Verwendete Analysemethoden

Stoffgruppe	Probenmatrix	Verfahren
LHKW/BTEX	Wasser	DIN 38407 F4, F5, F9
	Aktivkohle	2ml Methanol Extrakt, direkte Messung mittels Headspace-Technik
	Teflonmembran	Direkt mittels Headspace-Technik
PAK	Wasser	Durchführung angelehnt an DIN 38470-18, Extraktion mit Cyclohexan, Eindampfen des Extrakts zur Trockene vor der Umlösung in Acetonitril
	Saugkerze	Extraktion durch Spülen mit 2* 10ml Aceton, 2 * 10ml Cyclohexan - Druckluft unterstützt. Extrakt wurde zu 1l VE-Wasser gegeben, analog Wasserproben aufbereitet
	Rohrleitungen	Spülen mit 2* 10ml Aceton, 2 * 10ml Cyclohexan. Extrakt wurde zu 500ml VE-Wasser gegeben, analog Wasserproben aufbereitet
MKW	Wasser	DIN EN ISO 9377-2: 2001-07(H53)
	Saugkerze	Extraktion durch Spülen mit 2* 10ml Aceton, 2 * 10ml Isohexan - Druckluft unterstützt. Extrakt wurde zu 1l VE-Wasser gegeben, analog Wasserproben aufbereitet
	Rohrleitungen	Spülen mit 2* 10ml Aceton, 2 * 10ml Isohexan. Extrakt wurde zu 1l VE-Wasser gegeben, analog Wasserproben aufbereitet

Versuchsansatz 1

In einem gläsernen Vorratsgefäß wurden 5l Wasser mit einem Mischstandard (PAK 0,95ppb, MKW 320ppb, BTEX je 60ppb, LHKW Trichlorethen 10ppb, 1,1-Dichlorethan 50ppb) versetzt. Die Konzentrationen wurden dabei so gewählt, dass einerseits auch bei möglichen Stoffverlusten während des Versuchs bzw. der Probenaufarbeitung verlässliche Analysenergebnisse erzielt werden können und andererseits die Konzentrationen sich möglichst nah an die Prüfwerte nach BBodSchV anlehnen.

Nach Einsetzen der Saugkerzen wurde das Vorratsgefäß zur Verminderung eines Luftaustausches zwischen Vorratsgefäß und Rumlauf mit Alufolie abgedeckt. Der Vorratsbehälter kann nicht luftdicht verschlossen werden, da aufgrund des durch die Saugkerzen entnommenen Wassers sich ein Unterdruck bilden würde, der das Entgasen leichtflüchtiger Substanz beschleunigt. In dieser Hinsicht ist der Versuchsaufbau offen, und bei einer Versuchszeit von 2 Tagen ist mit Verlusten leichtflüchtiger Substanzen zu rechnen.

An zwei aufeinander folgenden Tagen sollten mit drei separaten Unterdruckanlagen Parallelproben á 500ml für die MKW-Analytik (Tag 1, Proben E1-E3) bzw. für die PAK-Analytik (Tag 2, Proben E4-E6) gewonnen werden. Die Zwischenlagerung des verschlossenen Vorratsgefäßes erfolgte während der Nacht im Kühlschrank bei 4°C.

Da aus der Literatur bekannt ist (vgl. Kalbe & Berger 2004), dass MKW von Saugkerzen zurückgehalten werden, wurden die am ersten Tag verwendeten Steigleitungen und Saugkerzen zusätzlich zur Extraktion und MKW-Analyse (vgl. Tabelle 12.1) eingereicht.

Aus jeder Probe, die in den Braunglasflaschen der Exsikkatoren aufgefangen wurde (im Folgenden Exsikkatorprobe genannt), wurde jeweils 10 ml für die LHKW/BTEX-Analytik (E1-E6) vorsichtig in ein Headspace-Gefäß dekantiert. Weiterhin wurden die Aktivkohleröhrchen (M1-M8) sowie die eingebauten Teflonmembrane auf VOC untersucht.

Bei einer genaueren Betrachtung des Systems Exsikkator, Wasserprobe und Steigleitung kam während des Versuchs die Überlegung auf, dass das Ausgasen von leichtflüchtigen Stoffen aus Wasser nur an Kontaktflächen von Luft und Wasser erfolgen kann. Sobald der Tropfen die Steigleitung verlässt können VOC die Wasserphase verlassen, während in der Steigleitung die „Wasserpakete“ als Ganzes bewegt werden. Der Austausch zwischen diesen Paketen sollte daher rein diffusiv sein.

Deshalb wurden am zweiten Tag zwei zusätzliche Proben (E4/1 und E5/1) aus der Steigleitung entnommen. Hierfür wurde zunächst der Unterdruck im Exsikkator ausgeglichen und anschließend das obere Ende der Steigleitung am Edelstahlstopfen mit einem Gummistopfen verschlossen. Dadurch konnte das in der Edelstahlkapillare befindliche Wasser nicht zurückfließen. Nach dem Abschrauben der Saugkerze und dem Entfernen des Gummistopfens konnte das Wasser in ein Headspace-Gefäß überführt werden.

Tabelle 12.2: Probenmatrix des ersten Versuchsansatzes

	MKW		PAK	LHKW/BTEX	
	wässrige Proben	untersuchte Edelstahlkomponenten	wässrige Proben	wässrige Proben	eluierte Aktivkohle / bzw. Teflonmembran
erster Tag	E1	Saugkerze + Steigleitung E1		E1	M1 und M2
	E2	Saugkerze + Steigleitung E2		E2	M3 und M4
	E3	Saugkerze + Steigleitung E3		E3	M5 und M6
	K1			K1	
	K2			K2	
zweiter Tag			E4	E4	
			E5	E5	M7 und M8
			E6	E6	
				E4/1 Steigleitung	
				E5/1 Steigleitung	
			K3	K3	
			K4	K4	
					E5 Teflonmembran

An beiden Versuchstagen wurden nach etwa 6h Versuchsdauer je zwei Kontrollproben (K1, K2 für die MKW-Analytik, K3, K4 für die PAK-Analytik) aus dem Vorratsgefäß dekantiert sowie je zwei Kontrollproben pro Tag (K1-K4) für die VOC-Analytik entnommen.

Am ersten Tag war an einer Versuchsapparatur eine undichte Stelle, daher musste der angelegte Unterdruck (ca. 600mbar) stets korrigiert werden. Am zweiten Tag waren alle Apparaturen gasdicht. In Tabelle 12.2 sind alle entnommenen Proben dargestellt.

Versuchsansatz 2

In dem ersten Versuch sind für VOC sehr zufrieden stellende Wiederfindungsraten (Abb.12.6) bestimmt worden, sodass in der zweiten Versuchsreihe keine VOC untersucht wurden. Dagegen sind für PAK und MKW unzureichende Wiederfindungsraten in den Exsikkatorproben erreicht worden (vgl. S.130 und S.132). Bei den relativ niedrigen Konzentrationen der Vorlage können bereits geringe Sorptionsverluste an den Glas- und Edelstahlwandungen (wegen der enormen Oberfläche vor allem an der Saugkerze) zu großen prozentualen Abweichungen führen.

Weiterhin wurde diskutiert, ob bei einem größeren durchgesaugten Volumen die Sorptionsplätze an der Saugkerze belegt würden und die Konzentration in der aufgefangenen Lösung der Exsikkatorproben mit zunehmenden Probenvolumen bis zu einem Sorptionsgleichgewicht zwischen Edelstahlkomponenten und Wasser anstiege.

Da MKW voraussichtlich an der Saugkerze zurückgehalten werden, könnte es zusätzlich zu einer Co-Präzipitation von PAK mit MKW kommen. Die Folge dieser Co-Präzipitation wären geringere PAK-Gehalte in der Wasserphase.

Aus diesen Überlegungen heraus wurde mit einer fünffach höheren Konzentration im Vergleich zum ersten Versuch je ein separater Versuch für PAK (4,73ppb) und MKW (1600ppb) durchgeführt. 3 Unterdruckanlagen wurden in jedem Versuch parallel mit dem Ziel betrieben, jeweils 2 Proben pro Exsikkator und Saugkerze zu gewinnen (insgesamt jeweils 6 Proben). Vor und nach dem Versuch wurden je 2 Kontrollproben aus dem Vorratsgefäß dekantiert. Bei beiden Versuchen wurden zusätzlich 2 Saugkerzen für die Versuchsdauer ohne Unterdruck in das Vorratsgefäß gehängt, um zu überprüfen, ob die an den Saugkerzen sorbierten MKW bzw. PAK sich passiv anlagern oder ob die Stoffe durch den angelegten Unterdruck aktiv von der Saugkerze zurückgehalten werden. Alle aktiv und passiv betriebenen Saugkerzen sowie die benutzten Steigleitungen wurden ebenfalls zur Extraktion und Analyse weitergereicht.

Beim PAK-Versuch konnte mit einer der 3 Saugkerzen keine Probe entnommen werden, daher wurden in den verbliebenen 2 Unterdruckanlagen jeweils 3 Proben nacheinander genommen.

In dem Vorratsgefäß für den MKW-Versuch bildete sich eine Mikroemulsion, sodass aufgrund einer physikalischen Separation der Emulsion an der Saugkerze Minderbefunde bei der Analytik zu erwarten sind. Weiterhin lief bei diesem Versuch eine Kerze (Unterdruckanlage 2) aus

unbekannten Gründen schlecht, daher wurde der Versuch dahingehend abgeändert, dass mit den eingesetzten Saugkerzen 1, 2 bzw. 3 Proben nacheinander gewonnen wurden.

Die Tabelle 12.3 zeigt die in diesem Versuch untersuchten Proben.

Tabelle 12.3: Probenmatrix des zweiten Versuchsansatzes

	MKW		PAK	
	wässrige Proben	untersuchte Edelstahlkomponenten	wässrige Proben	untersuchte Edelstahlkomponenten
Unterdruckanlage1	M1	MSk1	P1	PSk1
	M4	MR1	P2	PR1
			P3	
Unterdruckanlage2	M2	MSk2	P4	PSk2
		MR2	P5	PR2
			P6	
Unterdruckanlage3	M3	MSk3		
	M5	MR3		
	M6			
Kontrollproben Versuchsbeginn	M_K1	MSk_K1	P_K1	PSk_K1
	M_K2	MSk_K2	P_K2	PSk_K2
Kontrollproben Versuchsende	M_K3		P_K3	

M_i : MKW-Analyse, Sk_i: Saugkerze, P_i : PAK-Analyse, R_i: Steigrohr, _K_i: Kontrollprobe

Bestimmung der Wiederfindungsraten der VOC-Probenahmetechnik für leichtflüchtige Substanzen nahe der analytischen Nachweisgrenze

Die Durchführung und Auswertung des Versuchsansatzes 1 hat gezeigt, dass mit der eingeführten Probenahmetechnik (vgl. 12.2.1) im Konzentrationsbereich der fünf- bis zehnfachen BG Wiederfindungsraten für VOC zwischen 80 und 95% erzielt werden. Offen bleibt die Frage, ob und wie sich die angegebenen Wiederfindungsraten nahe der analytischen NWG reproduzieren lassen.

Aus diesem Grund wurde ein Versuch durchgeführt, bei dem 5 Saugkerzenapparaturen gleichzeitig in 5000ml Vorlage eingebracht wurden. Das Vorratsgefäß wurde während des Versuchs jeweils mit Alupapier abgedeckt, um Ausgasungsverluste möglichst gut zu vermeiden. Bei einem Unterdruck von 500mbar wurden pro Saugkerzenapparatur mindestens 100ml aus der Vorlage entnommen. Zur Analyse kamen jeweils die Wasserproben aus den Steigleitungen sowie 5 Kontrollproben aus der Vorratsgefäß, die am Versuchsende mit einer Glaskolbenpipette entnommen worden. Dieses Vorgehen wurde insgesamt viermal als eine Null-Variante und 3 Konzentrationsstufen durchgeführt. Zwischen den Konzentrationsstufe 1 und 2 bzw. 2 und 3 liegt jeweils der Faktor 3.

Die untersuchten Stoffe, die substanzspezifischen Bestimmungs- und NWG sowie die unterschiedlichen Konzentrationsstufen sind in Tabelle 12.4 aufgeführt. Aufgrund der vorrätigen Standardsubstanzen wurden mehr und z. T. andere Substanzen gespiked als im Versuchsansatz 1.

Tabelle 12.4: Bestimmungs- und Nachweisgrenzen sowie Konzentrationsstufen der untersuchten VOC in der Vorlagelösung.

	Dichlor- methan	Trichlor- methan	Tetrachlor- methan	Trichlor- ethen	1,1-Dichlor- ethen	Benzol	Toluol	Ethyl- benzol	m/p- Xylol
Bestimmungsgrenze	20.00	0.5	0.025	0.25	4.00	5.00	5.00	5.00	5.00
Nachweisgrenze	6.67	0.17	0,008	0,08	1,33	1.70	1.70	1.70	1.70
Null-Variante	<6.67	<0.17	<0,008	<0,08	<1,33	<1.7	<1.7	<1.7	<1.7
Stufe1	35.25	0.46*	0.02*	0.10*	<1.33	4.70*	4.70*	4.59*	4.87*
Stufe2	99.46	1.38	0.05	0.36	3.07*	15.25	14.57	13.92	14.25
Stufe3	280.01	4.10	0.14	1.11	14.75	50.71	48.69	47.20	47.84

*kleiner Bestimmungsgrenze

<: kleiner Nachweisgrenze

12.2.2 Ergebnisse und Diskussion

LHKW/BTEX

Proben aus Braunglasflaschen

Die Proben für die BTEX/LHKW-Analytik wurden jeweils nach Ablassen des Unterdrucks bzw. die Kontrollproben nach Versuche entnommen. Zwischen den Kontrollproben des ersten (K1, K2) und zweiten Tages (K3, K4) ist eine Abnahme von 23-25% dokumentiert (s. Abb. 12.3). Dieser Befund deckt sich mit theoretischen Überlegungen, dass in einem offenen Versuchsaufbau leichtflüchtige Substanzen aus dem System entweichen (vgl. 12.2.1).

In den Exsikkatorproben liegen die Wiederfindungsraten bei optimalen Versuchsbedingungen bei 50-60% bezogen auf die Kontrollproben (E1, E3, E5, s. Abb. 12.4). In den anderen Fällen mit schlechter laufenden Kerzen (E4, E6) liegt die Wiederfindungsrate deutlich niedriger. Eine deutliche Abhängigkeit zwischen der Zeitdauer des angelegten Unterdrucks und der Wiederfindungsrate ist belegbar. Bei den Proben E1, E3, E5 lag die Versuchsdauer bei ca. 6h, für E4 bei 11h und für E6 (keine LHKW/BTEX nachweisbar) 20h.

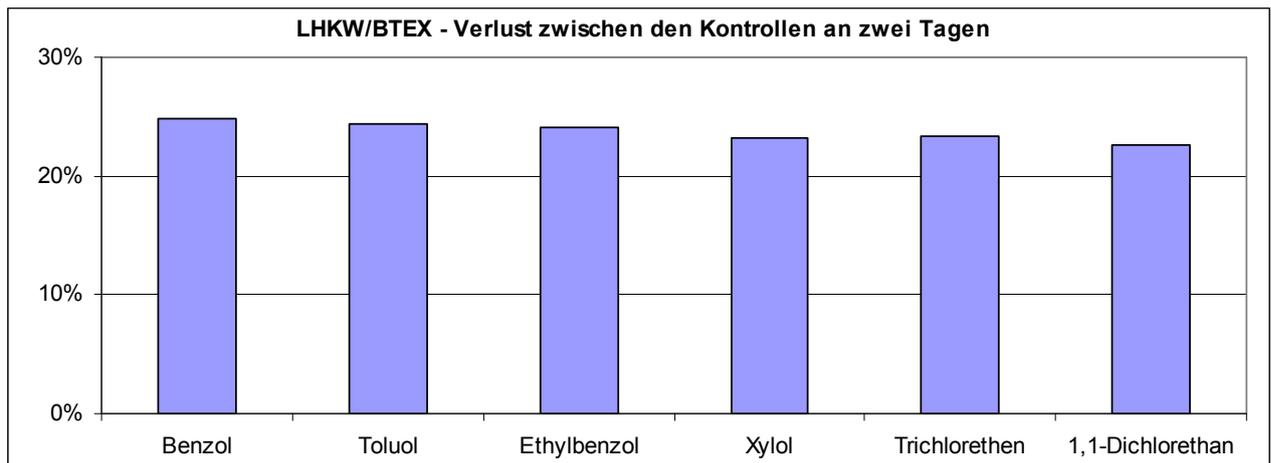


Abbildung 12.3 Abdampfungsverlust leichtflüchtiger organischer Substanzen zwischen zwei Tagen in Kontrollproben aus dem Vorratsgefäß

Die geringen VOC-Gehalt in Probe E2 lassen sich auf das fehlerhafte Zusammenbauen der Steigleitung am Übergang von Saugkerze zur Steigleitung zurückführen. Durch ein kleines Leck konnte zusätzlich Luft einströmen, sodass eine Entgasung leichtflüchtiger Substanzen beim Übertritt aus der Steigleitung in das Sammelgefäß begünstigt wurde (Strippen). Dieser Stripping-Effekt hat zur Folge, dass die Stoffmengen an der Gasmaus 3 um den Faktor 2-6 höher sind als bei den anderen 3 Gasmäusen. Außerdem sind nur bei dieser Gasmaus BTEX-Aromaten quantifizierbar.

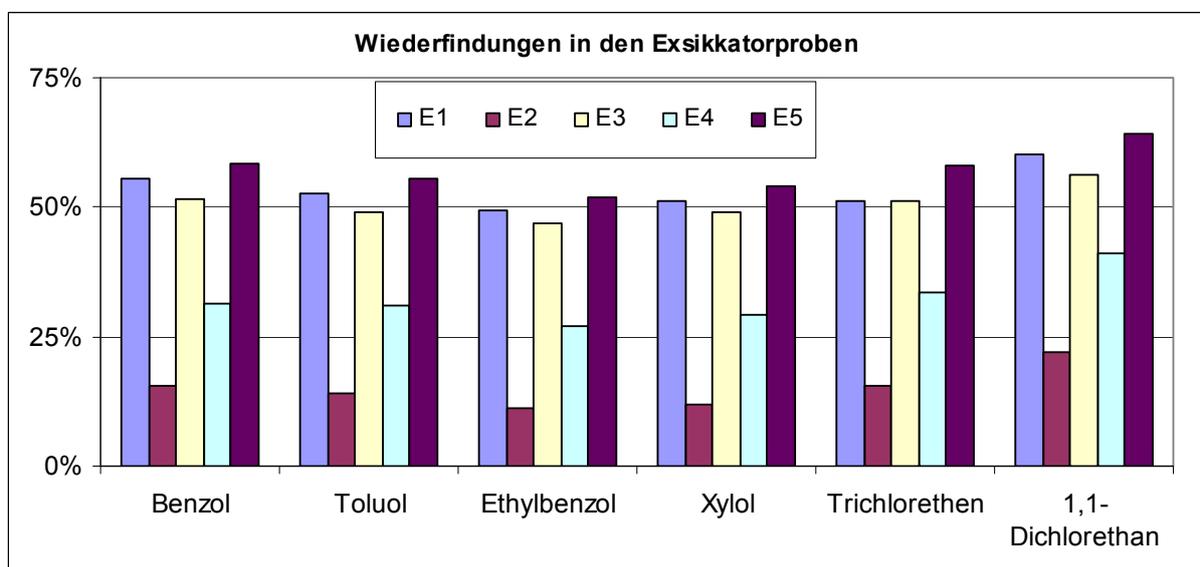


Abbildung 12.4: Wiederfindungen leichtflüchtiger organischer Substanzen in Exsikkatorproben

Gasmäuse

An dem jeweils ersten, direkt auf den Braunglasflasche folgenden Aktivkohleröhrchen (Gasmaus) konnten in allen 4 Fällen LHKWs nachgewiesen und analytisch erfasst werden

(s. Abb. 12.5). In der jeweils zweiten Gasmaus konnte Trichlorethan in 3 von 4 Fällen quantitativ nachgewiesen werden. Die angegebenen Konzentrationen der VOC an der Aktivkohle wurden laborseitig so berechnet, als wenn es sich um eine wässrige Probe mit 10ml Volumen handeln würde. Bei der Messlösung aus den Gasmäusen handelt es sich jedoch um die 2ml Methanol aus dem Extraktionsschritt, somit sind die Messwerte nicht direkt miteinander vergleichbar. Für den Nachweis, das VOC mit Unterdruckanlagen nicht quantitativ beprobt werden können, genügt jedoch dieser qualitative Befund insbesondere im Hinblick auf die niedrigen Wiederfindungsraten in den Exsikkatorproben (vgl. 12.4).

Aus weiteren theoretischen Überlegungen folgt, dass ein korrekter Volumenbezug zum aufgefangenen Wasser nur dann gewährleistet ist, wenn die Gasphase quantitativ über die Aktivkohle geleitet wird. In diesem Versuch ist dies nicht der Fall, weil

- in einem stabilen System, d.h. der Unterdruck muss nicht nachgeregelt werden, kein Druckgradient im Exsikkator und somit kein Gasfluss vorliegt. An der Grenzfläche zwischen Luft und Wasser ist der Dampfdruck gesättigt und mit steigendem Wasserspiegel wird das aufliegende Luftpolster allmählich gegen die Gasmaus gedrückt. Da im Versuch allerdings eine 1000ml Braunglasflasche für das Versuchsvolumen von 500ml genutzt wurde, verbleibt ein großes Luftpolster. Die Volumenänderung aufgrund des aufgesaugten Wassers führt zwar zu einem geringen Druckgradienten, der aber nicht zur quantitativen Erfassung des Gasraumes.
- beim Versuch der Unterdruck mehrfach nachjustiert werden musste. Dadurch kommt es zwar zu einem Gasfluss in der Unterdruckatmosphäre, es lässt sich aber nicht abschätzen wie quantitativ der Gasraum erfasst wurde.
- der spätere Einsatz im Gelände gezeigt hat, dass der Edelstahlstopfen nicht immer vollständig gasdicht abschließt, somit ein Teil des Gases neben dem Stopfen entweichen kann und nicht die Gasmaus passiert.
- der Druckausgleich beim Öffnen des Exsikkators an der Verbindung zum Unterdruckvorratsgefäß erfolgte und somit für einen Gasfluss gegen die Aktivkohle sorgte. Der Gasraum oberhalb der Wasserfläche wurde aber nicht vollständig ausgetauscht und somit der Bereich der größten Konzentration an LHKW/BTEX nicht erfasst.

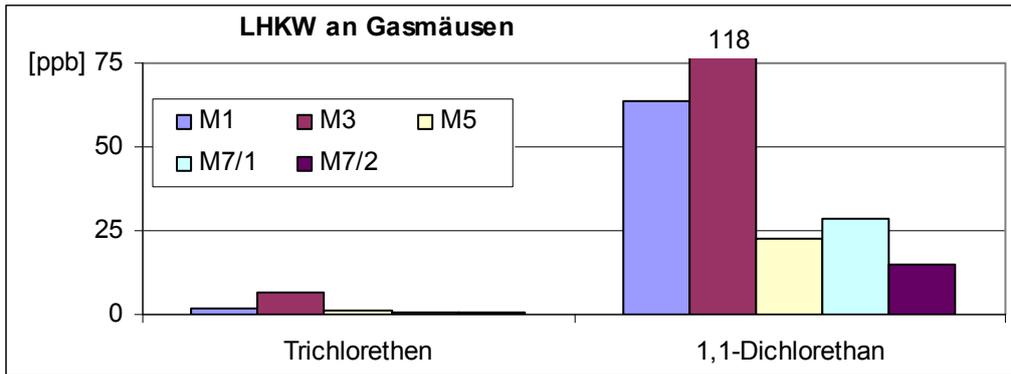


Abbildung 12.5: LHKW an Gasmäusen (2ml Methanol Extrakt); die Gasmaus 7 wurde 2-fach extrahiert

Teflonmembran

An keiner der eingesetzten Teflonmembranen konnten VOC-Gehalte nachgewiesen werden. Eine Verwendung als Durchflussbegrenzer ist daher möglich (vgl. 12.1).

Proben aus den Steigleitungen

Die VOC-Analysen des in den Steigleitungen verbliebenen Wassers von E4 und E5 zeigen für alle LHKW und BTEX Wiederfindungsraten zwischen 86 und 98% (s. Abb. 12.6) bezogen auf die Kontrollprobe des zweiten Tages.

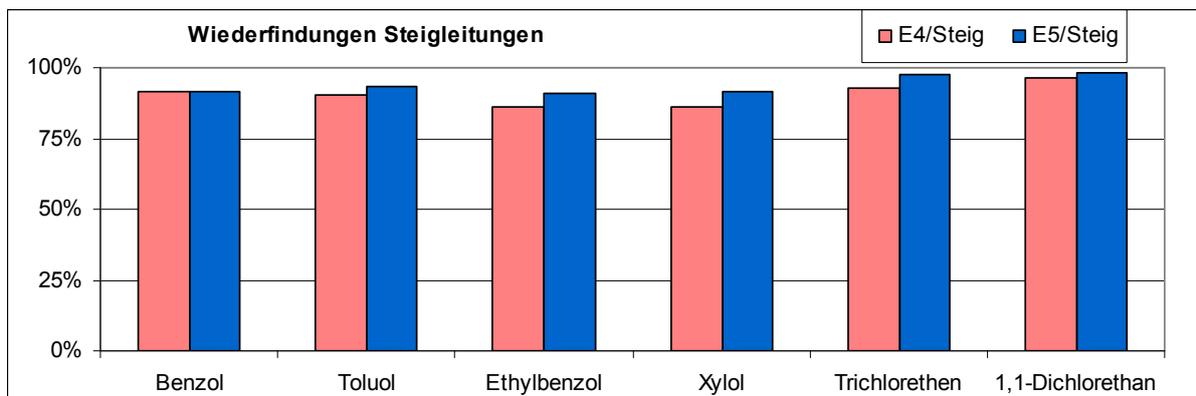


Abbildung 12.6: Wiederfindungen leichtflüchtiger organischer Substanzen in Steigleitungen

Fazit: Mittels herkömmlichen Saugkerzenverfahren ist die Beprobung auf VOC quantitativ nicht möglich, da durch den angelegten Unterdruck VOCs entweichen, deren Quantifizierung mit diesem Versuchsansatz nicht möglich ist. Eine quantitative Erfassung sollte daher nicht durch die Beprobung des Sammelgefäßes im Exsikkator (Minderbefunde von 40-100%) erfolgen, sondern an der Steigleitung durchgeführt werden (Minderbefunde von 2%-14%).

VOC-Wiederfindungsraten nahe der analytischen Nachweisgrenze

Im Bereich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze können streng genommen keine Wiederfindungsraten im eigentlichen Sinne angegeben werden, da aufgrund des Konzepts von Nachweis- und Bestimmungsgrenzen in diesem Konzentrationsbereich keine belastbaren Aussagen zur Konzentration möglich sind. Um dennoch Anhaltspunkte für die Güte der Be-

probungstechnik aus der Steigleitung unterhalb der BG bekommen zu können, haben wir diese Wiederfindungsraten in den Diagrammen der Abb.12.7 und Abb.12.8 kenntlich gemacht.

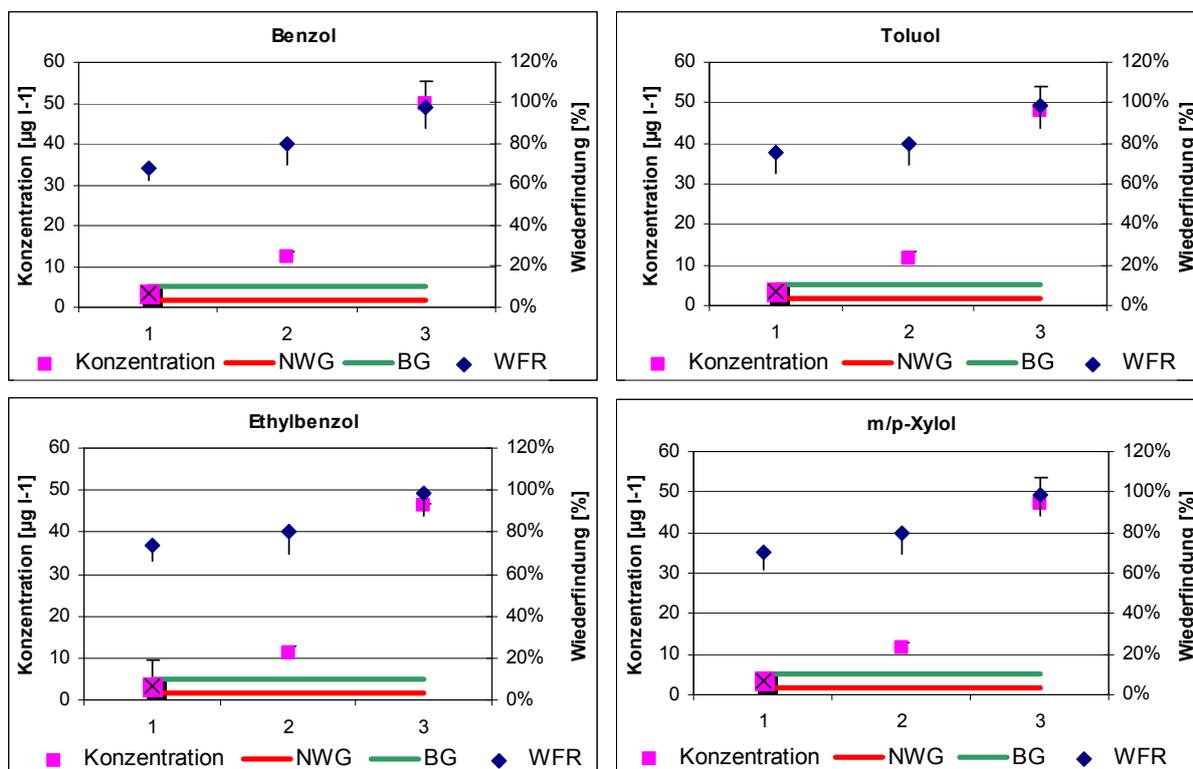


Abbildung 12.7: Mittelwerte und Standardabweichungen (unterer Fehlerbalken) der Wiederfindungsraten (WFR) für BTEX-Aromaten in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration. Bei der Konzentrationsdarstellung sind Werte <BG mit Kreuzen gekennzeichnet, die korrespondierenden Fehlerbalken zeigen nach oben

Alle untersuchten BTEX-Aromaten zeigen bei steigender Konzentration mit etwa 70% bei Stufe 1, 80% bei Stufe 2 und 98% bei Stufe 3 erwartungsgemäß höhere Wiederfindungsraten, die als Mittelwerte der 5 Parallelen bestimmt wurden. Die Standardabweichungen der Wiederfindungsraten sind für die BTEX-Aromaten über alle 3 Konzentrationsstufen mit 7 - 11% erstaunlich konstant. Obwohl die niedrigste Konzentrationsstufe mit einer Konzentration von ca. $3 \mu\text{g l}^{-1}$ in den Bereich zwischen Nachweis- und Bestimmungsgrenze fällt, können auf diesem Niveau relativ gute Wiederfindungsraten von 68 - 75 % bestimmt werden.

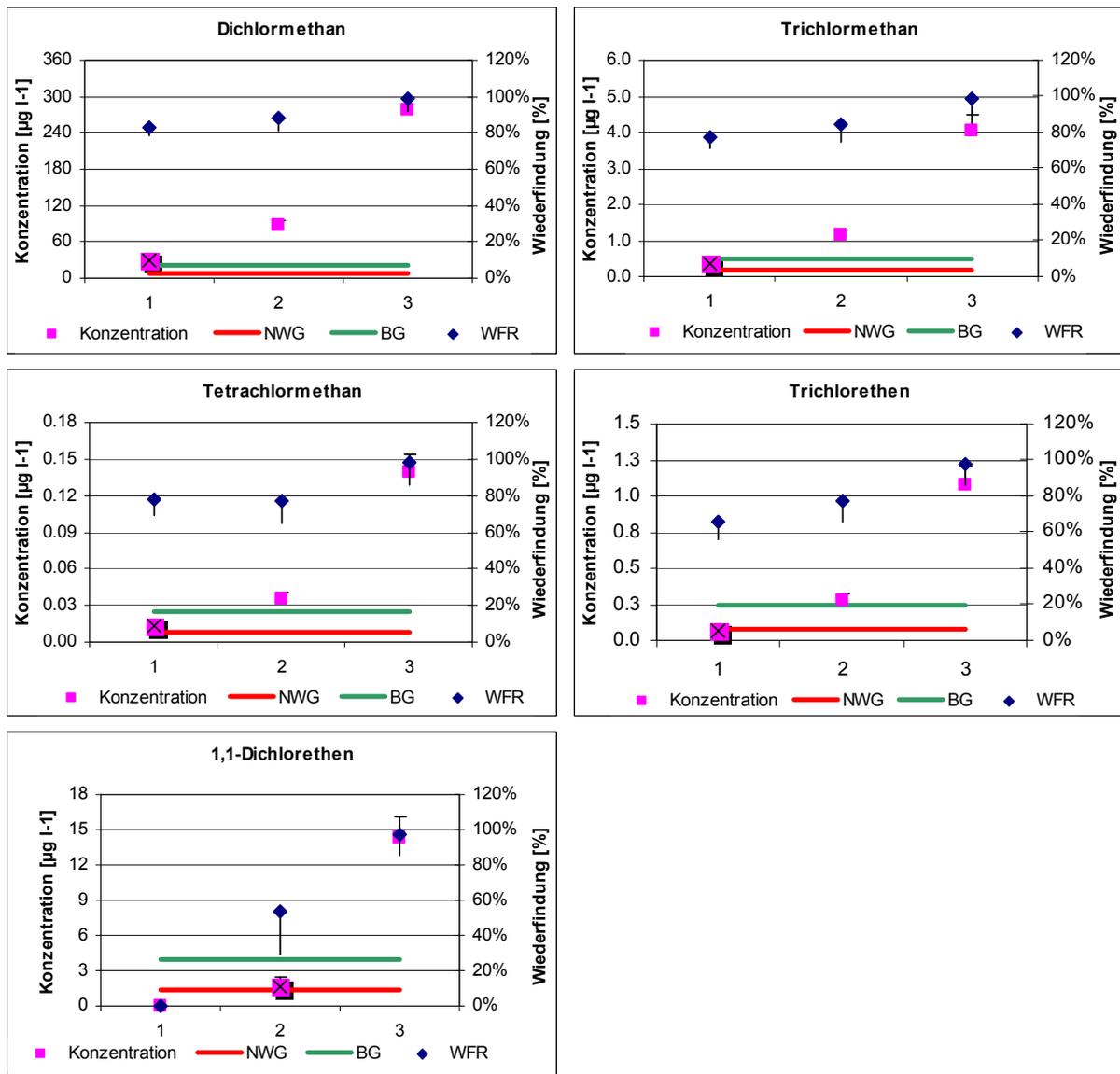


Abbildung 12.8: Mittelwerte und Standardabweichungen (unterer Fehlerbalken) der Wiederfindungsraten (WFR) ausgewählter LHKW in Abhängigkeit der gemessenen Konzentration. Bei der Konzentrationsdarstellung sind Werte <BG mit Kreuzen gekennzeichnet, die korrespondierenden Fehlerbalken zeigen nach oben

Bei den untersuchten chlosubstituierten Methanderivaten ist die konzentrationsabhängige Wiederfindungsrate im unteren analytischen Arbeitsbereich nicht so stark ausgeprägt wie bei den BTEX-Aromaten. Insbesondere weisen die Wiederfindungsraten zwischen 77-88% für die Konzentrationsstufen 1 und 2 bei Di-, Tri- und Tetrachlormethan keine signifikanten Unterschiede auf. Die Standardabweichungen streuen mit 4-12 % etwas stärker als bei den BTEX-Aromaten, sind aber auf dem Konzentrationsniveau als tolerierbar einzustufen. Für die niedrigste Konzentrationsstufe lassen sich sehr gute Wiederfindungsraten von rund 80% belegen, auch bei geringeren Konzentrationen unterhalb der jeweiligen BG.

Bei den untersuchten chlosubstituierten Ethenderivate sind die Ergebnisse differenzierter zu betrachten. Die Analyseergebnisse für Trichlorethen sind vergleichbar mit den Daten für die Methanderivate, wobei herauszuheben ist, dass für die Konzentrationsstufe 1 die Wiederfindungsraten

dungsrate mit 66% etwas geringer ausfällt. Allerdings liegt die Konzentration mit $0,06 \mu\text{g l}^{-1}$ unterhalb der laborseitig angegebenen NWG von $0,08 \mu\text{g l}^{-1}$. In diesem Zusammenhang ist die dokumentierte Wiederfindungsrate als exzellent einzustufen.

Die Konzentration von 1,1-Dichlorethen liegt in der Stufe 1 unterhalb der NWG und kann somit nicht ausgewertet werden. Die Stoffgehalte der Stufe 2 befinden sich zwischen NWG und BG, weisen mit einer Wiederfindungsrate $54 \pm 24\%$ deutlich Minderbefunde und zudem eine große Streuung auf. In der dritten Konzentrationsstufe (Konzentration ca. 3fache BG) sind die Wiederfindungsrate mit $97 \pm 12\%$ sehr zufrieden stellend.

Fazit: Innerhalb der untersuchten VOC sind Unterschiede bei den Wiederfindungsraten nahe der analytischen NWG belegt. Für die BTEX-Aromaten, chloresubstituierte Methanderivate und Trichlorethen ist unsere Beprobungstechnik auch im Ultraspurenbereich als gut geeignet einzustufen. Die Ursache für die Minderbefunde bei 1-1-Dichlorethen nahe der NWG bleibt ungeklärt.

Insgesamt liefert die Beprobung oberflächennahen Grundwassers mit Saugkerzen zur Analyse von VOC nur belastbare Ergebnisse, wenn die Beprobung aus der Steigleitung erfolgt. In diesem Fall lassen sich für die meisten untersuchten VOC gute bis sehr gute Wiederfindungsraten auch nahe der NWG bzw. BG erreichen.

MKW

Versuchsansatz 1

In den drei Exsikkatorproben E1 bis E3 liegt die MKW-Konzentration unterhalb der BG, während in den Kontrollproben 40% der Vorlage wiedergefunden werden. Ursächlich für diese geringen Ausbeuten ist vermutlich die sehr geringe Wasserlöslichkeit der MKWs, die zur Sorption von MKWs an Glaswandungen und Stahlteilen führt. Die niedermolekularen MKWs können vergleichbar zu den LHKW/BTEX auch durch Ausgasung entweichen.

Zusätzlich zu den Exsikkatorproben wurden auch die eingesetzten Saugkerzen extrahiert. An diesen sind rund 40% der eingesetzten MKW sorbiert. Daraus folgt, dass die MKWs effektiv an der Kerze zurückgehalten werden. Aufgrund des Versuchsansatzes kann nicht geklärt werden, ob die MKW sich passiv aus dem Vorratsgefäß angelagert haben oder ob sie aktiv durch den angelegten Unterdruck aus der Lösung herausgefiltert wurden.

Versuchsansatz 2

Aufgrund der geringen Wiederfindungsraten wurden separate Versuche zur Extraktionseffizienz durchgeführt. Hierfür wurde Wasser mit einem Standard versetzt und über Nacht geschüttelt. Anschließend wurde das Wasser in einen Scheidetrichter überführt und extrahiert und zusätzlich das Probengefäß mit Lösungsmittel gespült und separat zur Analyse aufberei-

tet. Es zeigte sich, dass etwa 60% der MKW aus dem Wasser extrahierbar waren, während 25% an der Wandung der Glasflasche zurückblieben (s. Abb. 12.9).

Die Extraktion der Exsikkator- und Kontrollproben erfolgte jeweils in den Probenahmegefäßen, sodass Wandungseffekte im Probenglas auszuschließen sind. Für die Kontrollproben zu Beginn des Versuchs ergeben sich daher Wiederfindungsraten von etwa 85% (M_K1, M_K2), am Ende des Versuches liegt sie bei 42% (M_K3). Die Abnahme gegenüber den ersten Kontrollproben beruht vor allem auf dem Verlust der leichtflüchtigen MKWs (G. Scheeder 2006). Das Extraktionsverfahren direkt aus der Braunglasflasche heraus ist demnach prinzipiell geeignet.

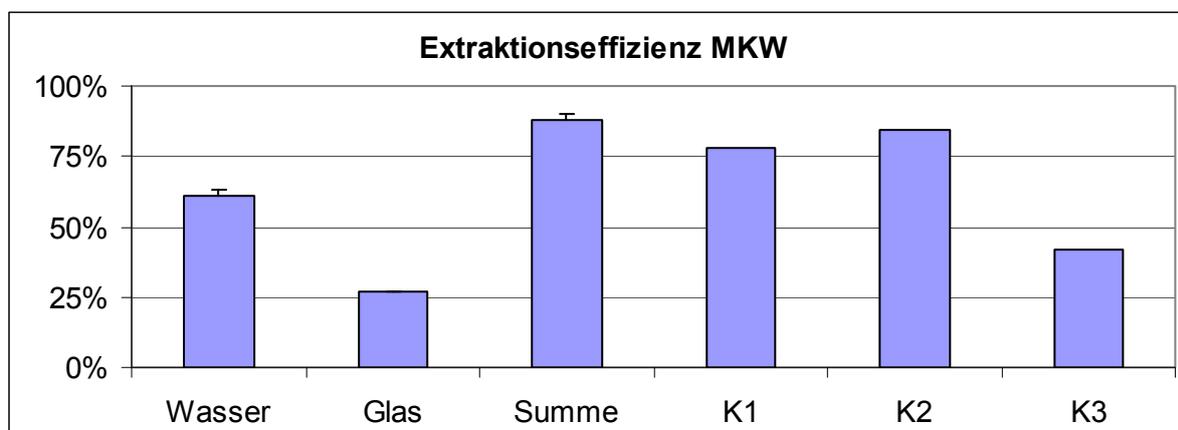


Abbildung 12.9: Extraktionseffizienz für MKW in Wasser bzw. entleerter Glasflasche, als Summe und Wiederfindungsrate der Kontrollen (M_K1, M_K2, M_K3)

In allen Exsikkatorproben sind, wie beim Versuchsansatz 1, die Konzentration für MKW unterhalb der BG ($50\mu\text{g/l}$). An den eingesetzten Saugkerzen können dagegen MKW problemlos quantifiziert werden (s. Abb. 12.10). Es zeigt sich für die drei im Betrieb befindlichen Saugkerzen (MSk1 bis MSk3) signifikant höhere MKW-Gehalte im Vergleich zu den passiv in das Vorratsgefäß gehängten Saugkerzen (MSk_K1 und MSk_K2). Da über die im Betrieb befindlichen Saugkerzen unterschiedliche Volumina gesogen wurden (vgl. Abb. 12.10), können wir auch einen guten Zusammenhang zwischen der an den Saugkerzen retentierten Menge an MKW und dem durchgesaugten Volumen aufzeigen. Daraus folgern wir, dass die MKW durch das Anlegen des Unterdrucks aktiv aus dem Wasser von den Saugkerzen zurückgehalten werden.

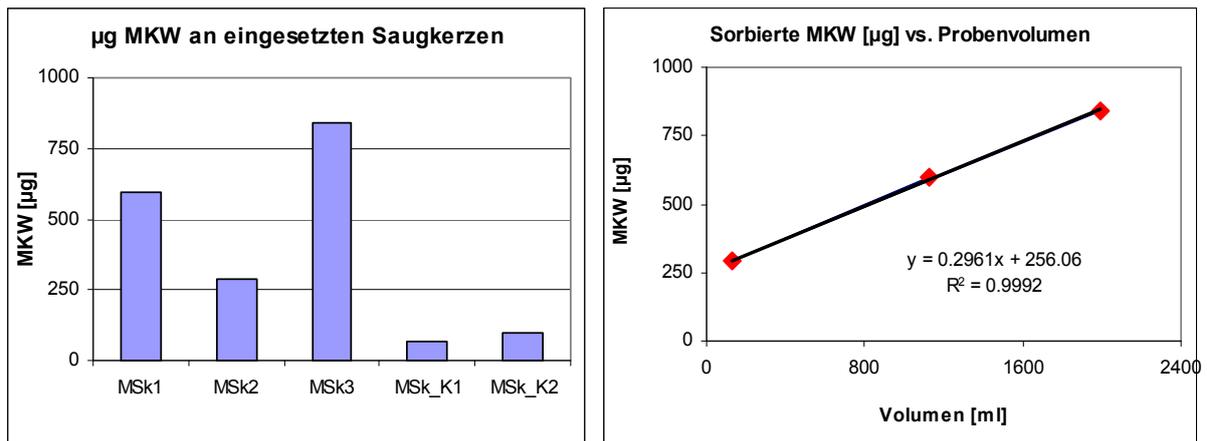


Abbildung 12.10: Sorbierte MKW an der Saugkerze absolut bzw. vs. durchgesaugtem Volumen

Fazit: Eine quantitative Erfassung von MKW im Sickerwasser durch eine Probenahme mit Saugkerzen ist nicht möglich, da

- im untersuchten Konzentrationsbereich MKWs nahezu vollständig an der Stahlkerze zurückgehalten werden. Für die Beprobung im Gelände bedeutet das, neben einer Wasserprobe auch eine verwendete Saugkerze auf MKW analysiert werden sollte. Dadurch können wir qualitative Aussagen bzgl. MKW-Situation am Standort treffen, wobei die Menge an MKW aufgrund anhaften Bodenpartikel tendenziell überschätzt werden würde.
- wie bei den LHKW auch mit einem Ausgasen leichtflüchtiger MKW zu rechnen ist.

PAK

Versuchsansatz 1

In den Exsikkatorproben schwanken die Konzentrationen in Abhängigkeit von der Ringzahl deutlich (4% - 32%). In den Kontrollproben zum Versuchende werden zwischen 10% und 40% der Vorlage wiedergefunden werden, wobei für die 4-, 5- und 6-Ringsysteme die Konzentration der Kontrollproben über denen der Exsikkatorproben liegt, während die Situation bei den 3-Ring-Aromaten gegenläufig ist (s. Abb. 12.11).

Insgesamt sind die Ausbeuten sehr gering, was zum einen daran liegen kann, dass sich in dem verwendeten Konzentrationsniveau von 0,95 ppb (Summe PAK15) für die Einzelsubstanzen Konzentration nahe der analytischen BG ergeben, somit schon geringe Verluste während des Versuchs (Sorption an Glaswandungen und Stahlteilen) oder bei der Aufbereitung sich prozentual stark niederschlagen. Zum anderen wurde der PAK-Versuch am 2.Tag durchgeführt, somit stand das Vorratsgefäß insgesamt ca. 20h ungekühlt im Labor und insbesondere die niedermolekularen (3-Ring) PAK die Möglichkeit zum Ausgasen haben.

Da in diesem Versuchsansatz ein Mischstandard aus MKW, VOC und PAK eingesetzt wurde und MKWs wie unter Abb.12.11 dargelegt nahezu vollständig an der Saugkerze zurückgehalten werden, könnte sich an der Saugkerze eine Art „mineralölhaltiger Mikrofilm“ bilden. In diesem Fall ist auch eine Co-Präzipitation von PAK mit MKW möglich. Saugkerzen und Steigleitungen wurden für diesen Teilversuch zu PAK nicht extrahiert und analysiert.

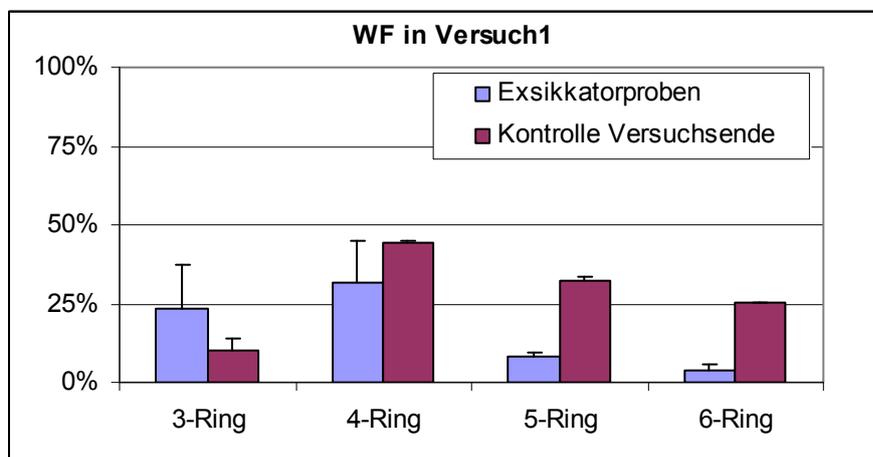


Abbildung 12.11: Prozentuale Wiederfindungsraten in Exsikkatorproben und Kontrollen

Versuchsansatz 2

Analog zu den MKW wurden separate Versuche zur Extraktionseffizienz durchgeführt. Es zeigte sich, dass für die 3-Ring-PAK nur 20% aus dem Wasser extrahiert wurden und im Extrakt der Glasflasche nichts nachgewiesen wurde. Während für die 4-, 5- und 6-Ring-PAK die aus Wasser extrahierten Gehalte mit steigender Ringzahl abnimmt (82%, 69%, 62%), nimmt gleichzeitig die in der Glasflasche zurückgebliebenen Menge an PAK mit steigender Ringzahl (1%, 12%, 20%, s. Abb.12.12) zu.

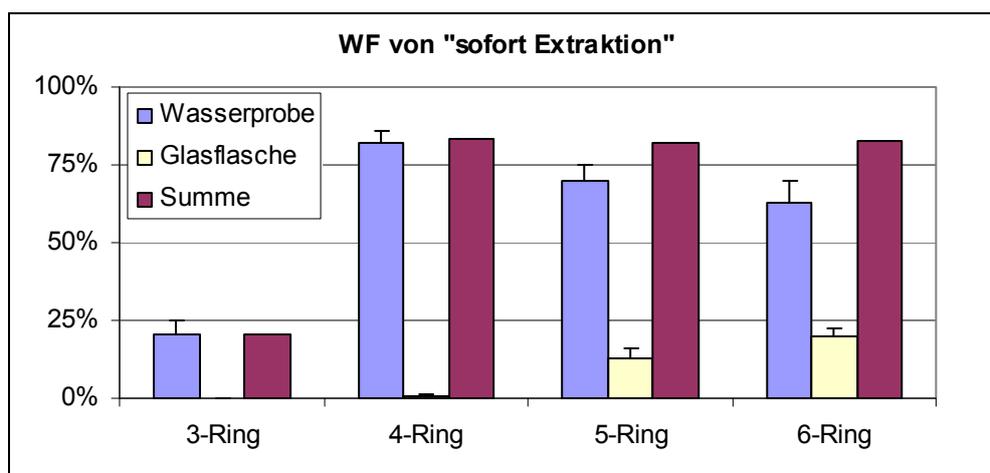


Abbildung 12.12: Extraktionseffizienz für 3-, 4-, 5- und 6-Ring-PAK aus separaten Versuchsansatz

Mit zunehmender Molekülgröße steigt die Tendenz der PAK, an Glaswandungen haften zu bleiben. In der Summe bleibt der Wert für die 4-, 5- und 6-Ring-PAK konstant (82%). Für die Aufarbeitung der Exsikkatorproben ist es unerheblich wie viel an der Flaschenwandung des Probengefäßes zurückbleibt, da die Extraktion der PAK durch Zugabe des Lösungsmittels in der Probenahme flasche erfolgt.

Die geringen Ausbeuten für die 3-Ring-PAK deuten auf analytische Probleme bei der Aufbereitung der Proben hin. Beim bisher praktizierten Verfahren kommt es zu einem Trocknungsschritt, bei dem vermutlich die leichter flüchtigen 3-Ring-PAK verdampfen (vgl. Tabelle 12.1). Im Folgenden wird daher auf die Darstellung der 3-Ring-PAK verzichtet.

Die Mittelwerte der 3 nacheinander gewonnenen Proben aus Exsikkator 1 bzw. 2 unterscheiden sich für 4-, 5- und 6-Ring-PAK nicht signifikant, nehmen jedoch mit steigender Molekülgröße ab (ca. 72%, 45%, 25%, vgl. Abb. 12.13 untere Säulen). Für die Retention von PAK an den verwendeten Saugkerzen ist die Situation gegenläufig. Die auf das durchgesaugte Volumen normierten Stoffgehalte steigen mit der Ringzahl an (s. Abb. 12.13, obere Säulen). Die Gesamtwiederfindung liegt zwischen 75% bei den 4-Ring-PAK und 53% bei den 6-Ring-PAK.

An den nicht an den Exsikkator angeschlossenen Saugkerzen (PSk_K1 und PSk_K2) können 5-, und 6-Ring nachgewiesen werden; allerdings liegen die nachgewiesenen Konzentrationen unterhalb der BG. Die PAK werden demnach vergleichbar den MKW aktiv von der Saugkerze herausgefiltert, wobei sich die Filterwirkung mit zunehmender Ringzahl verstärkt.

Bei den 4-, 5- und 6-Ringsystemen ist für die Exsikkatorproben und die Extraktion der Saugkerzen eine für die organische Spurenanalytik sehr gute Reproduzierbarkeit belegt. Bei den Wiederfindungsraten kann mit rund 75% nur für 4-Ringsystemen eine akzeptable Größe erreicht werden. Insbesondere die Wiederfindungsraten in der Wasserphase sind bei den 5- und 6-Ring-PAK für analytische Zwecke zu niedrig.

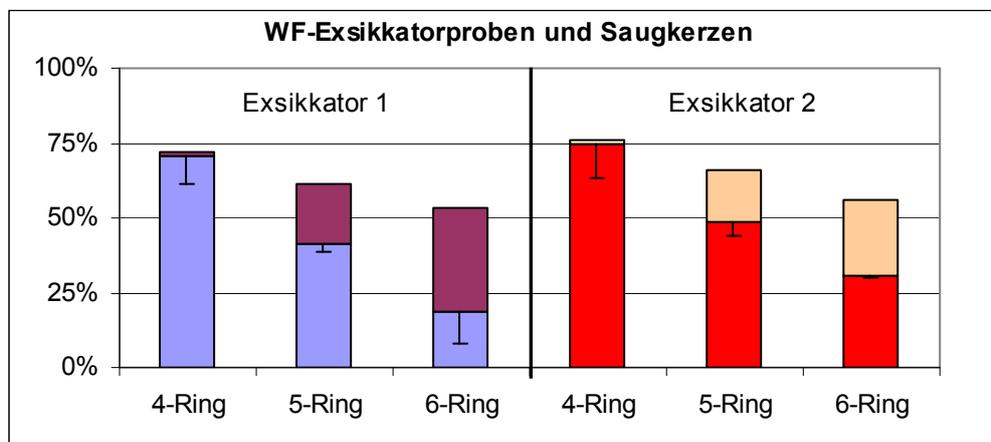


Abbildung 12.13: Wiederfindungsraten für 4-, 5- und 6-Ring-PAK der Exsikkatorproben (untere Balken) und verwendeten Saugkerzen (obere Balken)

Auch die Bilanzen für die 5- (65%) und 6-Ring-PAK (53%) sind nicht zufrieden stellend. Die Verluste sind möglicherweise auf Wandungseffekte im Vorratsgefäß vergleichbar zu denen im Versuch mit einer „sofort Extraktion“ (vgl. Abb. 12.12) zurückzuführen.

Da der Anteil, der an der Saugkerze retentierten PAK-Gehalte für 6-Ring-PAK mind. 50% an der Ausbeute ausmacht, werden bei einem Geländeeinsatz auch die Saugkerzen zur Extraktion übergeben. Aussagen über eine Abhängigkeit zum durchgesaugten Volumen können für die PAK nicht getroffen werden, da sich das durchgesaugte Volumen in den beiden Parallelen kaum unterscheidet (jeweils 3 Proben á etwa 500ml).

Als Konsequenz für die niedrigen Wiederfindungsraten bei den 3-Ring-PAK wird laborseitig ein Alternativverfahren (DIN EN ISO 17993) zur Bestimmung von PAK in wässrigen Lösungen eingeführt, bei dem während der Aufbereitung die Extraktionslösung nicht vollständig eingedampft wird. Durch die Umstellung in der Probenaufbereitung für die PAK-Analyse wäre eine Wiederholung des PAK-Versuchs auf zwei unterschiedlichen Konzentrationsniveaus (z.B. 1 ppb und 5 ppb) wünschenswert.

Fazit: Vor allem die 5- und 6-Ring-Aromaten tendieren zu einer Retention an Saugkerzen bzw. an Wandungen der Vorratsflasche. Da im Sickerwasser gelöste PAK mit der Bodenmatrix („pseudo Glaswandung“) im Gleichgewicht stehen, ist diese Verlustquelle zu vernachlässigen. Bei einer Analyse von Saugkerze und Exsikkatorprobe können für 4-Ring-PAK quantitative Aussagen und für 5-, 6-Ring-PAK zumindest semiquantitative Aussagen getroffen werden.

12.3 Geländebeprobung und Ergebnisse

12.3.1 Standorte

Insgesamt wurden an 9 Standorten (5 Acker, 3 Forst und 1 Grünland) Wasserproben für die organische Analytik entnommen (vgl. Abb. 12.14). Bei den beprobten Standorten handelt es sich um quartäre Sande, auf denen Braunerden mit Gleyen vergesellschaftet sind. Unter forstwirtschaftlicher Nutzung treten podsolige Eigenschaften zusätzlich in Erscheinung. Der Grundwasserstand war zwischen 60cm und 450cm unter GOK.

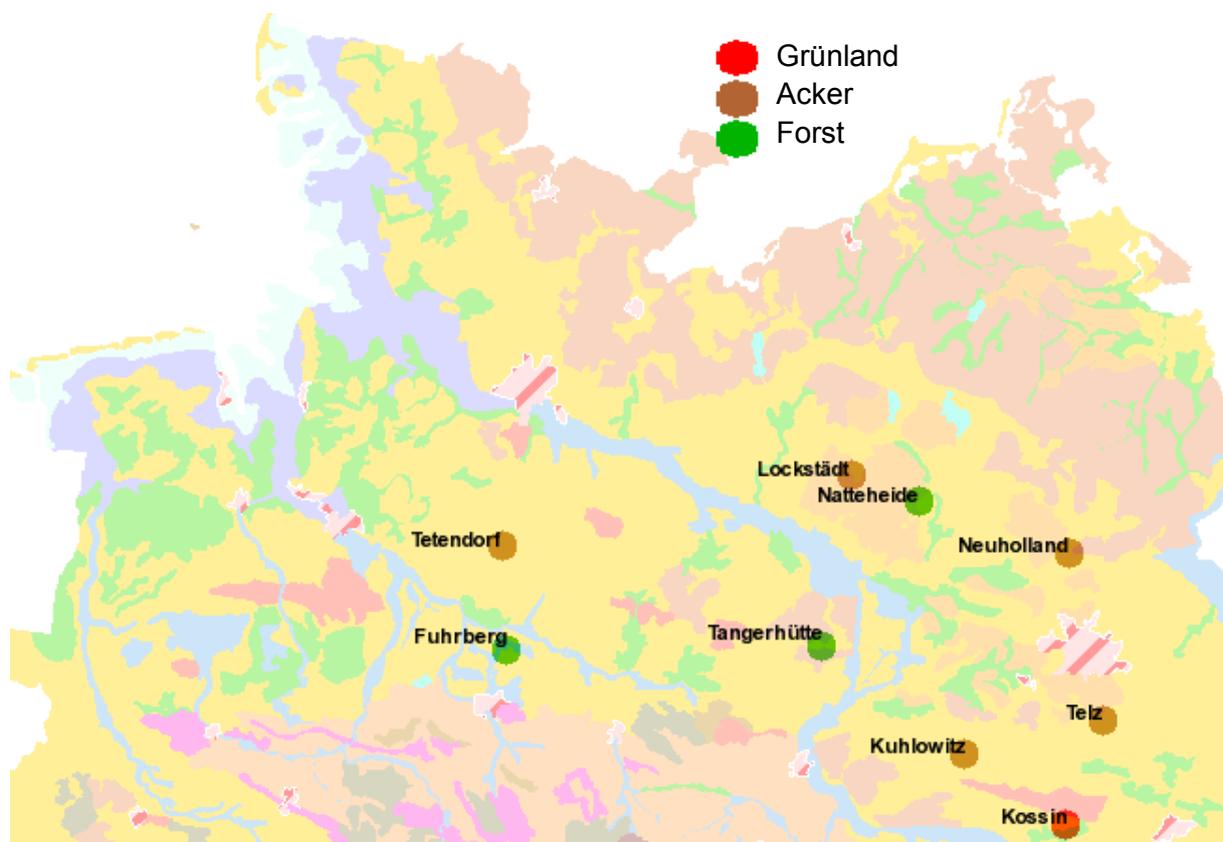


Abbildung 12.14: Lageplan der beprobten Flächen

Die Konzentrationen der organische Schadstoffe von Auflagen und Oberböden an den beprobten Standorten sind in Tabelle 12.5 aufgeführt. Die Daten wurden uns vom LAU Sachsen-Anhalt (Tangerhütte), LBEG Niedersachsen (Tetendorf), LUA Brandenburg (Kossin, Kuhlowitz, Lockstädt, Telz) und Nordwestdeutschen Forstlichen Versuchsanstalt (Fuhrberg) zur Verfügung gestellt. Nur bei nicht vorhandenen Analysedaten (Natteheide) wurden eigenen Probenahmen durchgeführt. Die Analyse erfolgte in diesen Fällen beim Umweltbundesamt.

Die Einordnung in Bezug auf das Konzept der Hintergrundwerte (50.- bzw. 90. Perzentil) erfolgt auf Basis der von der LABO 2003 veröffentlichten Werte. Da keine bundeseinheitlichen Hintergrundwerte für organische Schadstoffe abgeleitet wurden, werden für die Einordnung

der Konzentrationen an den Untersuchungsstandorten die jeweiligen länder- und nutzungs-spezifischen 50- und 90-Perzentile herangezogen.

Tabelle 12.5: Konzentrationen organischer Schadstoffe in Auflagen und Oberböden in µg/kg Trocken-substanz

Standort	Probe-nahme-jahr	Material	PAK-EPA ₁₆ TVO		BAP	PCB ₆ ²	Σ α-, β-, γ-HCH	Σ DDT + DDE	HCB
Kuhlowitz	2005	Ap-Horizont	42	-	-	<BG	<3	<8	<1
Lockstädt	2006	Ap-Horizont	92	-	-	<BG	<3	<8	<1
Neuholland	2005	Ap-Horizont	145	-	-	<BG	<3	<8	<1
Telz	2005	Ap-Horizont	2150	-	-	3	<3	<8	<1
Tetendorf	2001	0-20 cm	89	51	5	<BG	<3	46.8	<1
Fuhrberg	1994	L/Of	n. b.	2376	547	65	22.5	180	11.8
		Oh	n. b.	3931	856	45	12.2	240	6.5
		0-5	n. b.	335	100	<BG	<6.00	<8.0	<2.0
	2004	L/Of	690	453	38	27	7.0	<8.0	8.1
		Oh	2716	1806	113	42	7.1	48.3	3.9
		0-5	602	436	40	<BG	<3	<8.0	<1
Natteheide	2007	Auflage	2928	1702	97	13	5	254	3.4
		Oberboden (0-3 cm)	81	51	2	<BG	<3	<6	<1
Tangerhütte ¹	2004	Auflage	617	311	13	5.3	4.10	60	0.9
		0-10 cm	313	158	10	1.7	<1.5	29	<0.5
Kossin	1995	Ap-Horizont	<50	-	-	<BG	<3	12	<1
	2007	Ap-Horizont	165	-	<20	3.5	-	10	-

gelb hinterlegt: Analysenwerte innerhalb des Landes bzw. beim UBA ausstehend

¹ EPA-PAK ohne Acenaphthylen

² „< BG“ = kleiner Bestimmungsgrenze für die 6 PCB, wie in der folgenden Tabelle aufgeführt:

PCB	Bestimmungsgrenze µg/kg		
	Lockstädt Neuholland Kuhlowitz	Telz Tetendorf Fuhrberg Kossin (95)	Natteheide Kossin (07)
2.2'.3.4.4'.5.5'-Heptachlorbiphenyl(180)	0.5	2.0	1.0
2.2'.3.4.4'.5'-Hexachlorbiphenyl (138)	0.8	2.0	1.0
2.2'.4.4'.5.5'-Hexachlorbiphenyl (153)	0.8	2.0	1.0
2.2'.4.5.5'-Pentachlorbiphenyl (101)	1.2	2.0	1.0
2.2'.5.5'-Tetrachlorbiphenyl (52)	1.81	2.0	1.0
2.4.4'-Trichlorbiphenyl (28)	1.4	2.0	1.0

In einigen Fällen ist eine Einordnung nicht möglich, da beispielsweise für organische Schadstoffe in Sachsen-Anhalt keine Hintergrundwerte aufgeführt sind. Für Niedersachsen haben Fortmann und Meesenburg (2007) Hintergrundwerte für niedersächsische Waldböden (Humusaufgabe, mineralischer Oberboden und auch Unterböden) abgeleitet.

Für den Standort Fuhrberg liegen Ergebnisse aus zwei Untersuchungskampagnen mit einem zeitlichen Abstand von 10 Jahren vor. Die Daten dieses Kiefernstandortes zeigen deutliche

Konzentrationsunterschiede zwischen der Erstbeprobung im Jahr 1994 und der zweiten im Jahr 2004. Beispielweise sind die Gehalte der TVO-PAK in der Auflage 2004 um 55-80% niedriger als 10 Jahre zuvor, während die Gehalte in der Tiefenstufe von 0-5cm um 30% ansteigen. Für die Benzo(a)pyren (BAP), PCB, HCB, HCH und DDT wurden in 2004 durchweg niedrigere Konzentrationen dokumentiert als in 1994. Fortmann und Meesenburg (2007) führen die abnehmenden Konzentrationen der untersuchten Stoffe auf verringerte Einträge infolge Umweltpolitischer Auflagen und Ausbringungsverbote sowie mikrobiellen Abbau und Verlagerung zurück. Die Konzentrationen der meisten Stoffe in Auflagen und Oberböden des Standorts Fuhrberg liegen im Bereich zwischen dem 50. und 90. Perzentil der Hintergrundwerte niedersächsischer Waldböden (Fortmann und Meesenburg, 2007).

12.3.2 Probenahme und Analytik

An jedem Standort wurden insgesamt 3 Bohrlöcher mit dem Staubsaugerverfahren niedergebracht. Als Bohrkronen wurde eine Edelstahlspitze verwendet, um eine Kontamination von org. Schadstoffen aus Kunststoffen auszuschließen. Zusätzlich wurde das Bohrloch in den oberen 50cm mit einem Bohrschutz versehen, damit der Oberboden nicht in die Bohrung rieseln kann (vgl. Abb. 12.15). Das Stromaggregat wurde wegen der Abgase und die damit verbundene Kontaminationsmöglichkeit stets in einer Entfernung von mindestens 30m vom Bohrloch in aktueller Streichrichtung des Windes entfernt aufgestellt.

In die vorgefertigten Bohrlöcher erfolgte dann der Einbau je einer Saugsondenapparatur für die PAK-, MKW- und PCB-Analytik sowie für Analytik der chlororganischen Pestizide. Da an einigen Standorten die Wassergewinnung sich als sehr langsam darstellte, mussten zum Teil die Wasserproben mehrerer Exsikkatoren an einigen Standorten vereinigt werden, um ausreichende Volumina für die Analyse bereitstellen zu können.



