

HENRY

Hydraulic Engineering Repository

Ein Service der Bundesanstalt für Wasserbau

Periodical Part, Report, Published Version

Schmukat, Annekatriin; Düster, Lars; Ternes, Thomas; Heininger, Peter
Klimabedingte Änderungen der Lebensdauer und des
Umweltverhaltens von Wasserbaumaterialien in
Seeschiffahrtsstraßen

KLIWAS Schriftenreihe

Verfügbar unter/Available at: <https://hdl.handle.net/20.500.11970/105392>

Vorgeschlagene Zitierweise/Suggested citation:

Schmukat, Annekatriin; Düster, Lars; Ternes, Thomas; Heininger, Peter (2014):
Klimabedingte Änderungen der Lebensdauer und des Umweltverhaltens von
Wasserbaumaterialien in Seeschiffahrtsstraßen. Koblenz: Bundesanstalt für
Gewässerkunde (KLIWAS Schriftenreihe, 39/2014).
https://doi.org/10.5675/Kliwas_39/2014_3.05.

Standardnutzungsbedingungen/Terms of Use:

Die Dokumente in HENRY stehen unter der Creative Commons Lizenz CC BY 4.0, sofern keine abweichenden Nutzungsbedingungen getroffen wurden. Damit ist sowohl die kommerzielle Nutzung als auch das Teilen, die Weiterbearbeitung und Speicherung erlaubt. Das Verwenden und das Bearbeiten stehen unter der Bedingung der Namensnennung. Im Einzelfall kann eine restriktivere Lizenz gelten; dann gelten abweichend von den obigen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Documents in HENRY are made available under the Creative Commons License CC BY 4.0, if no other license is applicable. Under CC BY 4.0 commercial use and sharing, remixing, transforming, and building upon the material of the work is permitted. In some cases a different, more restrictive license may apply; if applicable the terms of the restrictive license will be binding.

Verwertungsrechte: Alle Rechte vorbehalten

**KLIWAS Schriftenreihe
KLIWAS-39/2014**

**Schlussbericht
KLIWAS-Projekt 3.05**

**Klimabedingte Änderungen der Lebensdauer
und des Umweltverhaltens von Wasserbau-
materialien in Seeschifffahrtsstraßen**

Koblenz, im Dezember 2014



KLIWAS

KLIWAS Schriftenreihe KLIWAS-39/2014

Schlussbericht
KLIWAS-Projekt 3.05

Klimabedingte Änderungen der Lebensdauer
und des Umweltverhaltens von Wasserbau-
materialien in Seeschiffahrtsstraßen

Autoren:

Annekatriin Schmukat,
Lars Düster,
Thomas A. Ternes,
Peter Heiningen

Zitiervorschlag:

SCHMUKAT, A., DÜSTER, L., TERNES, T. A., HEININGER, P. (2014): Klimabedingte Änderungen der Lebensdauer und des Umweltverhaltens von Wasserbaumaterialien in Seeschiffahrtsstraßen. Schlussbericht KLIWAS-Projekt 3.05.

KLIWAS-39/2014. BfG, Koblenz. DOI: 10.5675/Kliwas_39/2014_3.05

URL: http://doi.bafg.de/KLIWAS/2014/Kliwas_39_2014_3.05.pdf

Seite

Kapitel

Inhaltsverzeichnis

04		TABELLENVERZEICHNIS
04		ABBILDUNGSVERZEICHNIS
05	1	KURZFASSUNG
07	2	ZIELE
08	3	STAND DER FORSCHUNG
09	4	METHODEN
11	5	DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN
11	6	VERNETZUNG DES PROJEKTES, KOOPERATIONSPARTNER
13	7	ERGEBNISSE
13	7.1	ERREICHTER METHODISCH-WISSENSCHAFTLICHER FORTSCHRITT
13	7.1.1	AUSLAUGVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON DER SALINITÄT/IONENSTÄRKE
14	7.1.2	AUSLAUGVERHALTEN IN ABHÄNGIGKEIT VON MEHREREN FAKTOREN - DESIGN OF EXPERIMENTS
16	7.1.3	OBERFLÄCHENABHÄNGIGE FREISETZUNG UND VERGLEICH DER OBERFLÄCHEN ZWISCHEN GEBROCHENEM MATERIAL (0 – 5 MM) UND WASSERBAUSTEINEN (45 - 250 MM)
18	7.1.4	WETTERLAGEN IN DER FERNEN ZUKUNFT
20	7.2	KERNAUSSAGEN ZU DEN ERGEBNISSEN
21	7.3	EINSCHÄTZUNG ZUM GRAD DER BETROFFENHEIT DES SYSTEMS WASSERSTRAÙE UND DES OPERATIVEN GESCHÄFTS DER WSV IM GESCHÄFTSBEREICH DES BMVI
21	7.4	KERNAUSSAGEN ÜBER MÖGLICHE ANPASSUNGSOPTIONEN UND HANDLUNGSEMPFEHLUNGEN
22	8	DISKUSSION UND AUSBLICK
23	9	DANKSAGUNG
24	10	LITERATUR
25	11	ABKÜRZUNGEN

Seite

Tabelle

Tabellenverzeichnis

09	1	WICHTIGE PARAMETER FÜR DIE DURCHGEFÜHRTEN AUSLAUGVERSUCHE DER TEILEXPERIMENTE
13	2	KONZENTRATION DER METALL(OID)E [MG/L] IM ELUENTEN NACH DEM AUSLAUGVERSUCH (N = 8; ± 95 % KONFIDENZINTERVALL)
16	3	WICHTIGE PARAMETER FÜR DIE DURCHGEFÜHRTEN AUSLAUGVERSUCHE DER TEILEXPERIMENTE

Seite

Abbildung

Abbildungsverzeichnis

14	1	METALL(OID)-KONZENTRATION IN ABHÄNGIGKEIT VON DER IONENSTÄRKE (N = 11 ± 95 % KONFIDENZINTERVALL)
15	2	PAETRO-DIAGRAMME DER EFFEKTE DER HAUPTFAKTOREN UND INTERAKTIONEN
17	3	FREISETZUNG IN MG/M² GEGEN V/A IN L/M² BERECHNET AUS DEN SPEZIFISCHEN OBERFLÄCHEN IN TABELLE 3 (DIAMANT = EINZELNE FRAKTIONEN, DREIECKE = MISCHPROBE (0 - 5 MM))
18	4	SPEZIFISCHE OBERFLÄCHEN FÜR CUS AND BASANIT GEMESSEN MIT BET UND ALUMINIUMFOLIENMETHODE (LINKS = OHNE RAUHIGKEITSFAKTOR, RECHTS = MIT RAUHIGKEITSFAKTOR)
19	5	MASSE DER ELEMENTE IM ELUENTEN ZU VERSCHIEDENEN ZEITPUNKTEN. (QUADRATE = MIT DGT MIT CHELEX, DREIECKE = MIT DGT MIT FEOX. UND RAUTEN = OHNE DGT)
20	6	KONZENTRATION VON FE, AS, MO UND SB NACH DER FILTRATION MIT 0,45 µM (SCHWARZ) UND 8 µM (WEIß) ZU VERSCHIEDENEN ZEITPUNKTEN

1 Kurzfassung

Zentrales Thema des Projektes 3.05 war die Untersuchung der Freisetzung von Stoffen aus Wasserbaumaterialien (WBM) und eine mögliche Beeinflussung der Freisetzung durch klimabedingte Änderungen der Einflussgrößen. Der Schwerpunkt der Arbeiten lag auf Untersuchungen der Freisetzung von Metallen und Metalloiden aus den seit Jahrzehnten im Wasserbau eingesetzten Wasserbausteinen aus Kupferschlacken (CUS). Zusätzlich hatte das Projekt zum Ziel, methodische Grundlagen, die ein Verständnis der für die Freisetzung relevanten Mechanismen und Prozessen ermöglichen, zu erarbeiten.

