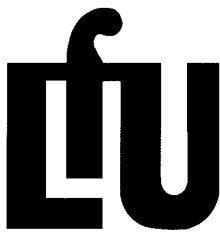
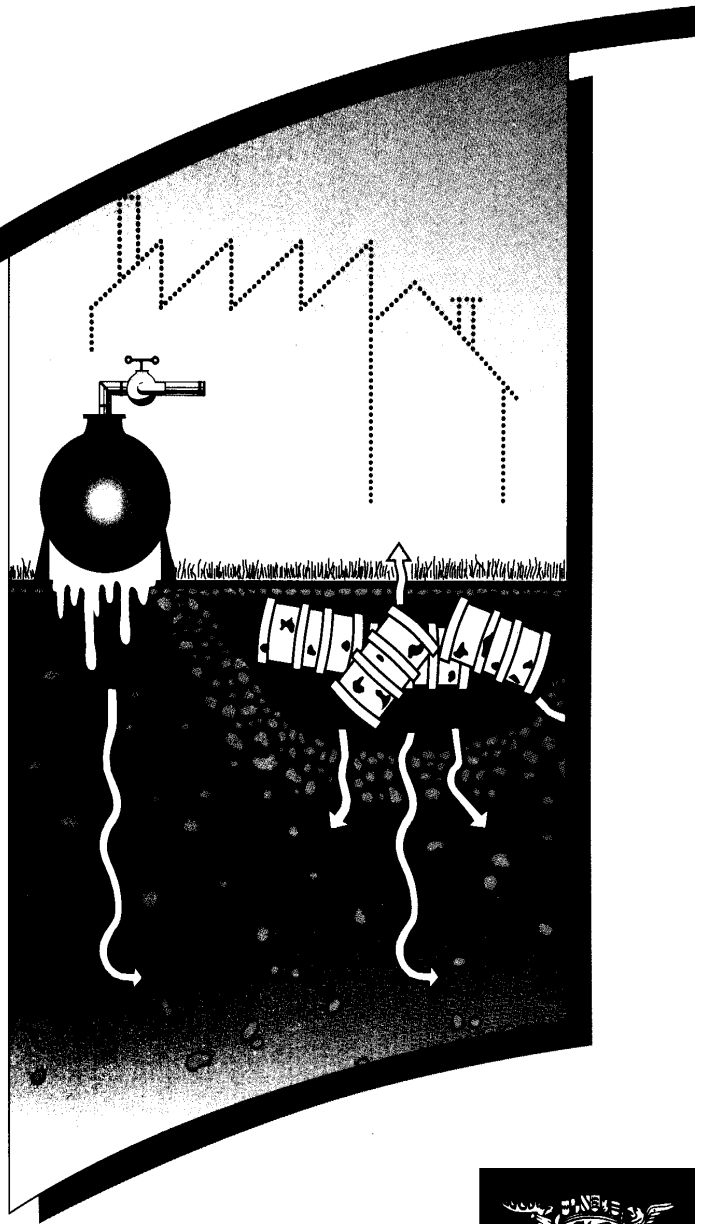


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten
und Grundwasserschadensfälle**

Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen durch Altlasten und Schadensfälle

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

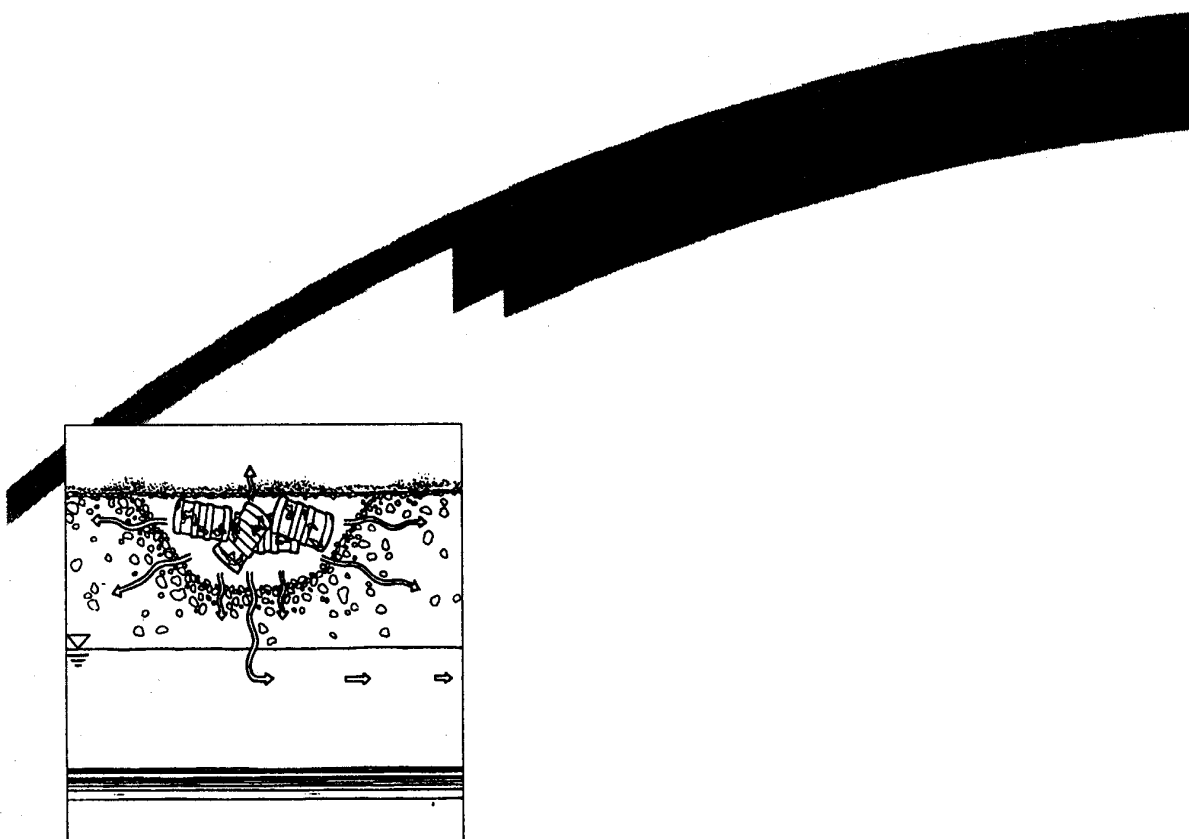


**BODEN
ABFALL
ALLASTEN**



**MINISTERIUM
FÜR UMWELT
UND VERKEHR**

Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen durch Altlasten und Schadensfälle



Herausgegeben von der
Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
1. Auflage

Karlsruhe 1997



Altlastenfachinformation im WWW

Impressum

Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Baden-Württemberg
Griesbachstr. 1
76185 Karlsruhe

Redaktion: Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten
Referat 54 – Altlastensanierung
Dr. Iris Blankenhorn

Verfasser: Dr. Iris Blankenhorn
Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Karlsruhe, 1997

Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG	1
2. FRAGESTELLUNG UND ZIELSETZUNG	3
2.1 FRAGESTELLUNGEN RESULTIEREND AUS VWV ORIENTIERUNGSWERTE.....	3
2.2 FRAGESTELLUNGEN RESULTIEREND AUS DER 3. U. 4 VWV BODSCHG	4
2.3 ZIELSETZUNG.....	5
3 PROJEKTBEARBEITUNG	6
3.1 BESTANDSAUFNAHME	6
3.2 VORLÄUFIGE VERFAHRENSEMPFEHLUNG	6
3.3 ENTWICKLUNGSAUFTRÄGE	7
4. ERGEBNISSE DER ENTWICKLUNGSPROJEKTE	9
4.1 BESTIMMUNG DER EMISSION LEICHTFLÜCHTIGER ORGANISCHER SCHADSTOFFE (LCKW, BTEX, U.Ä.) AUS KONTAMINIERTEN BÖDEN.....	9
4.2 WEITERENTWICKLUNG DES ELUTIONSVERFAHRENS DIN 38414 TEIL 4 (DEV S4) FÜR DIE UNTERSUCHUNG AUF PAK, PCB UND MINERALÖLKOHLENWASSERSTOFFE.....	10
4.3 SÄULENVERSUCHE ZUR BESTIMMUNG DER EMISSION VON ORGANISCHEN SCHADSTOFFEN AUS KONTAMINIERTEN BÖDEN.....	12
4.3.1 Säulenversuche für PAK-kontaminierte Proben	13
4.3.2 Optimierung der Säulenversuche für die Untersuchung auf MKW.....	14
4.3.3 Optimierung der Säulenversuche für die Untersuchung auf PCB	14
4.3.4 Ringversuch zur Validierung der Säulenversuche	15
4.4 ELUTIONSVERFAHREN FÜR ANORGANISCHE STOFFE/ VALIDIERUNG VON ELUIERVERFAHREN IM LYSIMETERVERSUCH	16
5. BUNDESWEITE/INTERNATIONALE ENTWICKLUNGEN	17
5.1 BUNDESBODENSCHUTZGESETZ UND RECHTSVERORDNUNG.....	17
5.2 NORMUNGSAKTIVITÄTEN (DIN V 19735 UND 19736).....	18
5.3 LAGA-ATA-AG-ANALYSENMETHODEN	18
5.4 ENTWURF SCHWEIZ. ALTLASTEN-VERORDNUNG	19
6. ZUSAMMENFASSUNG UND VORSCHLAG ZUM WEITEREN VORGEHEN	20
7. LITERATUR	23
ANHANG	25
BESTIMMUNG DER EMISSION LEICHTFLÜCHTIGER ORGANISCHER SCHADSTOFFE (LCKW, BTEX ETC.) AUS KONTAMINIERTEN BÖDEN (BERECHNUNGSVERFAHREN UND METHODEN)	25
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	29
TABELLENVERZEICHNIS	29

1. Einleitung

Mit Erlaß des Umweltministeriums vom 26.10.1993, Az.: 32-8984.00 und vom 07.02.1994, Az.46-8984.00 wurde die Landesanstalt für Umweltschutz mit der Bearbeitung folgender Punkte beauftragt:

„1. Entwicklung von Elutionsverfahren, die die in situ auftretenden Sickerwasserbelastungen möglichst realitätsnah abbilden sollen. Hierbei sind sowohl anorganische als auch organische Schadstoffe und unterschiedliche Matrices der zu untersuchenden Körper (Hinweis: Immobilisierung) zu berücksichtigen.

2. Ermittlung von Korrelationen zwischen den Prüfwerten Bodensickerwasser der VwV Anorganische Schadstoffe und den real zu erwartenden Konzentrationen im Sickerwasser.“

Außerdem sollte den Fragestellungen

„-Vergleich des für Abfalluntersuchungen in der TA Abfall und TA Siedlungsabfall vorgeschriebenen DEV S4-Verfahrens mit den Ergebnissen der anderen Elutionsverfahren.

-Ermittlung der Beziehung zwischen Schadstoffgehalten von Böden in der Originalsubstanz und im Eluat, unterschieden nach den verschiedenen Elutionsverfahren.“

nachgegangen werden.

Hintergrund für diesen Erlaß ist die Verwaltungsvorschrift „Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen“ vom 16.09.1993 [1]. Danach erfolgt die Beurteilung der Grundwasserbelastung durch Schadstoffeinträge aus kontaminierten Böden oder Ablagerungen anhand der Sickerwasser-/Kontaktgrundwasserbelastung aus dem kontaminierten Bereich. Im 3. Hinweis zur Verwaltungsvorschrift „Hintergründe der Regelungen zum Grundwasserschutz“ [1] wird hierzu folgendes erklärt: *Die Schadensdefinition wurde in Anlehnung an § 34 WHG und die zugehörigen Kommentare vorgenommen. Danach ist von einer (nicht zulässigen) schädlichen Verunreinigung (=Schaden) auszugehen, wenn Grundwasser mehr als nur geringfügig verunreinigt wird.....*

Die Schadensdefinition bezieht sich also auf

- Sickerwasser bzw. die aus Sickerwasser entstehende Grundwasseroberfläche, wenn der Schaden in der ungesättigten Zone liegt.

- Kontaktgrundwasser (Grundwasser im unmittelbaren Kontaktbereich mit dem Schadensherd), wenn dieser in der gesättigten Zone liegt.

...Bei Sanierungsentscheidungen für einen Schadensherd geht es um Verhinderung künftiger Schäden. Daher ist es Aufgabe der Erkundung (bzw. der Sanierungsplanung), auch die zukünftigen Zustände zu prognostizieren.

In Abhängigkeit von den Bedingungen des jeweiligen Einzelfalls kann diese „Sickerwasserprognose“ auf unterschiedliche Art durchgeführt werden. RUF erläutert in [2] zwei unterschiedliche Vorgehensweisen - die Sickerwasserprognose auf der Grundlage von Wasseruntersuchungen (Grundwasser, Sickerwasser) bzw. auf der Grundlage von Bodenuntersuchungen (Eluate).

Aufgabe der LfU war es, die Durchführbarkeit von Eluatuntersuchungen zu prüfen und geeignete Verfahren zu formulieren. Alle in der VwV Orientierungswerte genannten anorganischen und organischen Stoffe sollten sich dabei reproduzierbar und bis in den Konzentrationsbereich der Prüfwerte im Eluat bestimmen lassen.

2. Fragestellung und Zielsetzung

2.1 Fragestellungen resultierend aus VwV Orientierungswerte

Nach der Verwaltungsvorschrift über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen (UM,SM, 9/93 i.d.F.3/97) erfolgt die Beurteilung von Gefahren für das Grundwasser durch Schadstoffeinträge aus kontaminiertem Boden/Ablagerungsgut anhand der Belastung des Sickerwassers bzw. des Kontaktgrundwassers aus dem kontaminierten Boden /Ablagerungsgut [1].

Die Schadstoffbelastung von Sickerwasser/Kontaktgrundwasser kann in Abhängigkeit von den Möglichkeiten des jeweiligen Einzelfalls auf unterschiedliche Art ermittelt werden. Es kommen insbesondere in Frage:

- direkte Analyse von gewonnenem Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser.
- Analyse von Grundwasser im unmittelbaren Abstrom mit darauffolgender Rückrechnung auf die Belastung von Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser.
- Sickerwasser- bzw. Kontaktgrundwasserprognose auf der Grundlage von Bodenuntersuchungen im Labor (Auslaugung von Bodenmaterial mit wäßrigen Lösungen (Eluat)) [2].

Die Prüfwerte für Wasser gelten für die Stoffgehalte im Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser, die in situ auftreten können; sie beziehen sich nicht auf ein bestimmtes Untersuchungsverfahren [2]. In der Praxis ist es kaum möglich, Sickerwasser direkt zu gewinnen. Oft wird auch kein Sickerwasser im Untergrund angetroffen. In manchen Fällen wird auch im unmittelbaren Abstrom im Grundwasser keine Schadstoffbelastung nachgewiesen, dann können die Ergebnisse von Bodenuntersuchungen (Eluat) für eine Aussage über künftig mögliche Stoffgehalte im Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser herangezogen werden. Geeignete Elutionsverfahren sollten die natürlichen Gegebenheiten möglichst gut abbilden.

