

Abschätzung der Eignung eines Bodens zur Aufbringung von Klärschlamm

R. Jandl, M. Fürhacker, A. Weingartner und M. Pollak

Evaluation of a soils suitability to apply sewage sludge

1. Einleitung

Im Zuge der Abwasserreinigung entstehen in Österreich jährlich 300 000 Tonnen Trockensubstanz Klärschlamm. Da der Anschlußgrad an Kläranlagen erhöht wird, verstärkt Senkgrubeninhalte in Kläranlagen eingeleitet werden und das Kanalnetz des ländlichen Raumes ausgebaut wird, ist in Zukunft mit mehr Klärschlamm zu rechnen (NOWAK, 1995; POLLAK und BLUM, 1997). Klärschlämme können verbrannt, zur Zeit noch deponiert (bis 1. 1. 2004) oder als Nährstoffträger auf Böden aufgebracht werden. Die Rechtsmaterie der Verwendung von Klärschlamm ist Landessache und wird durch Gesetze und Verordnungen geregelt. Auf Flächen mit forstlicher Nutzung darf Klärschlamm nicht ausgebracht werden (Forstgesetz 1975, § 16). Hier soll eine Abschätzung der Folgen der Ausbringung von Klärschlamm für den Boden anhand einer Fallstudie vorgenommen werden.

Böden sind effektive Filter von Spurenmetallen. Daher wird erwartet, daß problematische Inhaltsstoffe des Klärschlammes im Boden langfristig immobilisiert werden, während die oft in erheblichen Mengen enthaltenen Nährstoffe Phosphor, Stickstoff, Kalzium von den Pflanzen genutzt werden können

(LOTHENBACH et al., 1998). Ein Teil der Spurenmetalle kommt in den Nährstoffkreislauf. Pflanzenanalysen haben gezeigt, daß in den Nutzpflanzen beträchtliche Mengen an Spurenmetallen akkumuliert werden können. Dabei bestehen Unterschiede zwischen den einzelnen Spurenmetallen, den Pflanzenarten und sogar zwischen einzelnen Sorten (STENZ et al. 1997; WENZEL et al., 1996). Plant man die periodisch wiederkehrende Aufbringung von Klärschlamm auf Böden im Rahmen der landwirtschaftlichen Bodennutzung, dann muß geklärt werden, wie lange der Boden die von ihm erwartete Filterfunktion ausüben kann. Dazu stehen verschiedene Methoden zur Verfügung.

In der vorliegenden Arbeit wurde mittels Modellierung abgeschätzt, wie hoch die Spurenmetallkonzentrationen im Bodenwasser bei Klärschlammaufbringung sind und wie lange ein typischer Boden aus dem Raum Amstetten/NÖ mit einer jährlichen Gabe von Klärschlamm behandelt werden kann, bis seine Filterkapazität erschöpft ist. Es wurden zwei Zugänge gewählt: Im ersten Fall wurde untersucht, welchen Einfluß die Bodenversauerung auf die Mobilität von Spurenmetallen hat und in welchem Ausmaß die im

Summary

We simulated the chemical composition of the soil solution of an agricultural soil under the assumption of an annual application of sewage sludge. Our goal was to estimate both the consequences of long term sludge application and the time frame available to exhaust the trace metal retention capacity of the soil. Our scenarios included changes in soil pH as consequence of land use change. At low soil pH (pH = 3) a substantial portion of lead and copper was tied up in organic complexes, whereas cadmium and nickel remained in solution as free ions; at high pH (pH = 7) even cadmium and nickel formed complexes with organic ligands. The trace metal retention capacity of the soil was high and allows a continuous application of sewage sludge for many decades. Concentrations of trace metals in the soil solution are rising, but deep soil profiles make the retention capacity apparently inexhaustible. These conclusions apply for the chosen parameters in our study. Preferential water flow is not considered in our models and may cause deviations between simulations and field measurements. Based on our results we consider modeling a valuable tool to evaluate the human impact on soil processes.

Keywords: sewage sludge, trace metals, model, simulation, MINTEQA2, WHAM.

Zusammenfassung

Es wurde die chemische Zusammensetzung des Bodenwassers eines derzeit landwirtschaftlich genutzten Bodens unter der Annahme simuliert, daß jährlich Klärschlamm aufgebracht wird. Damit sollen die Langzeitfolgen der Klärschlamm-aufbringung und der Zeitraum, in dem die Speicherkapazität des Bodens für die Festlegung von Spurenmetallen erschöpft wird, beurteilbar werden. Erstellt wurden verschiedene Szenarien, die gravierenden Änderungen der Nutzungsform des Bodens entsprechen. Bei niedrigen pH-Werten (pH ca. 3) werden Blei und Kupfer zum Großteil in metall-organischen Komplexen gebunden, Nickel und Cadmium liegen als freie Ionen vor; bei hohen pH-Werten (pH ca. 7) werden auch Nickel und Cadmium zum Teil komplexiert. Die Fähigkeit des Bodens, Spurenmetalle zurückzuhalten, ist groß. Unter den getroffenen Annahmen kann die jährliche Aufbringung von Klärschlamm viele Jahrzehnte hindurch erfolgen. Als Folge erhöhen sich die Konzentrationen der Spurenmetalle in der Bodenlösung kontinuierlich. In den mächtigen Bodenprofilen ist die potentielle Speicherkapazität für Spurenmetalle bei der angenommenen jährlichen Klärschlamm-dosierung praktisch unerschöpflich. Diese Ergebnisse gelten für die hier vorgenommene Parametrisierung der Modelle. Präferentieller Wasserfluß wurde nicht berücksichtigt und kann unter Feldbedingungen zu erheblichen Abweichungen von den Modellergebnissen führen. Die Ergebnisse zeigen, daß die Modellierung von Prozessen ein wertvolles Werkzeug bei der Abschätzung des anthropogenen Einflusses auf Böden ist.