Abbildung 12.15: Saugbohrverfahren mit Stahlkronen

An diesen Standorten konnten nicht für alle Stoffgruppen Wasserproben entnommen werden. Wir haben daher die Parameter PAK > MKW > cl. Pestizide > PCB priorisiert. Die Proben für die LHKW/BTEX-Analytik konnten an allen Standorten entnommen werden (beim Standort Kossin kam es laborseitig zum Datenverlust).

Tabelle 12.6: Übersicht der im Gelände gewonnenen Wasserproben

BDF_Name	Nutzung	GW_Stand (cm)	LHKW /BTEX	PAK	PCB	Chlor-pestizide	MKW	Saugkerze PAK	Saugkerze MKW
Kuhlowitz	Acker	250	2	1	-	-	-	1	1
Lockstädt	Acker	120	2	2	1	1	1	-	1
Neuholland	Acker	60	3	2	1	1	1	1	1
Telz	Acker	140	2	2	1	1	1	-	1
Tetendorf	Acker	370	3	3	1	2	3	1	1
Fuhrberg	Forst	450	3	2	1	1	2	-	1
Natteheide	Forst	295	4	2	1	1	1	-	-
Tangerhütte	Forst	130	2	1	-	-	-	-	-
Kossin	Grünland	115	-	2	1	1	1	1	1
Anzahl			21	17	7	8	10	4	7

Da sich im Laborversuch gezeigt hatte, dass vor allem die MKW in Abhängigkeit vom durchgesaugten Wasservolumen an der Saugkerze retendiert werden (vgl. Abb. 12.10), wurde an 7 Standorten zusätzlich jeweils die Saugkerze mit zur MKW-Analytik eingereicht, durch die am meisten Wasser aufgesaugt wurde. So wurden in Tetendorf mit einer Versuchsapparatur über 3l Proben gewonnen, während an einer anderen lediglich 1,5l Wasser entnommen werden konnten. An vier Standorten wurde zudem die Saugkerze mit dem zweitgrößten durchgesaugtem Volumen für eine Analyse auf PAK zur Analyse mit eingereicht.

Insgesamt wurden 74 Einzelproben im Gelände entnommen und seitens des Labors analysiert. Eine Übersicht über die an den verschiedenen Standorten gewonnenen Proben ist in Tabelle 12.6 aufgeführt. Nach der Probenahme wurden die Proben umgehend mittels Kühلتaschen und Kühlelementen gekühlt und zur Analyse ins Labor gebracht.

Vor jedem Geländeeinsatz wurden die Edelstahl-saugkerzen, -spezialstopfen und die -steigleitungen sowie die Braunglasflaschen erst mit Wasser, dann mit Aceton gespült und anschließend über Nacht (ca.10h) bei 250°C ausgeheizt. Nachdem Abkühlen wurden alle Öff-

nungen mit Alu-Folie bis zum Zusammenbau verschlossen. Um mögliche Kontaminationen zu minimieren, wurde im Labor die Apparatur soweit als möglich zusammengebaut (vgl. Abb 12.16). Im Gelände mussten lediglich die Steigleitungen und die Saugkerze angebracht werden. Um während des Transportes eine Kontamination auszuschließen, wurde der Spezialstopfen am Exsikkator verschlossen und Unterdruck angelegt, damit bis zur Probenahme nichts in den Exsikkator bzw. Probenahmeflasche gelangen kann.



Abbildung 12.16: Explosionsdarstellung Exsikkator-Innenbauteile

Der endgültige Zusammenbau am Standort erfolgte unmittelbar vor Beginn der Probenahme. Die Steigleitungen wurden auf die je nach Grundwasserstand notwendige Länge verbunden, und an das untere Ende wurde eine Saugkerze verschraubt. Anschließend wurde die Saugkerze in ein vorgefertigtes Bohrloch bis ca.10cm unterhalb der Grundwasseroberfläche herabgelassen. Um Regenwasserzutritt in die Bohrung zu verhindern, wurde das Bohrloch mit einer Kunststoffmanschette abgedeckt. Das obere Ende der Steigleitungen wurde nach Ablassen des Unterdrucks aus dem Exsikkator am Spezialstopfen befestigt.



Abbildung 12.17: Probenahme für organische Spurenstoffe im Gelände

Nach erfolgreichem Einbau wird ein Unterdruck von ca. 600mbar angelegt und zur Aufrechterhaltung für die Dauer der Probenahme an ein Unterdruckfass angeschlossen. Um ein Aufheizen der Wasserprobe durch Sonneneinstrahlung weitestgehend auszuschließen, wurde der Exsikkator mit Alu-Folie eingewickelt (vgl. Abb. 12.17).

Die Dauer der Probenahme variierte zwischen ca.8h pro Liter Wasser als Einzelprobe und 36h pro Liter Wasser als Mischprobe. Diese ausgeprägten Unterschiede sind u.a. auf das Verschließen der Saugkerzenporen während der Probenahme durch Feinpartikel zurückzuführen. An manchen Standorten stellte sich auch ein nicht erklärlicher gegenläufiger Effekt ein. Insbesondere bei mehreren Wasserproben aus einem Exsikkator verkürzte sich die Zeitdauer der Probenahme erheblich. In Tetendorf verkürzte sich die Entnahmedauer von ca. 20h bei der 1. Probe auf ca. 8h bei der 3. Probe.

Nachdem die Proben für die PAK-, PCB-, Chlorpestizid- und MKW-Analytik entnommen wurden, wurde das Wasser der Steigleitung vergleichbar zum Laborversuch auf LHKW/BTEX beprobt (vgl. Abb. 12.6). Nachdem Trennen der Verbindung zwischen Steigleitung und Edelstahlstopfen wurde die Steigleitung mit einem Stopfen verschlossen und anschließend samt Saugkerze aus dem Bohrloch vorsichtig heraus gezogen. Nach Abtrennen der Kerze konnte die Wasserprobe in Headspace-Gefäße überführt werden, die umgehend gasdicht verschlossen wurden (vgl. Abb.12.18).



Abbildung 12.18: Überführung in Headspace-Gefäße

Die Aufarbeitung und Analyse für LHKW/BTEX, PAK und MKW erfolgte innerhalb der BGR, für die PCB- und Chlorpestizidanalytik wurde das Labor Dr. Wessling in Hannover beauftragt. In Tabelle 12.7 sind die Stoff bzw. Stoffgruppen bezogenen Nachweis- und BG der angewendeten Analysenverfahren aufgelistet.

Die aufgeführten Nachweis- (NWG) und Bestimmungsgrenzen (BG) beziehen sich auf 1l Probenvolumen. Insbesondere bei den PCB als auch den Chlorpestiziden kam es an 4 Standorten zu geringeren Probenvolumina mit dementsprechend höheren BG bzw. NWG.

Tabelle 12.7: Übersicht der Analyseverfahren und Bestimmungs-, bzw. Nachweisgrenzen in µg/l (Wasser) bzw. µg absolut (Saugkerzen)

Stoffgruppe	Einzelstoffe	Probenmatrix	Verfahren	BG	NWG
LHKW	Dichlor-Methan Trichlor-Methan 1,1,1-Trichlor-Ethan Tetrachlor-Methan Trichlor-Ethen Tetrachlor-Ethen	Wasser	DIN 38407 F4, F5, F9	20.00 0.50 0.10 0.03 0.25 0.06	6.67 0.17 0.03 0.01 0.08 0.02
BTEX	Benzol Toluol Ethylbenzol m/p-Xylol o-Xylol	Wasser	DIN 38407 F4, F5, F9	je 5	je 1,7
PAK16	je Substanz	Wasser	DIN EN ISO 17993	0.02	0.01
		Saugkerze	Extraktion mit 2*30ml Acetonitril im Ultraschallbad, einengen auf 2ml	0.02	0.01
MKW		Wasser	DIN EN ISO 9377-2: 2001-07(H53)	50	20
		Saugkerze	Extraktion mit 20ml Aceton/20ml Isohexan, 30ml Isohexan im Ultraschallbad, Extrakt wurde zu 1l VE-Wasser gegeben, analog Wasserproben aufbereitet	50	20
PCB6	PCB 28, 101, 138, 153, 180 PCB 52	Wasser	ISO 6468	je 0.003 0.03	je 0.001 n.b.
Chlorpestizide	p,p'-DDD, p,p'-DDE, p,p'-DDT, o,p'-DDE, o,p'-DDT α- bis ε- HCH HCB	Wasser	ISO 6468	je 0.01	n.b.

n.b.: nicht bekannt

12.3.3 Konzentrationen im Sickerwasser

Die untersuchten 9 naturnahen Standorte weisen bzgl. ihrer Nutzung, Grundwasserflurabstandes und Bodentypes innerhalb der Bodenausgangsgesteinsklasse der Sande ein breites Spektrum auf. Im Rahmen der hier dargestellten Probenahmemethode und angewendeten Analyseverfahren liegen sämtliche Schadstoffkonzentrationen für LHKW/BTEX, PAK₁₆, PCB₆, MKW und den chlororganischen Pestiziden im Bodensickerwasser/oberflächennahen Grund-

wasser **unterhalb** der stoffspezifischen NWG. Einzige Ausnahme ist am Standort Kuhlowitz Pyren. Hier konnte ein Wert von 0,04µg/l diagnostiziert werden.

Diese Ergebnisse stehen in Einklang mit einschlägiger Literaturstellen, die an unfiltrierten Grundwasserproben in der Regel PAK-Einzelkonzentrationen von <10ng/l aufführen. Dieser Wert ist in unseren Untersuchungen laborseitig als Nachweisgrenze angegeben. So dokumentiert Gocht (2005) in seiner Arbeit PAK₁₅-Konzentrationen an unfiltrierten Grundwasserproben zwischen 4,7 und 7,9ng/l. Im Review von Menzie et al. (1992) sind aus amerikanische Grundwasserstudien für die Summe aus 8 potentiell carcinogenen PAK Werte zwischen 0,2 bis 6,9ng/l aufgeführt. Popp et al. (2001) belegen in ihrer Studie Einzelstoffkonzentration der PAK₁₅ für ein Grundwasser aus Zeitz Werte <4ng/l. Kühnhardt & Niessner (1994) weisen auf eine kolloidinduzierte Verlagerung von PAK im Oberboden hin, die vor allem bei gefrorenen Bodenmatrix entlang von Rissen erfolgte. Die Autoren belegen während der Frostphase PAK-Konzentrationen bis zu 650µg/l für PAK nach Trinkwasserverordnung.

Auch die Quantifizierung der Stoffgehalte an den Saugkerzen zeigt ein vergleichbares Bild. Obwohl mit den zur Extraktion eingereichten Saugkerzen bis zu 3,5l Bodensickerwasser entnommen wurden und zusätzlich noch Bodenpartikel an den Saugkerzen anhafteten, konnten an keiner der 11 untersuchten Saugkerzen MKW oder PAK nachgewiesen werden.

Wir folgern daraus, dass an den untersuchten Standorten die Konzentration organischer Schadstoffe mit Saugkerzen gewonnener und somit filtrierter Wasserproben im Allgemeinen unterhalb der angegebenen NWG liegt. Da in der Regel nur Einzelproben pro Stoffgruppe und Standorten vorliegen, bedarf es für das Einzeldatum aus Kuhlowitz einer Verifizierung.

Da die Konzentrationen über alle Stoffe hinweg bei den angewendeten Analysenverfahren unterhalb der NWG liegen, können keine Zahlenwerte als Hintergrundkonzentration angegeben werden.

12.4 Schlussfolgerungen, Empfehlungen

Methodisch problematisch bleibt die Bestimmung von sehr hydrophoben Wasserinhaltsstoffen wie MKW mit dem Saugkerzenverfahren, da bereits bei sehr niedrigen Konzentrationen die MKW an den Saugkerzen adsorbieren. Eine Bodensickerwasserbeprobung mittels Saugkerzentechnik in Hinblick auf die MKW-Analytik ist prinzipiell nicht möglich, wie auch durch Arbeiten des Dresdner Grundwasserforschungszentrums (2004a, 2004b), Kalbe et al. (2003) und Giese et al. (2003) bestätigt wird. Die Ergebnisse der Laborversuchen zeigen auf, dass im eingestellten Konzentrationsbereich die retentierete Menge an MKW an den Saugkerzen abhängig vom durchgesaugtem Volumen ist. Da über die Saugkerzen aus dem Geländeeinsatz in der Regel > 1,5l Wasser entnommen wurden, liefert die Analyse dieser Saugkerzen weitere

gute qualitative Hinweise, dass an naturnahen Sandstandorten MKW in nicht nachweisbaren Konzentrationen vorliegen.

Eine Analyse des in den Braunglasflaschen mittels Unterdruck aufgefangenen Wassers liefert erhebliche Minderbefunde bei den leichtflüchtigen organischen Schadstoffen (LHKW/BTEX), wie aus den Ergebnissen des Laborversuchs und auch u.a. Kalbe & Berger (2004) zu entnehmen ist. Der Ausgasverlust der leichtflüchtigen Substanzen konnte durch die Extraktion der Aktivkohle in den Gasmäusen nachgewiesen werden. Wir konnten weiterhin aufzeigen, dass die Wasserentnahme aus der Steigleitung eine alternative Beprobungstechnik ist, bei der die LHKW/BTEX analytisch gut erfasst werden. Diese Art der Beprobung hat sich auch im Gelände bewährt. Die Konzentrationen von LHKW/BTEX in den Wasserproben lagen alle unterhalb der BG.

Aus den Laborversuchen lässt sich klar erkennen, dass mit steigender Ringzahl (entspricht steigender Hydrophobizität) die Neigung der PAK zunimmt, an der Saugkerze zu sorbieren (vgl. u.a. Kalbe et al. 2003). Die Beprobung von Bodenwasser mittels Saugkerzen erscheint für kleine PAK-Moleküle (Ringzahl <5) auch quantitativ geeignet, während für 5- und 6-Ring PAK Sorptionsverluste an der Saugkerze zu erwarten sind. Nach den Probenahmen im Gelände wurde deshalb ein Teil der Saugkerzen auf PAK untersucht um einen qualitativen Hinweis auf die Anwesenheit von PAK zu bekommen. Sowohl die Wasserproben als auch die untersuchten Saugkerzen ergaben nur Konzentrationen unterhalb der NWG, sodass man davon ausgehen kann, dass auch PAK an den naturnahen Sandstandorten nicht vorliegen. Weitere Untersuchungen könnten aufzeigen, ob die Menge der retentierten höhermolekularen PAK an Saugkerzen in einem festen Verhältnis zur PAK-Konzentration in der wässrigen Probe steht und somit die Konzentration in den Wasserproben rechnerisch korrigiert werden könnten. Die aufgezeigten analytischen Probleme bei der Aufbereitung der PAK-Wasserproben des Laborversuchs wurden durch eine Verfahrensumstellung umgehend erfolgreich behoben. Aus analytischer Sicht sind die ermittelten Messergebnisse der Geländeprobe belastbar.

Im Rahmen der hier dargestellten Probenahmemethode und angewendeten Analyseverfahren liegen die Schadstoffkonzentrationen für chlororganische Pestizide (u.a. HCH, HCB, DDT) im Bodensickerwasser/oberflächennahen Grundwasser unterhalb der stoffspezifischen BG.

Im Vorfeld wurden innerhalb der Arbeitsgruppe Bedenken geäußert, ob Arbeiten im Ultraspuerenbereich für organische Schadstoffe unter Feldbedingungen möglich sind oder ob durch Kontaminationen während der Geländearbeit die Messergebnisse verfälscht werden. Die Messergebnisse belegen eindeutig, dass die durchgeführten Maßnahmen zur Vermeidung von Querkontaminationen erfolgreich waren.

Bei der Bestimmung von gelösten organischen Schadstoffen ist zu beachten, dass vor allem hydrophobe Stoffe (PAK, PCB, MKW) in wässrigen Medien vorwiegend kolloidal transportiert werden (u.a. Arbeitsgruppe um Prof. Dr. Totsche, Jena). Mit der beschriebenen Probenahmemethode werden neben dem Wasser nur Kolloide kleiner 0,45 µm erfasst. Das bedeutet jedoch, dass an Kolloide größer als 0,45 µm gebundene organische Schadstoffe nicht erfasst werden. Die Relevanz des kolloidal gebundenen Transportes von organischen Schadstoffen an naturnahen Standorten ist zurzeit jedoch umstritten.

Die Angabe von Hintergrundkonzentrationen und die Ableitung von Hintergrundwerten sind nicht möglich, da, wie dargelegt, die Analyse der Wasserproben an naturnahen Sandstandorten Konzentrationen unterhalb der NWG/BG ergeben. Möglicherweise liefern Anreicherungstechniken (z.B. mit Adsorberharzen) einen Ansatz zur Bestimmung dieser Werte. Im Rahmen dieses Projektes ist die Verfolgung eines derartigen Versuchsdesigns allerdings nicht möglich.

13 Zusammenfassung, Schlussfolgerungen und Forschungsbedarf

Eine wesentliche Grundlage für die Ableitung, Fortschreibung und Anwendung von Prüfwerten nach Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV, Anhang 2) für den Pfad Boden-Grundwasser sind Kenntnisse über repräsentative Hintergrundkonzentrationen von Schadstoffen im Bodensickerwasser. Da bisher kaum bundesweit einheitlich erhobene und ausgewertete Daten zur Beschaffenheit des Sickerwassers im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone im notwendigen Umfang zur Verfügung stehen, wurden im Rahmen dieses Vorhabens eine einheitliche Methodik für die Beprobung des Sickerwassers erarbeitet und flächenrepräsentative Hintergrundkonzentrationen (Hintergrundwerte) für anorganischen Spurenstoffe im Sickerwasser für 3 Bodenausgangsgesteinsgruppen abgeleitet. Außerdem wurden auf einem Teil der Standorte Hintergrundkonzentrationen von organischen Schadstoffen ermittelt. Der Begriff Hintergrundkonzentration im Bodensickerwasser wird definiert als „die Konzentration eines Stoffes im Sickerwasser, die sich durch die geogenen Bedingungen und die ubiquitäre Belastung des Standorts als Folge diffuser Einträge in den Boden einstellt“. Der Begriff Hintergrundwert im Bodensickerwasser wird definiert als „ein repräsentativer Wert, z. B. das 90. Perzentil, für allgemein verbreitete Hintergrundkonzentrationen eines Stoffes im Sickerwasser“.

Das oberste Ziel bei der Beprobung von Sickerwasser im Rahmen des Vorhabens ist es, eine Methode anzuwenden, mit der Proben gezogen werden können, die repräsentativ für das natürliche Sickerwasser der beprobten Standorte sind. Es wurden dazu bestehende Methoden der Bodenwasserbeprobung bewertet und Informationen hinsichtlich einer optimalen Probenbehandlung zusammengetragen. Ergebnis der Studie ist, dass die Konzentrationen von Spurenstoffen am Standort am besten durch eine Beprobung des Sickerwassers mit Saugsonden zu erfassen sind. Vor diesem Hintergrund wurde für die anorganischen Spurenstoffe eine nahezu vollständig aus sorptionsfreien Kunststoffen bestehende Saugsonde weiterentwickelt und im Hinblick auf die anstehende Fragestellung optimiert. Für die Beprobung von Sickerwasser zur Bestimmung von organischen Schadstoffen wurde ein Beprobungssystem mit Edelstahl-saugkerzen und -leitungen eingesetzt. Unter Laborbedingungen wurde die Tauglichkeit dieser Probenahmetechnik ausführlich untersucht. Diese Untersuchungen führten u.a. zu einer verbesserten Methode zur Bestimmung von LHKW/BTEX im Sickerwasser.

Das Ziel der Sickerwasserbeprobung ist in diesem Projekt insbesondere die Erstellung einer möglichst umfangreichen Datenbasis zur Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundwerten im Sickerwasser von großen Flächeneinheiten im bundesweiten Maßstab und weniger die möglichst genaue Mittelwertbestimmung am jeweiligen Standort. Unter diesem Gesichtspunkt ist es am sinnvollsten auf möglichst vielen Flächen Sickerwasserproben zu entnehmen, um eine statistische Absicherung der Hintergrundwerte unter Einbeziehung der zeitlichen und

räumlichen Variabilität zu erreichen. Da die logistischen Vorbereitungen einer Standortbeprobung und die Beprobung am Standort sehr zeitintensiv sind, wurde festgelegt, dass pro Standort jeweils einmalig an 10 Punkten eine Sickerwasserbeprobung durchgeführt wird. Außerdem werden am Standort Bodenproben aus einer Rammkernsondierung (bei geringmächtigen Horizonten in 0-50 cm auch aus einer Profilgrube) zur Charakterisierung der Horizonte des Bodenprofils (bzw. der ungesättigten Zone) am Standort bis zum Grundwasserspiegel sowie 10 Bodenproben (nachfolgend Sedimentproben genannt) aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone (also aus dem gleichen Tiefenbereich/Position wo auch die Sickerwasserproben gewonnen wurden) entnommen. Zusätzlich wurde an ausgewählten Standorten auch die Beprobung zur Bestimmung von organischen Schadstoffen durchgeführt.

Im Rahmen des Forschungsvorhabens wurde untersucht, ob die Beprobung des Sickerwassers im Übergangsbereich zwischen der ungesättigten und der gesättigten Zone erfolgen muss (Ort der Beurteilung nach BBodSchV) oder ob alternativ das Sickerwasser aus dem oberflächennahen Grundwasser (oberste 10 cm des Grundwassers, SW-oGW) am gleichen Standort beprobt werden kann. Eine Beantwortung dieser Frage ist deshalb wichtig, weil eine Beprobung des SW-oGW wesentliche Vorteile gegenüber einer Beprobung aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone hat. Das Ergebnis der Untersuchung ist, dass zur Bestimmung der Konzentrationen von Spurenelementen im Sickerwasser des exemplarisch untersuchten Sandstandortes eine Beprobung des oberflächennahen Grundwassers durchgeführt werden kann, wenn bestimmte Randbedingungen (keine Änderung des Substrats oder der Redoxbedingungen, hinreichender Abstand zu einer Nutzungsgrenze, nur geringe laterale Wasserflüsse, keine aufsteigenden Wasserflüsse) eingehalten werden. Wenn die formulierten Randbedingungen eingehalten werden, ist davon auszugehen, dass die Methode zur Beprobung des oberflächennahen Grundwassers nicht nur auf Sandstandorten, sondern auch auf anderen (z.B. bindigeren) Lockersedimenten eingesetzt werden kann.

Die Beprobung wurde in diesem Projekt vorrangig auf Boden-Dauerbeobachtungsflächen (BDF) bzw. Flächen der Bodenzustandserhebung im Wald (BZE) der Länder durchgeführt, da sie eine regionale Repräsentanz aufweisen und die von diesen Flächen vorliegenden bodenkundlichen und bodenchemischen Daten eine gezielte Auswahl ermöglichen. Im Rahmen dieses Projektes wurden nur Flächen unter landwirtschaftlicher (Acker/Grünland) und forstwirtschaftlicher Nutzung beprobt. Die Auswahl der Standorte erfolgte im Wesentlichen an Hand der Kriterien flächenmäßig dominierende Gruppen der Bodenausgangsgesteine (BAG), Nutzungsverteilung der BAG und Lockergestein im Untergrund. Im Projekt wurde der Schwerpunkt der Beprobung vorerst auf drei flächenmäßig dominierende Bodenausgangsgesteinsgruppen in Norddeutschland gelegt: 1. Sande und mächtige sandige Deckschichten (33 Standorte), 2. Geschiebemergel und -lehme sowie Geschiebemergel und -lehme mit sandi-

ger Deckschicht (10 Standorte) und 3. Löss (7 Standorte). Insgesamt wurden 49 Standorte für die Ableitung von flächenrepräsentativen Hintergrundkonzentrationen beprobt.

Für die Entwicklung einer Beprobungsstrategie sind Kenntnisse über die zeitliche und räumliche Variabilität von Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser bzw. im oberflächennahen Grundwasser unbedingt erforderlich. Erst unter Berücksichtigung der zeitlichen und räumlichen Variabilität kann abgeschätzt werden mit welcher Unsicherheit eine einmalige Beprobung von Standorten behaftet ist. Die Auswertung der zeitlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser von 4 betrachteten Standorten zeigte, dass zeitliche Unterschiede (bis Faktor 3) in den Spurenelementkonzentrationen auftreten können. Für diese zeitliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen kommen mehrere Ursachen in Betracht wie z.B. der Beprobungstermin und damit verbundene unterschiedliche vorangegangene Witterungslagen die sich auf die Sickerwassermenge sowie den Grundwasserstand auswirken und somit auch auf die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser. Auch die Vorfrucht und die spezifischen Düngemittelgaben und Nährstoffaufnahmen haben einen Einfluss auf die stoffliche Zusammensetzung der Sickerwässer insbesondere auf den pH-Wert und werden somit auch die Spurenelementkonzentrationen beeinflussen. Die zeitliche Variabilität der Konzentrationen der Spurenelemente ist deutlich geringer als die der Hauptanionen und -kationen, die wesentlich stärker durch Prozesse wie Sickerwasserbildung, Düngung, Mineralisation und Nährstoffaufnahme geprägt sind. Eine einmalige Beprobung einer Fläche auf Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW ist deshalb immer mit einer Unsicherheit der ermittelten Konzentrationen bedingt durch die zeitliche Variabilität behaftet.

Es wurden die räumlichen Variabilitäten der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser standortintern und standortübergreifend ermittelt. Als Maß für die Variabilität wurde aufgrund der deutlichen Abweichung der Werte von einer Normalverteilung der Interquartilabstand in Relation zum Median (IQA/Me, oder relative IQA) verwendet. Der mittlere relative IQA beträgt bei den beprobten Standorten für die meisten Elemente standortintern 50% bis 100%. Die räumliche Variabilität ist weniger standort- als elementabhängig. Es ist also nicht so, dass immer der gleiche Standort eine höhere räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zeigt. Als tendenziell standortintern weniger variable Elemente zeigten sich B, Cr und Sn wohingegen Cd, Co und Zn deutlich größere räumliche Variabilität zeigten. Bei As, Mo und V war die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen in SW-oGW von Sanden tendenziell größer als von anderen Substraten.

Die Ergebnisse zeigen außerdem, dass im Allgemeinen die standortübergreifende räumliche Variabilität deutlich größer ist als die standortinterne, da die beeinflussenden Faktoren auf einer größeren räumlichen Entfernung auch stärker schwanken können als im Transekt einer Beprobung am Standort. Daraus lässt sich für die Ableitung der Hintergrundwerte folgern, dass es notwendig ist eine höhere Anzahl an verschiedenen Standorten zu untersuchen, da

nur dadurch die räumliche Variabilität der Spurenelementkonzentrationen adäquat zu erfassen ist und die Aussagefähigkeit der Datenbasis gewährleistet werden kann.

Die erhobene Datenbasis der Hintergrundkonzentrationen im SW-oGW von 46 Standorten wurde zur Bestimmung der 50. (Mediane) und 90. Perzentile der Hintergrundkonzentrationen für die in der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) aufgelisteten Spurenelemente zur Beurteilung des Pfades Boden-Grundwasser sowie zusätzlich für B, Ba und V ausgewertet. Da im Zuge der Fortschreibung der BBodSchV die Prüfwerte zukünftig stärker an die Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS) für das Grundwasser ausgerichtet werden sollen, wurden die ausgewerteten Hintergrundkonzentrationen mit den GFS verglichen. In einem ersten Schritt wurde analog zu dem Vorgehen zur Bestimmung der Hintergrundwerte von Spurenelementen in Böden (vgl. LABO, 2003) nach den Bodenausgangsgesteinen Sand, Geschiebelehm/-mergel und Löss stratifiziert, innerhalb der Bodenausgangsgesteinsgruppe zusätzlich nach der Nutzung (Acker/Forst/Grünland). Auf diese Weise wurde nach 5 Standorttypen stratifiziert: Acker auf Sand, Grünland auf Sand und Wald auf Sand, sowie Acker auf Geschiebelehm/-mergel und Acker auf Löss. Diese 5 Standorttypen sind repräsentativ für ca. 35 % der Fläche Deutschlands. Die Berücksichtigung von Klimaregionen bzw. Höhe der Sickerwasserrate als ein Aspekt zur Stratifizierung der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen wurde untersucht; dabei konnte jedoch keine Abhängigkeit festgestellt werden.

Die Auswertung der pH-Werte und der DOC-Gehalte (wichtige mobilitätsbestimmende Faktoren) der Sickerwasserproben der 5 Standorttypen zeigen deutliche Unterschiede zwischen den Standorttypen auf. Erwartungsgemäß sind die pH-Werte der Sandböden unter Forst am niedrigsten (Median pH 4.2), dann folgen die Sandböden unter Acker (pH 5.4) bzw. Grünland (pH 6.3, jedoch nur 5 Standorte). Die Mediane der pH-Werte des Sickerwassers von den Löss- und Geschiebelehm/-mergelstandorten liegen um pH=7. Die höchsten DOC-Konzentrationen im SW-oGW sind in Sandböden unter Grünland zu finden.

Die Mediane der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW der BAG „Geschiebelehm bzw. –mergel“ und BAG „Löss“ unter ackerbaulicher Nutzung liegen nahezu ausnahmslos unter 10 % der Geringfügigkeitsschwellenwerte (GFS). Nur F bildet mit Werten um 30 % der GFS eine Ausnahme. Auch das 90. Perzentil der Spurenelementkonzentrationen dieser beiden Standorttypen liegt bei max. 60 % der GFS, meistens sogar deutlich unter 30 % der GFS. Nur für einzelne Elemente wurden einige Konzentrationen oberhalb der GFS gemessen. Diese beiden Standorttypen sind also im Hinblick auf eine Mobilisierung und Verlagerung von Spurenelementen mit dem Sickerwasser ins Grundwasser unproblematisch. Wenn also eine Überschreitung der GFS im oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) auf diesen Standorttypen festgestellt wird, dann ist diese mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit nicht nur durch geogene Gehalte und ubiquitär-diffuse Einträge bedingt.

Völlig anders stellt sich die Situation auf den puffer- und sorptionsschwachen Sandböden dar. Während die Mediane der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW der BAG „Sande“ unter Acker, Grünland und Forst vorwiegend noch weniger als 40% der GFS betragen, liegen die 90. Perzentile von Cd, Co, Ni, V und Zn bei Acker, bzw. von Cd, Co, Ni, Zn und F unter Forst sowie von Cu, Ni, V und F unter Grünland oberhalb der GFS. Es sind dann auch diese Spurenelemente, bei denen sich 10-50 % der Werte über den GFS befinden. Insbesondere bei den stärker versauerten Sandböden unter Forst liegen die Konzentrationen von Cd, Co, Ni, und Zn bei 30-50 % der Proben über den GFS.

Die Auswertungen geben auch Hinweise auf die Frage in wie weit die abgeleiteten 50. und 90. Perzentile der Hintergrundkonzentrationen repräsentativ für die verschiedenen Standorttypen sind. Wie die Auswertung zeigt, wird der Wert des 50. Perzentil für nahezu sämtliche Elemente kaum durch stärker nach oben abweichende Hintergrundkonzentrationen einzelner Standorte beeinflusst, so dass der Median für alle Elemente die allgemeine Tendenz widerspiegelt und somit die Mediane der Standorttypen, mit Ausnahme von Sand unter Grünland (zu wenig Standorte) als belastbares Maß gelten kann. Der Vertrauensbereich der Mediane liegt im Mittel für das Signifikanzniveau von 90% bei $\pm 21\%$ vom Median, wobei je nach Element und Standorttyp sehr unterschiedlich große Vertrauensbereiche vorkommen können. Für die 5 untersuchten Standorttypen kann man auf Grund der derzeitigen Datenbasis aussagen, dass mit hoher Wahrscheinlichkeit die Mediane nahezu sämtlicher Elemente die GFS nicht überschreiten werden. Nur für die Mediane von Cd und Zn (evt. Ni) bei Sandböden unter Wald bzw. für V (evt. Cu) bei Sandböden unter Grünland sind höhere Überschreitungswahrscheinlichkeiten der GFS zu erwarten. Wie bei der Diskussion der einzelnen Standorttypen aufgezeigt, werden die 90. Perzentile häufig stark von den Konzentrationen einzelner Standorte geprägt. Deshalb ist die Repräsentativität der 90. Perzentile für alle Standorttypen bisher nicht gesichert und muss durch weitere Beprobungen abgesichert werden. Für die BAG der „Lösse“ ist eine weitere regionalspezifische Absicherung erforderlich, da hier bisher nur Sickerwasserproben am nördlichen Rand des Lössausbreitungsgebiets entnommen wurden.

Eine Überschreitung der GFS für mehrere Elemente wurde insbesondere bei den BAG-Standorten der „Sande“ festgestellt. Die Untersuchung, ob eher einzelne Standorte oder einzelne Proben verschiedener Standorte für die Überschreitung der GFS verantwortlich sind, zeigt, dass immer mehrere Standorte an der Überschreitung der GFS beteiligt sind. Beispielsweise liegen bei den stärker versauerten Sandböden unter Forst die Konzentrationen von 25 bis 50 % der Proben von Cd, Co, Ni, und Zn über den GFS und dabei zeigen jeweils 9-10 von den 11 beprobten Standorten eine Überschreitung der GFS. Die Überschreitung der GFS ist also nicht auf den Einfluss einzelner Standorte zurück zu führen, sondern es sind immer mehrere Standorte daran beteiligt. Es kann folglich davon ausgegangen werden, dass die Überschreitungen der GFS für BAG-Standorte der „Sande“ flächenrepräsentativ ist.

Interessant ist außerdem die Gegenüberstellung der abgeleiteten Hintergrundkonzentrationen (50. und 90. P) im Sickerwasser für die 5 Standorttypen mit den im Rahmen der Hintergrundwertableitung im Grundwasser untersuchten Grundwässern von Sanden und Kiesen des Norddeutschen Flachlandes mit Entnahmetiefen unter 10 m u. GOK (Kunkel et al., 2004). Die Ausdehnung der hydrogeologischen Bezugseinheit „Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes“ umfasst nahezu genau das in diesem Vorhaben beprobte Gebiet und ist somit optimal vergleichbar. Auffällig ist dabei, dass die 90. Perzentile von z.B. Co, Ni und Zn der Sandböden unter Acker, Grünland und Forst meistens über den GSF liegen, aber gleichzeitig unter dem 90. Perzentil der hydrogeologischen Bezugseinheit der „Sande und Kiese des Norddeutschen Flachlandes“. Dies ist ein deutlicher Hinweis darauf, dass die im Vorhaben abgeleiteten 90. Perzentile für Co, Ni und Zn für diese regionale hydrogeologische Bezugseinheit also durchaus normal sind.

Hinweise auf Untersuchungsbedarf gibt es auch auf sorptionsschwachen Sandböden, die durch ihre Lage in der Nähe von Industriezentren oder in Gebieten mit einer langjährig erhöhten sauren Deposition sehr stark versauert sind. Der Standort Ratingen z.B. (Sand unter Forst) fiel durch außergewöhnlich hohe Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser auf. Auch im Vergleich mit den Spurenelementkonzentrationen auf Standorten des gleichen Typs, Sand unter Forst, sind die Konzentrationen von Ba, Cd, Co, Cu, Pb und Zn hoch bis sehr hoch. Anthropogen erhöhte Spurenelementgehalte in der Festphase als mögliche Ursache konnten nicht nachgewiesen werden. Betrachtet man jedoch die pH-Werte sowohl der Fest- (pH 3,03-4,28) als auch der Lösungsphase (pH 2,77-3,95), zeigt sich eine starke tiefgründige Versauerung des durchweg pufferschwachen Materials. Die erhöhten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW sind also nicht auf anthropogen erhöhte Spurenelementgehalte in der Festphase zurückzuführen, sondern werden durch primär anthropogen bedingte Versauerung der Böden verursacht, welche den Vorrat an Spurenelementen stärker mobilisiert. Inwiefern diese Beobachtung auf andere Standorte mit ähnlichen Randbedingungen (langjährige saure Deposition, schwache Pufferfähigkeit des Bodens, „normale“ Hintergrundgehalte im Boden) zutrifft, muss in weiteren Untersuchungen geklärt werden.

Im vorsorgenden Bodenschutz werden die Königswasser-(KW-)extrahierbaren Gehalte von Spurenelementen in der Feststoffphase als Vorsorgewerte verwendet. Es stellt sich die Frage, ob die Spurenelementkonzentrationen in der Lösungsphase mithilfe der KW-extrahierbaren Gehalte an Spurenelementen in der Feststoffphase vorhersagbar sind. Unter der Lösungsphase wird hier das Sickerwasser am Ort der Beurteilung (SW-oGW) verstanden. Das Ergebnis der Auswertungen ist, dass die KW-extrahierbaren Spurenelementgehalte weder im Oberboden noch im Sediment am Ort der Sickerwasserbeprobung (= Ort der Beurteilung in der Sickerwasserprognose) einen Zusammenhang zu den gelösten Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW zeigen.

Das Beprobieren der Feststoffphase, also von Boden oder Sediment im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone, ist im Allgemeinen weniger aufwändig als die Entnahme von Wasserproben. Daher wurde die Prognostizierbarkeit von in situ gemessenen Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser bzw. oberflächennahen Grundwasser (SW-oGW) am Ort der Beurteilung mithilfe von Boden- und Sedimenteigenschaften als erklärende (unabhängige) Variablen untersucht. Als unabhängige Variablen für die Prognose wurden die Spurenelementkonzentrationen im Sediment-Eluat bei einem Wasser-Feststoffverhältnis 2:1, der pH-Wert im 2:1-Eluat, der organische Kohlenstoffgehalt sowie die oxalatlöslichen Fe-Konzentrationen in Betracht gezogen. Der pH-Wert ist nach den Spurenelementkonzentrationen im Eluat, die unabhängige Variable, welche laut den Ergebnissen der schrittweisen multiplen Regressionsanalyse am besten zur Prognostizierbarkeit der Spurenelementkonzentrationen im SW-oGW beiträgt. Zusammenfassend betrachtet sind die Ergebnisse der schrittweise multiplen Regressionsanalyse bedingt durch die ausgeprägte Streuung der Werte weniger quantitativ als qualitativ verwertbar. Das heißt die einzelnen Werte der berechneten Konstanten und Parameterschätzer können bisher nur als eine allgemeine Tendenz und nicht als definitive Werte gesehen werden. Weitere Auswertungen, insbesondere auch mit hydrogeochemischen Modellen sind deshalb unbedingt erforderlich.

Die Konzentration von ausgewählten organischen Stoffen im Sickerwasser wurde nur auf einer eingeschränkten Anzahl von Standorten auf Sandböden durchgeführt. Die neun im Vorhaben auf organische Schadstoffe untersuchten naturnahen Standorte weisen bzgl. ihrer Nutzung, Grundwasserflurabstandes und Bodentypes innerhalb der Bodenausgangsgesteinsklasse der Sande ein breites Spektrum auf. Im Rahmen der hier dargestellten Probenahmemethode und angewendeten Analyseverfahren liegen sämtliche Schadstoffkonzentrationen für LHKW/BTEX, PAK₁₆, PCB₆, MKW und den chlororganischen Pestiziden im Bodensickerwasser/oberflächennahen Grundwasser unterhalb der stoffspezifischen Nachweiskonzentrationen. Die Angabe von Hintergrundkonzentrationen und die Ableitung von Hintergrundwerten sind deshalb nicht möglich. Möglicherweise liefern Anreicherungsverfahren (z.B. mit Adsorberharzen) einen Ansatz zur Bestimmung dieser Werte.

Mit dem vorgelegten Bericht liegen erstmals Daten zur Ableitung von flächenrepräsentativen und nutzungsspezifischen Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen im Sickerwasser für 3 Gruppen der Bodenausgangsgesteine (BAG) vor. Die Auswertungen haben gezeigt, dass weitere Beprobungen erforderlich sind um insbesondere die 90. Perzentile abzusichern. Da die bisher untersuchten Standorttypen dieser BAG ca. 35 % der Fläche Deutschlands abdecken, sind entsprechende Untersuchungen für weitere BAG, differenziert nach Nutzung, erforderlich. Während die Untersuchungen auf Standorten mit Lockersedimenten im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone durchführbar sind, stehen für Regionen mit Festgestein im Übergangsbereich noch keine geeigneten Beprobungsverfahren zur Verfügung.

14 Literatur

- ADAMS, D.D., D.A. DARBY, R.J. YOUNG (1980 (a)): Selected analytical techniques for characterizing the metal chemistry and geology of fine-grained sediments and Interstitial water. In: Baker, R.A. (ed.) Contaminants and Sediments - Volume 2: 3-28; Ann Arbor (Ann Arbor Science, Mich.)
- ADAMS, F., C. BURMESTER, N.V. HUE, F.L. LONG (1980 (b)): A comparison of column-displacement and centrifuge methods for obtaining soil solutions. Soil Sci.Soc. Am. J., 44(4): 733-735
- ANDREAE, H. (1993): Verteilung von Schwermetallen in einem forstlich genutzten Wassereinzugsgebiet unter dem Einfluss saurer Deposition am Beispiel der Sösemulde (Westharz). Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Reihe A, 99
- ANKLEY, G.T. & M.K. SCHUBAUER-BERIGAN (1994): Comparison of techniques for the isolation of sediment porewater for toxicity testing. Arch. Environm. Contam. Toxicology, 27: 507-512
- APPELO, C.A.J. and D. POSTMA (1993): Geochemistry, groundwater and pollution. 536 S.; Balkema, Rotterdam
- BACHMANN, G., BANNICK, C.-G., GIESE, E., GLANTE, F., KIENE, A., KONIETZKA, R., RÜCK, F., SCHMIDT, S., TERYTZE, K. & D. VON BORRIES, 1997: Fachliche Eckpunkte zur Ableitung von Bodenwerten im Rahmen des Bundes-Bodenschutzgesetzes. In: Rosenkranz, Bachmann, Einsele, Harreß (Hg.) Handbuch Bodenschutz, Kenn-Ziffer 3500, 121 S., Berlin.
- BACKHAUS, K., ERICHSON, B., PLINKE, W., WEIBER, R. (2006): Multivariate Analysemethoden. Eine anwendungsorientierte Einführung. 11. überarb. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg:
- BALDUF, S. (1998): Variabilität von Spurenelementen und Schwermetallen an der Grundwasseroberfläche. Diplomarbeit FH Osnabrück
- BBodSchV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung. BGBl. I: S. 1554 BGB1. I, S. 1554
- BGR (2005): Bodenkundliche Kartieranleitung. 5. verbesserte und erw. Aufl. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover.
- BIELERT, U. (1999): Hydrogeochemie von Spurenelementen in Sicker-, Grund- und Trinkwässern - von der Sickerwasserpassage bis zur Aufbereitung. Dissertation Göttingen, 194 S.
- BIELERT, U., H. HEINRICHS, K.W. BECKER (1998): Abgleich von Eluatwerten und Gehalten im Boden-Sickerwasser. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit Umweltplanung/Ökologie (Forschungsbericht 207 06 008), 43 S.; UBA-FB 98-090 / Forschungsbericht 207 06
- BIELERT, U., H. HEINRICHS, K.W. BECKER (1999): Validierung von Boden-Eluatgehalten zur Prognose von Inhaltsstoffen des Boden-Sickerwassers für das untergesetzliche Regelwerk / BBodSchV. UBA-Texte, 104; Umweltbundesamt
- BIRKE, M., U. RAUCH, W. SIEWERS, W. KANTOR, H. WEHNER u.a. (2003): Geochemischer Atlas von Deutschland (Stand BGR, 2003). Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Außenstelle Berlin, in Bearbeitung.
- BLUME, H.P. und BRÜMMER, G. (1987): Prognose des Verhaltens von Schwermetallen in Böden mit einfachen Feldmethoden. In: Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 53, 111-117
- BOR, J. und KRZYZANOWSKI, J. (1988): Ermittlung der Schwermetallmobilität im Boden. In: Mainzer geowiss. Mitt. 17, 235-248
- BÖTTCHER, G., H.-J. BRUMSACK, H. HEINRICHS, M. POHLMANN (1997): A new high pressure squeezing technique for pore fluid extraction from terrestrial soils. Water, Air & Soil Poll., 94: 289-296

- BÖTTCHER, J. UND W.H.M. DUIJNISVELD (1996): Variabilität von Bromid- und Nitratkonzentrationen bei der Stoffverlagerung in einem Sandboden unter Standortbedingungen. Z. Kulturtechn. u. Landentw., 37: 207-213
- BRÜMMER, G.W., GERTH, J. UND HERMS, U. (1986): Heavy Metal Seciec, Mobility and Availability in Soils. In: Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 149, 382-398
- BUFFLAP, S.E. & H.E. ALLEN (1995): Sediment pore water collection methods for trace metal analysis: A review. Water Research, 29: 1 165-177
- BUNDESANZEIGER (1999): Bekanntmachung über Methoden und Maßstäbe für die Ableitung der Prüf- und Maßnahmenwerten nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV), Nr. 161a vom 28. August 1999
- CARIGNAN, R., F. RAPIN, A. TESSIER (1985): Sediment porewater sampling for metal analysis: a comparison of techniques. Geochim. Cosmochim. Acta, 49: 2493-2497
- DAVISON, W., H. ZHANG, G.W. GRIME (1994): Performance characteristics of gel probes used for measuring the chemistry of pore waters. Environ. Sci. Technol., 28(9): 1623-1632
- DGFZ (2004a) in: Fachinformation des Landesumweltamtes Nr.4 Altlastenbearbeitung im Land Brandenburg- nationale und internationale Sachstandsrecherche. http://www.brandenburg.de/cms/media.php/2334/labo_nr4.pdf
- DGFZ (2004a): Sickerwasseruntersuchung im Altlastenbereich mit Saugkerzen – Erstellung und Begründung einer Arbeitshilfe für organische Schadstoffe, Abschlußbericht. Hess. Landesamt für Umwelt und Geologie & Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft, unveröffentlicht
- DIN 19730 (1997): Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung. Beuth Verlag, Berlin
- DIN 32645 (1994): Chemische Analytik, Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze; Ermittlung unter Wiederholbedingungen Begriffe, Verfahren, Auswertung.
- DIN 38406 (1983): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Kationen (Gruppe E), Bestimmung des Ammoniumstickstoffs (E5).
- DIN 38407-18 (1999): Bestimmung von 15 polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) durch Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) mit Fluoreszenzdetektion. - Beuth, Berlin
- DIN 38409 (1979): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Summarische Wirkungs- und Stoffkenngrößen (Gruppe H)Bestimmung der Säure- und Basenkapazität (H7).
- DIN EN 1189 (1996): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Phosphor, photometrisches Verfahren mittels Ammoniummolybdat, Deutsche Fassung EN 1189: 1996.
- DIN EN 1484 (1997): Wasseranalytik, Anleitung zur Bestimmung des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC); Deutsche Fassung EN 1484: 1997.
- DIN EN 26777 (1993): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung von Nitrit, Spektrometrisches Verfahren (ISO 6777: 1984) Deutsche Fassung EN 26777: 1993.
- DIN EN ISO 10304-1 (1995): Wasserbeschaffenheit; Bestimmung der gelösten Anionen Fluorid, Chlorid, Nitrit, Orthophosphat, Bromid, Nitrat und Sulfat mittels Ionenchromatographie; Teil 1: Verfahren für gering belastete Wässer (ISO 10304-1: 1992) Deutsche Fassung EN ISO 10304-1.
- DIN EN ISO 11885 (1998): Wasserbeschaffenheit, Bestimmung von 33 Elementen durch induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektrometrie (ISO 11885: 1996) Deutsche Fassung EN ISO 11885: 1997.
- DJURHUUS, J. & O.H. JACOBSEN (1995): Comparison of Ceramic Suction Cups and KCl Extraction for the Determination of Nitrate in Soil. Eur. J. Soil Sci., 46: 3 387-395
- DUIJNISVELD, W.H.M., J. BÖTTCHER UND W. SCHNEIDER (1998): Räumliche Variabilität der Verlagerung nicht-reaktiver Stoffe in Sandböden auf der Feldskala: Wieviel

- Saugsonden sind zur Bestimmung der Auswaschungsmenge erforderlich? Mitt. Dt. Bodenkdl. Ges., 87: 409-412
- DUYNISVELD, W.H.M., O. STREBEL UND J. BÖTTCHER (1993): Prognose der Grundwasserqualität in einem Wassereinzugsgebiet mit Stofftransportmodellen (Stoffanlieferung an das Grundwasser, Stofftransport und Stoffumsetzungen im Grundwasser). UBA-Texte, 5/93: 123 S.; Umweltbundesamt, Berlin
- DVWK (1990): Gewinnung von Bodenwasserproben mit Hilfe der Saugkerzen-Methode -DK 628.112.1 Wassergewinnung, DK 556.322.2 Bodenwasser DVWK-Merkblätter, 217; Hamburg (Parey)
- DWA (2008): In situ-Erfassung von Bödenlösung. Deutsche Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall e. V. (DWA), Merkblatt-M 905, 37 S.
- ELKHATIB, E.A., J.L. HERN, T.E. STALEY (1987): A Rapid Centrifugation Method for Obtaining Soil Solution. Soil Sci. Soc. Am. J., 51(3): 578-583
- ENGEL, H.J. (2002): Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen und Schwermetallen im oberflächennahen Grundwasser: Literaturüberblick und Feldstudie. Diplomarbeit Institut für Geologie und Paläontologie, Universität Hannover, 85 S.
- FORTMANN, H. & H. MEESENBURG (2007): Organische Schadstoffe in Waldböden Niedersachsens. Geoberichte 4, S. 3-91.
- FRANKEN G. (2000): Neutralisation saurer Einträge in einem Aquifer aus basenarmen Sanden - Feldstudie und Modellierung, Geol. Jb. Sonderheft, SC 1: 163 S., Hannover
- FRANKEN, G., M. PUHLMANN, W.H.M. DUIJNISVELD, J. BÖTTCHER, O. STREBEL (1997): Auswirkung saurer atmosphärischer Depositionen bei Nadelwald auf Stoffanlieferung an das Grundwasser und Stoffumsetzungen in einem Aquifer aus basenarmen Sanden. Wasserforschung Forschungsbericht 102 02 629, Umweltbundesamt, Berlin, 272 S.
- GIESE, R., D. SWABODA & L. SCHMALZ (2003): Überwachung und Migration von PAK und MKW in der ungesättigten Bodenzone mit Saugkerzen. Münchener Beiträge zur Sickerwasserprognose - Forschung und Praxis. Bd. 56, pp. 213-224.
- GIESLER, R. & U. LUNDSTRÖM (1993): Soil Solution Chemistry: Effects of Bulking Soil Samples. Soil Sci. Soc. Am. J., 57(5): 1283-1288
- GIESLER, R.; LUNDSTRÖM, U. S.; GRIP, H. (1996): Comparison of soil solution chemistry assessment using zero-tension lysimeters or centrifugation. European Journal of Soil Science, 47, 395-405
- GILLMAN, G.P. (1976): A centrifuge method for obtaining soil solution. Div. Rep. no. 16. CSIRO Div. of Soils. Adelaide, South Australia
- GOCHT, T. (2005): Die vier Griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes. Dissertationsschrift Universität Tübingen, 140S.
- GRAN, C. (1950): Determination of the equivalence point in potentiometric titration Acta Chem. Scand. 4, 559-577. Acta Chem. Scand., 4: 559-577
- GROSSMANN, J. & P. UDLUFT (1991): The extraction of soil water by the suction-cup Method: a review. J. Soil Sci., 42(1): 83-93
- GROSSMANN, J. (1988): Physikalische und chemische Prozesse bei der Probenahme von Sickerwasser mittels Saugsonden. Dissertation, Technische Universität München, Fakultät für Chemie, Biologie und Geowissenschaften
- GROSSMANN, J. (1991): Variabilität der Sickerwasserqualität - Ergebnisse von Saugsondenmessungen. Hydrogeologie & Umwelt, 2: 59-111
- GROSSMANN, J., K.-E. QUENTIN, P. UDLUFT (1987): Sickerwassergewinnung mittels Saugkerzen - eine Literaturstudie. Z. Pflanzenernähr. Bodenkde., 150: 258-261
- GROSSMANN, J., M. BREDEMEIER, P. UDLUFT (1990): Sorption of trace metals by suction cups of aluminum oxide, ceramic and plastics. Z. Pflanzenernähr. Bodenkde., 153: 5 359-364

- GROSSMANN, J., R. KLOSS, P. UDLUFT (1991): Variabilität der Sickerwasserqualität- Ergebnisse von Saugsondenmessungen. *Hydrogeologie & Umwelt*, 2: 59-111
- HEINRICHS; H. and R. MAYER (1977): Distribution and cycling of major and trace elements in two Central European forest ecosystems. *J. Environ. Qual.*, 6: 402-407
- HELLERICH, W., HARSCH, G., HAENLE, S. (2001): *Werkstoff-Führer Kunststoffe, Eigenschaften-Prüfungen-Kennwerte.*; 8 559 S.; Carl Hanser Verlag, München
- HERMS, U. UND BRÜMMER, G. (1984): Einflußgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung in Böden. In: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 147, 400-424.
- HUBER, L. & F.H. FRIMMEL (1994): Zum Transportverhalten von Cadmium, Blei und Kupfer in ausgewählten mineralischen Phasen von Grundwasserleitern. *Vom Wasser*, 83: 9-22
- IYER, B. (1990): Pore-water extraction: comparison of saturation extract and high-pressure squeezing. In: *Physico-chemical aspects of soil and related materials*. ASTM Spec. Publ. 1095; 159-170
- JACKSON, D.R., F.S. BRINKLEY, E.A. BONDIETTI (1976): Extraction of soil water using cellulose-acetate hollow fibers. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 327-329
- JONES, D.L. & A.C. EDWARDS (1993): Effect of Moisture Content and Preparation Technique on the Composition of Soil Solution Obtained by Centrifugation. *Comm. Soil Sci. Plant Anal.*, 24: 1&2 171-186
- KALBE, U. & W. BERGER (2004): Saugkerzen zur Untersuchung der Bodenwasserbeschaffenheit. *TerraTech* 11-12, pp. 8-12
- KALBE, U., J. ECKHARDT, W. BERGER, G. CHRISTOPH & M. KOLEPKI (2003): Probleme bei Bodenwasseruntersuchungen mit organischen Schadstoffen. *Mittlg. Dt. Bodenkundl. Ges.* 102(1), pp 91-92.
- KLEEFISCH. B. (2001) (HRSG.): 10 Jahre Boden-Dauerbeobachtung in Niedersachsen - Reader zur gleichnamigen Fachtagung am 17./18.10.2001 im Geozentrum Hannover. – [NLfB]
- KOCH, D. (1993): Erfassung und Bewertung der Schwermetallmobilität über Sickerwässer aus Böden hoher geogener Anreicherung und zusätzlicher Belastung. *Dissertation*, Göttingen; 149 S.
- KÖLLE, W. (2001): *Wasseranalysen - richtig beurteilt*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim
- KÖNIG, N., BACCINI, P., UND ULRICH, B. (1986): Der Einfluß der natürlichen organischen Substanzen auf die Metallverteilung zwischen Boden und Bodenlösung in einem sauren Waldboden. In: *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.* 149, 68-82.
- KOPÁČEK, J. (2000): Estimation of Organic Acid Anion Concentrations an Evaluation of Charge Balance in Atmospherically Acidified Colored Waters. In: *Wat.Res.* Vol. 34, No: 14; S 3598-3606,
- KÜHNHARDT, M. & NIESSNER, R. (1994): Dispersion von PAH's in der ungesättigten Zone eines fluvioglazialen Schotter. *Vom Wasser*, 83, pp. 95-115.
- KUNKEL, R. (2004): Die natürliche, ubiquitär überprägte Grundwasserbeschaffenheit in Deutschland. *Forschungszentrum Jülich GmbH, Programmgruppe Systemforschung und Technologische Entwicklung: Jülich*
- LABO (2003): *Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz: Hintergrundwerte für organische und anorganische Stoffe in Böden. 3. überarbeitete und ergänzte Auflage*. In Rosenkranz, D.; Einsele, G.; Harreß, H.-M. & G. Bachmann [Hrsg.]: *Handbuch Bodenschutz*, Kennziffer 9006, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- LANDESAMT FÜR UMWELTSCHUTZ BADEN-WÜRTTEMBERG (LfU) (o.J.): Immissionswerte für Vanadium und seine Verbindungen. Bericht des Unterausschusses „Wirkungsfragen“ des Länderausschusses für Immissionsschutz (Quelle: <http://www.lubw.baden-wuerttemberg.de/servlet/is/11870/vanadium.pdf?command=downloadContent&filename=vanadium.pdf>, Stand: 28.04.2008)

- LANDESANSTALT FÜR UMWELTSCHUTZ (HRSG.) (1994): Literaturstudie "Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben". Handbuch Altlasten und Grundwasserschutz. 1. Auflage
- LAWA (1998): Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Geringfügigkeitsschwelle (Prüfwerte) zur Beurteilung von Grundwasserschäden und ihre Begründung. Fassung vom 19.06.1998. Ad-hoc-AG „Prüfwerte“ der LAWA
- LAWA (2003): Sickerwasser - Richtlinie für Beobachtung und Auswertung. - Länderarbeitsgruppe Wasser (LAWA), 68 S.
- LAWA (2004): Methodik und Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser (Stand 02.09.2003). Länderarbeitsgruppe Wasser (LAWA), Unterausschuss „Geringfügigkeitsschwellen“, 20 S. (Anhang 195 S.)
- LENNARTZ, B. (2006): Die Bedeutung des schnellen Stofftransports für die Sickerwasserprognose. In: Materialien zur Sickerwasserprognose, DWA-Themen, Deutsche Vereinigung für Wasserwirtschaft, Abwasser und Abfall (DWA) e. V.: 35-69.
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1998): Literaturstudie zum Transfer von organischen Schadstoffen im System Boden/Pflanze und Boden/Sickerwasser. <http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte/tbb05/tbb05.html>
- LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1999): Untersuchungen ausgewählter organischer Schadstoffe und mikrobiologische Charakterisierung der Standorte. <http://www.xfaweb.baden-wuerttemberg.de/bofaweb/berichte/bs01/bs01.html>
- LFU BAYERN (2005): Fachbericht 23, Intensiv-Bodendauerbeobachtung am Landesamt für Umwelt. Landesamt für Umwelt (Hrsg.).
- LIESER, U. & B. HUDEC (2001): Messtechnische Erfassung von Schadstoffeinträgen in das Grundwasser über Direktbeprobung als Beitrag zur Sickerwasserprognose. *ahutexte - Sickerwasserprognose*, 9: 1-10
- LITAOR, M.I. (1988): Review of soil solution samples. *Water Resour. Res.*, 24(5): 727-733
- LITZ, N., WILCKE, W., WILKE, B. (Hrsg.) (2006): Bodengefährdende Stoffe. Bewertung, Stoffdaten Ökotoxikologie, Sanierung. 5. Erg.Lfg. ecomed - Verlagsgesellschaft, Landsberg/Lech.
- LORD, E.I. and M.A. SHEPARD (1993): Developments in the use of porous ceramic cups for measuring nitrate leaching. *Journal of Soil Science*, 44: 439-440
- LUDWIG, B. UND DEUTSCHMANN, G. (1997): Fortschreitende Versauerung des Sickerwassers im Solling? Ergebnisse 6-jähriger Messungen. *Mittlg. Dt. Bodenkundl. Ges.*, 85,III:1393-1394.
- LUDWIG, B., DEUTSCHMANN, G. UND XU, Y.-J. (2000): Acidification of solid and solution phases at greater depths (> 150 cm) at Solling spruce site. *Water, Air and Soil Pollution*, 120:89-105.
- LUDWIG, B., K.J. MEIWES, P. KHANNA, R. GEHLEN, H. FORTMANN, E.E. HILDEBRAND (1999): Comparison of different laboratory methods with lysimetry for soil solution composition - experimental and model results. *J. Plant Nut. Soil Sci.*, 162: 343-351
- MAITRE, V., G. BOURRIE and P. CURMI (1991): Contamination of collected soil water samples by the dissolution of the mineral constituents of porous P.T.F.E. cups. *Soil Science*, 152: 289-293
- MARSCHNER, B. (1990): Elementumsätze in einem Kiefernökosystem auf Rostbraunerde unter dem Einfluß einer Kalkung/Düngung. *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme/Waldsterben*, Reihe A, 60: 1-192
- MAYER, R. (1981): Natürliche und anthropogene Komponenten des Schwermetallhaushalts von Waldökosystemen. *Göttinger Bodenkdl. Ber.*, 70: 1-152
- MAYER, R., H. HEINRICHS, G. SEEKAMP und H. FASSBENDER (1980): Die Bestimmung repräsentativer Mittelwerte von Schwermetallkonzentrationen in den Niederschlägen und im Sickerwasser von Waldstandorten des Sollings. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkde.*, 143: 221-231

- MENZIE, C. A., B. P. POTOCKI & J. SANTODONATO (1992): Exposure to carcinogenic PAHs in the environment. *Environ. Sci. Technol.* 26, pp 1278-1284.
- MENZIES, N.W. & L.C. BELL (1988): Evaluation of the Influence of Sample Preparation and Extraction Technique on Soil Solution Composition. *Aust. J. Soil Res.*, 26(3): 451-464
- MORRISON, R.D. & B. LOWERY (1990): Effect of Cup Properties, Sampler Geometry, and Vacuum on the Sampling Rate of Porous Cup Samplers. *Soil Sci.*, 149 (5): 308
- MORRISON, R.D. & B. LOWERY (1990): Sampling Radius of a Porous Cup Sampler: Experimental Results. *Ground Water*, 28(2) 262-267
- MORRISON, R.D. (1982): A modified vacuum-pressure lysimeter for soil water sampling. *Soil Science*, 134(3): 206-210
- MUBARAK, A. & R.A. OLSEN (1976): Immiscible Displacement of the Soil Solution by Centrifugation. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 329-331
- NLFB (Hrsg.) (2005): Boden-Dauerbeobachtung in Niedersachsen. Standorte und Baseline. CD-ROM. Landesamt für Bergbau, Energie und Geologie, Hannover. www.lbeg.niedersachsen.de.
- OBERBACH, K. (2001): Saechtling, Kunststoff Taschenbuch.; 28. Ausgabe; 1020 S.; Carl Hanser Verlag, München
- POHLMANN, M. (1992): Geochemische Untersuchungen an abgepressten Porenlösungen und Festphasen eines Bodenprofils vom Schwarzenberg NE, Riefensbeek/Westharz.; Diplomarbeit Universität Göttingen; 52 S.
- POPP, P., C. BAUER & L. WENNRICH (2001): Application of stir bar sorptive extraction in combination with column liquid chromatography for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water samples. *Anal. Chim. Acta*, 436, pp. 1-9
- POSS, R., A.D. NOBLE, F.X. DUNIN, W. REYENGA (1995): Evaluation of Ceramic Cup Samplers to Measure Nitrate Leaching in the Field. *Eur. J. Soil Sci.*, 46(4): 667-
- REARDON, E.J., G.B. ALLISON and P.FRITZ (1979): Seasonal chemical and isotopic variations of soil CO₂ at Trout Creek, Ontario. *J. of Hydrol.*, 43: 355-371
- REEBURGH, W.S. (1967): An improved interstitial water sampler. *Limnol. Oceanogr.*, 12: 163-165
- REIMANN, C., U. SIEWERS, H. SKARPHAGEN and D. BANKS (1999): Does bottle type and acid-washing influence trace element analyses by ICP-MS on water samples? *The Science of the Total Environment*, 239: 111-130
- REISCHL, A., W. ZECH, M. REISSINGER, D. LENOIR, K.-W. SCHRAMM & O. HUTZINGER (1990): Distribution of chlorinated Aromatics in Leaves, Needles and two Soils from the Fichtelgebirge (NE-Bavaria), FRG. In: Hutzinger, O. & H. Fiedler: *Dioxins'90. EPRI Seminar.- Chlorhalogen Compounds*, 4, pp 223-228,
- RIGA, P. & S. CHARPENTIER (1998): Ionic-Equilibrium Time inside Ceramic Cups in Unsaturated Porous Media. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62(3): 574-579
- ROBBINS, J.A. & J. GUSTINIS (1976): A squeezer for efficient extraction of pore water from small volumes of anoxic sediment. *Limnol. Oceanogr.*, 21(6): 905-909
- SACHS, L., HEDDERICH, J. (2006): *Angewandte Statistik*. 12. vollständig neu bearb. Aufl. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- SCHEEDER, G. (2006): mündliche Mitteilung.
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABEL (1992): *Lehrbuch der Bodenkunde*, 13. Auflage: 491 S.; Enke Verlag, Stuttgart
- SCHEFFER, F. und P. SCHACHTSCHABEL (2002): *Lehrbuch der Bodenkunde*, 15. Auflage: 593 S.; Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg
- SCHÖNWIESE, C.-D. (2006): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. 4.Aufl., Gebrüder Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- SCHÖNWIESE, CH.-D. (1992): *Praktische Statistik für Meteorologen und Geowissenschaftler*. 2. Auflage; 231 S.; Gebrüder Borntraeger, Berlin-Stuttgart

- SCHULTS, D.W., S.P. FERRARO, L.M. SMITH, F.A. ROBERTS, C.K. POINDEXTER (1992): A comparison of methods for collecting interstitial water for trace organic compounds and metals analysis. *Water Research*, 26: 7 989-995
- SCHULZ, R. (1987): Vergleichende Betrachtungen des Schwermetallhaushalts verschiedener Waldökosysteme Norddeutschlands.; Reihe A, 32: 217 S. SCHUSTER, R. (2002): Maßanalytische Bestimmungen in der Wasseranalytik. In: Höll, K. (2002): *Wasser: Nutzung im Kreislauf, Hygiene, Analyse und Bewertung* (Hrsg. Grohmann, A.); 955 S.; de Gruyter, Berlin, New York
- SCHWARZ, A., M. KAUPENJOHANN (2001): Vorhersagbarkeit des Stofftransportes in Böden unter Berücksichtigung des schnellen Flusses (preferential flow). *KA – Wasserwirtschaft, Abwasser, Abfall* 48 (1): 48-53.
- SCHWARZ, A., UND M. KAUPENJOHANN (2000): Grundwasserbelastungen durch in Böden eingetragene Schadstoffe unter besonderer Berücksichtigung des schnellen Flusses in bevorzugten Fließbahnen. Abschlussbericht des AK "Schneller Stofftransport in Böden" im FA „Bodenschutz, Boden- und Grundwasserverunreinigungen“ des ATV-DVWK. 23. S.
- SPATZ, P. (2001): Möglichkeiten der länderübergreifenden Auswertung an Standorten der Boden-Dauerbeobachtung. UBA-Texte 22/01; 93 pp.; Umweltbundesamt Berlin
- STREBEL, O., J. BÖTTCHER, W.H.M. DUYNISVELD (1993): Ermittlung von Stoffeinträgen und deren Verbleib im Grundwasserleiter eines norddeutschen Wassereinzugsgebietes. Stoffeinträge (Nitrat, Schwermetalle, Herbizide) und deren Verbleib bei einem Sand-Aquifer am Beispiel des Modellgebietes Fuhrberger Feld UBA-Texte, 46/93: 86 S.; Umweltbundesamt Berlin
- STUMM, W. AND J.J. MORGAN (1996): *Aquatic Chemistry*.; 1022 S.; John Wiley & Sons, New York
- SUAREZ, D.L. (1986): A soil water extractor that minimizes CO₂ degassing and pH errors.; *Water Resour. Res.*, 22: 816-880
- SUAREZ, D.L. (1987): Prediction of pH errors in soil-water extractors due to degassing. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 64-68
- TEICHERT, A., J. BÖTTCHER und W.H.M. DUIJNISVELD (2000): Vergleich von Spurenelementkonzentrationen aus Saugsonden in verschiedenen Tiefen und aus oberflächennahem Grundwasser. Unveröffentlichte Daten
- ULRICH, B. (1987): Chemischer Zustand der Waldböden Deutschlands zwischen 1920 und 1960, Ursachen und Tendenzen seiner Veränderung. In: *Berichte des Forschungszentrums Waldökosysteme, Waldsterben*. Reihe B. - 6 (1987), S. 1 - 133
- UTERMANN, J., FUCHS, M. & DÜWEL, O. (2008): Flächenrepräsentative Hintergrundwerte für Arsen, Antimon, Beryllium, Molybdän, Kobalt, Selen, Thallium, Uran und Vanadium in Böden Deutschlands aus länderübergreifender Sicht. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, Hannover, 71 S.
- VON DER TRENCK, K. Th., MARKARD, CH., KÜHL, CH., SLAMA, H. & RÖDER, R. (1999): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von lokal begrenzten Grundwasserverunreinigungen. In: ROSENKRANZ, D., BACHMANN, G., EINSELE, G. & HARREß, H.M. (Hrsg.): *Bodenschutz*. Kennziffer 3605, Erich Schmidt Verlag, Berlin.
- WALWORTH, J.L. (1992): Soil Drying and Rewetting, or Freezing and Thawing, Affects Soil Solution Composition. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 2 433-437
- WBB (1999): Empfehlungen zur Fortentwicklung der Methoden und Verfahren zur Sickerwasserprognose. Wissenschaftlicher Beirat Bodenschutz (WBB) beim BMU; 10 S.
- WENZEL, W., S. SLETTEN, A. BRANDSTETTER, G. WIESHAMMER, G. STINGEDER (1997): Adsorption of trace metals by tension lysimeters: nylon membrane vs. porous ceramic cup. *J. Environ. Qual.*, 26: 5): 1430-1434

- WENZEL, W.; SLETTEN, R. S.; BRANDSTETTER, A.; WIESHAMMER, G.; SPRINGEDER, G. (1997): Adsorption of trace metals by tension lysimeters: Nylon membrane vs. porous ceramic cup. In: *Journal of Environmental Quality* 26, 1430–1434
- WENZEL, W.; WIESHAMMER, G. (1995): Suction cup materials and their potential to bias trace metal analyses of soil solutions: a review. *International Journal of Environmental Analytic Chemistry*, 59, 277–290
- WESSEL-BOTHE, S. (2002): Simultaner Transport von Ionen unterschiedlicher Matrixaffinität in Böden aus Löss unter Freilandbedingungen - Messung und Simulation. Dissertation Bonn; Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität, Bonn
- WESSEL-BOTHE, S.; PÄTZOLD, S.; KLEIN, C.; BEHRE, G.; WELP, G. (2000): Adsorption von Pflanzenschutzmitteln und DOC an Saugkerzen aus Glas und Keramik. In: *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 163, 53–56
- WOOD, W. W. (1973): A technique using porous cups for water sampling at any depth in the unsaturated zone. *Water Resour. Res.*, 9: 486–488

A. Anlagen

Anlage A1: Methoden der Bodenwasserbeprobung: Literaturlauswertung

Anlage A2: Dokumentation der Geländearbeiten

Anlage A3: Entwicklung einer Saugsonde zur Beprobung von Sickerwässern aus dem Übergangsbereich der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone in beliebigen Tiefen für eine Bestimmung von Spurenelementen

Anlage A4: Tabelle mit Kenndaten zur räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen innerhalb von Standorttyp und der Gesamtbeprobungsfläche

Anlage A5: Königswasser extrahierbare Gehalte (mg/kg TM Boden) von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont der beprobten Standorte im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten (HGW in mg/kg TM Boden)

Anlage A6: Boxplots der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser der beprobten Standorte und der Standorttypen, ergänzt mit Angaben zu den 90. Perzentilen und den Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS)

Anlage A1

Methoden der Bodenwasserbeprobung: Literaturlauswertung

1. Einleitung	2
2. Mögliche Fehlerquellen bei der Bodenwasserbeprobung	3
2.1. Oxidation	3
2.2. Sorptionseffekte	3
2.3. Temperatureffekte	4
2.4. (Partial-)Druck	5
2.5. Verarbeitung der Bodenproben	8
2.6. Filtration	8
3. Ex situ-Methoden / Bodenextraktionen	9
3.1. Extraktion durch Über- oder Unterdruck	9
3.2. Zentrifugieren	10
3.2.1. Basal-Cup-Methode / Zentrifugation mittels Drainage	11
3.2.2. Zentrifugation mit inerter Lösung	12
3.3. Extraktion durch Zugabe von Flüssigkeiten	13
3.3.1. Bodensättigungsextrakt / Gleichgewichtsbodenlösung	13
3.3.2. Wasserextraktion	14
3.3.3. Salzextraktion	14
3.3.4. Verdrängung durch andere Flüssigkeit	15
4. In situ-Methoden	16
4.1. Unterdrucklysimeter / Saugfiltration / Unterdruckfiltration	16
4.1.1. Saugkerzenlysimeter	16
4.1.2. Plattenlysimeter	19
4.2. Gravitationslysimeter	19
4.2.1. Unterflurlysimeter	20
4.2.2. Monolith-Lysimeter	20
4.2.3. Kapillarlysimeter	20
4.3. Dialyse- / Diffusionstechnik	20
4.3.1. Dialyse- / Diffusionsmethode mit destilliertem Wasser	22
4.3.2. Mit Austauscherharzen	22
4.3.3. Gelsammler	22
5. Eignung der Methoden für die Sickerwasserbeprobung im Übergangsbereich ungesättigt/gesättigt bzw. die Spurenanalytik	23
6. Literatur	24

1. Einleitung

Grundsätzlich können Sickerwasserproben entweder direkt im Boden, also "*in situ*", gewonnen werden oder es werden aus dem für die jeweilige Fragestellung interessanten Bereich Bodenproben entnommen und das darin enthaltene Bodenwasser "*ex situ*" gewonnen/extrahiert. *Ex situ*-Methoden sind i.d.R. mit einem geringeren Zeit- und Materialaufwand durchzuführen und somit kostengünstiger als *in situ*-Beprobungen. Insgesamt sind die *ex situ*-Methoden aufgrund der destruktiven Art der Probennahme eher für einmalige Messungen geeignet, während die *in situ*-Methoden sich auch für ein Monitoring eignen.