Mit Hilfe von Laborversuchen (Elutionen) wurde gezeigt, dass Umweltparameter, die durch eine Veränderung des Klimas beeinflusst werden können (Salzgehalt und Temperatur), einen Einfluss auf die Freisetzung von Metallen und Metalloiden (Metall(oid)en) aus WBM haben. Im Projekt 3.05 wurden Grundlagen und neue Methoden/Ergebnisse zum Thema Langzeitverhalten von WBM erarbeitet (Einsatz von Passivsammlern in Elutionsversuchen, praxistaugliche Oberflächenbestimmung größerer Objekte). Die Ergebnisse zeigen, dass die langfristige Freisetzung von Metall(oid)en aus WBM stark von der Bindungsform der Metall(oid)e abhängt. Die Ergebnisse von standardisierten Laborexperimenten (z. B. DIN oder CEN) zur Bestimmung des Freisetzungspotenzials an Schadstoffen können – je nach Material in unterschiedlichem Maße - durch methodische Artefakte verfälscht werden. Letztendlich wurde eine Methode entwickelt, die es zukünftig ermöglicht, für Metall(oid)e, die eine oberflächenbezogene Freisetzung aus Baumaterial zeigen, die Ergebnisse aus Laborversuchen auf die Nutzung in den Bundeswasserstraßen zu übertragen. Weitere Anpassungen im Bereich „Testsysteme“ hinsichtlich des Einsatzes von Baumaterialien im Oberflächenwasser sind zur Erweiterung des Verständnisses von Mechanismen und Prozessen, die eine geringere chemische Beständigkeit und erhöhte Freisetzung von Stoffen in das Wasser zur Folge haben, notwendig. Aus den Ergebnissen des Projektes wurde abgeleitet, dass primär der Einsatzort mit seinen spezifischen umweltchemischen Gegebenheiten für die Beständigkeit und Stofffreisetzung der WBM relevant ist, weniger mögliche Änderungen dieser Bedingungen durch den Klimawandel.

Änderungen der Randbedingungen durch den Klimawandel werden als gering eingeschätzt, so dass in der nahen und fernen Zukunft mit keiner signifikanten Änderung der Schadstofffreisetzung und chemischen Beständigkeit der WBM zu rechnen ist. Bezogen auf die untersuchten Parameter (Ionenstärke, pH-Wert und Temperatur) erscheint keine Anpassung der Arbeiten der Wasser- und Schifffahrtsverwaltung (WSV) im Arbeitsfeld Baumaterialien notwendig. Zukünftig sollten dagegen, noch stärker als bisher, bei der Auswahl von Baumaterialien die Gegebenheiten am Einbauort auch in Hinblick auf die Gewässerchemie berücksichtigt werden.



KLIWAS
Forschungs-
programm

Schlussbericht

Projekt 3.05

Der Bericht gibt die in drei Jahren erarbeiteten Ergebnisse in vereinfachter und komprimierter Form wieder. Details können den drei Peer-review Publikationen Schmutkat et al. 2012, 2013 und 2016 entnommen werden.

2 Ziele

Im Projekt 3.05 wurden die Auswirkungen klimarelevanter Randbedingungen auf die das Umweltverhalten und damit auch auf die Lebensdauer von Wasserbaumaterialien in Bundeswasserstraßen im Küstenbereich untersucht. Hierbei ging es primär um die Freisetzung von anorganischen Schadstoffen aus Wasserbaumaterialien und die Erarbeitung von Grundlagen, die ein Verständnis von Mechanismen und Prozessen ermöglichen. Im Mittelpunkt steht die Beantwortung der Frage, inwieweit bestimmte Wasserbaumaterialien als Schadstoffquellen fungieren und ob dieser nachteilige Effekt durch die erwarteten Klimaveränderungen beeinflusst wird. Parallel zur Schadstofffreisetzung wurden die Auswirkungen des Klimawandels auf die Stabilität ausgewählter Mineralphasen des Modell WBMs analysiert, da dieser Faktor direkt mit einer Freisetzung unterschiedlicher Stoffe einhergeht.

3 Stand der Forschung

Die stofflich induzierten Umweltauswirkungen von Wasserbaumaterialien sind Folge der Freisetzung von organischen und anorganischen Schadstoffen. Die Abschätzung der Freisetzung erfolgt auf Grundlage von Auslaugversuchen. Standardisierte Auslaugversuche unter Laborbedingungen zielen vor allem auf die Wiederholbarkeit und die Vergleichbarkeit der Versuche mit verschiedenen Materialien (van der Sloot 1996a). Es gibt jedoch eine Vielzahl von chemischen und physikalischen Faktoren in der Umwelt, die die Freisetzung von Metall(oid)en aus den Materialien beeinflussen können. Deshalb beschäftigen sich viele Studien mit der Kluft zwischen den Bedingungen in standardisierten Testverfahren und den Umweltbedingungen bei der tatsächlichen Verwendung der Materialien (van der Sloot 2003). Im Wasserbau eingesetzte Materialien sind Bedingungen unterworfen, die sich stark von denen im Boden oder Grundwasser unterscheiden. Speziell im Küstenbereich und im Hinblick auf mögliche klimatische Veränderungen ergeben sich als physikochemisch relevante Parameter für eine mögliche Freisetzung von Stoffen: die Temperatur, der pH-Wert, die Salinität und die Wechselwirkung mit Sedimenten.

Der Einfluss von unterschiedlichen Faktoren wird meist in Kurzzeitversuchen getestet, da die Untersuchung einer Vielzahl von Parametern notwendig ist. Hierbei ist es möglich, entweder einen Parameter nach dem anderen, oder mit Hilfe eines Versuchsdesigns (Design of Experiments DoE), eine Reihe von Parametern und ihre Wechselwirkungen zu testen (Siebertz, et al. 2010). Kurzzeitversuche liefern aber keine Aussagen über das Langzeitverhalten der Materialien. Um dies zu untersuchen, sind Auslaugversuche über mehrere Monate notwendig.