Schlagerworte: Klärschlamm, Spurenmetalle, Modell, Simulation, MINTEQA2, WHAM.

Übersicht 1: Methoden zur Beurteilung der Eignung von Böden zur Aufbringung von Klärschlamm

Outline 1: Methods to assess the suitability of soils for sewage sludge application

Methode	Beurteilung der Methode
Wissenschaftliche Labor- und Geländeversuche für den jeweils in Betracht kommenden Boden	Arbeitsaufwendig und teuer; größtmögliche Repräsentativität für den Standort
Verwendung von Bodenkennzahlen	einfach, aber unzulänglich
Modellierung bodenchemischer Prozesse mit Simulationsmodellen	Schematisierte Ergebnisse; Eingangsparameter des Modells sind qualitätsbestimmend

Klärschlamm enthaltene organische Substanz zur Komplexierung und De-Toxifizierung der Spurenmetalle beiträgt. Die chemische Zusammensetzung der Bodenlösung wurde abgeschätzt. Im zweiten Fall wurde ein Boden schrittweise mit praxisüblichen Klärschlammgaben beaufschlagt und es wurde geprüft, in welchem Zeitraum mit der Erschöpfung der Sorptionskapazität des Bodens zu rechnen ist. Anhand der Ergebnisse der Simulationen werden die Möglichkeiten und Grenzen von chemischen Modellen diskutiert.

2. Methoden

2.1 Abschätzung der maximalen Spurenmetall-Sorptionskapazität des Bodens

Die Zusammensetzung des Austauscherkomplexes wird von einer Reihe von biogeochemischen Prozessen

bestimmt. Vor dem Beginn der Klärschlamm-aufbringung spiegelt der Mineralboden die Elementflüsse (1) des Eintrags mit dem Niederschlag, (2) der chemischen Bodenverwitterung, (3) der Auswaschung von Elementen in das Grundwasser und (4) der biologischen Bodenprozesse wider. Die Aufbringung von Klärschlamm ist weiterer Stofffluß (5). Es stellt sich durch die Freisetzung von Elementen aus dem Klärschlamm ein neues chemisches Gleichgewicht mit einem höheren Anteil an Spurenmetallen am Austauscherkomplex ein. Böden akkumulieren als effektive Schadstofffilter die Spurenmetalle. Die Sorptionskapazität der Böden wird durch den K_d -Wert ausgedrückt (SPARKS, 1995). In der vorliegenden Fallstudie wurde angenommen, daß der neue Gleichgewichtszustand bei einem Anteil der Spurenmetalle an der Kationenaustauschkapazität von 2 % liegt.

2.2 Simulationsmodelle

MINTEQA2 ist ein geochemisches Spezierungsprogramm für Gleichgewichtschemie (ALLISON and BROWN, 1995; <ftp://www.ccwr.ac.za/Pub/minteqa2/home.html>). Eingabeparameter sind Gesamtgehalte der gelösten chemischen Verbindungen, welche das System ausreichend beschreiben. Der Reaktionsraum Boden wird als aquatisches System verstanden, in dem sich chemische Komplexe bilden und die mineralische Festphase gelöst oder ausgefällt wird. Die Aufteilung der Gesamtgehalte an Elementen auf die einzelnen chemischen Spezies wird durch eine Reihe von chemischen Gleichgewichtsreaktionen bestimmt, die teils in der mitgelieferten Datenbasis des Simulationsmodells enthalten sind und teils vom Benutzer definiert werden. Zur Beschreibung der Kationenaustauschprozesse würden die Selektivitätskoeffizienten (K_d -Werte) aus APPELO and POSTMA (1993) verwendet. MINTEQA2 errechnet die chemische Zusammensetzung der flüssigen Bodenphase im chemischen Gleichgewicht iterativ.

In der vorliegenden Arbeit wurde auch die Interaktion der organischen Substanz des Bodens und des Klärschlammes mit den Spurenmetallen aus dem Klärschlamm untersucht. Diese Aufgabenstellung bereitet stets Schwierigkeiten, da die chemischen Eigenschaften der organischen Substanz im Bodenwasser (dissolved organic carbon, DOC) unzureichend definiert sind. MINTEQA2 enthält als Option das 'composite ligand model' (CLM), in dem die bekannten Eigenschaften von aquatischem Kohlenstoff enthalten sind. Die organische Komplexbildung von Spurenmetallen ist pH-abhängig. Daher wurden die Simulationen bei verschiedenen pH-Werten und schrittweise erhöhten Gehalten an organischer Substanz berechnet. Dieser Ansatz entspricht einer realistischen Situation, daß Böden, auf denen Klärschlamm verwertet wurde, aus der landwirtschaftlichen Produktion herausgenommen werden und, etwa im Zuge einer geförderten Aufforstungsaktion, versauern.

Durch den Anbau eines sekundären Fichtenbestandes werden Böden saurer und durch die Bildung eines Auflagehumus wird die Konzentration an DOC im Vergleich zu landwirtschaftlich genutzten Böden deutlich erhöht. Daher wurde im Rahmen der Simulationen der pH-Wert zuerst auf 5 und dann als 'worst-case' der Bodenversauerung auf 3 fixiert. Für beide pH-Stufen wurden 2 DOC-Stufen gerechnet, nämlich die niedrige DOC-Konzentration eines landwirtschaftlich genutzten Bodens und die dreifache DOC-Konzentration, die für einen Waldboden charakteristisch ist.