Hinsichtlich der Spurenelementanalytik ist anzumerken, dass bei den *ex situ*-Methoden deutlich mehr Arbeitsschritte notwendig sind, bis die zu analysierende Bodenlösung vorliegt. Dies wiederum beinhaltet eine potentiell höhere Fehlerquelle für Veränderungen der Probenlösung. Veränderungen des Bodenwassers können durch den Kontakt mit Fremdmaterialien (z.B. Probengefäß, Filter) durch Desorption oder Adsorption passieren, weiter aber auch durch z.B. Oxidationsprozesse, Temperatur-, Redox- oder Druckveränderungen während der Entnahme und Aufarbeitung der Bodenproben (Bufflap & Allen 1995).

Die mit den *ex situ*-Methoden erfasste Wasserfraktion umfasst häufig das Bodenwasser des gesamten Porenraumes einschließlich der Feinporen. Es werden also auch Wasserfraktionen erfasst, die per Definition nicht dem Sickerwasser zuzuordnen sind. Dies sollte bei der Betrachtung/Interpretation von Ergebnissen aus dem Bereich der ungesättigten Bodenzone beachtet werden.

Alle im Folgenden beschriebenen Methoden können einen Eindruck über die relativen Veränderungen von gelösten Stoffen im Porenwasser vermitteln, die Messungen erlauben jedoch keine quantitativen Aussagen über die Stoffflüsse (Litaor 1988).

2. Mögliche Fehlerquellen bei der Bodenwasserbeprobung

2.1. Oxidation

Oxidationsprozesse können zu Veränderungen des Bodenwassers bzw. der darin gelösten Bestandteile führen. So können durch die Oxidation von reduziertem Eisen auch andere Metalle aus der Lösung mit ausgefällt werden. Bei einem Unterdruck von 100 - 400 hPa in der Probennahmeapparatur beträgt der Sauerstoffpartialdruck zwischen $10^{-3,03}$ bis $10^{-3,2}$ MPa (Litaor 1988). Bei diesen Partialdrücken läuft z.B. die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in verdünnten Bodenlösungen innerhalb von Sekunden ab. Robbins & Gustinis (1976) stellten fest, dass bereits die Rückstände von Luft an den Wandungen einer Bodenpresse und in den Filtern ausreichen um die Konzentration von reduziertem Eisen und Phosphat in anoxischen Sedimenten um eine Zehnerpotenz zu erniedrigen. Andere Untersuchungen haben gezeigt, dass 75 - 81 % des reduzierten Eisens im Porenwasser bereits nach 10 - 12 Minuten an der Luft aufoxidiert wurden (Bufflap & Allen 1995). Litaor (1988) empfiehlt daher, vor dem Anlegen eines Unterdrucks an ein Probennahmesystem, dieses vorab mit einem inerten Gas zu spülen und die Apparate möglichst auch unter anoxischen Bedingungen zu lagern.

Da Oxidationsprozesse pH-abhängig sind, kann, zur Vermeidung dieser Veränderungen, das Bodenwasser nach der Extraktion durch ansäuern ($\text{pH} < 3,5$) stabilisiert werden (Bufflap & Allen 1995).

Die *ex situ*-Methoden betreffend wird weiterhin empfohlen die Bodenproben nach der Entnahme in einer inerten Atmosphäre (Stickstoff, Argon) aufzubewahren und alle weiteren Arbeitsschritte z.B. in einem Anaerobenzelt durchzuführen (Bufflap & Allen 1995). Auch sollte die Lagerung von Proben in Materialien erfolgen, die relativ gasdicht sind, z.B. FEP.

2.2. Sorptionseffekte

Mit Sorptionseffekten werden hier sowohl die Adsorption als auch die Desorption von Spurenelementen an bzw. von Materialien verstanden, die zu Veränderungen des Porenwassers führen können.

Im Hinblick auf die Analyse von anorganischen Spurenelementen, ist natürlich der Kontakt mit Metallteilen gänzlich zu vermeiden. Untersuchungen von Balduf (1998) zeigen, dass auch Kunststoffe vorsichtig einzusetzen sind. Ein Vergleich zwischen PE und Teflon ergab, dass die Gehalte an As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn von PE-Flaschen grundsätzlich höher waren als bei FEP-Flaschen. Als geeignete Materialien für die Spurenelementanalyse werden z.B. Teflon (PTFE, FEP), PVC oder Nylon empfohlen (Bufflap & Allen 1995).

FEP-Materialien sind zu empfehlen, auch weil sie relativ gasdicht sind, aber sie sind sehr teuer. Gute Erfahrungen wurden auch mit Flaschen aus PE-HD (Polyethylen high density) gemacht. Dieses Material ist günstig und im Laufe der Jahre besser geworden, da bei der Herstellung immer weniger Katalysatoren eingesetzt werden.

Bei schlecht wasserlöslichen (hydrophoben) organischen Stoffen kommt es leicht zu Adsorptionsverlusten. Für die Analyse von PAK, wie z.B. Benzo(a)pyren, werden daher Materialien aus Fluorpolymeren empfohlen (FEP, PTFE, PCTFE) (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg 1994). Neuere Arbeiten empfehlen jedoch die Nutzung von Glas- oder Edelstahlgefäßen zur Aufbewahrung von Proben mit organischen Schadstoffen um Sorptionsverluste zu vermeiden.

Hinsichtlich der Vermeidung von metallischen Materialien, ist zu bemerken, dass bei der Entnahme von Bodenproben für die *ex situ*-Methoden nicht immer auf den Einsatz von metallischen Bohrgeräten verzichtet werden kann. Hier ist dann darauf zu achten, dass die Bodenprobe nicht aus den Bereichen entnommen wird, die direkt mit dem Bohrgestänge in Kontakt gekommen sind. Als potentielle Fehlerquelle muss dieser Teil der Probenahme trotzdem angesehen werden. Auch in der weiteren Aufbereitung (Zentrifugation, Squeezer) der Bodenproben und Lagerung (Probengefäße) der Probenlösung ist die Vermeidung metallsorbierender oder -desorbierender Materialien z.T. schwierig.

Bisher noch nicht untersucht ist, welchen Einfluss der Einbau der Messstellen/Saugsonden mit metallischen Bohrgeräten auf den Schwermetallgehalt der Bodenlösung hat. Rückstände bzw. Abrieb des Bohrgestänges können eventuell auch zu Erhöhungen der Schwermetallgehalte im Bodenwasser führen.

Um mögliche Einflüsse der verwendeten Materialien (Gefäße, Filter usw.) auf die Probenlösung zu erfassen, ist es sinnvoll parallel eine Blindwertprobe bei der Probenpräparation zu verarbeiten. Zu überlegen ist weiterhin neben der Blindwertprobe auch eine Standardlösung mit bekannter Konzentration bei der Präparation mitlaufen zu lassen.

2.3. Temperatureffekte

Für Kalium und Silicium wurde nachgewiesen, dass Temperaturveränderungen auch einen Einfluss auf die Konzentration dieser Elemente im Porenwasser hat (Bufflap & Allen 1995). Für Phosphat scheint dies nicht zu gelten. Untersuchungen hinsichtlich der Auswirkungen von Temperaturveränderungen auf die Zusammensetzung von Spurenelementen im Porenwasser liegen bisher nicht vor. Da sie jedoch nicht gänzlich auszuschließen sind, sollten größere Temperaturdifferenzen vermieden werden.

Für die Lagerung von Probenlösungen ist wichtig, dass diese auf keinen Fall eingefroren werden dürfen, da gerade beim Übergang von der flüssigen zur festen Phase die meisten

Veränderungen stattfinden. Am besten ist die Lagerung bei + 4° C. Werden sie bei dieser Temperatur in relativ gasdichten Behältern (FEP) aufbewahrt, sind sie lange stabil.

2.4. (Partial-)Druck

Der Oberbegriff Druck wird in diesem Kapitel für sehr unterschiedliche Drücke verwendet. Die durch Druck verursachten Veränderungen der Bodenlösung können auf hohe Druckunterschiede (Überdruck oder Unterdruck), aber auch auf geänderte Partialdruckverhältnisse von Gasen zurückgeführt werden. Auch die Zentrifugalkraft ist eine Form von Druck und kann je nach Stärke die Bodenlösung beeinflussen.

Wird eine Bodenprobe aus tieferen Bereichen an die Oberfläche befördert, wird sie geänderten Partialdruckverhältnissen ausgesetzt. So enthält die Bodenluft i.d.R. einen um einige Zehnerpotenzen höheren CO₂-Gehalt gegenüber der Atmosphäre (Suarez 1986). Verursacht wird dies durch die lebende Fauna und Flora des Bodens (Wurzelatmung, Bodenfauna, mikrobieller Abbau von organischer Substanz). Inwiefern und ob Veränderungen in den Partialdruckverhältnissen sich auf die Konzentration von Spurenelementen in der Bodenlösung auswirken und vor allem wie schnell potentielle Veränderungen vonstatten gehen können, ist noch nicht hinreichend erforscht. Bekannt ist allerdings, dass durch den Kontakt des Bodenwassers aus der ungesättigten Zone mit der Atmosphäre es zu einem "Ausgasen" von CO₂ kommen kann. Mit diesem Ausgasen verschiebt sich das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht in der Bodenlösung, womit eine Erhöhung des pH-Wertes und eine Erhöhung des Potentials für Karbonat- und Oxidationsfällungen einhergeht. Änderungen von 0,28 - 0,44 pH-Einheiten wurden bereits gemessen (Suarez 1986 zit. in Litaor 1988). Suarez (1987) fand heraus, dass dieser Effekt mit einer "Multikammer-Saugsondenapparatur" minimiert werden kann.

Auch das Anlegen eines Unterdrucks führt zur Entgasung von CO₂ aus dem Bodenwasser und damit zu pH-Wert-Veränderungen (pH-Anstieg).

Ob das Entgasen von CO₂ bei der Förderung des Bodenwassers mittels Unterdruck auch im Rahmen des durchzuführenden Projektes zu einem nennenswerten Fehler der gemessenen Spurenelementkonzentrationen führen kann, ist nicht bekannt. Aufgrund des eher geringen Anteils an verfügbarer organischer Substanz in den Tiefenbereichen, die hier beprobt werden sollen, ist kaum mit hoher mikrobieller Aktivität und damit hohen, mikrobiell-induzierten, CO₂ Gehalten zu rechnen. Andererseits belegen Daten von Reardon et al. (1979 zit. in Appelo & Postma 1993 S.98), dass der CO₂ Partialdruck der Bodenluft in der ungesättigten Zone von gut durchlüfteten Böden durch die Aktivität von Organismen bzw. biologische Aktivität (Wurzelatmung, Bodenfauna, mikrobieller Abbau von organischer Substanz) bis in Tiefen von ca. 6 m beeinflusst wird (PCO₂ bis 0,8 Vol. %) und auch jenseits von 6 m noch ein Partialdruck von PCO₂ 0,4 Vol. % vorliegen kann. Hier spielen

Diffusionsprozesse eine Rolle. In gehemmt durchlüfteten Böden liegt der relative Partialdruck von CO₂ noch höher (zwischen 4 - 12 Vol. %) und der relative Anteil an Sauerstoff beträgt zwischen 0 - 5 Vol. % (Skript: Uni-Bayreuth Bodenphysik nach Flühler 1990 unveröff. Skript). Dagegen beträgt der CO₂-Gehalt der Luft 0,03 Vol. % (=PCO₂ bzw. relativer Partialdruck) und der Sauerstoffgehalt 20 Vol. %.

Ein anderer Einfluss des Druckes auf die Zusammensetzung der Bodenlösung wird wirksam, wenn das Bodenwasser mit Gasdruck oder mechanischen Druckmethoden extrahiert wird. Durch den (Über-)Druck, der auf die Bodenprobe wirkt, verändert sich der Partialdruck von CO₂ in der Bodenluft. Hierdurch steigt das Produkt von (H⁺)(HCO₃⁻) direkt mit dem CO₂-Partialdruck an. Wird der Anstieg des Produktes durch eine zunehmende H⁺-Konzentration verursacht, dann kann dies zur Desorption von (basischen) Kationen von den Austauscheroberflächen führen. Nimmt bevorzugt die Konzentration an HCO₃⁻ zu dann steigt die Alkalinität (Böttcher et al. 1997).

Der Druck, der bei verschiedenen Extraktionsmethoden auf die Bodenprobe ausgeübt wird, entscheidet auch darüber, welche Fraktionen des im Boden enthaltenen Wassers mit der jeweiligen Methode extrahiert werden. So haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass z.B. bei der Zentrifugation mit verschiedenen Geschwindigkeiten sich z.T. die Zusammensetzung des extrahierten Wassers ändert (Adams et al. 1980a, Ankley et al. 1994). Dieser Effekt wird dadurch erklärt, dass u.a. die Zusammensetzung des Wassers in den Feinporen sich von der in den Mittel- bzw. Grobporen unterscheiden kann.

Bodenwasser wird im Boden je nach Durchmesser der Poren mit unterschiedlichen Wasserspannungen gehalten. In weiten Grobporen mit einem Porendurchmesser über 50 µm beträgt die Wasserspannung gemäß Scheffer und Schachtschabel et al. (2002) z.B. 1 - 60 hPa (entspricht 1 - 60 cm Wassersäule; s. folgende Tabelle).

Tabelle aus Scheffer und Schachtschabel (2002):

Porengrößenbereiche	Porendurchmesser (µm)	Wassersäule (cm) bzw. Wasserspannung (hPa)	pF-Wert (log cm WS)
Grobporen, weite	> 50	1 - 60	0 - 1,8
Grobporen, enge	50 - 10	60 - 300	1,8 - 2,5
Mittelporen	10 - 0,2	300 - 15.000	2,5 - 4,2
Feinporen	< 0,2	> 15.000	> 4,2

Ein pF-Wert von pF 4,2 entspricht dabei in etwa der Entwässerungsgrenze beim permanenten Welkepunkt. Die Werte für Feldkapazität liegen zwischen pF 1,8 - 2,5.

Gillman (1976) gibt für die Fraktion des "verfügbaren" Bodenwassers eine Spanne von 100 - 15.000 hPa an und empfiehlt daher einen auf die Probe ausgeübten Druck, in Form der Zentrifugalkraft, von maximal 5.000 hPa (5 bar). Bei einem Druck von 5.000 hPa würde gemäß obiger Tabelle bereits ein Großteil des in Mittelporen (0,2 - 10 µm Durchmesser) enthaltenen Wassers herausgepresst werden.

Aus ähnlichen Erwägungen empfiehlt Litaor (1988) für die Beprobung des Sickerwassers (i.e.S.) mittels Saugsonde einen Unterdruck von maximal 100 hPa (0,01 MPa). Ob allerdings ein definierter Unterdruck an die Saugsonden darüber entscheidet, welchen Porenklassen Wasser entzogen wird, ist noch nicht abschließend geklärt. Grossmann & Udluft (1991) halten dagegen, dass der an die Saugkerze angelegte Unterdruck auf alle Poren einwirkt und daher eine Wasserbewegung in allen Poren stattfindet, wobei die Fließgeschwindigkeit jedoch von dem Durchmesser der Pore abhängt. Es gibt aus ihrer Sicht daher keinen Grund zu der Annahme, dass Saugkerzen, abhängig vom Saugdruck, nur aus bestimmten Porengrößen Wasser extrahieren.

Ein weiterer Effekt des Saugdruckes ist bereits im **Kapitel 2.1** angesprochen worden. Bei einem geringen Unterdruck von 100 - 400 hPa in der Probennahmeapparatur beträgt der Sauerstoffpartialdruck zwischen $10^{-3,03}$ bis $10^{-3,2}$ MPa (Litaor 1988). Bei diesen Partialdrücken läuft z.B. die Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} in verdünnten Bodenlösungen innerhalb von Sekunden ab. Litaor (1988) empfiehlt daher, vor dem Anlegen eines Unterdrucks an ein Probennahmesystem, dieses vorab mit einem inerten Gas zu spülen.

Die *ex situ*-Methoden betreffend werden in der Literatur (Über-)Drücke zum Herauspressen des Porenwassers aus Bodenproben von 7.000 - 1.000.000 hPa angegeben (Bufflap & Allen 1995, Böttcher et al. 1997). Dabei haben verschiedene Untersuchungen gezeigt, dass der Druck auch Einfluss auf die Zusammensetzung der Bodenlösung haben kann. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind allerdings sehr unterschiedlich. Iyer (1990) fand heraus, dass bei Drücken über 193.000 hPa die Kationenkonzentration in der Bodenlösung sinkt. Böttcher et al. (1997) zeigen dagegen auf, dass die Elementkonzentrationen in der Bodenlösung von Ca, Mg, Si und Cd bei ansteigendem Druck von 55.000 auf 1.100.000 hPa (55 auf 1.100 kg/cm²) ansteigen. Steigende Konzentrationen bestimmter Elemente bei ansteigendem Druck wurde auch von Pohlmann (1992) ermittelt.

Ob dies nun hauptsächlich mit dem zunehmendem Anteil an Wasser aus Feinporen bzw. Aggregaten zusammenhängt, oder mehr mit dem zunehmenden Partialdruck von CO₂ beim Zusammenpressen des Luftraumes und der damit verbundenen Änderungen der Alkalinität bzw. Auswirkung auf die Austauschereigenschaften, ist noch ungeklärt.

2.5. Verarbeitung der Bodenproben

Als Vorbereitung der Bodenprobe zur Extraktion des Porenwassers ist bei einigen *ex situ*-Methoden eine Siebung durch ein 2 mm Sieb notwendig. Dieser zusätzliche Arbeitsschritt erhöht das Risiko einer Veränderung der Bodenlösung. Weiterhin haben Untersuchungen gezeigt (Giesler & Lundström 1993), dass eine Störung des Bodengefüges bereits zu Veränderungen in der Konzentration von bestimmten Elementen in der Bodenlösung führen kann. Sie empfehlen daher die Verwendung von "ungestörten" Bodenproben, was sich bei den meisten *ex situ*-Methoden nicht verwirklichen lässt.

2.6. Filtration

Die Grenze zwischen fester und löslicher Phase einer Flüssigkeit wurde per Definition auf 0,45 µm festgelegt. Alle Substanzen, die einen 0,45 µm Filter passieren, werden als "in der Flüssigkeit gelöste Stoffe" angesehen, wobei die Definition aus rein arbeitstechnischen Erwägungen resultiert und keine absolute Größe darstellt (Bufflap & Allen 1995).

Um der Definition von gelöster Phase gerecht zu werden, ist somit ein 0,45 µm Filtrationsschritt notwendig. Die Filtration hat noch weitere Vorteile, denn nicht gefilterte Proben können durch eventuell darin gelöste Teilchen erstens Interferenzen während der Analyse verursachen, zweitens können an diesen Teilchen Spurenelemente adsorbieren und drittens können die Partikel Spurenelemente an die Lösung abgeben. Ein Filtrationsschritt während der Probenaufbereitung ist daher zu empfehlen, auch wenn dieser Schritt wiederum bedeutet, dass durch die verwendeten Materialien potentiell eine zusätzliche Fehlerquelle geschaffen wird.

Elkhatib et al. (1987) haben 7 verschiedene Filtertypen der Firmen Whatman, Millipore, Gelman und Nucleopore hinsichtlich ihrer Anionengehalte untersucht. Nur zwei Filter der Marke Nucleopore wiesen keine erhöhten Anionengehalte auf. Untersuchungen von Cagnan et al. (1985) lassen vermuten, dass Filter von Amicon zu erhöhten Cu- und Cd-Gehalten in den Lösungen führen können, während wiederum Nucleopore-Filter keine Verunreinigung verursachten. Diese Untersuchungen zeigen einmal mehr auf, dass nach der Probennahme der potentielle Fehler durch die weitere Aufbereitung der Proben mit einer Blindwertprobe bestimmt werden muss.

3. Ex situ-Methoden / Bodenextraktionen

3.1. Extraktion durch Über- oder Unterdruck

Die Extraktion des Porenwassers aus einer Bodenprobe kann durch Pressen mittels Anlegen eines Überdruckes (mechanischen Druck, Gasdruck) oder durch Saugen mittels Anlegen eines Unterdruckes durchgeführt werden.

In der Literatur häufig beschrieben wird das Herauspressen durch mechanischen Druck auf die Bodenprobe. Die dabei angelegten Drücke reichen von 7.000 bis 345.000 hPa (100 bis 5000 psi) (Bufflap & Allen 1995), es wurden aber auch schon Drücke bis 1 Mio hPa angewandt (Böttcher et al. 1997). Insgesamt sind die in der Literatur angegebenen Drücke, die zum Herauspressen des Bodenwassers angeführt werden, als sehr hoch einzustufen. Dabei wird der Einfluss des auf den Boden wirkenden Druckes auf die Bodenlösung kontrovers diskutiert (s. **Kapitel 2.4**).

Im Folgenden werden nur exemplarisch einige Bodenpressen kurz beschrieben:

Böttcher et al. (1997) haben eine Bodenpresse entwickelt, bei der der Druck hydraulisch geregelt wird. Die Presse ist aus Aluminium, innen ausgekleidet mit Kunststoff (PTFE, PA), und eignet sich sowohl für hohen Druck (max. $1.100 \text{ kg/cm}^2 = 108 \text{ MPa} = 1.080.000 \text{ hPa}$) als auch, aufgrund der verwendeten Materialien, für die Spurenelementanalytik.

Andere Pressen arbeiten mit Gasdruck, wobei zur Vermeidung von Oxidationsprozessen inerte Gase wie Stickstoff oder Argon verwendet werden. Kohlendioxid eignet sich nicht, da es sich im Wasser lösen kann und dadurch zu einer pH-Wert-Absenkung führen würde. Gearbeitet wurde mit Gasdrücken bis 13.800 hPa (200 psi). Höhere Gasdrücke werden nicht empfohlen, da mögliche "channeling effects" geschaffen würden (Bufflap & Allen 1995).

Eine von Reeburgh (1967) konstruierte Bodenpresse wurde häufig für wissenschaftliche Arbeiten angewandt. Die Presse ist aus einem metallfreien Material (Nylon, Delrin) gebaut und arbeitet auch mit Gasdruck. Nachbauten dieser Presse wurden auch ganz aus Teflon gebaut. Der Druck wird aber auf eine Gummimembran gegeben, so dass es zu keinem Kontakt des Gases mit dem Boden und damit zu einem "channeling effect" kommen kann. Ein weiterer Vorteil dieser Variante, vor allem für die Analysen von Spurenelementen, liegt darin, dass in der von Reeburgh (1967) konstruierten Presse der Boden bzw. das Bodenwasser nicht in Kontakt mit Metallteilen kommt. Nicht getestet sind allerdings mögliche Adsorptionseffekte an die verwendeten Materialien wie z.B. die Gummimembran.

Eine Variante der *ex situ*-Extraktionsmethoden mittels Druck ist die Entnahme der Bodenprobe in einer Art und Weise, welche es erlaubt den entnommenen Bodenkern direkt, samt Probennehmer (Rohr), in eine Presse einzubauen und somit die Verunreinigung der Probe durch umfangreichere Handhabung zu vermeiden (Bufflap & Allen 1995).

Ein Vorteil dieser mit Druck arbeitenden Methoden ist, dass das Porenwasser direkt durch eine 0,45 µm Membran gedrückt werden kann und somit kein zusätzlicher Filtrations-schritt notwendig ist. Ein Nachteil ist das relativ umfangreiche bzw. zeitaufwendige Handling der Bodenprobe, dass durch mögliche Oxidations- und Temperatureffekte zu Fehlern führen kann. Zur Minimierung von Oxidationsprozessen sollte auf jeden Fall die Handhabung der Proben unter inerter Atmosphäre erfolgen (s. **Kapitel 2.1**).

Im Vergleich der Methoden zur Gewinnung von Bodenlösungen mittels Saugkerzen (Keramik P80), (mechanischen) Druckmethode, Zentrifugation (nach Gillman 1976), Bodensättigungsextrakt und Wasserextrakt (2:1) waren die Ergebnisse der Druckmethode (2 Wochen bei 60.000 hPa) zum Teil vergleichbar mit der Saugkerzenmethode (Ludwig et al. 1999). Auf jeden Fall waren die mit der Druckmethode erzielten Daten besser als die Ergebnisse der Zentrifugation im Vergleich zu der Saugkerzenmethode.

Schults et al. (1992) kommen beim Vergleich von 5 Methoden (Zentrifugation vs Basal Cup vs Vakuumfiltration vs Druck mit Reeburgh Presse aus Teflon vs Dialyse) zu einem ganz anderen Ergebnis. Die Druckmethode (25-30 min bei ca. 2.750 hPa) erbrachte im Vergleich aller Methoden die schlechtesten Ergebnisse. Anzumerken ist allerdings, dass der getestete Boden relativ hohe Gehalte an Cd, Cr, Cu und Pb aufwies.

Insgesamt wird mit den Bodenpressen relativ wenig Porenlösung gewonnen. Auch wird die Methode nur für sandige oder schluffige Böden empfohlen.

3.2. Zentrifugieren

Bei der Zentrifugation wird das Porenwasser aus der Bodenprobe durch mechanische Krafteinwirkung ausgetrieben. Diese Methode hat ebenfalls den Vorteil, dass kein Wasser zugegeben werden muss. Die mit dieser Methode erfasste Wasserfraktion entspricht dem Wasser aus Grob- und Mittelporen. Bei hohen Drehzahlen werden zusätzlich die Mikroporen des Aggregatinneren entwässert. Scheffer und Schachtschabel (2002) führen an, dass bei hohem "g" eventuell auch Wasser der "diffusen Schicht" am Austauscher extrahiert wird, welches zu einer Konzentrationserhöhung der Kationen in der Bodenlösung führen kann. Sofern die Umdrehungszahlen nicht zu hoch gehalten werden, ist der Anteil der aus der elektrischen Doppelschicht freigesetzten Ionen vernachlässigbar.

Sofern die Proben organische Substanz enthalten, ist mit einer Veränderung der Probe durch die Freisetzung von Stoffen bei der Zerstörung von lebenden Geweben und Zellen (z.B. Feinwurzeln, Mikroorganismen, Bodentiere) und Humus zu rechnen.

Verschiedene Untersuchungen haben gezeigt, dass die Dauer der Zentrifugation als auch die auf die Probe einwirkende Zentrifugalkraft signifikanten Einfluss auf die Zusammensetzung des gewonnenen Porenwassers haben (Walworth 1992). Obwohl die Untersu-

chungen von Gillman (1976) diese Aussage nicht bestätigen, empfiehlt er, einen auf die Probe wirkenden Druck von 5.000 hPa (5 bar) nicht zu überschreiten.

Zentrifugieren von Bodenproben ist eine relativ schnelle Methode um Bodenwasser zu extrahieren, wobei der aufwendigste Arbeitsschritt darin besteht, die Zentrifugenröhrchen zu füllen und auszutarieren.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass bei der Zentrifugation meist der Rückstand für Analysen an der Festsubstanz weiter zur Verfügung steht. Außerdem kann in Zentrifugen mit Kühlsystem die *in situ*-Temperatur eingestellt werden, wodurch potentielle Artefakte durch Temperaturveränderungen vermieden würden. Um Artefakte durch Oxidationsprozesse zu vermeiden, sollte die Handhabung der Bodenprobe möglichst unter inerter Atmosphäre erfolgen. Dies lässt sich z.B. beim Füllen und Wiegen der Zentrifugenröhrchen meistens nicht realisieren.

Schults et al. (1992) kommen beim Vergleich von 5 Methoden (Zentrifugation, Basal Cup, Vakuumfiltration, Druck mit Reeburgh Presse aus Teflon, Dialyse) zu dem Ergebnis, dass die normale Zentrifugation (20 min bei 1.080 g in Teflon-Röhrchen) den anderen Methoden überlegen ist. Anzumerken ist allerdings, dass der getestete Boden relativ hohe Gehalte an Cd, Cr, Cu und Pb aufwies.

Nach der Zentrifugation muss der Überstand (trifft nur für sehr feuchte Bodenproben zu), aufgrund der häufig enthaltenen sehr leichten organischen Bestandteile i.d.R. filtriert werden. Dieser zusätzliche Filtrationsschritt stellt eine potentielle Fehlerquelle dar. Es gibt zwei Varianten, durch die der zusätzliche Filtrationsschritt vermieden wird, die Basal-Cup-Methode (Filter bereits integriert), auch Zentrifugation mittels Drainage genannt (Gillman 1976) und die Zentrifugation mit einer schweren, inerten Lösung.

3.2.1. Basal-Cup-Methode / Zentrifugation mittels Drainage

Bei der "Basal-Cup-Methode" wird ein modifiziertes Zentrifugenröhrchen eingesetzt, bei dem der untere Teil durch einen zusätzlichen Zwischenboden mit Filter abgetrennt ist, so dass bei der Zentrifugation das Porenwasser durch den Filter in den unteren Teil des Röhrchens gepresst und dort gesammelt wird. Dieser Teil des Röhrchens lässt sich gesondert abnehmen und die darin gesammelte Probe weiter verarbeiten (z.B. Adams et al. 1980 b: 2 h bei 1070 g; Elkhatib et al. 1987: 20 min bei $4,8 \times 10^5 \text{ m s}^{-2}$; Ludwig et al. 1999: 20 min bei 1950 g).

Für die Spurenelementanalytik ist diese Methode nur geeignet, wenn die Zentrifugenröhrchen aus metallfreiem Material bestehen. Dies ist z.B. weder bei der von Gillman (1976) noch bei der von Elkhatib et al. (1987) beschriebenen Variante der Fall.

Im Vergleich der Methoden zur Gewinnung von Bodenlösungen mittels Saugkerzen, Druckmethode, Zentrifugation (nach Gillman 1976), Bodensättigungsextrakt und Wasserextrakt waren die Ergebnisse der Zentrifugation stark abweichend zu denen der anderen Methoden (Ludwig et al. 1999). Als Erklärung für die Unterschiede wurde angeführt, dass die Bodenlösung vermutlich durch Lyse lebender organischer Substanz während der Zentrifugation verändert wurde. Niedrigere Al- und Mn-Gehalte werden auf eine Kontraktion der Doppelschicht durch einen hohen Anstieg der Salzkonzentration zurückgeführt. Insgesamt wurde der Schluss gezogen, dass sich die Zentrifugation weniger gut für die Betrachtung von Gleichgewichtsbodenlösungen eignet.

3.2.2. Zentrifugation mit inerter Lösung

Bei dieser Variante der Zentrifugation wird das Porenwasser durch eine dichte inerte Flüssigkeit, wie z.B. Fluorocarbon FC-78, Kohlenstoff-Tetrachlorid CCl_4 , Trichlortrifluorethan, verdrängt (Menzies & Bell 1988, Mubarak & Olsen 1976, Adams et al. 1980 b). Die Flüssigkeit wird auf die Bodenprobe gegeben und verdrängt aufgrund ihrer Dichte während der Zentrifugation das "leichtere" Porenwasser nach oben.

Die Methode wurde mit Fluorocarbon FC-78 für die Analyse von Spurenelementen getestet und es konnte bei Extraktionsversuchen kein signifikanter Verlust von Spurenelementen in die verwendete Flüssigkeit festgestellt werden (Bufflap & Allen 1995). Gemäß dem Versuchsaufbau von Adams et al. (1980 b: 1 h bei 22.000 g) mit CCl_4 war die Methode nicht für gröbere Bodenproben geeignet, zeigte aber im Vergleich mit der Basal-Cup-Methode keine Unterschiede bei den analysierten Stoffen (Ca, Mg, K, NH_4 , Al, SO_4 , PO_4). Aussagen über die Auswirkung auf Spurenelementgehalte im Extrakt können nicht gemacht werden. Gemäß Mubarak & Olsen (1976) wird nach 2 Stunden Zentrifugation von einem Ton- u. einem feinsandigen Lehmboden bei einem Wassergehalt von 25% noch die Hälfte des Porenwassers gewonnen.

Ein Vorteil dieser Methode ist, dass der Überstand frei von Partikeln ist und somit der zusätzliche Filtrationsschritt entfällt.

Ein Nachteil dieser Methode ist, dass die eingesetzte Flüssigkeit z.T. sehr teuer sein kann. Menzies & Bell (1988) geben für die Zentrifugation mit Trichlortrifluorethan pro Probe Kosten von 1,30 Dollar an. Hinzu kommen die Kosten der Entsorgung. Auch stellt sich die Frage, ob die Verwendung von umweltrelevanten Chemikalien nicht besser vermieden werden sollte, da sich andere verträglichere Methoden ebenfalls anbieten. Ein weiterer Nachteil ist, dass der Boden nach der Zentrifugation nicht für weitere Analysen verwendet werden kann.

3.3. Extraktion durch Zugabe von Flüssigkeiten

Bei den Extraktionsverfahren wird aus den im Feld gewonnenen Bodenproben die Bodenlösung mit Wasser bzw. einer Salzlösung extrahiert oder im Säulenversuch durch Zugabe einer nicht mischbaren Flüssigkeit verdrängt.

Mit diesen Extraktionsmethoden wird das Bodenwasser aus dem gesamten Porenraum, einschließlich der Feinporen, erfasst.

Allen Methoden gemeinsam ist die starke Verdünnung der Bodenlösung durch die Wasserzugabe. Dadurch wird die Ionenstärke der Lösung stark herabgesetzt, und es kommt über Austauschprozesse zu Veränderungen der Kationenzusammensetzung im Vergleich zur *in situ* gewonnenen Bodenlösung (Iyer 1990, Jones & Edwards 1993). Hintergrund dieser veränderten Kationenzusammensetzung ist sehr wahrscheinlich, dass sich bei Verdünnung die diffuse Ionenschicht am Austauscher ausdehnt (Scheffer und Schachtschabel, 2002) und anteilig durch die Extraktion mit in die Analyse geht. Iyer (1990) konnte nachweisen, dass die Kationenkonzentration der Bodenlösungen bei unterschiedlichen Verdünnungen verschieden ist.

Ebenso sind auch stoffliche Veränderungen durch mikrobielle Umsetzungen zu beobachten, die unter Laborbedingungen beschleunigt ablaufen.

3.3.1. Bodensättigungsextrakt / Gleichgewichtsbodenlösung

Mit Inkrafttreten der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) am 12. Juli 1999 kommt dieser Methode eine besondere Bedeutung zu, da sie für die Abschätzung von Schadstoffeinträgen aus Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen in das Grundwasser gemäß BBodSchV Ergebnisse liefern soll, die der tatsächlichen Konzentration von anorganischen Schadstoffen im Sickerwasser "ansatzweise gleichgesetzt" werden können.

Die Herstellung des Bodensättigungsextraktes (BSE) ist ausführlich in der BBodSchV beschrieben. Sie wird durch Zugabe von bidestilliertem Wasser in zwei Schritten mit jeweils 24 h Standzeiten aus luftgetrocknetem Boden hergestellt. Die Extraktion erfolgt im Anschluss durch Zentrifugation bei 2.000 g (30 min).

Untersuchungen von Bielert (1999) und Ludwig et al. (1999) bestätigen die Annahme, dass der Bodensättigungsextrakt annähernd der Zusammensetzung des Sickerwassers entspricht. Bei einem Vergleich von Sickerwässern aus Lysimetern bzw. Saugkerzen und dem entsprechenden BSE gab es relativ gute Korrelationen für Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Sn und Zn. Die Konzentrationen dieser Elemente liegen in beiden Bodenlösungen zumindest in der gleichen Größenordnung. Dies trifft für die Elemente As, Cd und Cr allerdings nicht zu.

Die Vergleichbarkeit zwischen einem Bodensättigungsextrakt und einer *in situ*-Methode dürfte umso schlechter ausfallen, je höher der Anteil an reduzierten Verbindungen im Porenwasser ist.

3.3.2. Wasserextraktion

Durch Zugabe von Wasser zu einer feldfrischen oder getrockneten Probe wird ein Wasserextrakt gewonnen. Das Wasser:Boden-Verhältnis kann dabei fest vorgegeben werden (z.B. 2:1). Ein Vergleich dieser 2:1-Extraktion mit dem Bodensättigungsextrakt als auch der Saugkerzenmethode ergab keine Übereinstimmung, so dass diese Methode zur Betrachtung von Gleichgewichtsbodenlösungen weniger gut geeignet scheint (Ludwig et al. 1999).

Am bekanntesten ist die so genannte S4-Extraktion (DIN 38 414-4: 10/84; BBodSchV, 1999) bei der 100 g Boden mit 1 L Wasser versetzt, 24 h geschüttelt und anschließend filtriert werden.

Diese Methode wurde in einer Arbeit von Bielert (1999) an Bodenproben aus Lysimeteranlagen angewandt und die Ergebnisse mit den Sickerwasseranalysen der Anlagen verglichen. Die Untersuchungen ergaben keine eindeutigen Korrelationen in den Spurenelementgehalten der Bodenlösungen.

3.3.3. Salzextraktion

Bei der Salzextraktion werden die Bodenproben mit Salzlösung extrahiert und die abfiltrierte Lösung auf Inhaltstoffe analysiert. Zur Bestimmung von NH_4 und NO_3 wird mit KCl-Lösung (z.B. Nmin-Methode), bei der Untersuchung auf Schwermetalle mit einer NH_4NO_3 -Lösung extrahiert (DIN 19 730: 06/97; BBodSchV, 1999).

Djurhuus & Jacobsen (1995) haben die KCl-Extraktion mit der Extraktion des Porenwassers durch Saugkerzen verglichen und fanden für einen groben Sandboden keine signifikanten Unterschiede in den Ergebnissen. Etwas anders war es bei einem sandigen Lehmboden, wobei aber auch hier nur leichte Unterschiede festgestellt wurden. Insgesamt kommen sie zu dem Schluss, dass beide Methoden geeignet sind, um den Anteil des durch die Wurzelzone perkolierenden Nitrats zu erfassen. Für Fragestellungen um das Ausmaß von Auswaschungsprozessen ist jedoch die Saugkerzenmethode vorzuziehen. Begründet wird dies damit, dass bei der Extraktion der Bodenprobe mit KCl auch das Nitrat in der immobilen Wasserphase (in Aggregaten) mit erfasst wird.

Die Extraktion mit KCl wurde in einer Arbeit von Bielert (1999) an Bodenproben aus Lysimeteranlagen angewandt und die Ergebnisse mit den Sickerwasseranalysen der Anlagen

verglichen. Die Untersuchungen ergaben keine eindeutigen Korrelationen in den Spurenelementgehalten der Bodenlösungen.

Die Extraktion mit Ammoniumnitrat (DIN 19730) ermöglicht im natürlichen pH-Bereich die Abschätzung der mobilen Spurenelementgehalte. Bielert (1999) zeigte auch hier, dass sich keine eindeutigen Korrelationen zwischen Eluatkonzentrationen und Konzentrationen des Sickerwassers der Lysimeter feststellen lässt.

3.3.4. Verdrängung durch andere Flüssigkeit

Bei dieser Methode wird das Porenwasser durch Zugabe einer anderen, nicht mischbaren, Flüssigkeit verdrängt. Diese Methode ist laut Iyer (1990) nur für sandige oder schluffige Böden geeignet. Dies trifft für die in Adams et al. (1980 b) beschriebene Variante nicht zu. In einer gepackten Säule wurde das Porenwasser durch Aufbringen von gesättigter CaSO_4 -Lösung mit 4%iger KCNS als "Marker" nach unten verdrängt und aufgefangen. Sobald CNS^- durchschlug, wurde die Extraktion abgebrochen. Die Methode eignet sich gemäß Adams et al. (1980 b) nur für Böden mit geringem Sandanteil, da bei den groben Böden die CaSO_4 -Lösung zu schnell durchschlägt. Insgesamt dauert der Verdrängungsprozess 3 - 8 Stunden. Nachteil der Methode ist, dass die Säulen sehr dicht gepackt werden müssen und dieser Arbeitsschritt als sehr zeitintensiv eingestuft werden muss.

4. In situ-Methoden

4.1. Unterdrucklysimeter / Saugfiltration / Unterdruckfiltration

Bei diesen *in situ*-Verfahren wird das Porenwasser im Gelände gewonnen. Die Probenahmeeinrichtung ist in der Regel permanent installiert, so dass eine wiederholte Probenahme (kontinuierlich oder in Intervallen) möglich ist. Reines Gravitationswasser kann ohne Hilfsmittel aufgefangen werden. Gebundenes Wasser muss mit Hilfe von Unterdruck oder Kapillarkräften dem Boden entzogen werden.

Der Hauptnachteil von Unterdrucklysimetern (Saugkerzen) als Probensammler ist der relativ hohe Materialaufwand und der zeit- und kostenintensive Aufbau und Betreuung von Messstellen. Ihr Einsatz ist beschränkt auf Tiefen, die mit dem Anlegen von Unterdruck noch zu überbrücken sind (max. 9 m u. GOK). Außerdem wird beim Einbau der Saugkerzen der Boden gestört und vor der ersten Probennahme sollte daher nach Möglichkeit eine gewisse Zeit verstreichen um die Bodenlösung wieder in ein Gleichgewicht gelangen zu lassen. Hierfür werden Zeiten bis zu einem Jahr angegeben (Litaor 1988).

4.1.1. Saugkerzenlysimeter

Saugkerzenlysimeter oder Saugsonden sammeln Bodenlösung in einem Hohlkörper, der mit einer permeablen Membran umgeben ist. Die Saugkerzen werden dauerhaft in den Boden eingebracht. Zur Probengewinnung wird an die Saugkerze ein spezifischer Unterdruck angelegt. Dadurch dringt Bodenlösung aus der Umgebung der Saugkerze durch die permeable Membran in den Hohlkörper ein. Die Poren der Membran sind so eng ($\ll 10 \mu\text{m}$), dass sie bei niedrigem Druck- oder Wasserpotentialen ständig mit Flüssigkeit gefüllt sind. Dadurch ist eine Luftembolie ausgeschlossen. Die Porenkontinuität vom Substrat bis in das Innere des Hohlkörpers ist die Voraussetzung für die Probengewinnung.

Um ein Vakuum an eine Saugkerze anlegen zu können, muss der Luftdurchtrittspunkt des porösen Teils ausreichend hoch sein. Das bedeutet, dass das Material muss hydrophil sein, wodurch es eine geladene Oberfläche besitzt. Hierdurch haben Saugkerzen eine bestimmte Kationenaustauschkapazität für Ionen, die die Zusammensetzung der Bodenlösung beeinflussen könnten (Grossmann et al. 1990). Da bei den meisten Materialien negativ geladene Austauschplätze dominieren, ist die Sorption oder der Austausch von Kationen das größere Problem vor der Beeinflussung der Anionen.

Ob mit dem angelegten Unterdruck gesteuert werden kann, welche Bodenporen durch den Saugdruck entwässert und damit beprobt werden, wird noch kontrovers diskutiert (**Kapitel 2.4**).

Grundsätzlich werden Ein- und Mehrkammer-Saugsonden unterschieden. Die Mehrkammersonden sollen laut Suarez (1986) einerseits für größere Tiefen als 10 m geeignet sein,

als auch zu nur geringer CO₂-Entgasung der Proben führen, wodurch der pH-Wert kaum verändert wird und damit der Fehler durch potentielle pH-abhängige Reaktionen relativ klein bleibt. Saugkerzen sind für den Einsatz in längerfristig betriebenen Felduntersuchungen empfehlenswert.

Laut den Untersuchungen von Jackson et al. (1976) sowie Morrison & Lowery (1990) liegt der Radius, aus dem eine Saugkerze Wasser zieht, in der Größenordnung von Zentimetern. Die im Test verwendeten Konditionen: Sand mit hohem Wassergehalt, hoher konstanter Saugdruck (700 hPa) waren optimal für die Wasserentnahme, daraus lässt sich ableiten, dass im Feldversuch der Radius noch kleiner sein wird. Der mit 700 hPa angelegte Saugdruck belief sich in 10 cm Entfernung noch auf 600 hPa und in 40 cm Entfernung auf weniger als 100 hPa. Litaor (1988) spricht aus diesem Grund bei der Saugkerzenmethode von einer "Punktbeprobung". Daraus wird auch deutlich, dass Porenwasser aus Feinporen eigentlich nur aus der direkten Umgebung der Saugkerze mit in die Probe eingeht, während aus dem weiteren Umfeld das Wasser aus den Grobporen beprobt wird. Auch Poss et al. (1995) geben an, dass mit dem Anlegen eines leichten Unterdrucks präferentiell die Grobporen beprobt werden.

Dies zeigt u.a. auch auf, dass Saugkerzen sich nur bedingt als Frühwarnsystem für die Ausbreitung von Schadstoffen eignen. Insbesondere besteht die Gefahr, dass der schnelle Transport entlang von präferentiellen Fließwegen mit Saugkerzen nicht erfasst wird.

Im Folgenden werden die Eigenschaften einiger in der Praxis üblicher Saugkerzen tabellarisch aufgeführt.

Tabelle: Eigenschaften von verschiedenen Saugkerzen

Kerzenmaterial	Al ₂ O ₃ ¹	Keramik ¹	Nylon/PE ¹	Acryl/Nylon + PE ²	Nylon/PE ³
Totvolumen [ml]	2,9	0,1	3,4		
Durchlässigkeit [ml MPa ⁻¹ s ⁻¹]	6,7	4,2	290		
KAK bei pH 8 [meq pro Kerze]	0,30	0,40	0,06		
Luftdurchtrittspunkt [hPa] ("bubble point")	6.000	4.000	2.100		600 - 700 (1.000)
max. Porendurchmesser [µm]	0,50	1,00	0,45	0,45	0,45
Mindestdurchfluss [ml]			20 - 300	20 - 40 ^a	
hydrophil			gering		
Unterdruck im Experiment [hPa]				250	

1 Grossmann et al. 1990

2 Acryl/Nylon-Membran auf PE-Körper (VERSAPOR der Fa. Gelman Sciences, Dreieich); Koch 1993 (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn)

3 Nylon/Polyester-Membran auf Polyethylen-Körper (Spezial-Kunststoff-Sinter-Kerze der Fa. UGT, Müncheberg)

a außer für Pb in einer pH 6-Testlösung

Koch (1993) hat in seiner Arbeit verschiedene Saugkerzenmaterialien hinsichtlich ihrer Eigenschaften in Bezug auf die Spurenelementanalytik miteinander verglichen. Folgende Saugkerzen wurden untersucht:

- eine handelsübliche, keramische P80 Saugkerze
- eine handelsübliche Saugkerze aus porösem/gesintertem Borosilikatglas (ROBU)
- eine Saugkerze aus einem Teflon/Glas-Gemisch (PRENART)
- eine Saugkerze aus porösem Polyethylen als Stürzkern, überzogen bzw. verklebt mit einem Membranfilter aus Acryl-Nylon (VERSAPOR)

Um hohe Wiederfindungsraten zu gewährleisten, gibt Koch (1993) als Mindestdurchflussmenge einer pH 4 Testlösung für eine Nylon/Acryl-PE-Saugkerze 20 - 40 ml an (Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn). Diese Mengen reichen für die Analyse einer pH 6 Schwermetall-Testlösung, mit einer Ausnahme, ebenfalls aus. Pb-Ionen werden allerdings bei pH 6 deutlich sorbiert, so dass auch ein Durchfluss von 2,5 l noch nicht ausreichte um 85% des in der Testlösung gelösten Pbs im gewonnenen Wasser wiederzufinden. Grossmann (1988) hat ebenfalls verschiedene Saugkerzentypen untersucht und z.B. Mindestdurchflussmengen vor einer Probennahme von Bodenwasser für eine Spurenelementanalyse ermittelt. Die Durchflussraten bis zum Einstellen eines Sorptionsgleichgewichtes lagen für die Nylon/PE-Saugkerze zwischen 20 - 300 ml für die Elemente Al, Cd, Cu, Hg, Ni, Pb und Zn, für Fe allerdings über 2,7 l. Eine weitere Untersuchung von Grossmann et al. (1990) ergab, dass bei pH 8 i.d.R. 300 ml Durchfluss ausreichend sind, um nahezu 100 % der Schwermetalle in der Testlösung wiederzufinden. Ausnahmen bildeten die Elemente Kupfer (88 %) und Blei (52 %).

Auch wenn die Mindestdurchflussmengen z.T. sehr gering erscheinen, muss beachtet werden, dass eine hohe Probennahmegeschwindigkeit/Flussrate in Feldversuchen z.B. mit 30 ml h^{-1} angegeben wird (Grossmann et al. 1990). Da die Förderrate ebenfalls Auswirkungen auf die Zusammensetzung des Porenwassers haben kann (Koch 1993), wird für vergleichende Messungen empfohlen, diese konstant zu halten.

Grossmann & Udluft (1991) weisen darauf hin, dass die Saugkerzen vor dem Einsatz nicht nur mit verdünnter Säure gereinigt (Grossmann et al. 1990), sondern auch konditioniert werden müssen. Die Konditionierungsphase soll gewährleisten, dass sich zwischen der Oberfläche der Saugkerze und dem umgebenden Medium ein Gleichgewicht einstellt. Bei einem Versuchsansatz erzielten sie nach Vorkonditionierung einer Nylon/PE-Saugsonde sehr gute Wiederfindungsraten. Litaor (1988) empfiehlt für Feldversuche eine Konditionierungsphase von bis zu einem Jahr. Eine Konditionierung empfehlen Gross-

mann et al. (1990) auch für Laborversuche bei denen das Sorptionsverhalten von Materialien überprüft werden soll.

Wenn eine Lösung in Bezug auf eine mineralische Phase übersättigt ist, kann die Bildung einer kolloidalen Phase erwartet werden. Liegen die Elemente in kolloidaler Form vor, dann werden sie je nach Porendurchmesser der eingesetzten Saugsonde eventuell bei der Probennahme "herausgefiltert" und somit die Elementkonzentration der Probenlösung unterschätzt. Untersuchungen von Grossmann et al. (1990) ergaben bei Konzentrationen von 25 µg/l (pH 8) für die Elementen Cd, Co, Mn, Be, Cu, Pb, Ni und Zn keine Kolloidbildung und somit keinen Filtereffekt. Allerdings zeigte der gleiche Versuchsansatz, dass 9 - 30% der Elemente Beryllium, Kupfer, Blei, Nickel und Zink an dem konditionierten Saugkerzenmaterial sorbiert wurden. Leider werden in dem Artikel nur die Mittelwerte aller drei getesteten Saugkerzen aufgeführt, so dass nicht ersichtlich ist, ob materialabhängig Unterschiede im Sorptionsverhalten bestehen.

Bedeutsame Auswirkungen von kolloidalen Transportvorgängen sind nur bei hohen Teilchenkonzentrationen (viele Transportvehikel), stark zum Kolloid verschobenen Verteilungsgleichgewicht (viele attraktive Sorptionsplätze) und hoher Mobilität der Kolloide im Aquifer (geringe Wechselwirkungen mit der Sedimentmatrix) zu erwarten (Huber und Frimmel, 1994).

4.1.2. Plattenlysimeter

In früheren Untersuchungen wurden Plattenlysimeter verwendet, die sich von Saugkerzen (-lysimetern) nur durch die Form und Größe, nicht aber durch Material und Gewinnungsprinzip unterscheiden.

Der Einbau dieser Lysimeter kann wegen ihrer Größe nur seitlich aus einer Profilgrube heraus erfolgen. Dabei sind größere Störungen des Bodengefüges unvermeidlich. Bauartbedingt kann es auch zu einem Wasserstau auf der Lysimeteroberfläche kommen, wenn die Versickerung höher als die Förderleistung des Lysimeters ist. Außerdem ist eine gleichmäßige Beprobung über die gesamte Oberfläche nicht gewährleistet. Ein Vorteil der Plattenlysimeter gegenüber den Saugkerzenlysimetern ist die größere Oberfläche, die bei sonst gleichen Bedingungen zu einem größeren Ertrag an Probenvolumen führt und darüber hinaus die Beprobung von Makroporen ermöglicht.

4.2. Gravitationslysimeter

Gravitationslysimeter sind besonders geeignet für Wasser- und Stoffhaushaltsuntersuchungen, da sie die gleichzeitige Bestimmung der Sickerwasserbeschaffenheit und der Sickerwassermenge ermöglichen. Weil die Ergebnisse stark durch den Einbau (Gefügestörung, Berandungseffekte etc.) beeinflusst werden, kann die Einrichtung und

der Betrieb von Gravitationslysometern nur für langfristige Untersuchungen (hohe Standzeiten) zum Stoffhaushalt des Bodens bei Berücksichtigung der folgenden Rahmenbedingungen empfohlen werden: Mindestgröße 1 m², ortsübliche Bewirtschaftung, Mindesttiefe 1,5 m, abgestufte inerte Filterschicht an der Lysimeterbasis, zusätzlicher Einbau von Unterdruck-lysometern und Bodenfeuchtemessfühlern.

4.2.1. Unterflurlysimeter

Bei Unterflurlysimetern handelt es sich um eine Sonderform eines Lysimeters. Sie werden bei Waldböden zwischen Humusaufgabe und Mineralboden eingebaut, um den Stoffhaushalt der Humusschicht zu erfassen. Bei landwirtschaftlich genutzten Böden werden sie auf flachgründigen und grundwasserfernen Standorten eingesetzt, um Stoffverlagerungsprozesse unterhalb der Wurzelzone zu erfassen.

4.2.2. Monolith-Lysimeter

Monolith-Lysimeter enthalten ungestörte Bodenkörper. Der Aufwand für die Gewinnung einer ungestörten Bodensäule und die Erstellung eines Monolith-Lysimeters zur Untersuchung von Wasser- und Stofftransportprozessen unter geländeähnlichen Bedingungen ist außerordentlich hoch und kostenintensiv. Ein besonderes Problem bei dieser Art von Lysimetern ist das Auftreten von ausgeprägten Randeffekten unter bestimmten Bedingungen, z.B. bei Tonböden.

4.2.3. Kapillarlysimeter

Kapillarlysimeter sind eine neue Entwicklung. Bei dieser Technik wird die Bodenlösung über ein saugfähiges Medium in ein Probennahmegefäß geleitet. Weil dabei eine große Kontaktfläche erforderlich ist, werden Kapillarlysimeter in Plattenform seitlich eingebracht. Ihr Vorteil besteht darin, dass kein Unterdruck angebracht werden muss und dass eine kontinuierliche Probennahme möglich ist.

4.3. Dialyse- / Diffusionstechnik

Bei dieser Methode wird eine Substanz, z.B. Wasser, Harz oder Gel, in einem speziellen Gefäß und geschützt von einer Membran, in den Boden eingebracht. Sie verbleibt dort bis sich mit dem Porenwasser ein chemisches Gleichgewicht eingestellt hat. Anschließend wird das Gefäß wieder ausgegraben und die Substanz/Flüssigkeit analysiert.

Die Zeit bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Dialysesubstanz und dem Porenwasser eingestellt hat ist von verschiedenen Faktoren abhängig. Sie hängt ab von der Porosität

des Sedimentes, dem Diffusionskoeffizienten der zu untersuchenden Substanzen, der Temperatur und auch von dem Verhältnis zwischen Kontaktfläche zum Porenwasser und dem Volumen der Dialysesubstanz.

Ein Problem bei dem Gebrauch von Dialysegefäßen sind Artefakte durch Oxidationsprozesse. Bei der Verwendung von Wasser als Reagenz wird empfohlen sauerstofffreies Wasser einzusetzen, da der Sauerstoff im Dialysegefäß zur Oxidation von reduziert vorliegenden Substanzen führen kann und das Gesamtbild hierdurch verfälscht würde. Nicht nur das Wasser, sondern auch das Gefäß an sich kann zu Artefakten durch Oxidationsprozesse beitragen. Jeder Kunststoff ist mehr oder weniger durchlässig für Sauerstoff, wobei es sich gezeigt hat, dass Gefäße aus Plexiglas weniger Artefakte verursachen, als Gefäße aus Polycarbonat (Carignan 1984 zit. in Bufflap & Allen 1995). Es wird daher empfohlen, auch die Dialysegefäße zu entlüften und in luftdichten Behältern zu lagern.

Neben dem Gefäß ist auch die richtige Wahl der Membran wichtig. Die Membran soll das Eindringen von Sedimentpartikeln verhindern, die Diffusion von gelösten Stoffen im Porenwasser erlauben, die Dialysesubstanz im Gefäß zurückhalten und selber ihre Eigenschaften konstant halten. In der Literatur angegeben sind Membranen aus Cellulose, wobei die Verwendung aufgrund ihrer Abbaubarkeit und damit Veränderung der Eigenschaften umstritten ist (zit. in Bufflap & Allen 1995). Andere arbeiten erfolgreich mit Polysulfone-Filtermembranen (Gelman HT-450).

Vorteile dieser Methode sind, dass das Porenwasser zu den *in situ*-Bedingungen beprobt werden kann (Bufflap & Allen 1995) und dass kein zusätzlicher Filtrationsschritt notwendig ist. Außerdem handelt es sich um eine passive Methode der Porenwassergewinnung, ganz ohne extern angelegte Saugspannung, wodurch natürlich exakt das Wasser der nahen Umgebung an der Oberfläche der Dialysekammer beprobt wird.

Nachteilig wirkt sich aus, dass die Gefäße schlecht in größere Bodentiefen eingebaut werden können. Weiterhin die eventuell langen Wartezeiten, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat (bis zu 20 Tage), der hohe Aufwand für nur eine Messung und die eher geringen Probenvolumen. Ein weiterer Nachteil ist der destruktive Ausbau, der die Eignung des Verfahrens für ein Monitoring stark herabsetzt.

Bei einer von Poss et al. (1995) beschriebenen Technik "Tensionic" entfällt zumindest der destruktive Ausbau, da die Dialysekammer (eine mit Wasser gefüllte Keramikspitze) durch Schläuche leer gesogen und auch wieder mit Wasser gefüllt werden kann.

Die Diffusion ist ein eher langsamer Prozess und daher eignet sich die Methode insgesamt nur für Untersuchungen von längerfristigen, gleichbleibenden Prozessen und nicht für kurzfristige Veränderungen durch z.B. ein Regenereignis.

4.3.1. Dialyse- / Diffusionsmethode mit destilliertem Wasser

Diese Dialysenmethode ist gut in dem Artikel von Carignan et al. (1985) beschrieben (Plexiglasgefäß; Einbautiefe bis 25 cm u. GOK). Ein Vergleich zwischen einer Inkubationszeit von 1, 2 und 4 Wochen hatte in dieser Studie keine Unterschiede ergeben. Die Dialysenkammern waren mit Membranen von 0,45 bis 0,03 µm Maschenweite gegen die Umgebung abgeschlossen. Unterschiede zwischen diesen Testansätzen wurden nicht gefunden.

In der Literatur werden für die Dialyse mit sauerstofffreiem, destilliertem Wasser Inkubationszeiten von 3 - 20 Tage angegeben (Bufflap & Allen 1995).

Eine sehr ähnliche Methode (Poss et al. 1995), aber mit destilliertem Wasser in einer porösen Keramikspitze, wird von Riga & Charpentier (1998) bewertet. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes mit der Bodenlösung 1 - 2 Wochen beträgt und somit diese Methode für bestimmte Böden mit sich relativ rasch verändernden Bodenlösungen (sandige Böden, viele Grobporen) nicht geeignet ist. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ließe sich allerdings noch etwas reduzieren, wenn kleinere Keramikgefäße genutzt würden.

4.3.2. Mit Austauschharzen

Austauscherharze ("ion exchange resin") stellen eine Möglichkeit dar, über einen längeren Zeitraum (mehrere Monate) kumulativ die Zusammensetzung des Porenwassers zu erfassen. Kartuschen, die oben und unten durchlässig sind, werden mit einem Mischharz befüllt. Nach der Exposition im Boden werden die sorbierten Ionen im Labor wieder rückgetauscht und die Austauschlösung analysiert. Ein Vorteil des Verfahrens ist die lückenlose Erfassung der Verhältnisse über einen längeren Zeitraum.

Zur Ermittlung der "Bioverfügbarkeit" von Spurenelementen im Boden wird eine andere Dialysetechnik eingesetzt. Hierfür wird eine dünne Schicht Austauschharz in einem speziellen Gefäß und geschützt durch eine Membran in den Boden eingebracht. Zwischen dem Harz und den freien Metallionen im Porenwasser stellt sich ein Gleichgewicht ein und auf diese Art wird die bioverfügbare Fraktion der Spurenelemente erfasst (Bufflap & Allen 1995).

4.3.3. Gelsammler

Eine ähnliche Technik wie mit den Austauschharzen existiert auch mit Gelen als reagierende Substanz. Davidson et al. (1994) und Davidson & Zhang (1994) (zit. in Bufflap & Allen 1995) entwickelten eine Technik mit einer dünnen Gelschicht (DET), die sich bereits innerhalb von 1 Stunde mit dem Porenwasser im Gleichgewicht befand. Entgegen den anderen Dialysetechniken kann diese Methode einen relativ schnellen Eindruck der Zusammensetzung der Bodenlösung geben.

5. Eignung der Methoden für die Sickerwasserbeprobung im Übergangsbereich ungesättigt/gesättigt bzw. die Spurenanalytik

Das oberste Ziel bei der Beprobung von Porenwasser ist eine Extraktionsmethode zu finden, mit der Proben gezogen werden können die repräsentativ für das natürliche Porenwasser sind. Um dieses Ziel zu erreichen, sollte die verwendete Methode möglichst wenig potentielle Artefakte aufweisen.

