

# Schwermetallextraktion aus kontaminierten Böden mittels biologisch abbaubarer Chelatbildner

**Master Thesis**

**Author(s):**

Bossart, Karin; Müller, Roland

**Publication date:**

2002

**Permanent link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004370878>

**Rights / license:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#)

# Schwermetallextraktion aus kontaminierten Böden mittels biologisch abbaubarer Chelatbildner



## Diplomarbeit

von

Karin Bossart und Roland Müller

Diplomprofessor

Prof. Dr. Rainer Schulin

Betreuung

Dr. Bernd Nowack

Schlieren, Februar 2002

## Vorwort

Die vorliegende Diplomarbeit entstand am Institut für terrestrische Ökologie (ITÖ) der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich ETHZ im Fachbereich Bodenschutz. Sie behandelt einen Teilbereich der Arbeit von Doktorandin Susan Tandy, die die Extraktion von schwermetallbelasteten Böden untersucht. Der Bericht richtet sich einerseits an das ITÖ und an das Amt für Umweltschutz des Kantons Solothurn. Er dient jedoch auch allen weiteren am Thema Chemo-Extraktion interessierten Personen und Gruppen als Forschungsgrundlage. Der Aufbau des Berichts lässt es zu, dass auch Personen mit geringen Vorkenntnissen den Betrachtungen folgen können.

Wir möchten Prof. Dr. Rainer Schulin für die Möglichkeit danken, am Institut für terrestrische Ökologie in seinem Fachbereich die Diplomarbeit schreiben zu können. Besonderer Dank geht an Dr. Bernd Nowack, welcher die Diplomarbeit kompetent leitete und betreute. Ebenfalls bedanken möchten wir uns bei Dr. Diederik Schowanek der Firma *Procter & Gamble* für die kostenlose Zustellung der Chemikalie [S,S]-EDDS und bei Hans Jürgen Aurich von der *Jeneil Biosurfactant Company* für die Gratisprobe des Produkts JBR-325. Weiterer Dank geht an das Team der Firma *Bayer*, welches uns via E-Mail wertvolle Ergänzungen zu ihrem Produkt IDSA geliefert hat.

Zusätzlich bedanken wir uns bei Werner Attinger und Anna Grünwald für die Mithilfe bei der Probenahme und den Laborarbeiten.

Schlieren, im Februar 2002

Die Verfasser:

Karin Bossart  
bossartk@student.ethz.ch

Roland Müller  
muellerrol@student.ethz.ch

---

# Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

Summary

Abkürzungsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
1.1	Ausgangslage .....	1
1.2	Sanierungsmethoden .....	2
1.3	Das Untersuchungsgebiet.....	4
1.4	Bedeutung der Schwermetalle Kupfer und Zink.....	5
1.5	Chelatbildner und Tenside .....	6
1.6	Zielformulierung .....	8
1.7	Vorgehen .....	9
<b>2</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>11</b>
2.1	Chemikalien .....	11
2.2	Analytische Methoden.....	12
2.3	Bodencharakterisierung.....	16
2.4	Experimentelle Methoden .....	22
<b>3</b>	<b>Resultate und Diskussion.....</b>	<b>27</b>
3.1	Kinetik Kirschgarten .....	27
3.2	pH-Variation Kirschgarten.....	32
3.3	Kinetik Mattenweg.....	39
3.4	Vergleich der Kinetikkurven.....	41
3.5	Fehlerrechnung.....	43
3.6	Speziierung.....	43
3.7	Zusammenfassung.....	48
<b>4</b>	<b>Schlussbetrachtung und Ausblick.....</b>	<b>49</b>
4.1	Schlussbetrachtung.....	49
4.2	Ausblick .....	50
<b>5</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>53</b>
<b>6</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>55</b>
A.	Im Anhang verwendete Bezeichnungen.....	55
B.	Methoden der Bodencharakterisierung .....	56
C.	Messresultate .....	58
D.	Zusätzliche Grafiken .....	68

---

## Zusammenfassung

Die Belastung von Böden mit Schwermetallen ist in den meisten Industriestaaten ein ernst zu nehmendes Umweltproblem. Ihre besondere Problematik hängt mit der Toxizität von Schwermetallen und der Dauerhaftigkeit der Belastungssituation zusammen. Ein mögliches Sanierungsverfahren für schwermetallbelastete Böden ist die Chemo-Extraktion mit Chelatbildnern. Das Ziel dieser Diplomarbeit ist es abzuschätzen, wie effizient biologisch abbaubare Chelatbildner im Vergleich zum persistenten und bereits gut untersuchten EDTA sind. Dazu werden Proben von kontaminierten Böden in Dornach (SO) verwendet. Betrachtet werden die beiden Schwermetalle Kupfer und Zink.

Für die Laborexperimente werden Suspensionen aus Feinerde und 0.01 M Natriumnitrat-Lösung verwendet. Es zeigt sich, dass die Extraktion beider Elemente bei einem kalkhaltigen Boden mehr Zeit benötigt und zu schlechteren Ergebnissen führt, als bei einem kalkarmen. Wird der pH-Wert der Suspension des kalkarmen Bodens durch Zugabe von Säure gesenkt, kann im Allgemeinen mehr Kupfer gelöst werden. Gleichzeitig nimmt aber die unerwünschte Extraktion von Calcium und Eisen stark zu. In den Experimenten werden die Chelatbildner vorerst in einer Dosierung verwendet, welche etwa der Summe der molaren Konzentrationen von Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Nickel in der Probe entspricht. Wird diese Dosierung auf das Zehnfache erhöht, werden insbesondere bei hohen pH-Werten beträchtliche Mengen an Huminstoffen aus dem Boden herausgelöst. Besonders stark ist dieser negative Effekt bei EDTA feststellbar.

Im Vergleich verschiedener biologisch abbaubarer Chelatbildner zeigt EDDS die besten Ergebnisse. Soll die Extraktion bei demjenigen pH-Wert durchgeführt werden, welcher sich in der Suspension ohne Zugabe von Säure einstellt, ist die Extraktionsleistung von EDDS für Kupfer und Zink gar besser als diejenige von EDTA. Bei pH-Werten um 4 hingegen ist die Zink-Extraktion von EDDS aufgrund eines Zink-Eisen-Austausches an den Chelat-Komplexen stark abgeschwächt.

Die Untersuchungen an einem kalkhaltigen Boden zeigen, dass die Extraktionsleistung von EDDS durch Zugabe von Tensiden verstärkt werden kann. Die langsamere Kinetik des kalkhaltigen Bodens kann dadurch allerdings nicht beschleunigt werden. Unter den verwendeten Tensiden erzielt Glucopon die beste Wirkung.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es für die Chemo-Extraktion von Schwermetallen biologisch abbaubare Alternativen zum persistenten EDTA gibt. Soll dieses Verfahren jedoch konkret zur Bodensanierung eingesetzt werden, so gilt es zuerst einige offene Fragen zu klären. Insbesondere von Interesse ist die Frage, wie effizient die Chemo-Extraktion im grossen Massstab ist und wie hoch die Kosten dafür ausfallen. Weitere Untersuchungen in diese Richtung dürften in jedem Fall sinnvoll sein.

---

## Summary

Pollution of soils by heavy metals is a serious issue in most industrialized countries. This is especially so because of the toxicity of heavy metals and the duration of contamination. A possible method for remediation is the chemo-extraction with chelating agents. The aim of this study was the comparison of the efficiency of biodegradable chelating agents with persistent EDTA. The extraction of copper and zinc from samples of contaminated soils from Dornach (SO) was studied.

For the experiments, suspensions of sieved soil (pore diameter 2 mm) and 0.01 M sodium nitrate were used. It was shown that the extraction of both elements takes longer in a soil with high calcium carbonate than a soil with low calcium. In general, if the pH of the suspension of a soil with low calcium is decreased, more copper can be dissolved, but at the same time the unwanted extraction of calcium and iron increases. At first, the dosage of chelating agents used corresponded to the sum of molar concentrations of copper, zinc, cadmium, lead and nickel in the sample. By increasing the dosage ten times, especially at high pH values lots of humic material was extracted from the soil. This negative effect was very strong for EDTA.

A comparison of different biodegradable chelating agents shows EDDS gives the best results. If the soil is extracted using chelating agents at the original pH without adjustment the extraction capacity of EDDS for copper and zinc is greater than for EDTA. On the other hand, zinc extraction with EDDS is very weak at pH values around four due to iron replacing zinc in the chelate complexes.

The investigation using low calcium soil shows that extraction using EDDS gets stronger after addition of surfactants although, the slower kinetics of the high calcium soil are not accelerated by this addition. Amongst the employed surfactants Glucocon achieved the best results.

Our results show that biodegradable alternatives exist for persistent EDTA for chemo-extraction of heavy metals. Before using this method for redevelopment of contaminated soils there are some questions that need to be answered. Of interest especially are questions concerning efficiency of chemo-extraction outside the laboratory and the cost of extraction.

More investigations in this direction are definitely worth pursuing.

---

## Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptions-Spektrometer
AltIV	Altlasten-Verordnung
BUWAL	Bundesamt für Umwelt, Wald und Landschaft
EDDS	[S,S]-Ethylendiaminedisuccinic acid
EDTA	Ethylendiaminetetraacetic
IDSA	Iminodisuccinic acid
JBR-325	Jeneil Biosurfactant-Rhamnolipids, 25 % solution
LED3A	N-linoleoylethylenediaminetriacetic acid
MGDA	Methylglycinediacetic acid
RFS	Röntgenfluoreszenz-Spektrometer
USG	Umweltschutzgesetz
VBBö	Verordnung über die Belastungen des Bodens

### Elemente

Al	Aluminium	Fe	Eisen
Ca	Calcium	Ni	Nickel
Cd	Cadmium	Pb	Blei
Cu	Kupfer	Zn	Zink

---

# 1 Einleitung

## 1.1 Ausgangslage

Jeder Boden enthält natürlicherweise einen gewissen Gehalt an Schwermetallen. Einige dieser Elemente sind für den pflanzlichen und tierischen Organismus in kleinen Mengen essentiell. Diese sogenannten Spurenelemente führen bei einer zu geringen Verfügbarkeit im Boden zu Mangelerscheinungen. Andererseits können sie in zu hohen Konzentrationen Wachstumsstörungen und Toxizitätssymptome hervorrufen. Wegen der globalen Verfrachtung von Industrie- und Verkehrsemissionen gelangen heute mit den Niederschlägen oder mit dem atmosphärischen Staub nahezu überall zusätzliche Schwermetallfrachten auf den Boden. Auf landwirtschaftlich genutzten Flächen kommen durch den Einsatz von Dünger, Klärschlamm, Hofdünger und Bioziden weitere Mengen dazu. Da diese Emissionen in der Mehrzahl Punkquellen entstammen (Industriekomplexen, Kehrlichtverbrennungsanlagen, Verkehrsknotenpunkten), finden sich in deren Nähe im Boden zuweilen Anreicherungen, welche den natürlichen Zustand um ein Vielfaches übersteigen. Schwermetalle werden im Gegensatz zu organischen Verunreinigungen weder chemisch noch mikrobiell abgebaut. Sie können im Laufe der Zeit gelöst und mit dem Sickerwasser in die Tiefe verlagert werden. Die Geschwindigkeit dieser Verlagerung hängt von den klimatischen Verhältnissen, den physikalischen und chemischen Eigenschaften des Bodens, dem Bewuchs mit Pflanzen und der Aktivität der Bodenlebewesen ab. Wegen ihrer starken Wechselwirkung mit der Bodenmatrix weisen Schwermetalle lange Verweilzeiten auf. Treten die Bodenbelastungen diffus und grossflächig auf, so sind bis anhin keine adäquaten Sanierungstechniken verfügbar. (Federer, 1993; Hämmann, 1999a; Kayser, 2000)

Die gesetzliche Grundlage für den Schutz des Bodens bildet in der Schweiz das *Umweltschutzgesetz* (USG, 1995). In erster Linie zielen Bodenschutzmassnahmen auf die vorsorgliche Vermeidung von Schadstoffeinträgen ab. Gefährden bereits bestehende Bodenbelastungen Menschen, Tiere oder Pflanzen, so sind die Kantone dazu verpflichtet, die Nutzung des Bodens im erforderlichen Mass einzuschränken (USG Art. 34, Abs. 2). Gestützt auf das USG wurde 1998 die *Verordnung über Belastungen des Bodens* (VBBo) erlassen. Darin enthalten sind Richt-, Prüf- und Sanierungswerte für die Beurteilung von chemischen Bodenbelastungen. Gekoppelt an diese Werte sind allfällige Massnahmen, welche die Kantone in einem konkreten Fall zu ergreifen haben. Ebenfalls 1998 wurde die *Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten* (Altlasten-Verordnung, AltIV) erlassen. Sie soll sicherstellen, dass belastete Standorte saniert werden, wenn sie zu schädlichen oder lästigen Einwirkungen führen oder wenn die konkrete Gefahr besteht, dass solche Einwirkungen entstehen.



## 1.2 Sanierungsmethoden

### Überblick

Primäres Ziel einer Altlastensanierung ist die Verminderung des Risikopotenzials der Verschmutzung auf ein tolerierbares Mass. Für Bodenbehandlungen, die zudem auf die Erhaltung oder Wiederherstellung der ökologischen Funktionsfähigkeit (d.h. der Bodenfruchtbarkeit) abzielen, wurde der Begriff *sanfte Bodensanierung* geprägt.

Die verschiedenen Verfahren lassen sich in drei Gruppen unterteilen:

- **Umlagerung**  
Das gesamte kontaminierte Material wird ausgehoben und auf einen gesicherten Standort (Deponie) gebracht.
- **Sicherung**  
Die weitere Schadstoffausbreitung wird unterbunden.
- **Dekontamination**  
Die Schadstoffe werden z.B. durch eine chemische Reaktion entfernt oder abgebaut.

Eine andere Unterscheidung, die bei der Wahl eines Sanierungsverfahrens von Bedeutung ist, betrifft den Behandlungsort:

- **In-situ**  
Die Sanierung wird vor Ort und ohne Entnahme des Materials durchgeführt.
- **Ex-situ**  
Der kontaminierte Boden wird zur Behandlung ausgehoben.  
Eine ex situ-Behandlung kann nicht nur vor Ort (*on site*), sondern auch in einer ortsfesten Bodenreinigungsanlage (*off site*) stattfinden.

Im Falle von Schwermetallbelastungen bieten sich insbesondere die folgenden Möglichkeiten an:

- **Bodenaustausch**  
Der entfernte und anschliessend deponierte Boden wird durch unbelastetes Bodenmaterial eines anderen Standorts ersetzt.
- **Immobilisierung**  
Durch die Zugabe eines Stoffes (z.B. Al-Montmorillonit) wird der Schadstoff in das Kristallgitter oder in die Feststoffmatrix eingebaut. Auf diese Weise soll der Schadstoff im Boden immobilisiert werden, so dass sein Transport eingeschränkt und seine Bioverfügbarkeit reduziert ist.
- **Phytoextraktion**  
Die Schwermetalle werden dem Boden durch das Anpflanzen von metallakkumulierenden Pflanzen entzogen. Die entstandene Biomasse muss anschliessend entsorgt werden.

- **Bodenwäsche**

Durch den Waschvorgang wird die am stärksten belastete Bodenfraktion abgetrennt. Dadurch wird die Restbelastung des verbleibenden Bodens reduziert.

- **Chemo-Extraktion**

Nach Aushub und Vorbehandlung wird der kontaminierte Boden unter Einsatz von organischen Extraktionsmitteln gereinigt. Im Falle von Schwermetallbelastungen werden sogenannte Komplexbildner verwendet. Diese haben die Eigenschaft mit Metallionen Komplexe zu bilden. So gehen die eigentlich schlecht löslichen Metalle in Form von Komplexen in Lösung und können auf diese Weise aus dem Boden extrahiert werden.

In der nachfolgenden Tabelle sind einige Vor- und Nachteile dieser Verfahren zusammengetragen.

**Tabelle 1-1:** Mögliche Sanierungsmethoden für schwermetallbelastete Böden (Schulin, 2000).

**Table 1-1:** Possibilities of redevelopment for soils contaminated with heavy metals (Schulin, 2000).

Verfahren	Ziel	Vorteile	Nachteile
<b>Bodenaustausch</b>	Verlagerung des Problems bessere Kontrollierbarkeit	Erfolgsgarantie	Gefahr von Emissionen bei Aushub und Transport beschränkte Verfügbarkeit von sauberem Boden
<b>Immobilisierung</b>	Mobilität der Schadstoffe unterbinden	sanfter Eingriff reduzierte Bioverfügbarkeit in situ-Behandlung möglich	keine Beseitigung der Kontamination unsicheres Langzeitverhalten
<b>Phytoextraktion</b>	sanfte Entfernung der Schadstoffe	einfaches, bodenschonendes Verfahren in situ-Behandlung	lange Sanierungsdauer
<b>Bodenwäsche</b>	Abtrennen belasteter Bodenfraktionen	breites Anwendungsspektrum	Zerstörung der Bodenstruktur meistens vollständiger Verlust der Tonfraktion
<b>Chemo-Extraktion</b>	Entfernung der Schadstoffe	besonders für Schwermetalle geeignet	Zerstörung der Bodenstruktur Reste des Extraktionsmittels im Boden

## Die Chemo-Extraktion

In der vorliegenden Arbeit wird die Wirkung von Chelatbildnern in der Chemo-Extraktion untersucht. Diese gilt als *hartes* Sanierungsverfahren, da durch ihre Anwendung die physikalischen, chemischen und biologischen Faktoren der Fruchtbarkeit eines mit Schwermetallen belasteten Kulturbodens stark beeinträchtigt werden. Die chemische Extraktion findet ihre Einsatzmöglichkeit zum Beispiel dort, wo Boden im Rahmen eines Bauprojekts ausgehoben wird. Damit der kontaminierte Boden an einem anderen Ort abgelagert werden kann, muss er zuerst gereinigt werden.

Das Extraktionsverfahren gliedert sich in folgende Schritte:

- Kontakt des Bodens mit dem Extraktionsmittel
- Abtrennung der Flüssigphase vom Feststoff
- Abtrennung der Schadstoffe aus der Flüssigphase, gekoppelt mit Rückgewinnung von Extraktionsmitteln und/oder sonstigen Zusatzstoffen (z.B. Waschwasser)
- Entfernung der Extraktionsmittelreste aus dem Feststoff, im allgemeinen durch Trocknen oder Strippen

(Franzius et al., 1998)

### 1.3 Das Untersuchungsgebiet

Während gut sieben Jahrzehnten hat die Abluft aus der Buntmetallproduktion der Metallwerke Dornach – heute Swissmetal UMS Schweizerische Metallwerke AG, Werk Dornach – Spuren an Buntmetallen enthalten. Die Emissionen von Zink, Kupfer, Cadmium und Blei führten im Laufe der Zeit zu einer Akkumulation der Schwermetalle im Oberboden des Gebiets. Dank dem Einbau eines Abscheide- und Filtersystems 1972 und weiteren Massnahmen zur Verminderung der Emissionsbelastung können heute die Vorschriften der Luftreinhalteverordnung ohne Probleme eingehalten werden (Geiger und Schulin, 1995).

In weiten Teilen der Gemeinde erreichen jedoch die Bodenkonzentrationen der Schwermetalle Zink, Kupfer und Cadmium immer noch Werte, bei denen nach der Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo, 1998) Sanierungsmassnahmen zumindest zu prüfen sind (Hesske et al., 1998).

Das Belastungsgebiet in Dornach weist eine der höchsten bekannten grossflächigen Schwermetallbelastungen der Schweiz auf. Es ist Gegenstand verschiedener Untersuchungen zur Sanierung von Schwermetallbelastungen. Bis anhin wurden Möglichkeiten der Phytoextraktion geprüft. Kayser (2000) untersuchte die Tauglichkeit verschiedener Sanierungspflanzen für die Dekontamination von belastetem Boden. Im Fall Dornach zeigte sich, dass beim heutigen Entwicklungsstand eine Sanierungsdauer von mehr als hundert Jahren benötigt würde. Die Phytoextraktion stellt somit keine praktikable Alternative zu *harten* Massnahmen wie Bodenabtrag und chemische Extraktion dar.

## 1.4 Bedeutung der Schwermetalle Kupfer und Zink

Jeder Boden enthält – entsprechend seinem Ausgangsgestein und seinen chemisch-physikalischen Eigenschaften – einen bestimmten natürlichen Grundgehalt an Schwermetallen. Nach Alloway (1999) liegt dieser für Kupfer in einem Bereich von 2-100 mg/kg und für Zink von 10-300 mg/kg.

### **Kupfer**

Kupfer ist eines der wichtigsten essentiellen Elemente für Pflanzen und Tiere. Es wird in Böden spezifisch adsorbiert und ist damit eines der am wenigsten mobilen Spurenelemente. Für den Menschen besteht auch bei hohen Dosen keine Gefahr, da überschüssiges Kupfer vom Körper ausgeschieden wird. Der Gesamtgehalt an Kupfer im Körper eines Erwachsenen liegt nach Alloway (1999) bei 100-150 mg, normale Nahrung liefert 1-5 mg Kupfer täglich. Für Wiederkäuer - insbesondere Schafe – können schon relativ tiefe Gehalte giftig wirken. Hohe Kupfergehalte in Böden beeinträchtigen die Bodenfruchtbarkeit und dadurch das Pflanzenwachstum.

(Hämmann, 1999b)

### **Zink**

Zink stellt für alle Lebewesen ein notwendiges Spurenelement dar. Es gehört zu den mobilsten Schwermetallen im Boden. Lebensmittel stellen die weitaus grösste Quelle der Zinkzufuhr dar. Die empfohlene Tagesdosis für den erwachsenen Menschen liegt bei etwa 15 µg Zink (Alloway, 1999). Überschüssiges Zink wird vom Menschen ausgeschieden. Bei Wiederkäuern kann es aber zu Vergiftungen führen. Da Zink zur Wachstumsförderung dem Futter von Nutztieren zugegeben wird, sind solche Vergiftungen meistens eher auf unsachgemässe Fütterung zurückzuführen. Hohe Zinkgehalte in Böden beeinträchtigen die Bodenfruchtbarkeit und damit das Pflanzenwachstum.

(Hämmann, 1999b)

## 1.5 Chelatbildner und Tenside

### Chelatbildner

In einer Komplexverbindung sind Liganden an ein Zentralatom angelagert. Liganden (auch Komplexbildner genannt) können Moleküle oder Ionen sein. Sie verfügen über wenigstens ein Elektronenpaar, das dem Zentralatom unter Bildung einer kovalenten bis ionischen Bindung zur Verfügung gestellt werden kann. Können Liganden mehr als eine Koordinationsstelle am Zentralatom einnehmen, d.h. mehrere Bindungen eingehen, werden sie als Chelatbildner bezeichnet. Chelat-Komplexe sind allgemein stabiler als Komplexe mit Liganden, welche mit dem Zentralatom nur eine Bindung eingehen. Auf diese Weise können auch Elemente wie beispielsweise Calcium komplexiert werden, die sonst nur eine geringe Neigung zur Komplexbildung besitzen. (Mortimer, 1996)

Viele schwerlösliche Verbindungen und Elemente können durch Bildung von Komplexen in Lösung gebracht werden. Diese Tatsache wird bei der hier untersuchten Extraktion von Schwermetallen ausgenutzt. Ziel ist es, die Elemente Kupfer und Zink durch Zugabe von Chelatbildnern in Lösung zu bringen und auf diese Weise aus dem Boden zu entfernen. Dabei ist es sinnvoll, biologisch leicht abbaubare Chelatbildner einzusetzen. So kann verhindert werden, dass die nach der Extraktion im Boden verbleibenden Restmengen an Chelatbildner dazu führen, dass Schwermetalle unerwünscht ins Grundwasser ausgewaschen werden.

Ein häufig verwendeter und damit auch gut bekannter Chelatbildner ist EDTA. Im Gegensatz zu den übrigen in dieser Arbeit benutzten Chelatbildnern ist EDTA in der Umwelt persistent. Es soll hier als Referenz für den Vergleich der verschiedenen Substanzen dienen.

Die in der folgenden Tabelle aufgeführten Chelatbildner werden auf ihre Eignung für ein solches Extraktionsverfahren geprüft.

**Tabelle 1-2:** Verwendete Chelatbildner.  
**Table 1-2:** Chelating agents used in this study.

<p><b>EDTA</b>  <i>Ethylendiaminetetraacetic</i></p>	
<p><b>EDDS</b>  <i>[S,S]-Ethylendiaminedisuccinic acid</i></p>	
<p><b>MGDA</b>  <i>Methylglycinediacetic acid</i></p>	
<p><b>IDSa</b>  <i>Iminodisuccinic acid</i></p>	
<p><b>JBR-325</b>            JBR-325 ist ein Rhamnolipid Biotensid. Es setzt sich zusammen aus den beiden Substanzen</p>	
<p><i>1-(Carboxymethyl)octyl 3-[(6-deoxy-.alpha.-L-mannopyranosyl)oxy]decanoate</i></p>	
<p><i>Decanoic acid, 3-[[6-deoxy-2-O-(6-deoxy-.alpha.-L-mannopyranosyl)-.alpha.-L-mannopyranosyl]oxy]-, 1-(carboxymethyl)octyl ester</i></p>	
<p><b>LED3A</b>  <i>N-linoleylethylenediaminetriacetic acid</i></p>	
<p>Mit CO-nC<sub>17</sub>H<sub>35</sub> wird eine C<sub>18</sub>-Acyl-Gruppe bezeichnet.</p>	

## Tenside

Tenside sind Moleküle, welche ein hydrophiles und ein hydrophobes Ende besitzen. Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie üblicherweise als Reinigungsmittel verwendet. Ihr Einsatz bei der Sanierung von Altlasten zielt darauf ab, die Mobilität der Schadstoffe zu erhöhen. Bereits zu Beginn der 90er Jahre wurden sie in Zusammenhang mit Bodenwaschanlagen versuchsweise eingesetzt, jedoch meist mit geringem Erfolg. Zwischenzeitlich sind durch wissenschaftliche Untersuchungen Grundlagen erarbeitet worden, die dem Einsatz von Tensiden bei der Sanierung Erfolgsaussichten einräumen (AlfaWeb, LfU Baden-Württemberg). Neuere Untersuchungen zeigen, dass Tenside beschleunigend auf die Extraktion von Schwermetallen aus belasteten Böden wirken können (Mulligan et al., 2000).

Im Rahmen dieser Arbeit werden die folgenden zwei Tenside eingesetzt:

**Tabelle 1-3:** Verwendete Tenside.

**Table 1-3:** *Surfactants used in this study.*

<p><b>Glucopon 650 EC</b> Wässrige Lösung von Alkyl-polyglycosides basierend auf natürlichen Fettalkoholen (C<sub>8</sub> - C<sub>14</sub>), nicht ionisch Im Folgenden wird vereinfachend nur die Bezeichnung <i>Glucopon</i> verwendet.</p>
<p><b>Hamosyl L-95</b> N-Lauroylsarcosine, anionisch Chemische Struktur: CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CON(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Na Im Folgenden wird vereinfachend nur die Bezeichnung <i>Hamosyl</i> verwendet.</p>

## 1.6 Zielformulierung

Für Dornach und andere schwermetallbelastete Gebiete stellt sich die Frage nach einer möglichst günstigen, umweltschonenden und schnellen Sanierungsmethode. In der vorliegenden Arbeit wird die Sanierung durch chemische Schwermetallextraktion mit biologisch abbaubaren Chelatbildnern untersucht.

Als Beispiel dient schwermetallbelasteter Boden aus Dornach. Anhand von zwei Proben (mit und ohne Kalk) soll exemplarisch abgeschätzt werden, wie effizient biologisch abbaubare Chelatbildner im Vergleich zum persistenten EDTA sind. Dabei wird die Extraktion der beiden Schwermetalle Kupfer und Zink betrachtet. Ausserdem wird das unerwünschte Lösen von Calcium und Eisen berücksichtigt.

Verwendet werden die biologisch abbaubaren Chelatbildner EDDS, MGDA und IDSA. Bei einzelnen Experimenten kommen JBR-325 und LED3A zum Einsatz. Zudem soll überprüft werden, ob sich die Extraktion durch Zugabe von Tensiden (Glucopon und Hamosyl) beschleunigen lässt.

## 1.7 Vorgehen

Das Vorgehen gliedert sich in drei Teilschritte. In einem ersten Schritt werden drei Bodenproben von verschiedenen Standorten in Dornach allgemein charakterisiert. Dazu gehört das Bestimmen von Schwermetallgehalt, pH-Wert, Kalkgehalt, organischem Gehalt und Korngössenverteilung. Aufgrund der Resultate werden je ein Boden mit grossem und ein Boden mit geringem Kalkgehalt für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

In einem zweiten Schritt wird die Kinetik der Extraktion erörtert. Dazu werden die Bodenproben mit Chelatbildnern versehen. Die Schwermetalleextraktion wird einerseits beim unbeeinflussten pH (ca. 7) und andererseits bei einem tieferen pH (ca. 4) über die Zeit gemessen. Für den kalkhaltigen Boden wird der pH-Wert wegen der starken Pufferung nicht verändert. Dafür wird zusätzlich geprüft, ob die Kinetik durch Zugabe von Tensiden beschleunigt werden kann.

Für den Boden mit geringem Kalkgehalt werden in einem dritten Schritt diejenigen Bedingungen (pH, Menge Chelatbildner) gesucht, unter denen die effizienteste Schwermetalleextraktion auftritt. Als Interpretationshilfe wird ausserdem eine Spezierechnung durchgeführt.