Als Testmaterial wurden für die Untersuchung der Freisetzung von anorganischen Schadstoffen in Abhängigkeit von klimarelevanten Parametern Wasserbausteine aus Kupferschlacke (CUS) ausgewählt. Diese werden seit Jahrzehnten in Deutschland an Bundeswasserstraßen und auch im Bereich des Küstenschutzes eingesetzt und verbaut (Nachhaltiges Niedersachsen 9, 2000). Das Material besitzt eine homogene Zusammensetzung im Bereich der Hauptkomponenten und ein mineralisches Gefüge. Der Gehalt der Nebenbestandteile kann variieren, ist jedoch im Vergleich zu natürlichen Gesteinen für viele Elemente stark erhöht. Zudem ist für einige Nebenbestandteile die Bindungsform in der Matrix bekannt (Khorasani 1995). Eine weitere Besonderheit ist der hohe Anteil an Fe(II), der bei der Auslaugung zur Bildung von Kolloiden und somit zu methodischen Artefakten führen könnte. Eine detaillierte Beschreibung der folgenden Methodik und der Ergebnisse sind bei Schmukat et al., 2012, 2013 und 2016 zu finden.

4 Methoden

Als Testmaterial wurde Kupferschlacke eingesetzt. Sie wurde für die Auslaugversuche mit Hilfe eines Backenbrechers auf 0 - 5 mm gebrochen und bei Bedarf über einen Siebturm in die entsprechenden Korngrößen aufgetrennt. Um die Freisetzung der anorganischen Schadstoffe unter verschiedenen umwelt- und klimarelevanten Faktoren zu testen, wurden Auslaugversuche durchgeführt. Die unterschiedlichen Parameter der Auslaugversuche sind in Tabelle 1 zusammengefasst.

Tabelle 1: Wichtige Parameter für die durchgeführten Auslaugversuche der Teilerperimente (L/S: Flüssig zu Feststoffverhältnis (Liquid/Solid))

Nr.	Material	Korngröße [mm]	L/S	Versuchsdauer	Eluent	Schüttelversuch	pH-Wert fix
1	CUS	0 - 5	10/1	48 h	Reinstwasser, Rheinwasser, 30 g/l Meersalzlösung	ja	nein
2	CUS	0 - 5	10/1	48 h	0 g/l, 10g/l, 20 g/l und 30 g/l NaCl-Lösung	ja	nein
3	CUS, CUS/Sediment (2/1 und 10/1)	1 - 4	ca. 2/1	48 h	0 g/l und 30 g/l NaCl-Lösung	statischer Batch	7 und 10
4	CUS	0 - 0,063 0,063 - 0,2 0,2 - 0,63 0,63 - 2 2 - 3,15 3,15 - 4 4 - 5	10/1	48 h	Reinstwasser	ja	nein
5	CUS	0 - 5	10/1	48 h bis 6 Monate	Reinstwasser	statischer Batch	nein

Zur Untersuchung des Einflusses des Salzgehaltes wurden zunächst Versuche mit unterschiedlichen Eluenten durchgeführt (Tabelle 1, Nr.1). Anschließend wurde die Ionenstärke mittels NaCl systematisch variiert (Tabelle 1, Nr. 2). Um den Einfluss der Ionenstärke im Verhältnis zu anderen gewässerrelevanten Parametern untersuchen zu können, wurde zudem ein Experiment mittels statistischer Versuchsplanung (DoE) durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 3). Das DoE ermöglicht die Planung und Auswertung von Versuchen unter Variation mehrerer Faktoren, wobei nicht nur die Einflüsse der einzelnen Faktoren, sondern auch die Interaktionen zwischen den Faktoren betrachtet

werden können. Die Faktoren, die bei diesem Versuch getestet wurden, sind die Ionenstärke, der pH-Wert, der Einfluss des Sediments und die Temperatur.

Neben den Gewässerparametern wurde zusätzlich die oberflächenabhängige Freisetzung der anorganischen Schadstoffe untersucht. Hierfür wurden Auslaugversuche mit unterschiedlichen Korngrößen durchgeführt (Tabelle 1, Nr. 4). Aus den unterschiedlichen Korngrößen ergeben sich Unterschiede im Wasser/Oberflächenverhältnis (L/A). Die Messung der Oberflächen erfolgte über Gasabsorption unter Verwendung des Modells der Brunauer-Emmett-Teller-Isotherme (BET). Um den Bezug zur Oberfläche von unebrochenen Wasserbausteinen herzustellen, erfolgte deren Messung mit der Aluminiumfolien-Methode. Die Methode ist mittlerweile Bestandteil des Schlussentwurfs FprCEN/TS 16637-2 Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung des CEN TC 351. Die Berechnung des Rauigkeitsfaktors, der die Vergleichbarkeit zwischen gebrochenem Material und Wasserbausteinen ermöglichen soll, wurde zusätzlich für Basanit eingesetzt.

Der Langzeitversuch (Tabelle 1, Nr. 5) wurde über einen Zeitraum von 6 Monaten durchgeführt. Um die Versuche ungestört durchführen zu können und gleichzeitig die Einstellung eines Lösungsgleichgewichtes zu vermeiden, wurden diese Versuche mit DGT-Passivsammlern (Diffusive Gradienten in Thin Films) durchgeführt. Die Passivsammler reichern kontinuierlich die Metalle oder Metalloide in einem Gel an. Vor diesem Gel befindet sich eine Diffusionsschicht, die die Geschwindigkeit der Anreicherung bestimmt. Somit kommt es weder zu einer plötzlichen Verarmung von Analyten im Eluenten (durch Austausch des Eluenten) noch zur Bildung eines Gleichgewichtes zwischen der Lösung und dem Testgut.

5 Durchgeführte Arbeiten

Es wurde die folgenden übergeordneten Themenbereiche bearbeitet:

Erarbeitung methodischer und analytischer Grundlagen, Erarbeitung einer Methode zur Untersuchung des Langzeitverhaltens von Wasserbaumaterialien, Prüfung des Auslaugverhaltens in Abhängigkeit von mehreren Einflussfaktoren, Ermittlung von pH-Wert und Salzgehalt als klimarelevante Einflussfaktoren auf die Freisetzung von Metall(oid)en aus Kupferschlacken als Testmaterial, Prüfung der Abhängigkeit der Freisetzung von der Korngröße des Materials, Prüfung des Einflusses von Sedimenten auf die Freisetzung von Metall(oid)en, Elutionen mit nativen Wässern und künstlichem Salzwasser und Ermittlung einer Berechnungsgrundlage zur Übertragung von Ergebnissen aus Laborexperimenten mit gebrochenem Material auf Wasserbausteine.

Die Ergebnisse werden in Kapitel 7 zusammengefasst:

- Auslaugverhalten in Abhängigkeit von der Salinität/Ionenstärke,
- Auslaugverhalten in Abhängigkeit von mehreren Faktoren - Design of Experiments,
- Oberflächenabhängige Freisetzung und Vergleich der Oberflächen zwischen gebrochenem Material (0 – 5 mm) und Wasserbausteinen (45 -250 mm).

Weitere Details finden sich in den Publikationen Schmukat et al., 2012, 2013 und 2016.

6 Vernetzung des Projekts, Kooperationspartner

Es lag eine enge inhaltliche und methodische Kooperation mit den KLIWAS-Projekten 5.05 (Wasserbaumaterialien Binnenschiffahrtsstraßen), sowie methodisch (z. B. Temperatur bezogene Tests und Analytik) mit den Projekten 3.07 und 5.04 (Klimabedingt veränderte organische Schadstoffmuster in Küstenwasserstraßen bzw. Binnenwasserstraßen) vor. Das Projekt 3.08 (Projektionen für den Sauerstoffhaushalt des Elbeästuars – Folgen für die Sedimentbewirtschaftung und das ökologische Potenzial) berechnete die exemplarischen Projektionen für die Leitfähigkeit und Wassertemperatur.

