

Aus der Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität Leipzig

**Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte****5. Mitteilung: Deponie fluorwasserstoffverseuchter Böden**

Von J. Tauchnitz, R. Schnabel, M. Semper und H. Hennig

Mit 5 Abbildungen und 7 Tabellen

(Eingegangen am 8. August 1978)

**1. Einleitung**

Schäden durch Fluor, Fluorwasserstoff und fluoridhaltige Feststoffe (Stäube) werden größtenteils als Folgen von Immissionen von Rauch- oder anderen Abgasen beschrieben (Dässler 1976; Buck 1969). Die Wirkung von Fluoriden im Bodensubstrat auf den Wasserhaushalt der Pflanzen beschreibt Navara (1969).

In beiden Fällen werden Vertrocknungserscheinungen an Blättern bzw. Absterben unmittelbar nach der Keimung beobachtet (Keller 1973). Im Rahmen unserer Untersuchungen über verbesserte Möglichkeiten zur Ablagerung industrieller Abprodukte interessierte uns die Bodenverseuchung durch Flußsäure. Dazu wählten wir als Modellsubstanz das kommerziell erhältliche HF-haltige Produkt „Landlob-Glasputz“ (L-G).

**2. Material**

Als fluorwasserstoffhaltiges Produkt wird „Landlob-Glasputz“ (L-G) verwendet, das aus 36 % Fluorwasserstoff, 0,4 % eines oberflächenaktiven Zusatzes (OAZ) und 63,6 % Wasser besteht.

OAZ ist ein Gemisch aus Alkylphenylpolyglykoläther, Phthalsäuremethylester, synthetischen Riechstoffen und ätherischen Ölen. Die für die Herstellung von L-G verwendete Fluorwasserstoffsäure genügt den technischen Forderungen der TGL 12075, Sorte 2.

Als Böden werden torfmußhaltige Komposterde und ein Gemisch dieser Komposterde mit Braunkohlenelektrofilterasche im Verhältnis 3,28:1 verwendet. Die Komposterde zeigt einen T-Wert von 33,6 mval Ba<sup>++</sup>/100 g Boden, einen H-Wert von 5,0 mval/100 g Boden und einen V-Wert von 85,1 %; die maximale Wasserkapazität (MWK) beträgt 90 % (Gew.).

Die Nährstoffverhältnisse der Böden sind in Tab. 1 angegeben.

Tabelle 1. Nährstoffverhältnisse der Bodenmischungen (2)

Substrat	Ca <sub>nL</sub> (l)	P <sub>DL</sub> (l)	K <sub>DL</sub> (l)	Mg <sub>nS</sub> (l)	Salzgehalt ‰
Komposterde	1320	72,5	170	35,7	0,19
Komposterde/Asche (M <sub>0</sub> = 0)	3240	4,6	100	48,0	0,86
Komposterde/Asche M <sub>0</sub> = 23,4 · 10 <sup>-3</sup>	3040	3,2	100	55,8	0,74

(l) mg/100 g Boden

DL: nach Doppellaktatmethode

nL: nach Laktatmethode

nS: nach Schachtschabel

(2) Angefertigt von der Akademie der Landwirtschaftswissenschaften der DDR, Institut für Pflanzenernährung Jena, Bereich Agrochemische Untersuchung und Beratung

Die Komposterde und das Komposterde/Asche-Gemisch werden entsprechend den Tabn. 2, 3 und 5 mit der Testsubstanz L-G bzw. OAZ verunreinigt.

Das Mischungsverhältnis  $M$  ist definiert durch

$$M = \frac{\text{Menge des schadstoffhaltigen Produkts}}{\text{Menge des schadstofffreien Substrats}}$$

(Tauchnitz u. a. 1979), wobei hier das Mischungsverhältnis mit  $M_0$  bezeichnet wird. Der Index gibt den Wassergehalt [%] des schadstofffreien Substrates an.