Für die *ex situ*-Techniken, wie Zentrifugation und Druckmethoden muss Boden aus seiner natürlichen Umgebung herausgenommen werden. Hierbei weisen im Vergleich die Drucktechniken ein geringeres Potential für Artefakte auf. Alle Bearbeitungsschritte der Extraktion mit Druck (Über- und Unterdruck) können unter inerter Atmosphäre durchgeführt werden, sodass Veränderungen durch Oxidationsprozesse nicht so gravierend sind. Außerdem ist die Filtration als Arbeitsschritt bei den Druckmethoden integriert, während sie bei der Zentrifugation i.d.R. erst im Anschluß stattfinden kann.

Bei den *in situ*-Techniken ist das Potential für Artefakte gegenüber den *ex situ*-Methoden geringer, da die Wasserproben direkt in ihrer natürlichen Umgebung gewonnen werden. Im Vergleich der *in situ*-Techniken untereinander ist die Dialysetechnik sehr zeitaufwendig, da es bis zu mehreren Wochen dauern kann, bis sich zwischen der Dialysesubstanz und dem Porenwasser ein Gleichgewicht eingestellt hat. Nachteilig ist auch, dass mit dieser Methode relativ wenig Probenvolumen gewonnen wird.

Die Unterdrucklysimeter weisen eine geringe Wahrscheinlichkeit für Artefakte in den Probenlösungen auf. Sie sind allerdings nicht für eine Probennahme in größeren Tiefen geeignet, da der Saugdruck zum Hochziehen der Probenlösung mit zunehmender Tiefe erhöht werden muss (pro m ca. 100 hPa). Laut Literaturangaben ist die Methode bis in Tiefen von ca. 5 m u. GOK geeignet, erfahrungsgemäß können Tiefen bis zu 9 m u. GOK beprobt werden.

Die Vorteile der *ex situ*-Methoden bestehen darin, dass eine differenzierte Entnahme von Bodenproben, auch bis in mehrere Meter Tiefe, mit einfachen Methoden möglich ist. Dadurch können Vertikalprofile zur Sickerwasserzusammensetzung in unterschiedlichen Bodenzonen ermittelt werden. Die Tiefenprofile geben Hinweise auf stoffliche Veränderungen in der Bodenzone über deren Tiefe und auf Stoffumsatz- und Verlagerungsprozesse. Ein weiterer Vorteil der *ex situ*-Methoden ist, dass sie in relativ kurzer Zeit Ergebnisse liefern, während der Einbau von z.B. Saugsonden anspruchsvoll und zeitaufwendig ist und die Sickerwassergewinnung mit dem *in situ*-Porenwasser-sammler nach dem Einbau u.U. längere Zeit beansprucht. Durch die Zeitersparnis und durch den Einsatz "üblicher" Gerätschaften sind die *ex situ*-Methoden i.d.R. kosten-günstiger. Ein deutlicher Nachteil ge-

genüber den *in situ*-Methoden ist wiederum die destruktive Art der Probennahme, wodurch die *ex situ*-Methoden sich nicht für langfristige Untersuchungen eignen.

Ein wesentlicher Vorteil der *in situ*-Sickerwasserbeprobung ist, dass die Sickerwasserproben sofort für die chemische Analytik zur Verfügung stehen und keine weiteren Aufbereitungsschritte notwendig sind. Die meisten *ex situ*-Methoden benötigen neben dem eigentlichen Extraktionsschritt einen zusätzlichen Sieb- und/oder Filtrationsschritt bei der Vor- und Nachbereitung der Boden- bzw. Wasserproben. Mögliche Veränderungen der Bodenlösung durch Oxidationsprozesse, Temperaturveränderungen, Einfluss der verwendeten Materialien und des auf die Proben ausgeübten Druckes sind bereits ausführlich in **Kapitel 2** beschrieben worden. Insgesamt sind die möglichen Einflüsse, die zu Veränderungen der Bodenlösung führen können, bei den *ex situ*-Methoden vielfältiger als bei den *in situ*-Methoden.

Vergleichende Studien verschiedener Methoden können etwas Hilfestellung geben bei der Wahl der "richtigen" Methode für eine bestimmte Fragestellung. Bei keiner der Vergleichsstudien wird allerdings eine bestimmte Methode als "die Beste" herausgestellt und empfohlen.

6. Literatur

Die Literatur zu dieser Anlage ist in der Literaturliste des Haupttextes aufgenommen.

Anlage A2

Dokumentation der Geländearbeiten

Inhaltsverzeichnis

1	Dokumentation der Geländearbeiten.....	2
2	Arbeitschritte zur Beprobung eines Standortes.....	2
2.1	Kontaktaufnahme zu den BDF-Betreibern.....	3
2.2	Vorbereitung	3
2.3	Kennzeichnung und Nivellierung von BDF und Probenahmepunkten.....	4
2.4	Entnahme von Bodenwasserproben zur anorganischen Analytik	6
2.5	Entnahme von Bodenproben mit Rammkernsondierung.....	11
2.6	Entnahme von Bodenproben aus dem gesättigten Bereich	12
2.7	Entnahme von Bodenwasserproben zur organischen Analytik	14

Anhang zu A2:

1	Tabelle A2.1: Detaillierte Ausrüstungsliste zur Vorbereitung und Durchführung einer Probenahme	13
2	Formular zur vereinfachten Profilsprache	17
3	Formular zur Höhenmessung und Standortvermessung	19
4	Probenahmeprotokoll für die Sickerwasserbeprobung	20
5	Wasserproben für Analytik im Gelände und Labor	23

1 Dokumentation der Geländearbeiten

Die Dokumentation der Vorgehensweise bei den Geländetätigkeiten hat zum Ziel wichtige Erfahrungen bei der Beprobung ausführlich und nachvollziehbar zu beschreiben. Es werden dadurch nicht nur die Erfahrungen für Anderen zugänglich gemacht, sondern es wird auch die generelle Beprobungsweise im Projekt dokumentiert, die für die Interpretation der Ergebnisse wichtig sein kann.

Personenschutz geht vor Sachschutz ! Generell sind die Regeln zum Arbeitsschutz zu beachten. Hierzu zählen unter anderem das Tragen von Sicherheitskleidung, Ohrenschützer gegen Lärmbelästigung, Tragen von Schutzbrille und Schutzhandschuhen beim Umgang mit flüssigem Stickstoff, Sicherheitsabstand zu drehenden Maschinenbauteilen, Heben von schweren Lasten mit mehreren Personen, Vermeidung von Stolperstellen, möglichst aufrechte Arbeitshaltung auf Tritthilfen.

2 Arbeitsschritte zur Beprobung eines Standortes

Arbeitsschritte zur Vorbereitung der Beprobung:

- Auswahl geeigneter Probenahmestandorte mit Betreibern der BDF
- Terminierung und Vorbereitung des Geländeeinsatzes (Geländeunterlagen, Fahrzeug)
- Zusammenstellung der Ausrüstungsgegenstände gemäß einer detaillierten Liste (Tabelle A2.1), die anhand der im Gelände durchzuführenden Hauptarbeitsschritte gegliedert ist.

Die nachfolgend aufgelisteten Arbeitsschritte sind anhand der im Gelände durchzuführenden Arbeiten gegliedert. Die Erfahrungen haben gezeigt, dass die Arbeiten am effektivsten mit 2 Arbeitskräften durchgeführt werden können. Nur wenn eine ausführlichere Bodenbeprobung vorgesehen ist, ist der Einsatz von mehr als 2 Arbeitskräften sinnvoll.

- Ermittlung des Grundwasserflurabstandes am Probenahmestandort
- Festlegen der Bohrpunkte für die Sickerwasserentnahme und Rammkernsondierung
- Nivellierung zur Bestimmung des individuellen Grenzflurabstandes
- Niederbringen der Bohrung an den Probenahmepunkten für Sickerwasserentnahme
- Einbau und Inbetriebnahme der Saugsonden

- Niederbringen der Rammkernsondierung zur Entnahme von Bodenproben
- Entnahme der internen Probensammler, Vor-Ort-Analytik und Abfüllen der Laborproben
- Bestimmung der exakten Einbautiefe
- Entnahme von Bodenproben aus dem Übergangsbereich gesättigt/ungesättigte Bodenzone
- Rückbau der Bohrungen

2.1 Kontaktaufnahme zu den BDF-Betreibern

Da die Probenahmen im Rahmen dieses Projektes in der Regel an BDF durchgeführt werden, erfolgt die Standortauswahl in enger Absprache mit den zuständigen BDF-Betreuern. Neben der Prüfung der fachlichen Eignung werden seitens der SGD Lageskizzen, Anfahrtsbeschreibungen, Boden- und geologische Karten sowie Profil- und Standortinformation übermittelt. Für diese Arbeiten ist ein Vorlauf von ca.3 Monaten einzuplanen. Um mögliche Flurschäden zu minimieren, sind bei der Arbeitsplanung die Wuchsverhältnisse vor allem auf Ackerflächen zu berücksichtigen.

Die eigentliche Probenahme wird mindestens 2 Wochen vor dem Geländeeinsatz bei den zuständigen Ansprechpartner angekündigt. Die Betreiber der BDF informieren die jeweiligen Bewirtschafter, holen die Betretungsgenehmigung ein und weisen die Mitarbeiter der BGR auf Besonderheiten hin (z. B. Unterlassen des Befahrens, möglichst Fahrspuren benutzen).

Da in Niedersachsen und Brandenburg das genaue Auffinden der BDF-Flächen seitens der BGR erfolgt, sind aus diesen Bundesländern detailliert Lageskizzen notwendig. In Mecklenburg-Vorpommern, Sachsen-Anhalt und Schleswig-Holstein wird die BDF von Mitarbeitern der SGD ausgesteckt.

2.2 Vorbereitung

Da insbesondere in der Zeit zwischen Mai und September die Geländefahrzeuge stark frequentiert sind, ist rechtzeitig (ca.4-8 Wochen) im Voraus ein geeignetes Zugfahrzeug für den Anhänger mit der Geländeausrüstung zu reservieren. Das Zugfahrzeug dient gleichzeitig als mobiles Feldlabor zur Bestimmung der Feldparameter und Abfüllen der Analysenproben.

Weiterhin müssen eine Fahrerlaubnis zum Führen von Dienstfahrzeugen sowie ein genehmigter Dienstreiseantrag vorliegen. Es ist ratsam eine Unterkunft im Vorfeld der Geländetätigkeit zu buchen.

Alle für den Außendienst notwendigen Unterlagen müssen rechtzeitig vorliegen:

- Anfahrts- und Lageskizzen des Standortes

- Aufnahmeformular zur verkürzten Bodenansprache
- Aufnahmeformular zur Höhenmessung
- Formular zur Dokumentation der Geländeparameter (Feldbögen)

Die Geländeausstattung ist nach Tabelle A2.1 in der Woche vor dem geplanten Einsatz auf Vollständigkeit zu prüfen und im Anhänger (Schmutzbereich) bzw. im Fahrzeug (Reinbereich) zu deponieren. Dieser Zeitraum ist i.d.R. ausreichend, da bereits beim vorherigen Geländeeinsatz defekte oder fehlende Geräte aussortiert und ggf. zur Reparatur gebracht werden.

An Standorten, bei denen ein tiefer Grundwasserstand erwartet wird (>6m), sollte ein zweites Stickstofffass mitgeführt werden, damit auch die Demontage der Saugkerzenanlage gewährleistet ist. Der flüssige Stickstoff ist entsprechend des Stoffmerkbblatts (S 0 -23) zu kennzeichnen und unbedingt im Anhänger zu befördern.

Laborseitig sind Etiketten für die Wasserproben anzufertigen und ausreichend gereinigte Probengefäße bereitzustellen. Weiterhin muss überprüft werden, ob ausreichend PE-Schlauchtüten für die Entnahme von Bodenproben des gesättigten Bereichs und PE-Tüten für die Bodenprobenahme zur Verfügung stehen.

2.3 Kennzeichnung und Nivellierung von BDF und Probenahmepunkten

Um Flurschäden möglichst gering zu halten, sollte nur an Grünland- und abgeernteten Ackerstandorten die Fläche befahren werden. Zum Drillen vorbereitete Felder und auffällig feuchte Flächen sollten nicht befahren werden, da mit starken Verdichtungen zu rechnen ist und außerdem die Gefahr des Festfahrens besteht. Zur Vermeidung von Flurschäden auf bestellen Ackerstandorten sollen möglichst die gleichen Pfade zur Messfläche bzw. Fahrspuren genutzt werden. Die Lage der Probenahmepunkte im Gelände ist so zu wählen, dass ein geringes Zertrampeln der Feldfrucht möglich wird.

Vor Beginn aller Arbeiten muss die Lage der BDF möglichst genau bekannt sein. Die BDF spannt sich in der Regel über Fluchtpunkte auf, die im Gelände gesucht werden müssen. Über die Lage der Fluchtpunkte lassen sich die Eckpunkte der BDF auffinden. Diese werden mit Fluchtstangen markiert. Eine exakte Kennzeichnung der Eckpunkte kann auch durch ein Magnetsuchgerät erfolgen, da die Ecken mit vergrabenen Magneten markiert sind.

Alle Geländearbeiten werden grundsätzlich außerhalb der eigentlichen BDF mit einem Abstand von >5m durchgeführt. In der Abb. A2.1 sind die Fluchtpunkte mit FP_{xy} gekennzeichnet.

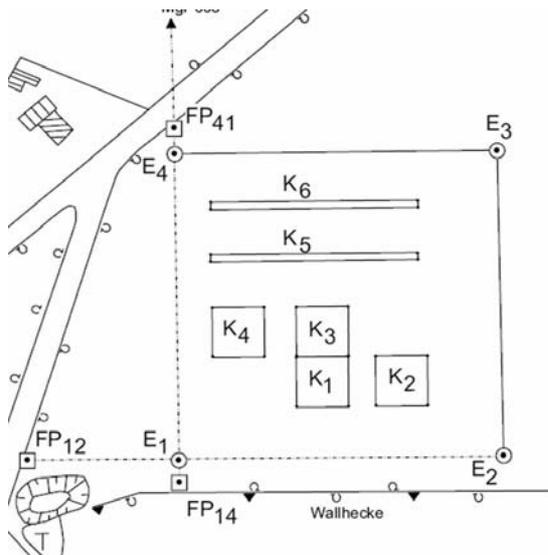


Abb. A2.1: Beispielhafte Fluchtpunktskizze

Üblicherweise ist weder der GW-Flurabstand an der BDF-Fläche bekannt noch existieren GW-Messstellen in unmittelbarer Umgebung. Daher wird zur Bestimmung der Lage der GW-Oberfläche ein Bohrloch bis zum GW niedergebracht und mittels Lichtlot der Grundwasserflurabstand bestimmt. Vor allem bei bindigeren Böden ist nach dem Abteufen der Bohrung mit einem Anstieg des Wasserspiegels zu rechnen und daher mit dem Präparieren der Probenahmepunkte mindestens 2 Stunden zu warten. In der Regel ist eine Verrohrung des Bohrloches nicht notwendig, ist aber grundsätzlich bis etwa 10m möglich.

Die 10 Probenahmepunkte werden mit Maßbändern im Abstand von 10m festgesetzt und mit Fluchtstangen markiert. Die Ausrichtung des Transektes soll möglichst quer zur vermuteten GW-Fließrichtung und frei von Randeffekten (Straßen, andere angrenzende Nutzungen) sein. Ein weiterer Punkt wird für den Standort der Rammkernsondierung ausgesteckt.

An den Probenahmepunkten werden Bohrlochschutz (Länge 50cm), Manschette und Plastikfolie verteilt. Mit einem Edelmann-Bohrer (10cm Ø) wird an jedem Bohrpunkt ca. 60cm vorgebohrt und der Bohrlochschutz zur Vermeidung von Querkontamination durch Eintragen von humosen Oberboden in den Untergrund eingebaut. Das Bodenmaterial wird getrennt nach Oberboden und Unterboden auf der Plastikfolie deponiert.

Die genaue Kenntnis der Höhenunterschiede zwischen der installierten Pegelmessstelle und den Bohrpunkten ist notwendig, um jede Bohrung exakt bis zur Grundwasseroberfläche voranzutreiben und beim Sondeneinbau ausschließlich die ca. 60 mm langen Saugkerzen im Grundwasser zu platzieren. Zur Feststellung der individuellen Grundwasserflurabstände an

den Probenahmepunkten wurde mit Hilfe eines Theodolithen die relativen Höhendifferenzen der Bohrpunkte zu der vorhandenen bzw. eingerichteten GW-Messstelle bestimmt und in das entsprechende Feldformular Höhenmessung eingetragen (vgl. Abb. A2.2). Als Bezughöhe dient dabei die Oberkante des Bohrlochschutzes. Zusätzlich werden die Horizontalwinkel und die Abstände vom Theodolithen zu den Probenahmepunkten, zum Standort der Rammkernsondierung und zu mindestens 2 Fluchtpunkten oder BDF-Eckpunkten notiert. Aus diesen Angaben lassen sich die Koordinaten der Probenahmepunkte relativ zu den Flucht-/Eckpunkten errechnen.



Abb. A2.2: Höhennivellierung

2.4 Entnahme von Bodenwasserproben zur anorganischen Analytik

Die Wahl des Bohrgerätes zum Abteufen der Bohrungen bis zur Grundwasseroberfläche an den Probenahmepunkten erfolgte in Abhängigkeit der Textur.



Abb. A2.3: verschiedene Bohrverfahren Unterdruckbohrverfahren, Edelmannbohrer, Schneckenbohrgerät und Rammkernsondierung

Bei sandigen Böden ohne Grobskelett kam ein Unterdruckbohrsystem mittels Industriestaubsauger zum Einsatz, wobei der Ansaugschlauch mit handelsüblichen PVC-Kabelschächten (32mm Ø) verlängert wurde (vgl. Abb. A2.3, links oben). Die Verwendung von Kunststoffrohren erwies sich als besonders günstig, da sie wenig Gewicht aufweisen, über Muffen leicht verlängerbar sind und als Verschleißteil extrem preisgünstig ist. Aufgrund der größeren Stabilität diente im grundwasserfernen Bereich eine Edelstahlbohrkrone als Bohrkopf, während im grundwassernahen Bereich zur Vermeidung von möglichen Querkontaminationen eine PVC-Bohrkrone verwendet wurde (Abb. A2.4). Mit diesem Bohrverfahren wurden Bohrungen auf sandigen Böden in Tiefen bis 16m ohne Probleme abgeteuft werden. Die Lage der

Grundwasseroberfläche ist mit etwas Erfahrung beim Saugen auch ohne Kenntnis des Grundwasserflurabstandes problemlos möglich.



Abb. A2.4: Bohrkrone

In bindigeren (Lehme oder Schluffe) oder grobskelltreichen Böden wurden die Probenahmepunkte entweder mit einem Edelmannbohrer, per Rammkernsondierung oder mittels Schneckenbohrgerät niedergebracht (Abb. A2.3). Sofern im grundwassernahen Bereich Sande vorherrschen wurde bis zum Erreichen der Endteufe das Unterdruckverfahren eingesetzt. Lag der Grundwasserspiegel im Bindigem, so wurde die Bohrung bis kurz unterhalb der Grundwasseroberfläche mit Edelmannbohrer, Rammkernsonde bzw. Schneckenbohrgerät fortgeführt. Vor der Installation der Saugsonde wurde in diesem Fall in das Bohrloch eindringendes Wasser mit der Unterdruckbohrtechnik abgesaugt. Auf diese Weise kann eine Verfälschung der Messergebnisse durch Metallabrieb minimiert werden.

In Abhängigkeit des Grundwasserflurabstandes musste die Länge der Saugsonden angepasst werden. Das 2m lange Basisrohr nimmt den Probensammler (max. Probenvolumen 220ml) im Inneren auf und muss daher unabhängig von der Lage des Grundwasserspiegels verwendet werden. Des Weiteren stehen 1, 2 oder 3m lange Plexiglasverlängerungsrohre zur Verfügung, die mit einer Metallhülse in einer Schrumpfungsbefestigung unter Zuhilfenahme von flüssigem Stickstoff im Gelände auf die gewünschte Lage gebracht werden können (Abb. A2.5).



Abb. A2.5: Verlängern (links) und Demontage (rechts) der Saugsonden mittels Schrumpftechnik

Unmittelbar vor dem Einbau der Saugsonde wird die Schutzkappe an der Saugkerze entfernt. Im Anschluss wird diese vorsichtig in das Bohrloch eingeführt, wobei eine Berührung der Bohrlochwand durch die Kerzenmembran beim Absenken zu vermeiden ist. Nach Erreichen der Endtiefe wird die Saugsonde vorsichtig ca. 2cm in den gesättigten Bereich „gerütelt“. Nach dem Aufsetzen von Verschlusskappe und Gummimanschetten als Niederschlagsschutz kann über einen Verbindungsschlauch Unterdruck angelegt werden. Da bei einer Sondenlänge von 2m das zur Verfügung stehende Unterdruckreservoir innerhalb der Sonde nicht für eine vollständige Befüllung des Probensammlers ausreicht, werden in diesen Fällen die Saugsonden aller Bohrpunkte über eine Schlauchspinne miteinander verbunden und an ein Unterdruckvorratsbehälter (z. B. leeres Bierfass) angeschlossen. In die vorgefertigten Feldbögen werden alle relevanten Daten zur Probenahme dokumentiert.

In Abhängigkeit von der Wasserzügigkeit und dem Verstopfen der Nylonmembran der Saugkerzen durch Feinpartikel dauert eine Probenahme zwischen 30min und 36h. Bei Grundwasserflurabständen von $< 2\text{m}$ ist eine Sichtkontrolle während der Probenahme möglich, bei größeren Flurabständen muss die Probenahme kurzzeitig unterbrochen werden und der Probensammler herausgezogen werden. Hierfür würde ein Ziehsystem entwickelt, dass sich über Torsionskräfte auf den Probensammler schrauben lässt.

Sobald der erste Probensammler gefüllt ist, wird im Zugfahrzeug das Feldlabor aufgebaut. Neben der Ermittlung der Vor-Ort-Parameter pH, el. Leitfähigkeit, Redoxpotential, Temperatur und Alkalinität werden 3 Teilproben für die Laborbestimmung von DOC, Spuren- und Hauptelementen abgefüllt. Zur Qualitätssicherung werden alle Elektroden arbeitstäglich einmal kalibriert. Die Ergebnisse der Kalibration, die Werte der Vor-Ort-Parameter und die genommenen Proben werden auf dem Feldbogen dokumentiert.



Abb. A2.6: Feldlabor

Die Probe für die Schwermetallanalytik wird mit konzentrierter Salpetersäure angesäuert, sodass sich eine 1%ige Salpetersäurelösung ergibt. Das Gesamtprobenvolumen für die Teilproben beläuft sich auf etwa 135ml. Falls in dem Probensammler nicht genügend Wasser aufgefangen wurde, werden die Teilproben nach folgender Priorisierung beprobt: Spurenelemente > Hauptelemente > Feldparameter > DOC. Alle Laborproben werden mit Etiketten versehen und bis zur Analyse gekühlt gelagert.

Zur genauen Bestimmung der Einbautiefe der Saugsonde, wird nach der Probenahme eine Markierung auf Höhe der Geländeoberkante angebracht. Anschließend wird die Saugsonde aus der Bohrung herausgezogen. Am unteren Ende wird visuell überprüft, wie tief die Saugkerze im oberflächennahen Grundwasser eingebaut war. Von dieser Stelle bis zur oberen Markierung werden die exakte Lage des Grundwasserflurabstandes an jedem Probenahme-punkt sowie die Einbautiefe der Saugkerze ermittelt. Dieses Verfahren hat sich insbesondere an bindigen Standorten als notwendig rausgestellt, da häufiger Wasser räumlich unregelmäßig in die Bohrlöcher eingedrungen ist und zu Abweichungen von den aus der Nivellierung berechneten Grundwasserflurabständen geführt hat. Die Ursache für diese unregelmäßigen Grundwasserflurabstände an bindigen Standorten (z.B. mit Geschiebelehm) ist auf die räumliche Heterogenität im Profil zurück zu führen.

Bei Grundwasserabständen von >2m muss nach der Probenahme die Saugsonde demon-
tiert werden. In diesen Fällen wird die Saugsonde nach der Bestimmung der Einbautiefe in
die Bohrung erneut teilweise eingeführt, mit Laborklemmen arretiert und stückweise demon-
tiert. Hierfür wurde ein Spezialtrichter aufgesetzt und mit flüssigem Stickstoff gefüllt.

2.5 Entnahme von Bodenproben mit Rammkernsondierung

Bei der Durchführung von Rammkernsondierungen sind die Bestimmungen des Arbeits-
schutzes zu berücksichtigen. Alle beteiligten Personen müssen Gehörschutz, Handschuhe
und Sicherheitsschuhe tragen. Bei der Bohrung sollten sich keine Personen in direkter Um-
gebung aufhalten, die nicht direkt an den Bohrarbeiten beschäftigt sind, da es aufgrund von
Materialermüdung zu Brüchen kommen kann und der Bohrhammer schnell unkontrollierbar
wird. Aufgrund des großen Ausrüstungsgewichtes sind die schweren Gegenstände zu zweit
zu tragen. Die Sondierung erfolgt möglichst mit 2m Sonden, da dadurch die Dauer der Bohr-
arbeiten reduziert wird und die Ansprache des entnommenen Kerns erleichtert ist. Allerdings
sind aus Gründen der Arbeitssicherheit Überkopparbeiten in jedem Fall zu vermeiden. Für
Arbeiten in größeren Höhen sind daher stabile Tritthilfen zu verwenden.

Das Niederbringen der Rammkernsondierung erfolgt im zeitlichen Ablauf der Geländearbei-
ten nach dem Einbau der Saugsonden. Mit einem hydraulisch betriebenen Schlaghammer
wird eine Rammkernsondierung mit 80mm Sonden und jeweils 2m Länge bis zur Grundwas-
seroberfläche getrieben. Notwendige Verlängerungen erfolgten mit ebenfalls 80mm starken
Verlängerungsrohren, da die üblichen 32mm Verlängerungen der enormen Belastung beim
Eintreiben der Sonde zu starken Vibrationen führte, die als Konsequenz die Gewindenippel
reißen ließen. Gezogen wurde die Sonde mit Hilfe eines Hydraulischen Ziehgerätes.

Da während des Schlagbetriebes die Schraubverbindungen zwischen den Verlängerungen
bzw. an der Rammkernsonde sich festziehen, wurden zum Trennen der Schlaghaube vom
Bohrgestänge bzw. der Einzelteile des Bohrgestänges untereinander massive Edel-
stahlstangen (25mm) als Hebel eingesetzt. Die Stangen werden in ca.27mm große Bohrun-
gen im Kopf- bzw. Fußbereich des Bohrgestänges als Ansatzpunkte eingeführt.

Das Bersten der Schraubverbindungen ist seit dem Einsatz der 80mm Verlängerungen deut-
lich rückläufig, allerdings reißen die Nippel seither nur noch am Übergang von Schlaghaube
zur Sonde bzw. Verlängerung. Gewindebolzen, die in die Schlaghaube bereits eingeschraubt
waren sollten, nicht mehr zur Verbindung von Sonde und Verlängerungen eingesetzt wer-
den, da eine Vorschädigung nicht ausgeschlossen werden kann. Sollte der Gewindenippel
an der Schlaghaube reißen, kann der Sonden- bzw. Verlängerungskopf im Gelände unter
Verwendung der Hebelstangengewechselt werden.

Der gewonnene Kern wird in der Rammkernsonde gesäubert und photographisch dokumen-
tiert. Anschließend erfolgt eine verkürzte Bodenansprache nach KA5, die auf dem mitgeführ-

ten Aufnahmeformular festgehalten wird. Im Anschluss werden Bodenproben bis ca. 150cm horizontweise entnommen und in tieferen Bereichen in 50cm Abschnitten.

Da unter Forst in der Regel gering mächtige Horizonte in den oberen 50cm vorliegen, wurde an Waldstandorten zusätzlich ein Kleinschurf angelegt. Die Horizontierung und Bodenansprache sowie die Entnahme von Bodenproben erfolgten am Schurf.

2.6 Entnahme von Bodenproben aus dem gesättigten Bereich

Für die Entnahme von Bodenproben im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone wurde seitens der BGR eine spezielle Probenahmetechnik entwickelt, bei der die Bodenprobe frei von Metallkontakt gewonnen werden kann. Hierfür sind Plexiglasrohre von 1, 2 bzw. 3m Länge mit 80mm Außendurchmesser bei einer Wandstärke von 10mm notwendig. Bei tieferen Grundwasserflurabständen (>3m) müssen die Rohre entsprechend verlängert werden. Zu diesem Zweck wird ein dünnwandiges Metallrohr mit einer Länge von ca. 30cm auf die zu verbindenden Enden der Plexiglasrohre geschoben und mit Paketband gründlich fixiert.

Sobald die erforderliche Gesamtlänge des Plexiglasrohres (GW-Flurabstand + mind. 50cm) zusammengebaut ist, wird es in eine von der Saugsonde befreite Bohrung (vgl. 2.4) eingeführt. Da es beim Einführen des Rohres zu Berührungen mit der Bohrwand und somit zu Abschabungen kommen kann, wird nach Aufstoßen des Plexiglasrohres auf dem Grund des Bohrloches im inneren des Rohres ein Saugrohr eingeführt und mit dem Unterdruckbohrverfahren bis zur Grundwasseroberfläche das Bohrloch nachgereinigt. Mit Erreichen des Grundwassers wird das Nachsäubern beendet und das Saugrohr wird herausgezogen.

Um eine Bodenprobe aus dem oberen Grundwasserbereich entnehmen zu können, muss das Plexiglasrohr weiter in den Boden getrieben werden. Liegen Sande im Bereich des Grundwasserspiegels vor, wird der Staubsaugerschlauch auf das Rohr aufgesetzt und gleichzeitig das Nachströmen der Luft im Plexiglasrohr erschwert/verhindert. Schaltet man den Industriestaubsauger an, wird das Rohr durch den erzeugten Unterdruck quasi von selbst in den Boden gezogen. Bei bindigeren Böden muss das Probenahmerohr mit einem Gummihammer in den Boden eingeschlagen werden. Soweit möglich, wird das Plexiglasrohr 50cm in den Boden eingebracht.

Zum Ernten der Probe wird ein an einem Schlauch oder PE-Rohr mit ca. 6mm Durchmesser befestigtes und beschwertes Packer eingeführt. Der Packer (z.B. aus einem Luftballon oder Fahrradinnenschlauch gefertigt) wird kurz oberhalb der Sedimentprobe platziert und mit einer Handpumpe aufgepumpt. In der Praxis hat sich die Verwendung eines eingekürzten und abgedichteten Fahrradinnenschlauches als besonders günstig erwiesen, da der Fahrradinnenschlauch eine wesentlich größere Zugfestigkeit als das Gummi von Luftballonen aufweist. Dadurch schmiegt sich die Gummihaut an die Plexiglaswandung an und trennt die

Bodenprobe von dem Luftpolster im Plexiglasrohr. Nach Abklemmen des Schlauches kann jetzt das Plexiglasrohr herausgezogen werden. Da aber keine Luft von oben nachströmen kann, baut sich in dem auf dem Boden aufliegenden Luftpolster ein Unterdruck auf, der dazu führt, dass der Boden im Plexiglasrohr vom Untergrund abgeschert wird und im Rohr verbleibt (Abb. A2.7).



Abb. A2.7: Probenahme Übergangsbereich gesättigt/ungesättigt

Nach dem Herausziehen des Rohres wird eine Schlauchtüte über die untere Öffnung gestülpt, die Luft des Packers abgelassen und die Probe in eine Schlauchtüte überführt. An sandigen Standorten rutscht die Probe aufgrund der Schwerkraft bei aufgestelltem Probenahmerohr selbstständig heraus (Abb. A2.8), während es an bindigen Standorten vorkommen kann, dass die Bodenprobe im Entnahmerohr verbleibt. In diesen Fällen wird eine saubere Schlauchtüte am oberen Ende eingeführt. In diese Tüte wird nun ein Staubsaugerohr gefädelt. Mit diesem ggf. zu verlängerndem Rohr wird die Boden-Wasser-Mischprobe herausgestößelt und in einer Schlauchtüte aufgefangen. Kann die Probe nicht herausgedrückt werden, wird das untere Rohrende abgeschnitten und in einer Schlauchtüte konserviert. Im Labor wird das Rohr dann entweder längs aufgesägt oder gewaltsam aufgebrochen. Mit dieser Probenahmetechnik erreichten wir eine Erfolgsquote von 70%.



Abb. A2.8: Überführen von Sedimentproben aus dem Übergangsbereich gesättigt/ungesättigt

Bei größeren Tiefen als 8m kann dieses Probenahmeverfahren nicht angewandt werden, da sich das verlängerte Plexiglasrohr nicht mehr in die Bohrung einführen bzw. aufrichten lässt.

Nach der Entnahme der Bodenprobe aus dem Übergangsbereich gesättigt/ungesättigt werden die Bohrlöcher mit dem getrennt nach Tiefenstufen abgelagertem Bohrgut rückverfüllt. Die Messfläche kann nun geräumt werden.

2.7 Entnahme von Bodenwasserproben zur organischen Analytik

Zusätzlich zu dem oben aufgeführten Arbeiten, die an allen Standorten durchgeführt wurden, wurden an 9 Standorten Wasserproben für die organische Spurenanalytik entnommen. Die notwendigen Änderungen in der Vorgehensweise und eine detaillierte Beschreibung der Arbeiten sind im Teilbericht „Bestimmung von ausgewählten organischen Schadstoffen im Bodensickerwasser“ zusammengefasst.

Tabelle A2.1: Detaillierte Ausrüstungsliste zur Vorbereitung und Durchführung einer Probenahme

		Fahrzeug	Anhänger
<u>Arbeitsschritte</u>	<u>Materialien</u>		
Vorbereitung:	Betretungsgenehmigung einholen		
	Dienstreiseantrag stellen		
	Fahrzeug reservieren		
	Unterkunft organisieren		
	Felddatenblätter vorbereiten	X	
	Profilaufnahmebögen	X	
	Berechnungsformular	X	
	Geländepläne vorbereiten	X	
	Betriebsbereites Laptop	X	
	Feldbögen und Berechnungsformular auf Laptop speichern		
	Autoatlas	X	
Nivellieren:	Theodolith	X	
	Je nach Theodolithtyp geladene Autobatterie		X
	Libelle für Stangen	X	
	Maßband + VA-Fixierstäbe		X
	Fluchtstangen		X
	Stangen zur Probennahmepunktmarkierung		X
	Winkelprisma	X	
	gelbe Schilder		X
Rammkernsondierung:	2 Rammkernsonden á 2m Länge		X
	Verlängerungen 2x1m, 2x2m		X
	2 Trennstangen		X
	Gewindenippel unterschiedliche Länge, nur kurze passen zwischen die Verlängerungen		X
	Hydraulikhammer		X
	2 Schlaghauben		X
	Hydraulikziehgerät mit Brett, Zylinder und Steuereinheit		X
	Sondenfänger		X
Handbohrungen	Silikonhammer		X
	Pürckhauer mit Ziehvorrichtung		X
	Edelmannbohrer und Verlängerungen (5m)		X
Bohren mit Unterdruck:	Staubsauger mit flexiblem Saugschlauch		X
	Reserveschläuche für Staubsauger		X
	Bohrkronen aus Kunststoff und Edelstahl		X
	Verlängerungen		X

	Planen für den Bodenaushub		X
	Strom- Aggregat		X
	2 Benzin Kanister		X
	Öl (15 W 40)		X
	Kabeltrommeln		X
GW-Stand ermitteln:	Pegelschlüssel 5- und 6-kant		X
	2"-Pegelrohre, wenn kein Pegel vorhanden		X
	Lichtlot		X
	Batterien, Ersatzbirne		X
Probenahme oGW/BW:	2 Vakuumpumpen		X
	Öl für Vakuumpumpe		X
	kleine Handpumpe für Vakuum		X
	Vakuumfass		X
	Schlauchverbinder		X
	Schläuche		X
Beprobung mit externer Probensammlung (Organik)	Edelstahlsaugkerzen (auch Ersatz)	X	
	Exsikatoren	X	
	Swetch-Lok-Verbindungen	X	
	Edelstahlkapillare	X	
	Spezialstopfen mit Klemmen und Dichtring	X	
	Teflonmembran als Überlaufschutz	X	
	LHKW-Probengläser	X	
	Konditionierte Braunglasflaschen	X	
Saugsonde mit interner Probensammlung (anorganische Spurenstoffe)	Schlauchklemmen		X
	Teflonzange / Teflonschlüssel	X	
	Saubere Labortücher	X	
	Druckmessgerät		X
	Alufolie	X	
	große Gummimanschetten		X
	Bohrlochschutz		X
	Saugsonden		X
	10x1m Verlängerungen für Saugsonden		X
	20x2m Verlängerungen für Saugsonden		X
	10x3m Verlängerungen für Saugsonden		X
	Messinghülsen zur Saugsondenverlängerung		X
	Flüssiger Stickstoff		X
	Trichter um Messinghülse wieder zu lösen		X
	Zellstoff / Labortuch	X	
	Saugkerzen (auch Ersatz)	X	
Feldparameter/-labor:	Elektroden (pH-, Redox- und Leitfähigkeits-) und Temperatursonde	X	

	2 pH-Meter	X	
	Kalibrierlösungen (pH, EC, Redox)	X	
	Stativ, Halter für Elektroden	X	
	Stativstangen, Muffen, Klemmen und Plexiglas-Halbrohr		X
	Waage (Batteriebetrieb)	X	
	Vorratsbehälter mit destilliertem Wasser	X	
	Laborspritzflasche für destilliertes Wasser	X	
	Gefäß für Wasserabfälle	X	
	Teflon-Tropfflaschen für HNO ₃ , 30 ml Inhalt	X	
	0,02 n HCl als Titrierlösung	X	
	Präzisionsbürette	X	
	Becherglas zur pH-Messung	X	
	Szintillationsgefäß für Redoxmessung	X	
Gesättigte Bodenproben	Plexiglasrohre (2x2m, 1x3m)		X
	Paketband		X
	Kurze Stativstangen oder alternativ Metallhülsen		X
	Luftpumpe als Packer		X
	Lochstopfen mit Schlauchverbinder		X
	Schlauchschele		X
	Dünnes PE-Rohr		X
	Verlängerungsschlauch		X
	Fahrradschlauch (auch Ersatz!)		X
	Kabelbinder		X
	Schlauchtüten	X	
Folienschweißgerät		X	
Probengefäße und -transport:	HDPE 100 ml	X	
	Schraubdeckelgläser 30 ml; inkl. Dichtring u. dicker Alufolie (DOC, TOC)	X	
	FEP 60/125 ml für Spurenelementen	X	
	Plastikbeutel	X	
	Kühltasche	X	
	Kühlelemente	X	
	Probenahme Boden	aktuelle Kartieranleitung, Munsell	
	HCl 10%		X
	kleine Tafeln zur Beschriftung		X
	kleiner Kunststofflöffel		X
	Messer zum Präparieren		X
	Tütenverschlüsse		X
	Kunststofftüten (ca.200*300mm)		X
	Zollstock		X
	Wasser zum Reinigen		X

	Digitalkamera	x	
Schreibmaterial:	Klemmbrett	X	
	wasserfeste Filzstifte (schwarzer Edding)		X
	Bleistift, Radiergummi	X	
	Tesa-Film	X	
	Etiketten	X	
	Taschenrechner	X	
	Lineal	X	
	Schere	X	
Werkzeug/Geräte:	Werkzeugkiste		X
	Feile		X
	Heißluftpistole		X
	Bohrmaschine und Zubehör		X
	Schubkarre		X
	GPS		X
Kleinteile:	Rasierklingen	X	
	Schellen	X	
	Klebeband	X	X
	Teflonband	X	
	Regenschirm		X
Waschen/Reinigen:	Wasser zum Händewaschen	X	
	Seife	X	
	Papiertücher	X	
	Besen		X
	Kehrblech		X
Diverses:	Arbeitshandschuhe		X
	Handschuh für Stickstoff		X
	Laborhandschuhe		X
	Schutzbrille		X
	Ohrenschützer		X
	Arbeitshelm		X
	Knieschützer		X
	Hocker		X
	Spanngurte zum Verstauen		X
	Frischhaltefolie		X
	Mülltüten		X
	Lochplane zum Abdecken		X
	Holzböcke zum Ablegen der Rammernsonden		X
2 Tritthilfen mit 2- bzw. 3-Stufen		X	

Formular zur vereinfachten Profilansprache

Standortdaten

TK25 Blatt	Proj-Nr	Profilnummer	Name	Datum	Rechtswert	Hochwert	Geländehöhe	Aufschlussart/Probenahme/ Aufnahmeintensität
1	2	3	5	4	6	7	8	9
	121							

Geländeneigung (geschätzt)	Reliefformtyp	Nutzung	Baumart	Witterung	GW unter GOK	Bemerkung
11	14	19		21	53b	24

Horizontdaten

Horizontkennzeichnung				Hydrom. Merkmale				Bemerkungen
Ifd. Nr.	Ober-/Untergrenze [cm]	Hor. Symbol inkl Schichtwechsel	Bodenfarbe	Humusgehalt	oxidativ	reduktiv	Lagerungsdichte	
	25				27	28		
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								
9								
10								
11								
12								

	Substratart	Substratgenese	Gesamtbodenart			Kohlenstoffgehalt	Carbonatgehalt	Bodenausgangsgestein	Bemerkungen
Ifd. Nr.			Bodenart	Grobbodenfraktionen und Anteilsklassen	Summe Skelett (%)				
	42	43	44a	44b	44c	45	46	47a	49
1									
2									
3									
4									
5									
6									
7									
8									
9									
10									
11									
12									

Profilkennzeichnung

Bodenform		Humusform	Bemerkungen
Bodensystematische Einheit 50	Substratsystematische Einheit 51		
Subtyp:	Klasse:		
Varietät:	Typ:		
Subvarietät:	Subtyp:		

Formular zur Höhenmessung:

Höhenmessung Standort:

Nr.	H-Winkel	L	X (Rechts)	Y (Hoch)	Z	Delta	GW-Spiegel am Messpunkt unter Bezug	Winkel _g	Winkel°	Entfernung zwischen P _n und P _{n+1}
	gon		m	m	m	m	m			m
GW-Mess. 1						XX	0.000	XX	XX	XXX
1						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
2						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
3						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
4						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
5						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
6						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
7						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
8						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
9						0.000	0.000	0.000	0.000	0.00
10						0.000	0.000	0.000	0.000	XX
					GW-POK					
					POK-GOK					

Sonstige Messungen

POK: Pegeloberkante
 Z: rel. Höhe zum Theodolithen
 MP: Messpunkt
 L: Entfernung Theodolith <=> MP_i

Berechnung der GW-Oberfläche an den MP_i:

Delta Z_{Pegel} - Z_{BP}
 GW unter GOK_{Pegel} GW_{POK} + H_{Pegel} über GOK
 GW_{Mpi} GW unter GOK_{Pegel} + Delta

Bsp.:

GW-POK:	-3.78
POK-GOK	0.36
Z _{Pegel}	-0.125

z ₁	-1.36
Delta	1.235
GW_MP ₁	-2.185

Entfernung zwischen 2 Punkten wird über den Cosinussatz berechnet

$$a^2 = b^2 + c^2 - 2bc \cdot \cos(\alpha)$$

Probenahmeprotokoll	lfd Nr.: _____	Labor-Nr.: _____
Projekt: Ermittlung flächenrepräsentativer Hintergrundkonzentrationen prioritärer Schadstoffe im Bodensickerwasser		LIMS-Nr.: #NV

Ort : <u>BDF Goldelund</u>	Beginn Probenahme : _____
Probenehmer : <u>Dilling / Brockmann</u>	Ende Probenahme : _____
Probenahmepunkt: <u>Saugsonde</u>	Rechts-Wert : _____
lfd. Nr. des Probenahmepunkts : _____	Hoch-Wert : _____
TK - Name : <u>Dreisdorf</u>	TK-Nr. : <u>1320</u>

Probenahme-Gerät : <u>Saugsonde mit Nylonkerze (Porenweite 0.45µm), mobil</u>
Entnahmetiefe (cm u. Markierung) : _____ bis _____ Probenart : _____
GW (cm u. Markierung am Probenahmepunkt) : _____ POK minus GOK am Pegel (cm): _____
GW-Stand am Pegel zu Beginn der Probenahme (cm u. POK) : _____
GW-Stand am Pegel am Ende der Probenahme (cm u. POK) : _____
Angelegter Unterdruck zu Beginn der Probenahme (hPa): _____ Restdruck (hPa) : _____
Dauer der Probenahme: _____ Bruttogewicht Probe+Sammelgefäß (g) : _____
Angelegter Unter-/Überdruck n. Probenahme (hPa) : _____ Tara Sammelgefäß (g): _____
Bemerkung : / _____

Abgefüllte Proben z. A.: <input checked="" type="checkbox"/> Nylonmembran-filtriert <input type="checkbox"/> 0.45µm-Cellulose-Acetat-filtriert
<input type="checkbox"/> Spuren, anges./HNO ₃ ; Tara Gefäß: _____ <input type="checkbox"/> DOC <input type="checkbox"/> Parameter_9 _____
<input type="checkbox"/> Hpt.-Elemente <input type="checkbox"/> TIC <input type="checkbox"/> Parameter_10 _____
<input type="checkbox"/> Feldparameter <input type="checkbox"/> Benz(a)p. <input type="checkbox"/> Parameter_11 _____

Feldparameter:	Temperatur (°C) : _____
pH-Wert : _____	Leitfähigkeit (µS/cm): _____
Kalibrierung (-58.00) : _____ Steilheit	Kalibrierung (1413 µS/cm) : _____
Redox (mV-Pt-Ag/AgCl) : _____	Gran-Titration
Kalibrierung (220 mV) : _____	Ziel-pH: 3.5 Ziel-pH: 2.8
Trübung : _____	Tara Gefäß: _____
Färbung : _____	Volumen der Probe (ml) (V_{Sample}) _____
H₂S-Geruch : _____	Verbr. 0.02 mol/l HCL (ml) _____

Witterung:
Lufttemperatur (°C) : _____ Niederschlag (mm) : _____

Endkontrolle erfolgt (Name, Datum) : _____

Wasserproben für Analytik im Gelände und im Labor

Probenbezeichnung	Durchzuführende Analysen	Probenvolumen für Analyse (ml)	Abgefülltes Probenvolumen (ml)	Gefäßmaterial u. -größe	Probenbehandlung
Probe 1 (im Gelände)	Temp. H ₂ O Redox EC pH Alkalinität	10 10	20	Kunststoff ca. 10 ml	
Probe 2	Al, Fe, Mn Spurenelemente	25	30	FEP 60/125 ml	0,45 µm Einmalfilter 1% HNO ₃ konz.
Probe 3	alle Kat. + An. NH ₄ P Alkalinität EC, pH	10 10 10	100	HD-PE 100 ml	nicht filtriert
Probe 4	DOC	30	30	Glas ca. 30 ml	0,45 µm filtriert ganz voll ohne Luft
Probe 5	TIC/TOC	30	30	Glas ca. 30 ml	nicht filtriert ganz voll ohne Luft
Summe Probenlösung		135	210		

Anmerkung

Die hier beschriebene Aufarbeitung ist bei wenig Probenlösung anzuwenden. Die Probe wird sehr wahrscheinlich mit der Nylonkerze entnommen worden sein, so daß das Wasser dadurch bereits mit 0,45 µm Porenweite filtriert ist.

Zusätzlich zu der benötigten Probenlösung für die Analysen sollte noch etwas Probe für die Handhabung vor Ort zur Verfügung stehen (spülen von Gefäßen und 0,45 µm Filter usw.).

Probe 1 (im Gelände)

Die Bestimmung der Temperatur, des Redoxpotentials, der Leitfähigkeit und des pH-Wertes kann in ein und derselben Lösung erfolgen, wobei die pH-Messung zuletzt erfolgen sollte, da Kalium in die Probe gelangen kann. In Ausnahmefällen kann an derselben Probe die Alkalinität per Titration bestimmt werden. Liegt genug Probenlösung vor, dann sollte lieber für die Alkalinität im Gelände eine "frische" Probe verwendet werden. Werden für die Bestimmung der Feldparameter die kleinen Kunststoffflaschen genommen, sind ca. 10 ml ausreichend.

Probe 2

ICP-MS Spurenelemente: Das Probengefäß wird im Gelände nur mit ca. 30 ml gefüllt. Durch Wiegen der Flasche beim Einfüllen der Probenlösung wird ermittelt, wieviel Säure zugegeben werden muß (1% konz. Säure). Die Probe muß unbedingt 0,45 µm filtriert sein.

Probe 3

ICP-OES u.a.: alle Kationen und alle Anionen, Alkalinität, EC und pH im Labor. Die erneute Bestimmung von EC und pH ist nur exemplarisch notwendig, um den Vergleich zwischen den Werten im Gelände u. im Labor zu erhalten. Für die Bestimmung der Hauptelemente sind insgesamt mind. 10 ml notwendig, weitere 10 ml für die Bestimmung des Ammoniumgehaltes und 10 ml für die Phosphatbestimmung. Die wiederholte Messung der Alkalinität, des pH-Wertes und der Leitfähigkeit kann bei Mangel an Probenlösung entfallen. Die Probe muß nicht 0,45 µm filtriert sein.

Probe 4

Die Probenlösung wird in spezielle Schraubdeckel-Gefäße aus Glas (ca. 30 ml) abgefüllt. Die Proben müssen 0,45 µm gefiltert werden, da dies der Definition von "gelöst" entspricht. Diese Probe muß immer genommen werden und das Glasgefäß sollte auch ganz voll gefüllt werden, da aus dieser Lsg. auch immer TIC bestimmt wird u. dieser Wert in die Datenbank aufgenommen werden kann, wenn keine gesonderte Probe für TIC/TOC vorliegt.

Probe 5

Diese Probe kann bei Mangel an Probenlsg. entfallen. Die Probenlösung wird in spezielle Schraubdeckel-Gefäße aus Glas (ca. 30 ml) abgefüllt. Für die TIC-Messung ist es wichtig, das Probengefäß ganz zu füllen. Die Proben werden nicht gefiltert. Aus dieser Teilprobe werden TIC und TOC (wird in Datenbank als NPOC bezeichnet) bestimmt. TIC wird möglichst aus der unfiltrierten Probe gemessen, da der Druck bei der Filtration Einfluß auf den Gehalt an gelöstem Kohlenstoff haben kann. Liegt nicht genug Probenlösung vor, kann auch der TIC-Gehalt aus der DOC-Messung verwendet werden. Sind in Probengefäß 3 mehr als 30 ml enthalten, kann evtl. davon noch der TOC-Gehalt bestimmt werden (gesondert vermerken!). Da bei Mangel an Probenlsg. jedoch sehr wahrscheinlich die Nylonkerze zum Einsatz gekommen ist, ist die Probenlsg. sowieso 0,45 µm gefiltert u. damit sollte der TOC-Gehalt identisch mit dem DOC-Gehalt sein.

Anlage A3

Entwicklung einer Saugsonde zur Beprobung von Sickerwässern aus dem Übergangsbereich der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone in beliebigen Tiefen für eine Bestimmung von Spurenelementen

Inhaltsverzeichnis

1. Die Beprobung von Sickerwässern mit Saugsonden für die Bestimmung von Spurenelementen.....	2
1.1. Problemstellung.....	2
1.2. Beprobung mit Saugsonden: bisherige Erfahrungen und Lösungsansätze.....	2
1.3. Bisherige Entwicklungen zur Beprobung von Sickerwässern aus größeren Tiefen	5
1.4. Anforderungen an eine neue Saugsonde.....	10
2. Saugsonde zur Beprobung von Sickerwässern.....	12
2.1. Einführung	12
2.2. Montage des Sondenschafts mit Saugkerze und Abschlussstopfen	13
2.3. Montage der Innenbauteile: Probensammelgefäß und Ziehvorrichtung.....	18
3. Reinigung und Prüfung der Saugsonde	26
3.1. Nach Geländeeinsatz	26
3.2. Reinigung von Ersatzteilen.....	27
3.3. Blindwertüberprüfung des Probenahmesystems.....	27
4. Literatur	27

1. Die Beprobung von Sickerwässern mit Saugsonden für die Bestimmung von Spurenelementen

1.1. Problemstellung

Bei der Beurteilung des Transportpfades Boden - Grundwasser gemäß BBodSchV besteht ein wesentliches Defizit darin, dass kaum bundesweit einheitlich erhobene und ausgewertete Daten zur "natürlichen" Hintergrundkonzentration von Spurenelementen im Sickerwasser des Übergangsbereiches der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone zur Verfügung stehen. Diese sind aber unbedingt notwendig, um die im Anhang 2, Pkt. 3.2 zur BBodSchV formulierte Anwendung der Prüfwerte vollziehen zu können, nach der „die geogen bedingte Hintergrundsituation der jeweiligen Grundwasserregion“ zu berücksichtigen ist. Abgesehen davon, dass es kaum Daten zu den natürlichen Hintergrundkonzentrationen von Spurenstoffen im Sickerwasser und flurnahen Grundwasser gibt, besteht bisher auch noch keine einheitliche Methodik zur Beprobung des Sickerwassers und des obersten Grundwassers.

Da die Entnahme mit Hilfe von Saugsonden als die bisher am besten geeignete Methode zur Entnahme von Sickerwasser aus dem Übergangsbereich zur wassergesättigten Zone erscheint, sollen verschiedene Saugsonden hinsichtlich ihrer Eignung für die Untersuchungen bewertet werden. Insbesondere eine Eignung für die Entnahme von Sickerwasserproben aus größeren Tiefen ist eine wichtige Anforderung. Außerdem sollen die Saugsonden meistens nur für kurze Zeit auf einer Messfläche installiert werden und deshalb ist die Eignung für diese Bedingungen („mobile Probennahme“) unbedingt erforderlich. Zusätzlich werden noch weiteren Anforderungen für die im Projekt benötigten Saugsonden formuliert. Bei Bedarf soll eine geeignete Saugsonde weiterentwickelt werden.

1.2. Beprobung mit Saugsonden: bisherige Erfahrungen und Lösungsansätze

Eine Beprobung für die Bestimmung von Hintergrundkonzentrationen im Sickerwasser oder auch eine in situ Beprobung im Rahmen der so genannten Sickerwasserprognose muss im Übergangsbereich zur gesättigten Bodenzone erfolgen. Hierzu wurden u. a. von LIESER u. HUDEC (2001) verschiedene Verfahren der Direktbeprobung dargestellt. Bei der Diskussion der Saugsondenmethode werden von den Autoren insbesondere zwei grundlegende Probleme angesprochen:

1. Begrenzung der Beprobungstiefe auf 4 bis 5 Meter
2. Eignung des Kerzenmaterials für die zu analysierende Stoffgruppe

Die Förderung der gewonnenen Bodenlösung aus größeren Beprobungstiefen als 4 bis 5 Meter mittels Vakuums wird in der Praxis zunehmend schwieriger, da zum einen stabile Auffanggefäße notwendig werden, zum anderen kann zwecks Arbeitserleichterung auf den Einsatz elektrischer Vakuumpumpen kaum verzichtet werden. Aus Tiefen über 10 Meter wird eine Förderung der Probe durch Ansaugen physikalisch unmöglich, da bei exakter Betrachtung die Wassersäule im evakuierten Steigrohr lediglich durch den umgebenden Atmosphärendruck (entspricht max. 10 Meter Wassersäule) nach oben gepresst wird. Das hierzu notwendige Vakuum lässt sich jedoch mit keiner Technik erzeugen, so dass bereits 10 Meter Saughöhe in der Praxis nicht erreicht werden können.

Für den seit langem praktizierten Einsatz von Saugsonden zur Messung der Nitratauswaschung unter landwirtschaftlichen Kulturen wie Getreide und Zuckerrüben spielt die Tiefenbegrenzung keine Rolle. Je nach Kultur werden Installationstiefen von maximal 120 bzw. 160 cm angegeben (LORD u. SHEPHERT, 1993). Die Förderung der gewonnenen Bodenlösung kann mit einer einfachen Handvakuumpumpe erfolgen. Es können sehr kostengünstige Auffanggefäße aus LD-PE verwendet werden, die erfahrungsgemäß beim Anlegen des Vakuums nicht kollabieren.

Dagegen erweist sich die Tiefenbegrenzung konventioneller Saugsonden mit Vakuumförderung beim Einsatz in der Beprobung des Sickerwassers für Hintergrundkonzentrationen oder für die Sickerwasserprognose als sehr nachteilig. Da die Beprobung im Übergangsbereich der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone zu erfolgen hat, können aus den oben beschriebenen Gründen herkömmliche Sonden an grundwasserfernen Standorten mit Flurabständen über 10 Meter grundsätzlich nicht verwendet werden. In der Vergangenheit wurden diverse Lösungen (WOOD, 1973; MORRISON, 1982; SUAREZ, 1986) zur Sickerwasserentnahme aus größeren Bodentiefen über 10 Metern entwickelt, die auf der Applikation einer Kombination von Unterdruck *und* Überdruck beruhen. In gleicher Weise wird bei neueren, im Handel erhältlichen Saugsonden verfahren. Die Probenahmesysteme beinhalten jedoch einige Nachteile, auf die im Kapitel 1.3 näher eingegangen wird.

Die Frage hinsichtlich geeigneter Kerzenmaterialien für die jeweils zu analysierende Stoffgruppe wurde im Rahmen detaillierter Versuche geklärt (GROSSMANN, 1988; MAITRE et al., 1991; KOCH, 1993; WENZEL et al., 1997). Diese führten zur Entwicklung der im Handel befindlichen Kunststoffsaugkerzen mit Nylonmembran, die im vorliegenden Projekt verwendet wurden.

Abgesehen von der Kerze ist insbesondere für die Spurenelementanalyse des Sickerwassers unbelasteter Standorte jedoch eine größtmögliche Neutralität des gesamten Probenahmesystems gegenüber der Probe zu gewährleisten, da je nach Betriebsart (kontinuierlich/diskontinuierlich) der Sonde auch alle weiteren probeführenden Bauelemente wie Auffanggefäße oder Transportschläuche in intensivem Kontakt mit der Bodenlösung stehen (DVWK-Merkblatt 217/1990). Somit können materialbedingte Sorptionseffekte für das Analyse-

ergebnis eine entscheidende Rolle spielen, da die häufig sehr niedrig konzentrierten Spurenelemente bevorzugt an Oberflächen gebunden werden (KOCH, 1993). Zu den Faktoren, die derartige Sorptionseffekte steuern, gehören u. a. die spezifische Oberfläche (Rautiefe) eines Materials sowie seine elektrische Ladungsdichte (GROSSMANN, 1988; KOCH, 1993). Die Adsorption von Stoffen an eine Materialoberfläche ist umso niedriger, je geringer seine Rautiefe und Ladungsdichte ist. Beim Bau von Saugsonden kann nur über diese Faktoren, also über die Auswahl geeigneter Materialien, das Sorptionsverhalten der Sonde beeinflusst werden (GROSSMANN, 1988). Als Werkstoffe bieten sich Fluorkunststoffe (PTFE, FEP, PFA) an, die bevorzugt in der Spurenanalytik verwendet werden (Koch, 1993). Selbst mikroporöses PTFE sorbiert trotz seiner großen spezifischen Oberfläche keine Metallkationen aus hochkonzentrierten Perkolationslösungen (MORRISON, 1982).

In einer von REIMANN et. al. (1999) durchgeführten Studie (Messung von 62 Spurenelementen in Grundwässern mittels ICP-MS) zeigte sich, dass in der Spurenanalytik anstelle der sehr teuren Fluorkunststoffe auch HD-PE eingesetzt werden kann. Für die Herstellung dieses Kunststoffs werden je nach Verfahren Metallkatalysatoren wie Chromoxid (Phillips-Verfahren), Titan- und Aluminium-Verbindungen (Ziegler-Verfahren) zur Polymerisation eingesetzt. Des Weiteren müssen immer Stoffe zur UV-Stabilisierung hinzu gegeben werden (OBERBACH, 2001). Die genannten Materialzusätze variieren stark nach Charge und Produkt. Deshalb müssen z.B. Gefäße aus HD-PE vor ihrer Verwendung in der Spurenanalytik grundsätzlich auf Verunreinigungen getestet werden. Um diesen Aufwand sowie die oben genannten Unsicherheitsfaktoren durch Zusatzstoffe völlig auszuschließen, wurden im vorliegenden Projekt ausschließlich Fluorpolymere verwendet, die neben den Vorteilen für die Sicherheit in der Analytik zusätzlich eine günstige Kombination mechanischer und thermischer Eigenschaften besitzen, die das Material trotz seiner hohen Kosten für die Weiterentwicklung der Saugsondentechnik im Hinblick auf die Elementspurenanalyse prädestiniert.

Vor allem die Thermoplaste FEP und PFA besitzen extrem glatte Oberflächen, die sehr dichte Verbindungen ermöglichen, ohne Kleber oder Gummiringe zu verwenden. Das Zusammenfügen von sehr kleinen Bauteilen, an die kein Gewinde mehr angebracht werden kann, wird somit möglich. Die Oberflächenbeschaffenheit und chemische Beständigkeit ermöglicht zudem eine effiziente Reinigung des Materials nach den Probenahmen. PTFE bildet aufgrund seiner Zähigkeit und chemischen Beständigkeit unter Belastung keine Spannungsrisse und besitzt von allen Kunststoffen die günstigsten Gleiteigenschaften. Der Reibungskoeffizient ist statisch und dynamisch identisch (HELLERICH et al., 2001; OBERBACH, 2001). Dies ist für die Herstellung von lösbaren Verbindungen besonders vorteilhaft. Des Weiteren zeichnen sich alle Fluorkunststoffe durch einen weiten Temperaturanwendungsbereich aus. Bauteile aus PTFE oder FEP können

ohne Beeinträchtigung im Trockenschrank oder mittels Heißluftgebläse verformt werden, eine Versprödung durch sehr tiefe Temperaturen tritt praktisch nicht auf.

1.3. Bisherige Entwicklungen zur Beprobung von Sickerwässern aus größeren Tiefen

Im Folgenden sind einige Beispiele für Saugsonden aufgeführt, die zur Sickerwasserentnahme aus größeren Tiefen entwickelt wurden. Allen Sonden gemeinsam ist die Applikation von Überdruck, mit dem die Probe in einer Schlauchleitung an die Bodenoberfläche befördert wird.

Die in Abb. 1.1 gezeigte Sonde ist mit einer keramischen Kerze ausgestattet, die mit einem ca. 60 cm langen PVC-Rohr sowie der Steigleitung für die Probe luftdicht verklebt ist. Nachdem durch Unterdruck die Bodenlösung in das Schlauchsystem oberhalb des Rückschlagventils (Check Valve) gesaugt wurde, wird Gasdruck in die rechte Leitung gegeben und die Probe in das offene Sammelgefäß gedrückt. Wird dabei ein zu hoher Druck angelegt, besteht die Gefahr, dass die geschlossene Wassersäule zerrissen wird, sich Gasblasen bilden, gelöste Gase aus der Probe entweichen und nur ein Teil der Probe in der Sammelflasche gesichert werden kann. Somit wird bei wachsender Beprobungstiefe die Benutzung eines Druckreduzier-Ventils (Abb. 1.2) notwendig (WOOD, 1973).

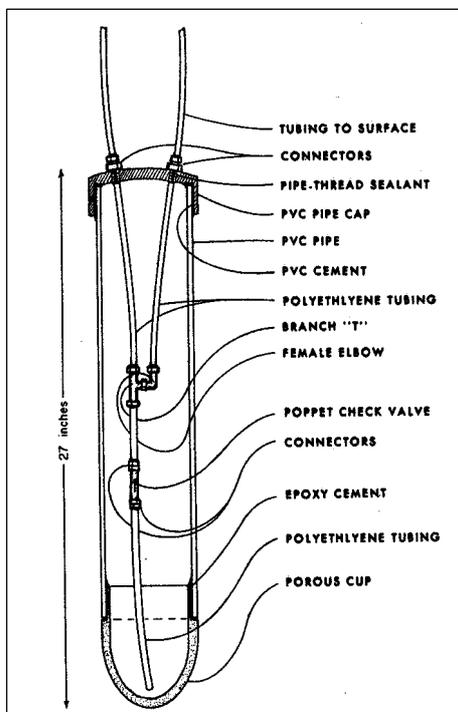


Abbildung 1.2 Saugsonde mit Schlauchsystem und Rückschlagventil

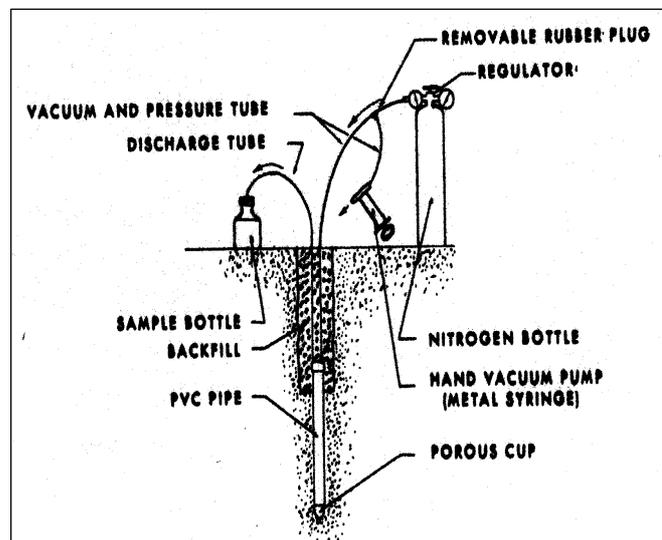


Abbildung 1.1 Im Bohrloch installierter Sampler mit den zur Probenahme notwendigen Geräten

Die Sonde ist für eine mobile Beprobung des Sickerwassers ungeeignet, da die Installation mit Schutzverrohrung und teilweise verfülltem Bohrloch (Abb. 1.1) sehr aufwendig ist, und kann zudem aufgrund der verwendeten Materialien (Kerze, PVC, Kleber etc.) im Rahmen der Spurenelementanalyse nicht eingesetzt werden.