Bis zum Zeitpunkt der Aufgabenstellung wurde für solche Untersuchungen überwiegend der Test nach **DIN 38414 Teil 4 (DEV S4 oder „S4-Eluat“)** [3] verwendet. Diese seit 1984 genormte Standardmethode wurde im gesetzlich geregelten Bereich für die Untersuchung wasserlöslicher Stoffanteile in festen Abfällen erarbeitet und eingesetzt. In Ermangelung anderer Methoden wurde sie dann auch auf die Untersuchung von kontaminierten Böden aus dem Altlastenbereich oder von Erdaushub und Bauschutt übertragen und angewendet.

Der DEV S4-Test ist nur für die Untersuchung wasserlöslicher **anorganischer** Stoffe entwickelt worden. Da nach der VwV Orientierungswerte auch organische Schadstoffe (z.B. PAK, PCB, MKW usw) im Sickerwasser zu beurteilen sind, wurde versucht, den Test auch für diese Stoffe anzuwenden. Die Erfahrungen der Praxis und gezielte Untersuchungen der LfU zeigten jedoch, daß die Elution nach dem DEV S4-Verfahren vor allem bei der Untersuchung auf schwer wasserlösliche organische Schadstoffe wie PAK oder PCB verschiedene Probleme mit sich bringt.

In dem System Boden mit schwerlöslichen lipophilen Stoffen, Apparatur, Filtermaterialien und Wasser können komplexe Wechselwirkungen stattfinden. Schwerlösliche lipophile Stoffe neigen bevorzugt zur Adsorption an festen Oberflächen. An allen Phasengrenzflächen ist daher in nicht reproduzierbarer Weise mit konkurrierenden Sorptionsvorgängen zu rechnen, die außer von den gelösten Stoffen insbesondere von der Art und Beschaffenheit der Oberfläche abhängen.

Im abgetrennten Eluat ist der Einfluß der Trübstoffpartikel dominierend für die nachweisbare Konzentration der organischen Stoffe im Eluat. Liegt keine vollständig klare Lösung vor, werden je nach Trübstoffgehalt unterschiedliche Konzentrationen gemessen. Dies bedeutet nicht reproduzierbare und damit fehlerhafte Ergebnisse.

Bei Stoffen wie leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) oder leichtflüchtigen Aromaten (BTX) treten Verluste durch Ausgasung während der Eluatherstellung auf.

2.2 Fragestellungen resultierend aus der 3. u. 4 VwV BodSchG

- Untersuchung von Böden hinsichtlich des Schutzguts Bodensickerwasser:

Die dritte und die vierte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer bzw. organischer Schadstoffe im Boden (VwV Anorganische Schadstoffe vom 24.08.1993 [4] und VwV Organische Schadstoffe vom 10.12.1995 [5]) beurteilen die von einem Boden für das Schutzgut Sickerwasser ausgehende Gefahr nach den Gehalten gelöster Schadstoffe in einer **Gleichgewichts-Bodenlösung (Bodensättigungsextrakt**, s. Anlage 4 der 2. VwV BodSchG (VwV Bodenproben)). Diese Untersuchung wird erforderlich, wenn **Prüfwerte** (Gehalte im Ammoniumnitratextrakt nach DIN 19730 [6] bei anorganischen, Gesamtgehalte bei organischen Schadstoffen) überschritten sind.

Die Gleichgewichts-Bodenlösung wurde ursprünglich zur Abschätzung des austauschbaren Kationenbelags von Tonmineralen in Böden entwickelt (insbesondere Nährstoff-Elemente). Unter bestimmten Voraussetzungen kann sie als realitätsnahe Untersuchung zur Abschätzung auch der Schadstoffbefrachtung von Sickerwässern angesehen werden. Probleme können in der Reproduzierbarkeit der Methode bestehen. In der Praxis ist infolge der geringen Lösungsmengen eine Untersuchung auf organische Stoffe kaum durchführbar. Zu klären war hier einerseits die Frage, ob Korrelationen zwischen den Prüfwerten hinsichtlich des Schutzguts Bodensickerwasser (zu ermitteln aus Ammoniumnitrat-Extrakten) und den Gehalten in der Gleichgewichts-Bodenlösung (anorganische Schadstoffe) bestehen, und andererseits, inwieweit sich die Gehalte in der Gleichgewichts-Bodenlösung den real im Sickerwasser zu erwartenden Gehalten annähern.

- Untersuchung von Böden hinsichtlich des Schutzguts Nahrungs- und Futterpflanzen:

Zur Beurteilung einer Beeinträchtigung des Pflanzenwachstums und der Pflanzenqualität durch anorganische Schadstoffe wird der mobile Schadstoffgehalt (Gehalt im **Ammoniumnitrat-Extrakt**, DIN 19730) ermittelt. Nach der VwV Anorganische Schadstoffe ist der mobile Gehalt als die Menge an Schadstoff in µg/kg lufttrockenen Feinbodens definiert, die aus einer

Bodenprobe mit einer einmolaren Ammoniumnitrat-Lösung im Verhältnis 1 : 2,5 extrahiert wurde.

Insbesondere vor dem Hintergrund einer späteren pflanzenbaulichen Nutzung von sogenannten „Auftragsböden“ (Bodenaushub wird als mineralischer Abfall zur Verwertung zunächst anhand von DEV S4-Eluaten beurteilt) war die Frage zu klären, inwieweit Ergebnisse der verschiedenen Elutionsverfahren wie DEV S4, Gleichgewichts-Bodenlösung und Ammoniumnitrat-Extrakt miteinander vergleichbar sind bzw. ob und welche Korrelationen zueinander bestehen. Daher sollten verschiedene und unterschiedlich belastete Böden mit diesen Verfahren untersucht und - soweit möglich - die Ergebnisse miteinander in Beziehung gesetzt werden.

2.3 Zielsetzung

Ziel der Untersuchungen sollte sein, für die in der VwV „Orientierungswerte“ formulierte Vorgehensweise der Gefährdungsabschätzung über Immissions- und Emissionsbetrachtungen und den dazu zugrundegelegten Hintergrund- und Prüfwerten geeignete, reproduzierbare Laborverfahren zu entwickeln oder zu benennen, die eine teilweise oder annähernde Simulation der natürlichen Verhältnisse ermöglichen bzw. die Durchführbarkeit der in Frage kommenden Verfahren zu prüfen. Die Verfahren sollten mit vertretbarem Aufwand hinsichtlich zeitlicher Dauer, Durchführung und Kosten gehandhabt werden können.

3 Projektbearbeitung

3.1 Bestandsaufnahme

Zu Beginn der Bearbeitung wurde vom Referat 54, LfU eine Übersicht über eingesetzte Elutionsverfahren und ihre Anwendungsgebiete zusammengestellt („Derzeitige Anwendung und Entwicklungen von Elutionsverfahren“, Texte und Berichte 11/94 [7]). Ergänzt wurde diese Bestandsaufnahme durch eine Literaturstudie, die sich speziell dem Thema „Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben“ (Texte und Berichte 12/94 [8]) widmete.

Die Entwicklungsaufträge sollten unter Berücksichtigung vier verschiedener Stoffgruppen wie nachfolgend aufgeführt bearbeitet werden:

1. Organische Stoffe: leichtflüchtige Stoffe (z.B. BTXE, CKW, Vinylchlorid, Kohlenwasserstoffe, Naphthalin)
2. Organische Stoffe: in Wasser etwas lösliche Stoffe (z.B. Phenole, Naphthalin, Pentachlorphenol, Pestizide)
3. Organische Stoffe: in Wasser schwer bis unlösliche Stoffe (z.B. PAK, PCB, PCDD/F, HCH, Pestizide)
4. Anorganische Stoffe: Schwermetalle, Metalle, Ionen (z.B. Aluminium, Arsen, Cadmium, Chrom, Quecksilber, Cyanid, Fluorid, Ammonium)

Der Schwerpunkt der Entwicklungsarbeiten lag in den Punkten 1 - 3, weil für die Elution organischer Schadstoffe aus belasteten Böden bisher praktisch keine erprobten Methoden vorliegen (s. Kap. 3.3).