Tabelle 2. Abhängigkeit der Eigenschaften der Komposterde vom Mischungsverhältnis

$M_0 \cdot 10^{-3}$	pH (KCl)	Leitfähigkeit (mS · cm <sup>-1</sup> )	MWK (Gew. %)
0	6,9	1,01	90
0,4	7,0	1,16	
0,6		1,58	
1,2	7,1	1,44	
5,1	6,8	0,96	92
13,0	6,4	1,06	88
14,2	5,6	0,96	
25,1	5,5	0,67	94
48,3	5,1	0,77	
70,8	3,6	0,77	
115,0	2,7	1,92	
179,8	2,7	5,48	93

Tabelle 3. Abhängigkeit der Eigenschaften der Komposterde-Asche-Mischung vom Mischungsverhältnis

$M_0 \cdot 10^{-3}$	pH (KCl)	Leitfähigkeit (mS · cm <sup>-1</sup> )	MWK <sup>1)</sup>	H <sup>2)</sup> +	T <sup>3)</sup> +	V <sup>4)</sup> +
0	8,8	1,25	91	0,1	24,3	99,6
0,3	8,8	1,68	—			
0,6	8,7	1,44	—			
1,2	8,8	1,92	—			
3,5	8,7	0,77	82			
9,3	8,4	3,27	84			
11,7	8,8	1,44	86			
23,4	8,2	1,44	84	0,1	23,6	99,6
46,7	5,6	2,8	74			
70,1	6,7	1,5	73			
128,5	6,5	2,5	72			
165,5	5,7	1,93	70			

+) siehe (2) der Tabelle 1; Schlichting 1966.

1) Gew. %

3) T-Wert (mval Ba<sup>++</sup>/100 g Boden)

2) H-Wert (mval/100 g Boden)

4) V-Wert (%)

Die Inhaltsstoffe der verwendeten Braunkohlenelektrofilterasche sind der Tab. 4 zu entnehmen.

Tabelle 4. Inhaltsstoffe der verwendeten Elektrofilterasche (IfE-Bericht Nr. 2/1568/66 F)

Inhaltsstoffe	(%)	Inhaltsstoffe	(%)
SiO <sub>2</sub>	13,0	SO <sub>3</sub>	4,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,78	freier Kalk	5,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,61	hydrolysierbarer Kalk	11,5
CaO	20,19	Inertstoffgehalt	43,2
MgO	5,64	Glühverlust	0,17

Glattblättrige Gartenkresse (*Lepidium sativum* L.) und Buschbohnen (*Phaseolus vulgaris* var. *nanus* (L.) Aschers.) „Earlwachs“ wurden als Saatgut verwendet.

### 3. Methode

Die Versuche wurden mit etwa 5 kg Bodenmasse in Mitscherlichgefäßen bei einem konstanten Wassergehalt von  $40 \pm 2\%$  in dreifacher Wiederholung durchgeführt.

Die Bodensubstrate wurden mit L-G bzw. OAZ vermischt und nach 24 Stunden erfolgte die Aussaat, wobei folgende Versuchsbedingungen eingehalten wurden:

Temperatur:  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ; die Belichtung erfolgte täglich 8 Stunden mit 6 Lumoflor-Leuchtstoffröhren des VEB Narva aus durchschnittlich 1,2 m Abstand (Kennziffern einer Lampe:  $\lambda_{\text{max.}} = 730 \text{ nm}$ ,  $480 \text{ nm}$ ;  $\Phi = 5000 \text{ Lm}$ ;  $N = 60 \text{ I/s}$ ). Die Beleuchtungsstärke  $E = 6000 \text{ lx}$ .

Die Versuche wurden im Januar und Februar 1978 durchgeführt. Nach 15 und 50 Tagen erfolgte die Auswertung; bei OAZ wurde der Versuch nach 15 Tagen abgebrochen.

Eingesät wurden 20 Samen von Buschbohnen und 70 Samen von glattblättriger Gartenkresse.

### 4. Ergebnisse

Das flourwasserstoffhaltige Produkt L-G und der OAZ beeinflussen die Keimung des Saatgutes und das Wachstum der Pflanzen.

In den Tabn. 5 und 6 sind die Ergebnisse in Abhängigkeit vom  $M_0$ -Wert angegeben.

Tabelle 5. Keimhemmung und Wachstumsdepression durch OAZ (nach 15 Tagen); pH (0,1n KCl) = 6,8.