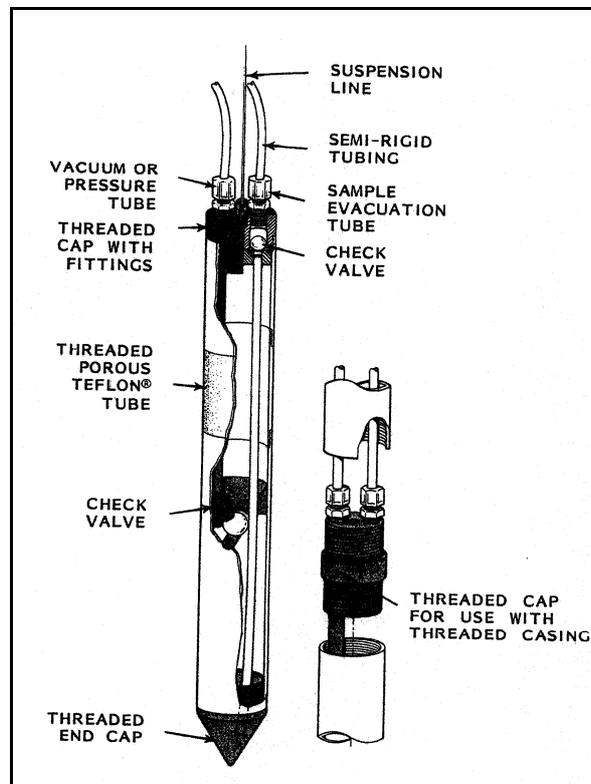
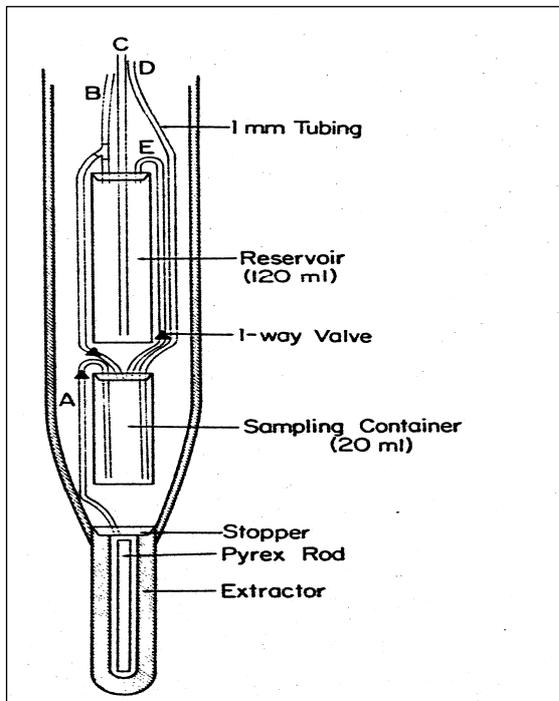


Abbildung 1.3 Sampler mit Teilstück aus porösem Teflon, Schlauchleitungen und Rückschlagventilen

Ziel der in Abb. 1.3 dargestellten Entwicklung war die Realisierung der Tiefenbeprobung unter ausschließlicher Verwendung von Teflon bei allen probeführenden Bauteilen (MORRISON, 1982). Das Diaphragma der Sonde wird von einem Rohrstück aus mikroporösem ($3\ \mu\text{m}$ Porenweite) reinem PTFE gebildet. Alle Bauteile sind über Gewinde zusammengefügt, die Abdichtung wurde mittels PTFE-Band erreicht, Klebstoffe wurden nicht verwendet.

Die beiden Rückschlagventile mussten nachträglich eingebaut werden, da bei Applikation von Überdruck über die linke Schlauchleitung ein Teil der Probe aus dem Sampler gedrückt wurde und die nachfolgende Probenahme beeinflusste. Ein weiteres Problem stellten offensichtlich Verschleppungen innerhalb der Sonde dar. Vor jedem Evakuieren musste zunächst Überdruck verabreicht werden, um Probenreste die sich nach jeder Probenahme oberhalb der beiden Rückschlagventile ansammelten, zu entfernen. Um hydraulischen Kontakt zwischen porösem Teflon und Boden zu erhalten, müssen die Bohrlöcher nach Positionierung der Sonde mit Suspensionen aus Feinsand oder lehmigen Sand verfüllt werden, weshalb die Sonde für eine mobile Probenahme nicht geeignet ist.

Die in Abb. 1.4 dargestellte Saugsonde von SUAREZ (1986) stellt aufgrund des Mehrkammer-Systems eine besonders interessante Entwicklung dar. Neben der Möglichkeit jede Tiefe der ungesättigten Bodenzone zu beproben, wird eine weitgehend entgasungsfreie Entnahme des Sickerwassers ermöglicht.



Funktion des Schlauchsystems:

B: Unterdruck + Überdruck

C: Auslauf für Reservoir

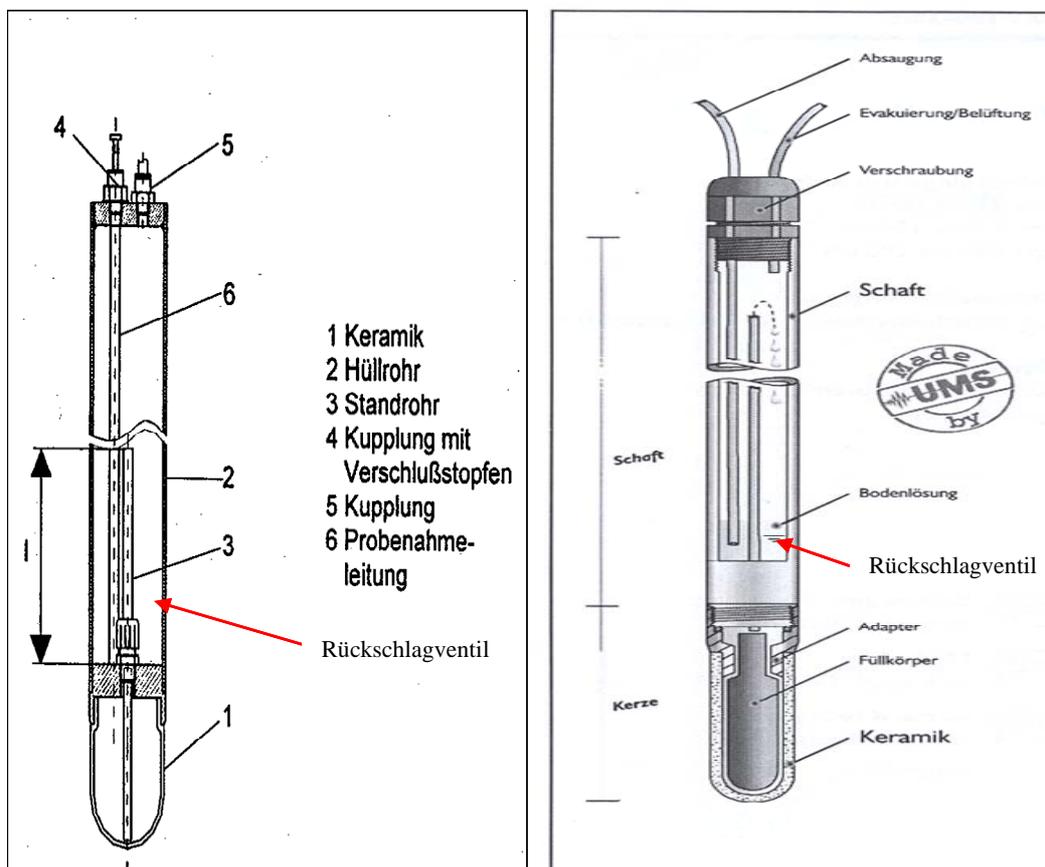
D: Auslauf für Sampling Container

E: Überlauf zw. Sampling Container und Reservoir

Abbildung 1.4 Mehrkammer-Saugsonde mit Schlauchleitungen und Rückschlagventilen

Zur Probenahme werden die Schläuche C und D abgeklemmt und die Kerze (Extractor), Vorkammer (Sampling Container) und das eigentliche Sammelgefäß (Reservoir) über Schlauch „B“ evakuiert. Der große Vorteil des Systems von SUAREZ (1986) besteht darin, dass die sehr kleine Vorkammer (20 ml) als Durchflusszelle fungiert und das anfänglich stark entgaste Wasser nur einen geringen Teil der Gesamtprobe ausmacht. Ist die verschlossene Vorkammer einmal gefüllt, existiert praktisch keine Gasphase mehr in die CO₂ aus der Probe entweichen könnte.

Die CO₂-Diffusion durch den wassergefüllten Schlauch kann dabei vernachlässigt werden (GROSSMANN, 1988). Der pH-Fehler in der Gesamtprobe wird hierdurch minimiert. Mit einer prinzipiell gleichen Probenahmeapparatur erzielte GROSSMANN (1988) übereinstimmende Ergebnisse. Zur Sicherung der Probe wird Gasdruck auf Schlauch „B“ gegeben, und dann Schlauch „D“ bzw. „C“ geöffnet. Die entsprechend angebrachten Rückschlagventile verhindern das Zurückfließen der Lösung in die keramische Kerze bzw. Vorkammer.



a)

b)

Abbildung 1.5 a) Saugsonde „SK 4“ der UIT GmbH, b) Saugsonde „SKPE 25“ UMS GmbH

Die derzeit im Handel befindlichen Saugsonden zur Tiefenbeprobung sind je nach Hersteller mit oder ohne Rückschlagventile ausgestattet. Die in Abb. 1.5 a) und b) dargestellten Varianten der

UIT GmbH und UMS GmbH werden bei entsprechender Kundenanforderung mit einem Ventil an den jeweils gekennzeichneten Positionen versehen.

Beide Sonden werden für Spurenelementanalysen mit Kunststoffsaugkerzen ausgerüstet. Vorteilhaft bei beiden Sonden ist die Art der Probenlagerung. Die Lösung wird bis zur Entnahme unter in situ Bedingungen im Schaft gelagert, und kann aufgrund der räumlichen Trennung von Kerze und Schaft (Standrohr) nicht durch Austrocknung des Bodens aus der Sonde gesaugt werden. Nachteil der in Abb. 1.5 a) gezeigten „SK 4“ ist der mit 50 mm doppelt so große Durchmesser gegenüber der „SKPE 25“ sowie der fehlende Kerzenfüllkörper.

Als weiteres Beispiel für Saugsonden zur Tiefenbeprobung sind die Produkte der Fa. ecoTech GmbH zu erwähnen. Die Sonden besitzen prinzipiell den gleichen Aufbau wie die in Abb. 1.5 a) und b) dargestellten Geräte. Im Gegensatz zu allen anderen in diesem Kapitel aufgeführten Sonden werden jedoch keine Rückschlagventile verwendet. Der zum Transport der Probe angelegte Gasdruck lastet somit auch auf der Saugkerze. Gemäß den von ecoTech durchgeführten Druckprüfungen an sorptionsfreien Saugkerzen erlauben die Sonden derzeit eine Sickerwasserentnahme aus 10 Meter Bodentiefe (mündl. Mitteilung, Fa. ecoTech GmbH), was durch ein entsprechendes Zertifikat bescheinigt wird.

Alle in diesem Kapitel aufgeführten Systeme beinhalten diverse Nachteile. Zum einen sind die in den Abbildungen 1.1 bis 1.5 dargestellten Sonden auf ein einwandfreies Funktionieren der Rückschlagventile angewiesen, zum anderen sollten die applizierten Gasdrücke aus Gründen der Sicherheit und Gewährleistung den vom Hersteller angegebenen Nennwert nicht übersteigen. Dies begrenzt die Beprobungstiefe und erfordert immer einen zusätzlichen apparativen Aufwand zur Druckkontrolle. Beispiele hierfür sind die von den Firmen ecoTech GmbH und UMS GmbH angegebenen Druckmaxima von 1 bar, was einer Beprobungstiefe von 10 Meter entspricht.

Weiterhin ist zu erwähnen, dass bei allen Sonden die probeführenden Teile nicht ohne weiteres vom Sondenschaft getrennt werden können. Dies erschwert die in der Spurenanalytik notwendigen Reinigungsschritte erheblich. Beispielsweise müsste das in Abb. 1.5 b) dargestellte Basiselement (Länge 500 mm) der Saugsonde „SK 4“ zur Reinigung ausgebaut und mitgeführt werden.

Aufgrund der oben erwähnten konstruktionsbedingten Nachteile waren die aufgeführten Saugsonden für das vorliegende Projekt zur Spurenelementanalyse des Sickerwassers unbelasteter Standorte ungeeignet.

1.4. Anforderungen an eine neue Saugsonde

Die Bestandsaufnahme in Kap. 1.2 und 1.3 hat gezeigt, dass für eine Probenahme mit Saugsonden zur Ermittlung der Hintergrundkonzentrationen von Spurenelementen eine Weiterentwicklung notwendig ist. In den folgenden Punkten sind die Anforderungen an die angewandte Saugsondentechnik zur Entnahme von Sickerwasser formuliert und Lösungsansätze aufgeführt:

- 1. Die Beprobung soll im Übergangsbereich von der ungesättigten zur wasser-gesättigten Bodenzone durchgeführt werden, sodass bedingt durch tiefe Grundwasserspiegel auch eine Entnahme aus größeren Tiefen (über 9 m) möglich sein muss.**
- 2. Nach dem Einbau soll der hydraulische Kontakt zwischen Saugkerze und Boden gewährleistet sein. Ein Einsatz von Bodensuspensionen zur Herstellung des Kontakts ist nicht gestattet, da hier durch eine Verfälschung der Hintergrundkonzentrationen auftreten könnte.**
- 3. Die Sickerwasserprobe soll nach der Passage durch die sorptionsfreie Kunststoffsaugkerze nicht mit ad- oder desorbierenden Stoffen in Berührung kommen. Dies soll durch den Einsatz von Fluorkunststoffen gewährleistet werden.**
- 4. Die Bodenlösung soll bis zur Entnahme unter in situ Bedingungen im Schaft gelagert werden und nicht wieder durch Rückfluss aus der Saugsonde in den Boden zurückgelangen können. Dies soll durch ein entsprechendes Steigrohr in der Probenkammer realisiert werden.**
- 5. Die Probenkammer soll mit einer wartungsfreien Mengenbegrenzung ausgerüstet sein. Sobald der maximale Füllstand der Probenkammer erreicht ist, muss diese Vorrichtung ein weiteres Ansaugen der Bodenlösung unterbrechen.**
- 6. Mobile Saugsonde: da die Saugsonde oft nur für eine einmalige Probenahme auf repräsentativen Standorten eingesetzt wird, soll die Sonde schnell wiederverwendbar und daher gut zu reinigen sein. Dies soll durch einen modularen Aufbau umgesetzt werden.**
- 7. Der Sondenschaft soll aus einem leichten, möglichst stabilen, handelsüblichen Material aufgebaut sein und bis zu jeder erforderlichen Länge dicht miteinander verbunden werden können. Der Außendurchmesser soll zum vorhandenen Bohrgerät (Ø 27mm) passen.**

- 8. Es soll ein Probenvolumen von mindestens 140 ml entnommen werden können, um alle hydrochemischen Parameter untersuchen zu können.**
- 9. Eine wiederholte Sickerwasserentnahme am gleichen Probenahmepunkt soll möglich sein. Insbesondere soll die Verschleppung minimiert werden.**
- 10. Einbau, Betrieb und Demontage einer Sonde sollte, falls erforderlich, von einer Arbeitskraft zu bewältigen sein.**

Im nächsten Kapitel ist die für diese Anforderungen weiterentwickelte Saugsonde ausführlich beschrieben.

2. Saugsonde zur Beprobung von Sickerwässern

2.1. Einführung

Die entwickelte Saugsonde setzt sich aus 2 Hauptkomponenten zusammen:

Saugkerze mit Sondenschaft, Schaftverlängerungen und Verschlussstopfen: diese Komponente kann im Gelände auch ohne das Probensammelgefäß in der vorgesehenen Tiefe installiert werden.

Probensammelgefäß mit Ziehvorrichtung: das Probensammelgefäß wird, wenn nicht bereits beim Einbau installiert, im Sondenschaft runtergelassen und anschließend wird durch das Anlegen von Unterdruck im System eine Beprobung des Sickerwassers aus dem Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Bodenzone oder aus dem Grundwasserbereich eingeleitet.

In Abb. 2.1 sind die beiden Hauptkomponenten abgebildet und in den beiden folgenden Kapiteln ist der Zusammenbau der Hauptkomponenten mit den dazu erforderlichen Materialien ausführlich beschrieben.



Abbildung 2.1 Hauptkomponenten der neuen Saugsonde. oben: Saugkerze mit Sondenschaft; mitte: Probensammelgefäß; unten: Ziehvorrichtung

2.2. Montage des Sondenschafts mit Saugkerze und Abschlussstopfen

Im Folgenden sind alle Materialien sowie gebrauchsfertigen Bauteile aufgelistet, die zur Anfertigung eines kompletten Sondenschafts notwendig sind. Um beispielhaft die Methodik der Schaftverlängerung zu erläutern, wird der Aufbau einer 4 Meter langen Sonde mit einer Verlängerung dargestellt. Bei allen aufgelisteten Teilen handelt es sich um Standardware, die derzeit im Kunststoff- und Metallhandel, technischen Großhandel sowie bei Laborausstattern erhältlich ist. Sofern in Tab. 2.1 und 2.2 Bezugsquellen aufgeführt sind, handelt es sich um speziellere Produkte, die von den genannten Firmen hergestellt bzw. geliefert werden. Die Positions-Nummern in der ersten Spalte beziehen sich auf die Bauteile in den Abbildungen 2.2 und 2.3.

Tabelle 2.1 Materialliste für Saugsondenschaft

Pos.	Bezeichnung / Materialien	Menge	Bemerkungen	Bezugsquelle
1	sorptionsfreie Saugkerze mit Nylonmembran auf porösem PE-Stützkörper, ½"-Anschlussgewinde und Spitze aus angesintertem PE; Lieferung mit Dichtring (Pos.2)	1 Stk.	Lieferung ohne Innengewinde Anbringen des Innengewindes in feinmechanischer Werkstatt	Umwelt-Geräte-Technik GmbH Müncheberg
2	Dichtring (O-Ring) als Zubehör: bei Lieferung: Maße: 18 x 1,5 mm Lieferung je nach Händler zumeist in Mindestmengen (z.B. 100 Stk.)	1 Stk.	Verschleißteil, Austausch in größeren Zeitabständen erforderlich Aufgrund herstellungsbedingter Maßtoleranzen der Kerzen muss mitunter auch bei Neuware ein Austausch gegen O-Ringe mit besser geeigneten Abmessungen vorgenommen werden.	Techn. Handel
3	Silikon-O-Ring, nahtlos mit FEP umhüllt (FEP = Tetrafluorethylen-Perfluorpropylen) Maße: 12 x 3,0mm (Innen-Ø x Schnurstärke) Lieferung je nach Hersteller/Händler zumeist in Mindestmengen (z.B. 20 Stk.)	1 Stk.	/	Beichler & Grünwald GmbH Löchgau
4	Kerzenfüllkörper Verbindungsteil zwischen Saugkerze und Probensammelgefäß aus PTFE-Stange, Durchmesser 17mm Lieferung in Längen von 1 bis 2 Metern	s. Bemerkung	Herstellung durch Feinmechanik Verschleißteil, Austausch in großen Zeitabständen erforderlich	Kunststoffhandel Laborhandel
5 + 7	Basisrohr und Verlängerungsrohr aus Plexiglas-XT-Rohren Außen-Ø: 25 mm / Innen-Ø: 19 mm Lieferbar in Standardlängen: 2000mm	jew. 1 Stk. s. Bemerkung	Herstellung durch Feinmechanik Basisrohr: - Anbringen des Gewindes für die Kerze - Abdrehen der Ansatzfläche für Pos. 6 Verlängerungsrohr: Abdrehen der Ansatzflächen für Pos. 6 an beiden Enden des Rohres zusätzlich: Nachbearbeitung des Gewindes am Basisrohr Anbringen von Fasen an Basis- und Verlängerungsrohr	Kunststoffhandel

Tabelle 2.2 Fortsetzung Materialliste für Saugsondenschaft

Pos.	Bezeichnung / Materialien	Menge	Bemerkungen	Bezugsquelle
6	Verbindungshülse aus Messingrohr, gezogen; CuZn37/Ms63 Außen-Ø: 26 mm / Innen-Ø: 24 mm Länge nach Bedarf	1 x 80 mm	/	Metallhandel für Aluminium und Buntmetalle
8	Plexiglas-Kapillare Außen-Ø: 5 mm / Innen-Ø: 3 mm Lieferung in Standardlängen: 2000mm	1 Stk.	Zuschnitt auf Länge 50mm und Anbringen von Fasen an beiden Enden	Kunststoffhandel
9	Gummistopfen Typ „D & N“, para grau eine Bohrung; Maße: 17 x 22 x 25 mm Lieferung zumeist in Verpackungseinheiten	1 Stk.	/	Laborhandel
10	Silikonschlauch Außen-Ø: 7 mm / Innen-Ø: 4 mm Lieferbar z.B. Einheiten von 25 Metern	ca. 200mm	/	Techn. Handel
11	Quetschhahn nach Mohr, Messing, vernickelt, federnd	1 Stk.	Schenkellänge mind. 30mm	Laborhandel
12	Schlaucholive „NORMA“-Schlauchverbinder, GS 4, gerade Lieferung zumeist in Verpackungseinheiten	1 Stk.	/	Techn. Handel Laborhandel
/	flüssiger Stickstoff Lieferung in Kleinstmengen:	ca. 250 ml	Sicherheitshinweise für den Transport des Behälters unbedingt beachten! Vorgeschriebene Behälterkennzeichnung gemäß Stoffmerkbblatt S 023: - grüner Gefahrezettel Nr.2 (Gase) - lesbar die UN-Nr. 1977 - Gebotsschilder: Schutzbrille; Handschuhe	Linde AG Service Flüssiggase Hamburg

Montage der Bauteile 1 bis 5 gemäß Abb. 7

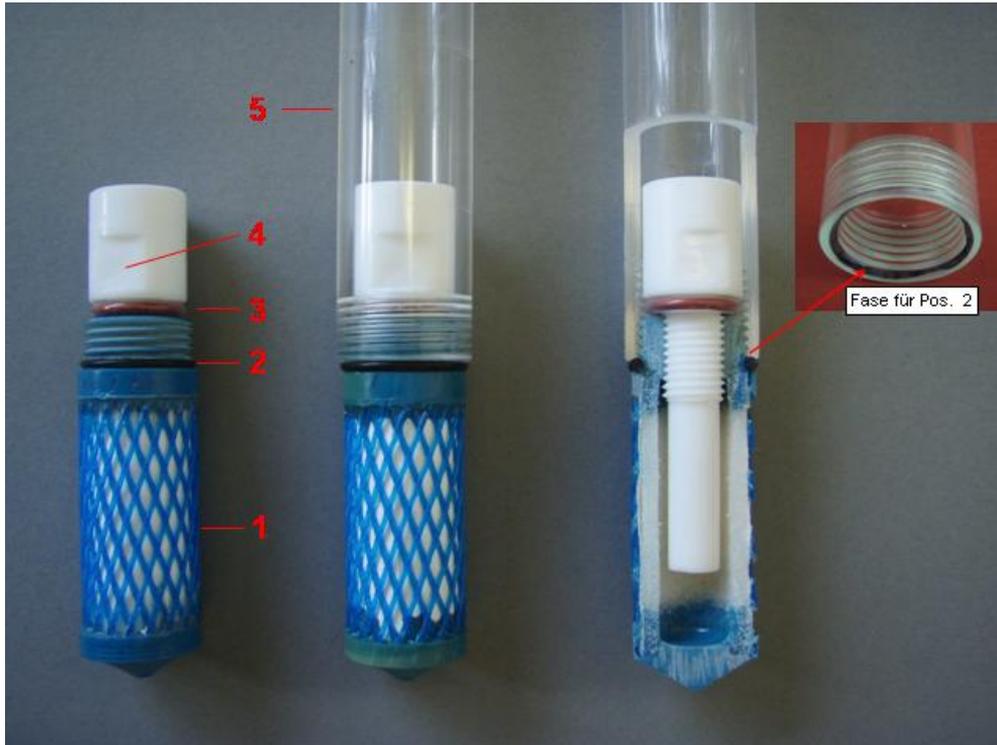


Abbildung 2.2 Montage von Kerze, Kerzenfüllkörper und Basisrohr

Die Saugkerze (**Bauteil 1**) besteht aus dem porösen PE-Stützkörper mit aufliegender Nylonmembran, der angesinterten massiven Spitze und einem ebenfalls angesinterten „Kopfteil“ mit Außengewinde und Dichtring (**Bauteil 2**) zur Verbindung mit dem Basisrohr des Sondenschafts.

In das angesinterte Kopfteil der Kerze wird ein Innengewinde geschnitten, um den Kerzenfüllkörper (**Bauteil 4**) aufnehmen zu können. Anschließend wird ein mit FEP nahtlos ummantelter Silikon-Dichtring (**Bauteil 3**) über das Gewinde des Füllkörpers gestreift. Füllkörper und Kerze werden danach miteinander verschraubt. Handelt es sich in beiden Fällen um neue Bauteile, muss als Arbeitshilfe ein Gabelschlüssel verwendet werden, da die Gewinde anfänglich mitunter schwergängig sind und die Oberfläche des aus PTFE gefertigten Füllkörpers zudem sehr glatt ist. In Abb. 2.2 sind die am Füllkörper angebrachten Schlüsselansatzflächen zu erkennen. Der Gabelschlüssel wurde ebenfalls aus PTFE angefertigt. Aufgabe des Füllkörpers ist es, das Volumen des Kerzeninnenraums soweit wie möglich zu reduzieren und gleichzeitig als Verbindungselement zwischen Saugkerze und den im folgenden Kapitel beschriebenen Innenbauteilen der Saugsonde zu dienen.

Abschließend wird die Saugkerze fest mit dem 2 Meter langen Basisrohr (**Bauteil 5**) der Sonde verschraubt. Der O-Ring (**Bauteil 2**) dichtet die Verbindungsstelle ab.

An dieser Stelle muss auf zwei wichtige Probleme hingewiesen werden:

Der Silikon-Dichtring (**Bauteil 3**) zwischen Kerze und Füllkörper hat die Nennmaße 12x3.0mm. Somit liegt der Außendurchmesser des Bauteils in unbelastetem Zustand bei 18mm. Laut Angaben diverser Hersteller ist die Produktion speziell von FEP-O-Ringen mit kleineren Abmaßen (Innen-Ø und Schnurstärke) nicht realisierbar. Beim Festziehen des Kerzenfüllkörpers wird der Ring zusammengedrückt wodurch das Material zwangsläufig nach außen ausweicht. Der FEP-Mantel des Rings kann hierdurch beim Einschrauben der Kerze in das Basisrohr (**Bauteil 5**) durch die häufig sehr scharfkantigen Spitzen der Gewindeflanken beschädigt werden. Aus diesem Grund sollten die ½-Zoll-Gewinde neu gefertigter Basisrohre mit einem Handgewindebohrer und evt. einer geeigneten Feile nachgearbeitet werden um so genügend Material vom Gewinde abzutragen.

1. In Tab. 1 wurde darauf hingewiesen, dass aufgrund des speziellen Herstellungsverfahrens der Saugkerzen zum Teil erhebliche Maßtoleranzen zu verzeichnen sind. Die bei vielen Kerzen zu schmal dimensionierte Auflagefläche für den Dichtring führt trotz einer am Basisrohr (**Bauteil 5**) angebrachten Fase (s. Abb. 2.2) zum Wegrutschen des Dichtrings oder zumindest zu einer Undichtigkeit, die ohne genaue Leckageprüfung nicht festgestellt werden kann. Somit ist bei jeder neuen Kerze eine exakte Sichtkontrolle durchzuführen und ggf. ein Austausch des standardmäßig mitgelieferten Dichtrings (**Bauteil 2**) gegen einen O-Ring mit besser geeigneter Schnurstärke und/oder einem geringeren Durchmesser vorzunehmen.

Montage der Bauteile 5 bis 7 gemäß Abb. 8

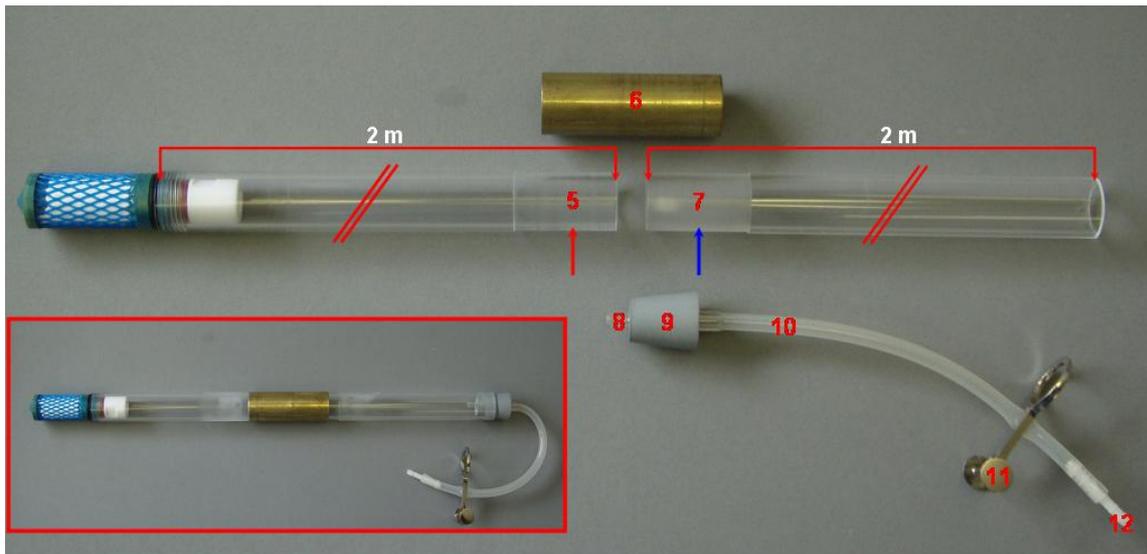


Abbildung 2.3 Bauteile zur Schaftverlängerung, Verschlussstopfen und komplett montierter Schaft

Die Bauteile 6 und 7 dienen zur Schaftverlängerung von 2 auf 4 Meter Länge und werden unter Zuhilfenahme von flüssigem Stickstoff mit dem Basisrohr der Sonde verbunden.

Im ersten Arbeitsschritt wird das in Abb. 2.3 mit rotem Pfeil gekennzeichnete Endstück des Basisrohrs (**Bauteil 5**) ca. 30 Sekunden in flüssigen Stickstoff eingetaucht, wobei der Durchmesser des Rohrstücks schrumpft und so die Aufnahme der Messinghülse (**Bauteil 6**) ermöglicht. Die Hülse wird zur Hälfte auf das Rohrende gesteckt. Die Wärmeausdehnung des Basisrohrs erzeugt nach wenigen Sekunden eine äußerst stabile Verbindung. Danach wird das in Abb. 2.3 mit blauem Pfeil gekennzeichnete Endstück des Verlängerungsrohrs (**Bauteil 7**) nach dem Einschrumpfen in flüssigem Stickstoff in das offene Ende der Messinghülse eingeführt und auf das Basisrohr gedrückt. Sobald die Wärmeausdehnung eine feste Verbindung erzeugt hat, sind die Arbeitsschritte zu Schaftverlängerung abgeschlossen.

Eine weitere Abdichtung der Verbindungsstelle durch einen zusätzlichen Dichtring zwischen Basis- und Verlängerungsrohr hat sich als nicht notwendig erwiesen.

Um eine problemlose Montage der Messinghülsen (**Bauteil 6**) zu gewährleisten empfiehlt es sich, deren Innenseiten hin und wieder zu reinigen. In jedem Fall sollten Sand oder feinere Partikel entfernt werden.

Montage der Bauteile 8 bis 12 gemäß Abb. 8

Eine 50 mm lange Plexiglas Kapillare (**Bauteil 8**) wird soweit durch die Bohrung des Gummistopfens (**Bauteil 9**) gedrückt, bis jeweils 10 mm an den gegenüberliegenden Seiten des Stopfens herausragen. Dieses Kapillar-Endstück wird mit einem 150 mm langen Silikonchlauch (**Bauteil 10**) verbunden. Abschließend wird die in Tab.2.1 und 2.2. aufgelistete Schlaucholive (**Bauteil 12**) in das freie Ende des Schlauchs gesteckt. Zum Absperren des Gummischlauchs während

des Saugsondenbetriebs wird der in Tab.2.1 und 2.2 aufgelistete Quetschhahn (**Bauteil 11**) verwendet.

Nach der Montage des Verschlussstopfens ist der Zusammenbau eines verwendungsfähigen Sondenschafts abgeschlossen. Im letzten Arbeitsschritt erfolgt eine Dichtheitsprüfung durch Anlegen eines Unterdrucks von ca. 100 mbar. Für die Prüfung wurde bislang ein digitales Hand-Manometer der Firma TESTO GmbH verwendet, deren Anzeige nach Anlegen des Überdrucks über ca. 5 Minuten verfolgt wird.

Aufgrund der hohen Empfindlichkeit des Geräts (Genauigkeit 0,5% v. Endwert im Messbereich -200 bis +200 mbar) können alle Lecks erfasst werden, die für den praktischen Einsatz der Sonde relevant sind, und deren Ursachen erfahrungsgemäß nahezu immer durch Verschleiß oder fehlerhaften Sitz von **Bauteil 2** sowie durch eine defekte Saugkerze hervorgerufen werden.

2.3. Montage der Innenbauteile: Probensammelgefäß und Ziehvorrichtung

Tabelle 2.3 und 2.4 enthält die Liste aller Materialien, die zur Anfertigung des probeführenden Moduls der Saugsonde notwendig sind. Dieses Modul wird im Folgenden als **Probensammelgefäß** bezeichnet. Ferner sind auch alle Rohmaterialien zur Herstellung einer Ziehvorrichtung aufgelistet, mit der das Sammelgefäß vor Beginn der Probenahme im Sondenschaft herabgelassen, an der Saugkerze angedockt und nach beendeter Probenahme wieder hochgezogen wird. Da die Einzelbestandteile von Sammelgefäß und Ziehvorrichtung kommerziell nicht erhältlich sind, handelt es sich ausnahmslos um Spezialanfertigungen.

Die Nummern in der ersten Spalte der Tabelle beziehen sich auf die Bauteile der Abb. 2.4. Sofern in Tab. 2.3 und 2.4 Bezugsquellen aufgeführt sind, handelt es sich um speziellere Produkte, die zur Vereinfachung der Materialbeschaffung unmittelbar von den genannten Händlern bezogen werden sollten.

Tabelle 2.3 Materialliste für Innenbauteile

Pos.	Bezeichnung/Materialien	Menge	Bemerkungen	Bezugsquelle
13	Rüssel aus FEP-Kapillare Außen-Ø: 3,5 mm, Innen-1,5 Länge: 80mm Mindestabnahmemenge	1 Stk.	Bezeichnung des Herstellers: FEP-„Schlauchabschnitt, gerade“	Beichler & Grünwald GmbH Löchgau
14 19 22	Hahn, Abschlussstopfen, Verbindungsstück (Durchflusssperre) aus PTFE-Stange Durchmesser 17 mm Lieferung in Längen von 1 bis 2 Meter pro Stange	jew. 1 Stk. s. Bemerkung	Herstellung durch Feinmechanik Nachbearbeitung: Entgraten, Reinigung	Handel für Fluorkunststoffe Laborhandel Techn. Handel
15 20 23 26 27	Basisstopfen (Probensammelgefäß), Fixierungsschraube (Durchflusssperre) unterer Stopfen (Ziehvorrichtung Teil 1) oberer Stopfen (Ziehvorrichtung Teil 1) Überwurfmutter (Ziehvorrichtung Teil 2) aus FEP-Rundstab (FEP-Natur) Durchmesser: 17+0.1mm Länge: 400mm	jew. 1 Stk.	Herstellung durch Feinmechanik Nachbearbeitung: Entgraten, Reinigung	Beichler & Grünwald GmbH Löchgau
16	Reduzierolive PTFE-Schlaucholive, gerade Länge: 45 mm; Reduzierung von 6,8 auf 4,5 mm I-Ø 2,0 mm	1 Stk.	/	Laborhandel Techn. Handel
17	Steigschlauch PTFE-Mikroschlauch Nennmaße: A-Ø 1,93 mm, I-Ø 1,32 mm Lieferung auf Rolle mit 30 Meter	s. Bemerkung	Herstellung durch Wärmeverformung Länge nach folgender Faustregel: Gesamtlänge von Pos. 18 minus 30 mm	Novodirect GmbH Kehl / Rhein
18 25	Probenaufnahmerohr (Probensammelgefäß) Rohrstück (Ziehvorrichtung Teil 1) Aus FEP-Rohr Außen-Ø: 17 mm ($\pm 0,2\text{mm}$) Innen-Ø: 13 mm ($\pm 0,2\text{mm}$) Länge: 1800mm	1 Stk. s. Bemerkung	Bezeichnung des Herstellers: FEP-„Schlauchabschnitt, gerade“ Schnittlänge für Standardsonde mit 2m Länge beträgt 1780mm Bearbeitung: Schnitt auf gewünschte Länge Reinigung	Beichler & Grünwald GmbH Löchgau
21	PTFE-Filter als Durchflusssperre Durchmesser: 90mm Porenweite: 0,2 µm Lieferung in Verpackungseinheiten	s. Bemerkung	Austausch in größeren Zeitabständen evt. erforderlich	Laborhandel
24	Fallgewicht V2A-Stange Werkstoff: 1.4301 Durchmesser: 12mm Länge: 300mm	s. Bemerkung	zur Erhöhung des Gewichts der Ziehvorrichtung (Teil 1 = Bauteile 23 bis 26) wird in Bauteil 25 (FEP-Rohr) eingeführt und verbleibt dort	Stahlhandel

Tabelle 2.4: Fortsetzung Materialliste für Innenbauteile

Pos.	Materialien	Menge	Bemerkungen	Bezugsquelle
28	Zugseil monofiles Nylon-Seil Durchmesser: 2,5mm nicht eingefärbt UV-stabilisiert Lieferung auf Rolle (z.B.100 Meter)	s. Bemerkung	Zugseil der Ziehvorrichtung Teil 2 (Bauteile 27 und 28) wird zusammen mit Teil 1 bei Flurabständen größer 2 Meter benötigt Bearbeitung: Schnitt auf erforderliche Länge Fixierung in Bauteil 27	Hersteller techn. monofiler Schnüre und Seile
/	PTFE-Band Materialdicke: 0,1 bis max. 0,25mm Breite: 12mm	s. Bemerkung	Ausschließliche Verwendung von Bändern aus reinem PTFE ohne Farb- bzw. Zuschlagstoffe optimale Dicke: 0,1 mm	CHESTERTON GmbH Ismaning

Die Vorbereitungen zum Bau von Probensammelgefäß und Ziehvorrichtung beginnen mit der feinmechanischen Bearbeitung der PTFE- sowie FEP-Stäben, aus denen die in **Abb. 2.4 Teil B** dargestellten **Bauteile 14** (Ablasshahn, PTFE), **15** (Basisstopfen, FEP), **19** (Abschlussstopfen, PTFE), **20** (Fixierungsschraube der Durchflusssperre, FEP) und **22** (Verbindungsstück der Durchflusssperre, PTFE) erstellt werden.

Alle maschinell bearbeiteten Teile müssen anschließend sorgfältig entgratet werden. Des Weiteren sind Verunreinigungen wie Maschinenfett oder Schmierstoffe auch aus den Bohrungen zu entfernen.

Parallel hierzu werden zur Erstellung der **Bauteile 17** (Steigschlauch) und **18** (Probenaufnahmerohr) die in Tab. 2.3 und 2.4 aufgelisteten Materialien auf die erforderlichen Längen geschnitten. Anschließend erfolgt an **Bauteil 17** (Steigschlauch) der Abbau von Materialspannungen durch Applizieren hoher Temperaturen, wodurch die Krümmungen in dem Schlauchstück beseitigt werden. Hierzu wird eine größere Charge von Schlauchstücken in passende Glasröhren (Innen-Ø 2,2mm) eingefädelt und für zwei Stunden bei 180° in einen Trockenschrank gelegt.

Letzter vorbereitender Schritt ist die Reinigung aller Bauelemente im Hinblick auf die Verwendung in der Spurenelementanalyse.

Montage der Bauteile 13 bis 28 (Sammelgefäß) gemäß Abb. 9

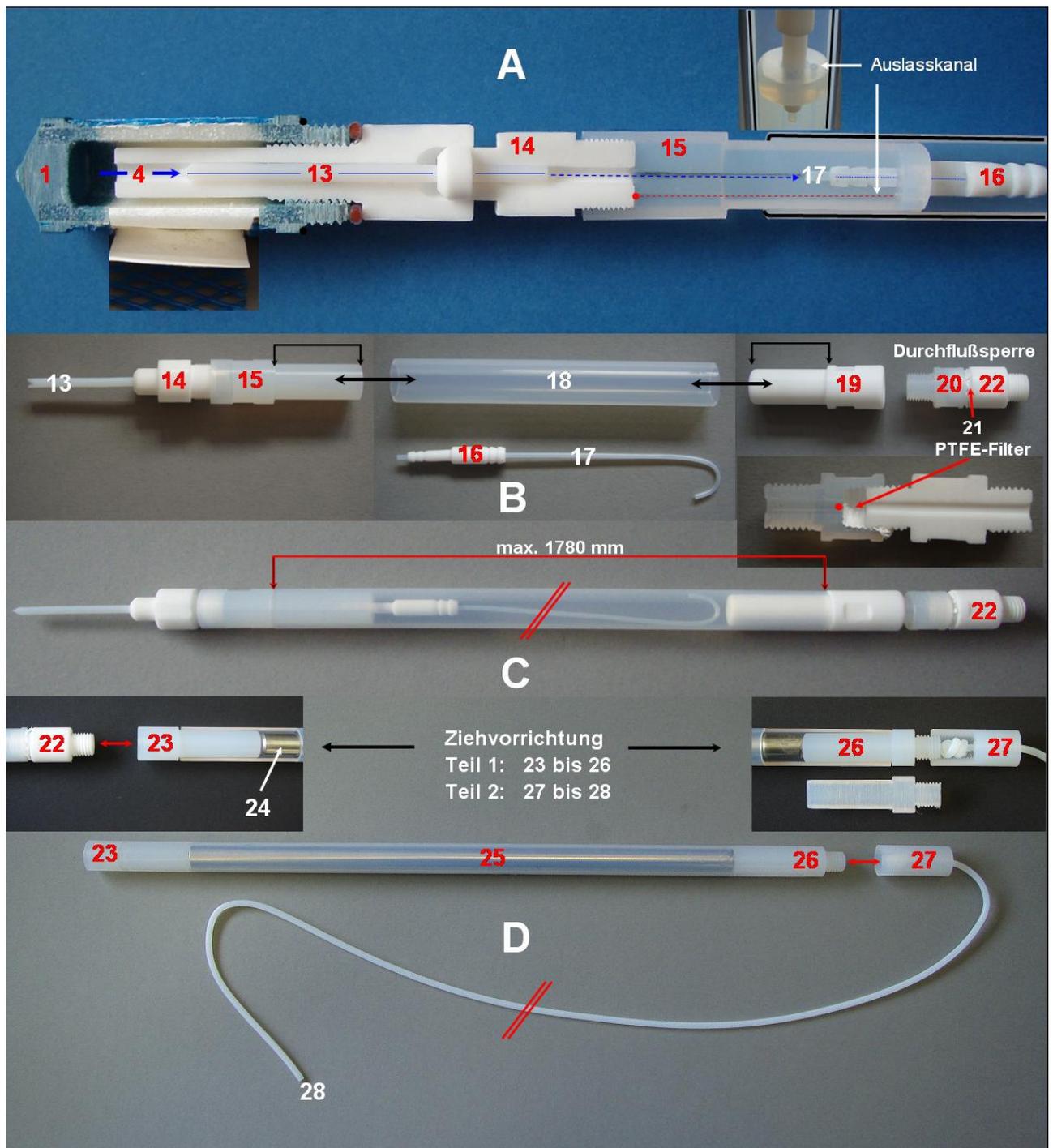


Abbildung 2.4 Innenbauteile der Saugsonde
 Teil A: Schnitt durch untere Bauteile des Probensammelgefäßes (komplett montiert)
 Teil B und C: Sammelgefäß; Bauelemente vor und nach der Montage
 Teil D: zweiteilige Ziehvorrichtung mit Ziehschlauch

Die Montage beginnt mit dem Zusammenstecken der Bauelemente 13 und 14. Der FEP-Rüssel (**Bauteil 13**) wird ca. 20 mm tief in die durchgehende Bohrung des Hahns (**Bauteil 14**) gedrückt. Dabei erzeugen die aufeinander abgestimmten Durchmesser von Bohrung und Rüssel eine feste und dichte Verbindung.

Im weiteren Verlauf erfolgt der Zusammenbau der Teile 15 bis 17. Wie in **Abb. 2.4 Teil B** dargestellt, wird zunächst die Reduzierolive (**Bauteil 16**) in ganzer Länge auf den Steigschlauch (**Bauteil 17**) gesteckt und anschließend in die zentrale Bohrung des Basisstopfens (**Bauteil 15**) gedrückt. Danach wird das gegenüberliegende Ende des Schlauchs unter Zuhilfenahme einer Heißluftpistole mit möglichst kleinem Radius um 180 Grad umgebogen. Dabei muss sehr vorsichtig vorgegangen werden, um ein Einknicken der dünnwandigen Kapillare zu vermeiden. Im Anschluss hieran erfolgt das Einfädeln des gesamten Steigschlauchs in das Probeaufnahmerohr (**Bauteil 18**). Nach dem Einfädeln wird der in **Abb. 2.4 Teil B** mit Pfeilen eingegrenzte Teil des Basisstopfens in das Probeaufnahmerohr (**Bauteil 18**) gepresst, anschließend der Abschlussstopfen (**Bauteil 19**) in das gegenüberliegende Ende des Probeaufnahme Rohrs. Bei der Herstellung der Komponenten 15 bis 19 wurden die Durchmesser und Längen der jeweils zu verbindenden Teile so gewählt, dass nach dem Zusammenbau mechanisch belastbare und gleichzeitig dichte Quetschverbindungen entstehen. Letzteres wird jedoch hauptsächlich durch die glatten Oberflächen der Bauteile bedingt. Die verlustfreie Lagerung der Bodenlösung sowie ein problemloses Sichern des Sammelgefäßes sind somit gewährleistet.

Im nächsten Schritt erfolgt der Zusammenbau der Durchflusssperre. Hierzu werden zunächst das Verbindungsstück (**Bauteil 22**) und ein PTFE-Filter (**Bauteil 21**) benötigt. Ein Gewinde des ansonsten symmetrisch aufgebauten Verbindungsstücks ist um einige mm länger. Über das Ende dieses Gewindebolzens wird ein PTFE-Filter (**Bauteil 21**) gestülpt, durch leichtes Ziehen straff gezogen und in dieser Position festgehalten. Dann wird das PTFE-Filter durch Aufschrauben von **Bauteil 20** (Fixierungsschraube) fixiert. Die Teile werden unter Zuhilfenahme von Gabelschlüsseln zunächst nur leicht miteinander verschraubt und sofort wieder getrennt. Das Gewinde von **Bauteil 22** wird dann 2-3mal mit einem PTFE-Dichtband passender Breite umwickelt. Anschließend werden die Teile erneut miteinander verschraubt. Hiermit ist die Durchflusssperre funktionsbereit und wird gemäß **Abb. 2.4 Teil B** mit dem Abschlussstopfen (**Bauteil 19**) fest verschraubt. Die zusätzliche Verwendung des PTFE-Dichtbandes hat folgenden Grund: obwohl sich das PTFE-Filter (**Bauteil 21**) beim Zusammenschrauben in die Gewindeflanken des Bolzengewindes von **Bauteil 22** legt, übt es keine dichtende Wirkung aus, zumal beim Verschrauben zwangsläufig Falten erzeugt werden. Das Gewinde muss also zusätzlich abgedichtet werden. Dies kann aus praktischen Gründen aber erst dann erfolgen, wenn die Bauteile mindestens einmal miteinander verschraubt waren.

Die poröse PTFE-Membran (**Bauteil 21**) dichtet aufgrund ihrer geringen Porenweite und ausgeprägten Hydrophobizität die obere Öffnung des Sammelgefäßes gegen die aufsteigende

Bodenlösung ab, ein Überlaufen der Sonde wird somit verhindert. Demgegenüber ist das Filter durchlässig für Gase. Wird zu Beginn einer Beprobung Unterdrucks im SONDENSCHAFT angelegt, stellt sich dieser mit kurzer Zeitverzögerung auch im Probensammelgefäß und somit in der Saugkerze (**Bauteil 1**) ein.

Letzter Arbeitsschritt ist das Einschrauben des Hahns (**Bauteil 14**) in das Innengewinde des Basisstopfens (**Bauteil 15**). In der Regel ist bei neuen Bauteilen die Abdichtung des Gewindes von **Bauteil 14** zum Innengewinde des Basisstopfens (**Bauteil 15**) ohne weitere Maßnahmen gegeben. Dies ist beim Ablassen der Bodenlösung aus dem Sammelgefäß unbedingt erforderlich, da hierzu der Hahn gelockert werden muss. Hierbei darf die Probe nach der Passage durch den Basisstopfen nur über die Bohrung des Hahns und den Rüssel (**Bauteil 13**) abfließen. Eine häufige Betätigung des Hahns führt jedoch immer zu einem etwas größeren Gewindespiel. In diesem Fall genügen im Allgemeinen zwei Umwicklungen mit PTFE-Band um die Abdichtung wieder herzustellen. Falls Teflonband eingesetzt werden muss, ist die Richtung der Umwicklung des rechtsgängigen Gewindes unbedingt zu beachten! Des Weiteren wird auf die Produkthinweise in Tab. 2.3 und 2.4 verwiesen.

Damit ist die Montage des Probensammelgefäßes beendet. Es ist ratsam, im Anschluss hieran eine Dichtigkeitsprüfung durchzuführen, indem an der freien Öffnung der Durchflusssperre ein Unterdruck angelegt und über den Rüssel Reinstwasser angesaugt wird. In **Abb. 2.4 Teil A** ist der Fließweg des Reinstwassers durch die blaue Linie gekennzeichnet. Durch den dezentral angebrachten Abflusskanal des Basisstopfens (rote Linie mit Punktmarkierung), der vom Hahn verschlossen wird, darf selbst bei maximalem Füllstand im Sammelgefäß kein Wasser entweichen. Hierbei ist auch die einwandfreie Funktion der Durchflusssperre zu prüfen.

Montage der Bauteile 23 bis 28 (Ziehvorrichtung) gemäß Abb. 9

Teil 1 der Ziehvorrichtung besteht aus einem 40cm langen FEP-Rohrstück (**Bauteil 25**) in das ein Edelstahlstab (**Bauteil 24**) gesteckt und auf beiden Seiten durch Einpressen der FEP-Stopfen (**Bauteile 23 und 26**) verschlossen wird. Der Edelstahlstab dient zur Gewichtserhöhung der gesamten Ziehvorrichtung (Fallgewicht) und wird durch die eingepressten Stopfen fest arretiert. Der untere FEP-Stopfen (**Bauteile 23**) besitzt ein Innengewinde das zum Verbindungsstück der Durchflusssperre (**Bauteil 22**) passt und hierüber die Verbindung zum Probensammelgefäß herstellt, der obere Stopfen (**Bauteile 26**) ist dagegen mit Außengewinde gefertigt und wird später mit Teil 2 der Ziehvorrichtung verschraubt. Nach dem Einpressen der beiden FEP-Stopfen in das Rohrstück (**Bauteil 25**) ist die Montage von Teil 1 abgeschlossen.

Teil 2 der Ziehvorrichtung besteht aus der Überwurfmutter (**Bauteil 27**) und dem aus Nylon gefertigten Zugseil (**Bauteil 28**) das zunächst in die Durchgangsbohrung der Überwurfmutter gesteckt wird. Wie in **Abb. 2.4 Teil D** zu sehen ist, wird an diesem Ende des Zugseils ein Knoten angebracht, der als Widerlager zur Arretierung der Überwurfmutter dient. Dieser Knoten muss so weit zusammengezogen werden, dass er anschließend in die Überwurfmutter passt. Zusätzlich wird der Knoten mit einer Heißluftpistole etwas erwärmt, wodurch die Spannungen im Material weitgehend beseitigt werden. Dies verhindert das Aufspringen des Knotens und ein Verlust der Überwurfmutter. Danach wird das freie Ende des Knotens bis auf ca. 2mm eingekürzt, und der Knoten in die Überwurfmutter gezogen. Abschließend muss das Zugseil (**Bauteil 28**) mit einer Überlänge von ca. 20cm auf die zum Sondenschaft passende Länge geschnitten werden.

Damit sind beide Teile der Ziehvorrichtung montiert und werden über die **Bauteile 26 und 27** fest miteinander verbunden, das Probensammelgefäß wird an den unteren Stopfen (**Bauteile 23**) der Ziehvorrichtung (**Teil 1**) geschraubt und kann jetzt im Sondenschaft bis zum Kerzenfüllkörper (**Bauteil 4**) herabgelassen werden. Bei diesem Arbeitsschritt zeigt sich die Notwendigkeit des Fallgewichts (**Bauteil 24**):

wie aus **Tabelle 2.3 und 2.4** zu entnehmen ist, handelt es sich beim Zugseil um einen monofilen Nylonfaden, der beim Herstellungsprozess auf eine Rolle aufgewickelt wird. Hierdurch entstehen in dem relativ starren Material irreversible Biegungen, die ohne zusätzlichen Ballast das Herablassen des Probensammelgefäßes im Sondenschaft behindern würden. Bezüglich der Gewinde ist eine direkte Verbindung zwischen **Teil 1** der Ziehvorrichtung und dem Probensammelgefäß ebenfalls möglich, bei Sondenschäften mit einer Länge über 4 Metern kann jedoch auf **Teil 1** der Ziehvorrichtung praktisch nicht mehr verzichtet werden.

Beim Ablassen des Probensammelgefäßes wird die Spitze des Ablasshahns (**Bauteil 14**) beim Aufprall auf den Füllkörper (**Bauteil 4**) in dessen entsprechend ausgeformtes oberes Teil gepresst. Unter der Voraussetzung, dass die beiden Bauteile mit der erforderlichen Präzision

angefertigt wurden, ist eine wasser- und luftdichte Verbindung zur Saugkerze gegeben. Die Bodenlösung kann somit nicht zwischen Sammelgefäß und Sondenschaft gesaugt werden, sondern nur über die Bauteile 13 bis 17 in das Probeaufnahmerohr abfließen. Der ordnungsgemäße Sitz der Verbindung sollte durch leichtes Ziehen am überstehenden Teil des Zugseils überprüft werden.

Wie bereits oben erwähnt, werden **Teil 1 und 2** der Ziehvorrichtung möglichst fest miteinander verschraubt, wodurch der Knoten des Zugseils (**Bauteil 28**) an den Gewindegrund der Überwurfmutter (**Bauteil 27**) angepresst wird. Somit wird erreicht, dass sich die beiden Bauteile nicht mehr gegeneinander verdrehen, das Probensammelgefäß wird dagegen nur lose, d.h. mit ca. 3 Gewindegängen, an die Ziehvorrichtung angeschraubt. Diese beiden Faktoren, sowie das starre Zugseil ermöglichen es, die gesamte Ziehvorrichtung durch Linksdrehung des Seils zu lösen und aus dem Sondenschaft zu entfernen. Umgekehrt kann die Ziehvorrichtung durch Rechtsdrehung des Zugseils wieder am Sammelgefäß befestigt werden. Dieses Verfahren wurde bis zu einem Flurabstand von 15 Metern erfolgreich getestet. Somit wird für die Montage der Sonde sowie für die Probenahme nur eine Ziehvorrichtung für alle Sonden gleicher Baulänge benötigt. Nach dem Einbau des Probensammelgefäßes und der Abdichten des Sondenschaftes mittels Verschlussstopfen ist der Zusammenbau der Saugsonde abgeschlossen.

3. Reinigung und Prüfung der Saugsonde

Die Reinigung und Prüfung der Saugsonde hat zum Ziel, eine eventuelle Verunreinigung der Sonde mit Spurenstoffen nach der Probenahme, oder nach einer Teilerneuerung zu beseitigen, sodass die nachfolgende Beprobung von Sickerwasser zuverlässig durchgeführt werden kann.

3.1. Nach Geländeeinsatz

Nach dem Geländeeinsatz wird die Sonde in die Einzelteile Saugkerze (**Bauteil 1+2**), Kerzenfüllkörper (**Bauteil 3+4**), Ablasshahn (**Bauteil 13+14**), Abschlusstopfen (**Bauteil 19**), Basisrohr (**Bauteil 5**) und Probensammelgefäß (**Bauteil 15 bis 19**) zerlegt und anschließend, wie nachfolgend beschrieben, gereinigt. Bei Unregelmäßigkeiten während der Probennahme, wie z. B. eine Trübungen der Probenlösung (evt. ausgelöst durch Risse in der Saugkerze) oder ein undichter Ablasshahn (**Bauteil 13+14**), werden die betroffenen Teile überholt oder ggf. ausgetauscht.

Eine Kunststoffkappe, die während des Transports der Sonde als Schutzkappe auf die Saugkerze gesteckt wird, kommt nur einmal zum Einsatz und wird nach jeder Probenahme entsorgt. Während der Probenahme lagern sich Partikel an der Saugkerze an. Diese werden mit einem scharfen Strahl demineralisiertem Wasser solange abgespült, bis keine Verunreinigungen mehr zu sehen sind. Nach der Grobreinigung wird die Kerze mit Reinstwasser gründlich gespült und anschließend für zwei Tage in einen Behälter mit 2%-iger Salpetersäure gelegt. Danach werden die Saugkerzen mit Reinstwasser gespült und anschließend in einem verschlossenen Behälter in Reinstwasser gelagert. Kerzenfüllkörper (**Bauteil 3+4**) und Durchflusssperre (**Bauteile 20 bis 22**), werden gründlich mit demineralisiertem Wasser gespült. Die Bohrung des Ablasshahns (**Bauteil 13+14**) wird zusätzlich mit einem Pfeifenreiniger gesäubert und anschließend mit Reinstwasser gespült. Nach der Vorreinigung werden diese Bauteile analog zu den Saugkerzen in einem Säurebad gelagert und anschließend mit Reinstwasser nachgereinigt. Da das Basisrohr Ablasshahn (**Bauteil 5**) keinen Kontakt zur Probe hat, erfolgt hier lediglich die Reinigung außen anhaftender Partikel mit Leitungswasser, das Innere des Schaftes wird ebenfalls mit Leitungswasser gespült und anschließend mit Labortüchern getrocknet. Das Probensammelgefäß (**Bauteile 15 bis 19**) wird von außen mit demineralisiertem Wasser und einem Labortuch gereinigt, anschließend zweimal über die Bohrung des Abschlusstopfens (**Bauteile 19**) mit Reinstwasser befüllt und über einen Ablasshahn (**Bauteil 14 ohne 13**), der nur für die Reinigungsprozedur verwendet wird, wieder entleert. Die Entleerung wird unter Zuhilfenahme von gefilterter (0,2µm) Druckluft beschleunigt. Danach wird das Sammelgefäß erneut mit Reinstwasser gefüllt und mindestens zwei Tage gelagert. Vor der Montage der Sonde wird erneut zweimal mit demineralisiertem Wasser gespült. Je nach Zusammensetzung des beprobten Grundwassers kann es zu Ausfällungen von Eisen, Mangan oder organischen Stoffen im

Probensammelgefäß kommen. Diese können alleine mit Reinstwasser nicht mehr entfernt werden. In diesem Fall muss vor der normalen Reinigung mit Reinstwasser eine 2%-ige Salpetersäure über den fest aufgeschraubten Ablasshahn (**Bauteil 14 ohne 13**) und somit über den Steigschlauch (**Bauteil 17**) angesaugt werden. Der hierzu notwendige Unterdruck wird mittels einer Wasserstrahlpumpe über die Bohrung des Abschlussstopfens (**Bauteile 19**) angelegt. Durch das um 180 Grad umgebogene obere Ende des Steigschlauchs fließt die Säure ausschließlich in das Probensammelgefäß und wird nicht in die Wasserstrahlpumpe gesaugt. Die Salpetersäure verbleibt zwei Tage im Probensammelgefäß. Danach erfolgt die oben beschriebene Standardreinigung mit Reinstwasser. Von diesem Wasser wird eine Probe zur Blindwertüberprüfung analysiert.

Vor der Verwendung neuer Saugkerzen werden diese zwei Tage in 2% -iger Salpetersäure gelagert, anschließend zweimal mit Reinstwasser gespült und in Reinstwasser gelagert.

Bei den Reinigungsschritten mit Reinstwasser und 2% -iger Salpetersäure sowie dem Zusammenbau der Saugsonde für den kommenden Geländeeinsatz sollten unbedingt Einmal-Laborhandschuhe zur Vermeidung von Kontaminationen getragen werden.

3.2. Reinigung von Ersatzteilen

Wie bereits in Kapitel 2.3. erwähnt, müssen alle maschinell bearbeiteten Neuteile entgratet werden. Mit einer Spülmittellösung sind Verunreinigungen wie Maschinenfett oder Schmierstoffe zu entfernen. Anschließend werden die Bauteile mit Reinstwasser gespült und analog zu der oben beschriebenen Reinigung mit Säure konditioniert.

3.3. Blindwertüberprüfung des Probenahmesystems

Eine Blindwertüberprüfung wird jeweils vor einer Probenahmekampagne, nach dem Einbau von Ersatzteilen sowie bei Auffälligkeiten von Analyseergebnissen durchgeführt. Zur Blindwertkontrolle muss die Saugsonde komplett zusammengebaut werden. Um die Reinheit der Saugkerze zu testen, wird analog dem oben beschriebenen Vorgehen Reinstwasser angesaugt, über Nacht stehen gelassen und am nächsten Tag eine Probe zur Analyse der Spurenelemente entnommen. Um den Einfluss neuer Saugkerzen auf das Probenahmesystem beurteilen zu können, muss dieses Vorgehen zweimal durchgeführt werden; einmal mit der kompletten Sonde und einmal nur mit dem Probensammelgefäß.

4. Literatur

Die Literatur zu dieser Anlage ist in der Literaturliste des Haupttextes aufgenommen.