7 Ergebnisse

7.1 Erreichter methodisch-wissenschaftlicher Fortschritt

7.1.1 Auslaugverhalten in Abhängigkeit von der Salinität/Ionenstärke

Im Küstenbereich ist der Einfluss der Salinität ein wichtiger gewässerchemischer Parameter, der in standardisierten Auslaugversuchen bisher nicht betrachtet wurde. Eine Änderung der Salinität ist in einzelnen Küstenbereichen möglich. Mit Hilfe der Auslaugversuche mit 30 g/l Meersalz und Rheinwasser konnten signifikante Effekte auf das Auslaugverhalten von Metall(oid)en aus Wasserbaumaterialien nachgewiesen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Konzentration der Metall(oid)e [$\mu\text{g/l}$] im Eluenten nach dem Auslaugversuch (n = 8; \pm 95 % Konfidenzintervall).

Element	Konzentration [$\mu\text{g/l}$]		
	Rheinwasser ¹⁾	30 g/l Meersalzlösung ¹⁾	Reinstwasser
As	5,89 \pm 0,30	11,8 \pm 5,1	8,29 \pm 0,57
Cd	0,50 \pm 0,09	3,14 \pm 0,22	0,72 \pm 0,05
Cu	133 \pm 19	430 \pm 108	18,0 \pm 3,6
Ni	60,1 \pm 5,3	161 \pm 25	92,1 \pm 27,6
Pb	12,2 \pm 6,1	10,3 \pm 4,2	2,34 \pm 0,89
Sb	10,7 \pm 1,3	9,63 \pm 1,09	30,9 \pm 3,2
Zn	27,1 \pm 5,2	21,2 \pm 6,0	16,7 \pm 6,3

¹⁾ Die Rheinwasserkonzentration und die Konzentrationen der Versuche mit Meersalz wurden mit den Hintergrundkonzentrationen korrigiert.

Die Analyten der ersten Gruppe (As, Cd, Cu und Ni) eluieren am stärksten in der Meersalzlösung. Zur zweiten Gruppe gehören Pb und Zn, hier werden die höchsten Konzentrationen mit Rheinwasser erreicht. Sb eluiert mit Reinstwasser am stärksten. Diese Ergebnisse wurden in Auslaugversuchen mit verschiedenen Ionenstärken bestätigt (Abbildung 1).

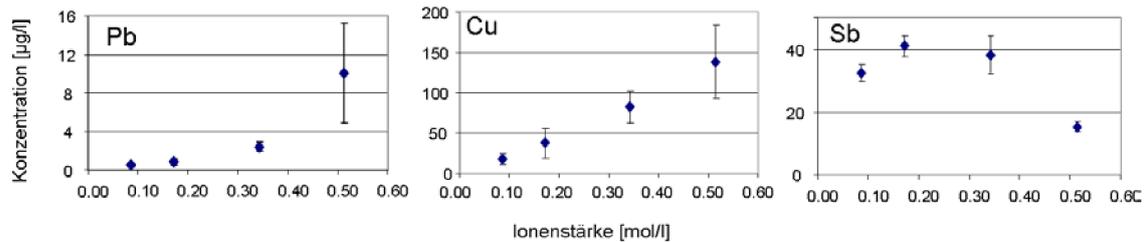


Abbildung 1: Metall(oid)-Konzentration in Abhängigkeit von der Ionenstärke (n = 11; ± 95 % Konfidenzintervall).

Die Konzentrationen der Analyten Pb, Co, Cu, Ni und Zn korrelieren dabei positiv mit der Ionenstärke (Korrelationskoeffizient $r = 0,54 - 0,81$). Für diese Analyten konnte somit eine deutliche Abhängigkeit der Freisetzung vom Salzgehalt nachgewiesen werden.

Die Ionenstärke ist ein wichtiger Faktor für die Freisetzung von anorganischen Schadstoffen und somit für das Umweltverhalten von Wasserbaumaterialien aus Kupferschlacke.

7.1.2 Auslaugverhalten in Abhängigkeit von mehreren Faktoren – Design of Experiments

In der Literatur finden sich Aussagen, dass die Ionenstärke/der Salzgehalt im Vergleich zu anderen gewässerchemischen Faktoren nur einen geringen bis gar keinen Einfluss auf die Freisetzung von Metall(oid)en haben. Um dies zu prüfen, wurden Auslaugversuche mittels Design of Experiment durchgeführt. Zusätzlich wurden weitere klimarelevante Faktoren einbezogen. Als Einflussfaktoren wurden die Verteilung zwischen Wasser und Sediment (0 und 0,75 g Sediment), der pH-Wert (7 und 10), die Temperatur (4 °C und 36 °C) sowie der Salzgehalt (0 g und 30 g/l NaCl-Lösung) getestet. Alle Versuche wurden in 50 ml Polypropylen Zentrifugengefäßen mit 14 ml Reinstwasser durchgeführt. Die standardisierten Effekte der Hauptfaktoren und ihrer Zwei- und Dreifachwechselwirkungen sind in Abbildung 2 dargestellt.

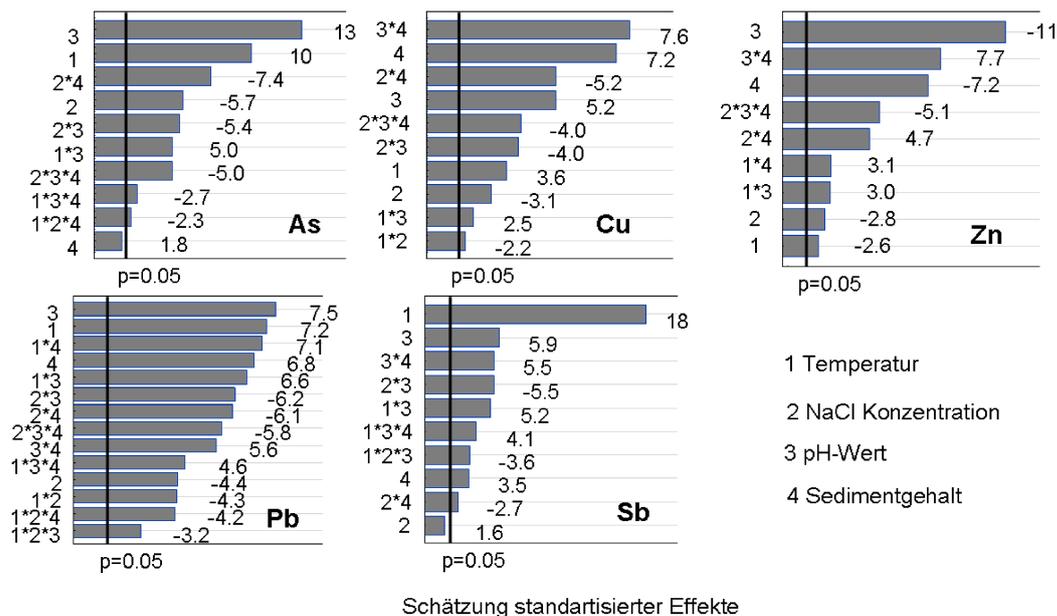


Abbildung 2: Paetro-Diagramme der Effekte der Hauptfaktoren und Interaktionen.