$M_0 \cdot 10^{-3}$	$M_{40} \cdot 10^{-3}$	Keimung (%)	Sproßlänge (mm)	Wurzellänge (mm)
0	0	100	$102 \pm 5$	$52 \pm 11$
3,1	2,1	100	$90 \pm 8$	$48 \pm 8$
15,3	10,4	64	$35 \pm 3$	$34 \pm 4$
37,5	25,0	22	$14 \pm 2$	$17 \pm 6$
48,4	32,3	41	$9 \pm 4$	$7 \pm 5$
53,1	35,4	8	$4 \pm 1$	$5 \pm 2$
62,5		0	—	—
125,0		0	—	—

Tabelle 6. Keimhemmung und Wachstumsdepression durch L-G

$M_0 \cdot 10^{-3}$	Keimung (%) n. 15 Tagen		Sproß (mm) n. 15 Tagen		Sproß (mm) n. 50 Tagen		Wurzel (mm) n. 50 Tagen		Blattfläche (mm <sup>2</sup> ) n. 50 Tagen	
		Kresse	Kresse	Bohnen	Kresse	Bohnen	Kresse	Bohnen	Kresse	Bohnen
Komposterde										
0,0	100		77 ± 6	104 ± 15	88 ± 15	130 ± 9	48 ± 15			2187 ± 204
0,4	100		79 ± 7		82 ± 8		55 ± 20			
0,6	92		71 ± 8		88 ± 9		73 ± 6			
1,2	93		80 ± 9	87 ± 8	90 ± 4	107 ± 6	61 ± 15			1846 ± 200
5,1	97		74 ± 9		95 ± 12		72 ± 11			
11,8				76 ± 10		81 ± 4				677 ± 130
13,0	75		67 ± 10		80 ± 11		43 ± 16			
14,2	93		63 ± 6		76 ± 9		47 ± 13			
25,1	92		61 ± 6		77 ± 8		58 ± 11			
28,1				0						*
48,3	0		0		0		67 ± 6			
50,1				0		0		0		0
Komposterde/ Asche										
0,0	100		57 ± 6	104 ± 11	68 ± 4		30 ± 8			1220 ± 57
0,3	102		60 ± 5		69 ± 7		23 ± 5			
0,6	92		63 ± 4	75 ± 9	67 ± 7		25 ± 8			1092 ± 81
1,2	100		54 ± 7		58 ± 6		24 ± 9			
3,5	102		60 ± 7		67 ± 6		26 ± 3			
9,3	100		62 ± 5		73 ± 3		35 ± 7			
11,7	95		56 ± 8		60 ± 5		33 ± 6			
23,4	107		55 ± 5		63 ± 9		44 ± 17			
46,7	103		52 ± 5	43 ± 8	62 ± 4		32 ± 13			444 ± 153
70,1	103		48 ± 2		51 ± 4		36 ± 7			
128,5	107		31 ± 4	0	37 ± 4		40 ± 9			0
165,5	67		19 ± 5		23 ± 2		34 ± 9			

\* Blätter waren nicht entfaltet

Die Abb. 1 bis 4 zeigen die Wuchshöhen von Buschbohnen und Gartenkresse in Abhängigkeit von  $M_0$  in verschiedenen Bodensubstraten.

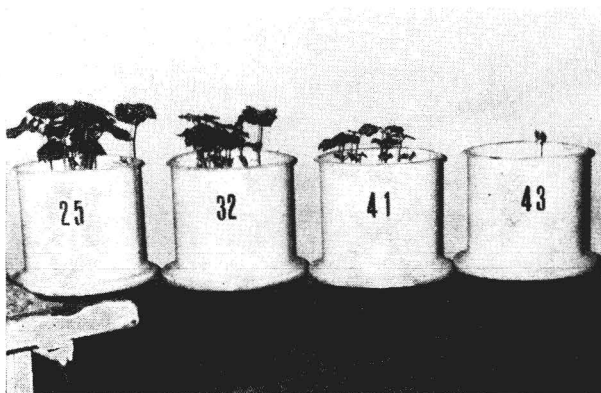


Abb. 1. Wachstumsdepression von Buschbohnen in L-G verunreinigter Kompost-erde nach 50 Tagen.