Bei der Beurteilung des Effektes einer Klärschlammausbrin-

gung ist neben der chemischen Zusammensetzung der Bodenlösung im chemischen Gleichgewicht besonders deren qualitative Veränderung im zeitlichen Verlauf interessant. Daher wurde mit dem Simulationsprogramm WHAM eine Zeitreihe von chemischen Gleichgewichtszuständen errechnet.

WHAM: Die zeitliche Dynamik der Spurenmetallsorption wurde mit dem prozeßorientierten Programm WHAM (TIPPING, 1994) simuliert. Im Unterschied zu MINTEQA2 wird die organische und mineralische Festphase des Bodens mit seinen experimentell ermittelten Austauschereigenschaften einbezogen. WHAM basiert auf einem bodenchemischen Konzept, das Austauschvorgänge berücksichtigt, die von den Oberflächeneigenschaften der Bodenbestandteile abhängig sind. Die Modellannahmen sind im Detail in TIPPING et al. (1988) beschrieben.

Eingabeparameter für WHAM sind:

- *Aktive Gesamt-Stoffgehalte der Böden* [mol pro Liter Bodenwasser]. Es wurde jene Menge an Metallen und Spurenmetallen genommen, die an Austauschvorgängen beteiligt ist. Die Standardbodenuntersuchung ermittelt diese Fraktion als 'austauschbar gebundene Kationen'.
- *Anteil an organischer Substanz*. Der organischen Substanz, die aus den Standard-Untersuchungsdaten als %-Kohlenstoff bekannt ist, wurden chemische Eigenschaften zugeordnet, die aus anderen Untersuchungen bekannt sind.
- *Tongehalt des Bodens*. Dem Ton wurden Austauschereigenschaften aus Literaturangaben zugeordnet.
- *Bodendichte* aus Erfahrungswerten der Bodenkartierung. Die Bodendichte ist von großer Bedeutung, da sie bestimmt, wieviel Bodenfestphase pro Liter Bodenwasser in einem Bodenhorizont vorkommt. Die Berechnung erfolgte mittels den Kennwerten Bodendichte und Porosität nach einem Beispiel in APPELO and POSTMA (1993).
- *Selektivitätskonstanten* für die Bindung von Spurenmetallen und Alkali- und Erdalkalimetallen wurden aus APPELO and POSTMA (1993) entnommen.

Die Simulation wurde so vorgenommen, daß zuerst der oberste Bodenhorizont die gesamte Klärschlammfracht erhält. Ein Teil der Spurenmetalle wird an den organischen und anorganischen Sorptionsplätzen gebunden. Der nicht gebundene Teil der Spurenmetalle wurde ausgewaschen und im nächst-unteren Horizont adsorbiert. Bei jedem Zeitschritt ändert sich die Zusammensetzung des Austauschkomplexes im Boden. Daher bildeten die Ergebnisse des jeweils vorigen Schritts die Modellparameter der folgenden Simulation. Sobald die Filterkapazität eines Bodenhorizontes erschöpft ist, d. h. sobald der Anteil der Spurenmetalle größer

als 2 % der KAK ist, wird die gesamte Klärschlammfracht in den nächst-tieferen Bodenhorizont eingebracht. Die Erschöpfung der Filterkapazität wurde als gegeben erachtet, wenn zwischen zwei Simulationsschritten die Menge an sorbierten Spurenmetallen nicht mehr zugenommen hat.

3. Datengrundlagen

Zur Abschätzung der Lösungsrate von Klärschlamm ist eine *klimatische Charakterisierung* des Gebietes erforderlich. Wir haben die Niederschlagsdaten der Station St. Florian/Donau (870 mm/Jahr; Zentralanstalt für Meteorologie und Geodynamik) verwendet und mit dem Simulationsprogramm BUCKETS (TRAPP und MATTHIES, 1996) den Jahresgang der Evapotranspiration (293 mm/Jahr), des Oberflächenabflusses (73 mm/Jahr) und der Versickerung (500 mm/Jahr) errechnet (Abbildung 1). Für eine praktische Fragestellung ist eine möglichst genaue Erfassung der Versickerungsrate nötig, da dieser Parameter das Ergebnis der Simulation wesentlich beeinflusst. Die qualitative Repräsentation des modellierten bodenchemischen Prozesses ist von der Wasserbilanz unabhängig.

Als *Klärschlamm* wurden Angaben aus Analysen des Forschungszentrums Seibersdorf verwendet. In der Tabelle 1 sind die Inhaltsstoffe des Klärschlammes, die ausgebrachten Stoffmengen bei der Annahme einer praxisüblichen Düngung von 2500 kg Trockensubstanz pro Hektar und die Stoffkonzentrationen im Bodenwasser unter der Annahme einer Versickerungsrate von 504 mm/Jahr (vgl. Abbildung 1) angeführt.

