

Potenzielle Verlagerung von Blei und Zink aus mit bleimennige-haltigem Korrosionsschutzanstrich belasteten Oberböden in Säulenversuchen

Marcel Brokbartold* und Bernd Marschner (*Corresponding author)



Dr. Marcel Brokbartold
Studium des Technischen Umweltschutzes, seit 2009 wissenschaftlicher Mitarbeiter der Hochschule OWL; Abteilung Höxter, Fachgebiet Biologie. 2012 Promotion am Geographischen Institut; Bodenkunde/Bodenökologie der Ruhr-Universität Bochum



Prof. Dr. Bernd Marschner
Studium Biologie und Umweltwissenschaften an der Uni Hohenheim, TU Berlin und Duke University, USA. Promotion in Bodenkunde 1990 an der TU Berlin. Seit 1998 Professor für Bodenkunde & Bodenökologie an der Ruhr-Universität Bochum

Zusammenfassung

Im Umfeld älterer Stahlbauwerke weisen Böden häufig erhöhte Blei- und Zinkgehalte auf, da diese Metalle bis in die 1970er Jahre Hauptbestandteil von Korrosionsschutzanstrichen waren. Für die hier beschriebenen Säulenversuche wurden vier Oberböden ausgewählt, die eine für ältere Maststandorte typische Blei und Zinkbelastung aufweisen. In diesen sauren Böden wurde bereits eine hohe Pb-Pflanzenverfügbarkeit nachgewiesen, sodass auch mit einem hohen Verlagerungsrisiko zu rechnen war.

Die Säulenversuche zeigen ausgeprägte Blei- und Zinkmobilitäten. So stellten sich im Perkolat der sanddominierten Böden relativ stabile Bleikonzentration um 0,4 mg/L ein. Die maximalen Bleianfangskonzentrationen im Säulenperkolat lagen über 3 mg/L. Auch bei den lehmig-schluffigen Böden lagen die Bleikonzentrationen im Perkolat deutlich über dem Prüfwert der BBodSchV für den Pfad Boden-Grundwasser. Für Zink kam es ebenfalls zu regelmäßigen Prüfwertüberschreitungen. An Standorten mit sauren und sorptionsarmen Unterböden ist daher davon auszugehen, dass es zu einer weiteren Tiefenverlagerung kommt und die Schwermetalle zumindest punktuell in kritischen Konzentrationen das Grundwasser erreichen.

◆ **Schlüsselwörter:** Bleimennige, Grundwasser, Hochspannungsmast, Pb_3O_4 , Schwermetall

Summary

In the vicinity of older German high-voltage pylons heavy metals derived from anti-corrosion paint particles often caused soil contaminations. The source of this contamination is red lead, which was widely used in anti-corrosion paints until the early 1970s. With Pb concentrations of 350–780 mg kg⁻¹ and Zn concentrations of 120–635 mg kg⁻¹ the pylon soils of this study were moderately contaminated while the Pb-extractability with 1 M NH_4NO_3 was very high and exceeded the intervention value for crop production of 0.1 mg kg⁻¹ according to the German soil protection ordinance regularly by more than 200-fold.

The column experiments with four representative pylon soils show a high mobility of Pb and Zn. The Pb and Zn percolate concentrations reached levels of up to several mg L⁻¹. Although Pb concentrations were highest in the sandy soils, percolate concentrations were well above 25 µg L⁻¹ in all soils, thus exceeding the German intervention value for groundwater protection. Due to these high heavy metal con-

centrations it can be expected that at the pylon sites, Pb and Zn reach the groundwater in critical concentrations.

◆ **Keywords:** groundwater, heavy metal, minium, pylon, red lead

1. Einleitung

Bis in die 1970er Jahre wurden zum Korrosionsschutz von Stahlbauwerken weltweit fast ausschließlich bleihaltige Anstriche verwendet, da diese anderen Korrosionsschutzpräparaten bezüglich Langlebigkeit und Schutzwirkung deutlich überlegen waren [1]. Durch eine Vielzahl von Studien ist belegt, dass nahezu alle im Freien aufgestellten Stahlkonstruktionen wie Hochspannungsmasten, Straßen- und Eisenbahnbrücken, Stehtanks sowie Fahrleitungsmasten der Bahn mit bleihaltiger Farben vor Korrosion geschützt wurden [2–4]. Allein im deutschen Hoch- und Höchstspannungsnetz sind rund 200.000 Stahlmasten verbaut [5]. Diese haben ein Durchschnittsalter von 53 Jahren (220 kV-Netz) respektive 37 Jahren (380 kV-Netz; Stand 2009) [6], sodass eine nicht unerhebliche Mastanzahl vor 1972 erbaut worden sein dürfte und damit in einer Zeit, in der bleihaltige Korrosionsschutzfarben dem Stand der Technik entsprachen [1–3]. Die mit dem Korrosionsschutz verstrichenen Bleimengen sind mit 200 g Blei pro m² Anstrichfläche nicht unerheblich und gleichbedeutend mit einem Bleiinventar pro Hochspannungsmast von mehreren zehner Kilogramm [7]. Dementsprechend ist das von den bleihaltigen Korrosionsschutzanstrichen ausgehende Umweltgefährdungspotenzial allein aufgrund der Aufwandmengen und Verwendungshäufigkeit nicht unerheblich.