Anlage A4: Kenndaten zur räumlichen Variabilität der Spurenelementkonzentrationen innerhalb von Standorttyp und der Gesamtbeprobungsfläche

Sand/ Acker (N=145)	Element	N _{gewichtet}	Perzentile											
	[µg/l]	Gültig	25	50	75	h _u	h _o	P _u	P _o	VB _u	VB _o	%Me-	%Me-	IQA/Me
As		150	0.30	0.42	0.86	65	86	43%	57%	0.40	0.50	5%	18%	131%
B		140	30	40	58	60	81	43%	58%	35	43	11%	9%	71%
Ba		140	32	60	122	60	81	43%	58%	51	74	15%	24%	151%
Cd		150	0.05	0.11	0.27	65	86	43%	57%	0.09	0.15	18%	33%	200%
Co		150	0.25	0.43	2.2	65	86	43%	57%	0.35	0.57	18%	34%	453%
Cr		150	0.33	0.60	1.29	65	86	43%	57%	0.51	0.75	16%	24%	158%
Cu		150	1.77	3.9	7.9	65	86	43%	57%	3.1	4.9	22%	24%	154%
Mo		150	0.02	0.06	0.24	65	86	43%	57%	0.05	0.09	24%	36%	351%
Ni		150	1.12	2.1	5.9	65	86	43%	57%	1.75	2.5	16%	18%	230%
Pb		150	0.19	0.46	1.15	65	86	43%	57%	0.35	0.62	24%	37%	211%
Sb		150	0.15	0.31	0.60	65	86	43%	57%	0.26	0.35	16%	15%	146%
V		90	0.16	0.79	2.6	37	54	41%	60%	0.62	1.24	22%	56%	308%
Zn		150	7	12	29	65	86	43%	57%	9.9	15	18%	26%	183%
F		146	30	50	160	63	84	43%	57%	42.83	70.00	14%	40%	256%

Geschiebe- lehm/-mergel/ Acker (N=67)	Element	N _{gewichtet}	Perzentile											
	[µg/l]	Gültig	25	50	75	h _u	h _o	P _u	P _o	VB _u	VB _o	%Me-	%Me-	IQA/Me
B		77	17,7	25	35	31	47	41	61	23	28	10%	10%	70%
Ba		80	41	58	76	33	48	41	60	51	63	11%	9%	60%
Cd		80	0,02	0,03	0,08	33	48	41	60	0,02	0,05	20%	72%	205%
Co		80	0,11	0,16	0,29	33	48	41	60	0,14	0,21	14%	28%	108%
Cr		80	0,22	0,34	0,62	33	48	41	60	0,30	0,39	12%	15%	116%
Cu		80	0,73	1,3	2,4	33	48	41	60	1,02	1,5	23%	16%	125%
Mo		80	0,04	0,10	0,36	33	48	41	60	0,08	0,15	24%	44%	306%
Ni		80	0,83	1,3	2,9	33	48	41	60	1,2	1,6	9%	29%	166%
Sb		80	0,06	0,08	0,11	33	48	41	60	0,08	0,10	9%	18%	60%
V		80	0,10	0,18	0,29	33	48	41	60	0,13	0,23	26%	28%	109%
Zn		80	2,0	4,2	8,8	33	48	41	60	3,6	5,2	15%	25%	161%
F		70	85	180	230	28	43	40	61	114	207	37%	15%	80%

Löss/ Acker (N=58)	Element	N _{gewichtet}	Perzentile												
	[µg/l]	Gültig	25	50	75	h _u	h _o	P _u	P _o	VB _u	VB _o	%Me-	%Me-	IQA/Me	
B		70	29	45	267	28	43	40	61	37	169	18%	272%	525%	
Ba		70	31	43	58	28	43	40	61	37	49	13%	13%	64%	
Cd		70	0,01	0,03	0,06	28	43	40	61	0,03	0,04	26%	33%	142%	
Co		70	0,11	0,27	1,1	28	43	40	61	0,17	0,50	38%	84%	350%	
Cr		70	0,18	0,30	0,47	28	43	40	61	0,25	0,38	17%	25%	97%	
Cu		70	0,65	1,2	2,0	28	43	40	61	1,0	1,6	15%	29%	109%	
Mo		70	0,21	0,37	0,76	28	43	40	61	0,28	0,58	26%	57%	150%	
Ni		70	0,79	1,8	3,6	28	43	40	61	1,6	2,0	12%	11%	153%	
Sb		70	0,06	0,11	0,20	28	43	40	61	0,09	0,15	16%	40%	130%	
Sn		70	0,03	0,07	0,20	28	43	40	61	0,06	0,13	15%	88%	243%	
V		70	0,11	0,17	0,34	28	43	40	61	0,16	0,24	6%	39%	136%	
Zn		70	1,50	3,7	8,7	28	43	40	61	2,2	6,2	40%	65%	192%	
F		68	150	239	396	27	42	40	61	200	309	16%	29%	103%	

Sand/Forst (N=99)	Element	N _{gewichtet}	Perzentile												
	[µg/l]	Gültig	25	50	75	h _u	h _o	P _u	P _o	VB _u	VB _o	%Me-	%Me-	IQA/Me	
B		90	10	18	21	37	54	41%	60%	15	18	15%	2%	62%	
Ba		110	24	41	59	46	65	42%	59%	35	44	14%	8%	85%	
Cd		110	0.15	0.49	0.95	46	65	42%	59%	0.37	0.60	25%	21%	162%	
Co		110	0.87	3.4	9.9	46	65	42%	59%	2.3	4.9	30%	46%	269%	
Cr		110	0.44	0.76	1.46	46	65	42%	59%	0.66	0.96	14%	25%	133%	
Cu		110	0.83	2.1	4.3	46	65	42%	59%	1.47	2.6	30%	24%	164%	
Mo		110	0.01	0.03	0.05	46	65	42%	59%	0.03	0.03	13%	0%	133%	
Ni		110	3.8	8.15	19	46	65	42%	59%	6.7	10	18%	24%	191%	
Pb		110	0.13	0.36	0.93	46	65	42%	59%	0.27	0.46	25%	29%	222%	
Sb		110	0.05	0.07	0.14	46	65	42%	59%	0.06	0.08	8%	24%	126%	
V		110	0.11	0.25	0.82	46	65	42%	59%	0.20	0.32	19%	26%	286%	
Zn		110	15	60	103	46	65	42%	59%	43	74	29%	23%	145%	
F		106	104	183	484	44	62	42%	59%	168	212	8%	15%	207%	

Sand/Grünland (N=49)	Element	N _{gewichtet}	Perzentile												
	[µg/l]	Gültig	25	50	75	h _u	h _o	P _u	P _o	VB _u	VB _o	%Me-	%Me+	IQA/Me	
	As	50	0,68	1,1	1,7	19	32	38	64	0,80	1,5	30%	31%	94%	
	B	49	21	30	48	19	31	38	64	27	40,19	12%	33%	90%	
	Ba	49	31	45,7	119	19	31	38	64	39	73	14%	60%	192%	
	Cd	50	0,04	0,09	0,18	19	32	38	64	0,06	0,13	33%	43%	160%	
	Co	50	0,29	0,87	2,2	19	32	38	64	0,49	1,8	44%	107%	222%	
	Cr	50	0,59	0,91	3,4	19	32	38	64	0,80	2,0	12%	120%	303%	
	Cu	50	4,0	7,3	21	19	32	38	64	5,9	12,6	20%	71%	232%	
	Mo	50	0,12	0,35	0,94	19	32	38	64	0,24	0,52	31%	49%	234%	
	Ni	50	1,7	5,3	10,9	19	32	38	64	3,9	8,8	27%	67%	175%	
	Pb	50	0,25	0,43	2,2	19	32	38	64	0,25	0,90	42%	109%	446%	
	Sb	50	0,31	0,49	0,95	19	32	38	64	0,45	0,62	9%	26%	131%	
	V	40	1,3	3,1	6,1	15	26	37	65	2,3	4,6	26%	46%	152%	
	Zn	50	6,0	12,0	25	19	32	38	64	7,0	15,6	42%	30%	156%	
	F	43	54	130	611	16	28	38	65	70	220	49%	75%	427%	

- h_u Unterer Rangplatz des Vertrauensbereichs
h_o Oberer Rangplatz des Vertrauensbereichs
P_u unteres Perzentil des Vertrauensbereichs vom Median
P_o oberes Perzentil des Vertrauensbereichs vom Median
VB_u Unterer Vertrauensbereich vom Median in µg/l
VB_o Obere Vertrauensbereich vom Median in µg/l
%Me- prozentuale Unsicherheit vom Median nach unten
%Me+ prozentuale Unsicherheit vom Median nach oben
IQA/Me Zum Median relativierter Interquartilabstand
N_{gewichtet} N auf 10 Proben je Standort gewichtet

Anlage A5: Standortcharakterisierung

Tabelle 1 Königswasser extrahierbare Gehalte(mg/kg TM Boden) von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten (HGW in mg/kg TM Boden)

erweiterter Standorttyp	Profilnummer	As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
		mg/kg											
Sand/Acker NE-Dtl.													
	108	1,4	0,12	0,6	4,1	3,3	0,1	1,7	10,6	0,2	2,0	8,2	14,9
	109	2,5	0,05	0,87	4,3	3,9	0,23	1,7	10,6	0,18	2,0	7,5	20,4
	110	1,2	0,09	0,37	4,4	2,2	0,15	0,88	10,2	0,16	0,17	7,1	31,2
	111	1,6	0,05	1,18	5,1	2,4	0,18	1,8	10,0	0,16	0,16	11,6	14,7
	133	0,5	0,07	2,7	12,5	6,0	0,1	4,9	11,7	0,09	0,15	15,3	22,2
	Vorsorgewert	<i>n.b.</i>	0,4	<i>n.b.</i>	30	20	<i>n.b.</i>	15	40	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	60
	HGW 50.P.	2,7	(0,24 ⁱ)	1,9	6,1	6	0,5	4,0	18	0,2	0,2	13	23
	HGW 90.P.	8,9	0,42	3,7	13	11	1	9,3	38	0,4	0,4	25	39
Sand/Acker NW-Dtl.													
	1	-	0,05	-	4,8	3,4	-	2,3	13,7	-	-	-	16,8
	2	1,9	0	-	6,3	2,3	-	0,5	15,3	-	-	-	8,7
	3	2,0	0	-	5,5	9,9	-	2,0	16,1	-	-	-	25,8
	4	-	0,2	-	6,3	11,0	-	1,3	11,0	-	-	-	28,6
	5	-	0	-	7,9	2,4	-	1,9	6,6	-	-	-	9,9
	6	0,78	0	-	5,5	11,4	-	0,6	6,3	-	-	-	14,7
	113	1,9	0,16	0,76	7,5	12,3	0,22	2,0	14,5	0,17	0,28	15,9	24,2
	134	0,58	0,13	0,61	5,4	5,2	0,10	1,9	8,9	0,06	0,15	13,4	27,7
	138	1,5	0,15	1,5	10,9	7,8	0,22	3,3	12,0	0,11	0,36	24,6	19,9
	150	1,7	0,11	0,44	6,6	7,1	0,11	1,6	8,7	0,16	0,15	10,1	22,3
	Vorsorgewert	<i>n.b.</i>	0,4	<i>n.b.</i>	30	20	<i>n.b.</i>	15	40	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	60
	HGW 50.P.	2,7	0,16	1,9	10	8,5	0,5	3,4	15	0,2	0,2	13	23
	HGW 90.P.	8,9	0,3	3,7	20	13	1	7,6	23	0,4	0,4	25	41

Tabelle 2: Königswasser extrahierbare Gehalte(mg/kg TM Boden) von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten (HGW in mg/kg TM Boden)

		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Sand/Forst NE-Dtl.		mg/kg											
	119	2,7	0,06	0,38	3,2	2,4	0,28	1,7	13,0	0,35	0,33	5,2	9,2
	121	4,1	0,11	0,37	4,1	3,1	0,21	1,4	16,1	0,30	0,44	9,0	9,7
	122	1,6	0,10	0,22	2,4	1,9	0,19	1,0	13,9	0,14	0,19	6,6	6,1
	123	2,4	0,06	0,26	2,6	1,2	0,20	1,1	8,3	0,15	0,23	4,3	6,2
	142	0,9	0,02	0,30	2,6	0,97	0,10	0,7	5,1	0,04	0,15	6,5	4,0
	143	3,7	0,09	0,60	6,4	2,3	0,82	2,0	29,0	0,41	0,87	9,8	9,5
	Vorsorgewert	n.b.	0,4	n.b.	30	20	n.b.	15	40	n.b.	n.b.	n.b.	60
	HGW 50.P.	3,2	(0,14)	0,8	3,3	1,8	n.b.	2,2	18	0,3	0,27	8	11
	HGW 90.P.	8	0,32	2	7	8,5	n.b.	6,9	41	0,8	0,29	13	25
Sand/Forst NW-Dtl.													
	105	1,3	0,08	0,19	1,9	0,64	0,05	0,7	6,9	0,09	2	5,2	5,1
	106	3,3	0,04	0,30	2,3	2,8	0,28	0,7	14,9	0,40	2	9,8	4,7
	145	6,3	0,06	4,8	16,8	7,5	0,34	15,4	30,1	0,68	0,39	19,9	37,7
	146	0,68	0,09	0,12	1,5	0,62	0,10	0,6	3,9	0,08	0,16	6,5	3,7
	149	6,3	0,07	0,64	6,6	4,4	0,36	2,4	28,6	0,36	0,32	7,8	15,2
	Vorsorgewert	n.b.	0,4	n.b.	30	20	n.b.	15	40	n.b.	n.b.	n.b.	60
	HGW 50.P.	3,2	(0,20)	0,8	8,5	4,5	n.b.	4,3	23	0,3	0,27	8	13
	HGW 90.P.	8	0,74	2	17	13	n.b.	10	86	0,8	0,29	13	32
Sand/Grünland NE-Dtl.													
	112	5,4	0,31	1,8	6,4	3,2	0,21	3,2	16,6	0,24	0,84	16,1	22,5
	120	5,3	0,40	3,7	18,1	13,6	0,28	12,2	21,8	0,30	1,3	33,4	36,5
	Vorsorgewert	n.b.	0,4	n.b.	30	20	n.b.	15	40	n.b.	n.b.	n.b.	60
	HGW 50.P.	3	(0,21)	2	7	4,9	1	3,6	20	0,3	(0,6)	15	22
	HGW 90.P.	10	0,35	4,2	17	15	1,2	12	48	0,8	n.b.	36	44

Tabelle 3: Königswasser extrahierbare Gehalte(mg/kg TM Boden) von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten (HGW in mg/kg TM Boden)

Sand/Grünland NW-Dtl.		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
		mg/kg											
	107	2,5	0,13	1,3	11,3	3,6	0,28	4,4	11,4	0,13	2	19,8	17,6
	124	1,4	0,17	0,40	6,5	5,7	0,26	1,8	9,1	0,15	0,38	14,6	15,2
	Vorsorgewert	n.b.	0,4	n.b.	30	20	n.b.	15	40	n.b.	n.b.	n.b.	60
	HGW 50.P.	3	0,15	2	11	5,4	1	<1,3	16	0,3	(0,6)	15	19
	HGW 90.P.	10	0,36	4,2	16	14	1,2	(7,5)	29	0,8	n.b.	36	35
Geschiebelehm, bzw. -mergel/Acker NE-Dtl.													
	116	2,2	0,10	1,5	5,5	5,4	0,19	2,2	8,3	0,19	0,18	9,2	16,5
	126	1,2	0,06	2,3	9,2	4,7	0,10	5,9	4,0	0,03	0,15	16,8	14,7
	127	1,8	0,10	4,2	15,4	7,7	0,10	10,5	6,5	0,06	0,15	24,8	26,2
	131	2,4	0,07	2,7	11,9	6,1	0,22	4,7	12,2	0,10	1,1	15,5	22,2
	139	3,8	0,13	2,9	15,5	5,5	0,10	6,8	11,4	0,17	0,27	26,0	33,3
	140	1,8	0,13	3,2	13,1	8,0	0,10	6,4	9,9	0,08	0,15	18,8	24,8
	141	1,2	0,09	2,0	13,9	4,8	0,10	4,0	12,7	0,12	0,15	19,4	22,9
	Vorsorgewert	n.b.	1	n.b.	60	40	n.b.	50	70	n.b.	n.b.	n.b.	150
	HGW 50.P.	3,4	0,15	4,9	7,4	(8,4)	0,62	8,8	9,4	0,3	0,3	23	31
	HGW 90.P.	7,4	0,25	9,6	16	13	(3,51)	18	29	0,44	0,46	55	45
Geschiebelehm, bzw. -mergel/Acker NW-Dtl.													
	125	3,3	0,24	4,7	21,8	10,9	0,16	11,0	13,7	0,23	0,15	41,4	41,3
	132	1,4	0,24	2,5	18,7	9,3	0,47	6,6	19,0	0,11	1,4	33,6	47,0
	Vorsorgewert	n.b.	1	n.b.	60	40	n.b.	50	70	n.b.	n.b.	n.b.	150
	HGW 50.P.	3,4	0,15	4,9	7,4	(8,4)	0,62	8,8	9,4	0,3	0,3	23	31
	HGW 90.P.	7,4	0,25	9,6	16	13	(3,51)	18	29	0,44	0,46	55	45

Tabelle 4: Königswasser extrahierbare Gehalte(mg/kg TM Boden) von Spurenelementen im ersten mineralischen Horizont im Vergleich zu Vorsorgewerten (mg/kg TM Boden) und Hintergrundwerten (HGW in mg/kg TM Boden)

Geschiebelehm, bzw. -mergel/Forst NE-Dtl.		As	Cd	Co	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
		mg/kg											
	144	5,8	0,10	2,6	10,8	0,81	0,10	3,6	8,9	0,02	0,26	18,0	20,0
	<i>Vorsorgewert</i>	<i>n.b.</i>	<i>1</i>	<i>n.b.</i>	<i>60</i>	<i>40</i>	<i>n.b.</i>	<i>50</i>	<i>70</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>150</i>
	<i>HGW 50.P.</i>	<i>6</i>	<i>0,18</i>	<i>10,6</i>	<i>7,4</i>	<i>8,4</i>	<i>n.b.</i>	<i>8,8</i>	<i>9,4</i>	<i>0,6</i>	<i>(0,3)</i>	<i>28</i>	<i>31</i>
	<i>HGW 90.P.</i>	<i>13,7</i>	<i>0,25</i>	<i>(14,5)</i>	<i>16</i>	<i>13</i>	<i>n.b.</i>	<i>18</i>	<i>29</i>	<i>(2,1)</i>	<i>n.b.</i>	<i>(66)</i>	<i>45</i>
Löss/Acker Dtl.													
	129	6,4	0,35	6,2	24,6	17,9	0,10	17,1	27,3	0,38	0,22	35,0	62,7
	130	6,8	0,34	5,9	20,8	18,2	0,20	13,9	27,7	0,43	0,15	30,9	53,4
	135	7,8	0,34	6,3	26,1	17,6	0,49	16,4	32,4	0,52	0,68	36,0	74,5
	114	9,2	1,9	6,0	22,2	13,8	0,42	15,5	46,2	0,52	0,44	35,8	64,7
	115	4,9	0,92	5,1	16,0	8,4	0,31	9,6	23,9	0,29	0,26	29,5	32,3
	137	3,3	0,28	4,9	30,1	10,1	0,10	13,1	26,2	0,22	0,15	38,2	62,0
	148	3,7	0,40	5,2	15,5	8,7	0,22	10,7	20,1	0,37	0,20	27,4	58,8
	<i>Vorsorgewert</i>	<i>n.b.</i>	<i>1</i>	<i>n.b.</i>	<i>60</i>	<i>40</i>	<i>n.b.</i>	<i>50</i>	<i>70</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>n.b.</i>	<i>150</i>
	<i>HGW 50.P.</i>	<i>9,2</i>	<i>0,36</i>	<i>8,6</i>	<i>19</i>	<i>15</i>	<i>0,27</i>	<i>20</i>	<i>31</i>	<i>0,6</i>	<i>0,3</i>	<i>36</i>	<i>54</i>
	<i>HGW 90.P.</i>	<i>14</i>	<i>0,7</i>	<i>14,8</i>	<i>43</i>	<i>24</i>	<i>0,55</i>	<i>33</i>	<i>60</i>	<i>1,5</i>	<i>0,8</i>	<i>56</i>	<i>75</i>

Quellen:

Vorsorgewert: BBodSchV, 1999

HGW 50.P. & 90.P. (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb und Zn): LABO, 2003

HGW 50.P. & 90.P. (As, Co, Mo, Sb, Sb und V): Utermann et. al., 2008

Werte < HGW 50.P.

Werte liegen zw. dem HGW 50.P. und 90.P

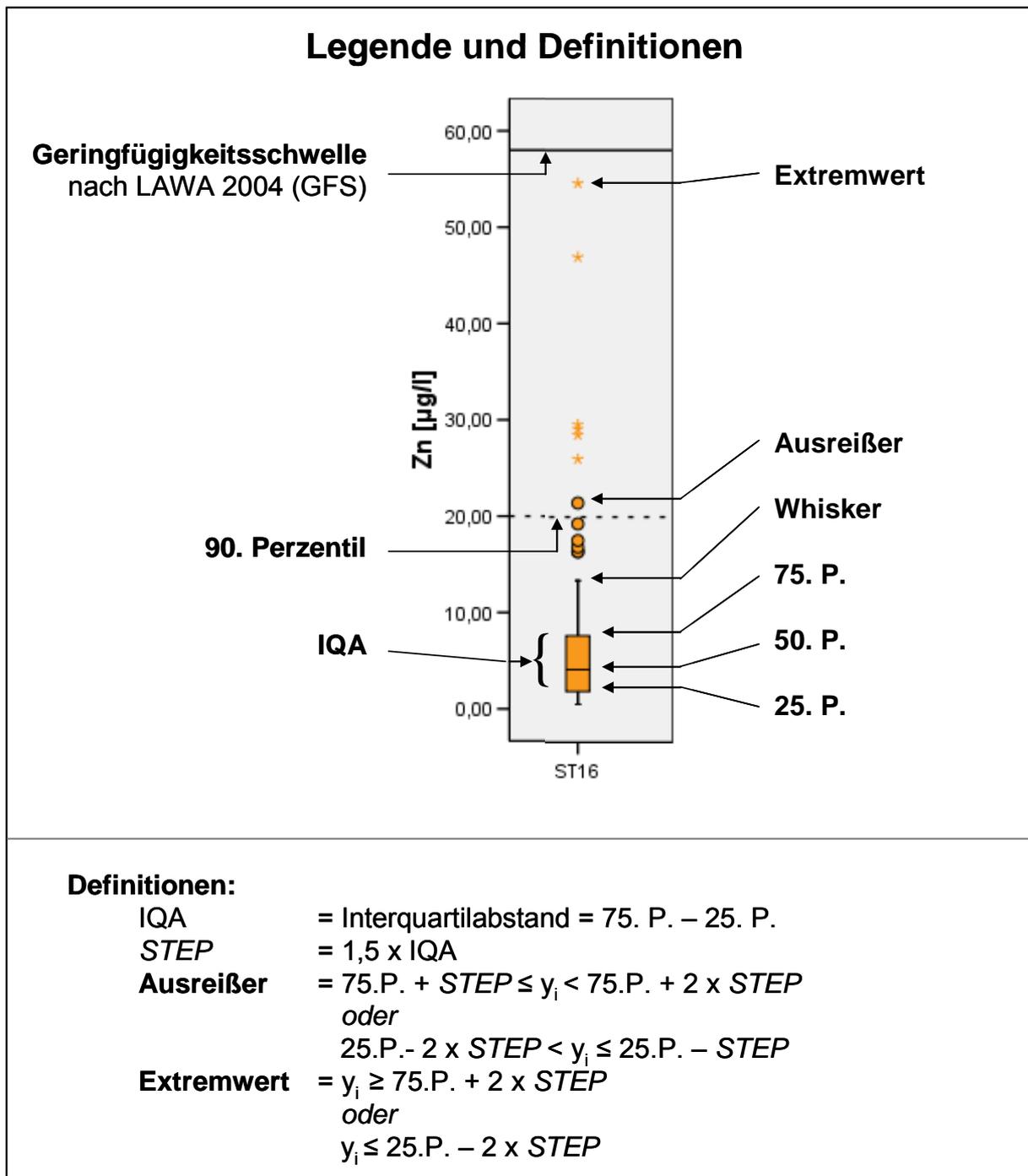
Werte > HGW 90.P.

Werte > Vorsorgewert

ⁱ Werte in Klammern: a) 50. Perzentil: Bestimmungsgrenze = 25. Perzentil; b) 90. Perzentil: Bestimmungsgrenze = 50. Perzentil

Anlage A6

Boxplots der Spurenelementkonzentrationen im Sickerwasser der beprobten Standorte und der Standorttypen, ergänzt mit Angaben zu den 90. Perzentilen und den Geringfügigkeitsschwellenwerten (GFS)



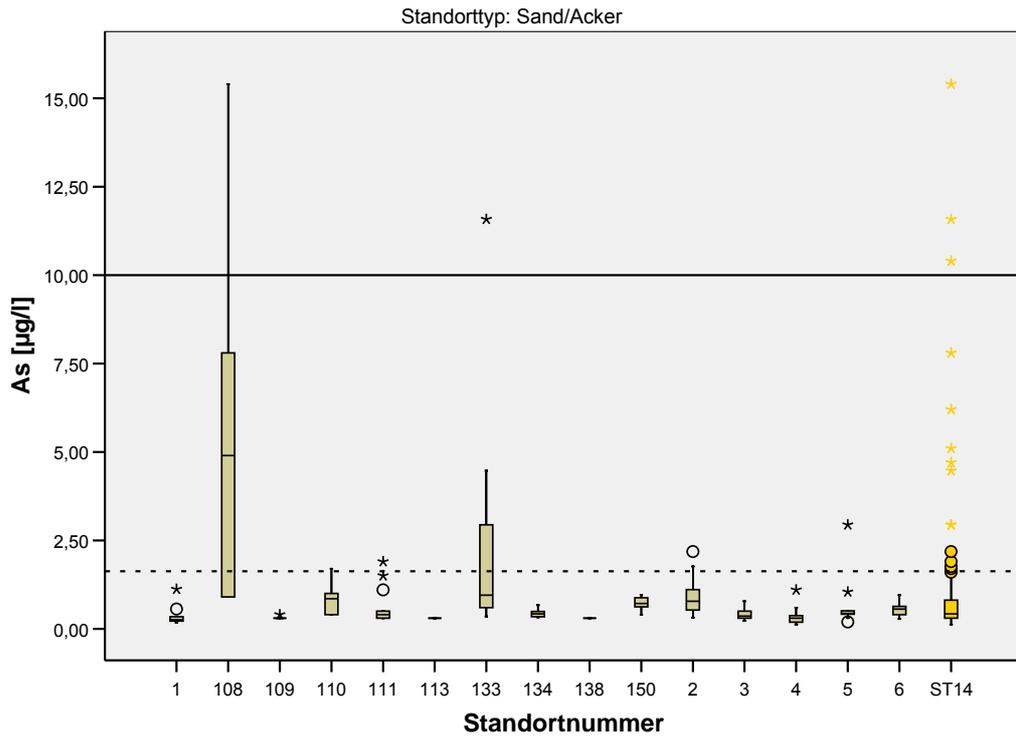


Abbildung A6.1: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von As im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

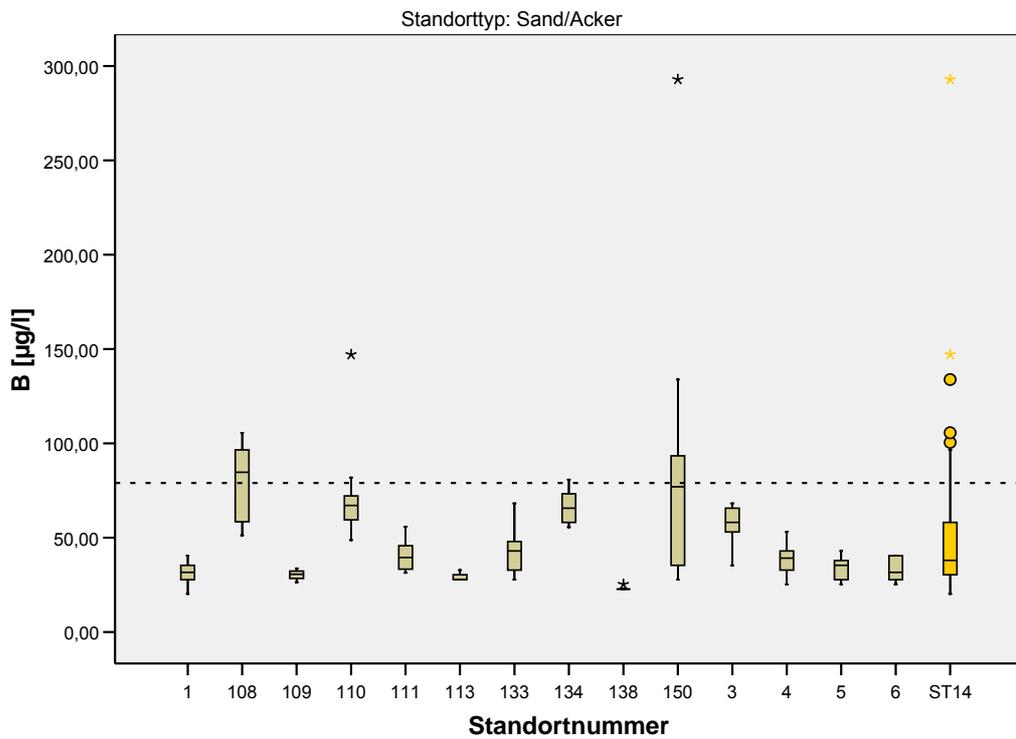


Abbildung A6.2: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von B im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

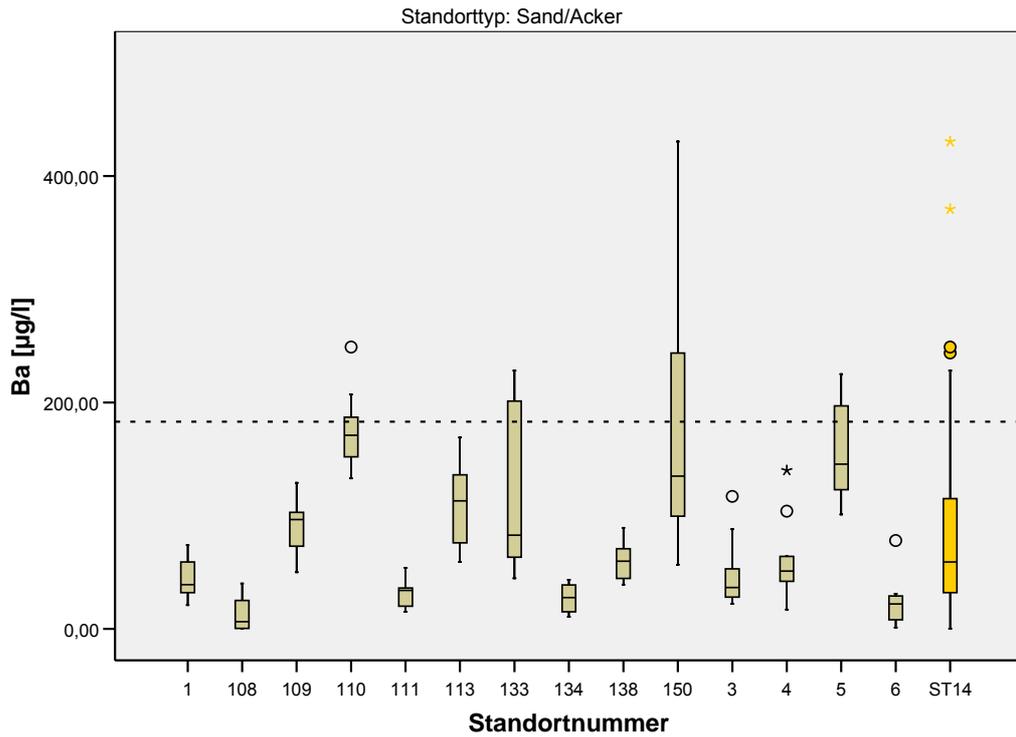


Abbildung A6.3: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Ba im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

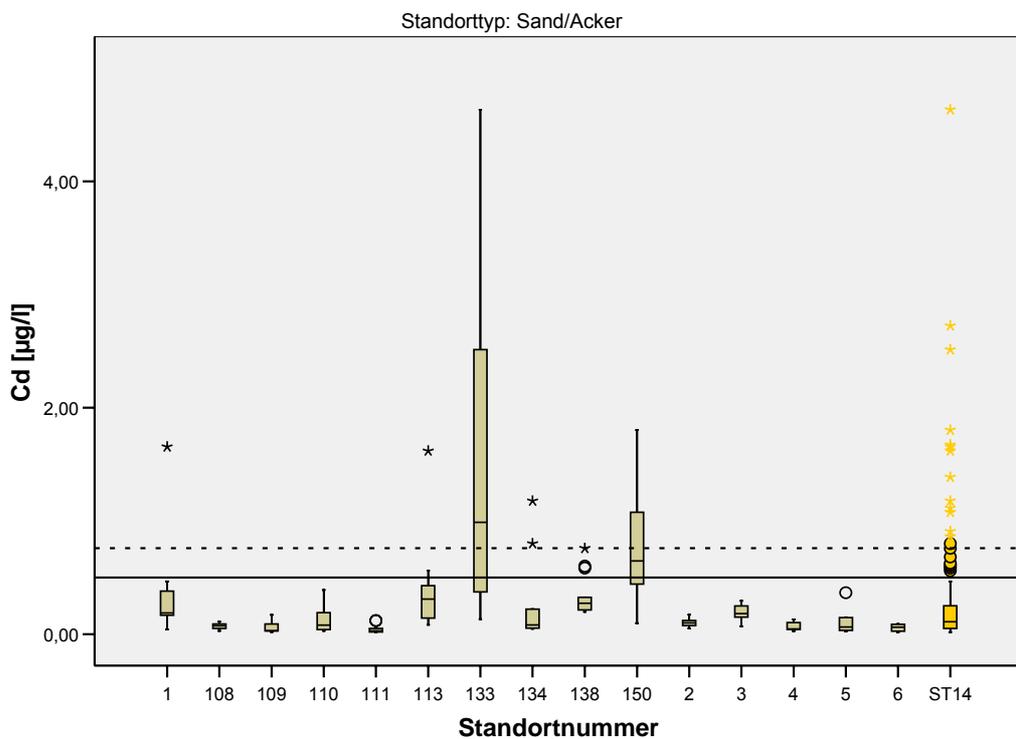


Abbildung A6.4: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Cd im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

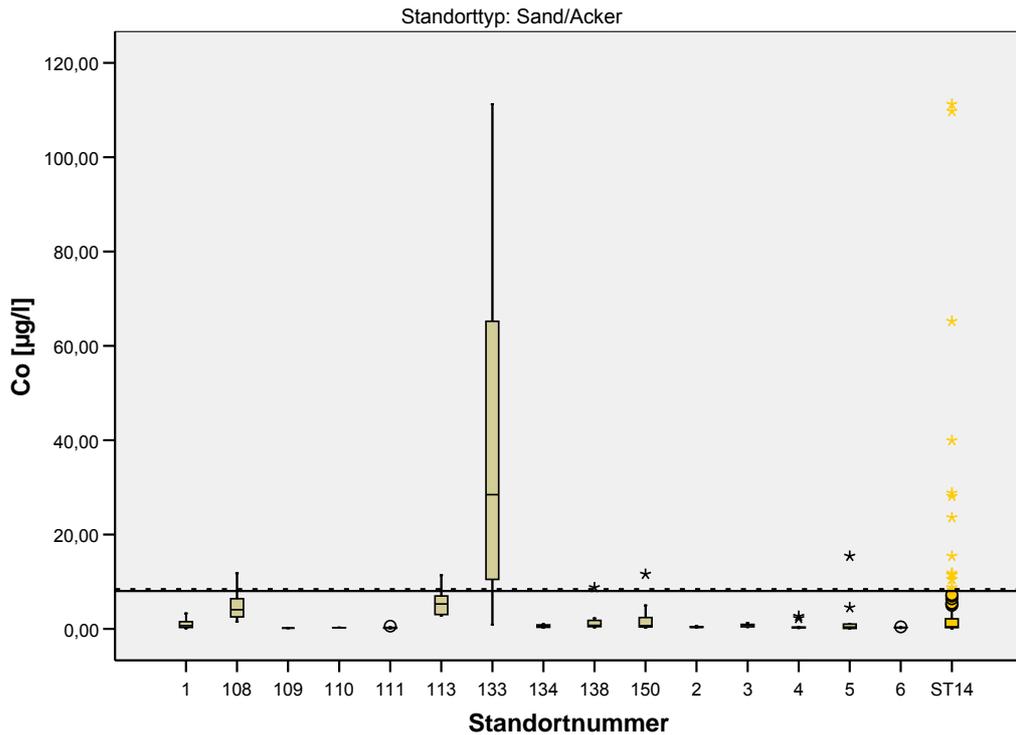


Abbildung A6.5: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Co im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

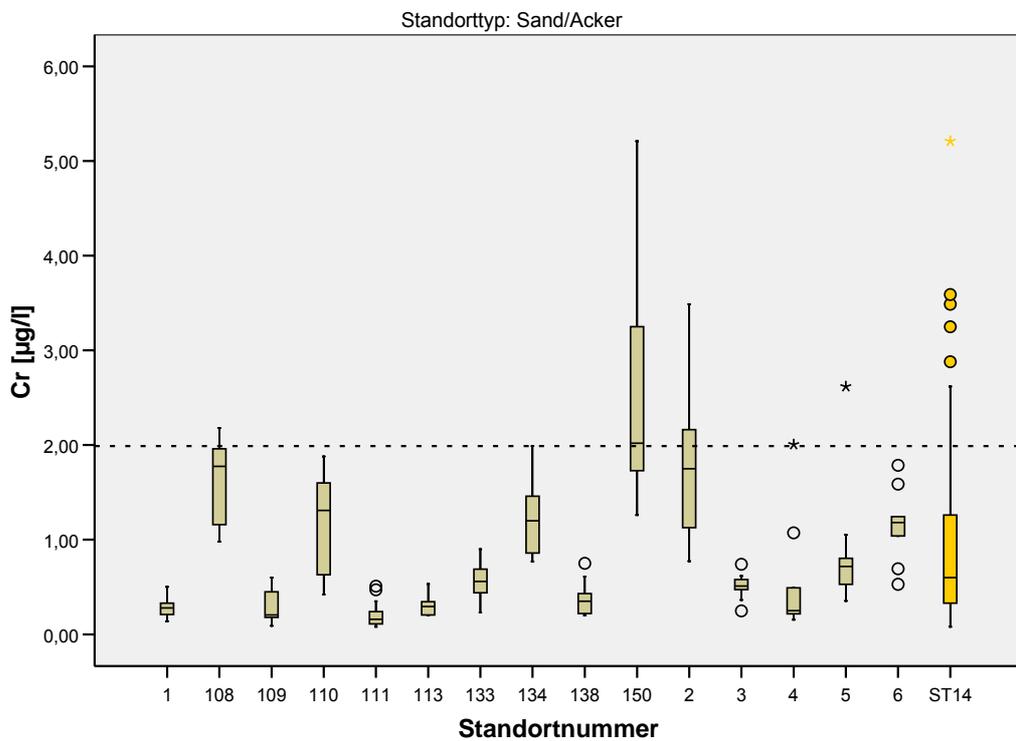


Abbildung A6.6: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cr im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

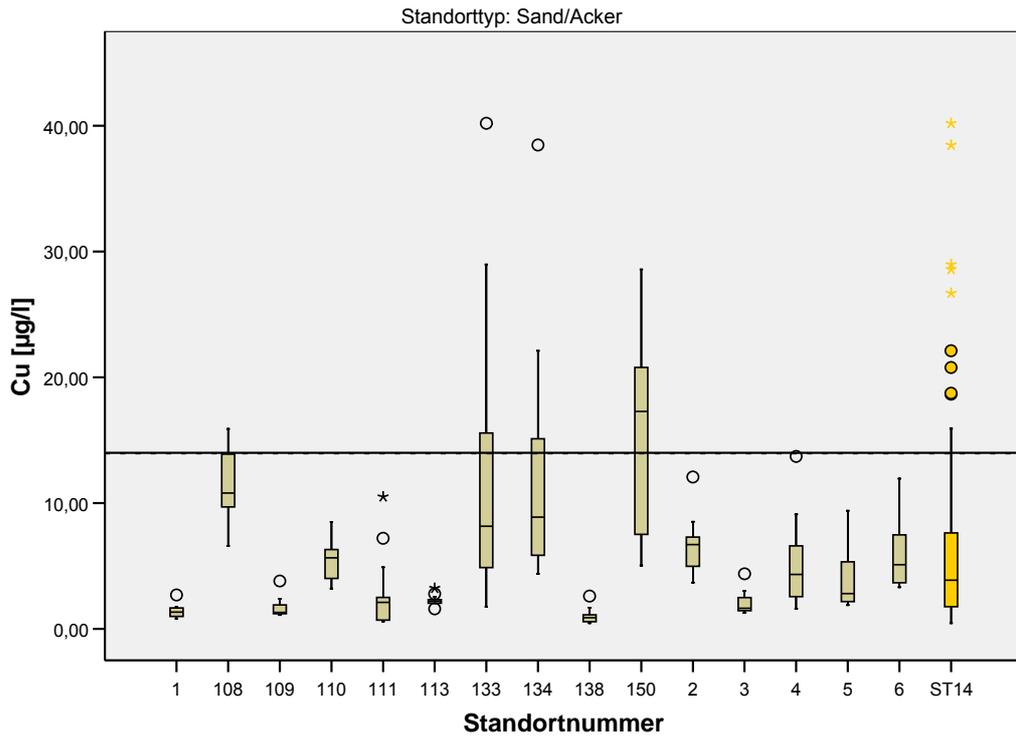


Abbildung A6.7: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cu im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

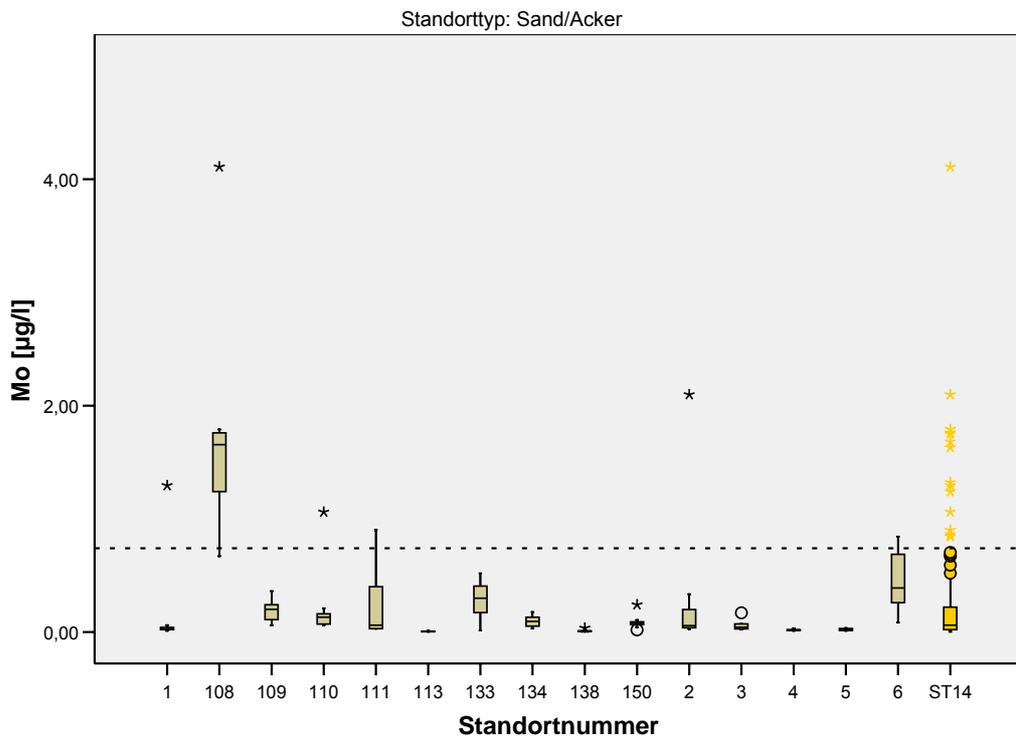


Abbildung A6.8: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Mo im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

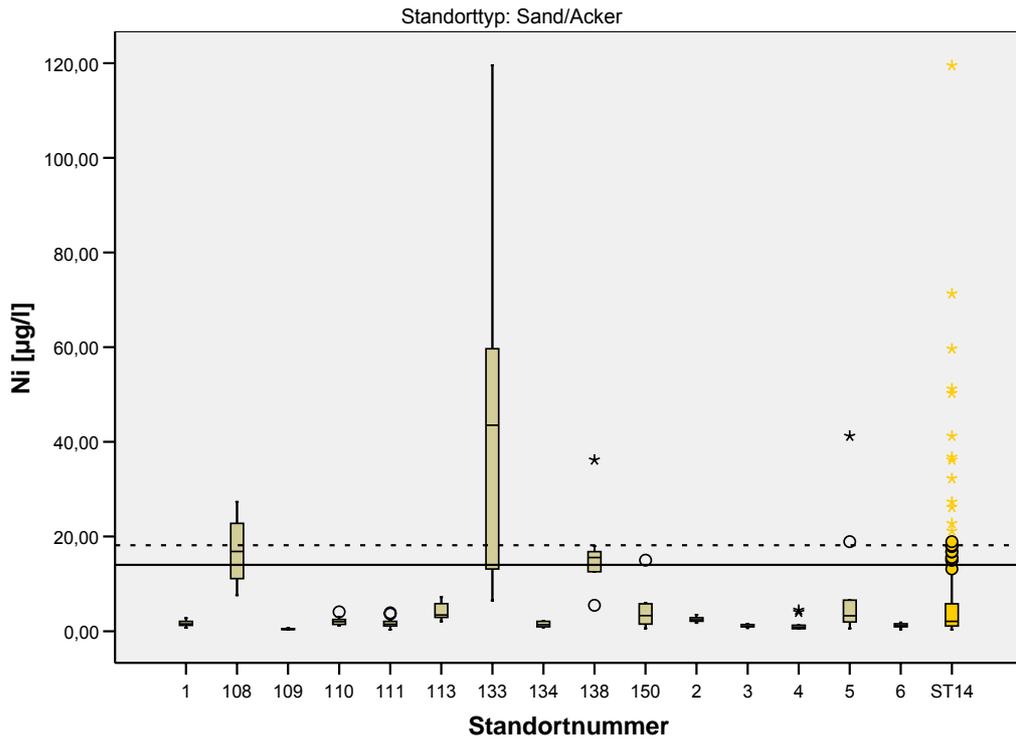


Abbildung A6.9: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ni im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

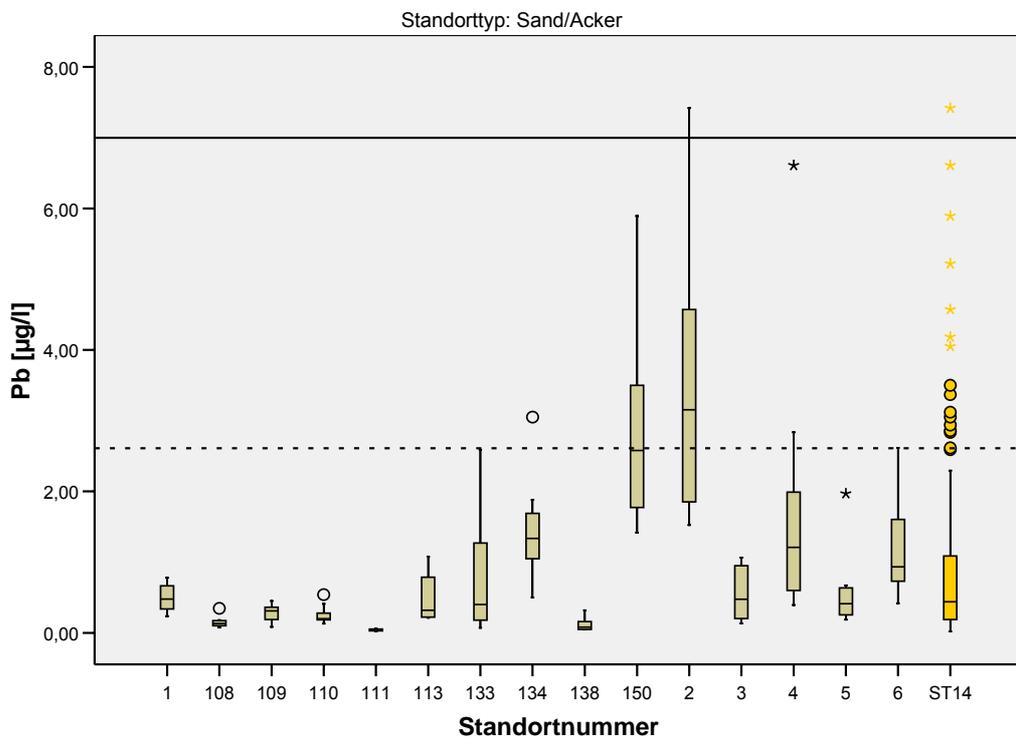


Abbildung A6.10: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Pb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

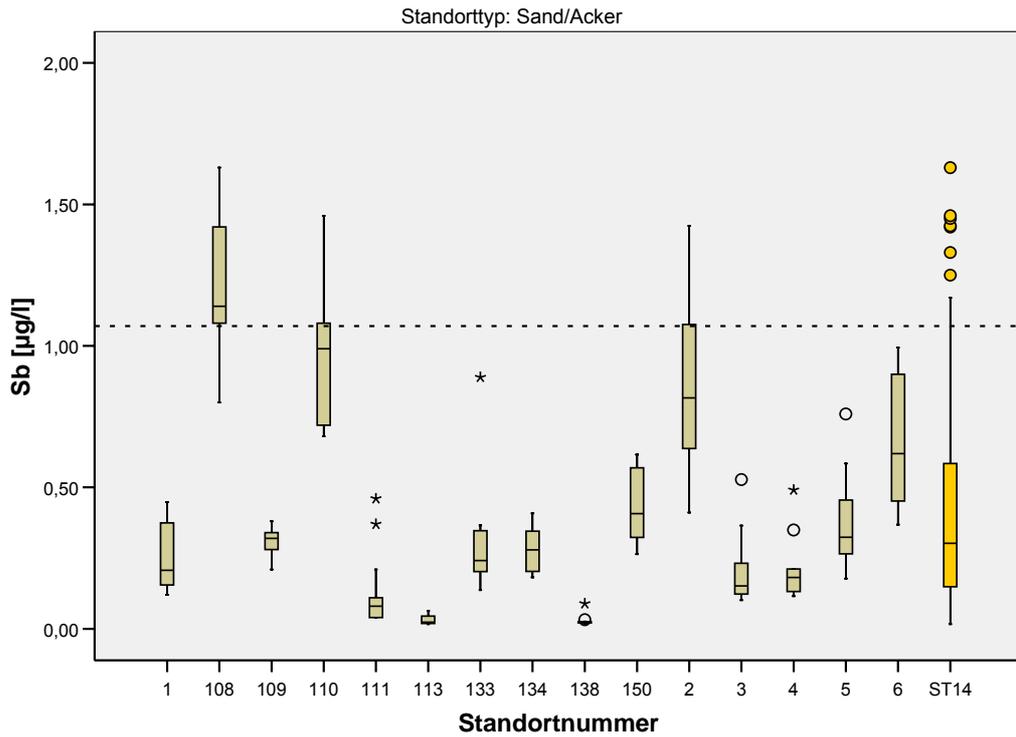


Abbildung A6.11: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Sb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

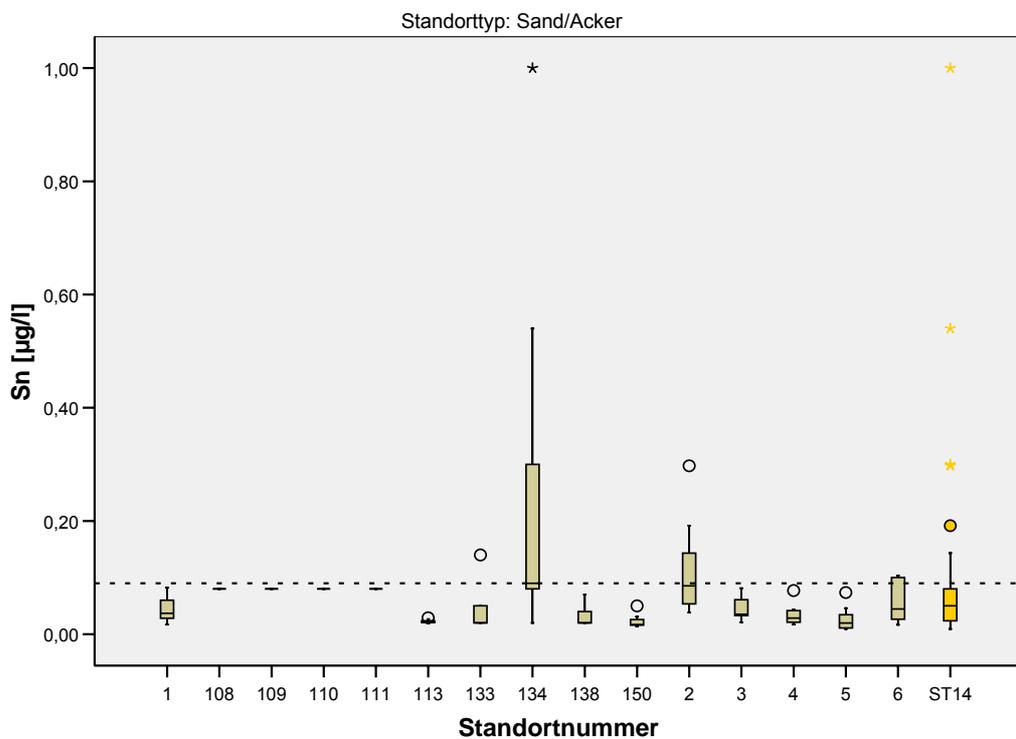


Abbildung A6.12: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Sn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

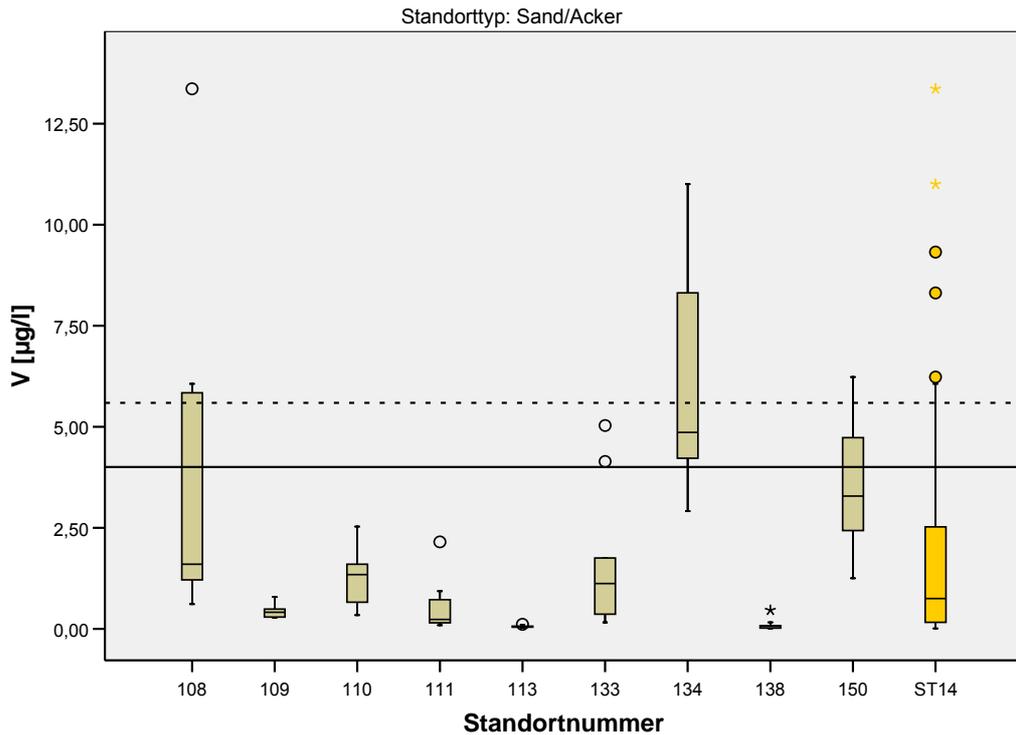


Abbildung A6.13: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von V im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker) (GFS z.Zt. ausgesetzt)

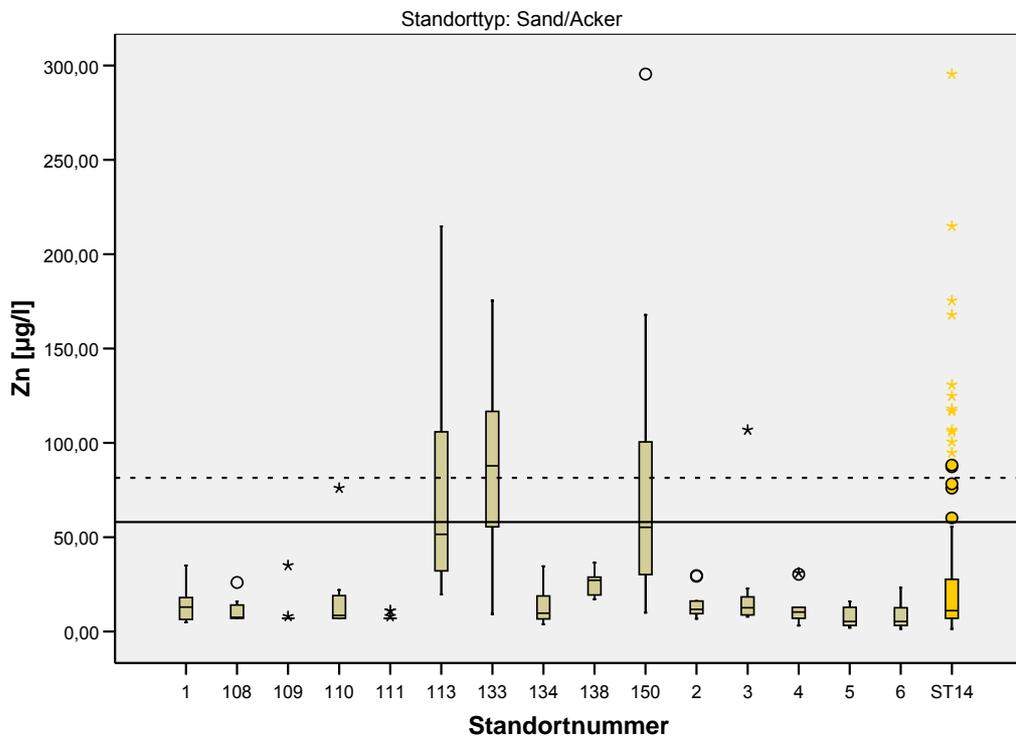


Abbildung A6.14: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Zn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

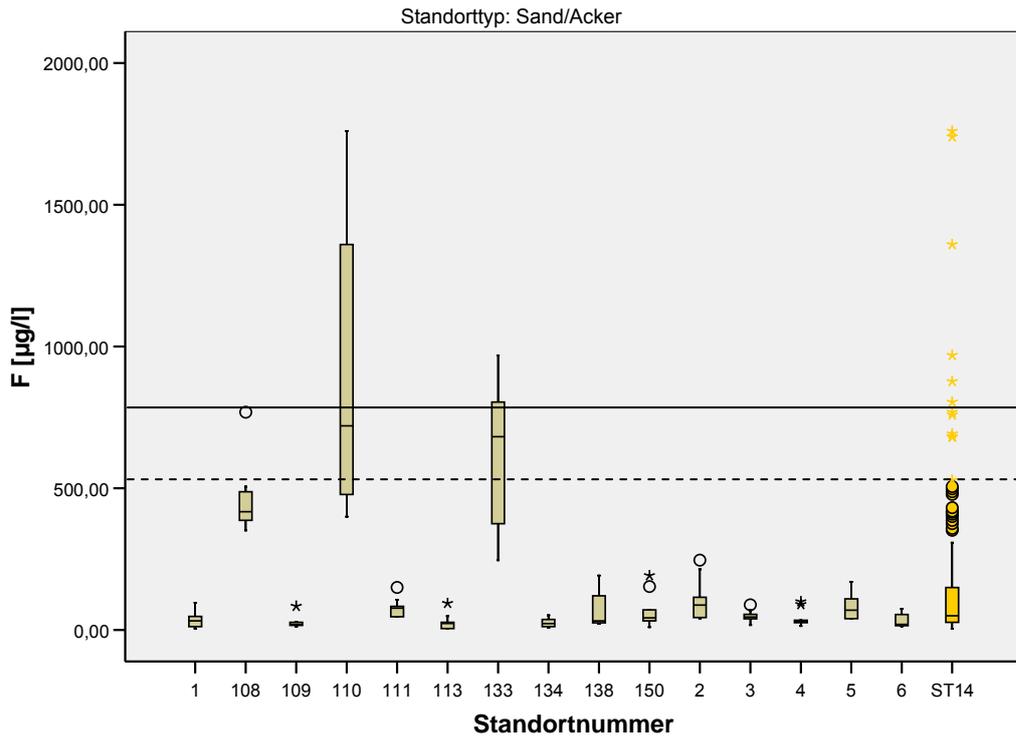


Abbildung A6.15: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von F im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST14 = Standorttyp Sand/Acker)

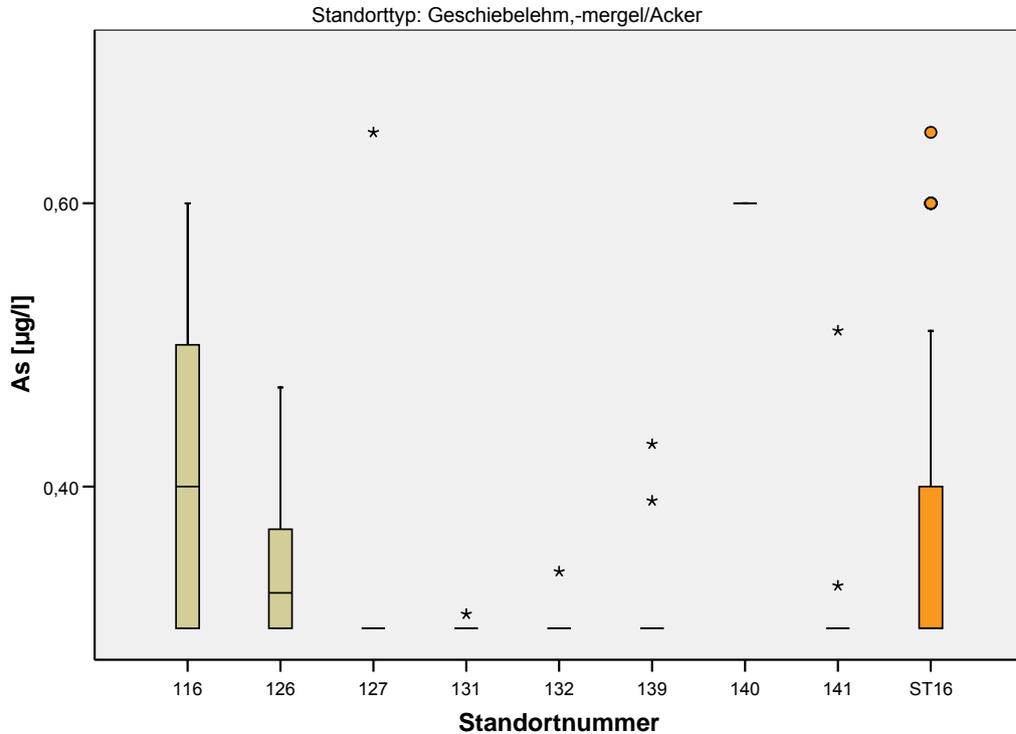


Abbildung A6.16: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von As im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

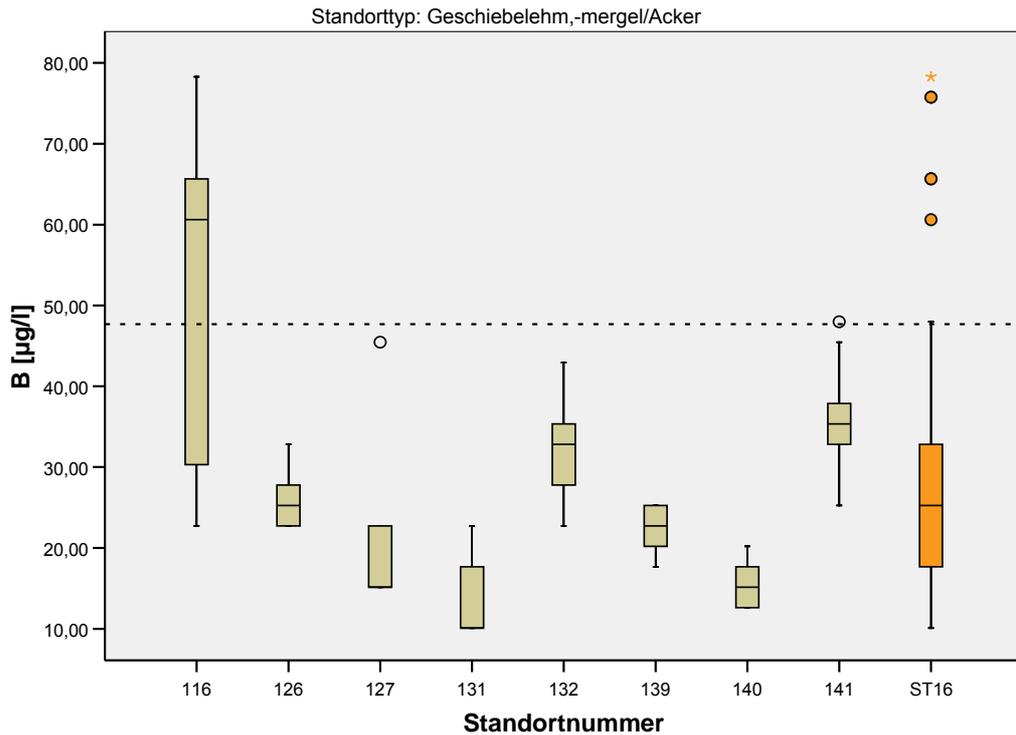


Abbildung A6.17: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von B im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

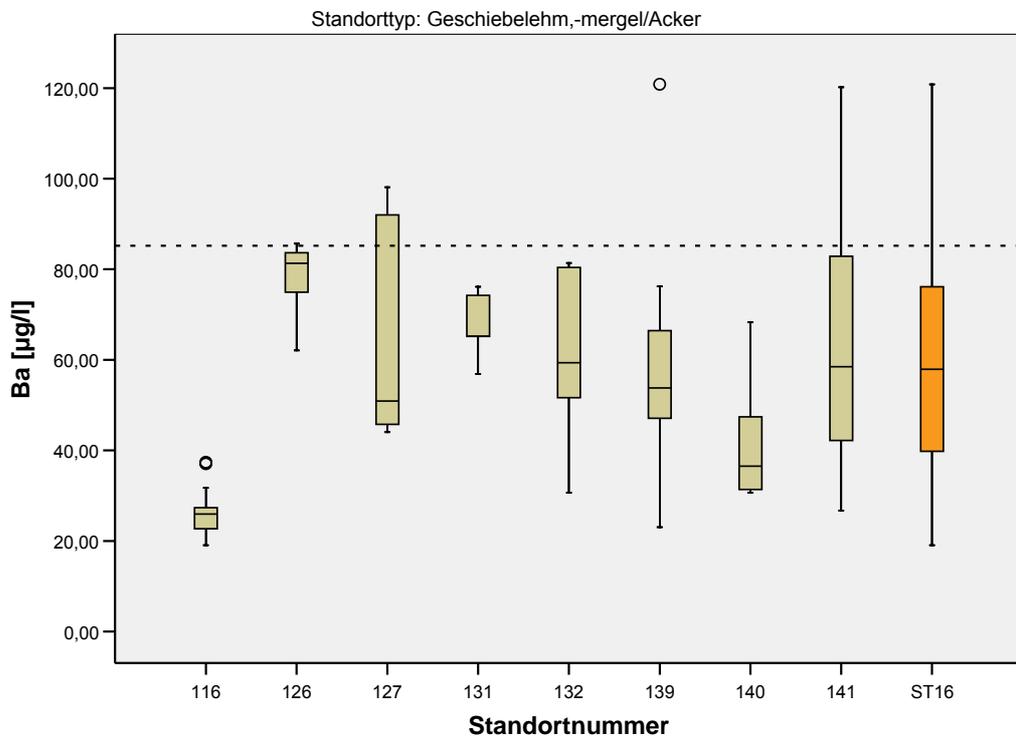


Abbildung A6.18: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ba im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

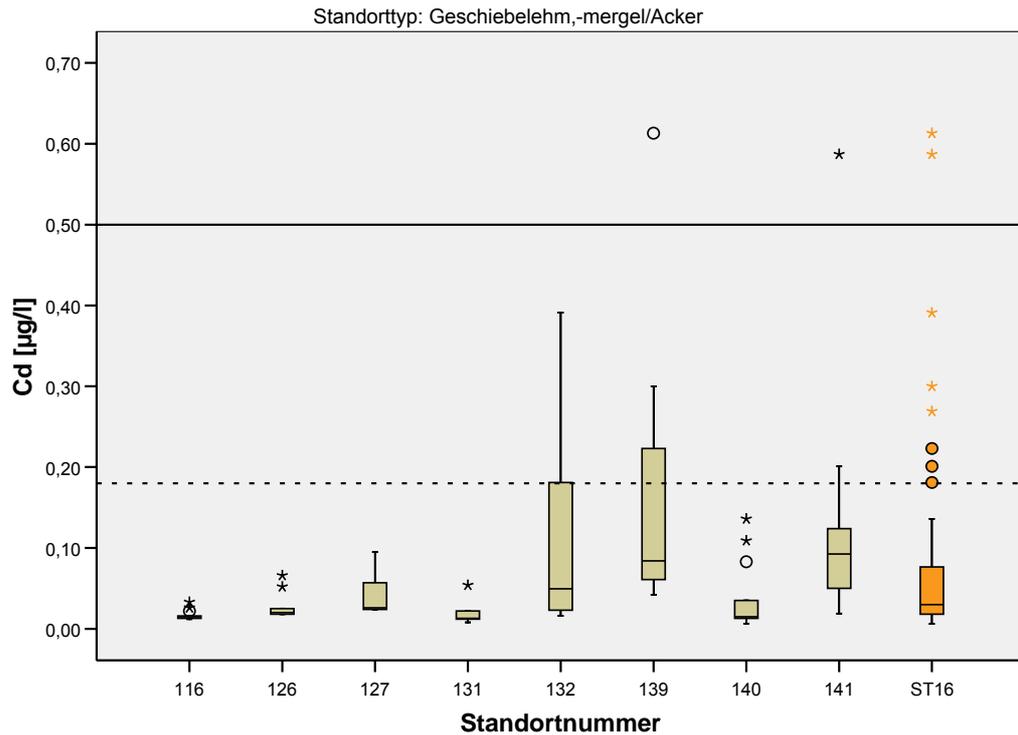


Abbildung A6.19: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cd im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

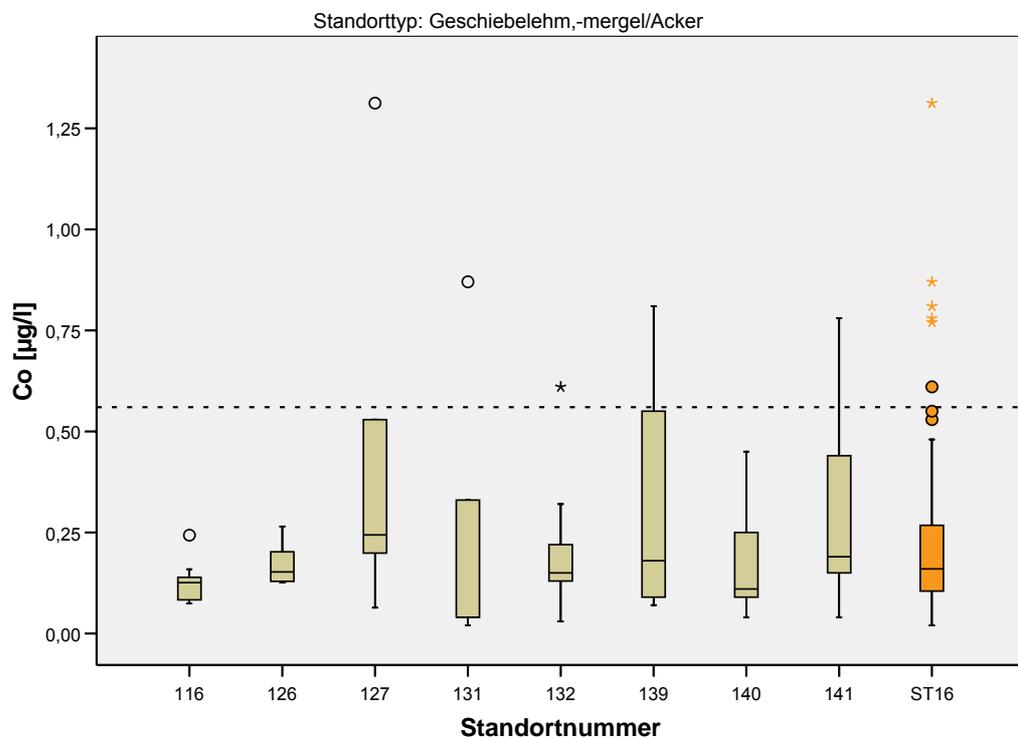


Abbildung A6.20: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Co im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