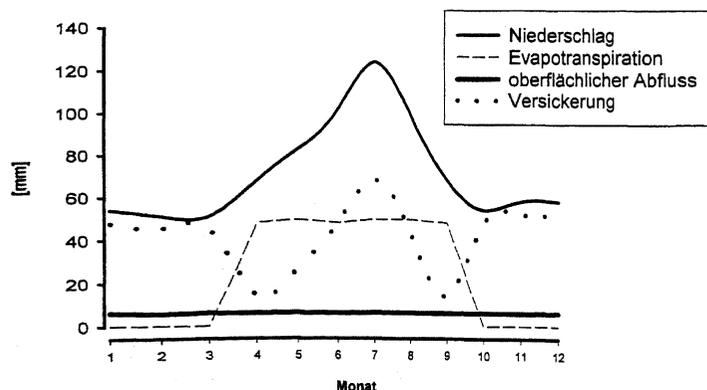


Abbildung 1: Jahresgang der wichtigsten Komponenten der Wasserbilanz – Grundlage: Meteorologische Station St. Florian an der Donau

Figure 1: Annual variation of the components of the water balance, based on data of the meteorological station St. Florian an der Donau

Tabelle 1: Inhaltsstoffe des Klärschlammes, ausgebrachte Stoffmengen und Stoffkonzentrationen im Sickerwasser des Bodens

Table 1: Chemical composition of the sewage sludge, amount of compounds applied, and concentrations in the seepage water

Element	Konzentration in der Trockensubstanz	Einheit	Fracht bei 2500 kg / Jahr [mol/m ²]	Konzentration 500 mm Versickerung [mmol/L]
CaCO ₃	3,1	mol/kg	0,78	1,54
C	16,9	mol/kg	4,2	8,40
N	1,81	mol/kg	0,45	0,898
NH ₄ -N	122,5	mmol/kg	30,6e-3	6,07e-2
NO ₃ -N	8,65	mmol/kg	2,16e-3	4,29e-3
Ca	4,81	mol/kg	1,20	2,39e-3
Mg	0,36	mol/kg	0,09	1,78e-4
Mn	3,14	mmol/kg	0,78e-3	1,56e-3
Na	39,96	mmol/kg	9,99e-3	1,98e-2
Cd	17	µmol/kg	4,35e-6	8,62e-6
Co	43	µmol/kg	10,8e-6	2,14e-5
Cr	713	µmol/kg	178e-6	3,53e-4
Cu	2150	µmol/kg	5370e-6	7,07e-3
Hg	6	µmol/kg	1,39e-6	2,74e-6
Ni	344	µmol/kg	86,1e-6	1,71e-4
Pb	347	µmol/kg	86,8e-6	1,72e-4
Zn	9375	µmol/kg	2344e-6	4,65e-3

Der Klärschlamm enthält etwa 30 % Kalk. Die Alkalinität des Bodens wird daher erhalten. Außerdem sind im Klärschlamm beträchtliche Mengen an organischer Substanz vorhanden, welche Spurenelemente komplexieren können.

Als *Bodendaten* wurden für die Simulation mit WHAM Probeflächen des Bezirkes Amstetten der niederösterreichischen Bodenzustandsinventur verwendet, für welche die Gehalte an austauschbar gebundenen Spurenmetallen ermittelt wurden (Tabelle 2). Es handelt sich dabei um Böden, die – vermutlich geogen bedingt – eine hohe Spurenmetallbelastung aufweisen. Die Stoffgehalte der Festphase [mmol/kg] wurden auf Konzentrationen im Bodenwasser umgerechnet, wobei die Konzentration der Festphase im Bodenwasser mit 6 kg/L errechnet wurde (vgl. APPELO und POSTMA, 1993).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1 Bedeutung von organischen Anionen als Liganden

Die Simulation mit MINTEQA2 zeigte, daß die Metalle in der Bodenlösung nur von organischen Liganden im nennenswerten Ausmaß komplexiert werden. Die Bedeutung der anorganischen Liganden (Sulfat und Hydroxylion) ist im Vergleich dazu gering. Im sauren Bodenmilieu (pH = 3)

Tabelle 2: Stoffgehalte des Modellbodens und Stoffkonzentration in der Bodenlösung zur Parametrisierung des Modells WHAM

Table 2: Soil chemical properties of the model soil profile and concentrations in the soil solution, that were used to parameterize the simulation model WHAM

	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm	20-40 cm	40-50 cm	0-5 cm	5-10 cm	10-20 cm	20-40 cm	40-50 cm
[g/kg]						[g/L]				
C	27	23,4	12,7	5,7	5,7	162	140	76	34	34
N	3,6	2,6	1,6	0,8	0,7	21,6	15,6	9,6	4,8	4,2
Ton	250	280	300	310	280	1500	1680	1800	1860	1680
[mmolc/kg]										
KAK	117	67	64	65	59					
[mmol/kg]						[mol/L]				
Ca	28,5	20,5	19,5	15	14,5	0,171	0,123	0,117	0,09	0,087
K	2	1	1	1	1	0,012	0,006	0,006	0,006	0,006
Mg	4,5	2,5	1	1	1,5	0,027	0,015	0,006	0,006	0,009
Na	1	1	1	1	1	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
Al	0,43	0,53	0,63	1	0,83	2,6e-3	3,2e-3	3,8e-3	6e-3	5e-3
Mn	0,86	0,86	0,48	0,48	0,48	5,2e-3	5,2e-3	2,9e-3	2,9e-3	2,9e-3
As(III)	1e-6	1e-6	1e-6	1e-6	1e-6	6e-9	6e-9	6e-9	6e-9	6e-9
Cd(II)	2,5e-4	2,5e-4	2,5e-4	1,25e-4	1,25e-4	1,5e-6	1,5e-6	1,5e-6	7,5e-7	7,5e-7
Co(II)	1,9e-4	1,9e-4	1,9e-4	1,9e-4	1,9e-4	1,12e-6	1,12e-6	1,12e-6	1,12e-6	1,12e-6
Cr(III)	3,85e-4	3,85e-4	3,85e-4	3,85e-4	3,85e-4	2,31e-6	2,31e-6	2,31e-6	2,31e-6	2,31e-6
Cu(II)	7,87e-4	7,87e-4	7,87e-4	7,87e-4	7,87e-4	4,72e-6	4,72e-6	4,72e-6	4,72e-6	4,72e-6
Hg(II)	1e-6	1e-6	1e-6	1e-6	1e-6	6e-9	6e-9	6e-9	6e-9	6e-9
Ni(II)	8,64e-4	8,64e-4	8,64e-4	4,32e-4	4,32e-4	5,2e-6	5,2e-6	5,2e-6	2,6e-6	2,6e-6
Pb(II)	9,7e-5	9,7e-5	9,7e-5	9,7e-5	9,7e-5	5,8e-7	5,8e-7	5,8e-7	5,8e-7	5,8e-7
Zn(II)	4,31e-3	4,31e-3	4,31e-3	1,4e-3	4,8e-4	2,6e-5	2,6e-5	2,6e-5	8,6e-6	2,9e-6