Wie systematische Untersuchungen zeigen, kommt es im Umfeld von älteren Hochspannungsmasten und Stahlbrücken (Bj. ≤ 1972) zum Teil zu deutlichen Belastungen des Bodens und der Vegetation mit Blei und Zink [3, 4, 8, 9]. Dabei konnten die Korrosionsschutzanstriche eindeutig als Schwermetallquelle identifiziert werden, denn die durch Witterungseinflüsse und Revisionsarbeiten von der Stahloberfläche abgeplatzten Farbpartikel waren mit bloßem Auge im Umfeld der Bauwerke erkennbar [10]. Dieser Sachverhalt verdeutlicht, dass Stahlkonstruktionen relevantem Alters ein sich patchworkartig über das Bundesgebiet verteilendes Muster von potenziell kleinräumigen, langfristig aktiven Quellen für Schwermetalleinträge in die Ökosphäre bilden.

Den Hauptschwermetallträger der Korrosionsschutzfarben bildet die orangerote Bleimennige, die durch kontrollierte Oxidation von PbO bei ca. 450 °C entsteht und einer Komplexverbindung ähnelt, in der Blei sowohl zweiwertig als Kation (Pb^{2+}) sowie vierwertig, anionisch ($[Pb^{IV}O_4]^{4-}$) vorliegt [11]. Die Summenformel der als wasserunlöslich angesehenen Bleimennige ist Pb_3O_4 , jedoch wird die Verbindung trefflicher durch die Schreibweise $[Pb^{II}_2(Pb^{IV}O_4)]$ charakterisiert [12, 13]. Bleimennigehaltige Anstriche der Formulierung 80 % Pb_3O_4 , 14 % Leinölfirnis, 6 % Lösemittel bilden aufgrund ihrer eingeschränkten Strapazierfähigkeit und UV-Stabilität den Grundanstrich in einem i. d. R. mehrere Schichten umfassenden Korrosionsschutzsystem [14]. Die UV-undurchlässigen graugrünen Deckanstriche enthalten neben Schwespat häufig Zink, sodass auch

| Boden | Standort | Mastbaujahr | Mastgrundfläche [m ²] | Bodennutzung | Bodentyp |
|-------|----------------------------------------------------------------|-------------|-----------------------------------|--------------|---------------------------|
| A | südwestlich von Ibbenbüren (NRW) (N 52°14', E 7°35') | 1928 | 5 (2,0 x 2,5 m) | Ackerland | Podsol |
| B | südwestlich von Ibbenbüren (NRW) (N 52°14', E 7°35') | 1928 | 5 (2,0 x 2,5 m) | Ackerland | Pseudovergleyte Braunerde |
| C | westlich von Frankfurt am Main (Hessen) (N 50°03', E 8°31') | 1936 | 6,25 (2,5 x 2,5 m) | Ackerland | Braunerde |
| D | westlich von Frankfurt am Main (Hessen) (N 50°03', E 8°31') | 1936 | 6,25 (2,5 x 2,5 m) | Brache | Regosol |

Tabelle 1
Standorte der Bodenprobenahme mit Angaben zur Hochspannungsmast-Charakteristik sowie der Nutzung und des Bodentyps

dieses Schwermetall mit deutlich erhöhten Gehalten in stahlbauwerkstangierten Bodenbereichen nachgewiesen werden konnte [15].

Obgleich bereits im Jahre 1980 in einer Studie von Steubing et al. [4] auf konkrete Schwermetallbelastungen im Umfeld von Hochspannungsmasten hingewiesen wurde, das Umweltbundesamt 1982 die durch bleimennigehaltige Korrosionsschutzfarbe entstehenden Umweltbelastungen unterstrich [16] und Berichte von Mennige initiierten Bleivergiftungen bei Mensch und Tier die toxikologische Relevanz dieser Bleiverbindung verdeutlichten [17, 18], war hierzulande wenig über die Umweltrelevanz der bleihaltigen Korrosionsschutzanstriche bekannt.