## 2 Material und Methoden

### 2.1 Chemikalien

#### Chelatbildner

- EDTA liegt als Natriumsalz ( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ) mit dem Molgewicht 372.24 g/mol vor. Es wurde von der Firma *Merck* geliefert. EDTA wird biologisch nur sehr langsam abgebaut. Der pH der 0.1 M Lösung beträgt 4.5.
- EDDS liegt als Natriumsalz ( $\text{Na}_3\text{-[S,S]-EDDS}$ ) vor. Das Molgewicht beträgt 372.24 g/mol. [S,S]-EDDS wurde von der Firma *Procter & Gamble* zur Verfügung gestellt. EDDS ist biologisch leicht abbaubar. Die 0.1 M Lösung hat pH 9.4.
- MGDA liegt als 40-prozentige Lösung ( $\text{Na}_3\text{-MGDA}$ ) mit der Molmasse 271 g/mol vor. Zur Verfügung gestellt wurde es von der Firma *BASF* unter dem Handelsnamen Trilon M. Verschiedene Bioabbautests ergaben, dass MGDA nach OECD-Kriterien ein leicht abbaubarer Komplexbildner ist. Innert 28 Tagen werden über 90 % DOC und über 60 % BSB/ThSB abgebaut (Pott-hoff-Karl et al.,1996). Der pH der 0.1 M Lösung beträgt 12.5.
- IDSA liegt als Natriumsalz ( $\text{Na}_4\text{-IDSA}$ ) vor. Das Molgewicht beträgt 337.1 g/mol. IDSA stellte die Firma *Bayer* zur Verfügung. Es wird unter dem Handelsnamen Baypure CX 100 vertrieben. Das Sicherheitsdatenblatt von Bayer weist das Produkt als biologisch leicht abbaubar aus. In Wasser hat Baypure CX 100 nach OECD 301E einen Abbaugrad von 79 %. Die 0.1 M Lösung hat pH 11.5.
- JBR-325 liegt als dunkelbraune 25-prozentige Lösung vor. Das von der *Jeneil Biosurfactant Company* zur Verfügung gestellte Rhamnolipid hat ein Molgewicht von 577 g/mol. Die biologische Abbaubarkeit von JBR-325 liegt nach OECD 301D bei über 60 % in 28 Tagen und gilt somit als leicht abbaubarer Komplexbildner (Jeneil biosurfactant company, product data).
- LED3A liegt in der Säureform als hellgelbes, unlösliches Pulver mit Molgewicht 500.66 g/mol vor. Durch Zugabe von Natriumhydroxid-Plätzchen kann LED3A in Wasser gelöst werden. Der Komplexbildner ist biologisch gut abbaubar. Laut den Produktinformationen von *Hampshire Chemical*, die die Substanz zur Verfügung stellte, wird LED3A nach OECD 301D innert 30 Tagen zu 70.5 % abgebaut.

## Tenside

Glucopon liegt als 50-prozentige gelbliche, viskose Lösung vor. Diese Substanz wurde von der Firma *Henkel* zur Verfügung gestellt. Laut den Produktinformationen liegt die C-Abnahme nach OECD 301E bei 72 bis über 80 %.

Hamposyl liegt als Natriumsalz vor (Na-Hamposyl L-95). Das Molgewicht ist 293.36 g/mol. Der Konzern *Dow* stellte dieses Tensid für die Untersuchungen zur Verfügung.

## 2.2 Analytische Methoden

### Methoden zur Bodencharakterisierung

Die Laborarbeiten zur Charakterisierung des Bodens werden gemäss den Bestimmungen der VBBo (1998) durchgeführt, soweit das Vorgehen dort festgelegt ist. Der Boden wird bei 40°C im Ofen getrocknet und anschliessend auf 2 mm Korngrösse gesiebt. Für die weitere Analytik und die späteren Extraktionsversuche wird nur die Feinerde verwendet. Die folgende Tabelle fasst die erhobenen Parameter und die angewandten Messmethoden zusammen. Detailliertere Angaben befinden sich in Anhang B.

**Tabelle 2-1:** Durchgeführte Analysen zur Bodencharakterisierung.

**Table 2-1:** Analysis for soil characteristics.

Gemessener Parameter	Messmethode	Hilfsmittel	Aussage der Messergebnisse
<b>Totale Schwermetallgehalte</b>	RFS (Röntgenfluoreszenz-Spektrometer)	Wachs	Ausmass der Gesamtbelastung
	AAS (Atomabsorptions-Spektrometer)	Salpetersäure (HNO <sub>3</sub> )	
<b>Gelöste Schwermetallgehalte</b>	AAS	Natriumnitrat (NaNO <sub>3</sub> )	Aktuelle Bioverfügbarkeit
<b>pH-Messung</b>	Glaselektrode	Calciumchlorid (CaCl <sub>2</sub> )	Bindekapazität für Schwermetalle
<b>Kalkgehalt</b>	Säure-Base-Reaktion	Salzsäure (HCl)	Pufferkapazität und Pufferzeit für den pH-Wert
<b>Organische Substanz</b>	Oxidation	Wasserstoffperoxid (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	Bindestärke für Schwermetalle Potenzial für reduzierende Bedingungen
<b>Korngrössenverteilung</b>	Pipettmethode	Calgonlösung	Bindekapazität für Schwermetalle (Tongehalt)

Zur Bestimmung der totalen Schwermetallgehalte werden hier zwei unterschiedliche Methoden verwendet: einerseits eine Röntgenfluoreszenz-Analyse, andererseits ein  $\text{HNO}_3$ -Aufschluss. Der mobile und für Pflanzen verfügbare Anteil der Schwermetalle wird näherungsweise durch eine Extraktion mit  $\text{NaNO}_3$  erfasst. Dieser wird im Folgenden als gelöster Schwermetallgehalt bezeichnet.

Messungen sind prinzipiell immer mit Unsicherheiten behaftet. Die nachfolgende Auflistung soll einen qualitativen Überblick über die wichtigsten Unsicherheiten verschaffen, welche im Zusammenhang mit den durchgeführten Messungen zur Bodencharakterisierung auftreten können.

#### **Röntgenfluoreszenz-Analyse**

- Ungenauigkeit beim Abwägen
- Messungenauigkeit des RFS

#### **$\text{HNO}_3$ - und $\text{NaNO}_3$ -Aufschluss**

- Ungenauigkeit beim Abwägen
- Ungenauigkeit beim Verdünnen des Aufschlusses für die AAS-Analytik
- Messungenauigkeit des AAS
- Totalgehalt: Welcher Anteil des effektiven Totalgehalts wurde mit dem  $\text{HNO}_3$ -Aufschluss wirklich erfasst?
- Gelöster Gehalt: Inwiefern entspricht der durch das  $\text{NaNO}_3$  extrahierte Schwermetallgehalt dem für Pflanzen verfügbaren Anteil?

#### **pH-Messung**

- Ungenauigkeit des Messgeräts
- zu kurze Wartezeit, so dass sich kein konstanter pH-Wert einstellen kann

#### **Kalkgehalt**

- Ungenauigkeit beim Abwägen
- Dichtigkeit der Apparatur
- zu kurze Wartezeit, so dass die Säure-Base-Reaktion nicht vollständig ablaufen kann
- Ableseungenauigkeit (aufgrund der sehr groben Skala)

#### **Organische Substanz**

- Ungenauigkeit beim Abwägen
- Wird genügend  $\text{H}_2\text{O}_2$  zugegeben, so dass alle organische Substanz oxidiert?

#### **Korngrößenverteilung**

- Ungenauigkeit beim Abwägen
- Ungenauigkeit bei der Zeitmessung
- Ungenauigkeit beim Pipettieren

## Methoden zur Chemo-Extraktion

### pH-Messung

Für die Messung des pH-Werts wird der pH-Meter 691 der Metrohm AG in Herisau verwendet. Sowohl die Kalibrier- wie auch die Messtemperatur werden auf 22 °C festgelegt. Die pH-Kalibrierung erfolgt halbtäglich jeweils mit den Merck/Riedel-deHaën-Puffern pH 4 (Natriumcitrat/-chlorid) und pH 7 (Kalium/Natrium-dihydrogenphosphat). Zur Messung wird die Glaselektrode direkt in die geschüttelte Bodensuspension eingetaucht.

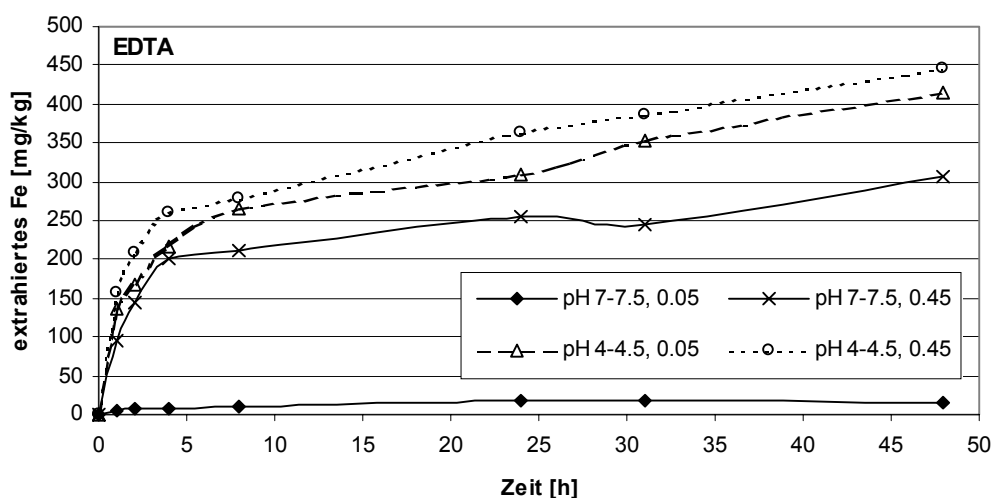
Die Genauigkeit der Pufferlösungen schwankt um  $\pm 0.01$ . Die Auflösung des Geräts beträgt  $\Delta\text{pH} = 0.01$ . Weitere Messunsicherheiten können vor allem bei hohen pH-Werten durch zu frühes Ablesen – bevor sich ein konstanter Wert eingestellt hat – hervorgerufen werden.

### Schüttler

Die verwendete Anlage schüttelt die Proben durch horizontale Kreisbewegungen (ca. 200 U/min). Bei der Zugabe der Tenside wird eine starke Schaumbildung beobachtet, welche eine optimale Durchmischung hemmen könnte.

### Filtration

Um den Schwermetallgehalt in der Bodenlösung zu messen, wird die Probe nach der Zentrifugation filtriert. Dazu werden Filter mit einer Porengröße von 0.45  $\mu\text{m}$  verwendet. Zur Bestimmung des Eisengehalts in der Lösung zeigt es sich, dass es nötig ist, eine zweite Filtration mit einem feineren Filter (0.05  $\mu\text{m}$ ) durchzuführen. Dadurch können eisenhaltige Kolloide aus der Lösung abgetrennt werden. Danach lässt sich Eisen im Eluat ohne Chelatbildner nicht eindeutig nachweisen. Die Wirkung der zusätzlichen Filtration wird in der folgenden Abbildung anhand von EDTA aufgezeigt. Es ist bei beiden pH-Werten der Kinetik eine Senkung auszumachen, wobei die Auswirkungen bei pH 7-7.5 viel extremer sind als bei pH 4-4.5.



**Abbildung 2-1:** Vergleich der Eisenmessung mit Filtern der Porengröße 0.45  $\mu\text{m}$  und 0.05  $\mu\text{m}$ .

**Figure 2-1:** Comparison of measurement of iron with different filters (diameter of pores 0.45 and 0.05  $\mu\text{m}$ ).

### Atomabsorptions-Spektrometer (AAS)

Die Atomabsorptions-Spektroskopie beruht auf dem Kirchhoffschen Strahlungsgesetz. Nach diesem absorbieren freie Atome eines Elementes, die sich im Grundzustand befinden, Lichtenergie jener Frequenz, die sie im angeregten Zustand emittieren. Dabei ist die Frequenz der Resonanzabsorption spezifisch für das Element, während die gemessene Lichtabsorption (Extinktion) der vorhandenen Menge der freien Atome dieses Elements proportional ist. Für die Elementkonzentration  $c$  gilt:

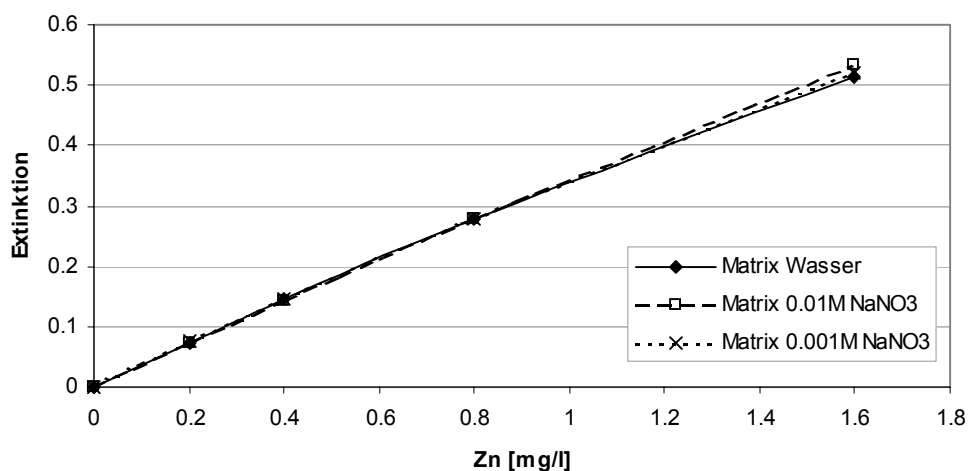
$$c = E_A / (\epsilon_A * l)$$

$E_A$  = atomare Extinktion;  $\epsilon_A$  = atomarer Extinktionskoeffizient;  $l$  = Länge der absorbierenden Schicht

Die Konzentrationsabhängigkeit des Absorptionssignals erhält man durch Eichung. Dazu müssen Standardlösungen für das zu messende Element hergestellt werden. Die freien Atome im Grundzustand werden erhalten, wenn man die Probelösung mit speziellen Zerstäubern in konstant brennende Flammen bestimmter Schichtlänge als Aerosole einbringt. Für die Flamme werden die Brenngase Azetylen und Luft verwendet. Als Strahlungsquellen dienen Hohlkathodenlampen, die das zu bestimmende Element als Kathodenmaterial enthalten. (Kienitz et al., 1980)

Die Fehlerquellen und Störfaktoren der Bestimmung mit dem AAS liegen vielfach im präanalytischen Bereich. Dazu gehört die Probenahme, die Verdünnung der Proben mit destilliertem Wasser, wie auch die Herstellung der Standardlösung und ihrer Matrix.

Um den Einfluss der Matrix der Standardlösung auf die Eichung abzuschätzen, wird ein kleiner Vergleich durchgeführt. Dabei wird eine Bodenprobe, die mit 0.01 M Natriumnitrat angesetzt wird, mit verschiedenen Standardlösungen für Zink geeicht. Das Resultat in Abbildung 2-2 zeigt, dass sich alle Kurven entsprechen. Die Matrix hat somit keinen entscheidenden Einfluss auf die Messwerte. In den folgenden Messungen werden Standards mit Wasser verwendet.



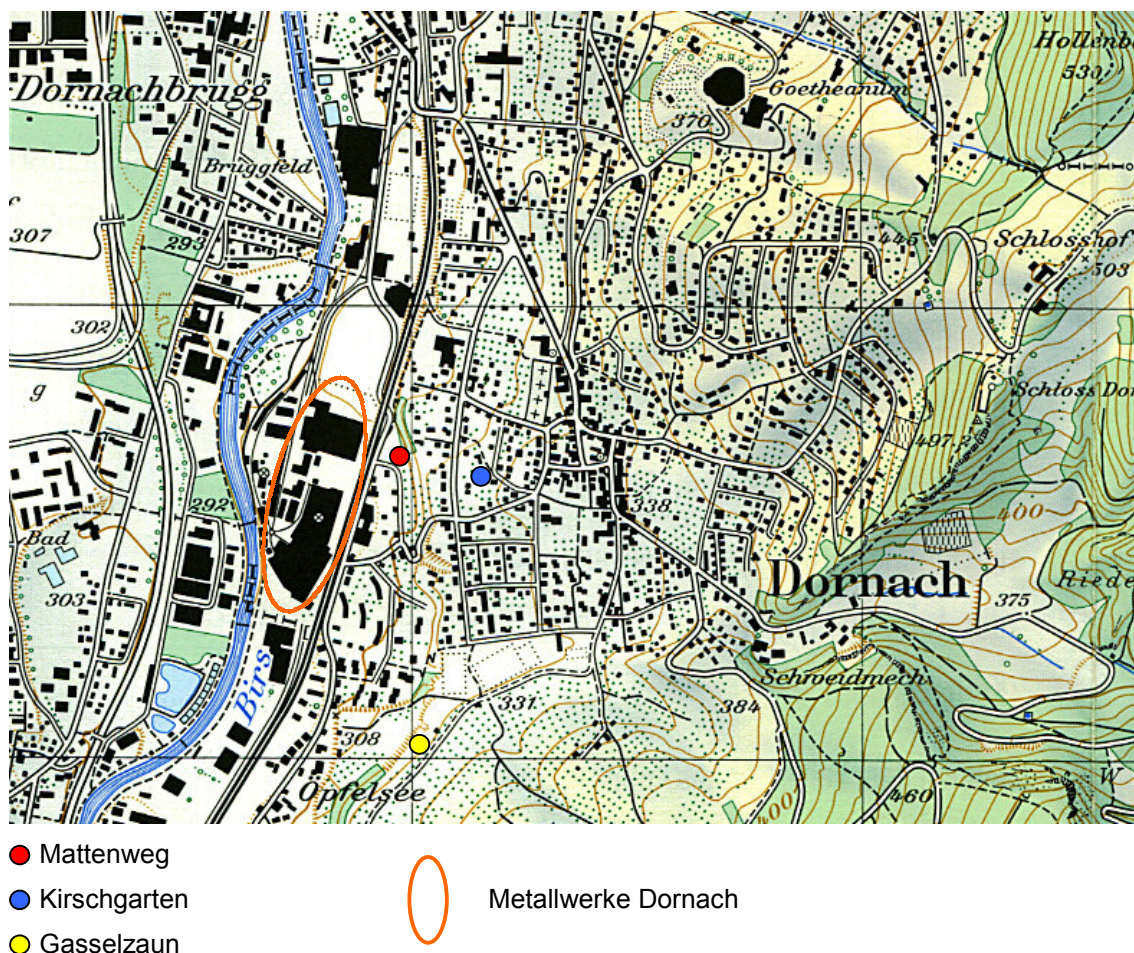
**Abbildung 2-2:** Einfluss verschiedener Matrices im AAS-Standard auf die Zink-Messung.  
**Figure 2-2:** Influence of different matrices in the AAS-standard on measurement of zinc.

## 2.3 Bodencharakterisierung

### Standortverhältnisse

Die Region Dornach grenzt an den Tafeljura im Osten und den Rheintalgraben im Westen. Das Gebiet ist gekennzeichnet durch zahlreiche Brüche und Verschiebungen. Der Rheintalgraben ist weitgehend mit tertiären Sedimenten gefüllt. Das Siedlungsgebiet von Dornach liegt teilweise auf der Hochterrasse östlich der Birs. Auf diesem Untergrund, der mit Löss bedeckt ist, haben sich mächtige, meist skelettfreie Löss-Braunerden und Löss-Parabraunerden entwickelt. Die Dornacher Industriezone befindet sich auf der Niederterrasse im Bereich der Birs, wo kiesreiche Kalk-Rendzinen und Kalkbraunerde-Rendzinen vorherrschen. (Geologischer Atlas der Schweiz, 1984; Geiger und Schulin, 1995)

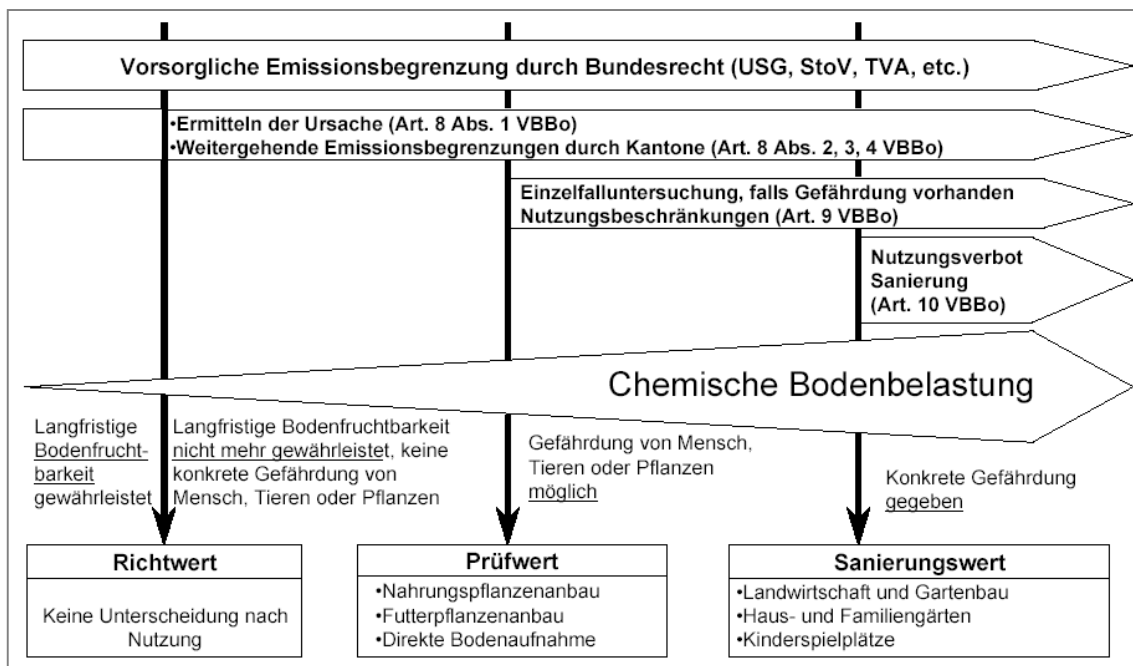
Auf dem Kartenausschnitt sind die Lage des Metallwerks in Dornach und die Probenahmeorte ersichtlich.



**Abbildung 2-3:** Übersicht über die Probenahmeorte in Dornach.  
**Figure 2-3:** Locations of the removal of soil samples.

### Schwermetallbelastung

Beschreibt man das Bodenbelastungsgebiet Dornach nach dem Bodenschutzkonzept der Schweiz (Abbildung 2-4), so kann eine Einteilung in vier Zonen vorgenommen werden. Eine unbelastete Zone, eine Belastungs-, eine Prüf- und eine Sanierungszone. Die Einteilung der Zonen richtet sich nach den Grenzwerten der VBBo (1998). Diese unterscheidet zwischen Richt-, Prüf- und Sanierungswert. Das Schutzziel der **Richtwerte** ist das Ökosystem Boden und damit die langfristige Erhaltung der Bodenfruchtbarkeit. Bei den **Prüf-** und **Sanierungswerten** steht der Schutz der Gesundheit von Mensch, Tier und Pflanze im Vordergrund.



**Abbildung 2-4:** Bodenschutzkonzept der Schweiz (Hämmann, 1999c) .  
**Figure 2-4:** Plan of soil protection in Switzerland (Hämmann, 1999c).

Die Höhe der Prüf- und Sanierungswerte hängt von der jeweiligen Nutzung ab. Bei den Prüfwerten werden die Nutzungsarten Nahrungspflanzenanbau, Futterpflanzenanbau und Nutzungen mit möglicher direkter Bodenaufnahme unterschieden. Bei den Sanierungswerten erfolgt die Unterteilung in drei Nutzungskategorien: Landwirtschaft und Gartenbau, Haus- und Familiengärten und Kinderspielplätze.

**Tabelle 2-2:** Grenzwerte nach VBBo. Angaben in mg/kg Tockensubstanz in einer Probenahmetiefe von 0-20 cm.

**Table 2-2:** Limits from VBBo in mg/kg dry substance from 0-20 cm soil depth.

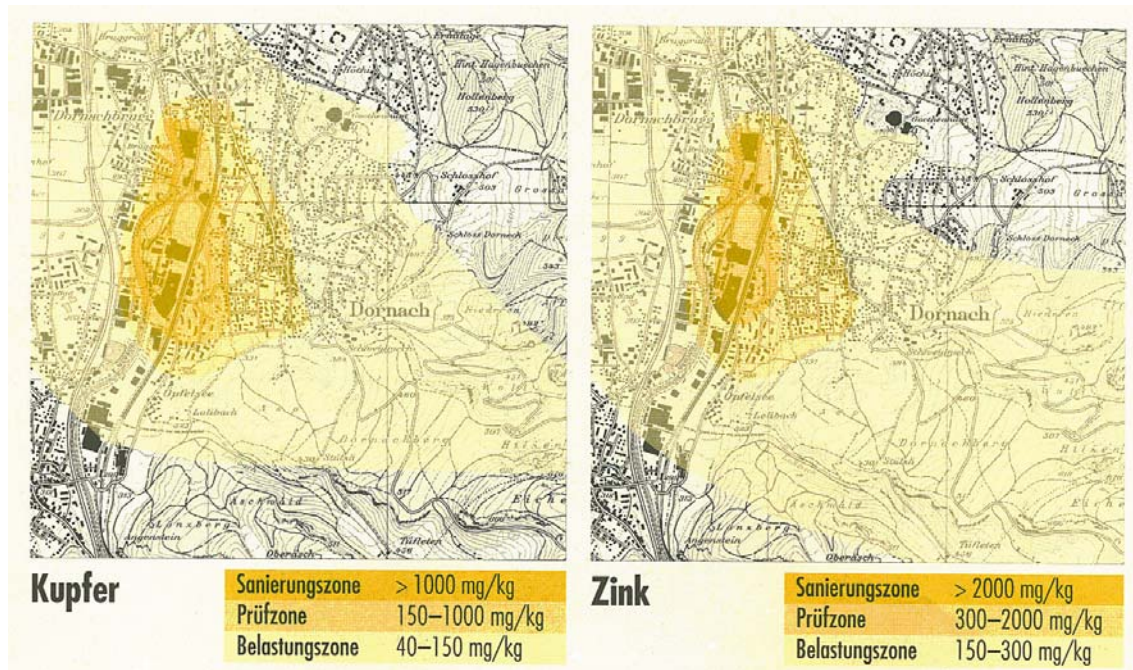
	Kupfer		Zink	
	Totalgehalt	löslicher Gehalt	Totalgehalt	löslicher Gehalt
Richtwert	40 mg/kg	0.7 mg/kg	150 mg/kg	0.5 mg/kg
Prüfwert	150 mg/kg	0.7 mg/kg	-	-
Sanierungswert	1000 mg/kg	4 mg/kg	2000 mg/kg	5 mg/kg



Für Zink existiert kein Prüfwert. Der Prüfwert für Kupfer gilt nur für die Nutzungsart Futterpflanzenanbau. Für alle anderen Nutzungsarten existieren keine Grenzwerte. Die Sanierungswerte hingegen haben - sowohl für Kupfer als auch für Zink – ihre Gültigkeit in den Nutzungskategorien Landwirtschaft und Gartenbau, wie auch Haus- und Familiengärten.

Die Unterteilung des Gebiets in vier Zonen sieht eine unbelastete Zone vor, in welcher die Schadstoffbelastung unterhalb des Richtwerts liegt. Zur sogenannten Belastungszone gehören Gebiete, in denen der Richtwert überschritten ist, jedoch noch kein Prüfwert erreicht wird. Als Prüfzone werden diejenigen Gebiete bezeichnet, in denen der Prüfwert überschritten ist. Für Gebiete in der Sanierungszone liegt die Schadstoffbelastung über dem Sanierungswert. (Hämmann, 1999b)

Die folgende vereinfachte Darstellung vom Amt für Umweltschutz des Kantons Solothurn zeigt die Schwermetallbelastung im Gebiet. Sie wurde aufgrund verschiedener Untersuchungen 1999 erstellt. Da für Zink kein Prüfwert existiert, wird hier der doppelte Richtwert angenommen.



**Abbildung 2-5:** Bodenbelastung von Kupfer und Zink in Dornach (Hämmann, 1999b).  
**Figure 2-5:** Contamination with copper and zinc in the soil of Dornach (Hämmann, 1999b).

Die Probe vom Mattenweg liegt nach dieser Darstellung in der Sanierungszone, die Probe vom Kirschgarten in der Prüfzone, diejenige vom Gasselzaun in der Belastungszone.

Federer und Sticher (1994) untersuchten die vertikale Verteilung der Schwermetalle am Mattenweg südlich der in dieser Diplomarbeit beprobten Stelle. Das Resultat zeigt eine hohe Akkumulation von Cu und Zn im Oberboden (bis 20 cm), welche mit zunehmender Tiefe rasch abnimmt. Eine solche Anreicherung von Schwermetallen in den obersten Bodenhorizonten ist charakteristisch für eine anthropogene Belastung.

**Tabelle 2-3:** Vertikale Verteilung der Schwermetallgehalte im Bodenprofil Mattenweg (Federer und Sticher, 1994).**Table 2-3:** Vertical distribution of copper and zinc in a sample of Mattenweg (Federer und Sticher, 1994).