3.2 Vorläufige Verfahrensempfehlung

Um in der Zwischenzeit bis zum Vorliegen von Ergebnissen ein einheitliches Vorgehen bei der Eluatherstellung zur Untersuchung von Altlastenproben im Sinne der Verwaltungsvorschrift zu gewährleisten, wurde aufgrund eigener Untersuchungen der LfU eine vorläufige Verfahrensempfehlung zur Herstellung wäßriger Eluate für die Bestimmung lipophiler organischer Stoffe formuliert. Die Verfahrensempfehlung sollte in Baden-Württemberg im Zusammenhang mit der VwV „Orientierungswerte“ bei der Altlastenbearbeitung so lange angewandt werden, bis aufgrund der Ergebnisse aus den diversen Entwicklungsprojekten überarbeitete Vorschriften vorliegen.

Die Eluatherstellung erfolgt danach auf Grundlage des DEV S4-Verfahrens, d.h. Feststoff/Flüssigkeits-Verhältnis 1:10, Verwendung von destilliertem Wasser als Elutionsmittel, 24 Stunden Schütteln. Vor der Untersuchung von realen Proben wird eine Überprüfung der verwendeten Elutionsapparaturen durch Bestimmung der Wiederfindungsraten wäßriger Standardlösungen der zu untersuchenden Schadstoffe vorangestellt. Zur Abtrennung des Feststoffanteils vom Eluat wird eine Zentrifugation zur Vortrennung und anschließend eine Filtration mit einem 5 µm Polycarbonatfilter verwendet. Hierbei wird empfohlen, durch den Zentrifuga-

tionsschritt eine Trübung < 10 FNU zu erreichen, um eine rasche Filtration zu ermöglichen. Nach der Filtration wird die verbleibende Trübung gemessen. Eine definierte Trübung, die abschließend erreicht werden soll, wird nicht vorgegeben. Im Analysenbericht muß die Wiederfindungsrate aus den Vorversuchen, die nach der Filtration gemessene Trübung sowie das Analyseergebnis der in den Eluatn ermittelten Stoffe in $\mu\text{g/l}$ (ermittelt nach den einschlägigen Methoden der Wasseranalytik) angegeben werden.

3.3 Entwicklungsaufträge

Für die Bearbeitung der unter 2. genannten Fragestellungen wurden von der LfU Auftragnehmer aus dem Forschungsbereich ausgewählt, die sich mit getrennten Teilfragen beschäftigten. Die Gesamtkoordination des Projektes erfolgte im Referat 54 der Landesanstalt für Umweltschutz. Begleitet wurde das Projekt von einer Projektsteuerungsgruppe, die sich aus Vertretern verschiedener Abteilungen der LfU, des Ministeriums für Umwelt und Verkehr sowie der Forschungseinrichtung VEGAS der Universität Stuttgart zusammensetzte.

Die Laboruntersuchungen der verschiedenen Auftragnehmer wurden im September 1994 begonnen und waren mit den Ringversuch „Säulenversuche“ im August 1997 beendet. In dieser Zeit wurden folgende Teilprojekte abgewickelt:

- **Referat 51 und 55 der LfU:**
„Methodenvergleich zur Bestimmung anorganischer Schadstoffgehalte in schwach kontaminierten Böden“ (vorläufiger Bericht Februar 1995)
- **TU Freiberg/Sachsen, Prof. Schmidt**
„Validierung von Eluierverfahren im Lysimeterversuch“ (in Bearbeitung)
- **Universität Bonn, Prof. Brümmer**
„Vergleich und Bewertung von Elutions- und Extraktionsverfahren bei Bodenuntersuchungen“ (in Bearbeitung)
- **DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe, D. Bethmann, Dr. Stieber, Dr. Brauch:**
„Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von Elutionsverfahren für die Beurteilung von Grundwassergefährdungen durch organische Schadstoffe aus Altlasten oder Schadensfällen“
 - Teil 1: Optimierung der Abtrennung des Feststoffs vom Eluat beim DEV S4-Verfahren; systematische Untersuchungen zur Zentrifugation und Filtration (Bericht April 1995)
 - Teil 2: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf PAK- und MKW-kontaminierte Böden (Bericht November 1995)
 - Teil 3: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf PCB belastete Böden (Bericht Juli 1996)
 - Teil 4: Laborvergleich zur Elution von PAK- bzw. MKW kontaminierten Bodenproben mit einer auf der Grundlage des DEV S4-Verfahrens optimierten Methode (Bericht Juli 1996)
- **VEGAS, Universität Stuttgart:**
„Modifikation des DEV S4-Verfahrens zur Elution leichtflüchtiger Stoffe aus kontaminierten Böden (Bericht Mai 1995)

- **Universität Tübingen, Prof. Dr. Teutsch, Prof. Dr. Grathwohl, H. Weiß:**
„Durchführung von Elutionsversuchen zur Bestimmung der Emission schwerlöslicher organischer Schadstoffe (PAK) aus kontaminiertem Erdreich“ (Bericht Februar 1996)
- **Universität Tübingen, Prof. Dr. Grathwohl, Ch. Eberhardt:**
„Bestimmung der Emission von Mineralölkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Bodenproben in Säulenversuchen“ (Bericht Juni 1996)
- **Universität Tübingen, Prof. Dr. Grathwohl, C. Reisinger:**
„Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden)“ (Bericht Juni 1996)
- **Universität Tübingen, Prof. Dr. Grathwohl, Ch. Eberhardt**
„Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffemission aus kontaminierten Böden“
 - a) Mineralölkohlenwasserstoffe (Bericht Februar 1997)
 - b) Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe (PCB) (Bericht Mai 1997)
- **Universität Tübingen, Prof. Dr. Grathwohl/ DVGW-Technologiezentrum Wasser, D. Bethmann:**
„Laborvergleich zur Überprüfung der Vergleichbarkeit von Analysenergebnissen im Eluat aus Säulenversuchen mit PAK-belasteten Proben“ (Bericht August 1997)

4. Ergebnisse der Entwicklungsprojekte

4.1 Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX, u.ä.) aus kontaminierten Böden

Beauftragte Stelle:

Universität Tübingen, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Bereich Organische Hydrogeochemie, Prof. Dr. Grathwohl:

Nachdem die Ergebnisse der Untersuchungen von VEGAS, Universität Stuttgart, zur Modifikation des DEV S4-Verfahrens zur Elution leichtflüchtiger Stoffe erkennen liessen, daß i.d.R. nach kurzer Elutionsdauer die Sättigungskonzentration im Eluat erreicht wird, erschien es sinnvoll Alternativen zu überlegen, die u.a. die problematische Probennahme umgehen.

Die Universität Tübingen schlägt vor [9], über eine Bodenluftuntersuchung die Sickerwasserkonzentration mittels Henry-Konstante (H) zu berechnen. Hierbei wird davon ausgegangen, daß unter Gleichgewichtsbedingungen die Konzentration im Sickerwasser sowie im Kapillarsaum des Grundwassers (C_{SH}) aus der Bodenluftkonzentration flüchtiger Schadstoffe (C_{BL}) nach

$$C_{SH} = C_{BL}/H$$

berechnet werden kann. Henry-Konstanten liegen für viele Stoffe tabelliert in der Fachliteratur vor. Unter Feldbedingungen muß in erster Linie der Temperatureinfluß auf die Henry-Konstante beachtet werden. Die Henry-Konstante für eine mittlere Grundwassertemperatur von 10°C läßt sich mittels eines Temperaturkorrekturfaktors berechnen.