Topf 25:  $M_0 = 0,0$ ; Topf 32:  $M_0 = 0,0012$ ; Topf 41:  $M_0 = 0,0118$ ; Topf 43:  $M_0 = 0,0281$

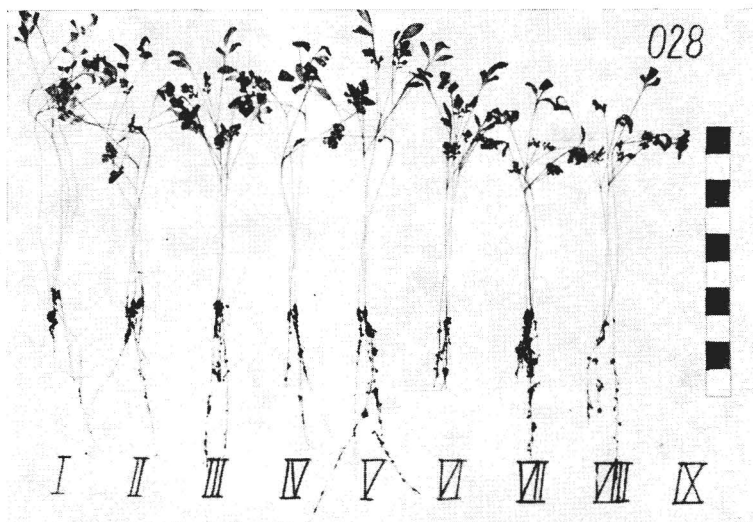


Abb. 2. Wachstumsdepression von Gartenkresse in L-G verunreinigter Kompost-erde nach 50 Tagen.

I:  $M_0 = 0,0$ ; II:  $M_0 = 0,004$ ; III:  $M_0 = 0,006$ ; IV:  $M_0 = 0,0012$ ; V:  $M_0 = 0,0051$ ; VI:  $M_0 = 0,013$ ; VII:  $M_0 = 0,0142$ ; VIII:  $M_0 = 0,0251$ ; IX:  $M_0 = 0,0483$

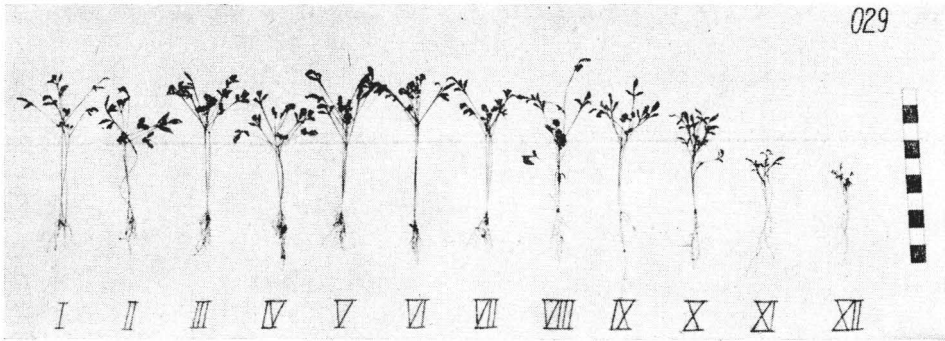


Abb. 3. Wachstumsdepression von Gartenkresse in L-G verunreinigter Komposterde/Asche-Mischung nach 50 Tagen.

I:  $M_0 = 0,0$ ; II:  $M_0 = 0,003$  III:  $M_0 = 0,006$ ; IV:  $M_0 = 0,0012$ ; V:  $M_0 = 0,0035$ ; VI:  $M_0 = 0,0093$ ; VII:  $M_0 = 0,0117$ ; VIII:  $M_0 = 0,0234$ ; IX:  $M_0 = 0,0467$ ; X:  $M_0 = 0,0701$ ; XI:  $M_0 = 0,1285$ ; XII:  $M_0 = 0,1655$