und bei niedrigen DOC-Konzentrationen sind die Metalle als freie Ionen in der Bodenlösung vorhanden. Bei steigenden DOC-Konzentrationen wird Blei bis zu 79 % und Kupfer bis zu 66 % gebunden. Chrom, Zink, Nickel und Cadmium bilden keine metall-organischen Komplexe. Bei hohen pH-Werten (pH = 7) und hohen DOC-Konzentrationen werden auch Zink (zu 25 %) und Cadmium (zu 18 %) komplexiert.

Für einen mittleren pH-Wert (pH = 5) wurde getestet, ob der Komplexierungsgrad der Spurenmetalle durch organische Liganden bei steigenden Metallkonzentrationen zunimmt. Dazu wurde ein Gradient von realistischen Konzentrationen bis zu hundertfach überhöhten Konzentrationen ermittelt. Kupfer und Blei werden bei steigenden Konzentrationen auch überwiegend (90 bzw. 94 %) organisch komplexiert, während bei Cadmium und Nickel der überwiegende Teil als freies Ion vorliegt und nur jeweils etwa 17 % komplexiert werden.

4.2 Zeitlicher Verlauf der Belastung des Bodens mit Spurenmetallen

Die Berechnungen wurden mit WHAM für die Horizonte 0–5 cm, 5–10 cm, 10–20 cm und 20–30 cm durchge-

führt. Es wurde angenommen, daß der Grundwasserspiegel stets tiefer als 30 cm liegt. Somit können für den Oberboden aerobe Verhältnisse angenommen werden.

In der Abbildung 2 ist der zeitliche Verlauf der Sorption von Spurenmetallen dargestellt. Zu Beginn, das heißt im unbelasteten bzw. geogen belasteten Zustand, beträgt die Menge der austauschbar gebundenen Spurenmetalle weniger als 0.1 % der Kationenaustauschkapazität. Sogar nach 50 Jahren der Klärschlammausbringung bleibt die gesamte Spurenmetallfracht im obersten Bodenhorizont. Neben den Tonmineralen wird die Sorptionskapazität der organischen Substanz (organische Komplexe in der Bodenlösung und ‚feste‘ organische Substanz, die mehr als 99 % des Bodenkohlenstoffs ausmacht) wirksam. Die organische Substanz ist mikrobiell äußerst langsam abbaubar und bindet Spurenmetalle in Form von Oberflächenkomplexen wirkungsvoll (ZECH und GUGGENBERGER, 1996; JANDL, 1997). Die organische Substanz des Klärschlammes kann je nach Herkunft wesentlich besser abbaubar sein und daher Spurenmetalle weniger lang binden.

Erst wenn durch Standortsveränderungen die Abbauraten der organischen Substanz beschleunigt wird, werden diese Spurenmetalle frei. Jedenfalls ist aus der Abbildung 2 ersichtlich, daß zwischen 50 und 100 Jahren nach Beginn

der Klärschlammaufbringung in den oberen beiden Horizonten (bis 10 cm Profiltiefe) die Menge der adsorbierten Spurenmetalle erheblich zunimmt. Danach tritt der Effekt ein, daß die zunehmende Belegung von Sorptionsplätzen zur Verdrängung von Alkali- und Erdalkalimetallen führt. Beide Metallformen sind mobil und werden in den nächsttieferen Bodenhorizont transportiert. Das Bodenwasser, das den nächsten Horizont erreicht, ist somit arm an Spurenmetallen, aber reich an basischen Kationen. In der Folge wird die Belegung des Austauscherkomplexes mit Spurenmetallen geringer. Das Grundmuster der Spurenmetallsorption ist:

- Erhöhung des Spurenmetallanteils am Sorptionskomplex des obersten Bodenhorizontes
- Desorption und Verlagerung von Erdalkali- und Alkalimetallen in den nächst tieferen Horizont
- Langsame und zeitlich verzögerte Belegung des nächst tieferen Horizontes weit über die ursprüngliche, geogene Spurenmetallbelegung
- Abnahme des Spurenmetallanteils im tiefer liegenden Horizont bis zur Erschöpfung der Filterwirkung des oberhalb liegenden Horizontes

Die Berechnungen haben ergeben, daß die obersten 5 cm des Bodens ihre Filterfunktion bei den vorgegebenen jährlichen Klärschlammfrachten sehr lange wahrnehmen können. Die Speicherung im nächst-tieferen Horizont setzt erst nach 200 (Kupfer und Chrom) bzw. mehr als 400 Jahren (Zink, Cadmium, Kobalt, Nickel) ein. Die Schätzungen über die Filterkapazität der tieferen Bodenschichten wurden konservativ angenommen. In vielen Fällen steigt die Bodendichte mit zunehmender Profiltiefe an. Diese Dichtezunahme wurde in den vorliegenden Berechnungen nicht berücksichtigt. Jedenfalls ist die Filterung der nächsten 5 cm des Bodens nach weiteren 200 Jahren erschöpft. Die relativ geringe Zeitspanne resultiert aus dem deutlich geringeren Anteil an sorptionsfähiger organischer Substanz, während der Tongehalt im Tiefenverlauf des Bodenprofils gleich bleibt. Zudem ist in der Sättigungsphase der obersten Bodenschicht ein erheblicher Teil der Spurenmetalle im Bodenwasser in tiefere Bodenschichten gelangt, so daß die Filterkapazität des Horizontes 5–10 cm nach der Erschöpfung der obersten Bodenschicht bereits zu 50 % erschöpft war.