Aus den über die Henry-Konstanten berechneten Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser ist dann die Berechnung der sickerwasserbedingten Emission von Schadstoffen ins Grundwasser möglich. Neben der Emission bei Eintrag leichtflüchtiger Schadstoffe durch Sickerwasser (durch Grundwasserneubildung) muß auch der diffusive Eintrag leichtflüchtiger Schadstoffe aus der Bodenluft berücksichtigt werden. Für beide Fälle schlägt die Universität Tübingen ein Berechnungsverfahren vor.

Zur Bodenluftprobennahme wird der Einsatz stationärer Meßstelleneinrichtungen empfohlen (s. auch Anhang).

Z.Zt. wird ein Praxistest vorbereitet, der die Eignung des Vorgehens bei Erkundungsmaßnahmen untermauern soll.

4.2 Weiterentwicklung des Elutionsverfahrens DIN 38414 Teil 4 (DEV S4) für die Untersuchung auf PAK, PCB und Mineralölkohlenwasserstoffe

Beauftragte Stelle:

DVGW -Technologiezentrum Wasser (TZW), Karlsruhe, D. Bethmann, Dr. Stieber, Dr. Brauch

Aufgabe des TZW war es, die einzelnen Verfahrensschritte des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Bestimmung organischer Schadstoffe zu optimieren bzw. zu überprüfen, inwieweit eine sinnvolle Bestimmung überhaupt möglich ist. Hierzu wurden in erster Linie Untersuchungen zur Entfernung der Bodentrübstoffe durchgeführt, die nach erfolgter 24stündiger Elution im wäßrigen Überstand zurückbleiben. Es wurde sowohl die **Zentrifugation** als auch die **Filtration** eingesetzt und die dabei durch Adsorptionseffekte verursachten Substanzverluste am Beispiel der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (16 EPA-PAK), der Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) und der polychlorierten Biphenyle (PCB) an Filtrationsapparaturen, verschiedenen Filtermedien und Zentrifugenbehältnissen untersucht [10,11,12].

Es zeigte sich, daß durch Trübstoffabtrennung mittels Membranfiltration die Eluatresttrübung auf Werte < 1 FNU gesenkt wird, hingegen beim Einsatz der Zentrifugation i.d.R. Trübungen > 2 FNU zurückbleiben. Reproduzierbare Trübungswerte sind durch alleinige Zentrifugation nur unter Einhaltung strenger Bedingungen zu erhalten. Prinzipiell treten bei allen zur Abtrennung der Bodentrübstoffe in Frage kommenden Probenaufbereitungsschritten adsorptionsbedingte Verluste gelöster Substanzen vor allem bei den PAK mit höherem Molekulargewicht (Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthren, Benzo(k)fluoranthren, Benzo(a)pyren, Dibenzo(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylen, Indeno(1,2,3-c,d)pyren) und bei den höherchlorierten Biphenylen (untersucht am Beispiel der PCB 138, 153, 170, 180, 194) auf. Bei den genannten PAK lagen die Wiederfindungen bei der Filtration zum Teil nur um 10%. Die „kleineren“ PAK ließen sich dagegen mit Wiederfindungen um 80 % gut im Eluat bestimmen.

Bei alleinigem Einsatz der Zentrifugation ergaben sich aufgrund höherer Resttrübungen Mehrbefunde durch trübstoffsorbierte Verbindungen. Die Untersuchungen zeigten, daß vor allem die Gehalte an vier-, fünf- und sechskernigen PAK in wäßrigen Eluaten kontaminierter Gaswerksböden sowie die höherchlorierter PCB signifikant durch die Eluatresttrübung beeinflußt werden. Selbst bei Resttrübungen zwischen 2 und 20 FNU war eine deutliche Abhängigkeit nachzuweisen. Eine einheitliche Einstellung der Trübung bei der Zentrifugation wird nur mit streng vorgegebenen Bedingungen zur Zentrifugenart, -ausstattung etc. möglich sein. Da im allgemeinen keine identische Zentrifugenausstattung bei den Laboratorien vorliegt bzw. verlangt werden kann, erscheint diese Vorgehensweise unrealistisch.

Ebenso wie bei den PAK wurden auch für die MKW zuerst Modellversuche mit Standardlösungen durchgeführt. Bei einem Gemisch von aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser wurde durch das Überkopfschütteln wahrscheinlich Mikroemulsionen erzeugt, was anhand der hohen weit über der Wasserlöslichkeit der Verbindungen liegenden Konzentrationen im Eluat vermutet wurde. Bei Druckfiltration dieser Lösungen wurden Verluste von > 90 % der Aus-

gangskonzentration festgestellt. Nach Rühren eines mit Dieselstandards überschichteten Modellwassers wurden anschließend nur wasserlösliche aromatische Kohlenwasserstoffe im Wasser bestimmt. Auch diese Proben wurden filtriert. Die Aromaten wurden mit 80 % wiedergefunden.

Werden Eluate von MKW-kontaminierten Bodenproben hergestellt, ist nach den Versuchen davon auszugehen, daß die aliphatischen Kohlenwasserstoffe emulgiert vorliegen werden und überwiegend nur die besser wasserlöslichen aromatischen Verbindungen in Lösung gehen. Durch die Druckfiltration werden dann die emulgierten Kohlenwasserstoffe abgetrennt und damit nur die gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat erfaßt.

Als Gesamtergebnis der Untersuchungen schlägt das TZW vor, die Abtrennung der Trübstoffe durch direkte **Membranfiltration** vorzunehmen. Als geeignet hat sich für die PAK und die MKW eine Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einem Füllvolumen von 1,5 l und einem Filterdurchmesser von 142 mm erwiesen. Als Filtermaterialien wird eine Filterkombination aus Membranfilter (regenerierte Cellulose, Porenweite 0,45 µm) mit aufgelegtem Vorfilter (Glasfaser ohne Bindemittel) empfohlen.

Für die Gruppe der PCB kann die Direktfiltration über die große Filterfläche aufgrund zu hoher Adsorptionsverluste nicht empfohlen werden. Die Wiederfindungen für die Substanzen PCB 28 und 52 betragen hier lediglich 25 bzw. 15 %, alle anderen PCB wurden vollständig adsorbiert. Da für die PCB-Analytik geringere Mengen Filtrat ausreichen, wurden Versuche mit einer kleinen Filtrationsapparatur durchgeführt. Aufgrund der wesentlich kleineren Filtrationsfläche wurde mit geringeren Adsorptionsverlusten gerechnet. Die Substanzen PCB 170, 180 und 194 wurden aber auch hier vollständig adsorbiert, bei den Verbindungen PCB 138 und 153 betragen die Adsorptionsverluste mehr als 80 %. Nur die PCB 28 und 52 adsorbieren kaum am Filtermaterial (Wiederfindungsrate 80 - 85 %). Bei den PCB 101 und 118 lagen die Wiederfindungsraten bei 35 bzw. 50 %. Für die PCB 28 und 52 und mit Einschränkung 101 und 118 schlägt daher das TZW die Verwendung einer kleinen Filtrationsapparatur mit einem Filterdurchmesser von 47 mm mit der gleichen Filterkombination wie für PAK und MKW vor.

- Laborvergleich

Zur **Verifizierung** wurde ein **Laborvergleich** mit acht Labors durchgeführt, um die vorgeschlagene Filtrationsmethode zu überprüfen. Untersucht wurden je zwei PAK- (Originalgehalt 6 mg/kg und 2240 mg/kg) sowie je zwei MKW-kontaminierte Bodenproben (Originalgehalt ca. 500 und 1200 mg/kg). Eluiert wurde 24 h mit destilliertem Wasser im dreifachen Ansatz. Die Trübstoffabtrennung erfolgte nach der vom TZW entwickelten o.g. Druckfiltrationsmethode.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- In allen Eluaten konnte mit der Kombination Membranfilter/Glasfaservorfilter eine weitgehende Trübstoffentfernung mit Resttrübungen unter 2 FNU erzielt werden. Die Resttrübungswerte schwankten zwischen den einzelnen Labors nur gering. Eine Beeinflussung der PAK- bzw. MKW-Konzentrationen durch die Resttrübung im Eluat konnte nicht festgestellt werden.