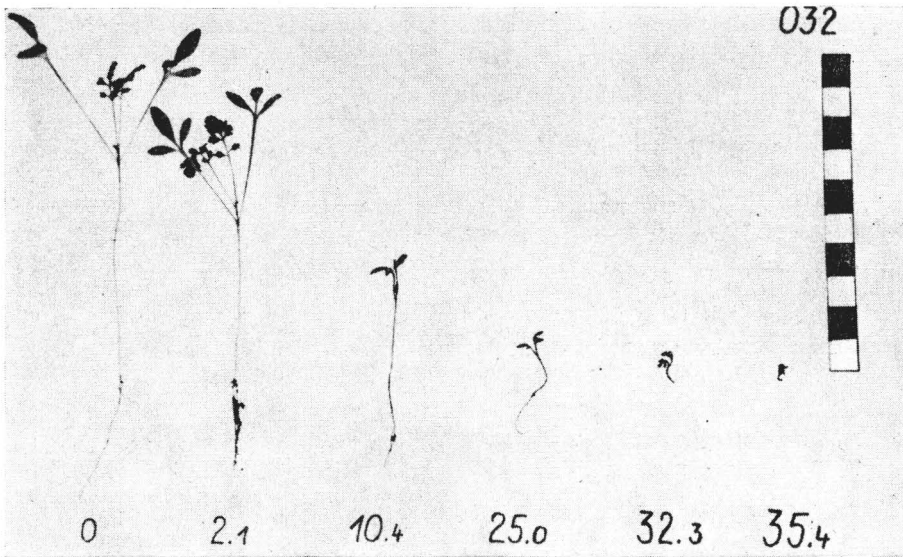


Abb. 4. Wachstumsdepression von Gartenkresse in OAZ verunreinigter Komposterde. Angaben entsprechen  $M_{40} \cdot 10^{-3}$

### 5. Diskussion der Ergebnisse

Die Keimung und die Wachstumsdepression sind in Abb. 5 für die Gartenkresse graphisch dargestellt. Aus der graphischen Darstellung sind die in Tab. 7 angegebenen charakteristischen Werte für L-G und OAZ der verschiedenen Bodensubstrate entnommen worden.

Der Fluorwasserstoff von L-G reagiert beim Vermischen infolge der Fluoridbildung mit im Boden vorhandenen Kationen stark exotherm.

Bis zu  $M$ -Werten von  $M_0 = 5,1 \cdot 10^{-3}$  bei Komposterde und  $M_0 = 23,4 \cdot 10^{-3}$  bei der Mischung Komposterde-Asche ist der Boden in der Lage, die saure Reaktion von

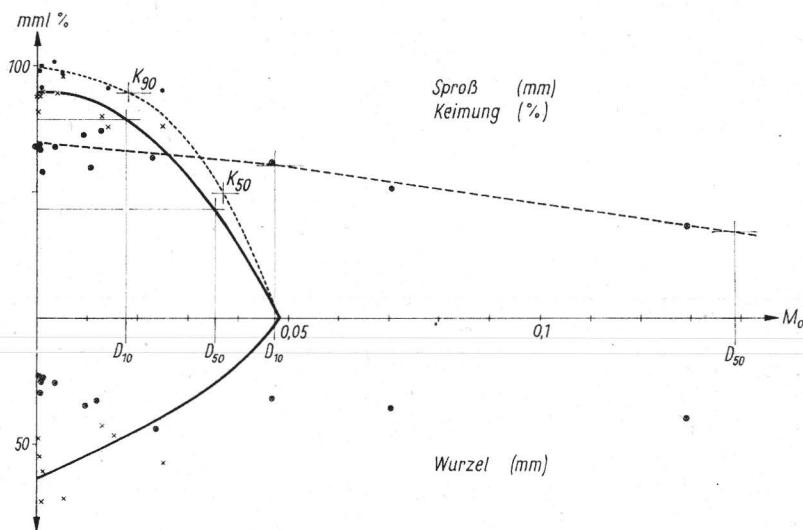


Abb. 5. Keimhemmung und Wachstumsdepression von Gartenkresse in Abhängigkeit von  $M_0$  (L-G).