Es zeigte sich, dass alle Faktoren einen signifikanten Einfluss auf die Freisetzung haben, wobei es zu starken Wechselwirkungen zwischen den Faktoren kommt. Dabei unterscheiden sich die Ergebnisse der Versuche mit Sediment stark von denen ohne (hier nicht dargestellt). In den Experimenten ohne Sediment kommt es zu einer Verstärkung der Freisetzung in die aquatische Phase im Zusammenspiel mit einer Erhöhung der Salinität, während in Experimenten, die nur mit Sediment durchgeführt wurden, ein gegenteiliger Effekt sichtbar ist (Sorption). Dies kann durch ein Gleichgewicht zwischen Sorption und Freisetzung hervorgerufen werden und/oder durch die Freisetzung von Huminstoffen aus dem Sediment. In Experimenten mit einem Sedimentanteil entspricht die Konzentration der Metal(loid)e in der aquatischen Phase somit nicht der tatsächlichen Freisetzung, da eine Sorption am Sediment erfolgt. Vor allem für Sb und As liegt eine Beeinflussung der Konzentration im Eluent durch die Temperatur vor. Die hier stark verkürzt dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, wie wichtig es ist, die Umweltbedingungen am Einbauort in die Beurteilung des Anteils an freisetzbaren Stoffen von Baumaterialien einzubeziehen. Sie machen weiter die Notwendigkeit der Einbeziehung möglicher Klimaveränderungen in die Abschätzung des langfristigen Umweltverhaltens von Baumaterialien deutlich.

Im Projekt 3.08 (Hein et al. 2014) wurden exemplarisch Projektionen für die Leitfähigkeit und Temperatur für die Elbe, Station Flusskilometer 609, berechnet. Das Jahresmittel der Leitfähigkeit liegt im Referenzzeitraum (1998-2010) bei 914 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In den 12 Projektionen der nahen Zukunft verändert sich die Leitfähigkeit auf 915 bis 962,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. 11 Projektionen für die ferne Zukunft liegen im Bereich von 918 bis 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Für die Temperaturänderung am km 609 ergeben sich aus 12 Projektionen der nahen Zukunft Bandbreiten der Wassertemperaturerhöhung von 0,4 - 1,3 $^{\circ}\text{C}$, für die ferne Zukunft Bandbreiten der Wassertemperaturerhöhung von 1,3 - 2,8 $^{\circ}\text{C}$.

Entsprechend den Projektionen mit einer maximalen Änderung von < 10 % für die Leitfähigkeit und < 20 % für die Temperatur in der langfristigen Projektion, ist für das Beispiel km 609 mit keiner signifikanten Änderung der chemischen Beständigkeit der WBM, verursacht durch den Klimawandel, zu rechnen.

7.1.3 Oberflächenabhängige Freisetzung und Vergleich der Oberflächen zwischen gebrochenem Material (0 – 5 mm) und Wasserbausteinen (45 - 250 mm)

Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse aus Versuchen mit Materialien unterschiedlicher Korngrößen herzustellen, ist eine Untersuchung der Korngrößenabhängigen Freisetzung notwendig. Zuerst erfolgte die Messung der spezifischen Oberflächen mittels BET. Die Ergebnisse für die Kupferschlacke sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Spezifische Oberflächen der einzelnen Korngrößen gemessen mit BET.

Korngröße [mm]	5 - 4	4 – 3,15	3,15 - 2	2 - 0,63	0,63 - 0,2	0,2 - 0,063	< 0,063
Spezifische Oberfläche [m ² /g]	0,0184	0,0173	0,0196	0,04	0,2287	0,5184	0,8401

Für die Korngrößen > 2 mm ändert sich die spezifische Oberfläche zwischen den einzelnen Fraktionen nicht im gleichen Maße wie für die gebrochenen Materialien < 2 mm. Dies ist durch den Einfluss der Mikroporen im Material bedingt, die durch das Brechen zu geringeren Korngrößen, die spezifische Oberfläche des Materials stärker beeinflussen. Für die Korngrößen < 2 mm ist entsprechend eine deutliche Zunahme der spezifischen Oberfläche mit abnehmender Korngröße zu erkennen. Es ist möglich, mit den unterschiedlicher Korngrößen bei gleichbleibendem Flüssig/ Feststoffverhältnis unterschiedliche Volumen/Oberflächenverhältnisse (V/A) zu erzeugen. In Abbildung 3 ist die Freisetzung ausgewählter Metall(oid)e in Abhängigkeit von verschiedenen V/A dargestellt.

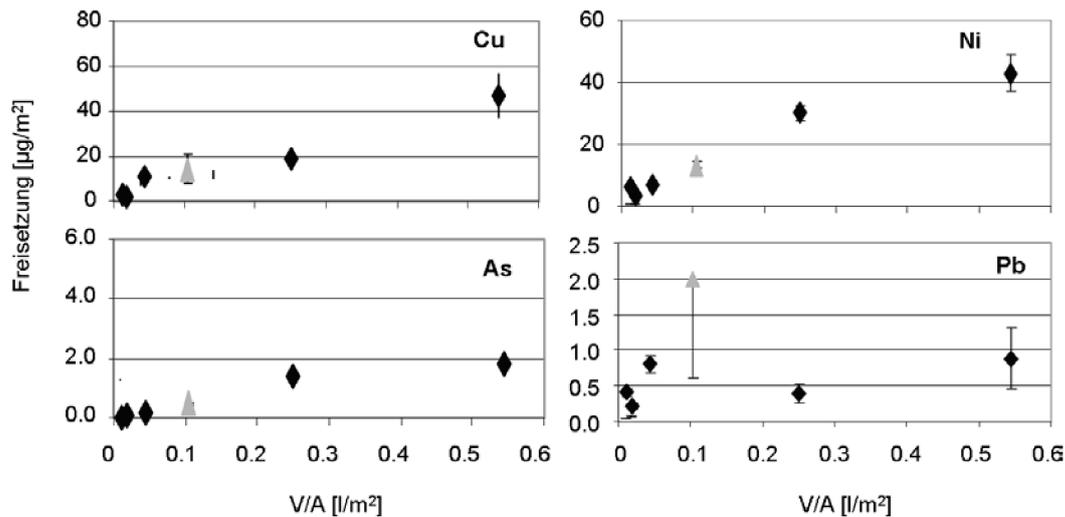


Abbildung 3: Freisetzung in $\mu\text{g}/\text{m}^2$ gegen V/A in l/m^2 berechnet aus den spezifischen Oberflächen in Tabelle 3 (Diamant = einzelne Fraktionen, Dreiecke = Mischprobe (0 - 5 mm)).