- Für die stark kontaminierte Bodenprobe wurde bei 7 teilnehmenden Laboratorien ein Vergleichsvariationskoeffizient von 44 % für die PAK-Summe ohne Naphthalin ermittelt. Die analytische Wiederholpräzision innerhalb der Laboratorien war mit 9 % gut. Nahezu 100 % des Summenmittelwertes wurden von den kleineren Verbindungen Acenaphthylen bis Pyren gebildet, d.h. die Verbindungen mit höherem Molekulargewicht von Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)perylen hatten praktisch keinen Einfluß auf die summarische Auswertung.
- Die Bodenprobe mit niedrigen PAK-Konzentrationen führte in den Eluaten zu Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze bzw. unterhalb des Bereiches des Prüfwertes von 150 ng/l. Daraus resultierten höhere Ergebnisstreuungen (Vergleichsvariationskoeffizient für die Summe PAK ohne Naphthalin 110 %, Wiederholvariationskoeffizient 35 %). Die Vergleichsvariationskoeffizienten der Einzelstoffe lagen alle über 100 %, die Ergebnisstreuung innerhalb der Labors stieg bis auf 90 %. Hier bestätigt sich, daß die analytische Präzision an der Bestimmungsgrenze eines Verfahrens deutlich absinkt.
- Die Gesamtmittelwerte der Eluatanalysen der beiden MKW-Proben unterschieden sich trotz unterschiedlicher Belastung praktisch nicht. Die Ergebnisse der Laboratorien streuten mit Vergleichsvariationskoeffizienten von 86 % (Probe 1) bzw. 67 % (Probe 2) im Durchschnitt deutlich. Die Streuung innerhalb der Labors lag bei 35 % bzw. 14 %. Nach Anwendung des Reinigungsschritts (über Al₂O₃-Säule) stiegen sowohl die Vergleichsvariations- als auch die Wiederholvariationskoeffizienten stark an (145 bzw. 117 % und 93 bzw. 46 %). Da der Extraktreinigungsschritt über Aluminiumoxid ein fester Bestandteil des Analysenverfahrens nach DEV H18 ist, sind für die Praxis überwiegend die Laborvergleichsergebnisse nach dem Reinigungsschritt von Bedeutung.

4.3 Säulenversuche zur Bestimmung der Emission von organischen Schadstoffen aus kontaminierten Böden

Beauftragte Stelle:

Universität Tübingen Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Prof. Dr. Teutsch

Aufgabe der Arbeitsgruppe in Tübingen war es, die Anwendbarkeit von Säulenversuchen als Elutionsverfahren zur Erstellung einer Sickerwasserprognose insbesondere für die Schadstoffgruppe der PAK zu prüfen. Hierzu wurden Bodenproben dreier ehemaliger Gaswerksstandorte in Baden-Württemberg untersucht, die einen weiten Bereich sowohl verschiedener Bodenmaterialien (Schluffe, Sande und Kiese) als auch unterschiedlicher Schadstoffkonzentrationen und -verteilungen (sorbierte, residuale Phase) abdeckten. Zusätzlich wurde der Einfluß hydraulischer (effektive Porosität, Dispersivität, Abstandsgeschwindigkeit), bodenphysikalischer (Korngrößenverteilung, Wassergehalt, organischer Kohlenstoffgehalt) und hydrochemisch-physikalischer (pH-Wert, Leitfähigkeit, gelöster organischer Kohlenstoff, Trübung) Parameter auf die PAK-Konzentration im Eluat untersucht [13].

4.3.1 Säulenversuche für PAK-kontaminierte Proben

Die Versuche wurden in Normschliff-Glassäulen (NS 71/51) durchgeführt, in die das Probenmaterial in einer möglichst dichten Packung feucht zwischen zwei Filterlagen aus geblühtem Quarzsand eingebaut wurde. Als Elutionsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet, das die Säulen von unten nach oben durchströmt. Die Säulen wurden über einen Zeitraum von ca. 4 Wochen mit einer konstanten Flußrate von 1ml/min eluiert, was für eine Porosität von $n = 0,4$ einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 1m/d entspricht. Das Säuleneluat wurde am oberen Ende der Säule über eine Edelstahlleitung in ein geschlossenes Extraktionsgefäß mit vorgelegtem Lösungsmittel und internem Standard geleitet. Die Beprobung des Säuleneluates erfolgte in Abständen von 2-3 Tagen.

Der Großteil der untersuchten Proben zeigte eine charakteristische Abnahme der Schadstoff-Freisetzungsraten innerhalb der ersten Tage und ein nur langsames Abklingen im weiteren Versuchsverlauf. Die hohen Austragsraten zu Beginn der Elution sind auf die Störung des Korngefüges bei der Probenahme und der damit verbundenen Mobilisierung von Schadstoffen zurückzuführen. Durch die anfänglich hohen Trübungswerte konnte für die PAK mit höherem Molekulargewicht eine Erhöhung der Eluatkonzentrationen festgestellt werden. Nach einigen Tagen stellten sich sehr viel geringere Freisetzungsraten ein, die den natürlichen, ungestörten Verhältnissen nahekommen. Für Routineuntersuchungen wird von der Universität Tübingen eine Elutionsdauer von 7 Tagen vorgeschlagen. Danach wird die Konzentration der PAK im Säuleneluat bestimmt.

Das Elutionsverhalten wird maßgeblich von der Art des Bodenmaterials bestimmt. Die PAK in Proben mit hohen Feinkornanteilen (bei gleichem Kontaminationsgrad wie sandig, kiesige Proben) werden wesentlich langsamer eluiert.

Zu Beginn der Elution wird die PAK-Summe im Eluat vor allem vom Naphthalin und den PAK höherer Wasserlöslichkeit bestimmt. Mit fortschreitender Elution verschiebt sich das prozentuale Verteilungsmuster der 16 PAK im Eluat in Richtung der Verbindungen mit höherem Molekulargewicht. Die Mehrzahl der PAK wurde innerhalb von 10 Tagen auf einen nahezu konstanten Wert im Boden reduziert.

Die in den Säulenversuchen verwendeten Bodenproben wurden auch vom Technologiezentrum Wasser mit dem weiterentwickelten DEV S4-Verfahren untersucht. Die dabei analysierten Eluatkonzentrationen lagen im Vergleich mit den Ergebnissen am Säulenversuchsanfang meistens höher, im Vergleich mit den Ergebnissen am Säulenversuchsende sogar wesentlich höher. Bei Proben, die residuale Teerphase enthielten, zeigte sich zwischen den Eluatkonzentrationen im DEV S4-Versuch und den Säulenversuchen eine gute Übereinstimmung. Die Verteilungsmuster der 16 PAK aus dem DEV S4-Versuch stimmten in den meisten Fällen mit denen zu Beginn der Säulenversuche überein. Dies wird auf die vergleichbaren Einflüsse auf das Probenmaterial zurückgeführt.

Zur Umrechnung der Frachten aus den Laborversuchen auf den Gesamtstandort bzw. auf einzelne Teilabflüsse aus kontaminierten Bereichen schlägt die Universität Tübingen ein Berechnungsverfahren vor. Um die Abnahme der Schadstoff-Frachten über längere Zeiträume abschätzen zu können, wird eine Modellrechnung der Desorptionskinetik mit Hilfe eines Tabel-

lenkalkulationsprogramms beschrieben. Einen zusammenfassenden Überblick über die Durchführung der Säulenversuche und einige Ergebnisse des Projektes findet sich unter [14].