Komposterde/Asche-Mischung: - - - - - (x)  
 Komposterde: ———— x  
 Keimhemmung (Komposterde): ..... ●

Tabelle 7. Charakteristische Werte der Keimung und Wachstumsdepression der Gartenkresse in Abhängigkeit vom Bodensubstrat für L-G und OAZ

Substrat	$K_{90}^*$	$K_{50}^*$	$D_{10}^*$	$D_{50}^*$
L-G Komposterde	18,5	37,0	18,0	35,0
Komposterde/Asche	150,0	172,0	47,0	138,0
OAZ Komposterde	10,0	23,5	3,0	11,5

\* Alle Werte sind mit dem Faktor  $10^{-3}$  zu multiplizieren.

$K_{90}$  Mischungsverhältnis, bei dem die Keimung 90 % des Kontrollversuches ( $M_0=0$ ) beträgt.

$K_{50}$  Mischungsverhältnis, bei dem die Keimung 50 % des Kontrollversuches ( $M_0=0$ ) beträgt.

$D_{10}$  Mischungsverhältnis, bei dem die Depression des Sproßwachstums 10 % gegenüber dem Kontrollversuch ( $M_0=0$ ) beträgt.

$D_{50}$  Mischungsverhältnis, bei dem die Depression des Sproßwachstums 50 % gegenüber dem Kontrollversuch ( $M_0=0$ ) beträgt.

L-G abzapffern. Oberhalb dieser  $M$ -Werte ist die Pufferkapazität der verwendeten Böden erschöpft. Mit der Erschöpfung der Pufferkapazität des Bodens setzt auch die Wachstumsdepression der Wurzeln und Sprosse sowie eine Verminderung der Keimung ein.

Den  $K_{90}$ -Werten kommen Boden-pH-Werte von 6,0 bis 6,5 und den  $K_{50}$ -Werten Boden-pH-Werte von 5,0 bis 5,5 zu.

Auch die Komponente OAZ des L-G wirkt phytotoxisch (Tab. 5 und 7), hat aber wegen ihres geringen Anteils an der Zusammensetzung des L-G keine Bedeutung für dessen Schädigung.

Mit steigendem Gehalt des Substrates an Asche wird die Schädigung des L-G infolge der höheren Pufferkapazität des Substrates stärker kompensiert und die  $K_{90}$ -

bzw.  $K_{50}$ -Werte verschieben sich zu höheren Mischungsverhältnissen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß derartige Materialien selbst eine, wenn auch relativ geringe, Phytotoxizität (Marx 1954) aufweisen (Tab. 6 – Vergleiche Wuchslängen von Sproß und Wurzel der reinen Substrate).

Während die o. g. Überlegungen für die Kultivierung von Deponien ausreichend sind, zeigt die Untersuchung der Blattflächen von Buschbohnen einen weiteren, besonders für die gärtnerische Produktion, wichtigen Aspekt.

Buschbohnen reagieren sehr empfindlich auf Veränderungen des Bodensubstrates. Daher wurde die Verringerung der Blattfläche und das Auftreten typischer Schadsymptome ausgewertet. Mit wachsendem  $M_0$ -Wert/L-G traten zunehmend die typischen sichtbaren Fluoridschadsymptome (Keller, Th. 1973) auf:

- Einrollen des Blattrandes und Blattspreitenaufwölbungen
- Bleichungen (Chlorosen)
- Rand- und Spitzennekrosen
- Vertrocknungserscheinungen (auch an den Wurzeln).

Bei  $M_0 = 0,001$  bis  $0,003$  wurden die ersten Fluoridschadsymptome beobachtet. Das stimmt mit den von Navara (1969) beobachteten Vertrocknungssymptomen bei  $0,15\%$  bis  $0,20\%$  NaF im Bodensubstrat überein.

Da die Verminderung der Blattflächen und das Auftreten der Fluoridschadsymptome einen rapiden Ertragsabfall anzeigen, ist mit L-G verunreinigter Boden bis  $M_0 = 0,002$  zu entfernen bzw. bis  $M_0 = 0,002$  mit schadstofffreiem Boden zu vermischen.

Fluoridschäden bei Anwendung von L-G können vermieden werden, wenn vor Anwendung die evtl. betroffenen Flächen mit kalkreichem Material (z. B. Asche) abgedeckt werden und dieses nach der Anwendung wieder entfernt wird.