Die nächsten beiden Bodenhorizonte sind jeweils 10 cm mächtig. In beiden wird bis 1300 Jahre nach Beginn der Klärschlammaufbringung keine Erschöpfung der Filterkapazität errechnet. Aus der Graphik ist jedoch ersichtlich,

daß beide Horizonte beim letzten Simulationsschritt nahe an der maximalen Spurenmetallretention der oberen Horizonte angelangt sind.

Als Richtgröße kann aus der Abbildung abgeleitet werden, daß nach der Erschöpfung der Filterwirkung des humosen Oberbodens jeweils 10 cm Boden in 400 Jahresfrachten der Spurenmetalle aus dem Klärschlamm an der Bodenmatrix zurückgehalten werden. Diese Schätzung ist ebenfalls konservativ.

Die angeführten Überlegungen gelten für die ungesättigte Zone des Bodens. Unter anaeroben Bedingungen sind die hier errechneten Ergebnisse bedeutungslos, da reduzierte Metallionen zum Teil andere Komplexe eingehen bzw. die hier berücksichtigten Komplexe andere Stabilitätskonstanten haben (STUMM and MORGAN, 1996). Die Kenntnisse der Bodenchemie reichen derzeit aber noch nicht aus, um eine konkrete Geländesituation unter anaeroben Bedingungen befriedigend zu simulieren. Zu viele Prozesse sind erst im Ansatz bekannt und thermodynamische Kennzahlen fehlen weitgehend.

Die Größenordnung der mittels WHAM errechneten Spurenmetallkonzentrationen für den Oberboden stimmen mit den zuvor ermittelten Ergebnisse (MINTEQA2) gut überein. Mit dem Simulationsprogramm MINTEQA2 war die chemische Zusammensetzung des Bodenwassers nach Erreichen eines chemischen Gleichgewichtszustandes errechnet worden. Die Ergebnisse von MINTEQA2 sind daher für den endgültigen Bodenzustand (nach Erreichen von steady-state) repräsentativ. Diese Übereinstimmung ist erfreulich, da zur Parametrisierung der beiden Programme ganz unterschiedliche Wege beschritten wurden.

Blei: Die Übereinstimmung der Resultate von WHAM und MINTEQA2 ist gut. Nur im Oberboden wird die Konzentration durch die Klärschlammaufbringung deutlich erhöht. In den tiefer gelegenen Horizonten wird Blei so stark an die Bodenmatrix gebunden, daß die Konzentrationen nur wenig über die geogen bedingten Grundwerte hinausgehen.

Nickel: Dieses Spurenmetall wird im Boden weniger effizient zurückgehalten. Die Zunahme der Nickelkonzentrationen folgt etwa dem Verlauf der Absättigung des Austauscherkomplexes.

Kupfer: Auch bei Kupfer ist die Übereinstimmung gut. Nur in den obersten 10 cm wird die Konzentration über die geogene Grundbelastung hinweg angehoben.

Chrom und Kobalt: Die Konzentrationen steigen, ähnlich wie bei Nickel, etwa in dem Maße, als die Filterkapazität der