Cu, Ni und As zeigen in diesem Versuch eine oberflächenabhängige Freisetzung. Ebenfalls ist in Abbildung 3 gut zu erkennen, dass die Mischprobe mit der Korngröße 0 - 5 mm mit den Ergebnissen der einzelnen Partikelgrößen gut übereinstimmt, wenn eine oberflächenabhängige Freisetzung stattfindet. Diese oberflächenabhängige Freisetzung ermöglicht die Übertragung der Ergebnisse aus Laborexperimenten mit gebrochenem Material auf Wasserbausteine. Um diese Übertragung vorzunehmen, muss ein Vergleich der gemessenen spezifischen Oberflächen erfolgen. Mittels Gasabsorption erfolgte die Bestimmung der physikalischen Oberfläche, diese schließt Poren und Mikrorisse im Material mit ein. Für Wasserbausteine stehen jedoch nur geometrische Methoden zur Verfügung, diese können die Porosität und die Rauigkeit der Oberfläche nicht erfassen. Als beste Methode zur Bestimmung der Oberfläche von Wasserbausteinen wurde die Aluminiumfolien-Methode ausgewählt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 4 dargestellt. Der Unterschied zwischen externer und physikalischer Oberfläche lässt sich über den Rauigkeitsfaktor (λ) korrigieren, dieser wird mittels der Formeln 1 und 2 berechnet.

$$A_{\text{ex}} = \frac{6}{\rho \cdot d} \quad (\text{Formel 1})$$

$$\lambda = \frac{A_{\text{ex}}}{A_{\text{phy}}} \quad (\text{Formel 2})$$

Hierbei sind ρ die Dichte des Materials, d der Durchmesser der Kornfraktion, A_{ex} die externe spezifische Oberfläche (gemessen mit geometrischen Methoden) und A_{phy} die physikalische Oberfläche (gemessen mit Gassorption).

Der Wert für λ wurde anhand der größten mit BET gemessenen Fraktion ermittelt und lag für Basanit, verursacht durch die vergleichsweise hohe Porosität, bei 780 und für das Eisensilikatgestein, verursacht durch die hohe Dichte und geringe Porosität bei 30. In Abbildung 4 sind die Messungen der Wasserbaumaterialien links ohne Rauigkeitsfaktor und Rechts mit Rauigkeitsfaktor dargestellt.

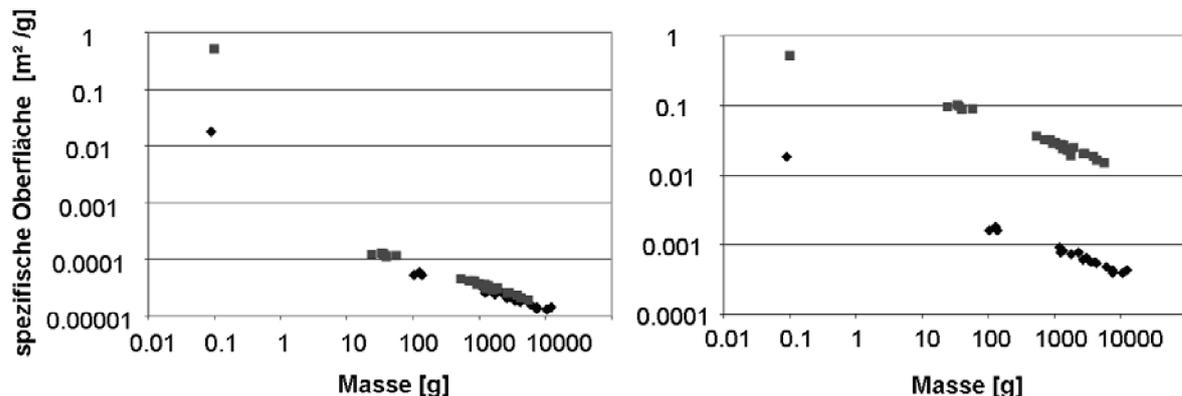


Abbildung 4: Spezifische Oberflächen für CUS (schwarze Rauten) und Basanit (graue Vierecke) gemessen mit BET und Aluminiumfolienmethode. (links = ohne Rauigkeitsfaktor, rechts = mit Rauigkeitsfaktor).

Das Bestimmtheitsmaß, kalkuliert über den gesamten Größenbereich, lag nach der Korrektur für beide Materialien bei 0,99 (Abb. 4). Anhand dieser Überlegungen/Kalkulationen können zukünftig für Basalt und CUS Ergebnisse aus Laborexperimenten mit definierten Partikelgrößenfraktionen für Elemente, die eine oberflächenbezogene Freisetzung zeigen, auf Wasserbausteine (> 45 mm) übertragen werden.

7.1.4 Langzeitversuche mit und ohne Passivsammler (DGT)

Cd, Co und Ni zeigen keinen Konzentrationsunterschied zwischen den Versuchsteilen mit und ohne Passivsammler. Es findet eine unbeeinflusste, zeitabhängige Freisetzung statt. Zn zeigt eine hohe Freisetzung innerhalb der ersten 7 Tage, anschließend verändern sich die Konzentrationen im Eluenten nur noch geringfügig (Abbildung 5). Dieses Bild zeigt sich auch für die Versuchsreihe mit DGT.

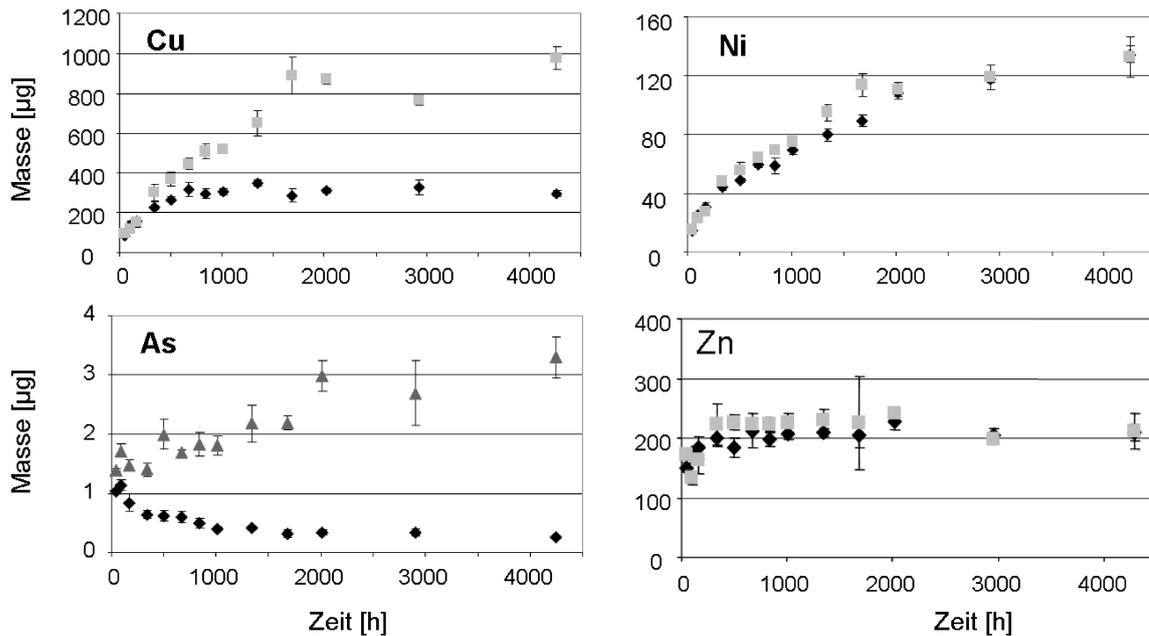


Abbildung 5: Masse der Elemente im Eluenten zu verschiedenen Zeitpunkten. (Quadrate = mit DGT Chelex , Dreiecke = mit DGT FeOx. und Rauten = ohne DGT).