Horizont	Tiefe	Totaler Schwermetallgehalt	
		Cu [mg/kg]	Zn [mg/kg]
LF	0 – 3 cm	15950	8240
Ah	3 – 5 cm	1270	2745
Ah	5 – 10 cm	635	1505
Ah	10 – 15 cm	350	785
(Ah)C <sub>1</sub>	15 – 20 cm	130	275
(Ah)C <sub>1</sub>	30 – 35 cm	13	45
(Ah)C <sub>1</sub>	40 – 45 cm	13	45

### Untersuchte Bodenproben

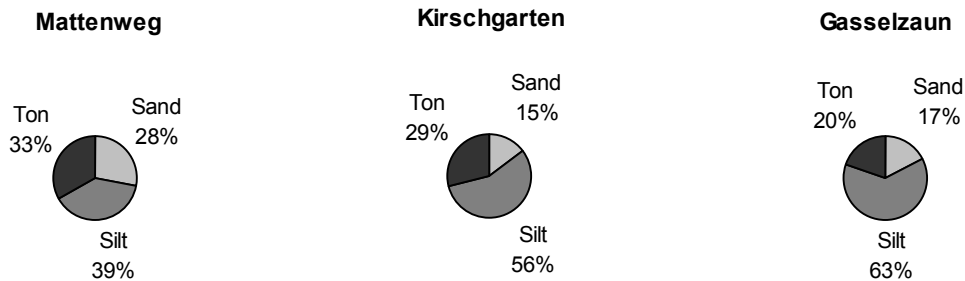
Die Charakterisierung der drei in der Arbeit verwendeten Proben ergibt die in Tabelle 2-4 und Abbildung 2-6 dargestellten Werte. Der Boden vom Gasselzaun ist mit pH 5 der sauerste der drei betrachteten Proben. Der totale Kalkgehalt (Calciumcarbonat) ist beim Mattenweg mit 14 % am grössten. Der organische Gehalt liegt bei allen Böden in der gleichen Grössenordnung. Bei den Zink- und Kupfergehalten entsprechen sich die Werte von Mattenweg und Kirschgarten. Dabei liegen die Zink-Gehalte um das Dreifache und die Kupfer-Gehalte um das Fünffache höher als beim Gasselzaun. Der Calcium-Gehalt ist beim Mattenweg weitaus höher als bei den anderen beiden Proben. Der Eisengehalt liegt bei allen Böden im fünfstelligen ppm-Bereich, wobei beim Mattenweg der höchste Wert zu beobachten ist.

**Tabelle 2-4:** Resultate der Bodencharakterisierung. Prozent-Angaben in Massenprozenten.**Table 2-4:** Results of soil characteristics. Percentage in (w/w).

	pH-Wert [-]	Kalkgehalt [%]	Org. Gehalt [%]	Zn-Gehalt		
				RFS [mg/kg]	HNO <sub>3</sub> [mg/kg]	löslich [mg/kg]
Mattenweg	7.0	13.81	5.7	653	684	0.1
Kirschgarten	6.2	0.57	7.3	654	692	1.6
Gasselzaun	5.2	0.43	2.7	196	180	3.1

	Cu-Gehalt			Ca-Gehalt	Fe-Gehalt
	RFS [mg/kg]	HNO <sub>3</sub> [mg/kg]	löslich [mg/kg]	RFS [mg/kg]	RFS [mg/kg]
Mattenweg	515	529	0.6	62130	31650
Kirschgarten	473	497	0.8	9951	28100
Gasselzaun	99	91	0.3	4351	24370

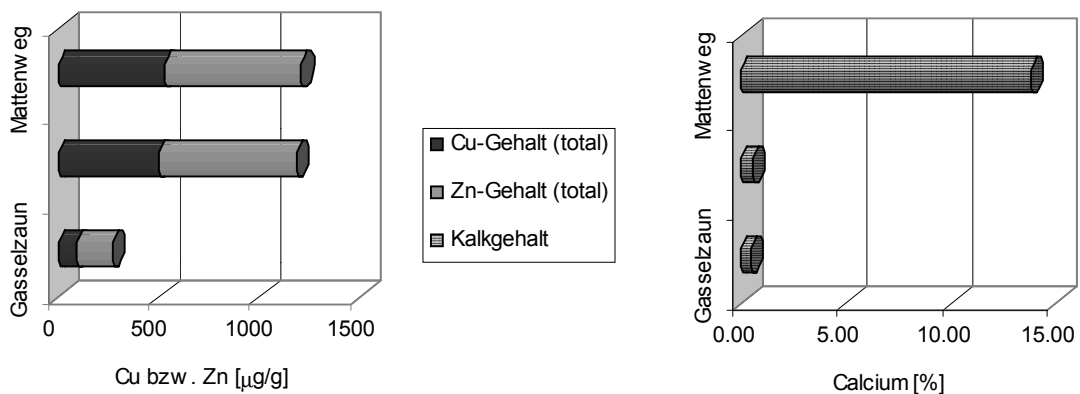
Der Vergleich der Körngrößenverteilung zeigt einen hohen Siltanteil in den Proben Kirschgarten und Gasselzaun, während beim Mattenweg die drei Komponenten Sand, Silt und Ton gleichmässig verteilt sind.



**Abbildung 2-6:** Korngrößenverteilung. Prozent-Angaben in Massenprozenten.  
**Figure 2-6:** Distribution of sand, soil and clay. Percentage in (w/w).

### Auswahl zweier Bodenproben

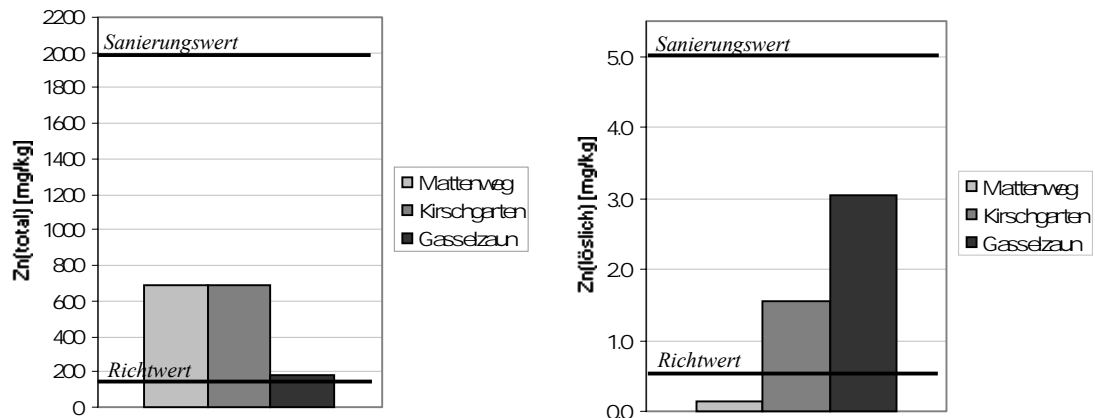
Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, Extraktionen bei zwei Böden – mit und ohne Kalk – durchzuführen. Die Probe vom Mattenweg eignet sich dabei als kalkhaltiger Boden. Die beiden verbleibenden Böden weisen beide einen geringen Kalkanteil auf. Sie unterscheiden sich jedoch deutlich im Zink- und Kupfer-Gehalt. Die Schwermetallbelastung am Mattenweg entspricht derjenigen am Kirschgarten, weshalb die Wahl des zweiten Bodens auf letzteren fällt. Dank der vergleichbaren Vorbelastung kann mit der Untersuchung dieser beiden Böden das Extraktionsverhalten in Abhängigkeit des Kalkgehalts aufgezeigt werden.



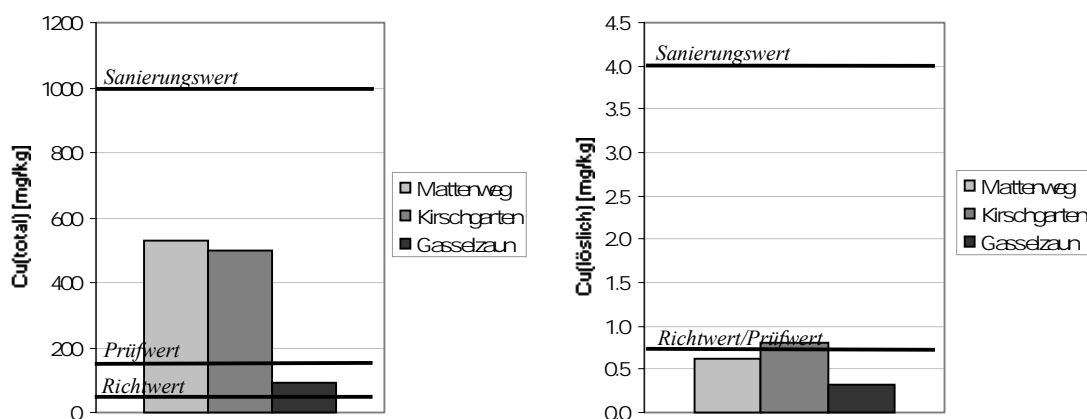
**Abbildung 2-7:** Vergleich der drei Böden.  
**Figure 2-7:** Comparison of the three samples.

## Vergleich mit der VBBo

Die Gegenüberstellung der gemessenen Daten mit den Grenzwerten der VBBo soll eine allfällige Gefährdung der Schutzgüter Boden, Mensch, Tier und Pflanze aufzeigen.



**Abbildung 2-8:** Zink-Konzentrationen (total und löslich) an den drei beprobten Standorten.  
**Figure 2-8:** Concentration of zinc (total and soluble) on the three locations.

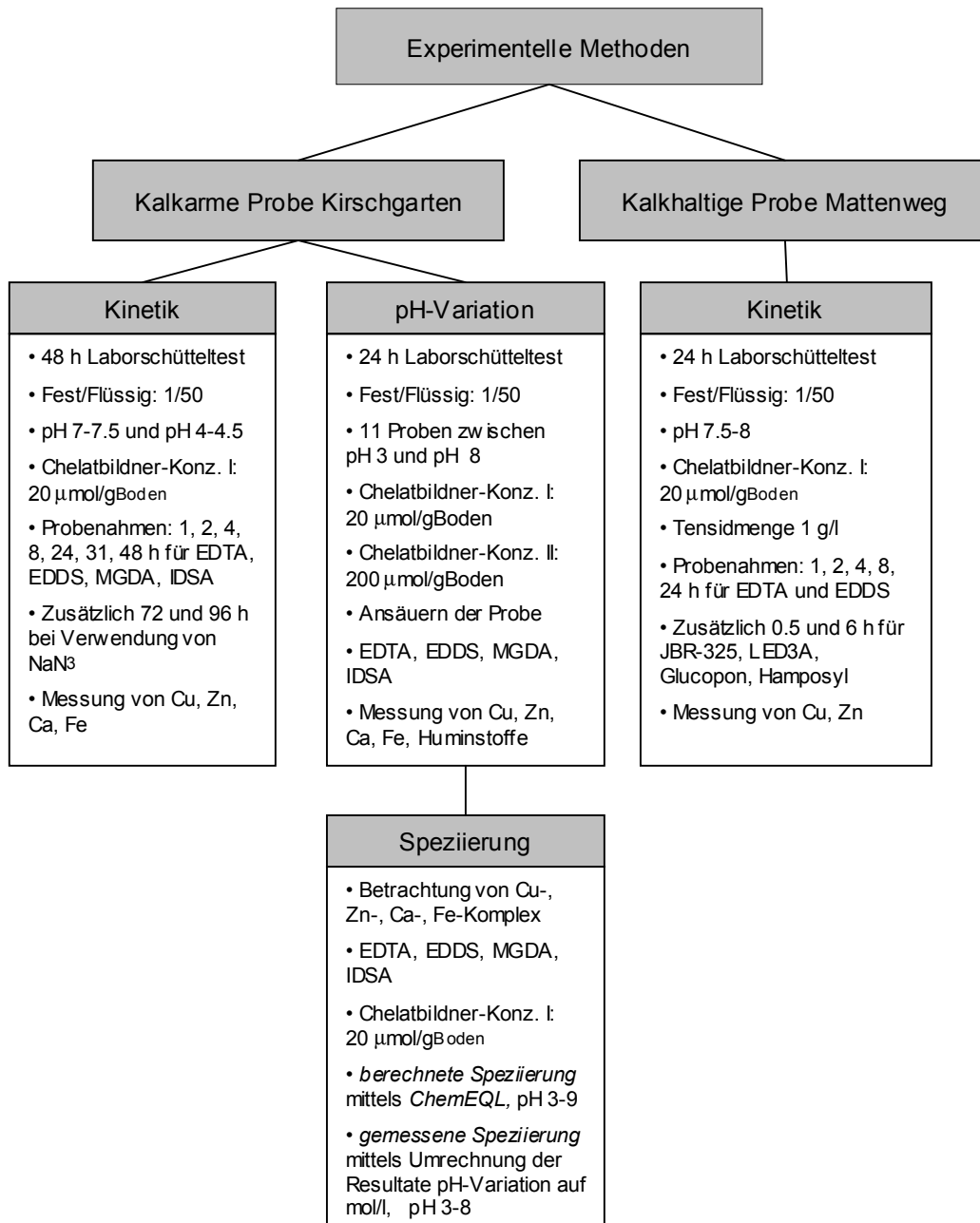


**Abbildung 2-9:** Kupfer-Konzentrationen (total und löslich) an den drei beprobten Standorten.  
**Figure 2-9:** Concentration of copper (total and soluble) on the three locations.

Bei allen drei Böden wird bei den totalen Gehalten für Zink und Kupfer eine Richtwertüberschreitung beobachtet. Am Mattenweg und am Kirschgarten überschreiten die totalen Kupfer-Gehalte sogar den Prüfwert. Das heisst, dass hier eine Gefährdung von Menschen, Tieren oder Pflanzen möglich ist. Am Kirschgarten wird auch der Prüfwert (hier identisch mit dem Richtwert) des löslichen Kupfer-Gehaltes überschritten. Sanierungswertüberschreitungen, wie sie aufgrund der Abbildung 2-5 (Seite 18) im Gebiet des Mattenwegs zu erwarten sind, werden hier nicht beobachtet. Dies ist damit zu erklären, dass die Schwermetallkonzentration hier räumlich stark variiert. Die Probe vom Mattenweg stammt von einem bearbeiteten Boden (Acker), wo die Schadstoffe in den obersten Schichten regelmässiger verteilt sind als auf nicht bearbeiteten Flächen (Wiese, Rasen). Die löslichen Zink-Werte vom Kirschgarten und vom Gasselzaun liegen über dem Richtwert. Hier ist die Bodenfruchtbarkeit langfristig nicht mehr gewährleistet.

## 2.4 Experimentelle Methoden

### Übersicht über die durchgeführten Experimente



**Abbildung 2-10:** Durchgeführte Experimente.  
**Figure 2-10:** Experimental methods.

## Kinetik

### Kalkarme Probe Kirschgarten

Zur Bestimmung der Kinetik der Schwermetallextraktion wird ein 48-stündiger Labor-schütteltest unter konstanten pH-Bedingungen durchgeführt. Für die eine Messreihe wird der natürliche pH-Wert des Bodens in der Natriumnitrat-Lösung verwendet (pH 7-7.5). Als Vergleich wird eine zweite Messung bei tieferem pH-Wert durchgeführt (pH 4-4.5). Die Probenahme findet nach 1, 2, 4, 8, 24, 31 und 48 h statt und wird der geschüttelten Suspension entnommen, so dass das Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis konstant bleibt. Dieses Verhältnis beträgt 1:50. Das heisst, 8 g Boden werden in 500 ml Plastikflaschen mit 400 ml 0.01 M Natriumnitrat versetzt. Die zusätzliche Flüssigkeit durch Komplexbildner, Säure und Base wird in der Umrechnung mitberücksichtigt. Das Natriumnitrat wird zugegeben, damit in allen Proben die gleiche Ionenstärke herrscht. Die Titration für die Extraktion bei pH 4-4.5 erfolgt mit 1 M Salpetersäure und die Titration im alkalischen Milieu bei pH 7-7.5 mit 1 M Natronlauge. Damit sich ein stabiler pH-Wert einstellen kann, werden Boden, Natriumnitrat-Lösung und Säure rund 2.5 Tage vor dem Start des Experiments vermischt und geschüttelt.

Bei einzelnen Chelatbildnern wird durch Zugabe eines Gifts der vermutete biologische Abbau unterdrückt. Dazu wird Natriumazid ( $\text{NaN}_3$ ) mit einer Dosierung von 1 g/l eingesetzt. Um das Verhalten über eine etwas längere Zeit verfolgen zu können, wird bei diesen Versuchen zusätzlich auch eine Probe nach 72 und 96 h entnommen.

Die erhaltenen Eluate werden nach der Zentrifugation (3000 U/min, 15 min lang) über ein Membranfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) filtriert und anschliessend mit dem AAS gemessen. Der Einsatz von Chelatbildnern kann neben der beabsichtigten Extraktion von Zink und Kupfer auch zu verstärktem Lösen von Calcium und Eisen führen, welche auf diese Weise unerwünscht aus dem Boden entfernt werden. Dieser Effekt muss bei der Beurteilung von Extraktionsmitteln berücksichtigt werden. Folgerichtig werden mit dem AAS die vier Elemente Elemente Cu, Zn, Ca und Fe gemessen. Für die Messung von Eisen werden die Proben ein zweites Mal filtriert (Porendurchmesser 0.05  $\mu\text{m}$ ), um Kolloide im Filtrat zu vermeiden.

Die zugegebene Menge Komplexbildner ist gleich der molaren Summe von Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Nickel in der Probe, welche rund 20  $\mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$  beträgt. Dies entspricht 1600  $\mu\text{l}$  0.1 M Komplexbildner pro 400 ml Lösung. Zugegeben werden EDTA, EDDS, MGDA und IDSA.

In den grafischen Darstellungen der Kinetik werden die Metallkonzentrationen zum Zeitpunkt des Starts der Extraktion auf 0 gesetzt. Dies muss als Vereinfachung angesehen werden, denn wie bereits erwähnt wird der Boden schon 2.5 Tage vor dem Starten der eigentlichen Extraktion mit der Natriumnitrat-Lösung und der Säure vermischt und geschüttelt. Dadurch können besonders beim tiefen pH-Wert bereits Metalle aus dem Boden gelöst werden.

### **Kalkhalige Probe Mattenweg**

Für den Mattenweg wird ein Versuch mit Komplexbildnern in Kombination mit Tensiden durchgeführt. Das Vorgehen entspricht demjenigen der Probe Kirschgarten. Der Laborschütteltest wird jedoch nur während 24 Stunden und bei konstanten pH-Bedingungen von pH 7.5-8 durchgeführt. Dieser pH-Wert stellt sich ein, nachdem der Boden mit Natriumnitrat versehen wird. Natriumazid kommt in diesem Versuch nicht zum Einsatz. Es werden nur die beiden Elemente Kupfer und Zink gemessen. Als Komplexmierungsmittel kommen EDTA, EDDS, JBR-325 und LED3A zur Anwendung. Bei LED3A wird anstelle einer 0.1 M eine 0.08 M Lösung hergestellt und nur  $16 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$  zugegeben. Die verwendete Tensidmenge entspricht 1 g/l. Bezogen auf die Behälter mit 400 ml Flüssigkeit ergibt das für Hamposyl (fest) 0.4 g und für Gluco-pon 4 ml. Es gilt zu beachten, dass Gluco-pon als 50-prozentige viskose Flüssigkeit vorliegt und zum einfacheren Pipettieren nochmals 1:5 verdünnt wird (20 g/100 ml). Die Probenahme findet nach 1, 2, 4, 8 und 24 h statt. Bei den Extraktionsversuchen mit JBR-325, LED3A, Hamposyl und Gluco-pon wird ausserdem eine Probe nach 0.5 und 6 Stunden entnommen.

### **pH-Variation**

Für die Bodenprobe vom Kirschgarten wird eine Extraktion mit verschiedenen Chelatbildnern bei 11 pH-Werten zwischen pH 3 und 8 durchgeführt. Die Probenahme findet nach 24 h schütteln statt. Der pH-Wert wird dabei über die Zeit konstant gehalten. Das Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis beträgt 1:50. In 50 ml Zentrifugen-Röhrchen werden 0.8 g Boden mit 40 ml 0.01 M Natriumnitrat versetzt. Die pH-Einstellung erfolgt mit 0.1 und 1 M Salpetersäure bzw. 0.1 und 1 M Natronlauge. Ein Tag vor dem Start des Experiments werden Boden, Natriumnitrat-Lösung und Säure bzw. Base vermischt und geschüttelt. Die Zugaben von Komplexbildnern, Säure und Base werden in der Umrechnung berücksichtigt. Nach 24 h Extraktion werden die Proben zentrifugiert (3000 U/min, 15 min lang) und über einen Membranfilter (0.45  $\mu\text{m}$ ) filtriert. Um metallhaltige Ausfällungen zu verhindern, werden die Proben angesäuert (2 Tropfen 60-prozentiges  $\text{HNO}_3$  in 10 ml-Reagenzröhrchen). Vor der Eisen-Messung wird das Eluat ein zweites Mal filtriert (0.05  $\mu\text{m}$ ). Im AAS werden die Konzentrationen von Cu, Zn, Ca und Fe gemessen.

Jedes Komplexmierungsmittel wird in zwei verschiedenen Mengen zugegeben. Konzentration I entspricht der molaren Summe von Cu, Zn, Cd, Pb und Ni in der Probe, welche rund  $20 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$  beträgt (160  $\mu\text{l}$  0.1 M Komplexbildner pro 40 ml Lösung). Als Konzentration II wird das Zehnfache dieser Menge zugegeben ( $200 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ ). Als Komplexbildner werden EDTA, EDDS, MGDA und IDSA eingesetzt.

### Huminstoffbestimmung

Bei der Extraktion von Schwermetallen mit Chelatbildnern können unerwünschterweise Huminstoffe mitextrahiert werden. Diese werden durch eine Braunverfärbung des Eluats vor allem bei hohem pH-Wert erkennbar. Noch deutlicher sichtbar werden die gelösten Huminstoffe, wenn man das einmal filtrierte Eluat ansäuert, wie dies als Vorbereitung für die AAS-Messung üblicherweise getan wird. Beim dadurch erreichten pH-Wert von ca. 1 fallen die zuvor gelösten Huminstoffe aus. Wenn die Proben nach dem Ansäuern mit dem feineren Filter filtriert werden, kann die darauf zurückbleibende Tockensubstanz gravimetrisch bestimmt werden. Dazu werden zuerst die trockenen Filterpapiere gewogen. Danach werden jeweils 10 ml Eluat filtriert. Die beladenen Filter werden bei 40 °C getrocknet und anschliessend wieder gewogen. Aus der Gewichtszunahme kann auf die extrahierte Menge Huminstoffe geschlossen werden. Für die Bestimmung der gelösten Huminstoffe werden exemplarisch die Proben des Versuchs *pH-Variation* mit pH 8 verwendet.

### Speziierungsrechnung

Als Hilfe zur Interpretation der Daten der pH-Variation wird eine vereinfachte Speziierungsrechnung durchgeführt. Dabei werden die Konzentrationen der verschiedenen Spezies berechnet, welche sich unter Gleichgewichtsbedingungen einstellen würden. Dazu wird das Computerprogramm *ChemEQL* (Müller, 1996) verwendet.

Die Berechnung wird für die Chelatbildner-Konzentration I (0.4 mmol/l) durchgeführt. Vereinfachend werden für Cu, Zn und Ca die Totalkonzentrationen in der Lösung konstant gesetzt. Die Werte für Cu und Zn werden den Messwerten der pH-Variation mit EDTA (bei Konzentration I) entnommen. Für Ca wird ein Wert der pH-Variation ohne Komplexbildner hinzugezogen. Es wird jeweils die grösste gemessene Konzentration verwendet.

**Tabelle 2-5:** Verwendete Totalkonzentrationen für die Speziierungsrechnung.

**Table 2-5:** Concentrations used for the calculation of speciation.

	Cu	Zn	Ca
Totalkonzentration in Lösung [mol/l]	$1.06 \cdot 10^{-4}$	$1.12 \cdot 10^{-4}$	$3.56 \cdot 10^{-3}$

Die Konzentration des gelösten Fe wird im Gleichgewicht mit amorphem Eisenhydroxid  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  modelliert. Die Zeit, die benötigt wird, um dieses Gleichgewicht zu erlangen, wird vernachlässigt. Bei allen vier Metallionen (Cu, Zn, Ca, Fe) wird die Hydrolyse berücksichtigt. Zur Beschreibung des Verhaltens der Chelatbildner werden die folgenden Konstanten verwendet:



**Tabelle 2-6:** pK-Werte (Ionenstärke 0.1 M).  
**Table 2-6:** Values for pK ( $I = 0.1 M$ ).

pK	EDTA	EDDS	MGDA	IDSA
pK1	2.0	2.4	1.6	2.8
pK2	2.7	3.9	2.5	3.6
pK3	6.2	6.8	10.5	4.7
pK4	10.3	9.8	-	10.2

**Tabelle 2-7:** Stabilitätskonstanten.  
**Table 2-7:** Stability constants.

K <sub>st</sub>	EDTA	EDDS	MGDA	IDSA
Cu	18.7	18.4	13.9	13.1
Zn	16.4	13.5	10.9	10.8
Ca	11.0	4.2	7.0	5.2
Fe(III)	24.23	22.0	16.5	15.2

Quellen: für EDTA Brodmann (1994), für EDDS Vandevivere et al. (2001), für MGDA Potthoff-Karl et al. (1996) und für IDSA A. Mitschker (2001, schriftliche Mitteilung).

Da für EDTA im Computerprogramm umfangreichere Daten vorhanden sind als für die übrigen drei Komplexbildner, werden für diese Substanz zusätzliche Spezies berücksichtigt. Die in den Resultaten in Kapitel 3 aufgeführten vier Spezies von EDTA stellen Summen der in Tabelle 2-8 aufgelisteten Spezies dar.

**Tabelle 2-8:** Verwendete Summen der EDTA-Spezies bei der Speziierungsrechnung.  
**Table 2-8:** Sum of EDTA-species.

Bezeichnung	Summe folgender Spezies
Cu-EDTA	$\text{CuEDTA}^{2-}$ , $\text{CuHEDTA}^-$ , $\text{Cu(OH)EDTA}^{3-}$
Zn-EDTA	$\text{ZnEDTA}^{2-}$ , $\text{ZnHEDTA}^-$ , $\text{Zn(OH)EDTA}^{3-}$
Ca-EDTA	$\text{CaEDTA}^{2-}$ , $\text{CaHEDTA}^-$
Fe-EDTA	$\text{FeEDTA}^-$ , $\text{FeHEDTA}$ , $\text{Fe(OH)EDTA}^{2-}$ , $\text{Fe(OH)}_2\text{EDTA}^{3-}$

Die mit dem hier aufgezeigten Modell abgeschätzten Werte werden im Folgenden als *berechnete Speziierung* bezeichnet. Parallel dazu wird anhand der Messdaten der pH-Variation eine *gemessene Speziierung* bestimmt. Dazu wird von den Messwerten von Cu, Zn und Fe derjenige Wert subtrahiert, welcher in der Extraktion ohne Chelatbildner erreicht wird. Das heisst, die dadurch erhaltenen Werte entsprechen den Mengen an Metallen, welche durch den Einsatz des jeweiligen Chelatbildners zusätzlich in Lösung gebracht werden. Es wird angenommen, dass diese Differenz der im Chelat gebundenen Spezies entspricht. Für Ca wird vereinfachend davon ausgegangen, dass es mit den noch verbleibenden Chelatbildner-Molekülen einen Chelat-Komplex bildet. Deshalb wird die Kurve der Ca-Komplexe aus der Differenz zwischen der totalen Chelatbildner-Konzentration und der Summe der Cu-, Zn- und Fe-Kurven (in mol/l) ermittelt. Wenn allerdings der Messwert von Calcium geringer ist als diese Differenz, dann wird dieser kleinere Wert verwendet.

### 3 Resultate und Diskussion

Die in den folgenden Darstellungen verwendeten Prozent-Angaben beziehen sich auf Massenprozent.

#### 3.1 Kinetik Kirschgarten

Abbildung 3-1 zeigt die Resultate für die Extraktion von Kupfer in der Probe vom Kirschgarten bei pH 7-7.5 und pH 4-4.5. Das Verhalten ist für die beiden pH-Werte unterschiedlich. Bei pH 4-4.5 wird nach 10 Stunden das Maximum erreicht, während bei pH 7-7.5 auch noch nach 48 Stunden ein Anstieg der Kurven beobachtet wird. Die Extraktion ist bei pH 4-4.5 beschleunigt. EDDS kann bei beiden pH-Werten am meisten Kupfer aus dem Boden extrahieren. Im betrachteten Zeitraum liegt das Maximum für diesen Chelatbildner bei etwa 70 %, was einer extrahierten Menge von 350  $\mu\text{gCu/g}_{\text{Boden}}$  entspricht. Bei pH 7-7.5 extrahiert EDDS bis zu 35 % mehr Kupfer als EDTA, bei pH 4-4.5 sind es knapp 10 % mehr. Bei IDSA wird für beide pH-Werte eine Abnahme der Extraktion nach 30 Stunden beobachtet. Auf dieses Phänomen wird später eingegangen.