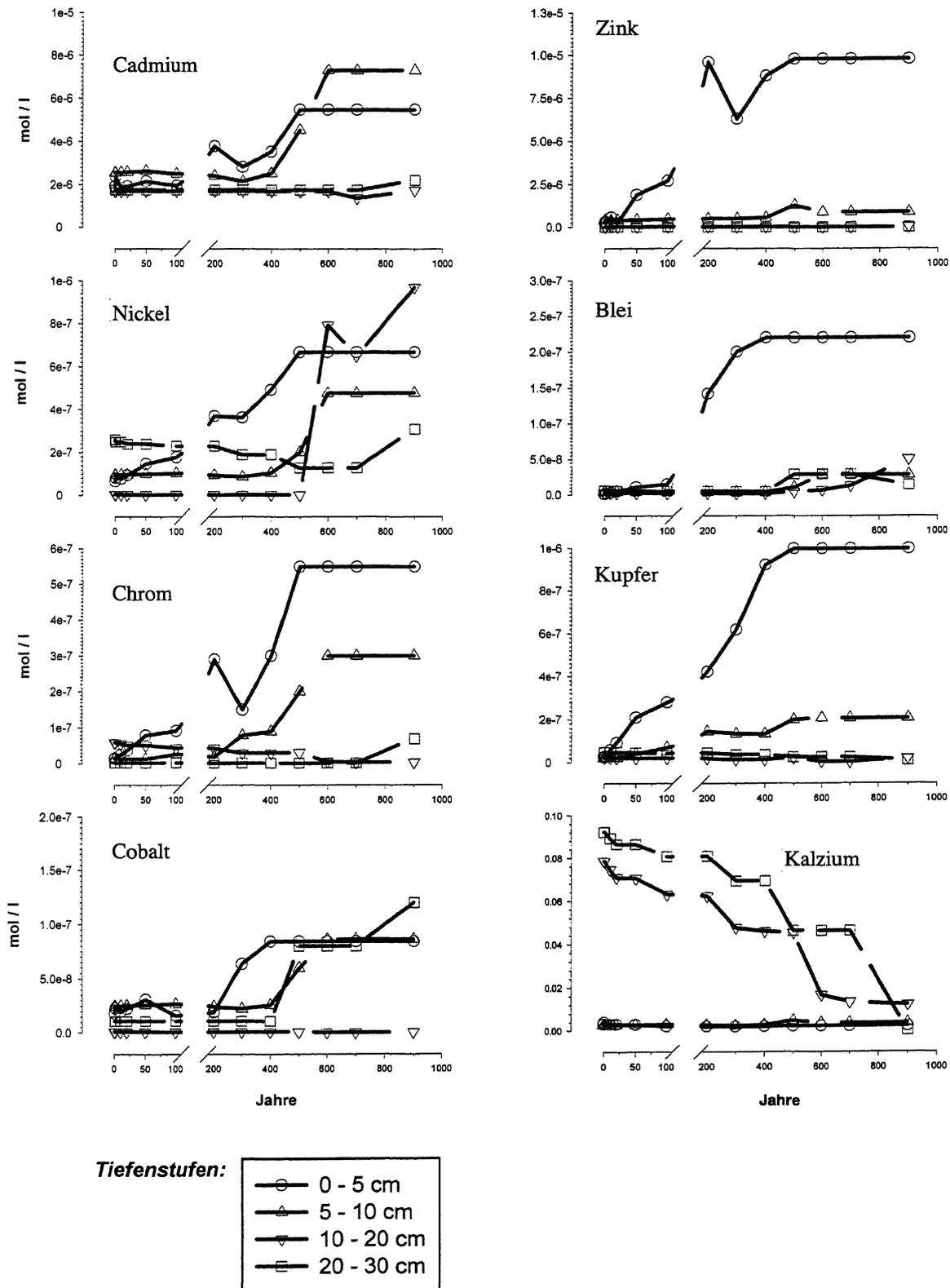


Abbildung 2: Belegung des Austauscherkomplexes mit Spurenmetallen durch jährliche Gaben von 2.5 t.ha⁻¹ Klärschlamm
 Figure 2: Increase of the metal concentrations at the soil exchange complex due to an annual application of 2.5 t.ha⁻¹ sewage sludge. The soil is taken as ligand, that forms complexes with metal ions

Bodenfestphase erschöpft wird. Die beiden Programme kommen zu gut übereinstimmenden Ergebnissen.

Cadmium: Dieses Spurenmetall gilt als mobil. Dies haben sowohl die Berechnungen mittels MINTEQA2, als auch die Ergebnisse von WHAM bestätigt. Unterschiede in den geogenen Ausstattungen der Böden machen sich kaum bemerkbar. Die errechneten Cadmiumkonzentrationen verlaufen ähnlich wie die Zunahme der Spurenmetallretention an der Bodenmatrix.

Zink: Die mit beiden Simulationsprogrammen berechneten Zinkkonzentrationen liegen für den Oberboden deutlich auseinander. WHAM errechnet deutlich höhere Werte.

Kalzium und Kalium: Mit den Modellannahmen wird die zeitliche Entwicklung der Kalziumkonzentration unbefriedigend wiedergegeben. Die Abbildung 2 zeigt eine kontinuierliche Verringerung der Kalziumkonzentration in den obersten Bodenschichten. Offensichtlich sind die geochemischen Flüsse des Kalziums komplexer, als die hier verwendeten Sorptions- und Lösungsreaktionen. Ein möglicher Fehler wäre die Vernachlässigung einer periodisch durchgeführten Bodenkalkung, ein Prozeß, welcher mangels geeigneter Eingabedaten nicht berücksichtigt wurde. Die simulierten Kalziumkonzentrationen sind dennoch hoch und entsprechen einer Lösung, die beim Partialdruck an CO₂ im Boden im chemischen Gleichgewicht mit Kalzit steht (DREVER, 1988). Die oben beschriebene Verlagerung von Kalium und Kalzium wird durch Adsorptionsprozesse abgepuffert. Gleiches gilt für Kalium.

Die angeführten gleichgewichtsschemischen Berechnungen zeigen, wie mit Simulationsprogrammen der Effekt einer kontinuierlichen Stoffzufuhr zu Böden nachvollzogen werden kann. Für die sinnvolle Verwendung von chemischen Modellen ergeben sich folgende Schlüsse:

Mit einem Modell können künftige Verhältnisse vorhergesagt werden, die natürlich direkt nicht meßbar sind. Notwendige Entscheidungen über den Einsatz von Klärschlamm können damit auf chemischen Grundlagen nachvollziehbar gemacht werden.

Die Berechnungen nehmen einen bestimmten, thermodynamisch parametrisierbaren Ausschnitt aus der Chemie der Böden, die sich im steady-state Zustand zwischen Import und Export von Stoffen befinden. Dazu gehören die Komplexbildung, die Auflösung von Feststoffen, Adsorptionsreaktionen an Oberflächen in einfachen Modellansätzen. Die Reaktionsmuster sind linear. Die Modellannahmen sind damit leicht nachvollziehbar, aber nicht unbe-

dingt im Detail den natürlichen Gegebenheiten entsprechend.