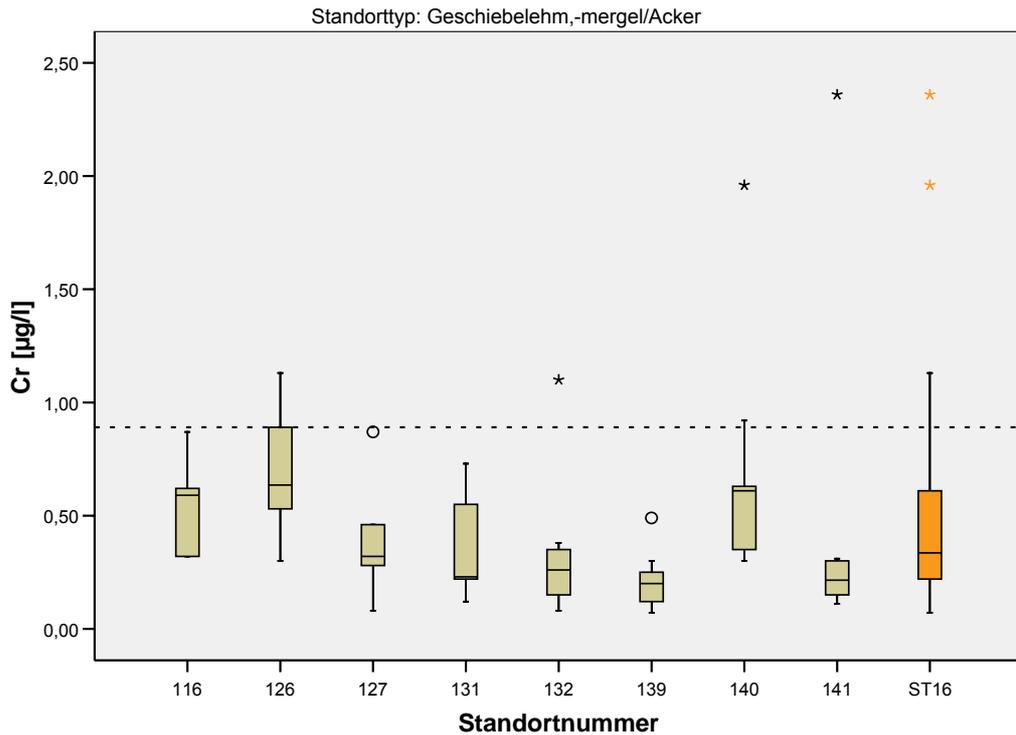


Abbildung A6.21: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Cr im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

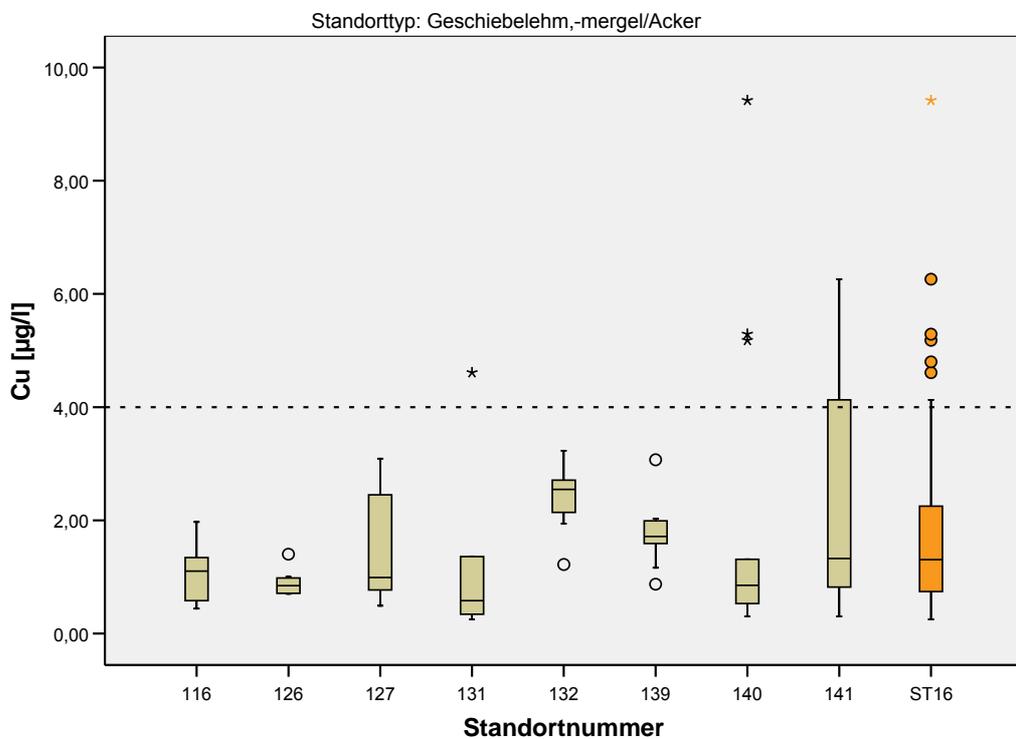


Abbildung A6.22: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Cu im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

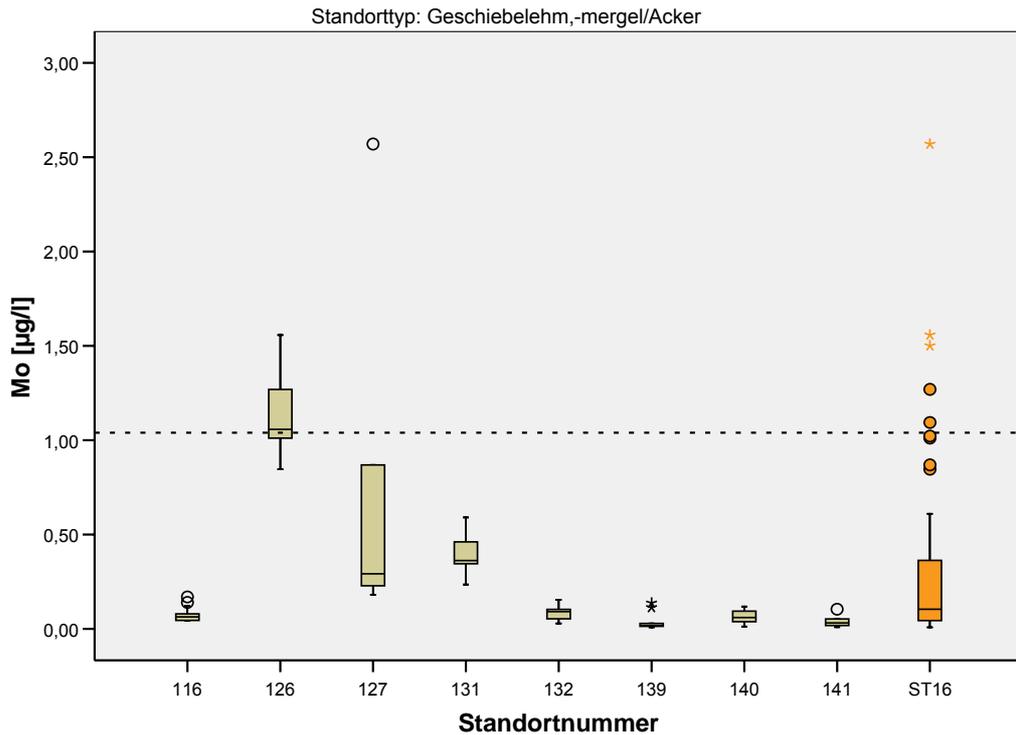


Abbildung A6.23: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Mo im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

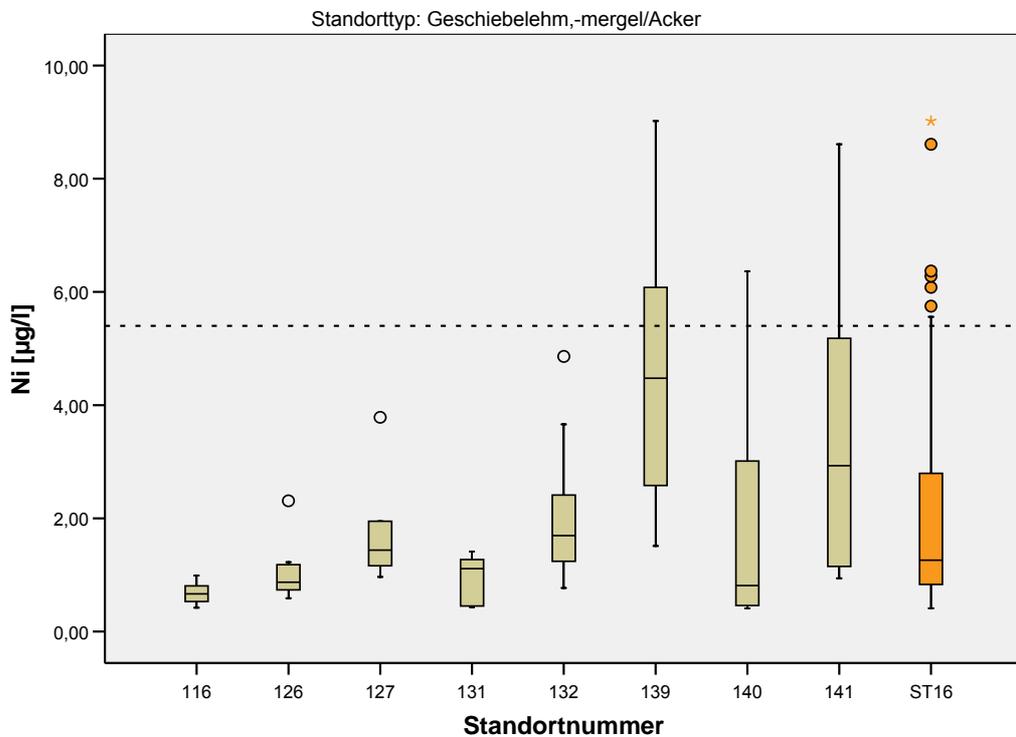


Abbildung A6.24: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Ni im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

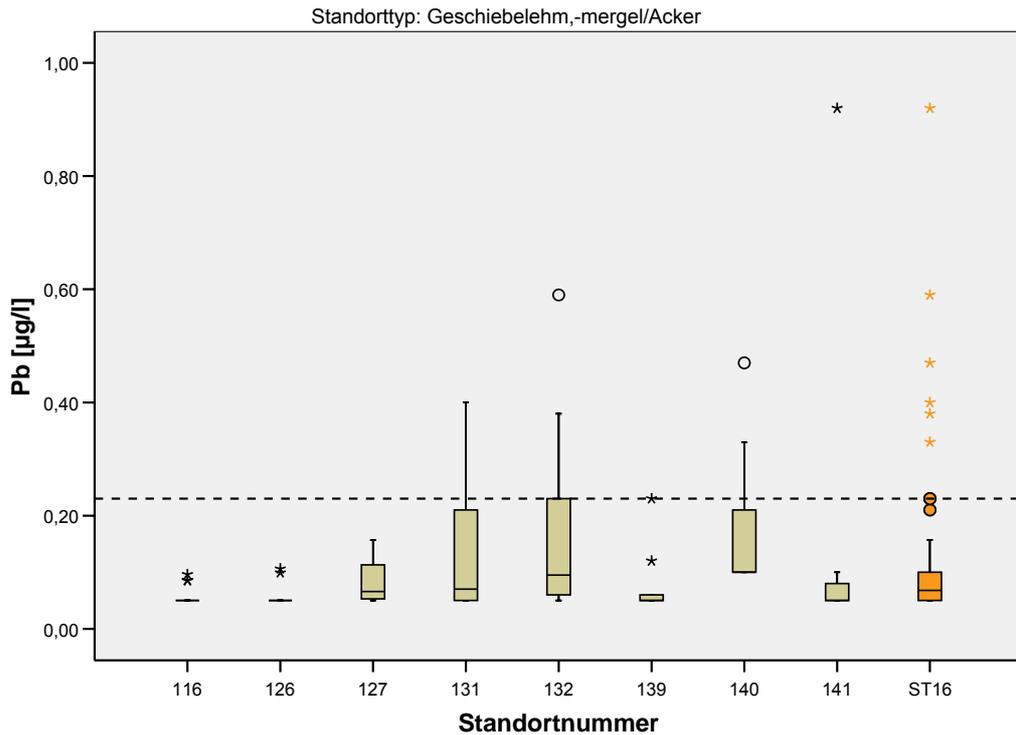


Abbildung A6.25: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Pb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

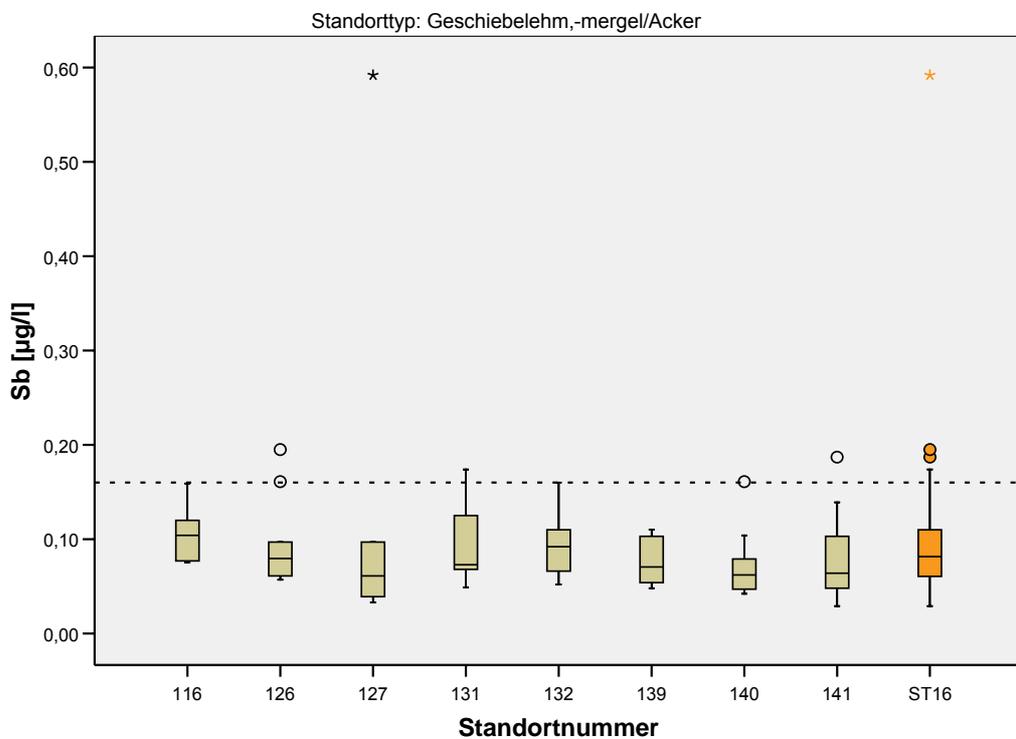


Abbildung A6.26: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

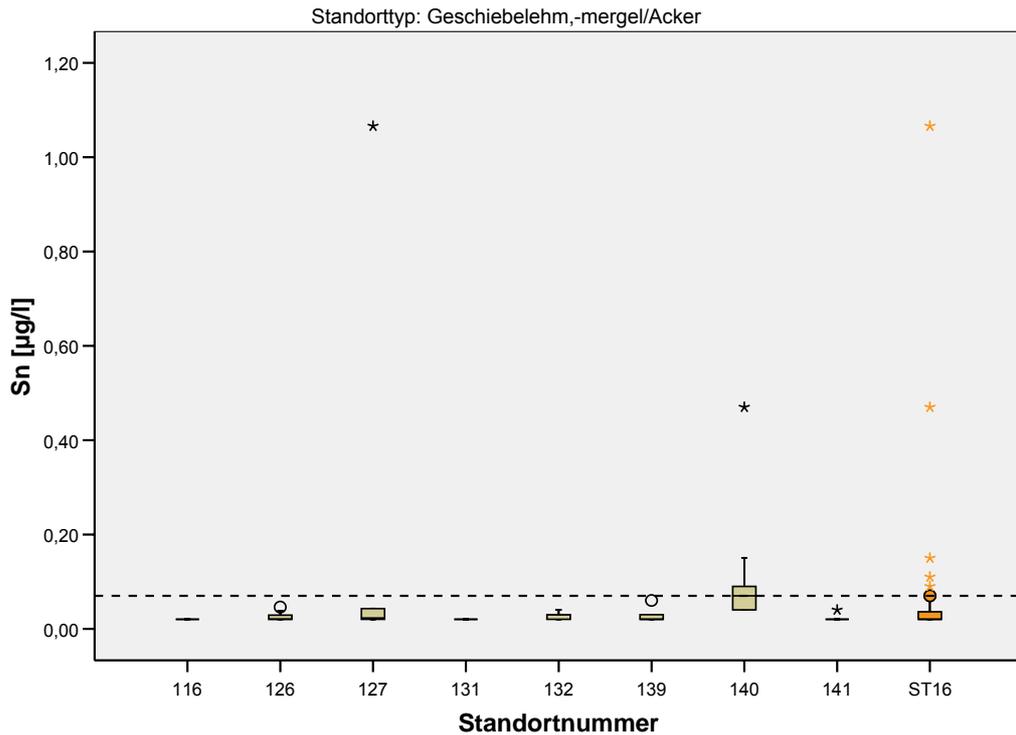


Abbildung A6.27: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

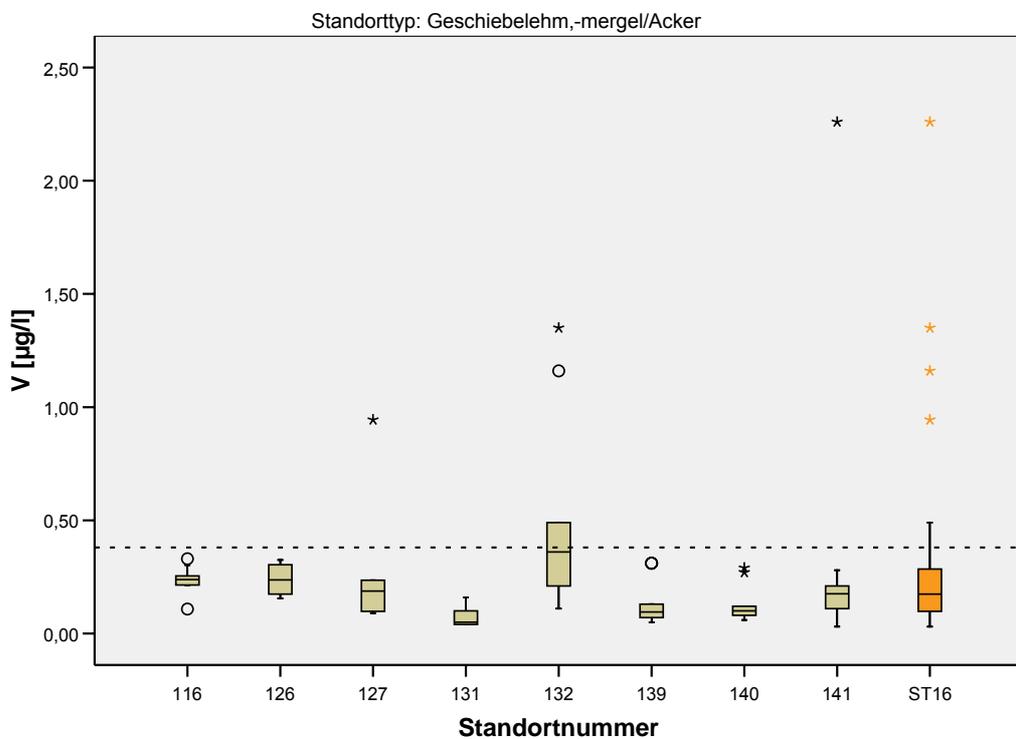


Abbildung A6.28: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von V im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker) (GFS z.Zt. ausgesetzt)

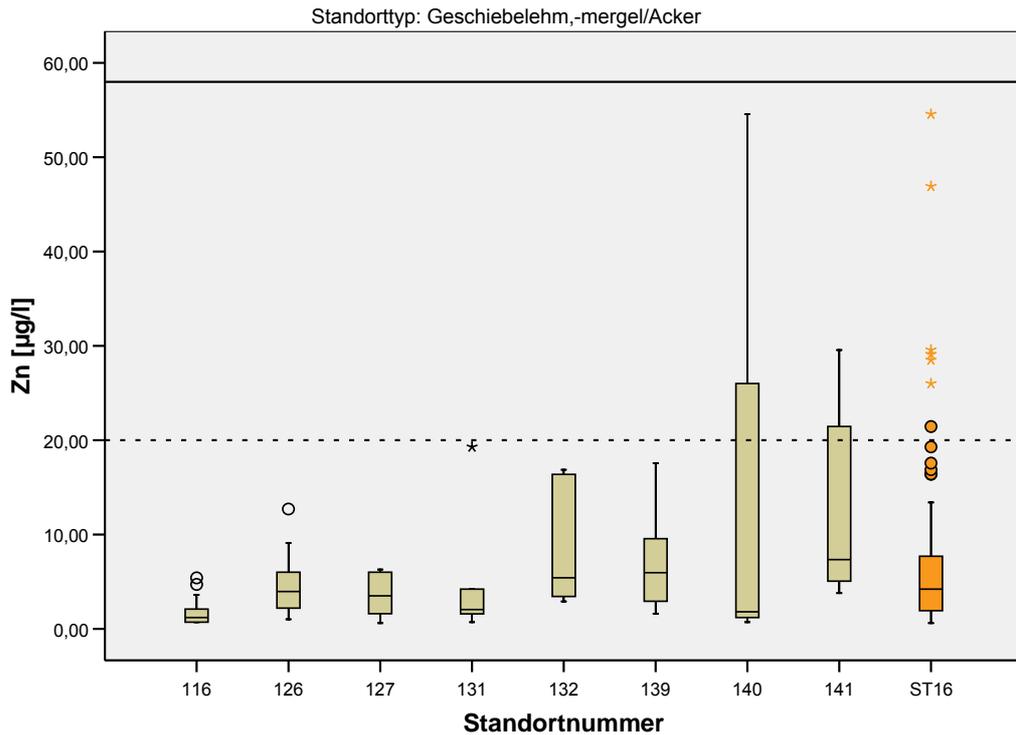


Abbildung A6.29: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Zn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

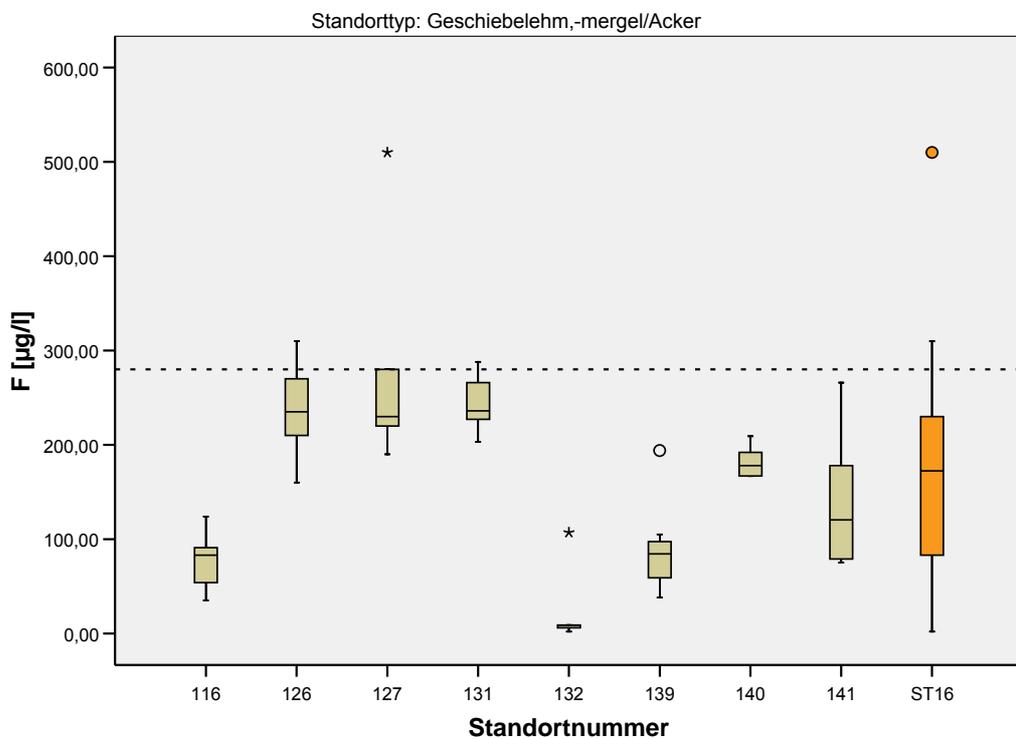


Abbildung A6.30: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von F im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST16 = Standorttyp Geschiebelehm,-mergel/Acker)

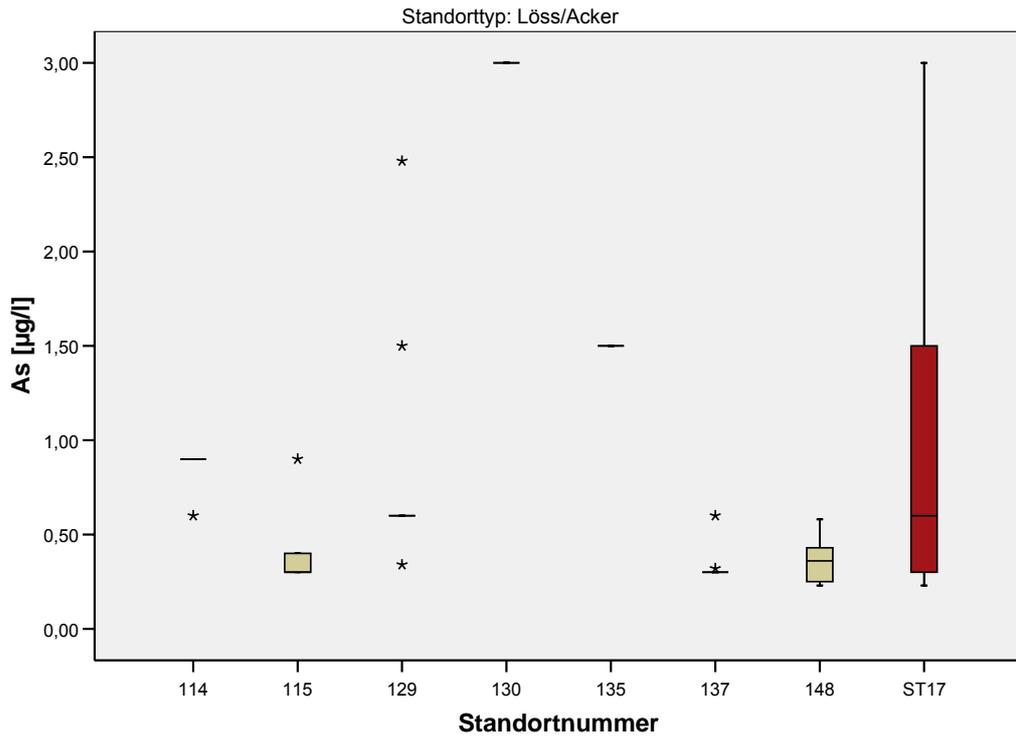


Abbildung A6.31: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von As im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

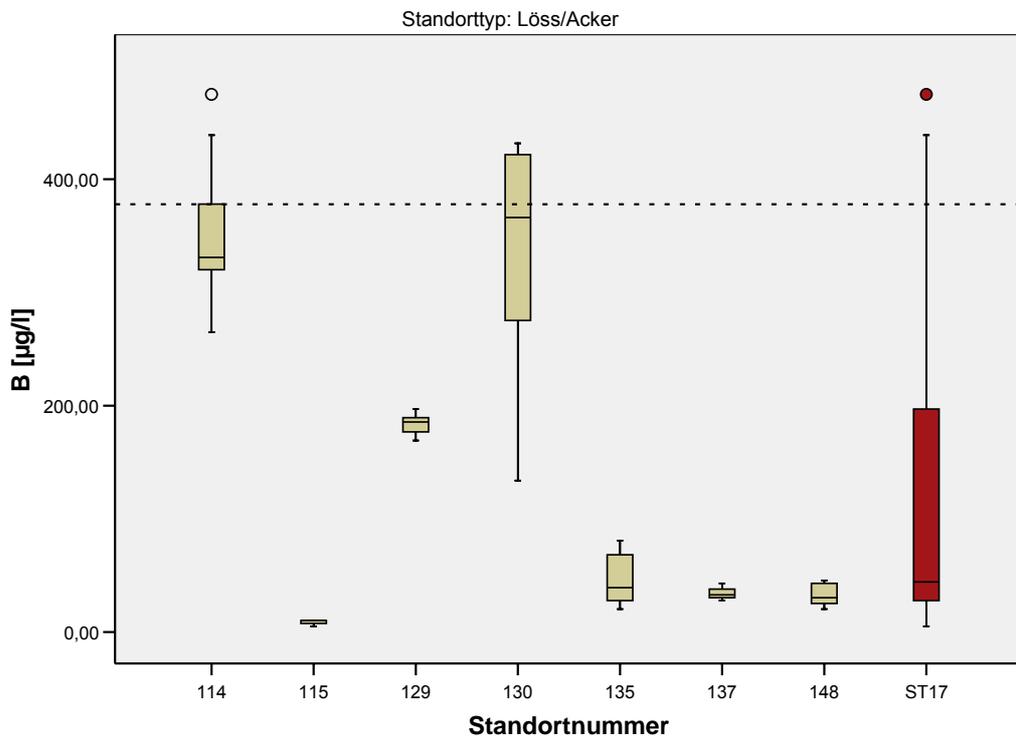


Abbildung A6.32: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von B im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

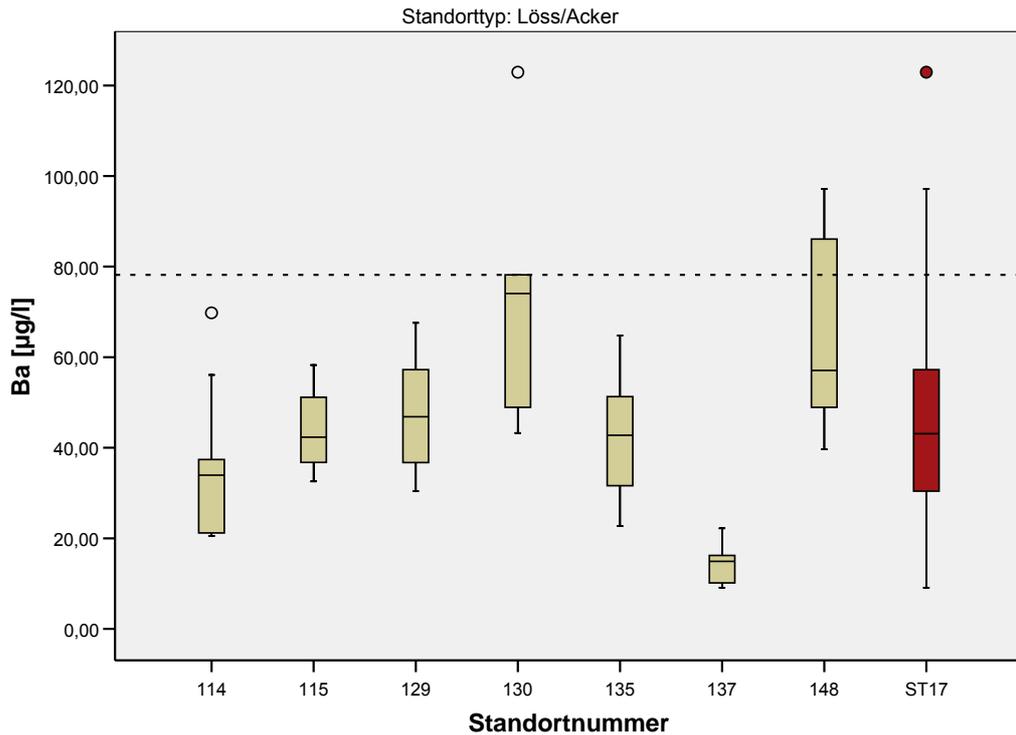


Abbildung A6.33: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ba im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

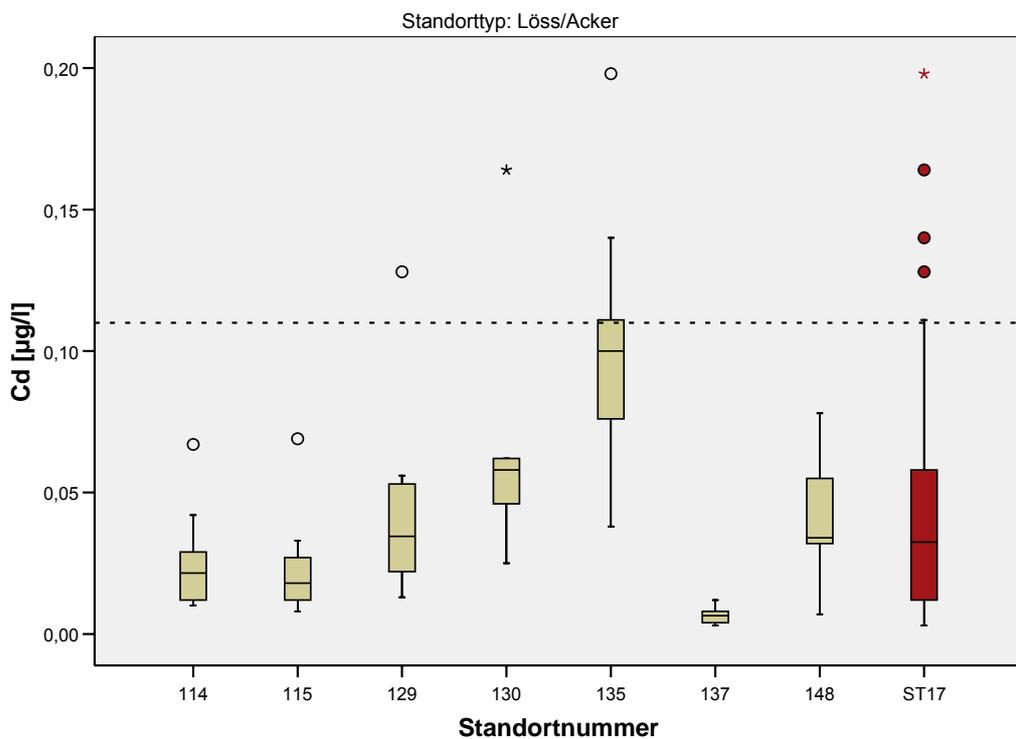


Abbildung A6.34: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cd im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

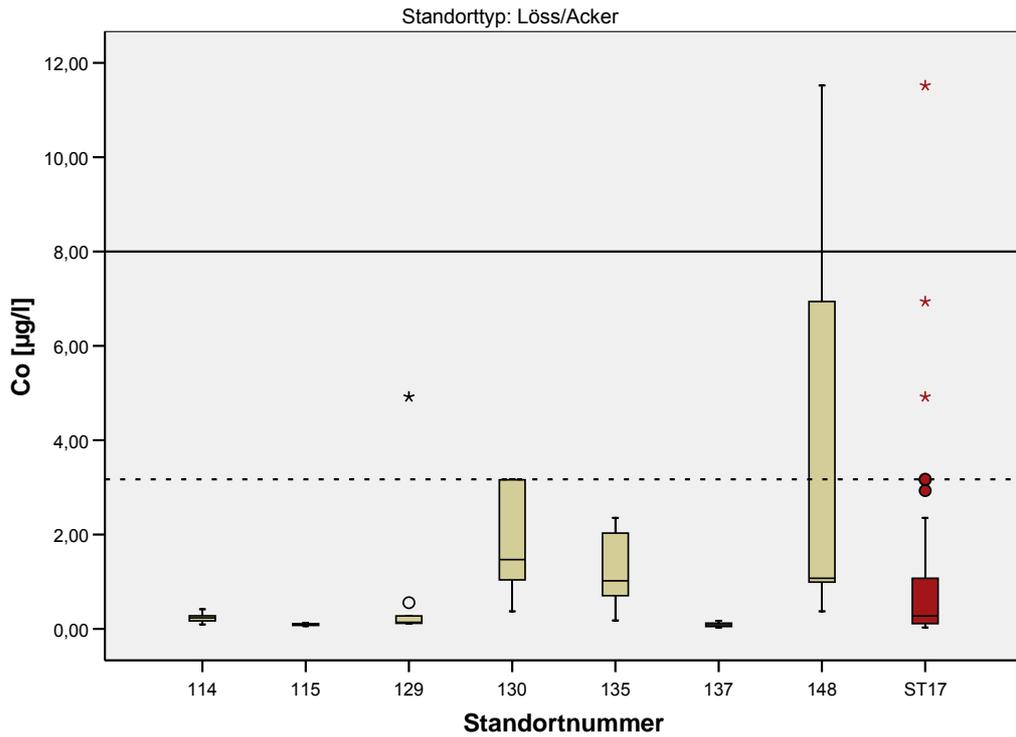


Abbildung A6.35: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Co im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

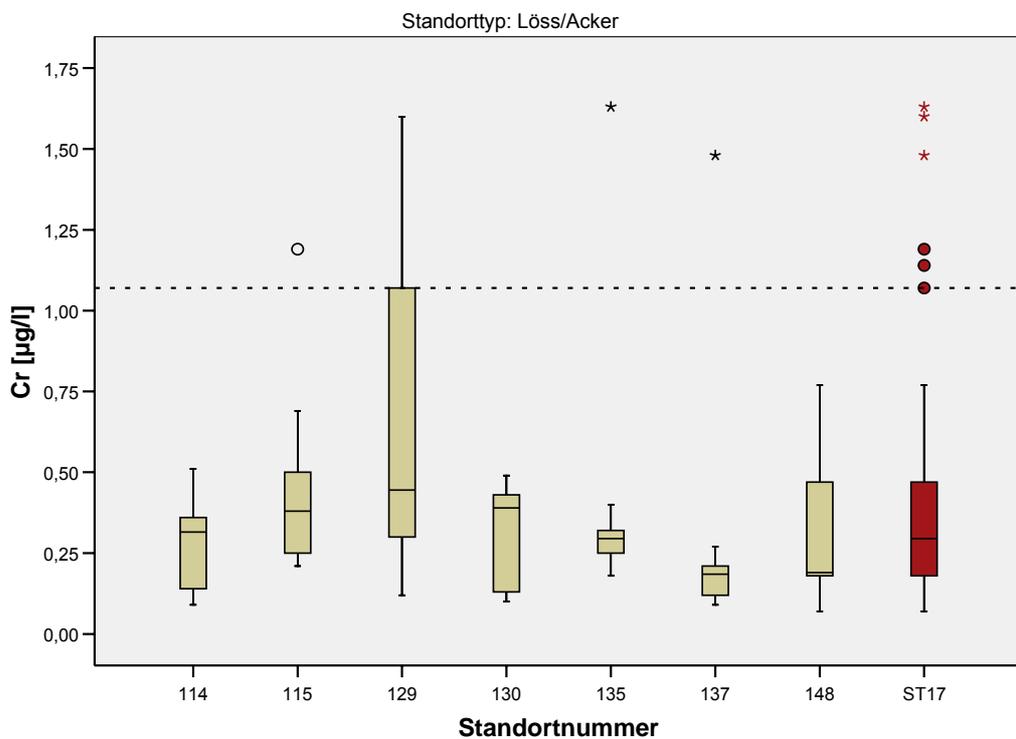


Abbildung A6.36: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cr im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

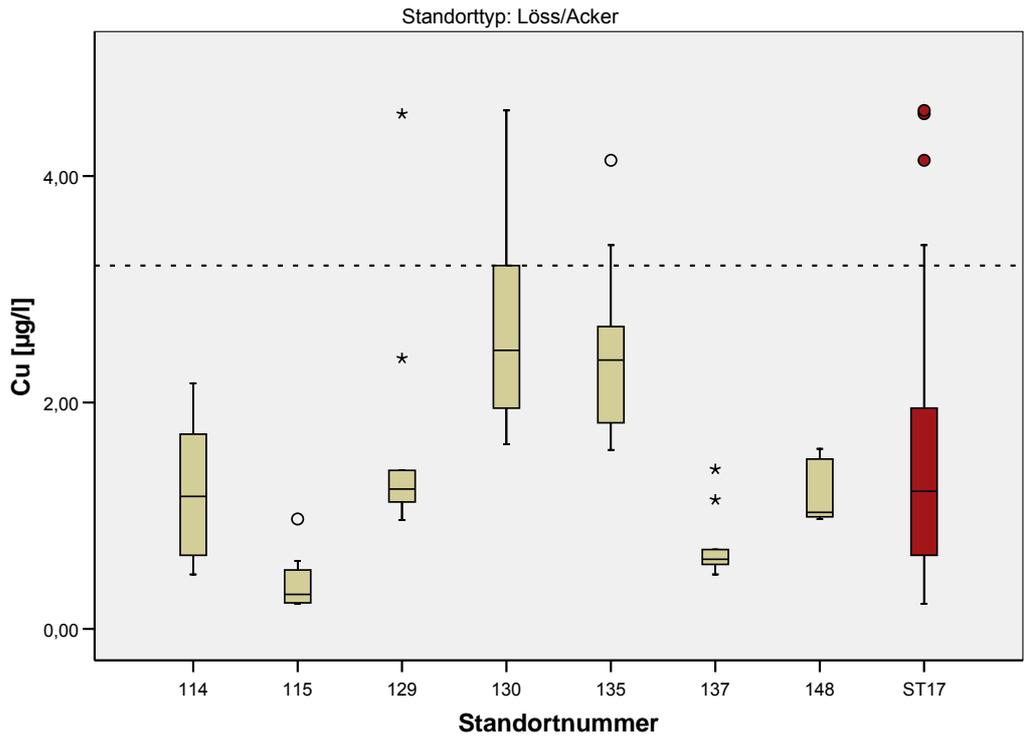


Abbildung A6.37: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cu im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

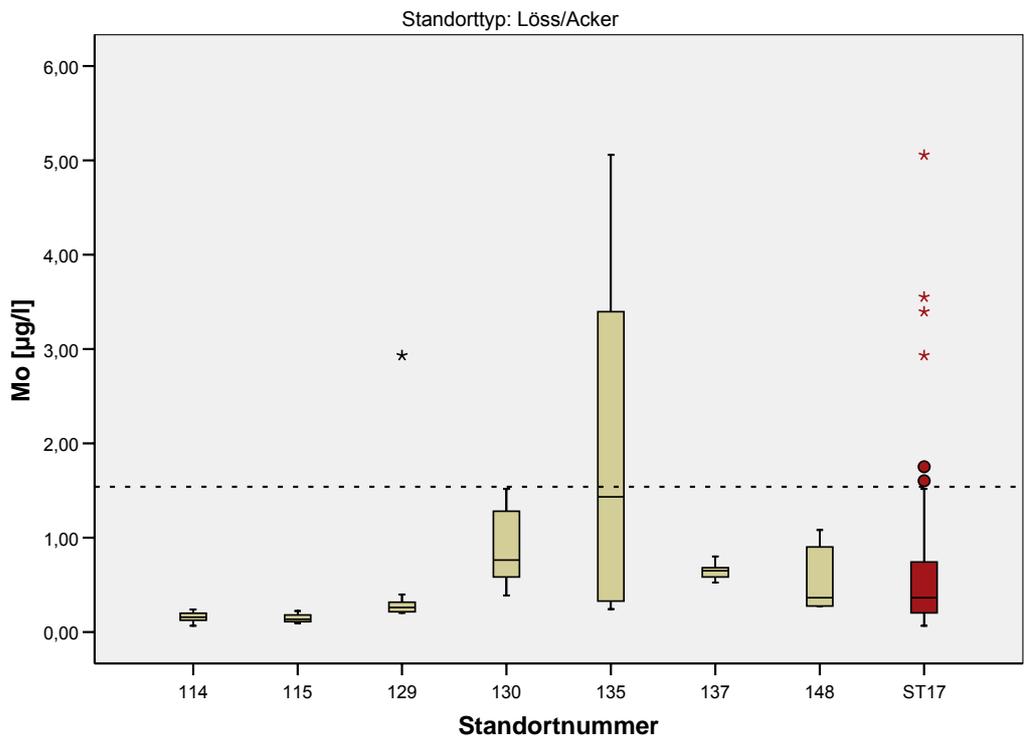


Abbildung A6.38: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Mo im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

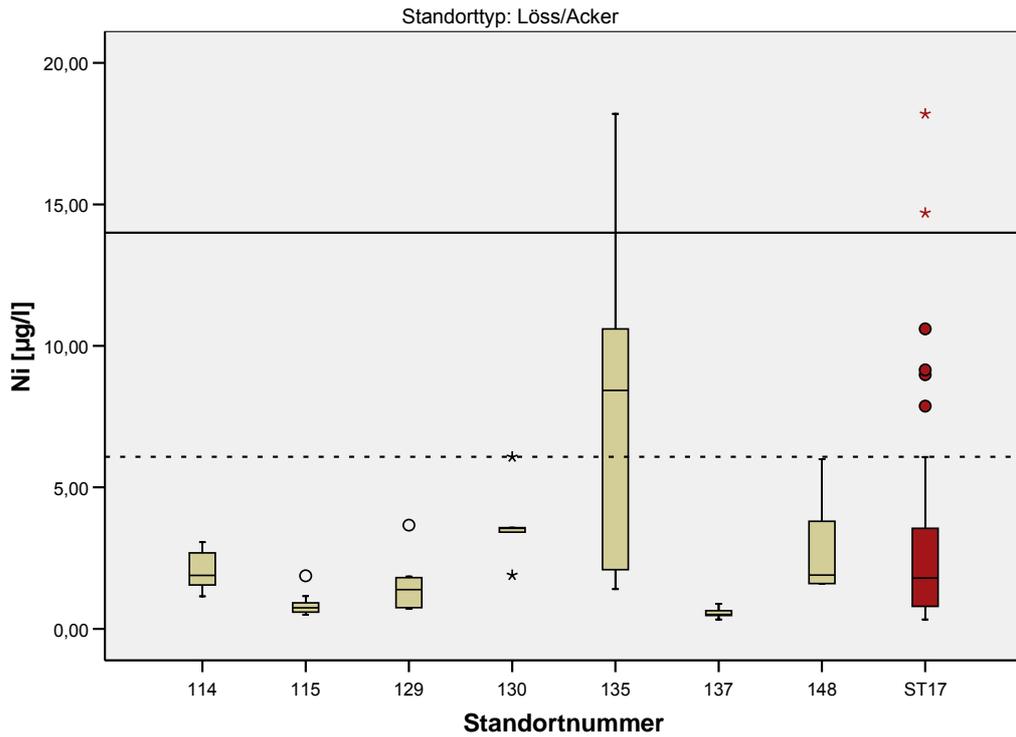


Abbildung A6.39: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ni im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

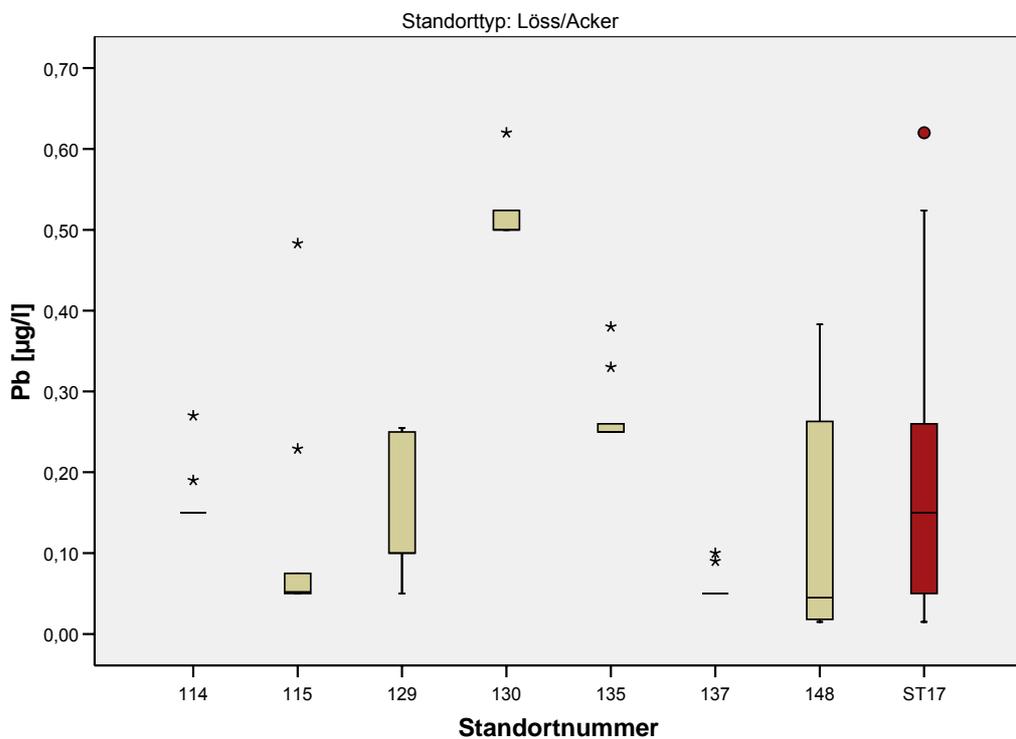


Abbildung A6.40: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Pb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

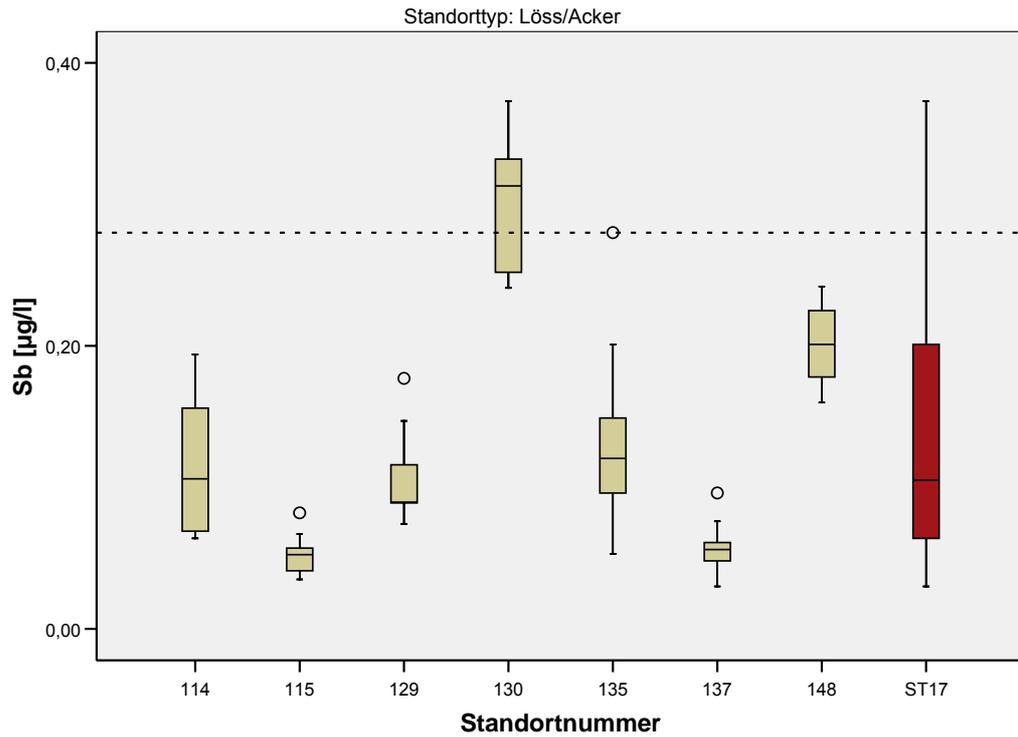


Abbildung A6.41: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Sb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

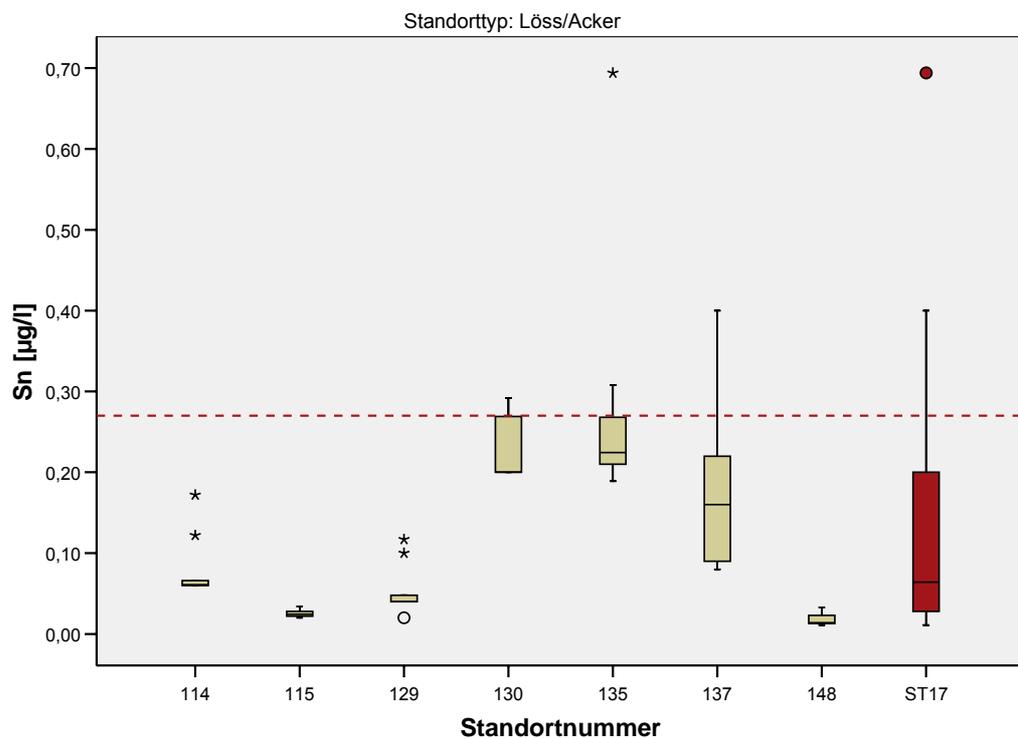


Abbildung A6.42: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Sn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

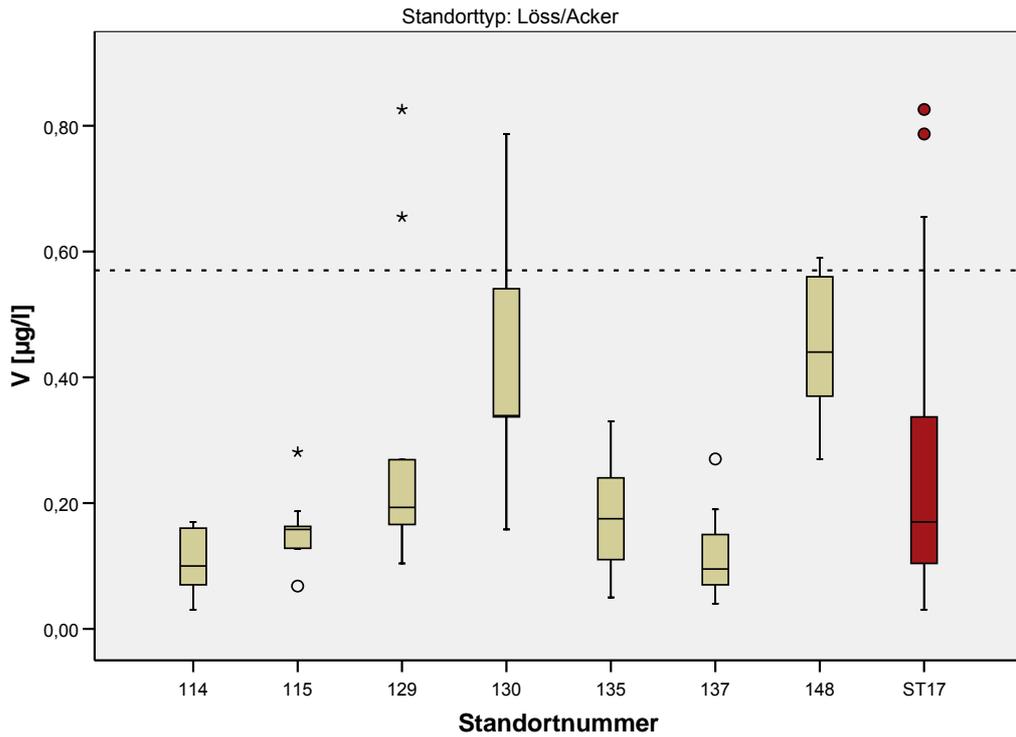


Abbildung A6.43: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von V im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker) (GFS z.Zt. ausgesetzt)

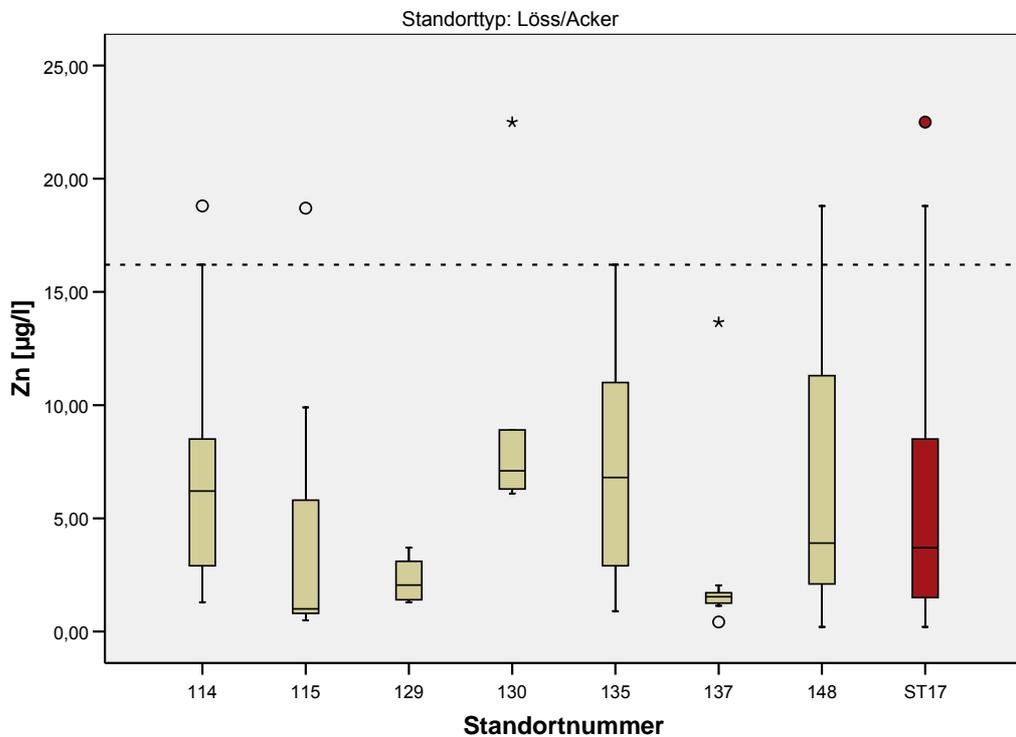


Abbildung A6.44: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Zn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

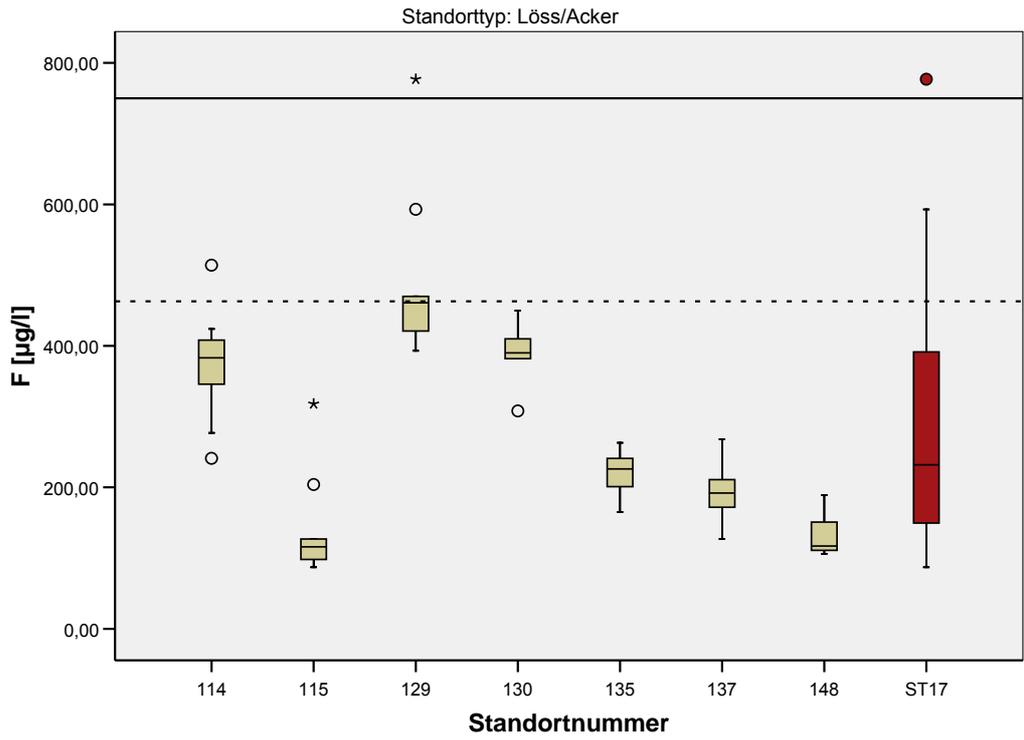


Abbildung A6.45: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von F im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST17 = Standorttyp Löss/Acker)

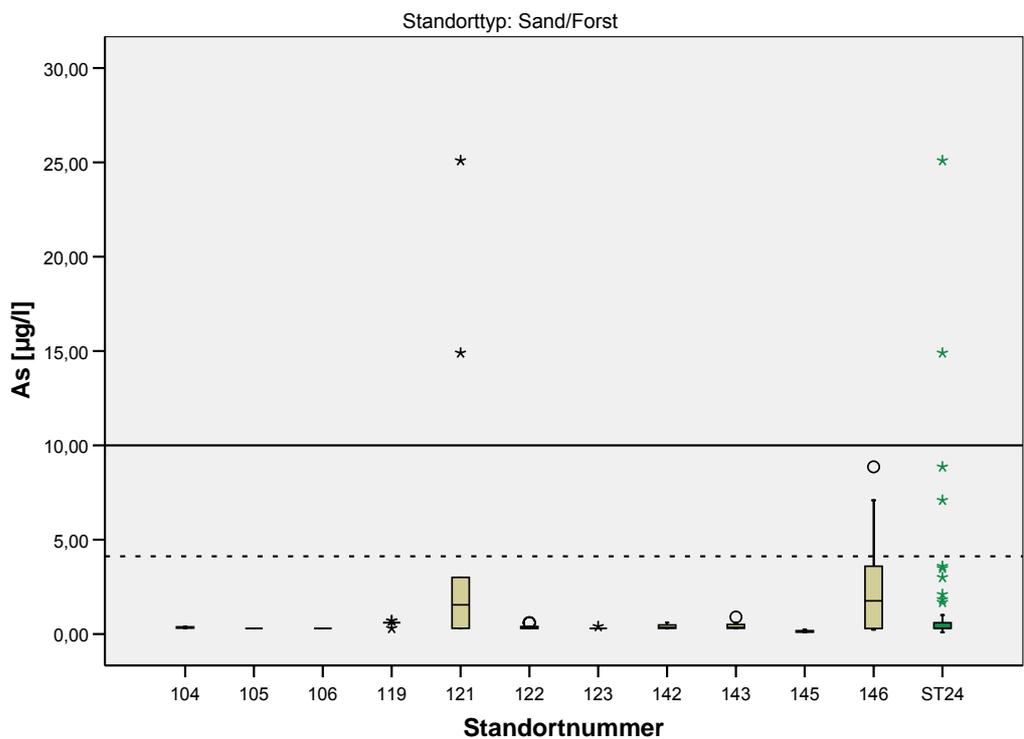


Abbildung A6.46: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von As im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

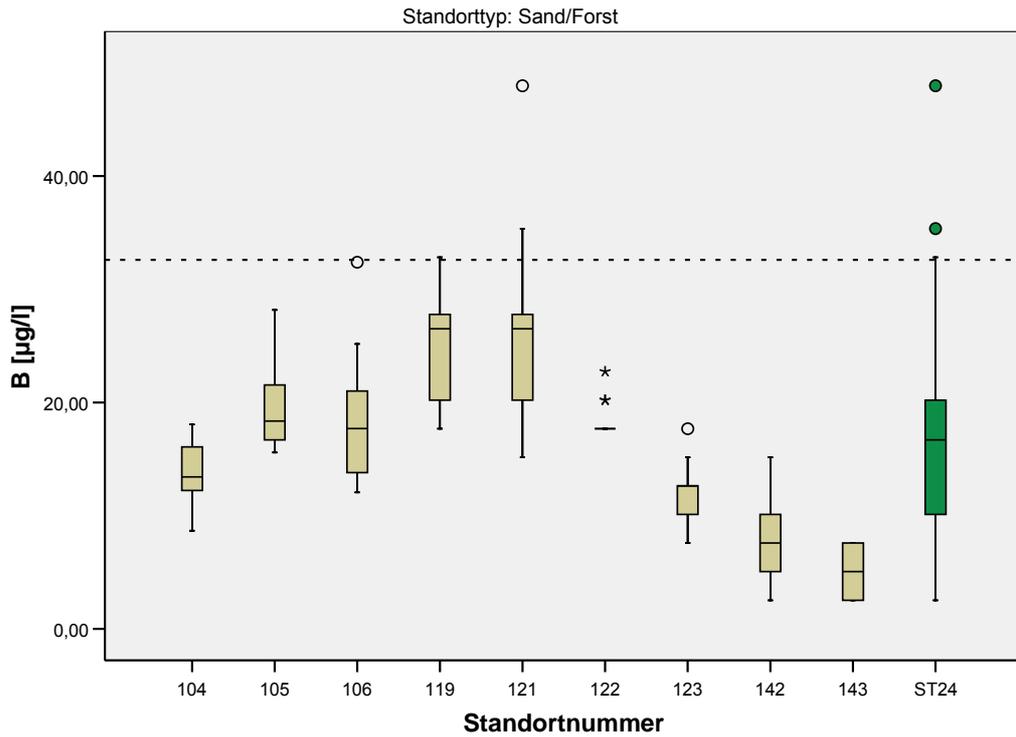


Abbildung A6.47: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von B im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

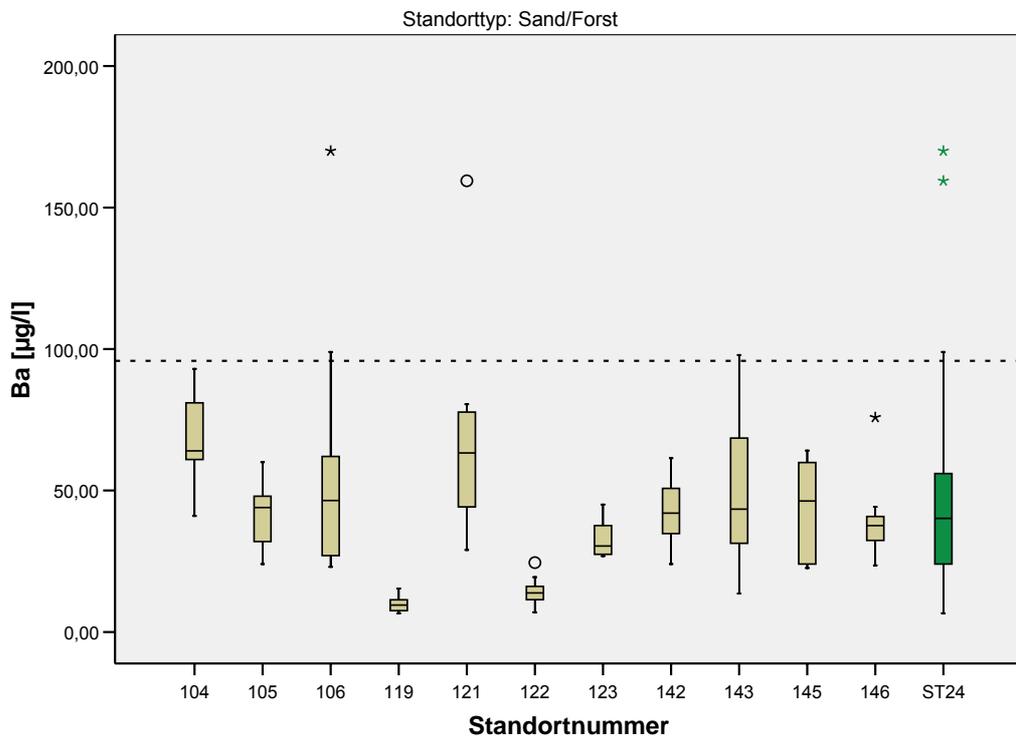


Abbildung A6.48: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ba im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