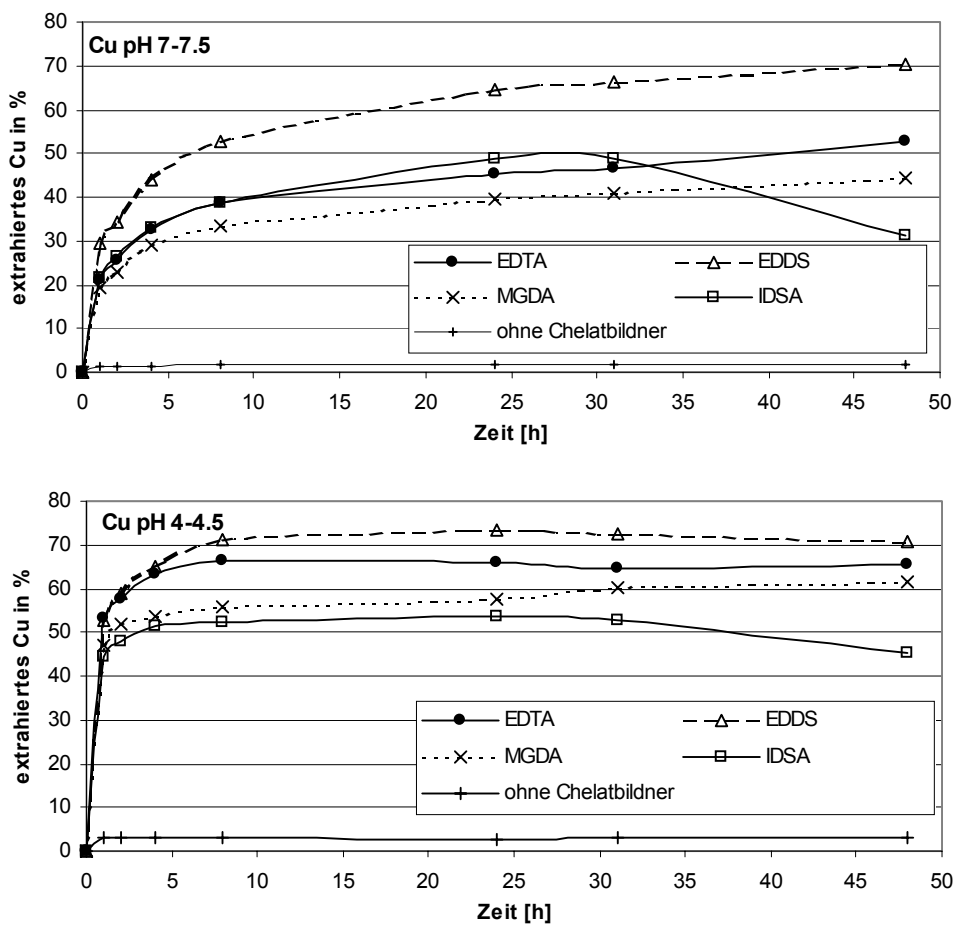
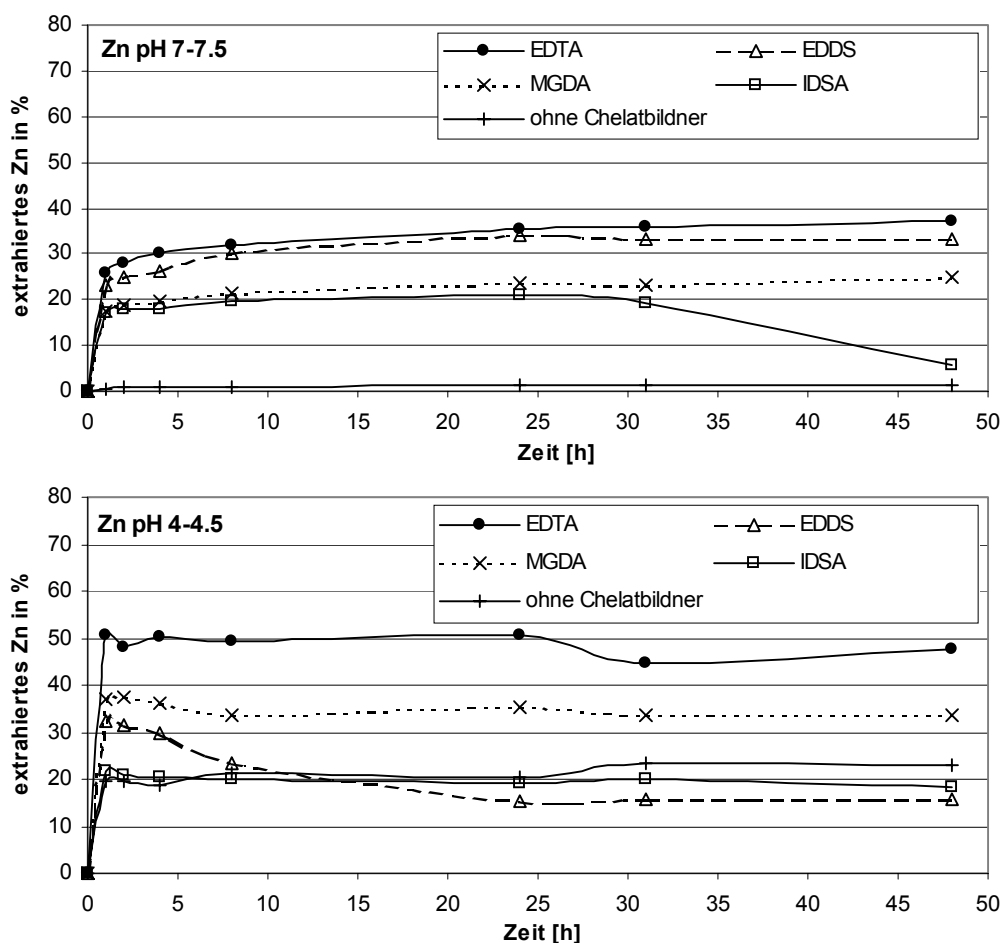


Abbildung 3-1: Extraktion von Kupfer bei zwei pH-Werten und verschiedenen Chelatbildnern (Kirschgarten).

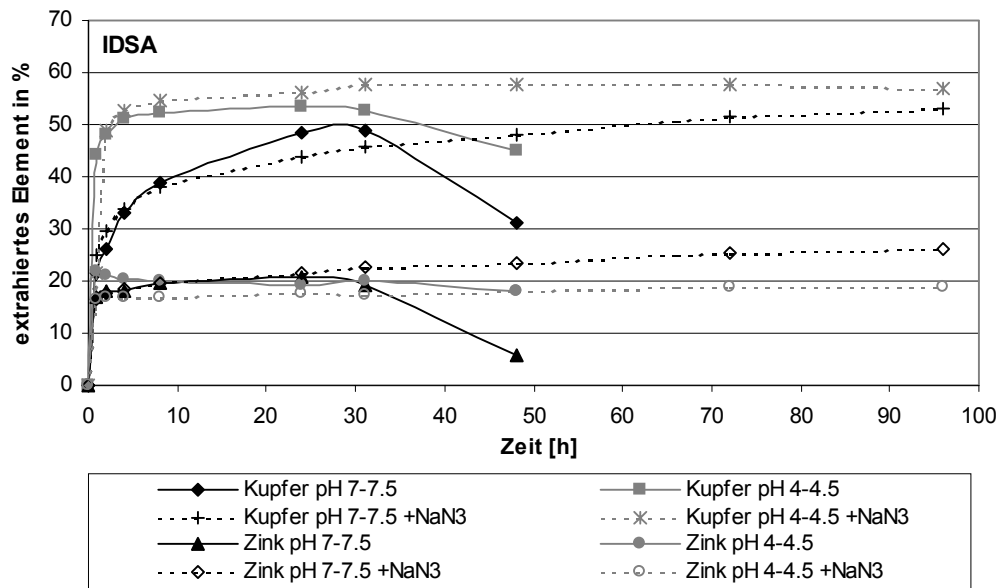
Figure 3-1: Extraction of copper at two different pH values and with different chelating agents (Kirschgarten).

Für die Extraktion von Zink (Abbildung 3-2) zeigt sich ein ähnliches Bild wie für Kupfer. Auch hier nimmt die Extraktion bei hohem pH stetig zu, während bei pH 4-4.5 das Maximum der Extraktion bereits nach einer Stunde erreicht ist. Die Extraktion von Zink ist gegenüber derjenigen von Kupfer beschleunigt, erreicht aber ein kleineres relatives Maximum. Absolut gesehen wird etwa gleich viel Zink wie Kupfer extrahiert, da die Bodenprobe stärker mit Zink vorbelastet ist als mit Kupfer. EDTA vermag bei pH 4-4.5 50 % Zink zu extrahieren. Dies entspricht  $350 \mu\text{gZn/g}_{\text{Boden}}$ . Von den biologisch abbaubaren Chelatbildnern zeigt bei pH 7-7.5 EDDS den besten Effekt - vor MGDA und IDSA. EDDS extrahiert leicht weniger Zink als EDTA. Beim hohen pH-Wert kann ohne Chelatbildner kein Zink herausgelöst werden. Beim tiefen pH-Wert hingegen werden schon ohne Chelatbildner 20 % des Zinks extrahiert. Einzig EDTA und – etwas schwächer – MGDA zeigen hier eine zusätzliche Wirkung. Deutlich zu erkennen ist bei tiefem pH auch die abnehmende Wirkung von EDDS mit der Zeit. Nach einer Stunde vermag EDDS 30 % des Zinks zu extrahieren, nach 10 Stunden zeigt es jedoch keine Wirkung mehr und sinkt auf den gleichen Wert, der auch ohne Chelatbildner erreicht wird. Auch beim EDTA ist nach 30 Stunden ein leichter Rückgang der Extraktion zu verzeichnen. Für IDSA ist wie beim Kupfer nach 30 Stunden eine Abnahme der extrahierten Zinkmenge zu beobachten.



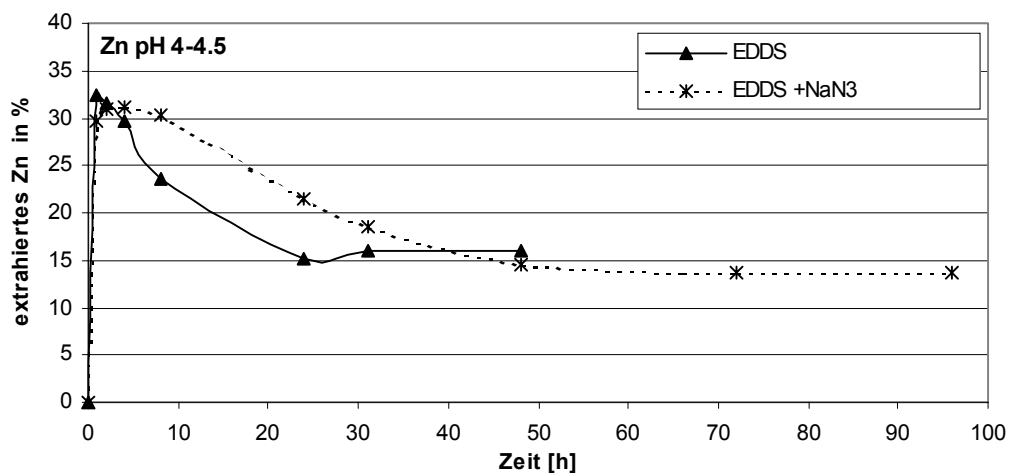
**Abbildung 3-2:** Extraktion von Zink bei zwei pH-Werten und verschiedenen Chelatbildnern (Kirschgarten).  
**Figure 3-2:** Extraction of zinc at two different pH values and with different chelating agents (Kirschgarten).

Die auffallende Abnahme des Extraktionsvermögens von IDSA nach 30 Stunden kann durch einen biologischen Abbau erklärt werden. Dieser wird im Experiment durch Zugabe von  $\text{NaN}_3$  unterdrückt. Das Resultat zeigt deutlich, dass bei Verwendung von IDSA mit  $\text{NaN}_3$  keine Abnahme des Extraktionsvermögens zu verzeichnen ist, selbst zwei Tage später nicht (Abbildung 3-3). Damit ist bestätigt, dass IDSA in der Bodensuspension nach 30 Stunden deutlich biologisch abgebaut wird und somit an Wirksamkeit verliert. Bei der Verwendung dieses Chelatbildners muss die Extraktionszeit daher unter 30 Stunden liegen.



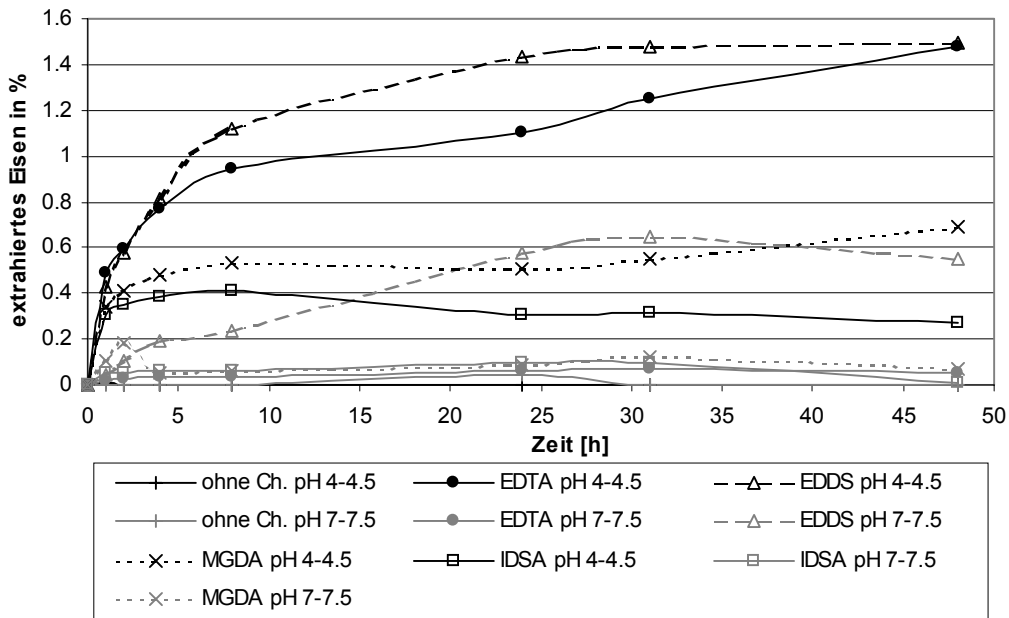
**Abbildung 3-3:** Extraktion von Kupfer und Zink mit IDSA und  $\text{NaN}_3$  bei zwei pH-Werten (Kirschgarten).  
**Figure 3-3:** Extraction of copper and zinc with IDSA and  $\text{NaN}_3$  at two different pH values (Kirschgarten).

Die Abnahme des Zink-Extraktionsvermögens von EDDS bei pH 4-4.5 kann nicht durch biologischen Abbau erklärt werden. Der Versuch mit  $\text{NaN}_3$  zeigt denn auch keinen eindeutigen Unterschied gegenüber dem Einsatz von EDDS alleine (Abbildung 3-4).



**Abbildung 3-4:** Extraktion von Zink für EDDS mit und ohne  $\text{NaN}_3$  (Kirschgarten).  
**Figure 3-4:** Extraction of zinc with EDDS and EDDS plus  $\text{NaN}_3$  (Kirschgarten).

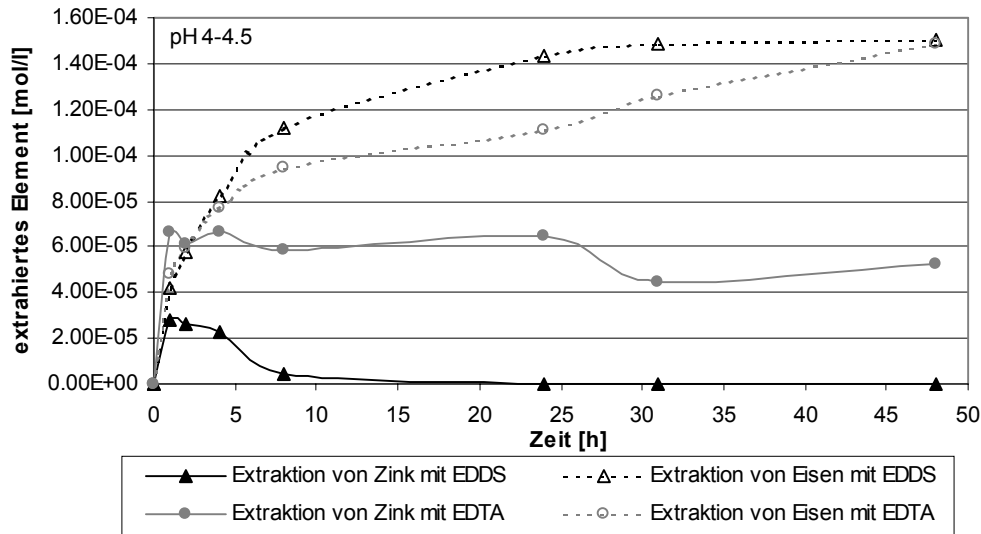
Die Messung von Eisen im Extrakt ergibt folgendes Bild (Abbildung 3-5): Bei pH 7-7.5 ist praktisch kein Eisen gelöst. Einzig bei EDDS sind Spuren von Eisen zu finden. In derselben Gößenordnung liegen die extrahierten Eisenwerte von MGDA und IDSA bei pH 4-4.5. EDTA und EDDS vermögen bei pH 4-4.5 bis zu eineinhalb Prozent Eisen zu extrahieren.



**Abbildung 3-5:** Extraktion von Eisen bei zwei pH-Werten und verschiedenen Chelatbildnern (Kirschgarten).

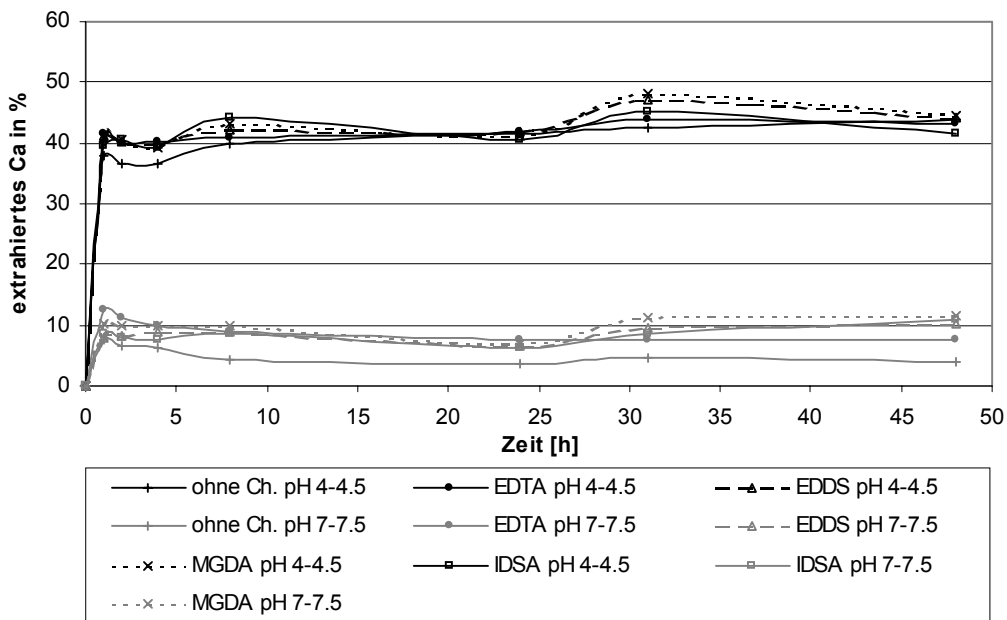
**Figure 3-5:** Extraction of iron at two different pH values and with different chelating agents (Kirschgarten).

Die starke Abnahme von Zink und die Zunahme von Eisen bei der Extraktion mit EDDS kann in einen Zusammenhang gebracht werden. Abbildung 3-6 zeigt, wieviel Zink und Eisen durch EDDS zusätzlich zur pH-Senkung herausgeholt werden kann. Für diese Darstellung wird diejenige Menge, die ohne Chelatbildner extrahiert wird, vom gemessenen Wert abgezogen. Dadurch kann die eigentliche Wirkung von EDDS deutlicher sichtbar gemacht werden. Vergleicht man die Extraktion von Zink mit derjenigen von Eisen, so zeigt sich, dass die Konzentration des gelösten Eisens weiterhin ansteigt, wohingegen die Zink-Konzentration bereits nach kurzer Zeit abnimmt. Dies lässt auf einen Austausch von komplexiertem Zink durch Eisen schließen. Da Eisen im Boden in Oxidform vorliegt, wird es langsamer aus der Bodenmatrix gelöst als Zink. Deshalb wird dieser Austausch erst mit der Zeit sichtbar. Bei EDTA ist eine ähnliche Tendenz feststellbar. Dieses Verhalten wird bei der Auswertung der Speziierungsrechnung in Kapitel 3.6 nochmals untersucht.



**Abbildung 3-6:** Extraktion von Zink und Eisen mit EDDS und EDTA, abzüglich der Konzentrationen, welche ohne Chelatbildner extrahiert werden (Kirschgarten).  
**Figure 3-6:** Extraction of zinc and iron with EDDS and EDTA. The concentrations which can be extracted without any chelating agents are subtracted (Kirschgarten).

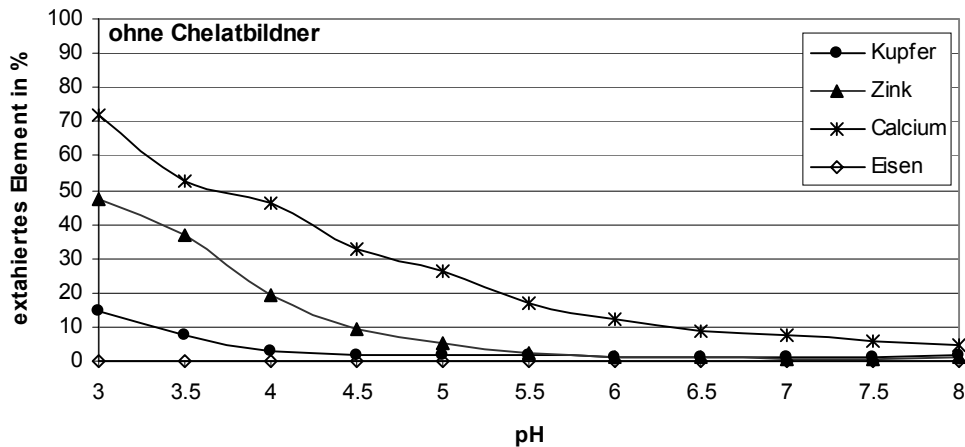
Betrachtet man die Messung von Calcium, so ist deutlich zu erkennen, dass dessen Extraktion unabhängig vom Chelatbildner ist (Abbildung 3-7). Ohne Chelatbildner wird die gleiche Menge Calcium herausgelöst wie mit EDTA, EDDS, MGDA oder IDSA. Bei pH 7-7.5 werden etwa 10 % Calcium extrahiert (entspricht 1000 µg/g<sub>Boden</sub>), bei pH 4-4.5 sind es etwa 40 % (4000 µg/g<sub>Boden</sub>).



**Abbildung 3-7:** Extraktion von Calcium bei zwei pH-Werten und verschiedenen Chelatbildnern (Kirschgarten).  
**Figure 3-7:** Extraction of calcium at two different pH values and with different chelating agents (Kirschgarten).

### 3.2 pH-Variation Kirschgarten

Die folgenden Grafiken zeigen die Ergebnisse der pH-Variation im Bereich pH 3-8. Jede Kurve besteht aus 11 Einzelmessungen im Abstand von einem halben pH-Wert. Dargestellt sind auf Seite 34 die Extraktionsversuche mit der Chelatbildner-Konzentration I und auf Seite 35 diejenigen mit der höheren Konzentration II.



**Abbildung 3-8:** Extraktion ohne Chelatbildner in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).  
**Figure 3-8:** Extraction without any chelating agent in dependence of pH (Kirschgarten).

Bei der Extraktion ohne Zugabe von Chelatbildnern liegen die Metalle erwartungsgemäss nur bei niedrigen pH-Werten in messbaren Konzentrationen in der Lösung vor (Abbildung 3-8). Ganz anders sieht dies bei Verwendung der vier Chelatbildner aus. Die Extraktionsleistung ist viel weniger pH-abhängig, ganz besonders dann, wenn die zehnfache Menge an Chelatbildnern eingesetzt wird. Ausserdem wird das Verhältnis zwischen gelöstem Kupfer und gelöstem Zink stark verändert. Während bei der Extraktion ohne Komplexbildner mehr Zink als Kupfer gelöst wird, geht bei der Verwendung von Chelatbildnern eher mehr Kupfer als Zink in Lösung.

Wird Kupfer betrachtet, schneidet EDDS bei Verwendung der tieferen Konzentration fast über den ganzen pH-Bereich am besten ab, insbesondere bei pH-Werten über 5, wo die Extraktionsleistung von EDTA stark reduziert ist. Bei Einsatz der Konzentration II (Abbildung 3-10, Seite 35) verflachen sich die Kurven, und die extrahierte Kupferkonzentration erhöht sich bis auf 90 %. Besonders deutlich wird die Verflachung der Kurve bei EDTA, bei welchem dann keine pH-Abhängigkeit mehr beobachtet wird. Bei Verwendung der tieferen Konzentration (Abbildung 3-9, Seite 34) liegt der optimale Bereich für die Extraktion von Kupfer für alle Chelatbildner zwischen pH 4 und 5.

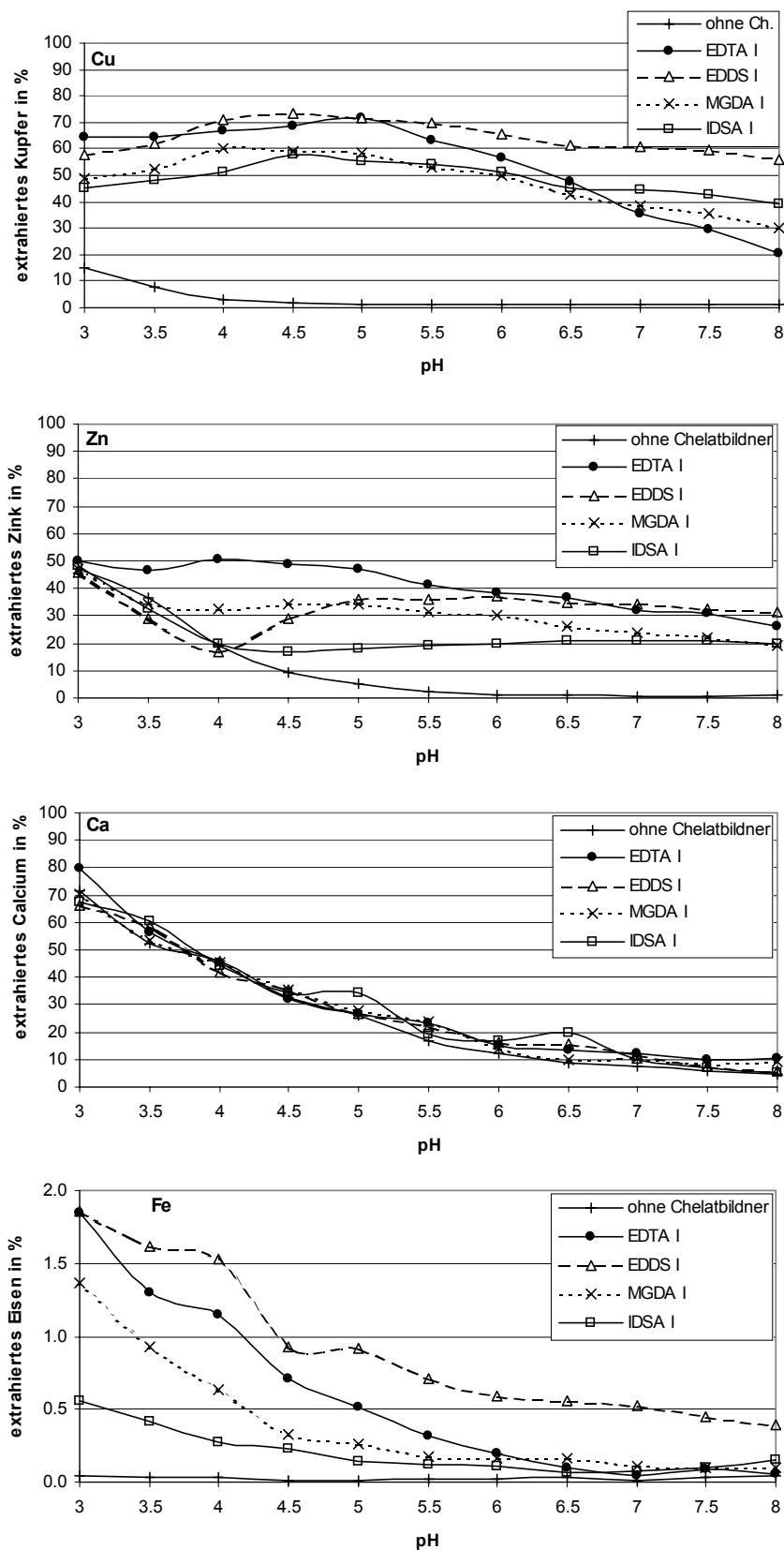
Für Zink liegt die maximal erreichbare relative Extraktion mit 65 % deutlich tiefer als für Kupfer. Da jedoch in der Bodenprobe mehr Zink als Kupfer vorhanden ist, entsprechen sich ihre absolut extrahierten Mengen in etwa. Im Allgemeinen schneidet bei der Zink-Extraktion EDTA am besten ab. Bei Konzentration I hat aber EDDS bei pH-Werten über 6.5 einen leichten Vorsprung. Auffallend ist der Knick der EDDS-Kurve,

welche bei pH 4 ein Minimum erreicht. Erklären lässt sich dies dadurch, dass diese Kurve die Summe verschiedener Zink-Spezies darstellt. Bei hohen pH-Werten wird Zink durch EDDS komplexiert. Die Bedeutung dieser Spezies nimmt aber gegen pH 4 hin stark ab. Hier wird Zink in den Chelat-Komplexen durch Eisen verdrängt. Dies wird aus den in diesem pH-Bereich entgegengesetzt verlaufenden Zn- und Fe-Kurven ersichtlich (siehe auch Abbildung 3-6, Seite 31). Unterhalb von pH 4 dominiert das nicht komplexierte Ion in der Lösung, weshalb die Kurve da praktisch identisch ist mit derjenigen ohne Chelatbildner. Diese Erklärung wird auch durch die Speziierungsrechnung (Abbildung 3-16, Seite 44) gestützt. Es wird klar, dass der Bereich um pH 4, in welchem eine der Kinetikkurven ermittelt wurde, für EDDS sehr ungünstig ist. Bei Verwendung von Konzentration II ist der Knick bei pH 4 weniger deutlich ausgeprägt. EDDS ist dann in so grosser Konzentration vorhanden, dass innerhalb der betrachteten 24 h nicht genügend Eisen gelöst wird, um alles Zink von den Zn-EDDS-Komplexen zu verdrängen. - IDSA zeigt bei Verwendung von Konzentration I nur einen geringen Einfluss auf die Extraktion von Zink. Erst bei der höheren Konzentration kommt die Kurve in den Bereich der übrigen drei Chelatbildner zu liegen. Im Gegensatz zum Kupfer liegt der optimale pH-Wert der Zink-Extraktion je nach Chelatbildner in einem anderen Bereich.