4.3.2 Optimierung der Säulenversuche für die Untersuchung auf MKW

Beim Schütteln MKW-kontaminierter Proben nach DEV S 4 können u.U. Emulsionen auftreten (s. auch Kap. 4.3). Das kann bei der anschließenden Aufbereitung des wässrigen Eluats Probleme mit sich bringen, da die Extraktion von Eluaten, die emulgiertes Öl enthalten, zu Höherbefunden führt. Deshalb sollten auch für diese Stoffgruppe Säulenversuche erprobt werden. Dazu sollte die Versuchsdurchführung, wie sie für PAK-kontaminierte Proben entwickelt wurde, für MKW-haltige Proben angepaßt werden [15,16].

Es wurden Säulenversuche mit den gleichen Mineralölkohlenwasserstoff-kontaminierten Proben durchgeführt, die vom Technologiezentrum Wasser mit dem modifizierten Schüttelversuch untersucht worden waren. Die im Säuleneluat nach der H18-Methode ermittelten MKW-Konzentrationen stimmten relativ gut mit den im DEV S4-Eluat nach Filtration bestimmten Werten überein.

Bei Bodenproben mit hohen MKW-Gehalten muß die Durchströmung der Säulen von oben nach unten erfolgen, um das Aufschwimmen und den Austrag von Mineralöltröpfchen zu verhindern. Die MKW-Konzentrationen nehmen im Eluat über einen Zeitraum von 2-4 Tagen ab und erreichen dann ein mehr oder weniger stabiles Plateau. Es wird i.d.R. die Sättigungskonzentration im Säuleneluat bestimmt.

Benzol und Toluol werden wegen ihrer besseren Löslichkeit relativ schnell ausgewaschen. Sie wurden bereits nach 1 Tag im Eluat bestimmt.

4.3.3 Optimierung der Säulenversuche für die Untersuchung auf PCB

Da bei der Untersuchung von PCB-haltigen Proben mit dem DEV S4-Verfahren Probleme durch starke Adsorptionsneigung vor allem der höherchlorierten PCB auftreten, sollten auch hier die Säulenversuche als Alternative erprobt werden.

Die Versuche haben gezeigt [17], daß Säulenversuche mit PCB-kontaminierten Proben in der gleichen Art wie mit PAK-kontaminierten Proben durchgeführt werden können. Nach einer Versuchsdauer von 3-7 Tage wurden meist stabile Konzentrationen im Eluat erreicht. Die Nachweisgrenze lag für die untersuchten Proben (Summe 6 PCB zwischen 16 und 2060 mg/kg) bei ca. 10 - 20 ng/l.

Wie bei den Schüttelversuchen korrelierten erhöhte Trübungswerte mit erhöhten Konzentrationen im Eluat. Bei den Säulenversuchen lagen die Trübungswerte nach 1- 7 Tage unter 1 FNU. Durch Verwendung eines gestuften Quarzsandfilters läßt sich der Trübstoffaustrag aus der Probe minimieren.

4.3.4 Ringversuch zur Validierung der Säulenversuche

Im Rahmen eines Laborvergleichs wurden zwei unterschiedlich hoch PAK-belastete Bodenproben in Säulen gefüllt, im doppelten Ansatz eluiert und die Trübung und die PAK-Konzentrationen in den Eluaten bestimmt. Beprobte wurde an drei Terminen, nach 24 Stunden, nach 48 Stunden und nach 7 Tagen. Parallel dazu wurde eine „Blanksäule“ betrieben und beprobt. Zusätzlich wurde ein Vergleich der reinen PAK-Analytik der teilnehmenden Labors mit einer Standardlösung (dotiertes Leitungswasser) durchgeführt [18].

Die Kenndaten für die Standardlösung zeigen, daß die teilnehmenden Labors die PAK-Analytik in dotiertem Leitungswasser bei einer Einzelstoffkonzentration von 48 ng/l überwiegend beherrschen. Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 89 und 105 %, die Vergleichsvariationskoeffizienten bewegten sich zwischen 11 und 20 %, die Wiederholvariationskoeffizienten zwischen 3 und 12 %.

Für die niedrig belastete Bodenprobe PAK A zeigen die Kenndaten der Eluatanalysen wesentlich größere Schwankungen. Bei Eluatwerten von 0,6 µg/l*kg (nach 24 h), von 0,454 µg/l*kg (nach 48 h) und von 0,818 µg/l*kg (nach 7 Tagen) lagen die Vergleichsvariationskoeffizienten sowohl für die Summe der EPA-PAK wie für die Einzelstoffe zwischen 90 und 140 %. Die Wiederholvariationskoeffizienten lagen bei 30 bis 70 %. Die detektierten PAK-Konzentrationen bewegten sich überwiegend im Bereich der Bestimmungsgrenzen, was erfahrungsgemäß zu größeren Ergebnisunsicherheiten führt. Außerdem traten Probleme mit Blindwerten auf, die zusätzlich Einfluß auf das Ergebnis hatten.

Die Eluatkonzentrationen der hoch belasteten Bodenprobe PAK B lagen in der Summe bei 2616 µg/l*kg (nach 24 h), 2243 µg/l*kg (nach 48 h) und 1803 µg/l*kg (nach 7 Tagen). Betrachtet man die Konzentrationen der Einzelverbindungen, so nehmen die Verbindungen Acenaphthylen bis Phenanthren etwa 90 %, die Verbindungen Anthracen bis Pyren etwa 10 % der Summe ein. Die PAK mit hohem Molekulargewicht Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren weisen in der Summe einen Anteil von weniger als 1 % auf.

Der Vergleichsvariationskoeffizient der wesentlich zu der Summe beitragenden Einzelsubstanzen sowie der der summarischen Auswertung betrug bei den ersten beiden Eluatentnahmen etwa 30 %, bei der dritten 50 %. Der Wiederholvariationskoeffizient lag bei 12 bis 28 %. Die Ergebnisreproduzierbarkeit der PAK mit hohem Molekulargewicht lag deutlich schlechter zwischen 50 und 120 %.

4.4 Elutionsverfahren für anorganische Stoffe/ Validierung von Eluierverfahren im Lysimeterversuch

Zur Klärung der Teilfragen hinsichtlich anorganischer Schadstoffe wurden zwei Forschungsvorhaben in Auftrag gegeben (s. Kap. 3.3), die voraussichtlich im Spätsommer 1998 abgeschlossen sein werden. Im Herbst 1998 wird das diese Vorhaben fachlich begleitende Referat Bodenschutz der LfU dem UVM über die Ergebnisse und Folgerungen gesondert berichten.

Die beiden an die Universitäten Freiberg/Sachsen (Prof. Schmidt) und Bonn (Prof. Brümmer) vergebenen Forschungsvorhaben sollen Zusammenhänge zwischen den mit Eluierverfahren ermittelten und den real in Sickerwässern zu erwartenden Gehalten anorganischer Schadstoffe und Beziehungen zwischen Gehalten anorganischer Schadstoffe nach den verschiedenen Elutionsverfahren (DEV S4, DIN 19730, Gleichgewichtsbodenlösung) darstellen und bewerten.

Ergänzend wurden vom Labor des Ref. 55 der LfU vergleichende und methodische Untersuchungen zwischen DEV S4-Verfahren, Ammoniumnitrat-Extrakt, Gleichgewichtsbodenlösungen sowie Gehalten in der Originalsubstanz durchgeführt. Ein Teil dieser Ergebnisse wird in die Auswertung des Projekts der Universität Bonn einbezogen.