Zink wird somit nur zu Beginn des Versuches von der Oberfläche „abgewaschen“. Eine langfristige Freisetzung aus Kupferschlacke liegt für Zn nicht vor. Für Cu und Pb zeigt sich eine verminderte Freisetzung nach 1008 h in Versuchen ohne DGT. In den Versuchen mit DGT konnte gezeigt werden, dass diese Elemente über den kompletten Versuchszeitraum freigesetzt werden. Die veränderte Freisetzung entsteht somit durch ein Lösungsgleichgewicht zwischen der Oberfläche des Testgutes und dem Eluenten. As und Sb zeigen eine Verringerung der Konzentration im Eluenten nach wenigen Tagen, dies lässt sich durch eine Sorption der Elemente auf der Oberfläche des Testgutes (Eisenoxide) erklären. Durch den Einsatz der DGT-Einheiten konnte gezeigt werden, dass eine Freisetzung über den gesamten Versuchszeitraum stattfindet. Freisetzungprozessen entgegengesetzt finden Sorptionsprozesse am Testgut und an Kolloiden statt, sodass die absolut freigesetzte Menge der betroffenen Elemente (z. B. As) ohne Kenntnis dieser Anteile nicht sicher bestimmt werden kann.

Um die Kolloidbildung und somit eine mögliche Sorption betrachten zu können, wurden die Eluenten nach den Versuchen mit 0,45 µm und 8 µm filtriert. Die Konzentrationen der Elemente nach der Filtration sind in Abbildung 6 dargestellt.

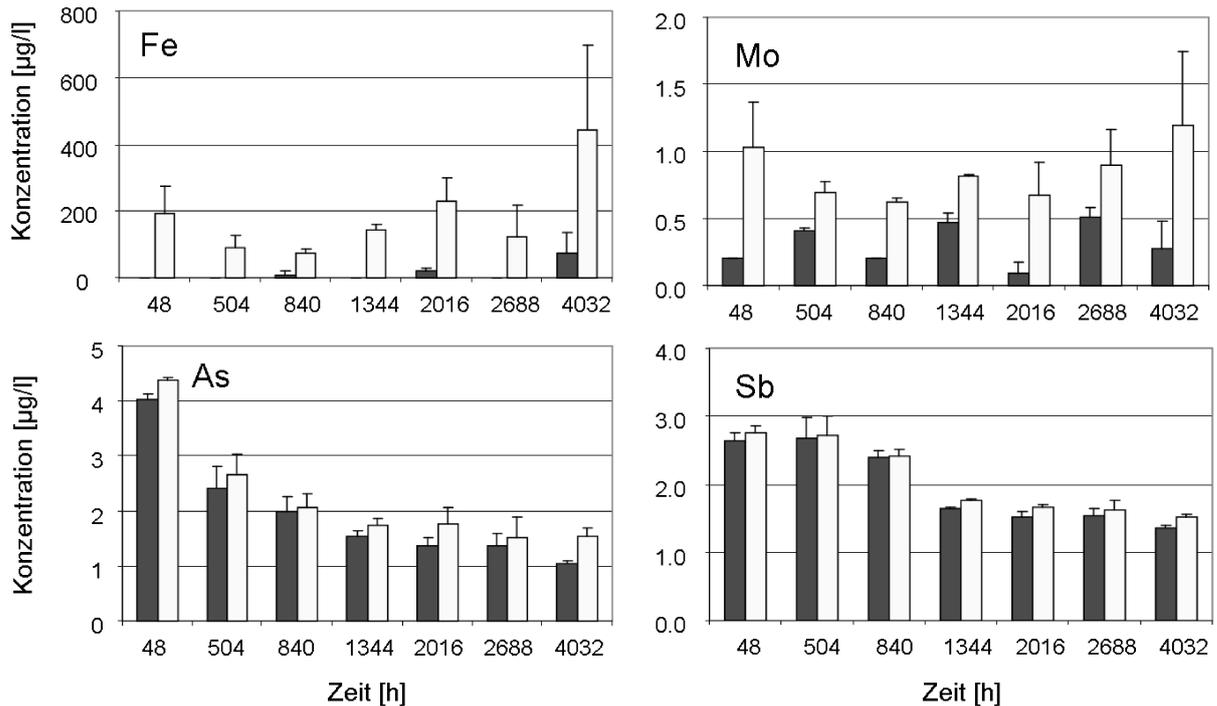


Abbildung 6: Konzentration von Fe, As, Mo und Sb nach der Filtration mit 0,45 µm (schwarz) und 8 µm (weiß) zu verschiedenen Zeitpunkten.

Für Eisen zeigten sich zu allen Zeitpunkten hoch signifikante Unterschiede in der Konzentration nach der Filtration mit unterschiedlichen Porenweiten. Dieser Unterschied zeigt, dass es zur Bildung von Eisenkolloiden in der Lösung kommt. Auch Mo zeigt diesen signifikanten Unterschied für alle Zeitpunkte, wobei der Konzentrationsunterschied geringer ist als für Fe. Für As und Sb ist z. T. ein signifikanter Unterschied messbar. Es ist entsprechend wahrscheinlich, dass eine Sorption dieser Elemente an die Eisenkolloide stattfindet. Die Konzentration dieser Elemente in den im Standardverfahren auf 0,45 µm filtrierten Proben entspricht nicht der freigesetzten Menge. Es ist folglich wichtig, auf methodische Artefakte zu achten und die Ergebnisse von Eluaten von Kupferschlacken gegebenenfalls zu überprüfen.

7.2 Kernaussagen zu den Ergebnissen

Mit Hilfe von Laborversuchen (Elutionen) wurde gezeigt, dass Umweltparameter, die durch eine Veränderung des Klimas beeinflusst werden können (Salzgehalt und Temperatur), einen Einfluss auf die Freisetzung von Metallen und Metalloiden (Metall(oid)en) aus WBM haben. Der Einbauort sowie künftige Änderungen dieser Umweltparameter sollten bei der Bewertung von WBM zukünftig berücksichtigt werden. Im Projekt 3.05 wurden neue Methoden und Ergebnisse zum Thema „Langzeitverhalten von WBM“ erarbeitet (Einsatz von Passivsammlern in Elutionsversuchen). Die Ergebnisse zeigen, dass die langfristige Freisetzung von Metall(oid)en aus WBM stark von ihrer Bindungsform abhängt und Ergebnisse von standardisierten Laborexperimenten (z. B. DIN oder CEN), in Abhängigkeit vom

WBM, durch methodische Artefakte verfälscht werden können. Letztendlich ist es zukünftig für bestimmte Metall(oid)e möglich, die Ergebnisse aus Laborversuchen auf die Nutzung in den Bundeswasserstraßen zu übertragen.