Physikalische Prozesse werden nicht repräsentiert, da sie nicht Gegenstand der Gleichgewichtsschemie sind. Daher wird der Transport von Spurenmetallen in Grobporen und Bodenklüften mit diesen Simulationsprogrammen nicht erfaßt. Auch die Sedimentation von Spurenmetallen wird beim gleichgewichtsschemischen Ansatz nicht nachvollzogen (SIGG und XUE, 1994). Der Aufbau des Bodenprofils wird so dargestellt, als würde es sich um einen homogen gepackten Bodenzylinder handeln, in dem jedes Bodenteilchen infolge der gleichmäßigen Durchfeuchtung des Bodens dieselbe Chance hat, in die chemischen Reaktionen einbezogen zu werden. Unter Feldbedingungen bestehen allerdings viele Barrieren, welche die gleichmäßige Verteilung des Wassers verhindern. Einerseits ist in Sedimentpaketen zumeist kein Porenschluß gegeben, andererseits wird durch die Bodenbearbeitung der Oberboden extrem homogenisiert, aber durch die Bildung der Pflugsohle vom Unterboden separiert. Solche Grenzschichten führen zu einer ungleichmäßigen Wasserverteilung im Boden, sodaß im Modell das ‚aktive‘ Bodenvolumen kleiner angenommen werden müßte, als das tatsächliche.

Komplizierte Prozesse, etwa die Bildung ternärer Komplexe, werden mangels der Verfügbarkeit thermodynamischer Daten nicht berücksichtigt, obwohl bekannt ist, daß sich die Adsorption von Spurenelementen durch verschiedene Konkurrenzreaktionen erheblich verändert (VULAVA et al., 1998). Außerdem wird angenommen, daß die Austauschreaktionen unveränderlich bleiben, obwohl sich der Austauscher selbst verändert.

Literatur

- ALLISON, J. D. and D. S. BROWN (1995): MINTEQA2/PRODEFA2 – A geochemical speciation model and interactive preprocessor. In: LOEPPERT, R. H., P. A. SCHWAB and S. GOLDBERG (eds.): Chemical equilibrium and reaction models. SSSA Spec Publ. No 42., 241–252.
- APPELO, C. A. J. and D. POSTMA (1993): Geochemistry, Groundwater and Pollution, Balkema, Rotterdam.
- DREVER, J. I. (1988): The geochemistry of natural waters. Prentice Hall, New Jersey.
- JANDL, R. (1997): Biodegradation of natural organic matter – Interaction with metals. In: DROZD, J., S. S. GONET, N. SENESI and J. WEBER (eds.): The role of humic substances in the ecosystems and in environmental protec-

- tion. IHSS-Polish Society of Humic Substances, 379–384.
- LOTHENBACH, B., R. KREBS, G. FURRER, S. K. GUPTA and R. SCHULIN (1998): Immobilization of cadmium and zinc in soil by Al-montmorillonite suitable analytical criteria for guidelines on maximum tolerable and gravel sludge. *European Journal of Soil Science* 49, 141–148.
- NOWAK, O. (1995): Klärschlamm: Anfall und Zusammensetzung. *Wiener Mitteilungen*, Band 126.
- POLLAK, M. und W. BLUM (1997): Bodenschutz in der Landwirtschaft – Kontrolle von Kreislaufführungen über die Landwirtschaft. In: BLUM, W., E. KLAGHOFER, A. KÖCHL und P. RUCKENBAUER (Hrsg.): *Bodenschutz in Österreich*. BMLF Wien, 135–160.
- SIGG L. and H. XUE (1994): Metal speciation: Concepts, analysis and effects. In BODOGLIO, G. and W. STUMM (eds.): *Chemistry of Aquatic Systems: Local and global perspectives*, 153–181.
- SPARKS, D. (1995): *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, San Diego.
- STENZ, B., R. SCHULIN und M. SCHENK (1997): Schwermetallbelastung durch Kulturpflanzen auf belasteten Böden. *Wasser & Boden* 49, 7–14.
- STUMM, W. and J. J. MORGAN (1996): *Aquatic chemistry*. Wiley Interscience, New York.
- TIPPING, E. (1994): WHAM – A chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments, and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion-binding by humic substances. *Computers & Geosciences* 20, 973–1023.
- TIPPING, E., C. A. BACKES and M. A. HURLEY (1988): The complexation of protons, aluminum and calcium by aquatic humic substances: a model incorporating binding site heterogeneity and macro-ionic effects. *Water Research* 22, 579–611.
- TRAPP, S. und M. MATTHIES (1996): *Dynamik von Schadstoffen – Umweltmodellierung mit CemoS*. Springer Verlag, Berlin.
- VULAVA, V. M., U. RUSCH, R. KRETZSCHMAR and M. BORKOVEC (1998): Competitive adsorption of cadmium and major cations in soils. *Agronomy News* 1998, p.196.
- WENZEL, W. W., W. E. H. BLUM, A. BRANDSTETTER, F. JOCKWER, A. KÖCHL, M. OBERFORSTER, H. E. OBERLÄNDER, C. RIEDLER, K. ROTH and I. VLADEVA (1996): Effects of soil properties and cultivar on Cadmium accumulation in wheat grain. *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 159, 609–614.
- ZECH, W. and G. GUGGENBERGER (1996): Organic matter dynamics in forest soils of temperate and tropical ecosystems. In: PICCOLO, A. (ed.): *Humic Substances in terrestrial ecosystems*. Elsevier, Amsterdam.

Anschrift der Verfasser

Dipl.-Ing. Dr. Robert Jandl, Institut für Forstökologie, Forstliche Bundesversuchsanstalt, Seckendorff-Gudent-Weg 8, A-1131 Wien. e-Mail: Robert.Jandl@fbva.bmlf.gv.at

Dipl.-Ing. Dr. Maria Fürhacker, Dipl.-Ing. Andreas Weingartner, Institut für Wasservorsorge, Gewässerökologie und Abfallwirtschaft, Universität für Bodenkultur, Muthgasse 18, A-1190 Wien.

Dipl.-Ing. Michael Pollak, wpa Ingenieurbüro, Lackierergasse 1, A-1090 Wien.

Eingelangt am 22. Dezember 1998

Angenommen am 15. März 1999