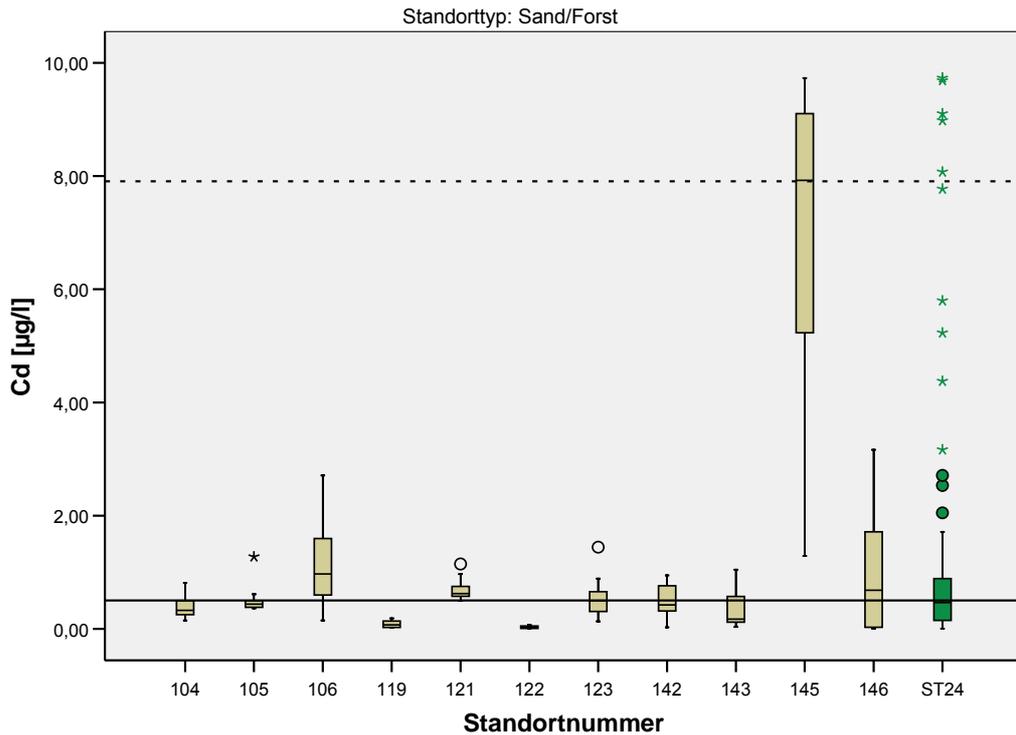


Abbildung A6.49: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cd im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

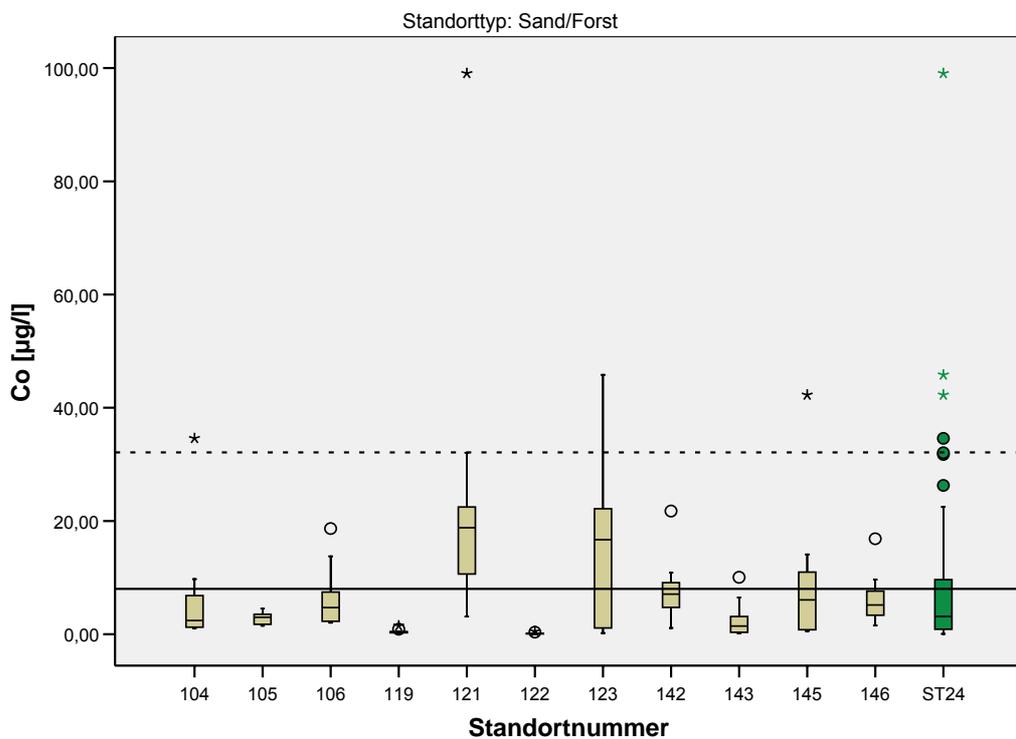


Abbildung A6.50: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Co im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

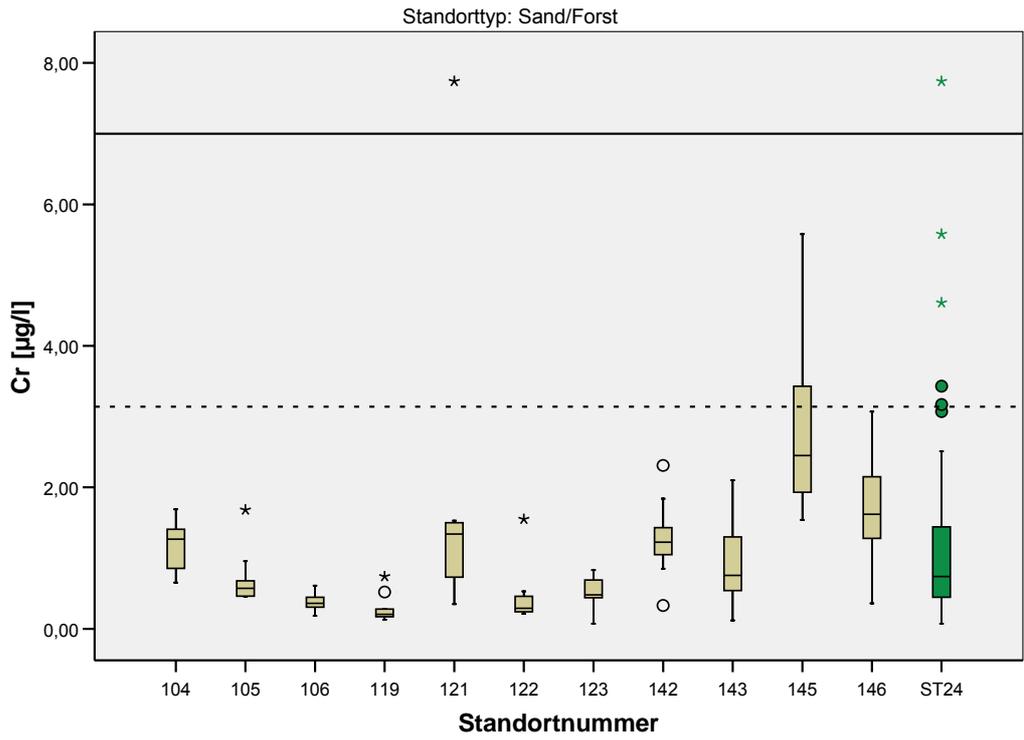


Abbildung A6.51: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cr im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

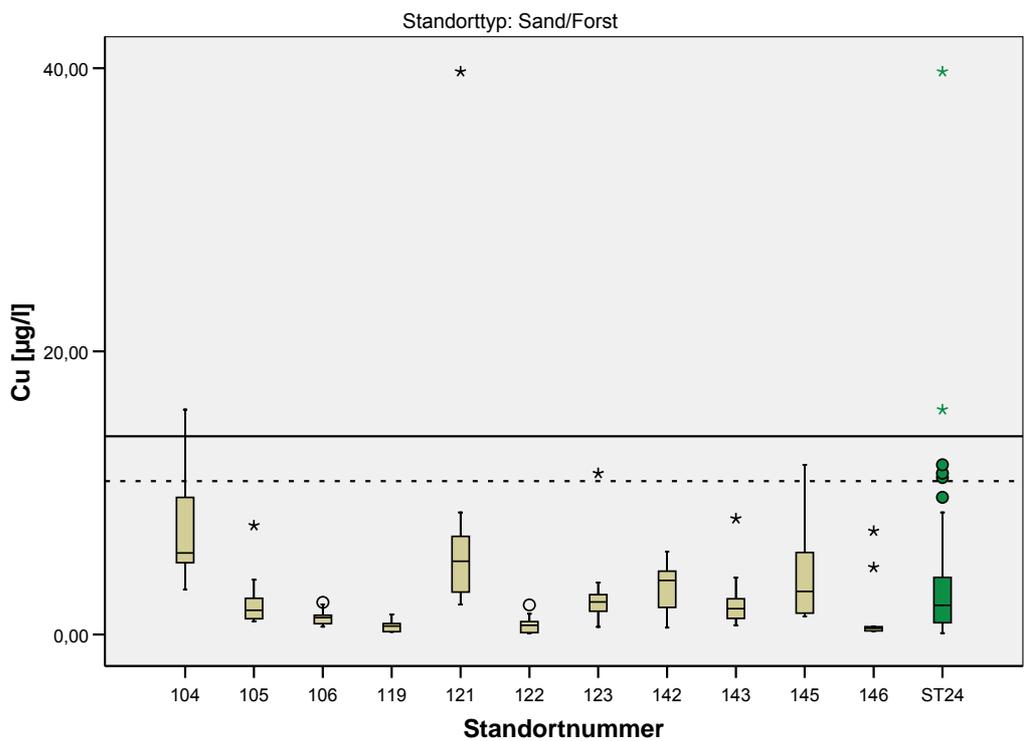


Abbildung A6.52: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cu im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

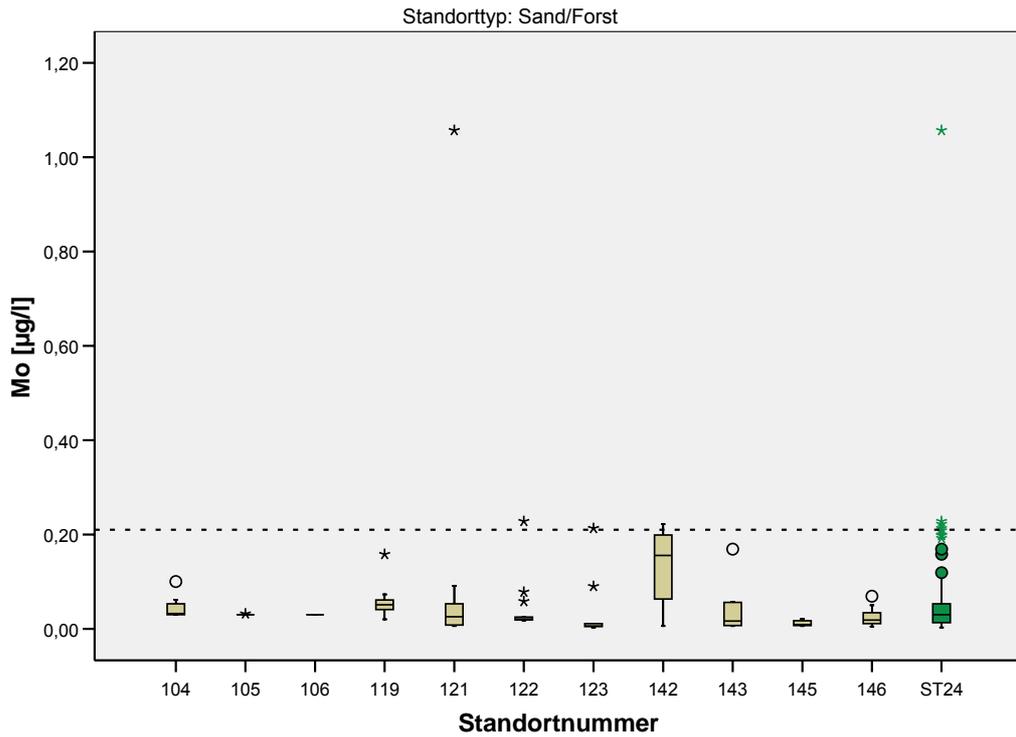


Abbildung A6.53: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Mo im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

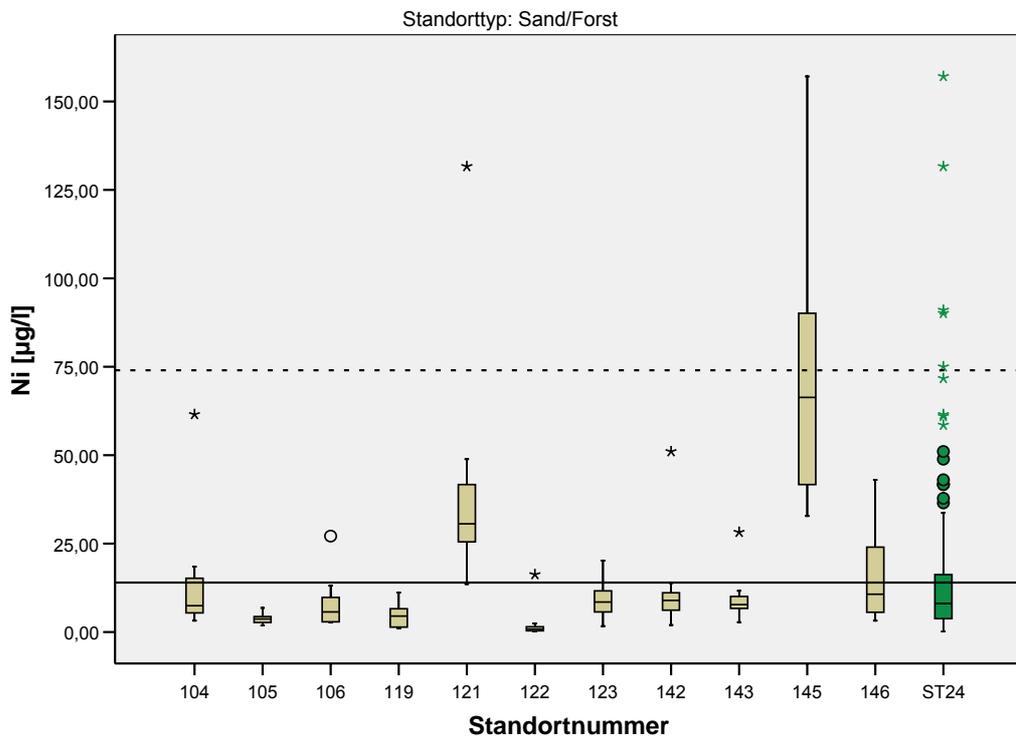


Abbildung A6.54: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Ni im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

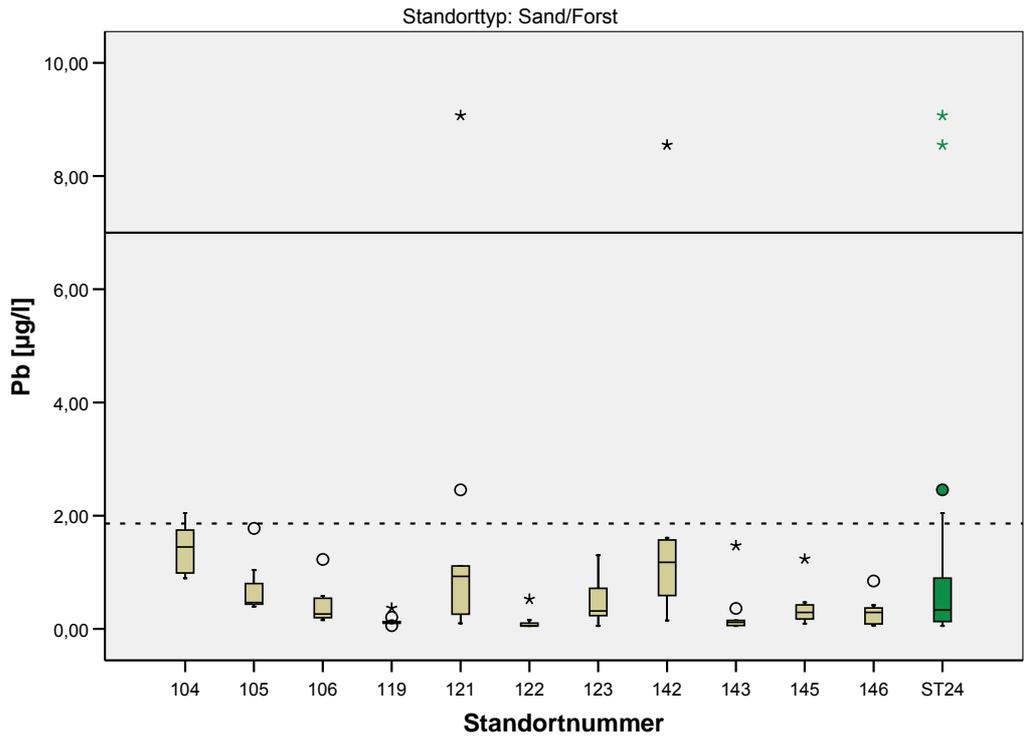


Abbildung A6.55: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Pb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

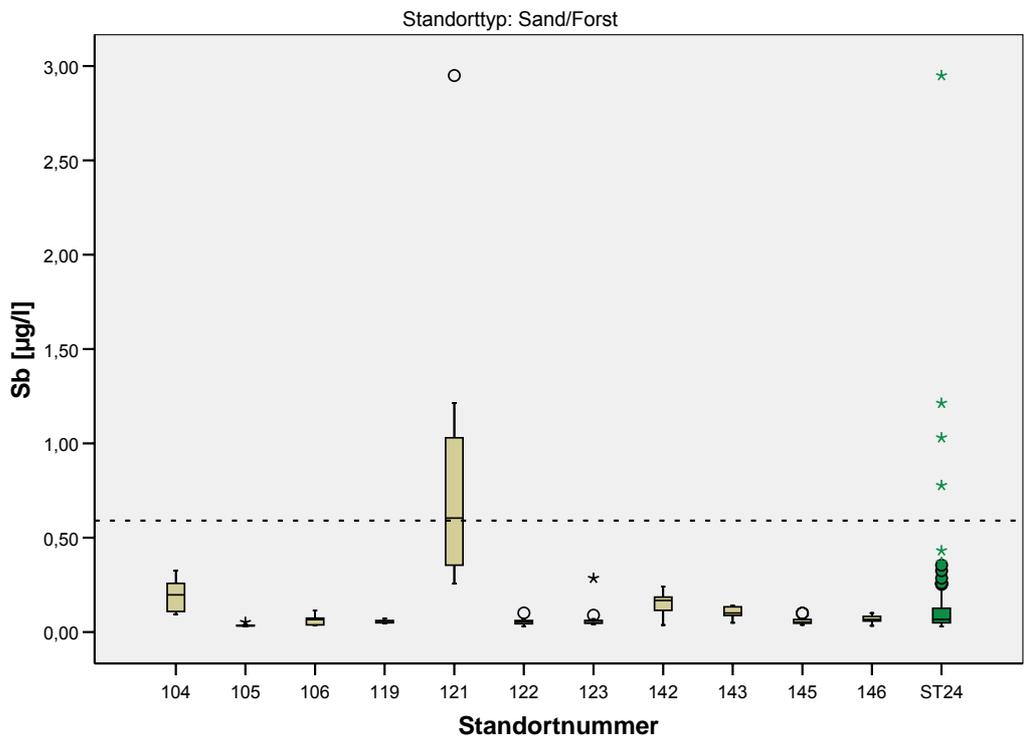


Abbildung A6.56: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

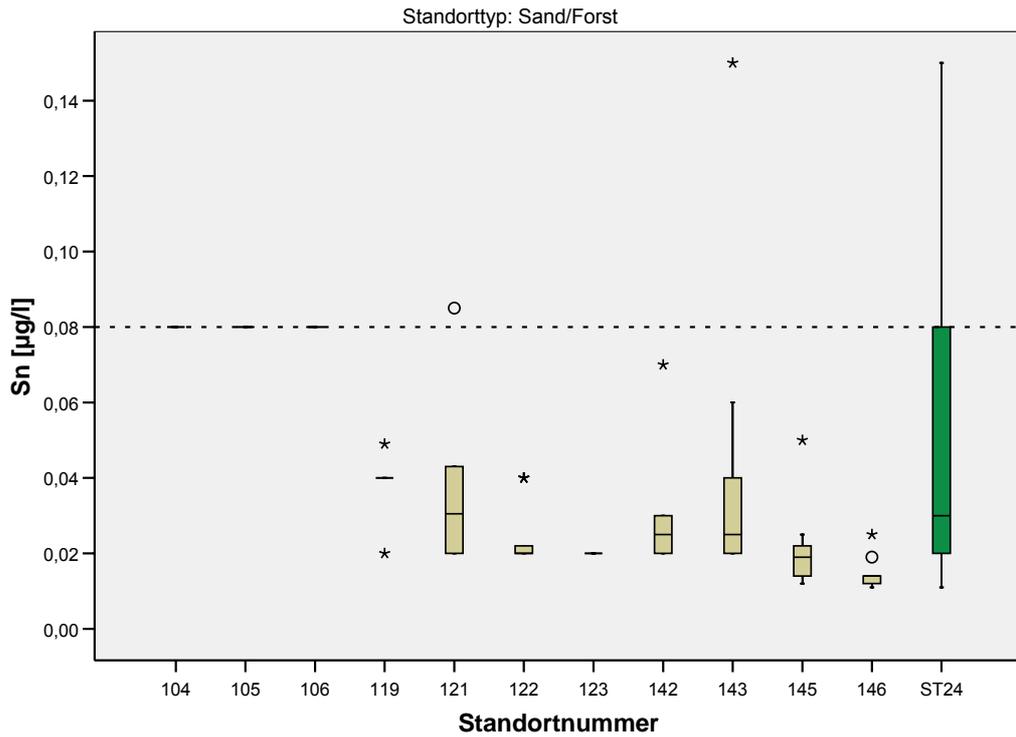


Abbildung A6.57: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

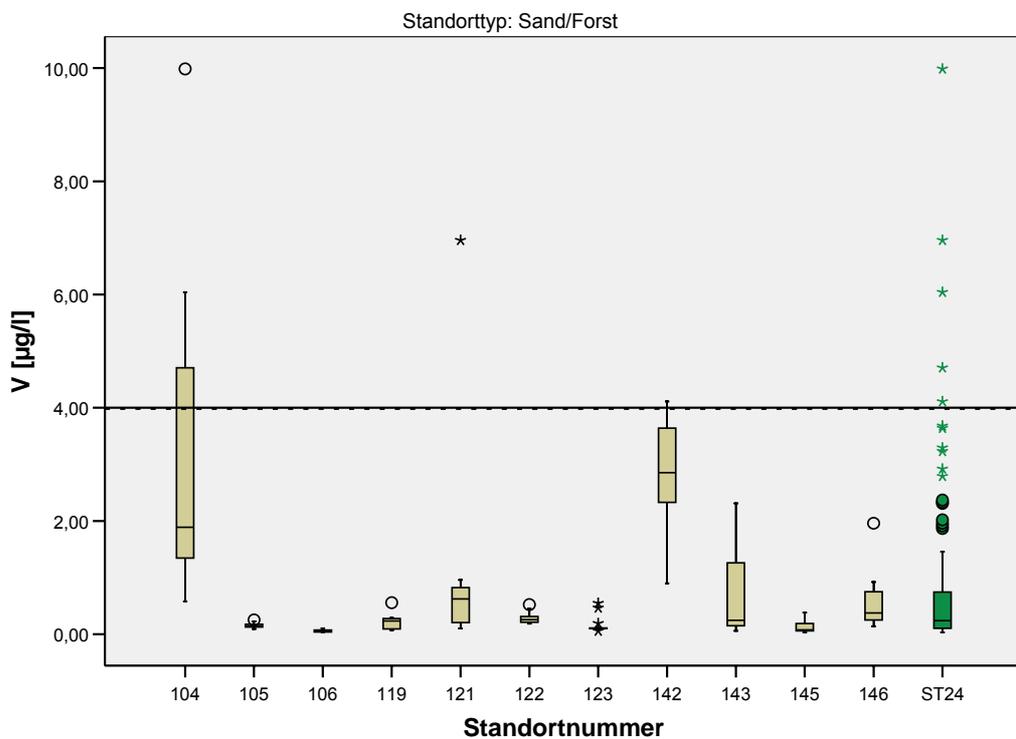


Abbildung A6.58: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von V im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst) (GFS z.Zt. ausgesetzt)

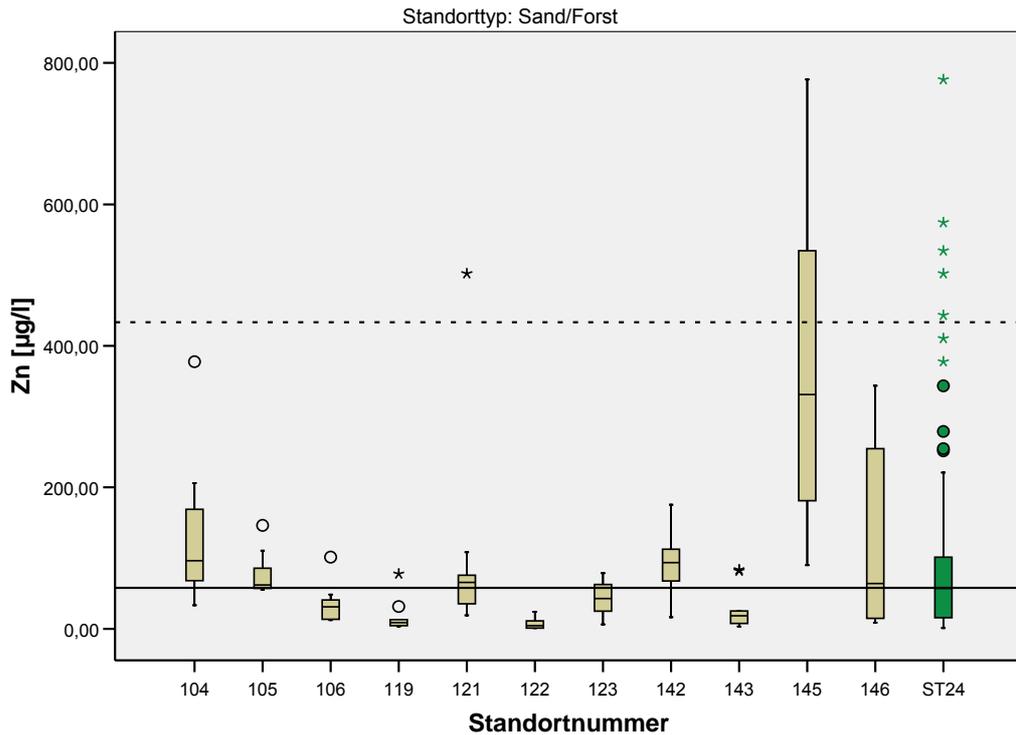


Abbildung A6.59: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Zn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

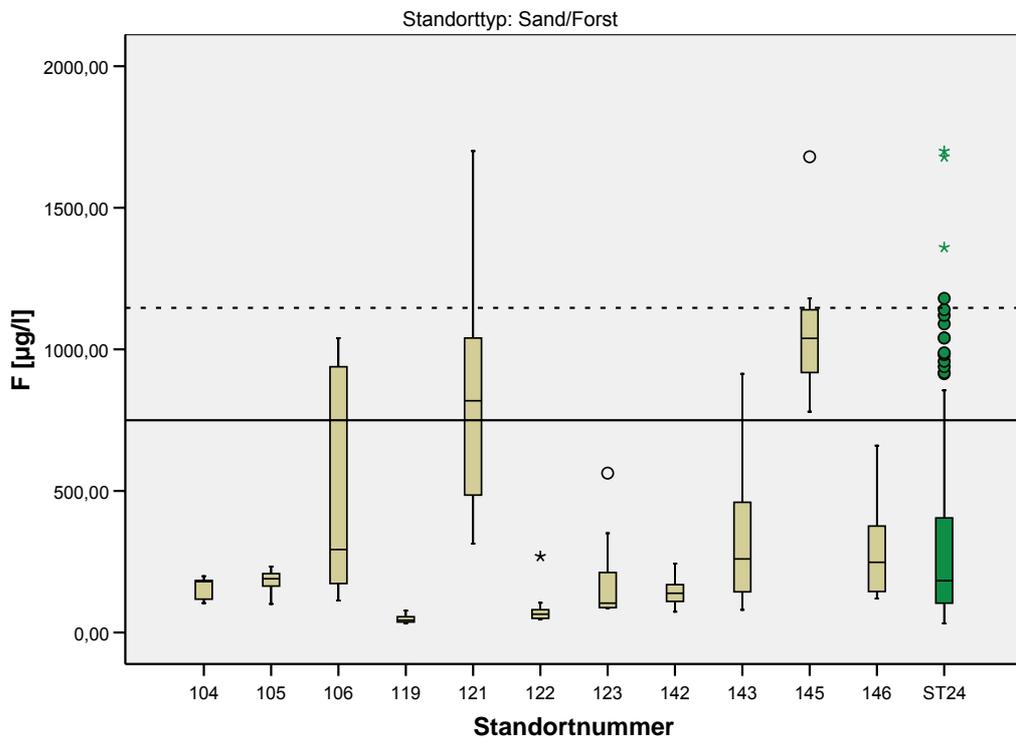


Abbildung A6.60: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von F im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST24 = Standorttyp Sand/Forst)

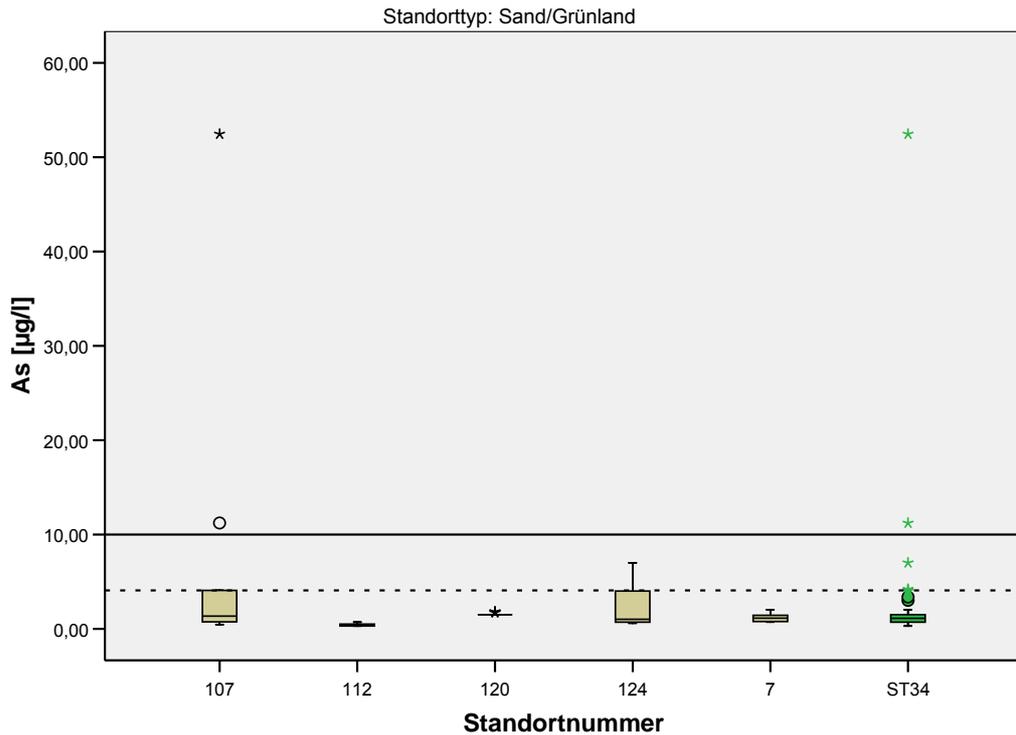


Abbildung A6.61: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von As im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

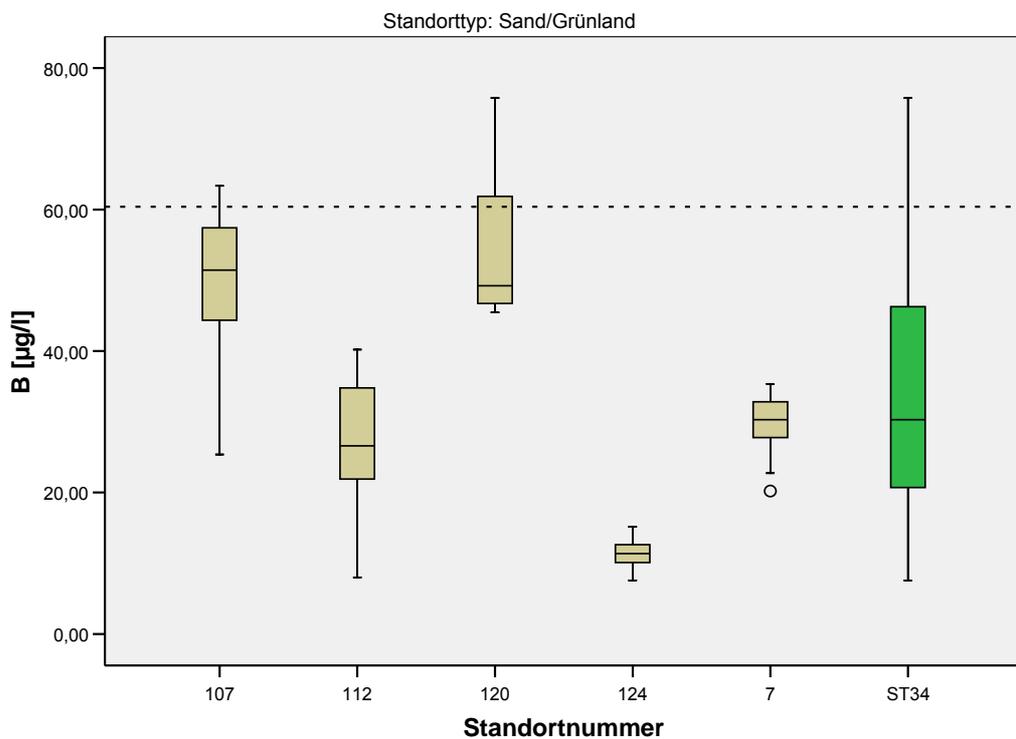


Abbildung A6.62: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von B im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

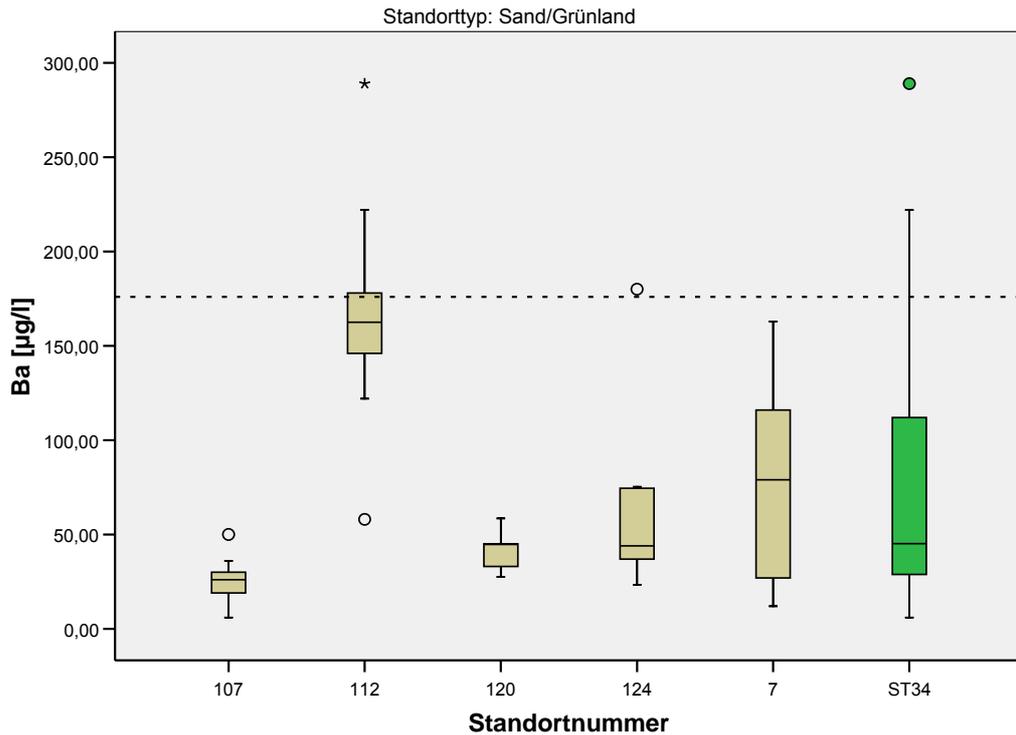


Abbildung A6.63: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ba im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

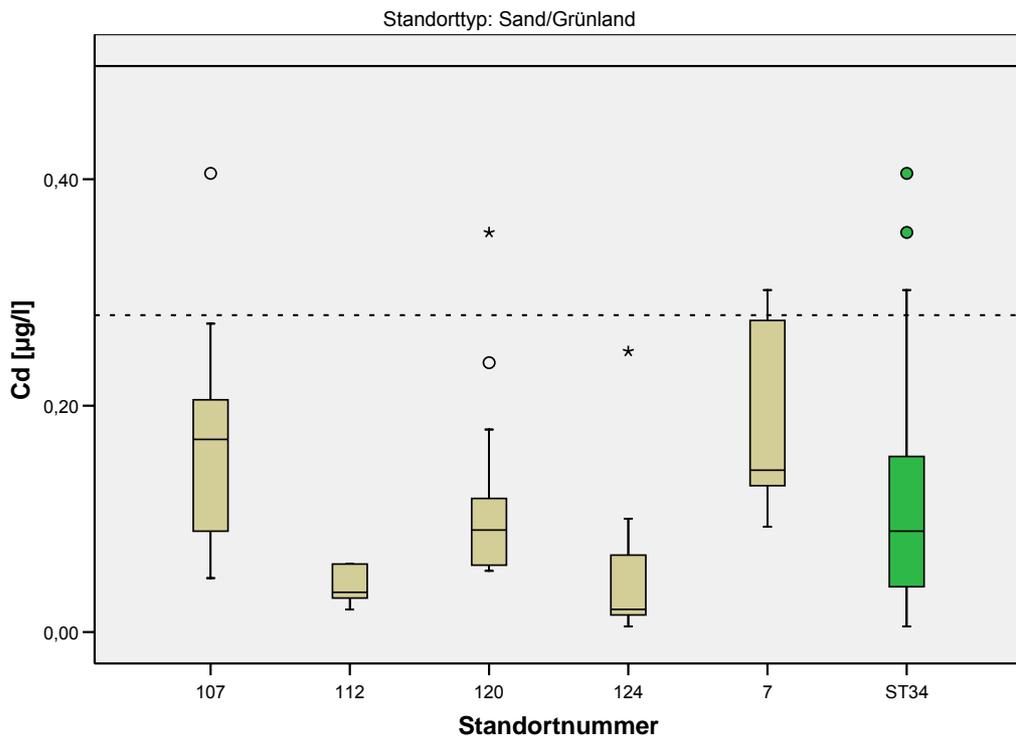


Abbildung A6.64: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cd im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

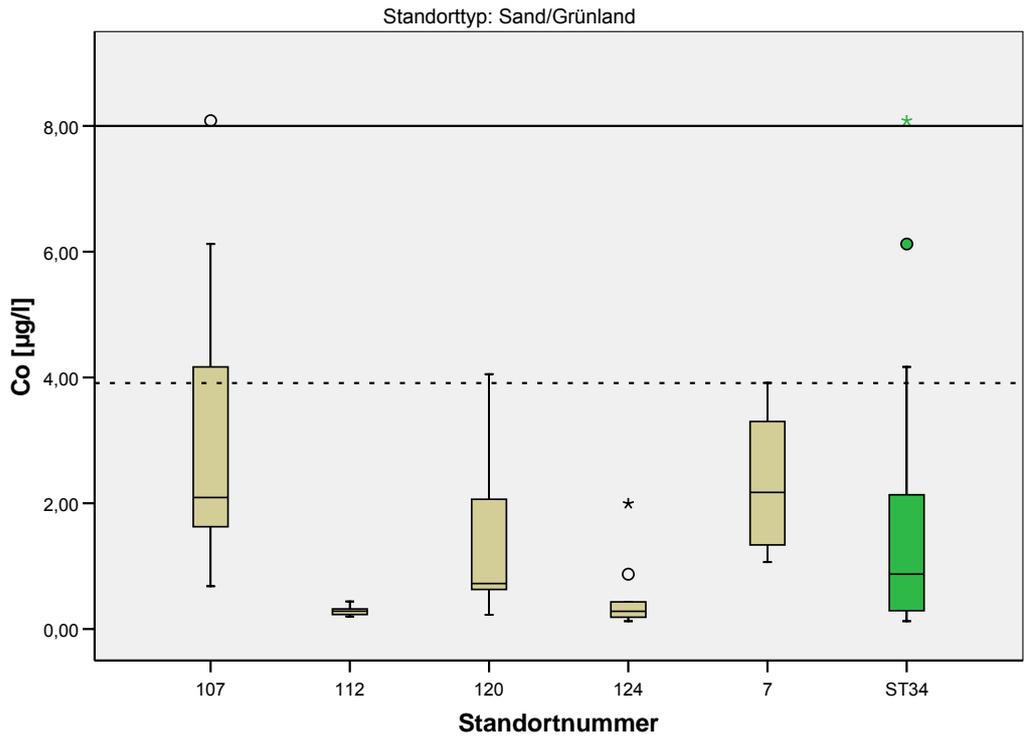


Abbildung A6.65: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Co im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

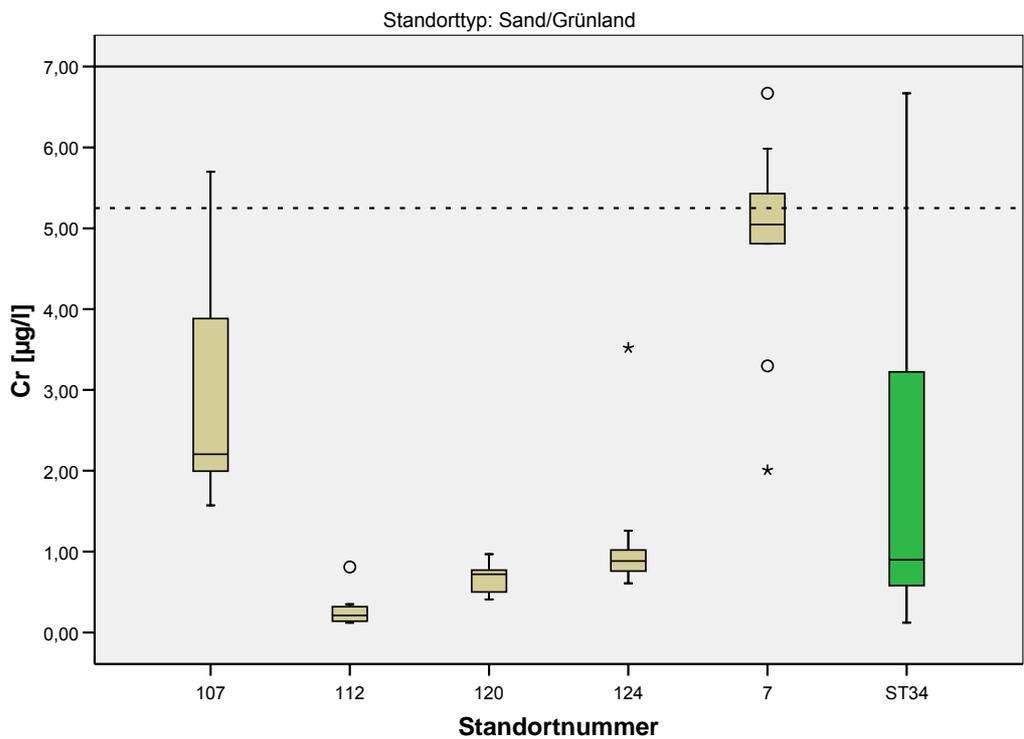


Abbildung A6.66: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cr im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

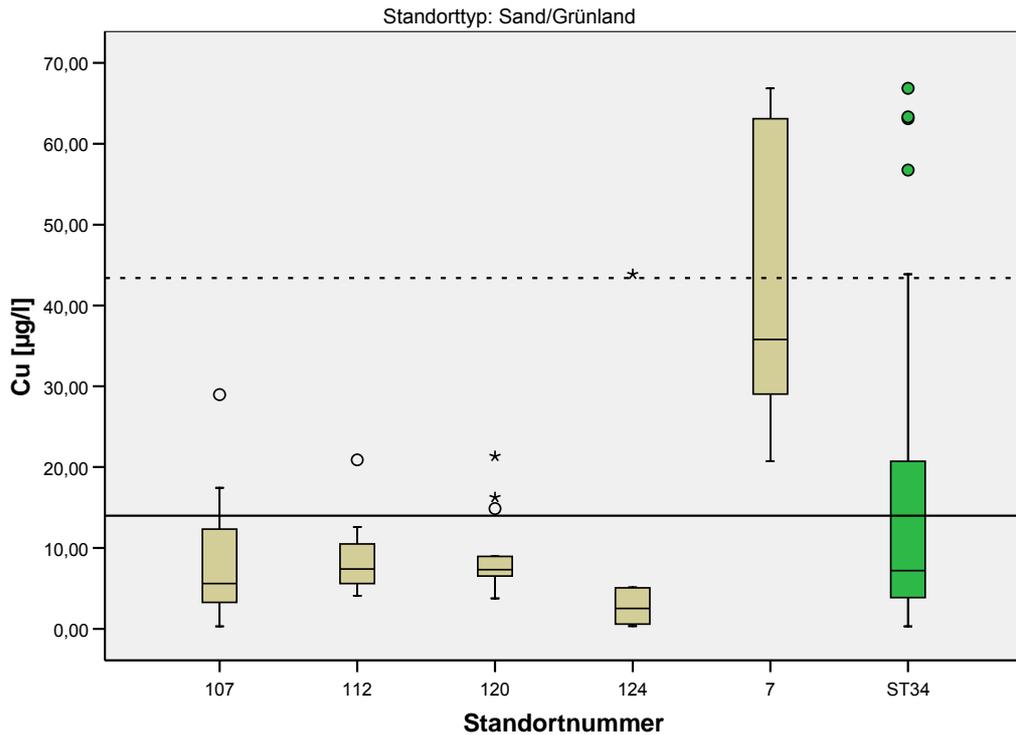


Abbildung A6.67: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Cu im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

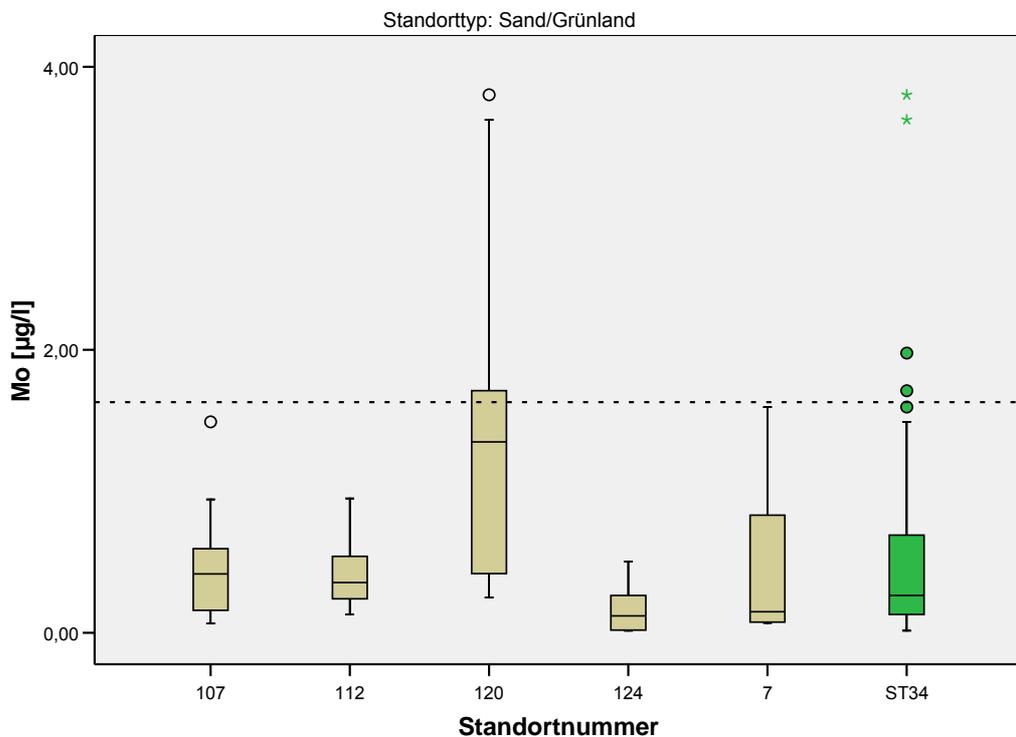


Abbildung A6.68: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Mo im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

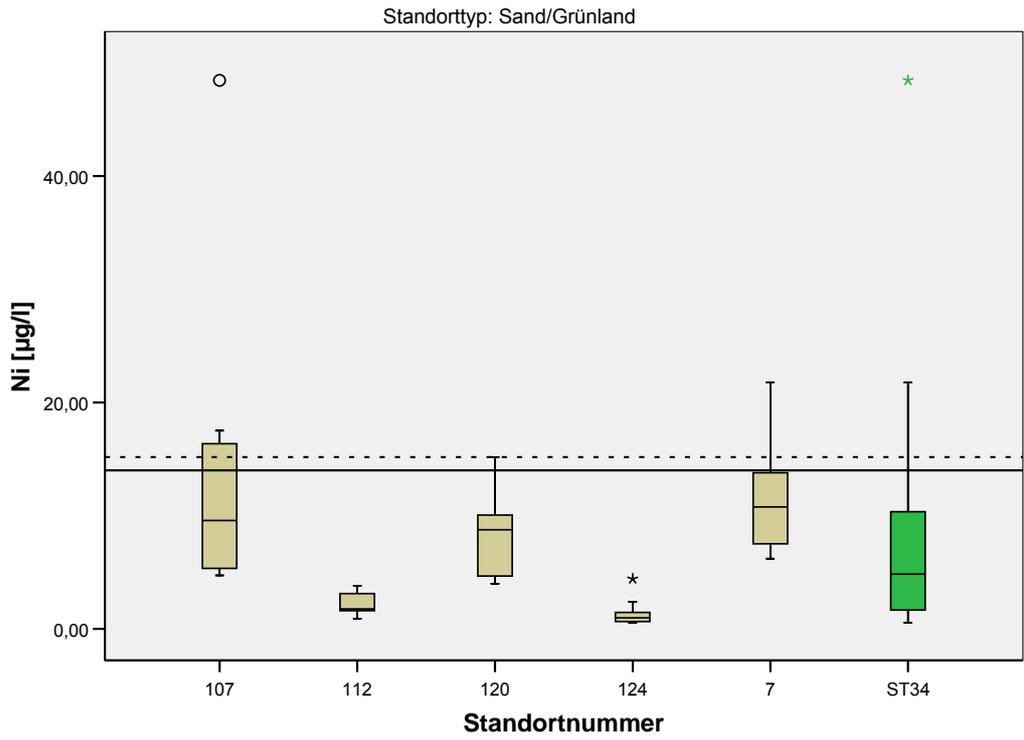


Abbildung A6.69: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Ni im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

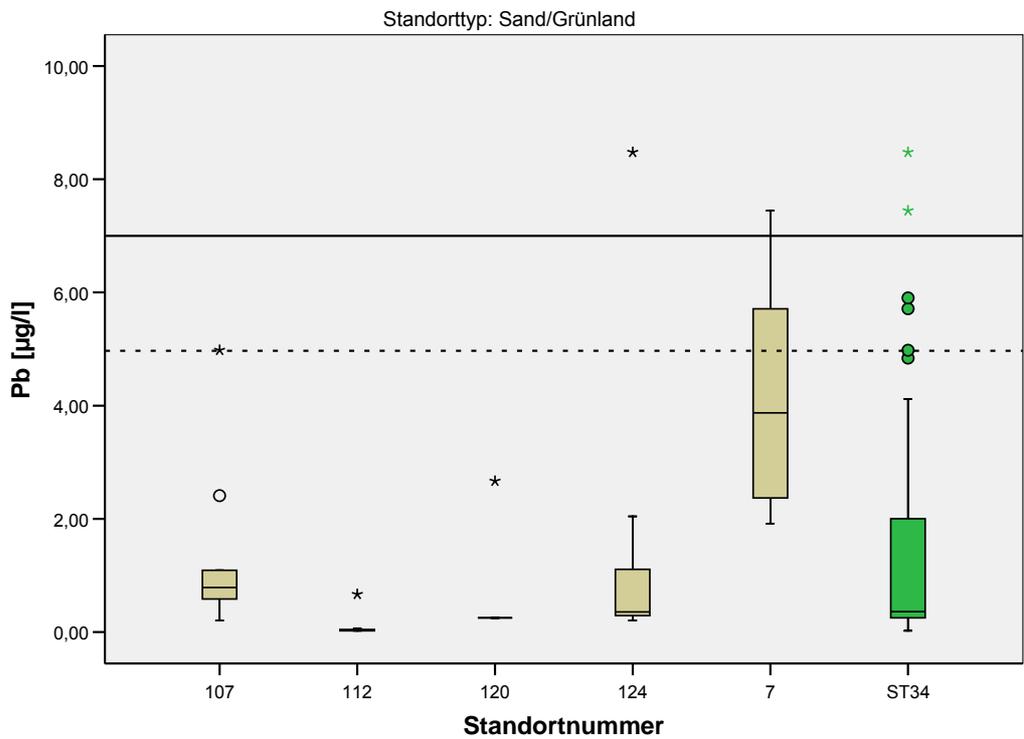


Abbildung A6.70: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Pb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

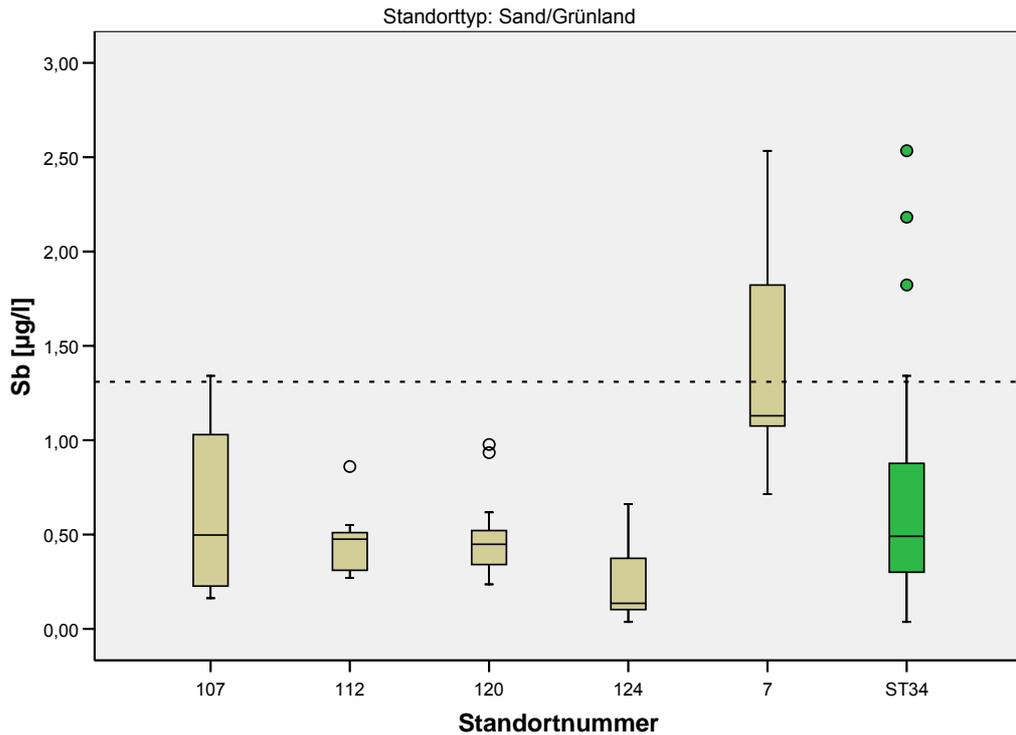


Abbildung A6.71: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sb im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

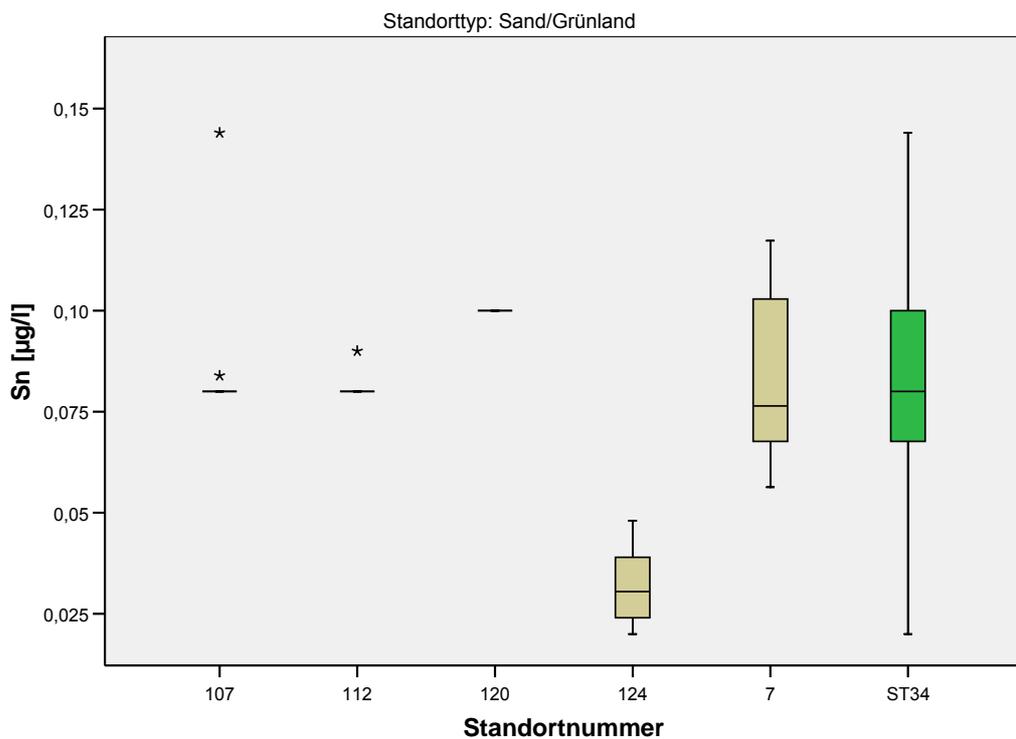


Abbildung A6.72: Boxplots der Konzentrationen [µg/l] von Sn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

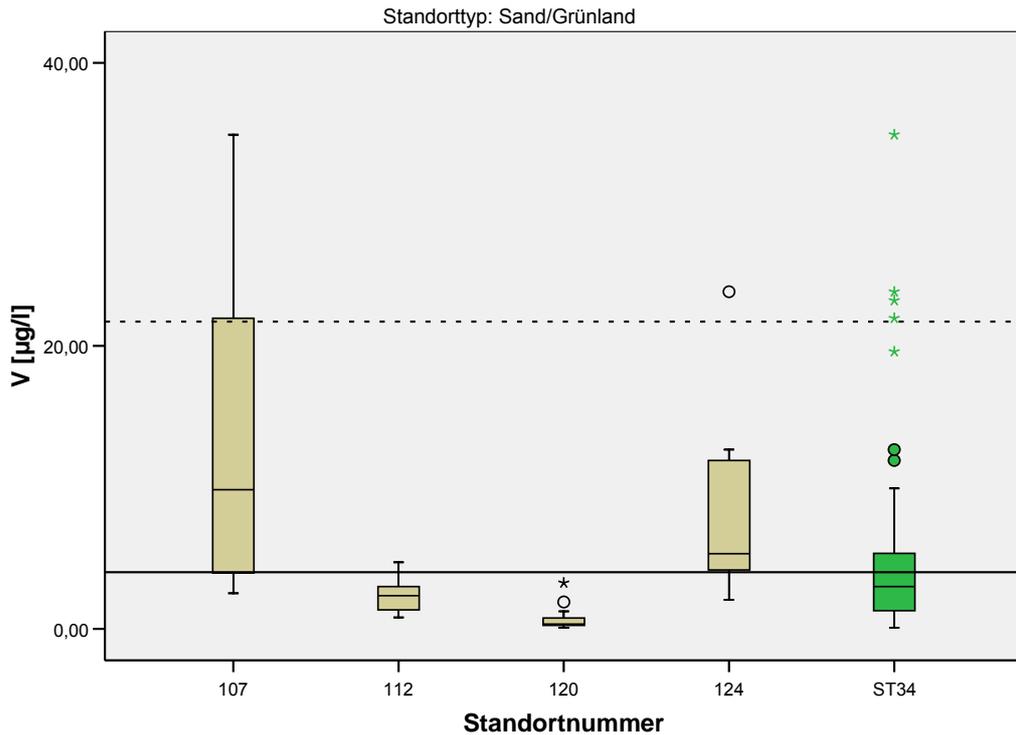


Abbildung A6.73: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von V im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)(GFS z.Zt. ausgesetzt)

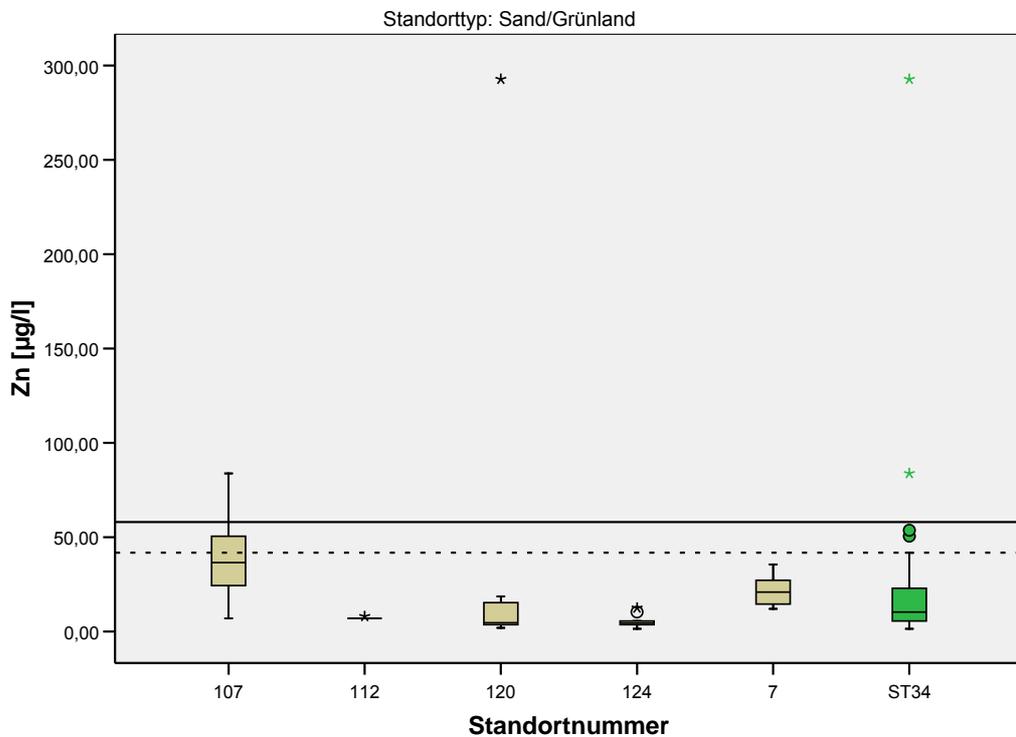


Abbildung A6.74: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von Zn im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)

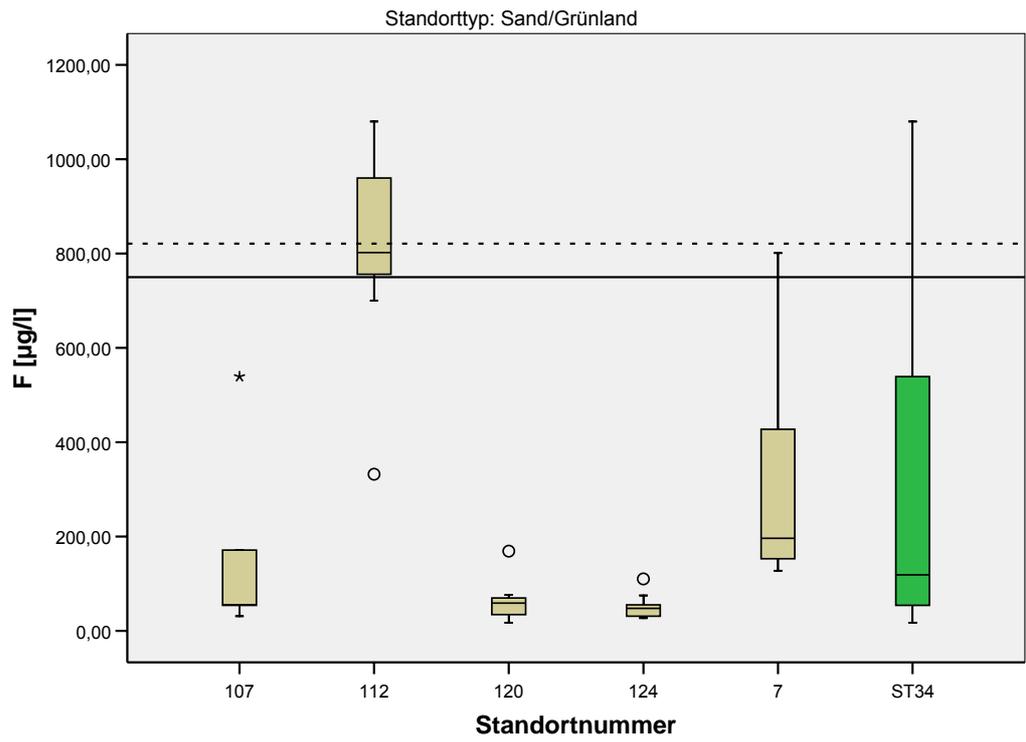


Abbildung A6.75: Boxplots der Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] von F im SW-oGW am Standort in Gegenüberstellung zur Konzentrationsverteilung des Standorttyps (ST34 = Standorttyp Sand/Grünland)