Seit dem Jahr 2009 arbeitet die Arbeitsgruppe Bodenkunde/Bodenökologie der Ruhr-Universität Bochum in Kooperation mit der IFUA-Projekt-GmbH und einem deutschen Stromnetzbetreiber systematisch daran, diese Wissenslücke zu schließen und das Umweltsverhalten von Schwermetallen aus Korrosionsschutzanstrichen in Bodenmatrices und Boden-Pflanzen-Systemen zu charakterisieren. Im Laufe der Forschungsarbeiten konnte deutlich gezeigt werden, dass die Wasserlöslichkeit von Blei aus bleimennigehaltigen Korrosionsschutzanstrichen bis dato offensichtlich stark unterschätzt worden ist. So stellte sich im System Bleimennigepulver/Reinstwasser bei einem Gleichgewichts-pH von 9 eine Bleikonzentration von 70 mg/L ein, die bei pH 4,5 auf mehr als 1.200 mg/L anstieg [19]. Auch in mit bleimennigehaltiger Korrosionsschutzfarbe belasteten Böden war Blei in unerwartet hohem Maße verfügbar, was sich an Prüfwertüberschreitungen im Ammonium-Nitrat-Extrakt um mehr als das 100-fache zeigte [9, 15] und auch in Pflanzenversuchen nachgewiesen werden konnte [15, 20, 21]. Als logische Konsequenz aus der hohen Mobilität und Verfügbarkeit des mennigebürtigen Bleis stellt sich die Frage nach der Blei-Tiefenverlagerung im Bodenkörper und das sich daraus ergebende Grundwassergefährdungspotenzial. Daher wird in folgender Studie der Beantwortung dieser Frage mit Hilfe von Säulenversuchen nachgegangen.

Die mit bleimennigehaltiger Korrosionsschutzfarbe belasteten Böden werden im folgenden Artikel als Mastböden bezeichnet.

2. Probenahmestandorte & Bodenproben

Die Bodenproben sind nach dem Entfernen der oberen Vegetationsschicht direkt im Hochspannungsmastgeviert der Stahlkonstruktionen entnommen worden. Nach Vorgaben der Bundes-Bodenschutzverordnung

(BBodSchV) erfolgten die Bodenprobenahmen auf Ackerland (Boden A–C) in einer Tiefe von 0–30 cm, wohingegen der Brachlandstandort (Boden D) als Grünland behandelt wurde und die Probenahme aus einer Tiefe von 0–10 cm erfolgte. Zentrales Kriterium für die Auswahl der Probenahmestandorte war das Baujahr der Hochspannungsmasten, da die Stahlkonstruktionen nach 1972 überwiegend durch Verzinken vor Korrosion geschützt worden sind, während bis dahin bleimennigehaltige Anstriche dem Stand der Technik entsprachen [1, 8]. Weiterführende Informationen zu den Probenahmestandorten und der jeweiligen Hochspannungsmastcharakteristik können Tabelle 1 entnommen werden.

Um die Verlagerbarkeit von Blei und Zink aus den mit Korrosionsschutzfarbpartikeln belasteten Oberböden zu charakterisieren, wurden zwei sanddominierte Böden (A, D) mit einer Sandfraktion von ca. 90 %, ein schluffig-lehmiger Sand (Boden B) und ein sandig-lehmiger Schluff (Boden C) für die Säulenversuche ausgewählt. Die Mastböden weisen mit pH-Werten um 4 (in 0,01 m CaCl₂) eine hohe Azidität auf, sodass die erzielten Ergebnisse als worst-case Szenarien angesehen werden können. Eine Übersicht der wichtigsten Eigenschaften der Versuchsböden ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

3. Methoden

Für den Einbau des Bodenmaterials in die Säulen sowie die Analysen wurden die Böden homogenisiert und auf < 2 mm gesiebt. Die Schwermetallgesamtgehaltsbestimmung der Böden erfolgte nach HNO₃-Druckaufschluss (Mars Xpress, CEM GmbH, Kamp-Lintfort, Germany) und anschließender Membranfiltration (0,45 µm) mittels ICP-AES (Ciros, Spectro analytical instruments GmbH, Kleve, Germany). Die Bestimmung der Schwermetallgehalte in den mit HNO₃ stabilisierten

| | Boden A | Boden B | Boden C | Boden D |
|-------------------------------|---------|---------|---------|---------|
| Sand [%] | 9 | 46 | 22 | 89 |
| Schluff [%] | 5 | 45 | 60 | 8 |
| Ton [%] | 3 | 9 | 18 | 3 |
| pH ¹⁾ | 3,9 | 3,9 | 4,1 | 4,3 |
| Kohlenstoff [%] ²⁾ | 1,2 | 1,4 | 2,3 | 2,0 |
| Stickstoff [%] | 0,2 | 0,1 | 0,3 | 0,2 |
| Boden C/N Verhältnis | 8,1 | 11,6 | 7,2 | 8,9 |

¹⁾ Potentiometrisch in 0,01 M CaCl₂ bei einem Boden Lösungs Verhältnis von 1:2,5

²⁾ Kohlenstoff und Stickstoff wurden mit dem C/N analyzer vario EL (Analysesysteme GmbH, Hanau, Germany) bestimmt

Tabelle 2
Grundcharakterisierende Parameter der Versuchsböden