Die Calciumkurven kommen bei der Konzentration I für alle Extraktionsmittel aufeinander zu liegen. Es lässt sich kein eindeutiger Unterschied gegenüber der Extraktion ohne Chelatbildner ausmachen. Unterhalb von pH 4 werden mehr als 50 % des im Boden vorhandenen Calciums extrahiert. Wird die Konzentration der Chelatbildner gesteigert, werden Unterschiede sichtbar. Generell verstärkt sich dann das Lösen von Calcium. EDDS führt tendenziell zu der höchsten Calcium-Extraktion. Die Kurve von EDTA weicht stark von den anderen Kurvenverläufen ab. Das auffallende Maximum bei pH 4.5 scheint anhand der gemessenen Parameter nicht direkt erklärbar.

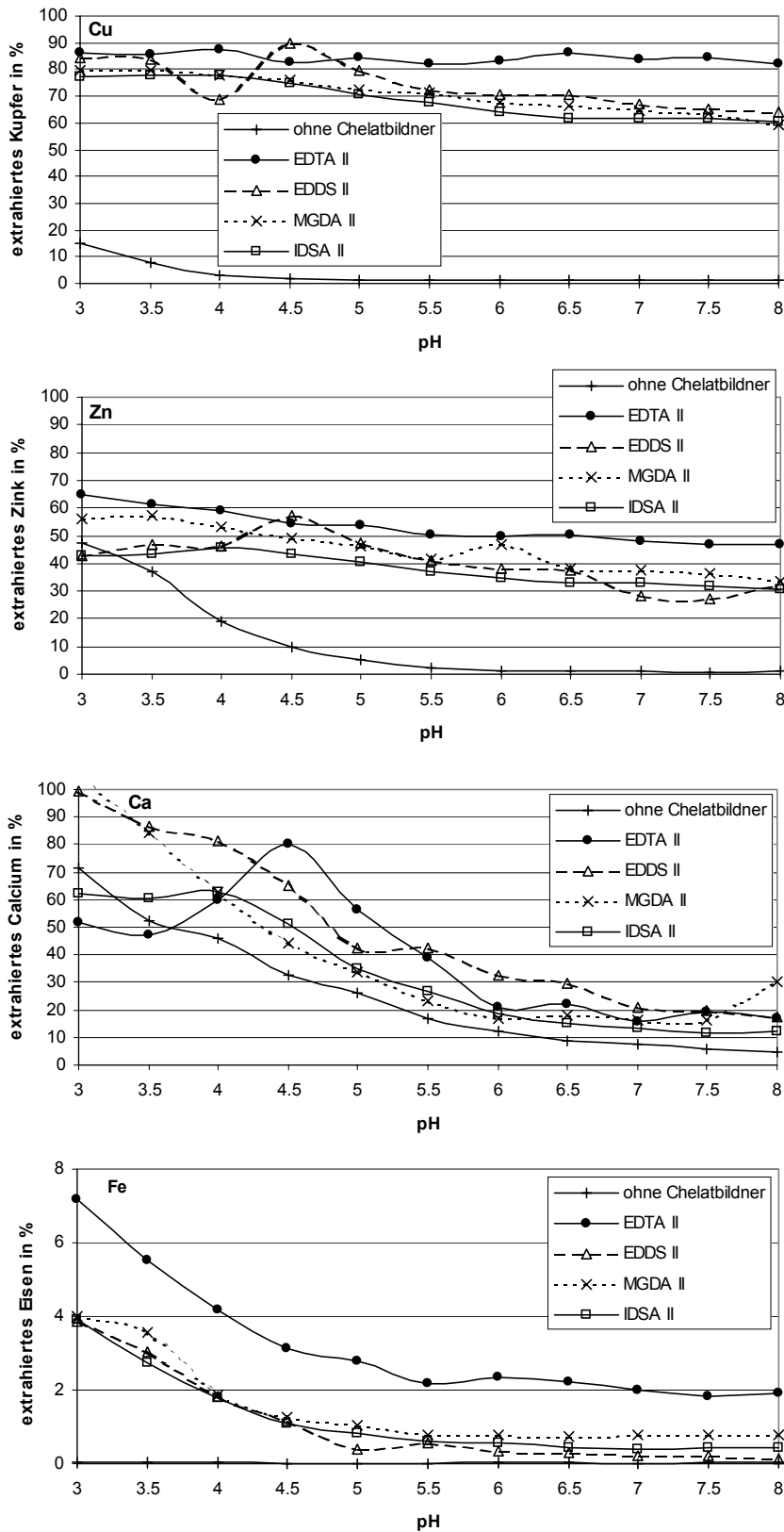
Nach der Filtration mit dem feineren Filter (0.05  $\mu\text{m}$ ) lässt sich Eisen im Eluat ohne Chelatbildner nicht eindeutig nachweisen. Bei Verwendung der betrachteten Chelatbildner wird aber eine Extraktion von Eisen deutlich sichtbar. Die Konzentration nimmt bei Erniedrigung des pH-Werts stark zu. Da Eisen im Gegensatz zu Kupfer und Zink im verwendeten Boden im Prozentbereich vorhanden ist, bedeutet die maximal feststellbare Extraktion von nur 7 % absolut eine grosse Menge an extrahiertem Eisen. Bei Konzentration I führt die Extraktion mit EDDS zu den höchsten Werten. Bei Konzentration II hingegen weist EDTA etwa doppelt so hohe Werte auf wie die übrigen drei Chelatbildner. Für Calcium und Eisen ist ein pH-Wert von 6.5 oder mehr optimal. In diesem Bereich ist die unerwünschte Extraktion dieser zwei Elemente am geringsten.





**Abbildung 3-9:** Extraktion mit Chelatbildner-Konzentration I ( $20 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ ) in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).

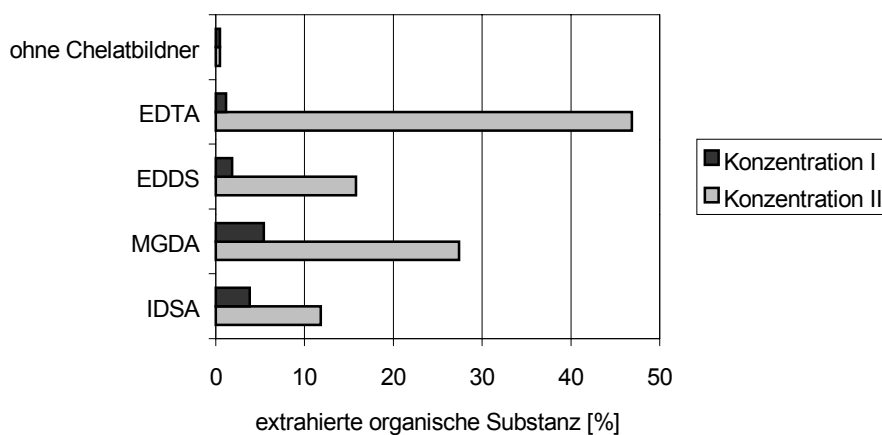
**Figure 3-9:** Extraction at chelating agent concentration I ( $20 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ ) in dependence of pH (Kirschgarten).



**Abbildung 3-10:** Extraktion mit Chelatbildner-Konzentration II ( $200 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ ) in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).  
**Figure 3-10:** Extraction at chelating agent concentration II ( $200 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ ) in dependence of pH (Kirschgarten).

Im Vergleich der beiden verwendeten Chelatbildner-Konzentrationen lässt sich feststellen, dass sich die Extraktionskurven durch Erhöhung der Konzentration nicht einfach nur nach höheren Werten hin verschieben. Sie ändern auch ihren Verlauf. Bei den Kupfer- und Zink-Kurven zeigt sich dabei eine Verflachung über den ganzen pH-Bereich. Beim Calcium werden - wie bereits erwähnt - Unterschiede zwischen den verschiedenen Chelatbildnern sichtbar. Und beim Eisen ergeben sich teilweise massive Zunahmen.

Durch die Erhöhung der Chelatbildner-Konzentration werden auch deutlich mehr Huminstoffe aus dem Boden herausgelöst. Wenn die Proben nach dem Ansäuern für die AAS-Messung mit dem feineren Filter filtriert werden, kann die auf dem Filter zurückbleibende Tockensubstanz gravimetrisch bestimmt werden. Um abzuschätzen, welcher Anteil der organischen Substanz aus dem Boden entfernt wird, wird dieser Messwert mit dem organischen Gehalt des ursprünglichen Bodens verglichen.



**Abbildung 3-11:** Extraktion der organischen Substanz bei pH 8 (Kirschgarten). Angaben in Massenprozenten des ursprünglichen organischen Gehalts (7.3 %).

**Figure 3-11:** Extraction of organic matter at pH 8 (Kirschgarten). Percentage of the initial amount of organic matter (w/w).

Die dargestellten Daten dürfen bloss als grobe Abschätzung interpretiert werden, da bedingt durch die kleine Abmessung der Filterpapiere nur eine sehr geringe Menge an Rückständen für die gravimetrische Messung zur Verfügung steht. Beim Ansäuern auf pH 1 fallen unter Umständen auch Komplexbildner aus, die dann ebenfalls als Filterrückstand gemessen werden. Ausserdem wird hier nicht zwischen organischen und anorganischen Filterrückständen unterschieden.

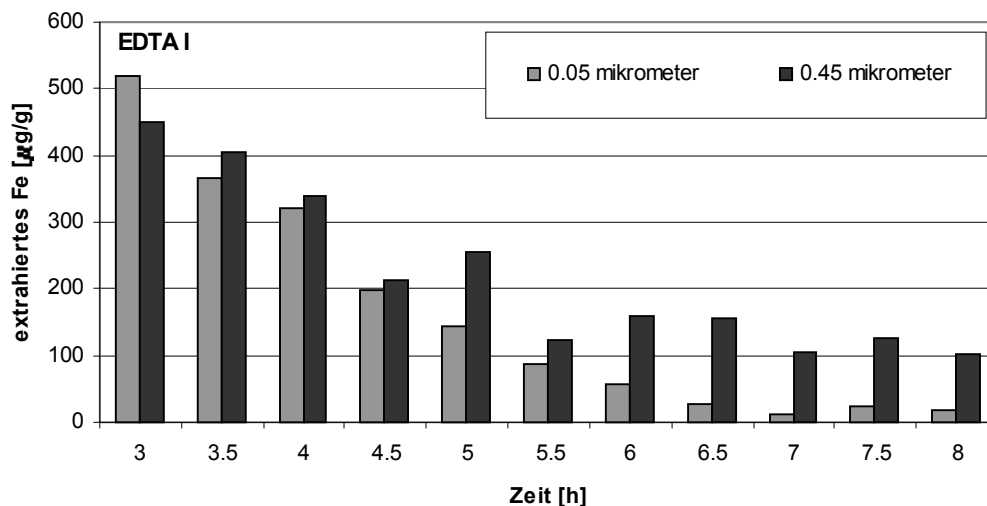
Trotz dieser Ungenauigkeiten wird deutlich sichtbar, dass bei Verwendung der höheren Chelatbildner-Konzentration ein grosser Anteil der organischen Substanz aus dem Boden entfernt wird. Besonders stark ist dieser unerwünschte Effekt bei EDTA, welches rund die Hälfte der organischen Substanz löst.

Zusammengefasst zeigt die Erhöhung der Chelatbildner-Konzentration die folgenden Wirkungen:

- EDTA: Die Extraktion von Kupfer wird vor allem bei hohem pH-Wert massiv gesteigert. Aber auch Eisen und Huminstoffe werden in grosser Masse extrahiert. Bei pH 4-6 wird viel mehr Calcium gelöst.
- EDDS: Die Erhöhung der Konzentration bewirkt keine eindeutige Verbesserung. Das Lösen von Calcium wird verstärkt.
- MGDA: Die Extraktionsleistung verbessert sich für Kupfer und Zink, aber auch für Eisen und bei tiefem pH auch für Calcium. Ausserdem wird viel organisches Material aus dem Boden entfernt.
- IDSA: Es zeigt sich eine Verbesserung für Kupfer und Zink. Aber auch die Extraktion von Eisen wird verstärkt.

### Einfluss der Ansäuerns

Die Proben werden vor der Messung angesäuert, damit die Metalle in Lösung bleiben. Wie in der Beschreibung der Methoden bereits erwähnt worden ist, werden die Proben vor der Eisenmessung feiner filtriert (0.05  $\mu\text{m}$ ), da ansonsten Eisen gemessen wird, das nicht in Lösung sondern an Kolloide gebunden vorliegt. Es muss nun geprüft werden, ob eine Ansäuerung dazu führt, dass das in Kolloiden vorkommende Eisen ebenfalls in Lösung geht und sich eine zweite Filtration erübrigt. Dazu wird das Eisen im Eluat nach der ersten und nach der zweiten Filtration gemessen. In Abbildung 3-12 ist ersichtlich, dass die Filtration mit Porengrösse von 0.05  $\mu\text{m}$  tiefere Werte ergibt als mit 0.45  $\mu\text{m}$ , was zeigt, dass nach dem Ansäuern immer noch Eisen-Kolloide vorhanden sein müssen.



**Abbildung 3-12:** Eisenmessung nach Ansäuerung der Proben bei zwei verschiedenen Filtrierungsgraden. Porendurchmesser 0.05 und 0.45  $\mu\text{m}$  (Kirschgarten).

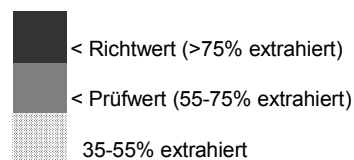
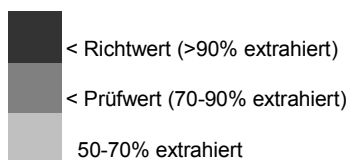
**Figure 3-12:** Measurement of iron at pH 1 after filtration with two different filters. Diameter of pores 0.05 and 0.45  $\mu\text{m}$  (Kirschgarten).

### Vergleich mit der VBBo

In Tabelle 3-1 sind alle Kombinationen von Chelatbildnermenge und pH-Wert gegenübergestellt. Beim Vergleich mit der VBBo stellt sich heraus, dass bei den gewählten Versuchsbedingungen der Richtwert nicht unterschritten werden kann. Kupfer kann unter gewissen Bedingungen bis unter den Prüfwert gesenkt werden. Bei den tieferen Konzentrationen an Chelatbildner sind nur EDTA und EDDS dazu befähigt – und zwar einzig bei tiefen pH-Werten um pH 4.5. Bei den höheren Konzentrationen ist die Einhaltung des Prüfwerts mit allen Chelatbildnern möglich. Soll die Extraktion beim Boden-pH durchgeführt werden (pH 7-7.5), so gibt es bei der höheren Konzentration an Chelatbildner keine Alternative zum persistenten EDTA. Die Extraktion von Zink scheint schwieriger zu sein. Von den biologisch abbaubaren Chelatbildner vermögen hier einzig EDDS bei pH 4 und MGDA bei pH 3 und pH 3.5 eine Senkung unter den Prüfwert zu ermöglichen. Unter allen andern Versuchsbedingungen bleibt der Prüfwert überschritten.

Cu	ohne	EDTA I	EDDS I	MGDA I	IDSA I	EDTA II	EDDS II	MGDA II	IDSA II
3									
3.5									
4									
4.5									
5									
5.5									
6									
6.5									
7									
7.5									
8									

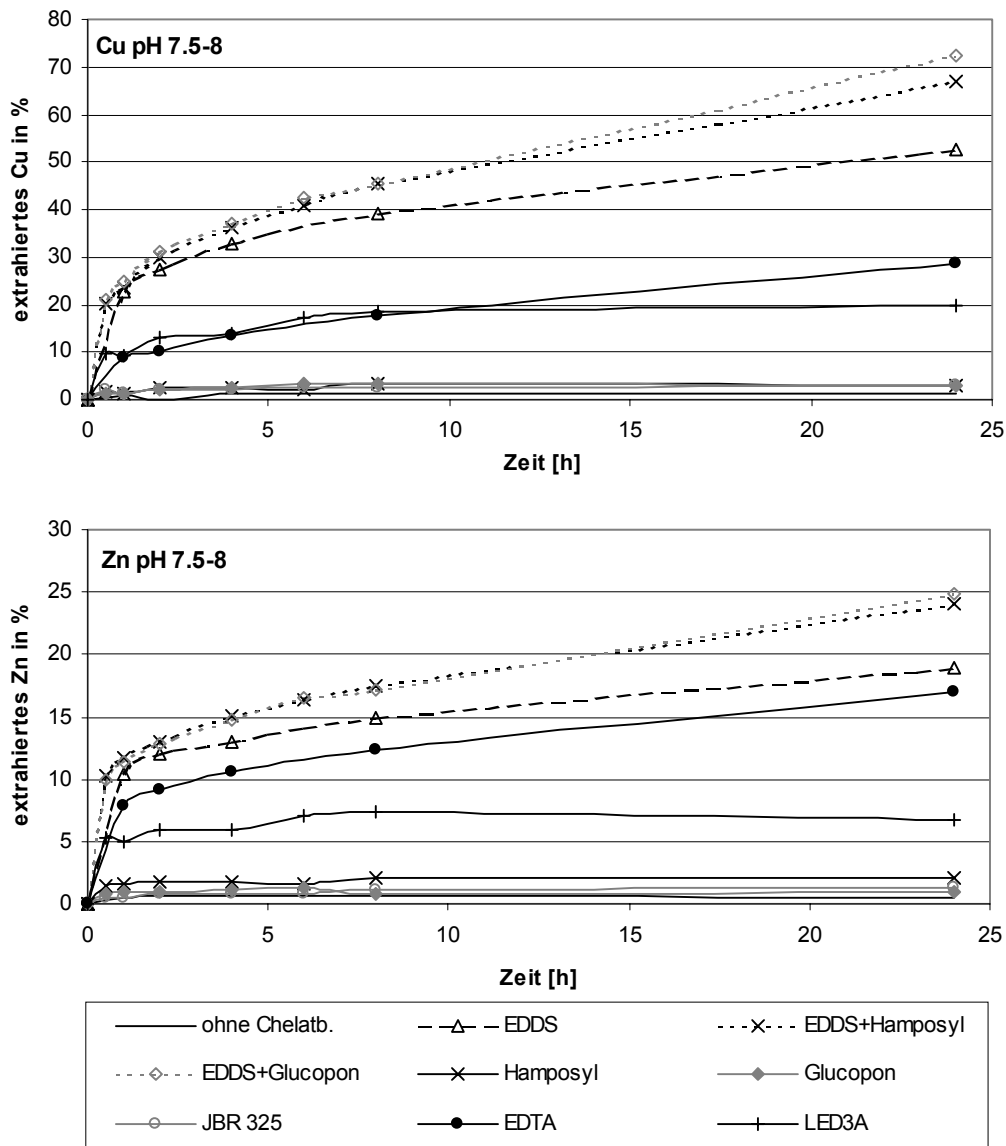
Zn	ohne	EDTA I	EDDS I	MGDA I	IDSA I	EDTA II	EDDS II	MGDA II	IDSA II
3									
3.5									
4									
4.5									
5									
5.5									
6									
6.5									
7									
7.5									
8									



**Tabelle 3-1:** Extraktionsvermögen verglichen mit VBBo (Kirschgarten). Für Zink existiert kein Prüfwert, es wird der doppelte Richtwert angenommen.  
**Table 3-1:** Comparison with VBBo (Kirschgarten). There's no „Prüfwert“ for zinc existing. Instead, the doubled value of „Richtwert“ is used.

### 3.3 Kinetik Mattenweg

In Abbildung 3-13 auf der folgenden Seite ist die Kinetik der Extraktion vom Mattenweg aufgezeigt. Der alleinige Einsatz von Hamopsyl und Glucocon zeigt keine Wirkung auf die Extraktion von Kupfer und Zink. Diese Wirkungslosigkeit erklärt sich damit, dass es sich hierbei um reine Tenside handelt. Umso mehr erstaunt es, dass JBR-325 keine Wirkung zeigt. Dieser Substanz werden nämlich Komplexeigenschaften zugeschrieben. Das ähnlich wie JBR-325 aufgebaute LED3A weist hier eine Extraktionsleistung von immerhin 20 % für Kupfer auf. Dies entspricht der Leistung von EDTA. Für Zink liegt das Extraktionsvermögen von LED3A bei etwas über 5 %. Das schlechte Abschneiden von JBR-325 kann damit erklärt werden, dass die Komplexeigenschaften viel schwächer vorhanden sind als bei LED3A (siehe dazu Strukturformeln in Kapitel 1.5). Sowohl bei der Kupfer- wie auch bei der Zink-Extraktion zeigt EDDS die bessere Wirkung als seine persistente Referenz EDTA. In Kombination mit Hamopsyl bzw. Glucocon kann die Extraktion mit EDDS noch weiter erhöht werden. Gegenüber EDTA kann so mehr als doppelt soviel Kupfer herausgeholt werden. Das extrahierte Zink kann von 17 % auf etwa 25 % erhöht werden. Die beste Wirkung wird durch EDDS zusammen mit Glucocon erreicht. Diese Kombination vermag die Extraktionsleistung von Kupfer gegenüber EDDS alleine von 50 % auf 70 % und diejenige von Zink von 19 % auf 25 % zu steigern. Die erhoffte Beschleunigung der Kinetik durch die Zugabe von Tensiden ist jedoch nicht eingetroffen.

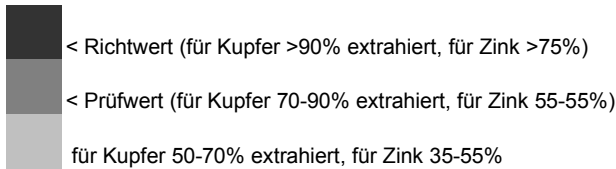


**Abbildung 3-13:** Extraktion von Kupfer und Zink mit Chelatbildnern und Tensiden (Mattenweg).  
**Figure 3-13:** Extraction of copper and zinc with chelating agents and surfactants (Mattenweg).

Für eine Prüfwertunterschreitung muss bei der Probe vom Mattenweg 70 % Kupfer und 55 % Zink extrahiert werden. Mit anderen Worten: Der Gehalt an Kupfer muss auf 150 µg/g gesenkt werden und derjenige von Zink auf 300 µg/g (doppelter Richtwert<sup>1</sup>). Für Kupfer wird der Prüfwert nur bei der Extraktion mit EDDS und Glucopon unterschritten - und zwar nach 24 h (Tabelle 3-2). Bei Zink ist unter den vorliegenden Versuchsbedingungen keine Prüfwertunterschreitung möglich.

<sup>1</sup> Für Zink existiert kein Prüfwert. Es wird der doppelte Richtwert angenommen.

	EDTA I	EDDS I	EDDS I und Hamposyl	EDDS I und Glucopton	Hamposyl	Glucopton	JBR-325 I	LED3A I
Cu								
Zn								

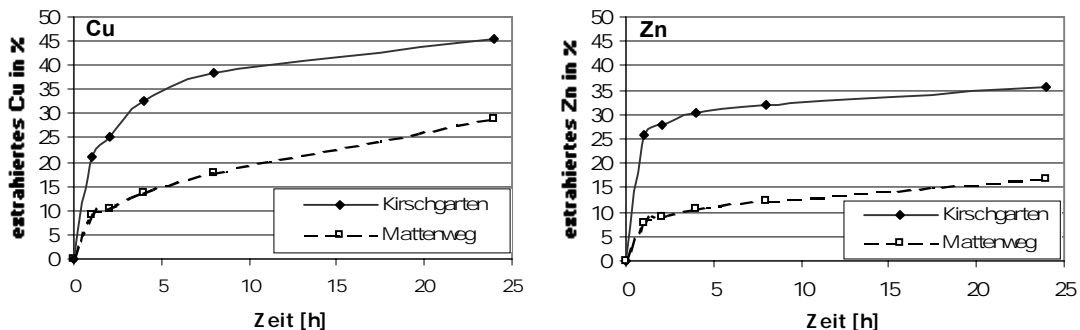


**Tabelle 3-2:** Extraktionsvermögen verglichen mit VBBo (Mattenweg). Für Zink existiert kein Prüfwert, es wird der doppelte Richtwert angenommen.

**Table 3-2:** Comparison with VBBo (Mattenweg). There's no „Prüfwert“ for zinc existing. Instead, the doubled value of „Richtwert“ is used.

### 3.4 Vergleich der Kinetikkurven

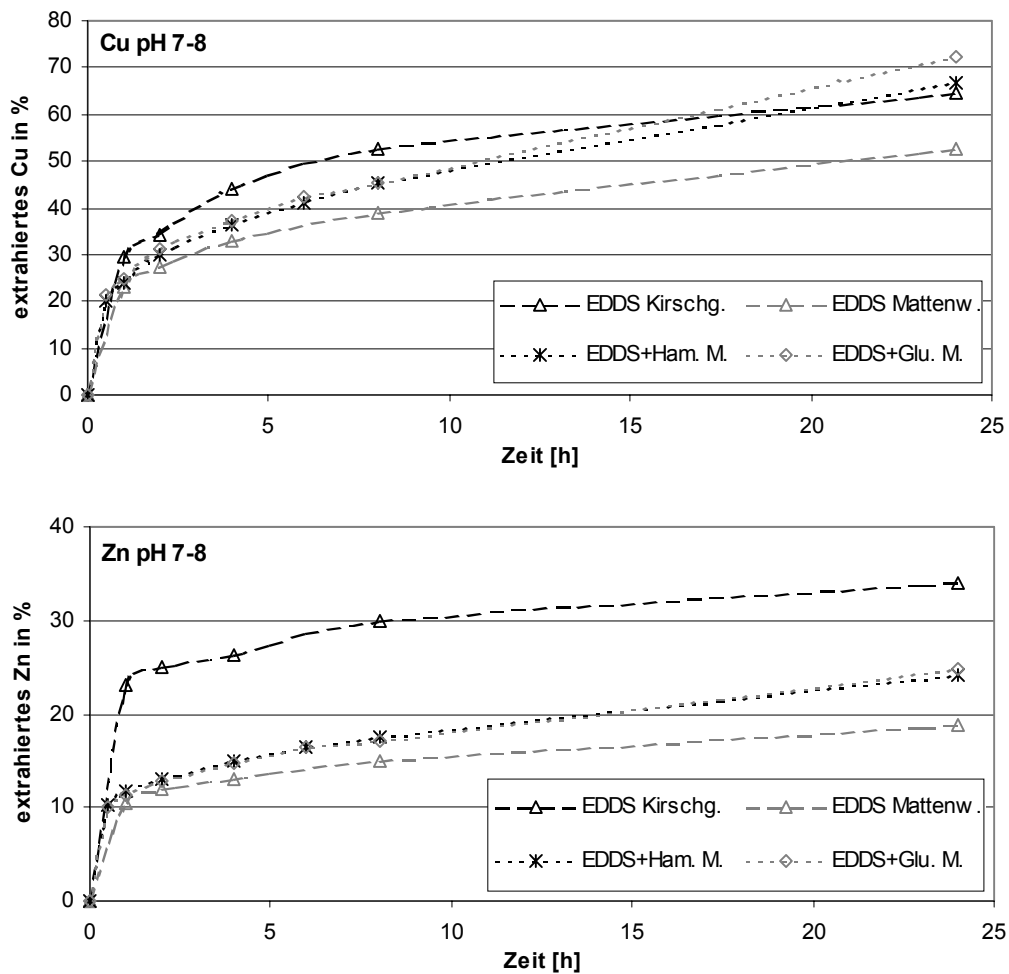
Aus dem Vergleich der Kinetikkurven der Proben Mattenweg und Kirschgarten lassen sich Aussagen über das Extraktions-Verhalten von kalkhaltigen und kalkarmen Böden machen. Abbildung 3-14 zeigt das zeitliche Verhalten bei der Extraktion mit EDTA. Für den Mattenweg beträgt der pH-Wert während des Versuchs 7.5-8 und für den Kirschgarten 7-7.5. Aus der Abbildung wird deutlich, dass ein hoher Kalkanteil zu einer Hemmung der Extraktion beiträgt. Die extrahierte Menge an Schwermetall ist beim kalkarmen Boden denn auch um bis zu einem Drittel grösser als bei der kalkhaltigen Probe Mattenweg. Während sich die Kurven vom Kirschgarten mit der Zeit abflachen, nimmt die Extraktion am Mattenweg in der betrachteten Zeitspanne immer noch zu. Dieser Effekt ist vor allem bei Kupfer erkennbar.



**Abbildung 3-14:** Kupfer-Extraktion (links) und Zink-Extraktion (rechts) mit EDTA.  
**Figure 3-14:** Extraction of copper (left) and zinc (right) with EDTA.