Die charakteristischen Werte der Keimung und Wachstumsdepression der Gartenkresse (Tab. 7) ergeben, daß die Ablagerung auf einer Deponie folgendermaßen zu erfolgen hat: Saure fluoridhaltige Substrate sind entweder aus dem Wurzelbereich zu entfernen (tiefe Lagerung – mindestens 3 m unterhalb der Deponiefläche) oder mit schadstofffreiem Material bis mindestens  $M_0 = 0,036$  ( $D_{50}$ ), möglichst bis  $M_0 = 0,018$  ( $D_{10}$ ) zu verdünnen. Bei Einhaltung dieser Werte ist eine spätere Kultivierung der Deponiefläche gewährleistet.

### Zusammenfassung

Eine fluorwasserstoffhaltige Substanz L-G wird als Modell hinsichtlich ihrer phytotoxischen Eigenschaften untersucht. Es konnte nachgewiesen werden, daß mit zunehmender Verunreinigung sich Keimung und Wachstum stark vermindern.

Die phytotoxischen Eigenschaften der fluorwasserstoffhaltigen Substanz können jedoch durch Aschegaben reduziert werden.

Bei einem Mischungsverhältnis von  $M = 0,002$  treten Fluorschadsymptome auf. Dieser Wert ist als optimaler Grenzwert für eine Ablagerung in der Wurzelzone von Pflanzen anzusehen. Bei einer Bodenverunreinigung mit Fluorid ist der Boden möglichst bis  $M_0 = 0,018$ , mindestens bis  $M_0 = 0,036$  zu entfernen und mit anderen Materialien (Asche, Kalk) vermischt ( $M \geq 0,002$ ) abzulagern.

### Danksagung

Den Herren Dr. rer. nat. J. Rittig und Dipl.-Chem. U. Wittenberg möchten wir für die Bestimmung der pH-Werte, Leitfähigkeiten und maximalen Wasserkapazitäten und der Fa. Schächer für die materielle Unterstützung herzlich danken.



## Schrifttum

- Buck, M.: Untersuchungen über die Wirkung von Luftverunreinigungen auf Pflanzen. Air Pollution-Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals. Wageningen 1969, 53-73.
- Dässler, H. G.: Der Einfluß von Luftverunreinigungen auf die Vegetation. Jena 1976.
- IfE-Bericht (Institut für Energetik Leipzig) Nr. 2/1568/66 F: Schnellbestimmung aktiver Bestandteile in Verbrennungsrückständen.
- Keller, Th.: Bericht über die VIII. Internationale Arbeitstagung forstlicher Rauchschaden-sachverständiger in Sopron. Schweiz. Z. Forstw. 124 (1973) 370-376.
- Marx, Th.: Zur Kenntnis der Pflanzengifte in städtischen Abfallstoffen. Zeitschr. Pflanzen-ernährung, Düngung, Bodenkde. 67 (1954) 48-53.
- Navara, J.: Beitrag zur Kenntnis des Wasserhaushaltes der Pflanzen bei Anwesenheit von Fluor im Substrat. Air Pollution-Proceedings of the First European Congress on the Influence of Air Pollution on Plants and Animals. Wageningen 1969, 91-97.
- Schlichting, E., und H.-P. Blume: Bodenkundliches Praktikum. Verlag Paul Parey, Hamburg und Berlin 1966.
- Tauchnitz, J., u. a.: Zur Ablagerung der industriellen Abprodukte. 2. Mitteilung: Abgrenzung reiner Schadstoffdeponien von gemischten Schadstoffdeponien. Hercynia N. F. 16 (1979) 81-93.
- DDR-Standard: TGL 12 075, Ausg. 3.68; Grundchemikalien, Fluorwasserstoffsäure, technisch.

Dr. rer. nat. J. Tauchnitz  
Dipl.-Chem. R. Schnabel  
Dipl.-Paed. M. Semper  
Prof. Dr. sc. H. Hennig  
Karl-Marx-Universität Leipzig  
Sektion Chemie  
DDR - 701 Leipzig  
Liebigstraße 18