7.3 Einschätzung zum Grad der Betroffenheit des Systems Wasserstraße und des operativen Geschäfts der WSV im Geschäftsbereich des BMVI

Aus Sicht der Gewässerchemie kann festgestellt werden, dass bezogen auf die untersuchten Parameter (Ionenstärke, pH-Wert und Temperatur) keine Anpassung der Arbeiten der WSV im Arbeitsfeld Gewässerchemie: Klimawandel ↔ Baumaterialien notwendig erscheint. Entsprechend der für das Beispiel Elbe-km 609 für die ferne Zukunft projizierten maximalen Änderung von < 10 % für die Leitfähigkeit und < 20 % für die Temperatur in der nahen und fernen Zukunft (Hein et al. 2014) ist mit keiner signifikanten Änderung der Schadstofffreisetzung und chemischen Beständigkeit der WBM, verursacht durch den Klimawandel, zu rechnen.

7.4 Kernaussagen über mögliche Anpassungsoptionen und Handlungsempfehlungen

Zukünftig sollten, noch stärker als bisher, die Auswahl von Baumaterialien mit den Gegebenheiten am Einbauort auch in Hinblick auf die Gewässerchemie verknüpft werden. Steuerungsgrößen sind der Salzgehalt und der Einfluss von Prozessen, die im Kontakt mit Sediment ablaufen. Eine Indikatorfunktion könnte dabei dem Summenparameter Redoxpotential zukommen.

8 Diskussion und Ausblick

Wie bereits an anderer Stelle geäußert ist entsprechend den exemplarischen Projektionen aus Projekt 3.08 weder für die Wassertemperatur, noch für Leitfähigkeit von einer klimabedingten Beeinflussung der chemischen Beständigkeit der WBM auszugehen. Es ergeben sich aus den Untersuchungen weitere Fragen hinsichtlich der Aussagekraft/Diskrepanz zwischen Ergebnissen standardisierter Verfahren, die in der Zulassung von Baumaterialien gefordert sind, und den unter realen Umweltbedingungen zu findenden Prozessen. Dieser Bereich muss zukünftig noch stärker adressiert werden, um Fragen zur chemischen Beständigkeit und auch zur Freisetzung von Stoffen aus Wasserbaumaterialien detaillierter beantworten zu können. Ein eingehendes Prozessverständnis der für die Freisetzung/Beständigkeit relevanten Mechanismen kann nur über Kenntnis der Bindungsform/Speziierung der verschiedenen organischen und anorganischen Stoffe erfolgen. Dies gilt sowohl für die Materialien selbst, als auch für die „empfangenden“ Kompartimente (Schwebstoff, Sediment, Wasser) und Biota. Folglich ist neben der Detailkenntnis der biogeochemischen Gegebenheiten im Gewässer die Etablierung komplexer Labortestverfahren notwendig.

9 Danksagung

Wir danken dem BMVI und der KLIWAS-Koordination für die Unterstützung. Den Kollegen des Projektes 3.08 danken wir für die Berechnung der Projektionen.

10 Literatur

- R. KHORASANI (1995), Mineralogisch-Petrographische Untersuchungen an Eisen-silikat-Gesteinen der Norddeutschen Affinerie Hamburg, in: Untersuchungsbericht, Fachhochschule Hamburg, Hamburg, pp. 95.
- B. HEIN et al. (2014): Projektionen für den Sauerstoffhaushalt des Elbe-Ästuars - Folgen für die Sedimentbewirtschaftung und das ökologische Potenzial. Schlussbericht KLIWAS-Projekt 3.08. KLIWAS-42/2014. DOI: 10.5675/Kliwas_42/2014_3.08
- A. SCHMUKAT, et al. (2012): Leaching of metal(loid)s from a construction material: Influence of the particle size, specific surface area and ionic strength. *Journal of Hazardous Materials* 227-228. 257-264
- A. SCHMUKAT, et al. (2013): Determination of the long-term release of metal(loid)s from construction materials using DGTs. *Journal of Hazardous Materials* 260:725-32. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.06.035.
- A. SCHMUKAT, et al. (2016): Influence of environmental parameters and of their interactions on the release of metal(loid)s from a construction material in hydraulic-engineering. *Journal of Hazardous Materials* 304. 58-65.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.10.026>
- K. SIEBERTZ, et al. (2010): *Statistische Versuchsplanung*. Springer. Berlin. 326
- H. A. VAN DER SLOOT (1996a): Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification. *Waste Management* 16. 65-81
- H. A. VAN DER SLOOT (1996b): Developments in evaluating environmental impact from utilization of bulk inert wastes using laboratory leaching tests and field verification *Waste Management* 16. 65-81
- H. A. VAN DER SLOOT (2003): Horizontal standardisation of test methods for waste, secondary raw materials, construction materials, sludge, biowaste and (contaminated) soil. *Waste Management* 23. V-V

11 Abkürzungen

BET	Brunauer, Emmett and Teller Theory
S4	Standardverfahren Elution mit Reinstwasser
A_{ex}	Externe spezifische Oberfläche
A_{phy}	Physikalische Oberfläche
CUS	Kupferschlacke/Eisensilkatgestein
DGT	Diffusive Gradients in Thin films
DoE	Design of Experiment
L/A	Flüssig zu Oberflächenverhältnis (Liquid/Area)
L/S	Flüssig zu Feststoffverhältnis (Liquid/Solid)
Metall(oid)e	Metalle und Metalloide
pH_{stat}	Standardverfahren zur Elution mit kontrolliertem/fixiertem pH Wert
V/A	Volumen zu Oberflächenverhältnis
WBM	Wasserbaumaterial
WSV	Wasser- und Schifffahrtsverwaltung



Bundesanstalt für Wasserbau
Kompetenz für die Wasserstraßen

Bundesanstalt für Wasserbau (BAW)

Kußmaulstraße 17
76187 Karlsruhe

www.baw.de
info@baw.de

Bundesamt für Seeschifffahrt und Hydrographie (BSH)

Bernhard-Nocht-Straße 78
20359 Hamburg

www.bsh.de
posteingang@bsh.de



**BUNDESAMT FÜR
SEESCHIFFFAHRT
UND
HYDROGRAPHIE**



Deutscher Wetterdienst (DWD)

Frankfurter Straße 135
63067 Offenbach/Main

www.dwd.de
info@dwd.de

**Bundesanstalt für
Gewässerkunde (BfG)**

Am Mainzer Tor 1
56068 Koblenz

www.bafg.de
posteingang@bafg.de



IMPRESSUM

Herausgeber:

Bundesanstalt für Gewässerkunde
KLIWAS Koordination
Am Mainzer Tor 1
Postfach 20 02 53
56002 Koblenz
Tel.: 0261 / 1306-0
Fax: 0261 / 1306-5302
E-Mail: kliwas@bafg.de
Internet: <http://www.kliwas.de>

Redaktion: KLIWAS-Koordination
Bundesanstalt für Gewässerkunde

Autoren: Annekatriin Schmukat, Lars Düster,
Thomas A. Ternes, Peter Heininger (BfG)

Layout: Christin Hantsche und Tobias Knapp,
Bundesamt für Seeschifffahrt
und Hydrographie - Rostock

Druck: Bundesanstalt für Gewässerkunde

DOI: 10.5675/Kliwas_39/2014_3.05