Beim Einsatz von EDDS (Abbildung 3-15) wird das gleiche Verhalten beobachtet wie bei EDTA. Die in Kapitel 3.3 besprochene Zugabe von Tensiden bei der Probe vom Mattenweg bewirkt eine derartige Verstärkung des Extraktionsvermögens, dass nach 15 Stunden mehr Kupfer extrahiert werden kann, als dies bei der kalkarmen Probe Kirschgarten mit EDDS alleine der Fall ist. Bei der Extraktion von Zink jedoch können auch nach der Zugabe von Tensiden die Werte vom Kirschgarten bei weitem nicht erreicht werden.



**Abbildung 3-15:** Extraktion von Kupfer und Zink beim Kirschgarten und Mattenweg mit EDDS und Tensiden.

**Figure 3-15:** Extraction of copper and zinc with EDDS and surfactants at Kirschgarten and Mattenweg.

### 3.5 Fehlerrechnung

Um einen Eindruck über die Grösse der Fehler bei der Bestimmung der Extraktionsleistungen zu erhalten, wird exemplarisch an zwei Dreifachproben der relative Fehler abgeschätzt. Dazu werden die Daten der pH-Variation von MGDA mit der Konzentration II verwendet. Bei pH 4 und 7 sind je drei Proben vorhanden. Der jeweils geschätzte Fehler der extrahierten Metallmenge stellt eine Summe aller während dem Extraktionsversuch im Labor auftretenden Fehler dar. Er umfasst also beispielsweise die Ungenauigkeiten beim Abwägen des Bodens, beim Einstellen des pH-Werts, bei der Zugabe des Chelatbildners, beim Mischen während der Extraktionsdauer, bei der Filtration und bei der AAS-Messung.

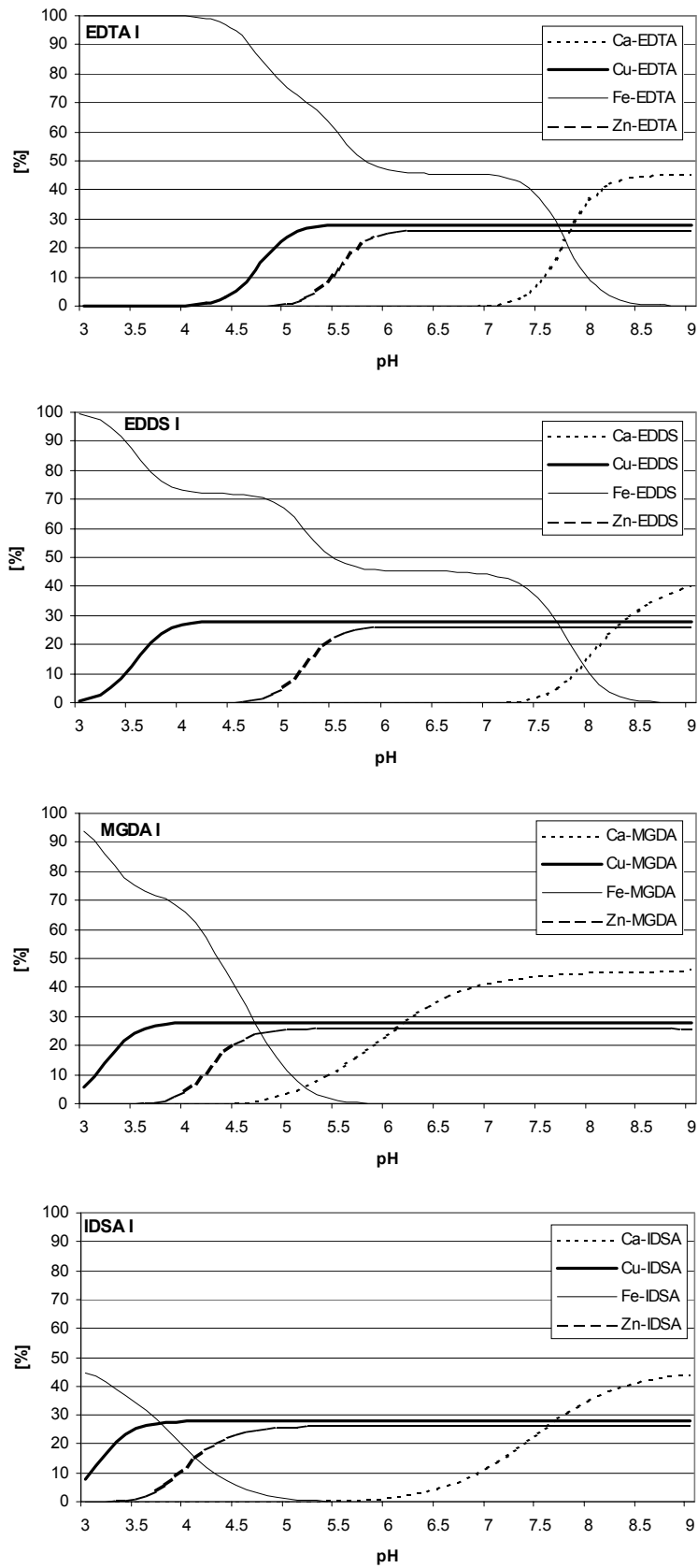
**Tabelle 3-3:** Relative Fehler der Bestimmung der extrahierten Menge für MGDA bei Konzentration II.  
*Table 3-3: Relative error for the determination of the extracted amount of MGDA II.*

MGDA II	relativer Fehler [%]	
	pH 4	pH 7
Kupfer	2.6	1.7
Zink	1.5	0.6
Calcium	22.1	17.5
Eisen	12.2	3.7

Der in Tabelle 3-3 dargestellte relative Fehler entspricht der Standardabweichung  $s$  dividiert durch den Mittelwert  $m$  der Messungen. Unter der Annahme einer Normalverteilung liegen rund 68 % aller Messwerte im Bereich  $m \pm s$ . Die errechneten Fehler zeigen bei den beiden pH-Werten ein ähnliches Verhalten. Die relativen Fehler für Kupfer und Zink liegen unter 3 %. Die grösste Ungenauigkeit weisen die Messwerte von Calcium mit rund 20 % auf, gefolgt von Eisen.

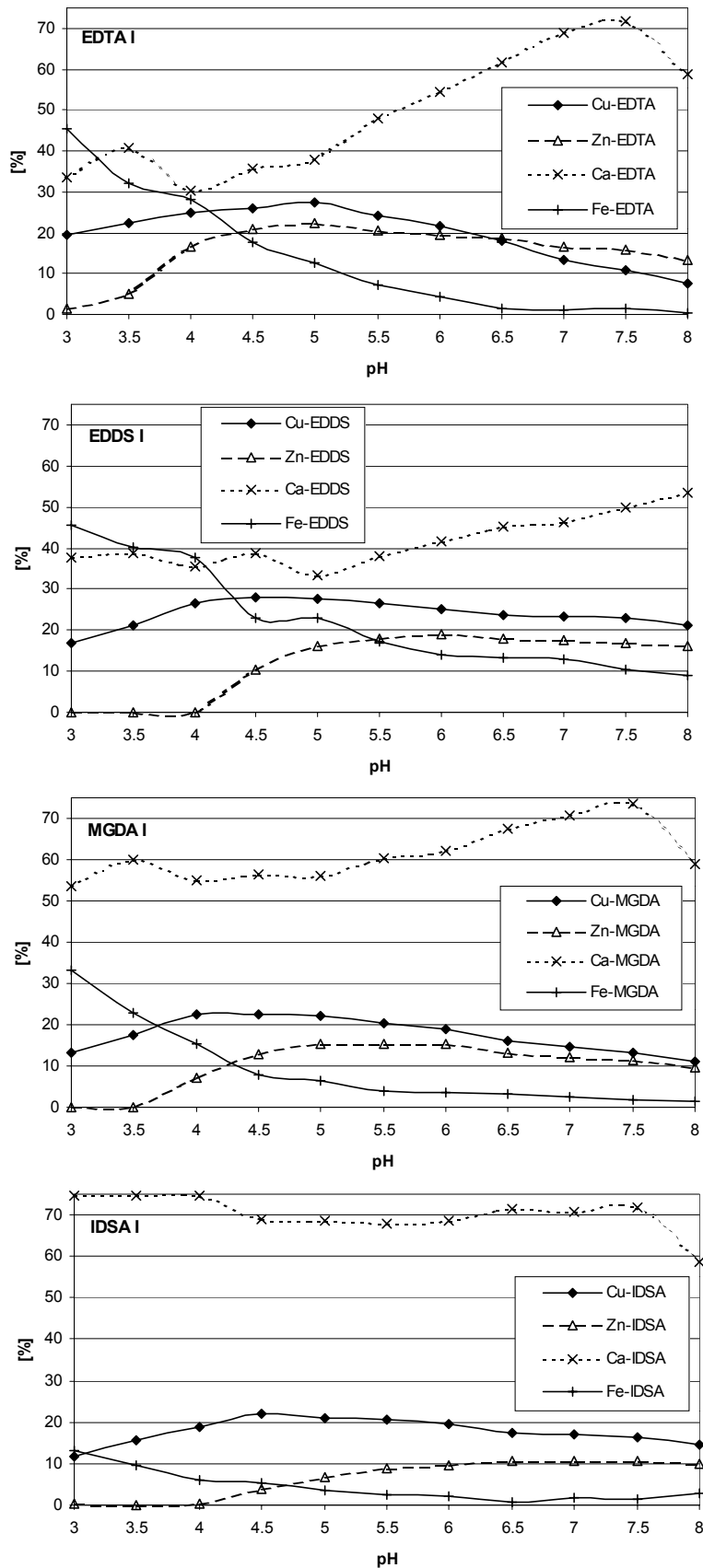
### 3.6 Speziierung

Auf der nachfolgenden Seite sind die Ergebnisse der Speziierungsrechnung (pH 3-9) zur Chelatbildner-Konzentration I dargestellt (Abbildung 3-16). Anschliessend wird in vier entsprechenden Grafiken (Abbildung 3-17) gezeigt, welche Speziierung aufgrund der Messungen der pH-Variation näherungsweise errechnet werden kann (pH 3-8). Die Daten sind in mol/l berechnet und als Prozente der Chelatbildner-Konzentration (0.4 mmol/l) ausgedrückt.



**Abbildung 3-16:** Berechnete Spezierung (Kirschgarten). Angaben in Molprozenten der totalen Chelatbildner-Konzentration I (0.4 mmol/l).

**Figure 3-16:** Speciation calculated with ChemEQL (Kirschgarten). Values in mol percents of the total chelating agent concentration I (0.4 mmol/l).



**Abbildung 3-17:** Gemessene Spezierung nach einer Extraktionszeit von 24 Stunden (Kirschgarten). Angaben in Molprozenten der totalen Chelatbildner-Konzentration I (0.4 mmol/l).  
**Figure 3-17:** Speciation measured after 24 hours of extraction (Kirschgarten). Values in mol percents of the total chelating agent concentration I (0.4 mmol/l).

Ein Vergleich der berechneten mit den gemessenen Speziierungskurven führt je nach betrachtetem Element zu verschiedenen Ergebnissen. Die Maxima der Kupfer- und Zink-Kurven liegen bei Berechnung und Messung etwa im selben Bereich (20 bis 30 %). Bei MGDA und IDSA allerdings werden besonders beim Zink im Experiment deutlich tiefere Werte erreicht als erwartet. In der Berechnung erreichen Kupfer und Zink ab einem bestimmten pH einen konstanten Wert, bei der Messung hingegen sinken die Kurven gegen pH 8 hin wieder ab. Der Anstieg der gemessenen und der berechneten Kurve stimmt für Zink im Allgemeinen gut überein. Die Kupfer-Kurve aber beginnt bei den Messwerten für EDTA und EDDS bei pH 3 bereits mit 15-20 %, während die Berechnung bei diesem pH-Wert kein komplexiertes Kupfer anzeigt.

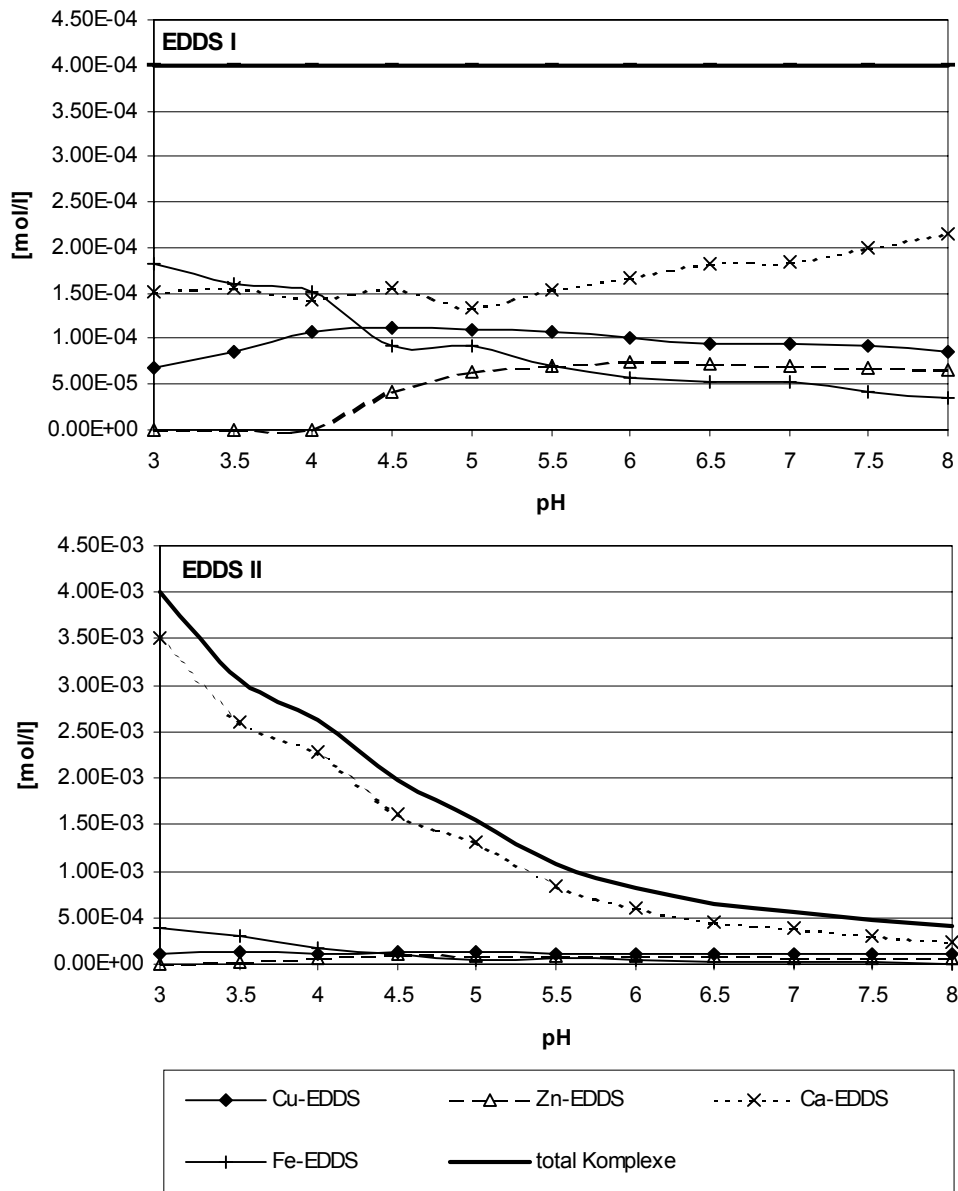
Die gemessenen Calcium-Kurven zeigen gegenüber den berechneten ein viel geringeres Absinken gegen tiefe pH-Werte hin. Ein Grund dafür kann die vereinfachende Annahme sein, dass alle nach der Komplexierung von Cu, Zn und Fe noch verbleibenden Chelatbildner-Moleküle nur Komplexe mit Calcium bilden. Es ist zu vermuten, dass gerade bei tiefen pH-Werten Komplexe mit weiteren Metallionen vorhanden sind, welche in den vorliegenden Messungen nicht berücksichtigt werden.

Für Eisen werden rund halb so grosse Konzentrationen gemessen wie berechnet. Dieser Unterschied rührt vermutlich daher, dass sich das in der Modellierung verwendete Gleichgewicht zwischen gelöstem Eisen und amorphem Eisenhydroxid in der Zeitdauer des Experiments noch nicht einstellen kann. Die Formen der Eisen-Kurven hingegen stimmen recht gut überein. Dies besonders für EDDS, bei welchem sogar das stufenweise Abfallen zu pH 8 hin auch in der Messung deutlich erkennbar ist.

Der bei der Untersuchung der Kinetik von EDDS beobachtete Austausch von Zink durch Eisen wird durch die berechnete und die gemessene Speziierung bestätigt. Die entgegengesetzten Verläufe der Zink- und Eisen-Kurve sind unterhalb von pH 5.5 deutlich erkennbar. Unterhalb von pH 4 zeichnet sich ein ähnliches Verhalten für die Kupfer- und Eisen-Kurve ab.

Wie am Beispiel von EDDS in Abbildung 3-18 ersichtlich, führt bei der gemessenen Speziierung das Addieren der Cu-, Zn-, Ca- und Fe-Kurve bei Konzentration I zu einer konstanten Summe. Diese entspricht der totalen Chelatbildner-Konzentration I. Wird allerdings Konzentration II verwendet, nimmt die Summe gegen pH 8 hin stark ab und liegt dann deutlich unter der eingesetzten Chelatbildner-Konzentration von  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l. Dies zeigt, dass dann ein grosser Anteil der Chelatbildner-Moleküle nicht als Komplexe vorliegt oder aber Chelat-Komplexe mit andern Ionen eingeht, welche hier nicht gemessen werden. Das könnten beispielsweise Magnesium-, Aluminium- oder Nickel-Ionen sein.

Ausserdem wird in dieser Abbildung deutlich, wie stark die Chelatbildner bei Verwendung von Konzentration II durch Calcium-Ionen belegt sind. Bis zu 90 % der Chelatbildner-Moleküle gehen einen Chelat-Komplex mit Calcium ein. Weitere Abbildungen zur gemessenen Speziierung bei Konzentration II befinden sich in Anhang D.



**Abbildung 3-18:** Gemessene Spezierung von EDDS (Kirschgarten).  $4 \times 10^{-4}$  mol/l entspricht der totalen Chelatbildner-Konzentration I,  $4 \times 10^{-3}$  mol/l entspricht der Konzentration II.  
**Figure 3-18:** Speciation measured after 24 hours of extraction (Kirschgarten).  $4 \times 10^{-4}$  mol/l corresponds to the total chelating agent concentration I,  $4 \times 10^{-3}$  mol/l corresponds to the total chelating agent concentration II.

### 3.7 Zusammenfassung

#### **Kalkarme Probe Kirschgarten**

Die Kinetikkurven zeigen für die kalkarme Probe nach 20 bis 30 Stunden eine Abflachung, die bei tiefem pH-Wert (pH 4-4.5) deutlicher auszumachen ist als bei hohem. Eine Extraktionszeit von 24 Stunden scheint vor allem auch für IDSA sinnvoll, da dieser Chelatbildner nach 30 Stunden biologisch sichtbar abgebaut wird. Als bestes Extraktionsmittel – sowohl für Kupfer als auch für Zink – stellt sich EDDS heraus. Es muss jedoch beachtet werden, dass EDDS für die Extraktion von Zink bei pH 4-4.5 nicht eingesetzt werden darf. Hier werden nämlich keine Zink-Komplexe gebildet, sondern es findet ein Austausch von Zink mit Eisen statt. Bei pH 4-4.5 bietet sich als Ersatz für EDDS für die Zink-Extraktion der biologisch abbaubare Chelatbildner MGDA an.

Die pH-Variation zeigt, dass bei einer Herabsetzung des pH-Werts der Probe unter pH 5 auch ohne Zugabe von Chelatbildnern Schwermetalle herausgelöst werden. Beim Einsatz von Chelatbildnern wird für die Extraktion von Kupfer und Zink nur eine geringe pH-Abhängigkeit beobachtet. Anders sieht es bei der Messung von Calcium und Eisen aus: Hier kann bei tieferem pH-Wert eine grössere Menge im Eluat nachgewiesen werden als bei hohem pH-Wert. Die Erhöhung der Komplexbildnermenge führt bei Kupfer zu einer Erhöhung der extrahierten Menge um einen Drittel. Für Zink liegt die Steigerung in einem kleineren Rahmen. Die Zugabe der zehnfachen Komplexbildnermenge führt weiter dazu, dass sich die extrahierte Menge von Calcium um bis zu 30 % steigert und bis zu viermal soviel Eisen aus der Probe gelöst wird. Ausserdem kann besonders bei hohen pH-Werten eine Verstärkung der Extraktion von Huminstoffen festgestellt werden.

#### **Kalkhaltige Probe Mattenweg**

Die erhoffte Beschleunigung der Kinetik durch die Zugabe von Tensiden ist nicht eingetroffen, es kann immer noch keine Abflachung der Kinetikkurven festgestellt werden. Die Tenside vermögen jedoch in Kombination mit dem Chelatbildner EDDS die Extraktion zu verstärken. JBR-325 – ein Tensid mit Komplexbildungsfähigkeiten – vermag bei den vorliegenden Versuchsbedingungen weder Kupfer noch Zink aus der Bodenprobe herauszulösen. LED3A hingegen, das die gleichen Eigenschaften wie JBR-325 besitzt, extrahiert - wenn auch in weit geringerem Mass als EDDS - sowohl Kupfer als auch Zink. Die beiden Tenside Hamposyl und Glucocon zeigen alleine erwartungsgemäss keine Wirkung. Sie vermögen jedoch zusammen mit dem Chelatbildner EDDS die Extraktion von Kupfer und Zink zu verstärken. Die höchste Extraktionsleistung weist EDDS in Kombination mit Glucocon auf. Diese Kombination vermag nach 15 Stunden gar mehr Kupfer zu extrahieren, als dies bei der kalkarmen Probe Kirschgarten mit EDDS alleine der Fall ist.

## 4 Schlussbetrachtung und Ausblick

### 4.1 Schlussbetrachtung

Die verschiedenen Experimente und Vergleiche dieser Arbeit zeigen, dass sich EDDS unter den gegebenen Bedingungen am besten für die Extraktion von Kupfer und Zink eignet. Wird der Chelatbildner mit einer Konzentration von  $20 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$  beim kalkarmen Boden vom Kirschgarten eingesetzt, liegt die optimale Extraktionsleistung bei pH 5. Kupfer kann dadurch zu 72 % entfernt werden, womit der Prüfwert nach VBBo unterschritten wird. Zink wird zu 36 % extrahiert. Soll der Boden bei demjenigen pH-Wert behandelt werden, welcher sich ohne Zugabe von Säure oder Base einstellt (d.h. bei ca. pH 7), so schneidet EDDS sogar besser ab als das persistente EDTA. Die Extraktionsleistung beträgt dann bei Kupfer noch 61 % und bei Zink 34 %.

Die maximale Extraktion aller biologisch abbaubarer Chelatbildner zeigt EDDS bei pH 4.5 mit einer Dosierung von  $200 \mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ . Kupfer wird dann zu 90 % extrahiert, Zink zu 57 %. Das bedeutet, dass für Kupfer der Prüfwert und für Zink der doppelte Richtwert unterschritten wird. Allerdings wird dann auch Calcium zu 65 % entfernt.

Der optimale pH-Bereich für den Einsatz von MGDA (mit Konzentration I) liegt bei pH 4.5. Unter diesen Bedingungen werden 59 % des Kupfers und 34 % des Zinks extrahiert. Eine Leistung, die von EDDS aber schon bei pH 7 überboten wird. Um bei Konzentration II das Lösen von Calcium und Eisen in Grenzen zu halten, erweist sich ebenfalls pH 4.5 als optimal. Es werden dann 76 % Kupfer und 49 % Zink extrahiert.

Der Einsatz von IDSA scheint erst mit der höheren Konzentration sinnvoll zu sein. Dann werden bei pH 4 78 % des Kupfers und 46 % des Zinks extrahiert. Werden die Chelatbildner mit dieser hohen Konzentration zugegeben, muss jedoch ein starkes Lösen von Calcium und Eisen in Kauf genommen werden. Ausserdem werden bei hohen pH-Werten beträchtliche Mengen an Huminstoffen aus dem Boden entfernt.

Gesamthaft betrachtet werden bei diesem kalkarmen Boden mit EDDS eindeutig die besten Ergebnisse der untersuchten biologisch abbaubaren Chelatbildner erzielt. Bei hohem pH-Wert und niedriger Dosierung des Mittels übersteigen die Extraktionsleistungen von EDDS sogar diejenigen von EDTA. EDDS führt dann allerdings zu einem etwas grösseren Lösen von Eisen.

Auch beim kalkreichen Boden vom Mattenweg zeigt EDDS gute Resultate und übertrifft die Extraktionsleistungen von EDTA. Die Zugabe von Tensiden kann zwar die Kinetik nicht beschleunigen, aber die Extraktion massiv verstärken. EDDS mit Glucopon vermag so 72 % des Kupfers und 25 % des Zinks zu extrahieren.



Aufgrund der durchgeführten Laborexperimente und Abschätzungen lassen sich folgende Empfehlungen für die Chemo-Extraktion von schwermetallbelasteten Böden formulieren:

EDDS bietet sich an für die Extraktion von Kupfer und Zink aus kalkarmen wie auch aus kalkreichen Böden. Die Zugabe von Tensiden (namentlich Glucocon) führt zu einer verbesserten Extraktion dieser beiden Schwermetalle. Um das unerwünschte Lösen von Calcium und Eisen gering zu halten, empfiehlt es sich, die Extraktion bei einem hohen pH-Wert (pH 7 bis 8) durchzuführen. Unter diesen Bedingungen eignet sich eine Dosierung von EDDS, die etwa der Summe der molaren Konzentration von Kupfer, Zink, Cadmium, Blei und Nickel in der Probe entspricht.

### 4.2 Ausblick

Mit Hilfe der in dieser Arbeit aufgezeigten Ergebnisse ist eine erste Abschätzung der Wirkung biologisch abbaubarer Chelatbildner möglich. Für eine umfassende Beurteilung der Chemo-Extraktion können sich weitere Untersuchungen mit folgenden Fragen befassen:

- Welche Zusammensetzung und welche Eigenschaften hat der Boden nach einer Chemo-Extraktion?
- Werden unerwünschterweise Nährstoffe (z.B. Kalium) aus dem Boden gelöst?
- Haben die Chelatbildner Auswirkungen auf die Bodenlebewesen?
- Wie schnell gewinnt ein behandelter Boden seine Fruchtbarkeit wieder zurück?
- Ist es für den Boden besonders schonend, die Extraktion bei demjenigen pH-Wert durchzuführen, welcher sich ohne Zugabe von Säure oder Base einstellt?
- Wie verhält sich die Wirkung eines Chelatbildners bei unterschiedlich belasteten Böden und bei verschiedenen Bodentypen?
- Welches sind die optimalen Extraktionszeiten je nach Chelatbildner, Chelatbildner-Konzentration und Bodentyp?
- Welches ist die optimale Chelatbildner-Konzentration?
- Wie stark kann die Extraktion von Kupfer und Zink in kalkarmen Böden durch die Zugabe von Tensiden gesteigert werden?
- Welches ist die optimale Tensid-Konzentration?
- Welche anderen Schwermetalle vermögen die Chelatbildnern zu extrahieren?
- Inwiefern wird durch das Herauslösen von Calcium die Bodenstruktur zerstört?
- Kann durch die Verwendung von  $\text{CaNO}_3$  anstelle von  $\text{NaNO}_3$  das Herauslösen von Calcium verringert werden?

- Wie verändert sich die Calciumextraktion, wenn anstelle des nanopure-Wassers calciumhaltiges Fluss- oder Trinkwasser verwendet wird?
- Kann Calcium und Eisen nach der Extraktion dem Boden problemlos wieder zugeführt werden?
- Ist eine Rückgewinnung von biologisch abbaubaren Chelatbildnern möglich und sinnvoll?
- Kann das extrahierte Metall rückgewonnen werden?

Die durchgeführten und besprochenen Extraktionen sind reine Laborexperimente. Soll dieses Verfahren konkret zur Sanierung von schwermetallbelasteten Böden eingesetzt werden, so ist ausserdem von Interesse, wie effizient die Chemo-Extraktion im grossen Massstab ist und wie hoch die Kosten dafür sind.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass es für die Chemo-Extraktion von Schwermetallen biologisch abbaubare Alternativen zum persistenten EDTA gibt. Die Verfasser sind der Ansicht, dass es sich lohnt, weitere Untersuchungen in diese Richtung anzugehen.



## 5 Literaturverzeichnis

- AlfaWeb. LfU Baden-Württemberg. Altlasten - Fachinformationen im World-Wide Web. <http://www.uvm.baden-wuerttemberg.de/alfaweb/index.html>
- Alloway, B.J. 1999. Schwermetalle in Böden: Analytik, Konzentrationen, Wechselwirkungen. Übersetzte Version. Berlin.
- Brodmann, U. 1994. Projekt Hyperakkumulatoren: Zwischenbericht. MBT Umwelttechnik AG, Münchenstein.
- Federer, P. 1993. Verteilung und Mobilität der Schwermetalle Cadmium, Kupfer und Zink in anthropogen belasteten, kalkreichen Böden. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Diss. ETH No. 10169.
- Federer, P. und H. Sticher. 1994. Zusammensetzung und Speziierung der Bodenlösung eines mit Schwermetallen belasteten kalkreichen Bodens. Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 157: 131-138.
- Franzius, V., K. Wolf, E. Brandt. 1998. Handbuch der Altlastensanierung. 2. Auflage, C.F. Müller Verlag, Heidelberg.
- Geiger, G. und R. Schulin. 1995. Risikoanalyse, Sanierungs- und Überwachungsvorschläge für das schwermetallbelastete Gebiet von Dornach. Solothurn, Volkswirtschaftsdepartement des Kantons Solothurn, Amt für Umweltschutz. Solothurn.
- Geologischer Atlas der Schweiz. 1984. Blatt 1076 Arlesheim, 1:25'000. Schweizerische Geologische Kommission.
- Hämmann, M. 1999a. Bodenbelastungsgebiet Dornach: Situationsbericht, 16. Juni 1999. Volkswirtschaftsdepartement des Kantons Solothurn, Amt für Umweltschutz. Solothurn.
- Hämmann, M. 1999b. Bodenbelastungsgebiet Dornach: Information der Bevölkerung, 3. März 1999. Volkswirtschaftsdepartement des Kantons Solothurn, Amt für Umweltschutz. Solothurn.
- Hämmann, M. 1999c. Die neue Verordnung über Belastungen des Bodens (VBBo) und deren Umsetzung. ETH-Seminar Bodenschutz vom 5. 11.1999. Zürich.
- Hesske, S., M. Schärli, O. Tietje, R.W. Scholz. 1998. Zum Umgang mit Schwermetallen im Boden: Falldossier Dornach. Schwerpunktprogramm Umwelt. Schweiz. Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung.
- Kayser, A. 2000. Evaluation and enhancement of phytoextraction of heavy metals from contaminated soils. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich, Diss. ETH No. 13563.
- Kienitz, H., R. Bock, W. Fresenius, W. Huber, G. Tölg. 1980. Analytiker-Taschenbuch, Band 1. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg.
- Mortimer, C.E. 1996. Chemie. 6. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart / New York.

- Müller, B. 1996. ChemEQL V2.0: A Programm to Calculate Chemical Speciation Equilibria Titrations, Dissolution, Precipitation, Adsorption Simple Kinetics, pX-pY Diagrams Includes two Libraries. EAWAG, Kastanienbaum.
- Mulligan, C.N., Yong, R.N., Gibbs, B.F., 2000. Surfactant-enhanced remediation of contaminated soil: a review. *Engineering Geology* 60 (2001): 371-380
- Potthoff-Karl, B., Th. Greindl, A. Oftring. 1996. Synthese abbaubarer Komplexbildner und ihre Anwendung in Waschmittel- und Reinigerformulierungen. *SÖFW(Seifen-Öle-Fette-Wachse)-Journal*, 6/96: 392-397.
- Schulin, R. 2000. Bodenschutz II. Unterlagen zur Vorlesung. Eidgenössische Technische Hochschule Zürich.
- Vandevivere P.C., H. Saveyn, W. Verstraete, T.C.J. Feijtel, D.R. Schowanek. 2001. Biodegradation of Metal-[S,S]-EDDS Complexes. *Environmental Science & Technology*: 1765-1770

#### Gesetze und Verordnungen

- AltIV. 1998. Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten, SR 814.680. Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- USG. 1995. Umweltschutzgesetz, SR 814.01. Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.
- VBBö. 1998. Verordnung über Belastungen des Bodens, SR 814.12. Eidgenössische Drucksachen- und Materialzentrale, Bern.

## 6 Anhang

### A. Im Anhang verwendete Bezeichnungen

**Tabelle A-1:** Erläuterung zu Bezeichnungen im Anhang.

**Table A-1:** Explanations for terms used in the appendix.

Bezeichnung	Erläuterung
M1, M2, M3	Mattenweg, 3 verschiedene Proben
K1, K2, K3	Kirschgarten, 3 verschiedene Proben
G1, G2, G3	Gasselzaun, 3 verschiedene Proben
[%]	Prozent-Angaben sind jeweils in Massenprozenten
EDTA I	Chelatbildner-Konzentration von 20 $\mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ bzw. 0.4 mmol/l
EDTA II	Chelatbildner-Konzentration von 200 $\mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ bzw. 4 mmol/l
Kupfer I	Extrahiertes Element bei einer Chelatbildner-Konzentration von 20 $\mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ bzw. 0.4 mmol/l
Kupfer II	Extrahiertes Element bei einer Chelatbildner-Konzentration von 200 $\mu\text{mol/g}_{\text{Boden}}$ bzw. 4 mmol/l

## **B. Methoden der Bodencharakterisierung**

### **Totale Schwermetallgehalte**

Die totalen Schwermetallgehalte werden mit zwei unterschiedlichen Methoden bestimmt:

#### **a) Röntgenfluoreszenz-Analyse**

Die Bodenproben werden in einer Mühle zerkleinert. Anschliessend wird jeweils 4 g Boden mit 0.9 g Wachs vermischt, homogenisiert und zu einer Tablette gepresst. Diese kann direkt mit dem Röntgenfluoreszenz-Spektrometer (RFS) analysiert werden. Die dabei erfassten Schwermetallgehalte können leicht abweichen von denjenigen des  $\text{HNO}_3$ -Extrakts.

#### **b) $\text{HNO}_3$ -Aufschluss**

Die Bodenproben werden mit 2 M  $\text{HNO}_3$  (Verhältnis 1:10) im beinahe kochenden Wasserbad während zwei Stunden aufgeschlossen und anschliessend filtriert. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) löst den überwiegenden Teil der Schwermetalle von den Bodenpartikeln. Der erhaltene Aufschluss repräsentiert nach VBBo (1998) den sogenannten Totalgehalt. Mittels Atomabsorptions-Spektrometer (AAS) wird dann die Konzentration bestimmt. Um im Eichungsbereich des AAS zu bleiben, müssen die Aufschlüsse entsprechend verdünnt werden.

### **Lösliche Schwermetallgehalte**

Die Bodenproben werden mit 0.1 M  $\text{NaNO}_3$  vermischt (Verhältnis 2:5), zwei Stunden geschüttelt und anschliessend zentrifugiert und filtriert. Dadurch wird näherungsweise der mobile und für Pflanzen verfügbare Anteil der Schwermetalle gelöst. Der Gehalt wird analog zum totalen Gehalt mittels AAS ermittelt.

### **pH-Messung**

Die Bestimmung des pH-Werts erfolgt durch elektrometrische Messung mit einer Glaselektrode. Als Elektrolytlösung verwendet man eine 0.01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung, welche etwa der Ionenstärke der natürlichen Bodenlösung entspricht. Pro Probe werden drei Zentrifugenröhrchen mit Boden und  $\text{CaCl}_2$ -Lösung gefüllt (Verhältnis ca. 2:5) und drei Mal im Abstand von 10 Minuten geschüttelt. Nach weiteren 10 Minuten führt man die pH-Elektrode mit der seitlichen Öffnung in die überstehende klare Lösung ein und wartet einen konstanten Wert ab.

### **Kalkgehalt**

Die Messung des Carbonatgehalts basiert auf einer Säure-Base-Reaktion zwischen 10-prozentiger Salzsäure ( $\text{HCl}$ ) und dem im Boden vorhandenen Carbonat. Durch einen Überschuss an Säure wird das Carbonat in Form von Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) vollständig aus der Probelösung freigesetzt. In einem U-Rohr wird die  $\text{CO}_2$ -Produktion anhand der Volumenänderung bestimmt. Es wird davon ausgegangen, dass der überwiegende Anteil des Carbonats im Boden als Kalk ( $\text{CaCO}_3$ ) vorliegt. Da beim Zersetzen jedes Mol

$\text{CaCO}_3$  ein Mol  $\text{CO}_2$  liefert, kann der Gehalt an Kalk über die ideale Gasgleichung berechnet werden.

### Organischer Gehalt

Ein Teil des Bodens wird im Ofen bei  $105^\circ\text{C}$  getrocknet. Durch anschliessende Zugabe von Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) wird die organische Substanz der Bodenproben oxidiert. Wichtig ist dabei, dass das  $\text{H}_2\text{O}_2$  vorsichtig zugegeben wird, damit nicht durch eine zu heftige Reaktion Bodenmaterial aus dem verwendeten Behälter geschleudert wird. Danach werden die Proben wieder getrocknet. Der resultierende Gewichtsverlust entspricht dem organischen Gehalt der Probe.

### Korngrößenverteilung

Die Pipettmethode beruht auf der unterschiedlichen Sedimentationsgeschwindigkeit von Teilchen mit verschiedenem Durchmesser. Dazu werden diejenigen Proben verwendet, bei welchen mittels  $\text{H}_2\text{O}_2$  die organische Substanz bereits oxidiert wurde. Die abgewogene Probemenge wird in einer 0.2-prozentige Calgonlösung mit Ultraschall sehr gut dispergiert und dann in einen mit Wasser gefüllten Stehzyylinder gegeben. Dieser wird geschüttelt und aufgestellt. Mit der Gleichung nach Stokes kann berechnet werden, nach welcher Zeit in einer bestimmten Tiefe mit der Pipette eine Probemenge entnommen werden muss, um die gewünschte Korngrösse zu erfassen. Anschliessend werden diese Proben getrocknet und gewogen.

Für die Definition von Ton, Silt und Sand werden die folgenden Korndurchmesser verwendet:

**Tabelle B-1:** Unterteilung der Feinerde.

**Table B-1:** Subdivision of the sieved soil (diameter  $\leq 2$  mm).

Bezeichnung	Korndurchmesser
Ton	$< 2 \mu\text{m}$
Silt	$2 - 50 \mu\text{m}$
Sand	$50 \mu\text{m} - 2 \text{mm}$



## C. Messresultate

### Matrix für AAS-Standard

**Tabelle C-1:** Vergleich der verschiedenen Matrizes für den AAS-Standard .

*Table C-1: Comparison of different matrix for the AAS-standard.*

	Wasser		0.01 M NaNO <sub>3</sub>		0.001 M NaNO <sub>3</sub>	
	Zn-Konz. [mg/l]	Mittlere Extinktion	Zn-Konz. [mg/l]	Mittlere Extinktion	Zn-Konz. [mg/l]	Mittlere Extinktion
CALZERO	0	0	0	0	0	0
STANDARD 1	0.2	0.0738	0.2	0.0743	0.2	0.0751
STANDARD 2	0.4	0.1448	0.4	0.1440	0.4	0.1472
STANDARD 3	0.8	0.2792	0.8	0.2793	0.8	0.2791
STANDARD 4	1.6	0.5128	1.6	0.5324	1.6	0.5221

### Eisenmessung nach Filtration mit verschiedenen Filtern

**Tabelle C-2:** Eisenmessung nach der Filtration mit Porendurchmesser 0.05 und 0.45 µm (Kirschgarten).

*Table C-2: Measurement of iron after sieving with different filters (diameters: 0.05 and 0.45 µm, Kirschgarten).*

	Zeit [h]	Eisen	
		extrahiertes Eisen	
		0.05 µm [µg/g]	0.45 µm [µg/g]
EDTA I pH 7.0-7.5	1	5.393	95.256
	2	6.653	145.202
	4	8.870	200.290
	8	10.069	212.469
	24	17.912	256.137
	31	18.749	243.936
	48	15.926	305.978
EDTA I pH 4.0-4.5	1	137.388	157.498
	2	167.866	208.348
	4	215.694	260.396
	8	264.602	278.017
	24	309.964	363.677
	31	352.293	387.282
	48	414.791	444.916

## Bodencharakterisierung

**Tabelle C-3:** Darstellung der durchgeführten Messungen zur Bodencharakterisierung. Die grau hinterlegten Angaben stellen Mittelwerte der darüber aufgelisteten Daten dar.

**Table C-3:** Overview of the results from the characterisation of the soil. The values with grey shading are the average of the values above.

	Bez.	pH-Wert	Kalkgehalt	Korngrößenverteilung			Org.Gehalt
		[-]	[%]	Sand	Schluff	Ton	[%]
Bodenproben	M 1	6.97	13.81	28.3	39.3	32.4	5.7
	M 2	7.00	13.81	28.5	37.9	33.6	
	M 3	7.00					
		<b>6.99</b>	<b>13.81</b>	<b>28.4</b>	<b>38.6</b>	<b>33.0</b>	<b>5.7</b>
	K 1	6.17	0.57	16.3	54.9	28.8	7.3
	K 2	6.16	0.57	13.1	58.1	28.8	
	K 3	6.16					
		<b>6.16</b>	<b>0.57</b>	<b>14.7</b>	<b>56.5</b>	<b>28.8</b>	<b>7.3</b>
	G 1	5.20	0.38	16.7	63.5	19.8	2.7
G 2	5.20	0.48	18.2	62.1	19.7		
G 3	5.19						
	<b>5.20</b>	<b>0.43</b>	<b>17.5</b>	<b>62.8</b>	<b>19.8</b>	<b>2.7</b>	

	Bez.	Ca-Gehalt	Fe-Gehalt	Zn-Gehalt			Cu-Gehalt		
		RFS	RFS	RFS	HNO3	löslich	RFS	HNO3	löslich
		[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]	[µg/g]
Bodenproben	M 1	61780	31810	652	682	0.153	519	532	0.626
	M 2	62480	31490	655	670	0.135	511	516	0.621
	M 3				699			539	
		<b>62130</b>	<b>31650</b>	<b>653</b>	<b>684</b>	<b>0.144</b>	<b>515</b>	<b>529</b>	<b>0.624</b>
	K 1	9940	28030	655	679	1.578	474	490	0.809
	K 2	9962	28170	654	694	1.525	471	494	0.809
	K 3				704			506	
		<b>9951</b>	<b>28100</b>	<b>654</b>	<b>692</b>	<b>1.552</b>	<b>473</b>	<b>497</b>	<b>0.809</b>
	G 1	4366	24330	196	181	3.049	99	90	0.315
G 2	4336	24410	196	179	3.055	99	92	0.311	
G 3				182			92		
	<b>4351</b>	<b>24370</b>	<b>196</b>	<b>180</b>	<b>3.052</b>	<b>99</b>	<b>91</b>	<b>0.313</b>	







**Tabelle C-7:** Resultate der pH-Variation bei Chelatbildner-Konzentration II (Kirschgarten, 2. Teil).  
**Table C-7:** Results of the pH-variation at chelating agent concentration II (Kirschgarten, second part).

pH	Kupfer			Zink			Calcium		Eisen		
	extrahiertes Cu [µg/g]	[%]	Cu nach Extraktion [µg/g]	extrahiertes Zn [µg/g]	[%]	Zn nach Extraktion [µg/g]	extrahiertes Calcium [µg/g]	[%]	extrahiertes Eisen [µg/g]	[%]	
EDTA II	3	427.396	86.00	70	448.075	64.75	244	5175.341	52.01	2013.283	7.16
	3.5	425.150	85.54	72	425.981	61.56	266	4658.659	46.82	1548.233	5.51
	4	434.144	87.35	63	407.039	58.82	285	5940.165	59.69	1174.097	4.18
	4.5	410.952	82.69	86	375.457	54.26	317	7983.196	80.23	879.157	3.13
	5	418.888	84.28	78	371.294	53.66	321	5599.371	56.27	787.408	2.80
	5.5	408.581	82.21	88	348.366	50.34	344	3901.858	39.21	610.363	2.17
	6	413.446	83.19	84	344.002	49.71	348	2066.445	20.77	665.799	2.37
	6.5	429.559	86.43	67	347.368	50.20	345	2217.438	22.28	618.964	2.20
	7	416.312	83.77	81	331.567	47.91	360	1581.180	15.89	562.334	2.00
7.5	419.163	84.34	78	324.540	46.90	367	1919.046	19.28	514.038	1.83	
8	408.630	82.22	88	322.468	46.60	370	1657.774	16.66	535.273	1.90	
EDDS II	3	418.526	84.21	78	296.677	42.87	395	9921.879	99.71	1089.826	3.88
	3.5	416.619	83.83	80	322.255	46.57	370	8637.075	86.80	857.984	3.05
	4	341.264	68.66	156	320.681	46.34	371	8076.151	81.16	507.875	1.81
	4.5	447.550	90.05	49	395.148	57.10	297	6497.892	65.30	327.526	1.17
	5	396.504	79.78	100	327.211	47.28	365	4216.655	42.37	115.837	0.41
	5.5	360.648	72.57	136	284.865	41.17	407	4208.961	42.30	155.775	0.55
	6	351.211	70.67	146	265.261	38.33	427	3238.518	32.54	98.374	0.35
	6.5	351.182	70.66	146	259.134	37.45	433	2926.277	29.41	80.246	0.29
	7	333.401	67.08	164	197.916	28.60	494	2100.841	21.11	63.788	0.23
7.5	324.383	65.27	173	186.121	26.90	506	1962.806	19.72	55.930	0.20	
8	317.862	63.96	179	225.353	32.57	467	1735.764	17.44	40.534	0.14	
MGDA II	3	394.793	79.44	102	386.355	55.83	306	10497.846	105.50	1124.813	4.00
	3.5	396.853	79.85	100	397.717	57.47	294	8365.580	84.07	999.982	3.56
	4	385.576	77.58	111	366.450	52.96	326	6219.453	62.50	519.428	1.85
	4.5	378.246	76.11	119	338.131	48.86	354	4417.960	44.40	359.740	1.28
	5	359.345	72.30	138	321.546	46.47	370	3358.076	33.75	297.385	1.06
	5.5	354.031	71.23	143	288.065	41.63	404	2319.358	23.31	223.218	0.79
	6	336.796	67.77	160	322.852	46.65	369	1676.241	16.84	216.758	0.77
	6.5	329.477	66.29	168	262.504	37.93	429	1817.015	18.26	205.982	0.73
	7	321.044	64.60	176	258.065	37.29	434	1592.908	16.01	220.510	0.78
7.5	314.750	63.33	182	252.213	36.45	440	1616.390	16.24	225.508	0.80	
8	294.186	59.19	203	233.172	33.70	459	3014.026	30.29	214.139	0.76	
IDSA II	3	382.430	76.95	115	295.424	42.69	397	6212.377	62.43	1096.252	3.90
	3.5	386.988	77.86	110	298.320	43.11	394	6034.119	60.64	772.815	2.75
	4	386.084	77.68	111	316.405	45.72	376	6264.134	62.95	504.434	1.80
	4.5	371.196	74.69	126	298.939	43.20	393	5071.966	50.97	299.343	1.07
	5	350.106	70.44	147	278.775	40.29	413	3487.959	35.05	236.016	0.84
	5.5	336.306	67.67	161	256.683	37.09	435	2632.521	26.45	173.474	0.62
	6	317.965	63.98	179	240.781	34.79	451	1839.234	18.48	159.296	0.57
	6.5	306.907	61.75	190	226.773	32.77	465	1531.657	15.39	125.558	0.45
	7	307.439	61.86	190	227.094	32.82	465	1322.291	13.29	113.330	0.40
7.5	307.382	61.85	190	221.626	32.03	470	1182.485	11.88	118.995	0.42	
8	301.407	60.65	196	212.755	30.74	479	1214.243	12.20	116.082	0.41	

## Ausfällung Huminstoffe

**Tabelle C-8:** Extrahierte organische Substanz bei pH 8, Extraktionsdauer 24 h (Kirschgarten).

**Table C-8:** *Extracted organic substance at pH 8 after 24 hours of extraction (Kirschgarten).*

	Anteil am org. Gehalt [%]	
	Konz. I	Konz. II
ohne Chelatbildner	0.5	
EDTA	1.2	<b>46.9</b>
EDDS	1.8	15.8
MGDA	5.4	<b>27.4</b>
IDSA	3.8	11.8

## Eisenmessung nach Ansäuerung der Proben

**Tabelle C-9:** Gemessenes Eisen in den angesäuerten Proben nach der 1. und 2. Filtration. Porendurchmesser 0.45 bzw. 0.05  $\mu\text{m}$  (Kirschgarten).

**Table C-9:** *Measurement of iron in the samples after acidification. Diameter of the pores: 0.45 and 0.05  $\mu\text{m}$  (Kirschgarten).*

	pH- Wert	Eisen	
		extrahiertes Eisen	
		0.05 $\mu\text{m}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]	0.45 $\mu\text{m}$ [ $\mu\text{g/g}$ ]
EDTA I	3	519.129	449.065
	3.5	365.176	405.263
	4	322.006	338.638
	4.5	199.328	211.638
	5	144.474	255.895
	5.5	87.732	122.133
	6	56.314	158.398
	6.5	26.671	156.942
	7	13.047	103.514
	7.5	25.483	126.906
8	16.809	102.945	

## Kinetik Mattenweg

**Tabelle C-10:** Kinetik der Extraktion bei Chelatbildner-Konzentration I (Mattenweg, 1. Teil).

**Table C-10:** Kinetics of the extraction at chelating agent concentration I (Mattenweg, first part).

pH 7.5-8		Kupfer			Zink		
		Zeit [h]	extrahiertes Cu		Cu nach Extraktion		Zn nach Extraktion
			[µg/g]	[%]	[µg/g]	extrahiertes Zn [µg/g]	
ohne Chelatbildner	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	1	3.800	0.72	525	3.760	0.55	680
	2	0.900	0.17	528	3.880	0.57	680
	4	6.150	1.16	523	4.230	0.62	680
	8	6.750	1.28	522	4.050	0.59	680
	24	6.200	1.17	523	3.535	0.52	680
EDTA I	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	1	47.494	8.98	482	54.201	7.92	630
	2	53.870	10.18	475	62.982	9.21	621
	4	71.693	13.55	457	72.717	10.63	611
	8	93.030	17.59	436	84.380	12.34	600
	24	152.422	28.81	377	116.250	17.00	568
EDDS I	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	1	121.239	22.92	408	71.257	10.42	613
	2	145.186	27.45	384	82.081	12.00	602
	4	173.600	32.82	355	88.934	13.00	595
	8	206.583	39.05	322	101.720	14.87	582
	24	279.076	52.76	250	129.035	18.86	555
EDDS I + Hämposyl	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	0.5	106.339	20.10	423	70.476	10.30	614
	1	125.770	23.78	403	80.638	11.79	603
	2	157.802	29.83	371	88.712	12.97	595
	4	192.496	36.39	337	103.096	15.07	581
	6	217.147	41.05	312	112.214	16.41	572
	8	240.845	45.53	288	119.298	17.44	565
	24	353.712	66.86	175	164.686	24.08	519
EDDS I + Glucopon	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	0.5	112.029	21.18	417	68.333	9.99	616
	1	131.098	24.78	398	77.487	11.33	607
	2	164.367	31.07	365	87.397	12.78	597
	4	196.470	37.14	333	100.928	14.76	583
	6	223.907	42.33	305	112.491	16.45	572
	8	240.491	45.46	289	117.542	17.18	566
	24	382.594	72.32	146	169.545	24.79	514
Hämposyl	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	0.5	8.752	1.65	520	9.877	1.44	674
	1	7.201	1.36	522	10.527	1.54	673
	2	12.603	2.38	516	12.417	1.82	672
	4	12.653	2.39	516	12.598	1.84	671
	6	11.402	2.16	518	10.687	1.56	673
	8	16.953	3.20	512	13.798	2.02	670
	24	15.103	2.86	514	14.013	2.05	670



**Tabelle C-11:** Kinetik der Extraktion bei Chelatbildner-Konzentration I (Mattenweg, 2. Teil).**Table C-11:** Kinetics of the extraction at chelating agent concentration I (Mattenweg, second part).

pH 7.5-8		Kupfer			Zink		
		extrahiertes Cu [µg/g]	[%]	Cu nach Extraktion [µg/g]	extrahiertes Zn [µg/g]	[%]	Zn nach Extraktion [µg/g]
Glucopon	Zeit [h]						
	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	0.5	7.629	1.44	521	5.921	0.87	678
	1	6.264	1.18	523	6.143	0.90	678
	2	11.266	2.13	518	6.340	0.93	678
	4	12.681	2.40	516	7.512	1.10	676
	6	16.823	3.18	512	8.255	1.21	676
	8	16.823	3.18	512	5.658	0.83	678
	24	15.257	2.88	514	6.280	0.92	678
JBR-325 I	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00	684
	0.5	10.543	1.99	518	3.735	0.55	680
	1	7.781	1.47	521	3.835	0.56	680
	2	12.249	2.32	517	4.960	0.73	679
	4	11.697	2.21	517	5.628	0.82	678
	6	14.207	2.69	515	5.798	0.85	678
	8	14.358	2.71	515	7.601	1.11	676
	24	14.609	2.76	514	8.700	1.27	675
	LED3A I	0	0.000	0.00	529	0.000	0.00
0.5		51.712	9.78	477	36.585	5.35	647
1		49.102	9.28	480	33.819	4.94	650
2		68.732	12.99	460	40.848	5.97	643
4		74.305	14.05	455	40.592	5.93	643
6		90.472	17.10	439	47.927	7.01	636
8		98.103	18.54	431	50.969	7.45	633
24		105.584	19.96	423	46.611	6.81	637

## Fehlerrechnung

**Tabelle C-12:** Fehlerrechnung für die Bestimmung der extrahierten Menge mit MGDA II (Kirschgarten).

**Table C-12:** Error analysis for the destination of the extracted amount with MGDA II (Kirschgarten).

		Kupfer	Zink	Calcium	Eisen	
<i>Bez.</i>		[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	[ $\mu\text{g/g}$ ]	
MGDA II	Messwerte bei pH 4					
		K1	396.4	371.6	6058.5	573.2
		K2	377.2	361.0	7667.1	449.5
		K3	383.1	366.8	4932.8	535.6
	Standardabweichung	<i>absolut</i>	9.9	5.3	1374.2	63.4
		<i>relativ</i>	<b>2.6%</b>	<b>1.5%</b>	<b>22.1%</b>	<b>12.2%</b>
	Messwerte bei pH 7					
		K1	318.5	259.2	1712.4	211.8
		K2	327.5	256.2	1273.8	221.8
		K3	317.2	258.9	1792.5	227.9
Standardabweichung	<i>absolut</i>	5.6	1.6	279.2	8.1	
	<i>relativ</i>	<b>1.7%</b>	<b>0.6%</b>	<b>17.5%</b>	<b>3.7%</b>	

## D. Zusätzliche Grafiken

### Kinetik Kirschgarten

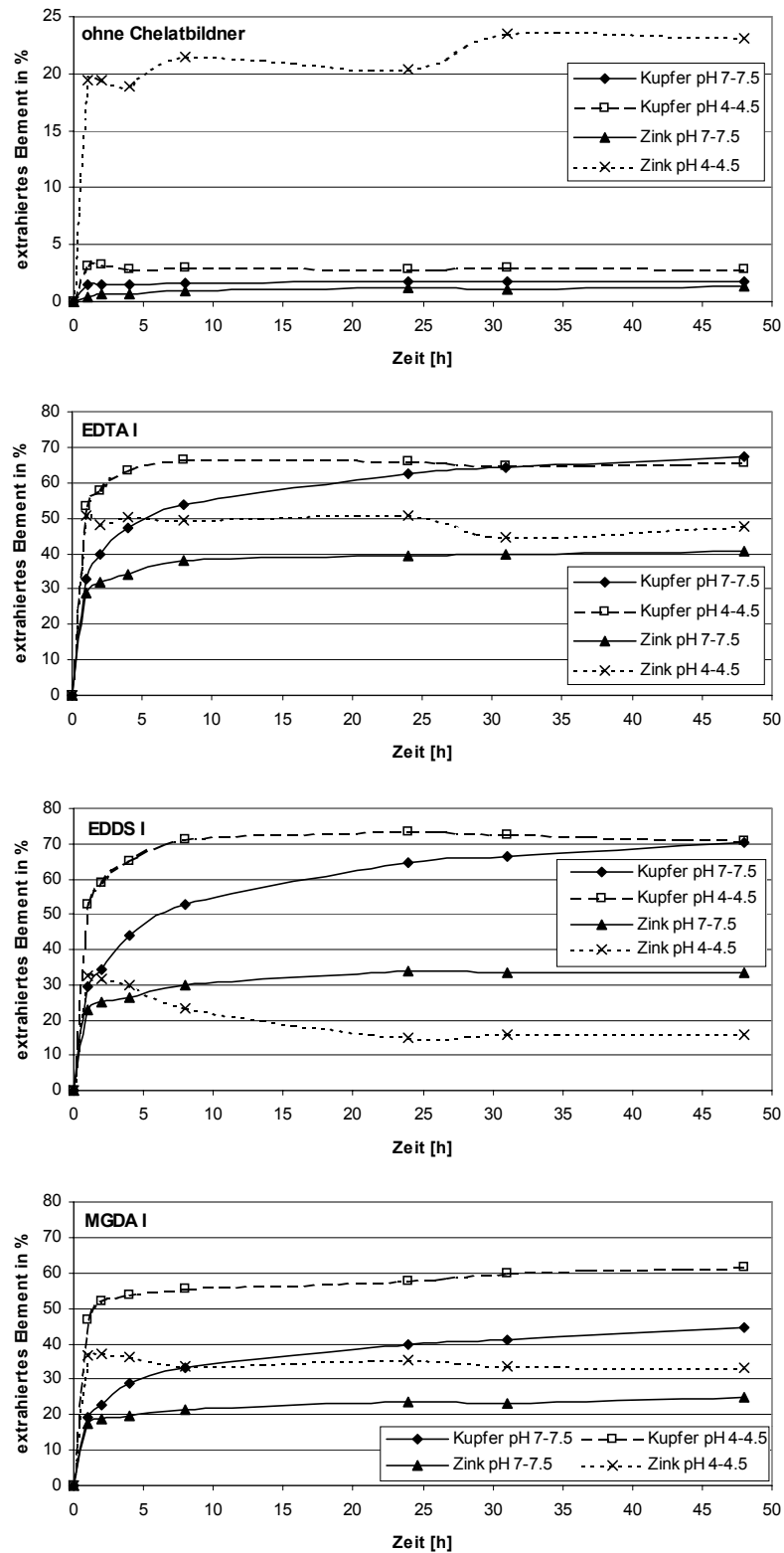
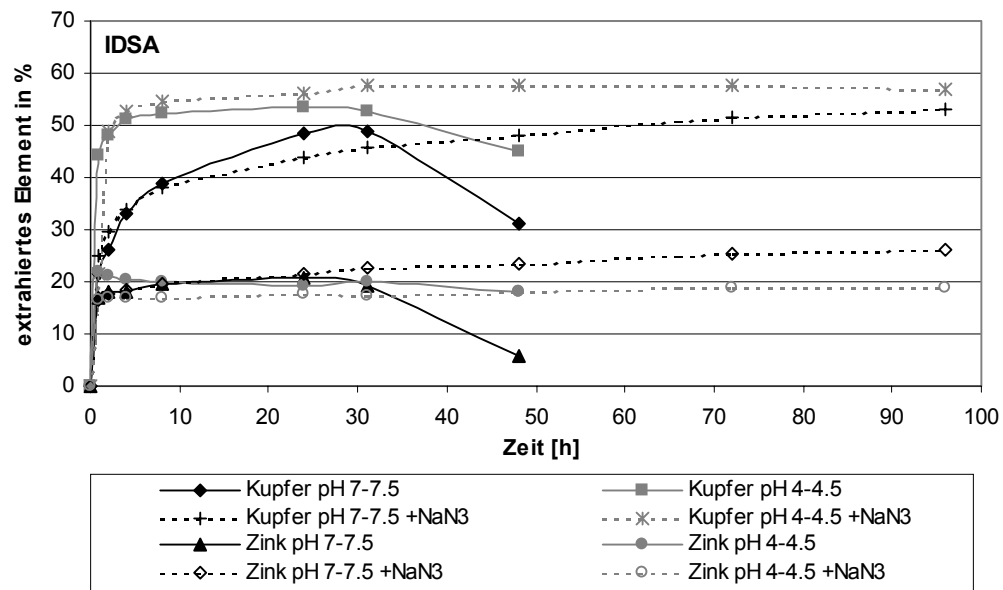


Abbildung D-1: Kinetik der Extraktion (Kirschgarten).

Figure D-1: Kinetics of the extraction (Kirschgarten).



**Abbildung D-2:** Kinetik der Extraktion (Kirschgarten).

*Figure D-2:* Kinetics of the extraction (Kirschgarten).

pH-Variation Kirschgarten

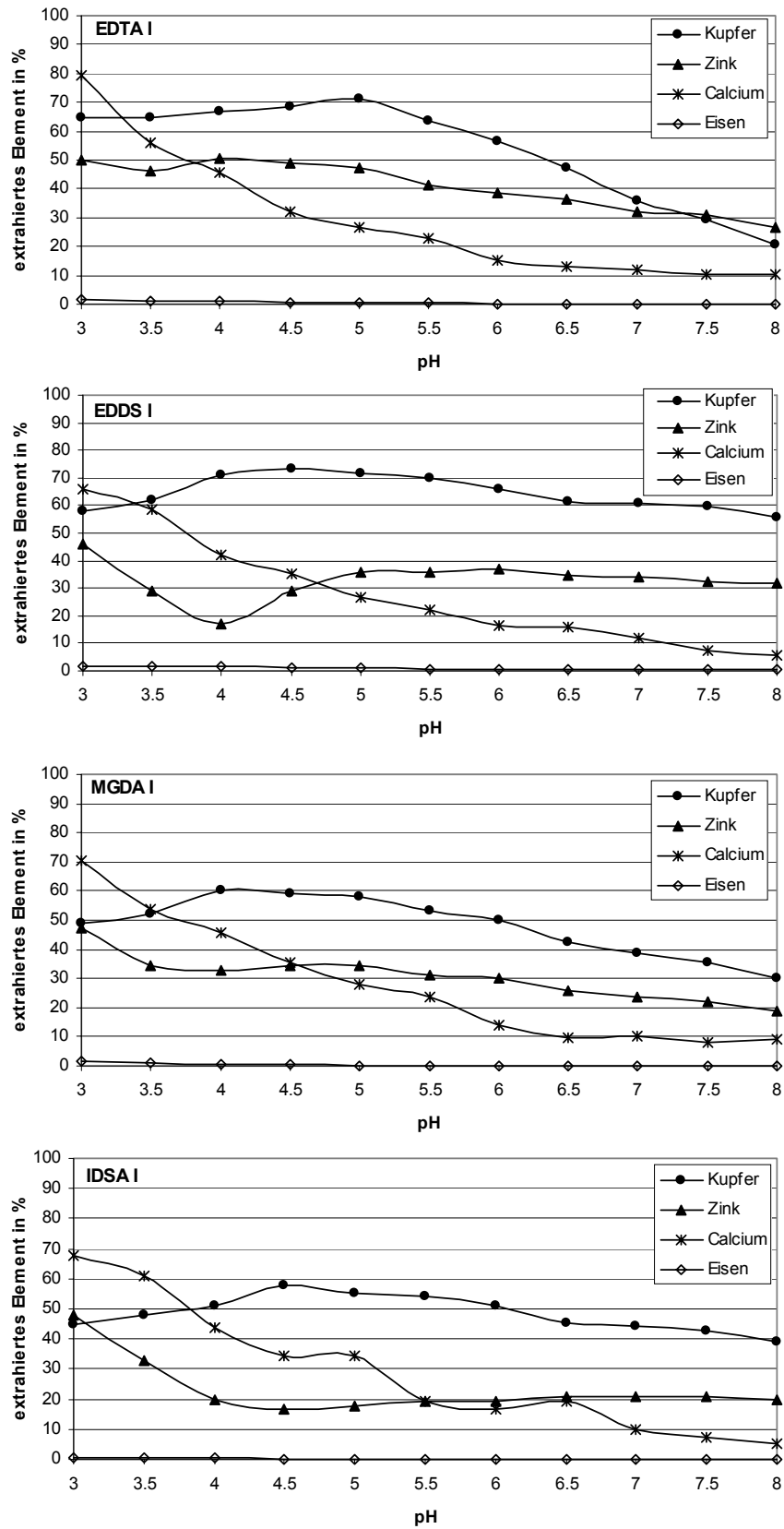


Abbildung D-3: Extraktion mit Chelatbildner-Konzentration I in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).  
 Figure D-3: Extraction with chelating agent concentration I in dependence of pH (Kirschgarten).

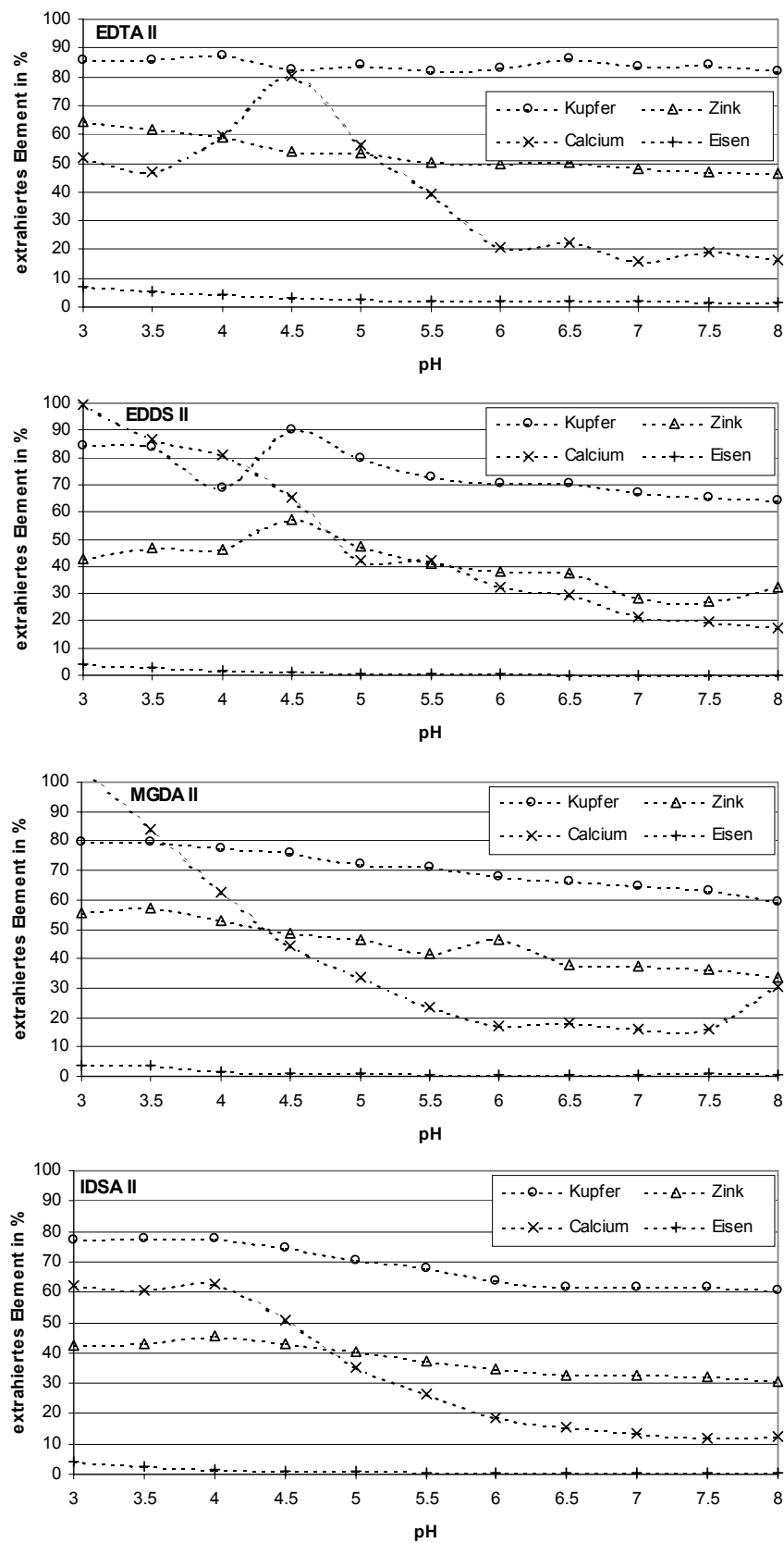
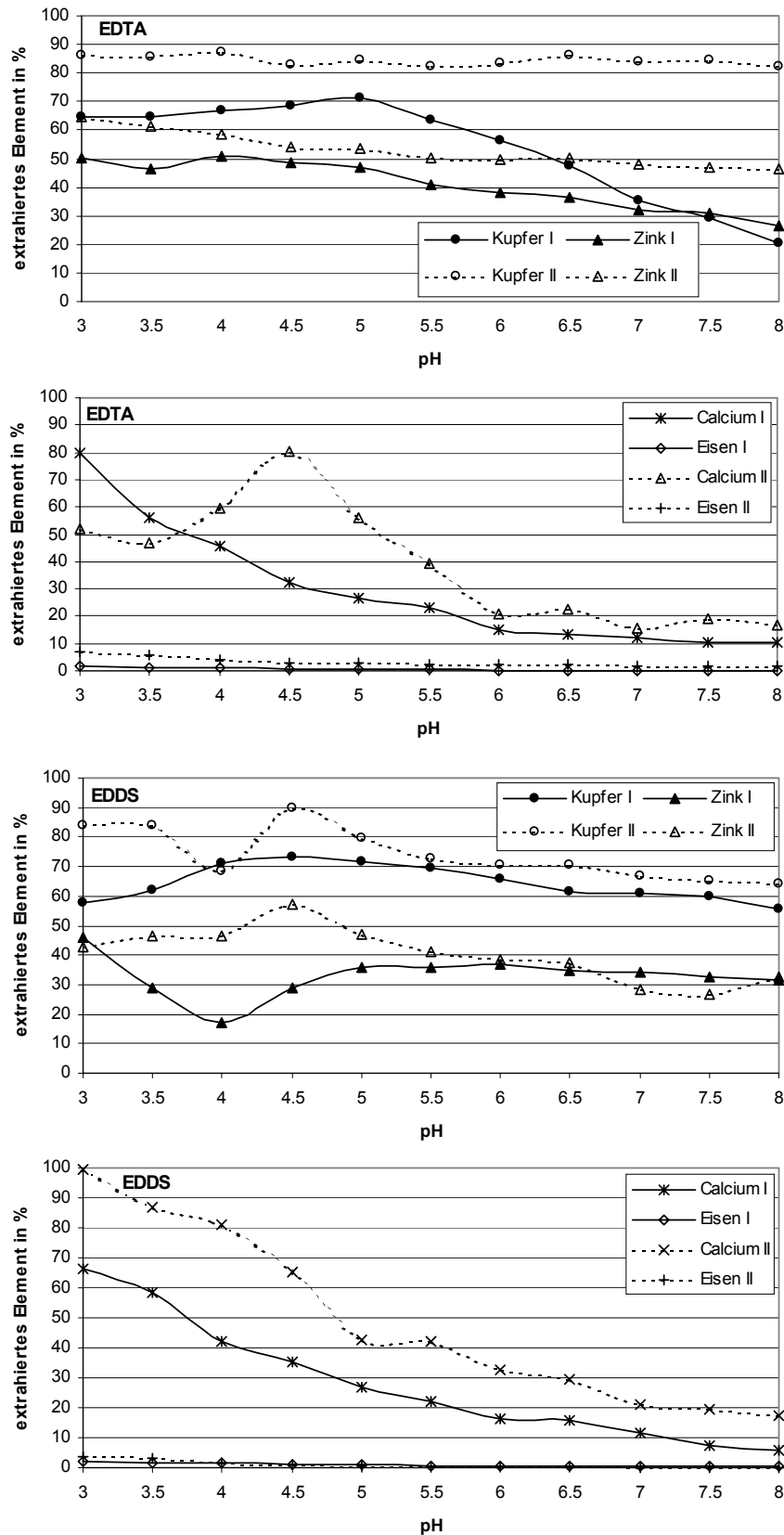


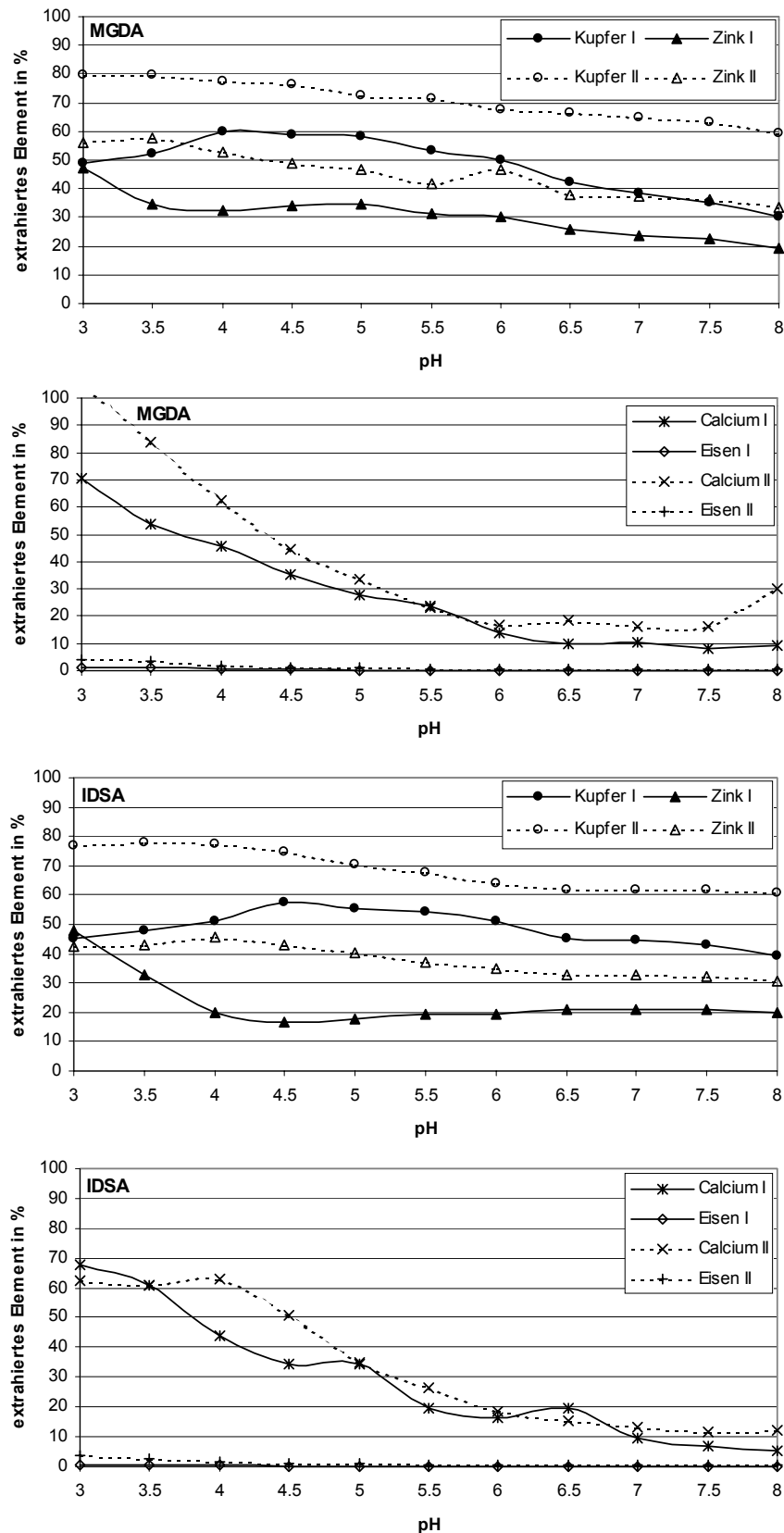
Abbildung D-4: Extraktion mit Chelatbildner-Konzentration II in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).

Figure D-4: Extraction with chelating agent concentration I in dependence of pH (Kirschgarten).



**Abbildung D-5:** Vergleich der Extraktion mit EDTA und EDDS bei den Chelatbildner-Konzentrationen I und II in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).

**Figure D-5:** Comparison of the extraction with EDTA and EDDS at chelating agent concentration I and II in dependence of pH (Kirschgarten).

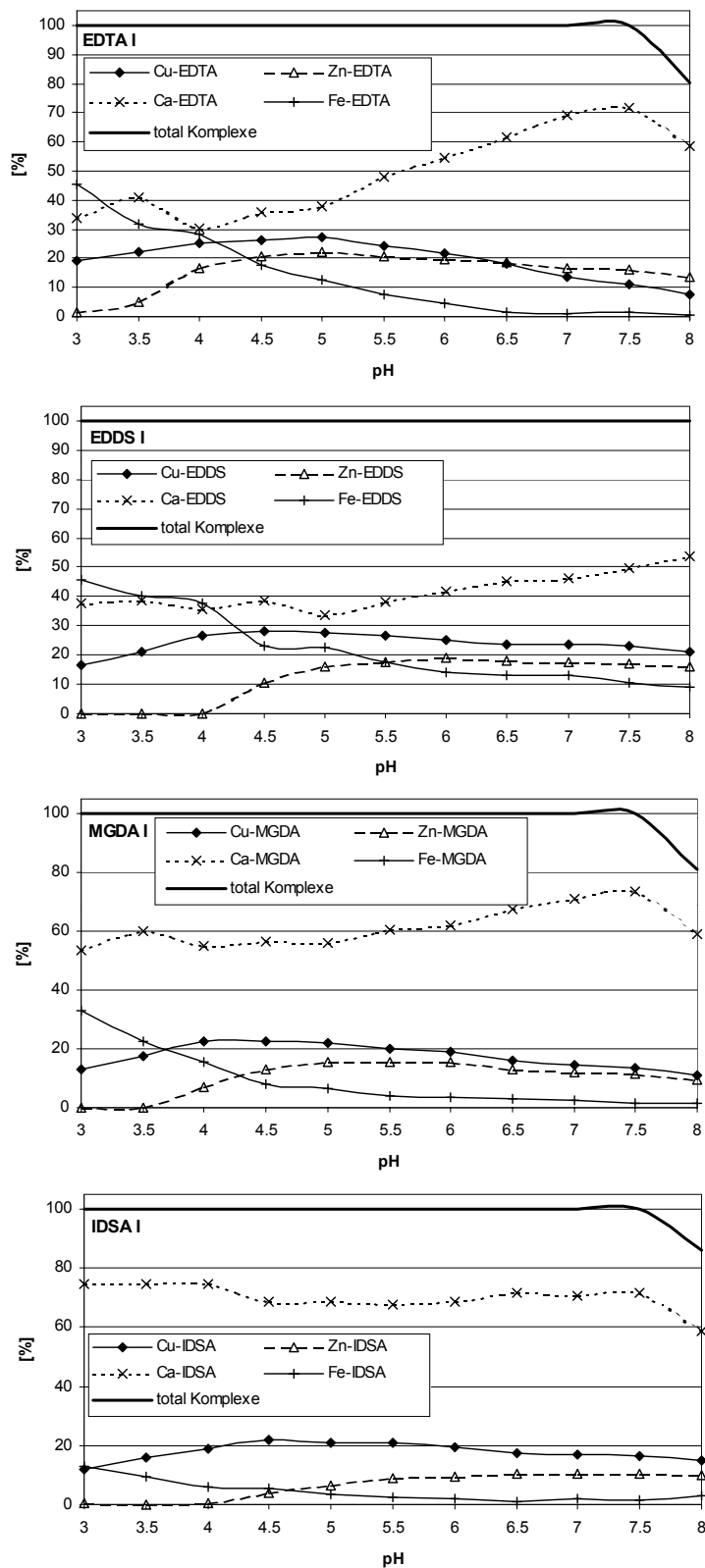


**Abbildung D-6:** Vergleich der Extraktion mit MGDA und IDSA bei den Chelatbildnerkonzentrationen I und II in Abhängigkeit vom pH (Kirschgarten).

**Figure D-6:** Comparison of the extraction with MGDA and IDSA at concentration I and II of chelating agents in dependence of pH (Kirschgarten).

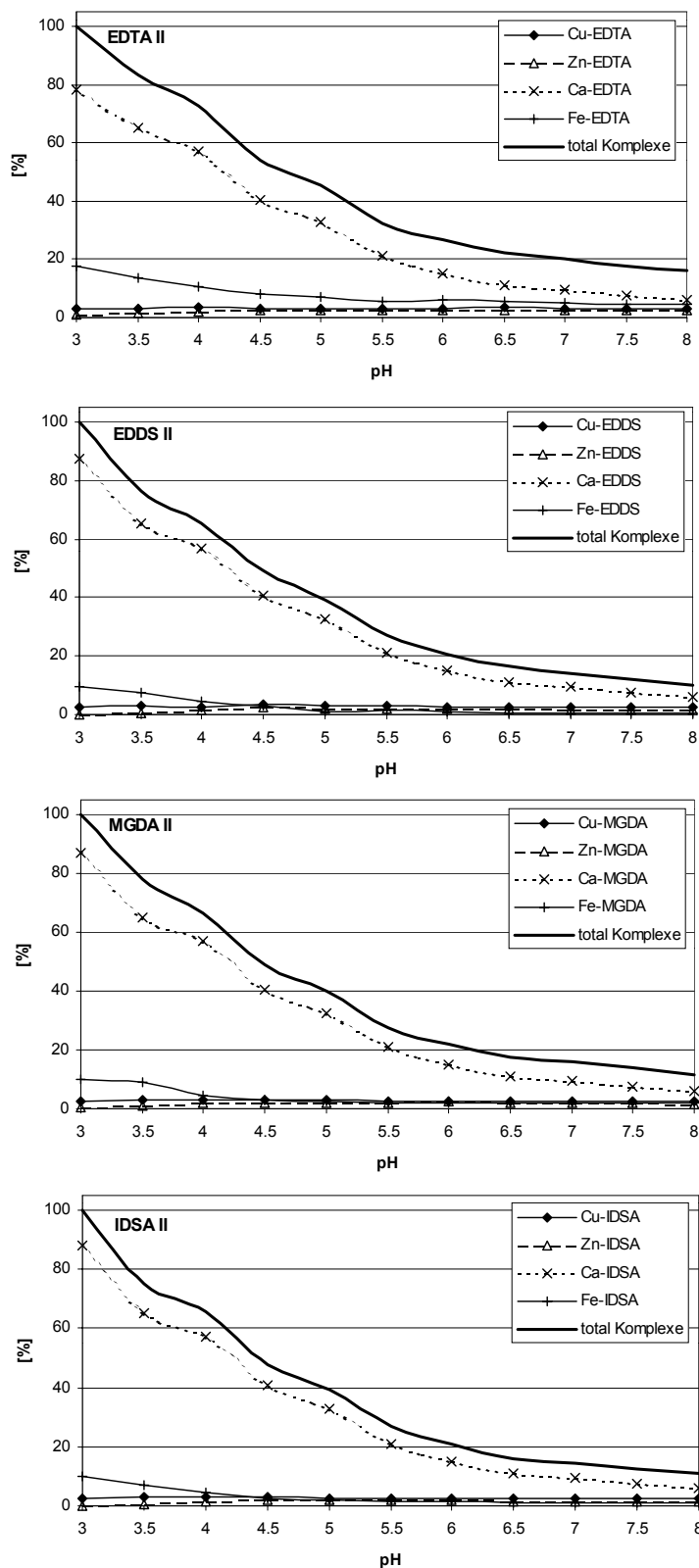


## Speziierung



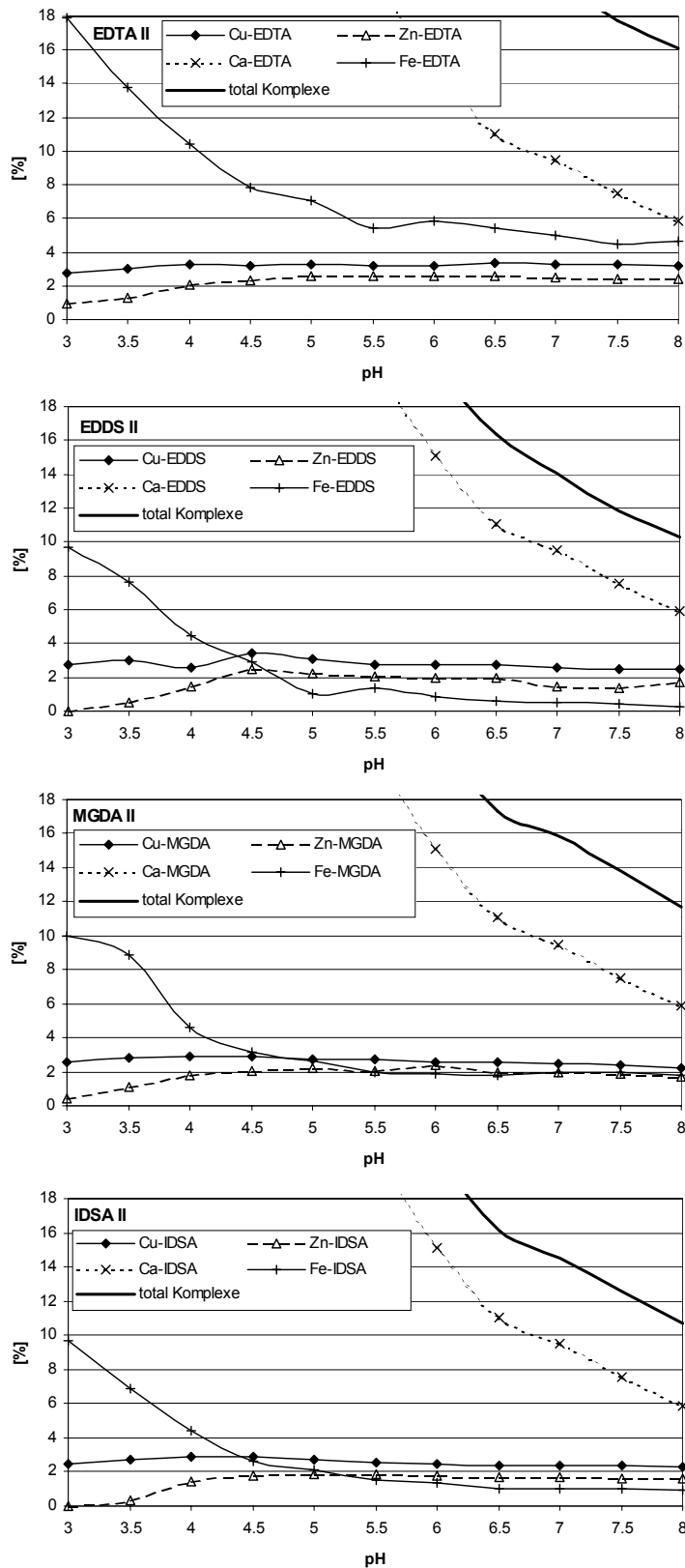
**Abbildung D-7:** Gemessene Speziierung nach einer Extraktionszeit von 24 h bei Chelatbildner-Konzentration I (Kirschgarten).

**Figure D-7:** Speciation measured after 24 hours of extraction at chelating agent concentration I (Kirschgarten).



**Abbildung D-8:** Gemessene Spezierung nach einer Extraktionszeit von 24 h bei Chelatbildner-Konzentration II (Kirschgarten).

**Figure D-8** Speciation measured after 24 hours of extraction at chelating agent concentration I (Kirschgarten).



**Abbildung D-9:** Gemessene Spezierung nach einer Extraktionszeit von 24 h bei Chelatbildner-Konzentration II (Massstab bis 18 %, Kirschgarten).

**Figure D-9:** Speciation measured after 24 hours of extraction at chelating agent concentration I (scale up to 18 %, Kirschgarten).