Im Zuge der Erstellung der Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BodSchV) werden z. Zt. Prüfwerte für anorganische Schadstoffe zur Beurteilung des Sickerwassers diskutiert, die mit Ergebnissen sowohl des DIN 19730- als auch des DEV S4-Verfahrens, jeweils nach Umrechnung der mit diesen Elutionsverfahren erhaltenen Werte, verglichen werden können. Zur Vorgehensweise bei der Umrechnung ist der Entwurf einer Vornorm in Vorbereitung (DIN 19735; s. Kap. 5.2). Darin werden auch die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen Ergebnissen nach DIN 19730, DEV S4 und nach der Gleichgewichtsbodenlösung dargestellt.

5. Bundesweite/Internationale Entwicklungen

Zwischenzeitlich zeichnen sich durch die Erstellung des Bundesbodenschutzgesetzes und des dazugehörigen untergesetzlichen Regelwerks sowie anderweitiger Aktivitäten Entwicklungen bei der Beurteilung von Bodenverunreinigungen ab, die im einzelnen näher beschrieben werden:

5.1 Bundesbodenschutzgesetz und Rechtsverordnung

Mit Stand 14.01.1997 liegt ein Entwurf des Bundesbodenschutzgesetzes (BT-DRS.13/6701) vor, der derzeit in einem vom Bundesrat angerufenen Vermittlungsausschuß beraten wird. U.a. werden im Gesetzentwurf die Voraussetzungen für die Festlegung bundeseinheitlicher, verbindlicher Bodenwerte im Gefahrenabwehr- und Vorsorgebereich geschaffen. Im Gesetz ist der Erlaß eines Untergesetzlichen Regelwerks in Form einer Bodenschutz- und Altlastenverordnung (EBodSchV, Stand 16.06.1997) vorgesehen. Im Verordnungsentwurf sind gemeinsame Anforderungen an die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen hinsichtlich schädlicher Bodenveränderungen und Altlasten formuliert.

Als einen Bestandteil enthält die Verordnung die Arbeitsergebnisse der gemeinsamen LAWA/LAGA/LABO-Arbeitsgruppe „Gefahrenbeurteilung von Bodenverunreinigungen/Altlasten als Gefahrenquelle für das Grundwasser“ [19]. Die Kernaussage der LAWA/LAGA/LABO-AG ist, daß nur bei Kenntnis der Stoffgehalte im Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser (Grundwasser im Kontakt mit kontaminiertem Material) über das Vorliegen einer Grundwassergefahr entschieden werden kann. Eine wichtige Grundlage für diese Betrachtung bildet die Vorgehensweise, wie sie in der baden-württembergischen Verwaltungsvorschrift Orientierungswerte beschrieben ist. Zentrales Element der Gefahrenbeurteilung sind Prüfwerte Wasser. Diese sind mit den Stoffgehalten in dem Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser, die in dem zu beurteilenden Material entstehen können, zu vergleichen. Zur Gefahrenbeurteilung sind daher zunächst diese Stoffgehalte in der Regel auf indirektem Weg festzustellen. Dies wird als Sickerwasserprognose bezeichnet. Dazu sind alle Verfahren zur Materialuntersuchung geeignet, deren Ergebnisse eine Aussage über die möglichen Stoffgehalte in Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser erlauben. Die gem. LAWA/LAGA/LABO-AG schlägt zur Sickerwasserprognose je nach Schadstoff bestimmte Eluat- bzw. Extraktionsverfahren vor. Die prognostizierten Stoffgehalte in Sickerwasser bzw. Kontaktgrundwasser werden aus den Analyseergebnissen berechnet.

Anhang 1 der Verordnung beschreibt die Anforderungen an die Probennahme, Analytik und Qualitätssicherung bei der Untersuchung. Für anorganische Stoffe soll das wässrige Eluat auf Grundlage der DIN 38414-S4 oder der Ammoniumnitratextrakt auf der Grundlage der DIN 19730 verwendet werden. Die Phasentrennung soll in zwei Schritten über Zentrifugation und anschließende Druckfiltration mit Membranfilter erfolgen (wie in LAGA EW 96 beschrieben). Weiterhin sollen Säulenversuche als Untersuchungsverfahren eingesetzt werden.

5.2 Normungsaktivitäten (DIN V 19735 und 19736)

Parallel zum Entwurf der BodenSchV werden derzeit vom Normenausschuß Wasserwesen (NAW), Arbeitsausschuß I B7 „Bodenschutz und Bodensanierung unter Nutzungsaspekten“ Vornormen zur Ableitung der Konzentration anorganischer und organischer Stoffe im Bodenwasser (DIN V 19735 und 19736) erarbeitet.

Der Entwurf zu DIN V 19736 beschreibt die Vorgehensweise bei der Ableitung von Konzentrationen mittel- und schwerflüchtiger organischer Stoffe im Bodenwasser von Altlasten oder sonstigen schädlichen Bodenverunreinigungen anhand von Säulenversuchen. Grundlage sind die Säulenversuche der Universität Tübingen. Es werden sowohl die Durchführung der Versuche wie auch die anschließenden Berechnungsverfahren beschrieben.

DIN V 19735 soll die Vorgehensweise zur Ableitung der Konzentration anorganischer Stoffe im Sicker-/Kontaktgrundwasser anhand von Korrelationen der Ergebnisse nach DIN 19730, DEV S 4 und Bodensättigungsextrakt beschreiben. In die hierzu bisher vorliegende Datengrundlage wurden auch Ergebnisse aus Baden-Württemberg einbezogen.

5.3 LAGA-ATA-AG-Analysenmethoden

Die LAGA-ATA-AG-Analysenmethoden befaßt sich seit einiger Zeit mit der Formulierung von Empfehlungen zu Elutionsmethoden. Im Juli 1997 wurde nun das Arbeitsblatt EW 96 (Entwurf 19.06.1997) „Bestimmung der mit wäßrigen Medien eluierbaren Stoffanteile aus Abfällen und verunreinigten Böden sowie aus Materialien aus dem Altlastenbereich“ dem ATA zur Anhörung vorgelegt. Im ersten Teil des Arbeitsblatts wird die Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Schüttelversuch (Standardverfahren EW 96s) für leicht eluierbare anorganische Inhaltsstoffe aus Abfällen, verunreinigten Böden und Materialien aus dem Altlastenbereich beschrieben. Das Verfahren basiert auf dem Vorgehen nach DIN 38414 S4, gibt aber insbesondere für die Phasentrennung genaue Vorgaben. Es soll zuerst eine Zentrifugation und anschließend eine Druckfiltration mit Membranfilter durchgeführt werden. U.a. sind hier Ergebnisse der Untersuchungen des TZW (Druckfiltration) miteingeflossen.

Weitere Teile mit Ausführungen zum pH-stat-Verfahren und dem Trogverfahren werden folgen.

5.4 Entwurf schweiz. Altlasten-Verordnung

Im Mai 1997 wurde von der Schweiz der Entwurf einer „Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten“ vorgelegt. Hierin dienen Eluate zur Beurteilung möglicher Schadstoffemissionen in das Grundwasser. Der Verordnungsentwurf schreibt dazu die Verwendung eines Säulenversuchs vor. Begründet wird dies mit

- größerer Realitätsnähe gegenüber statischen Tests (z.B. Schüttelversuch)
- Erfordernis der Untersuchung größerer Probenmengen
- Nichteignung von statischen Tests für die Bestimmung der Auslaugung organischer Schadstoffe
- vergleichbaren Entwicklungen in der BRD (LAWA), in Baden-Württemberg, Holland und Frankreich.

In dem Schweizer Verordnungsentwurf ist festgelegt, daß Eluate, die auf den Gehalt von möglicherweise an Filtermaterialien bzw. Tonmineralien adsorbierbaren organischen Schadstoffen untersucht werden sollen, vor der Analyse weder filtriert noch zentrifugiert werden dürfen.

Die Beurteilung möglicher Emissionen leichtflüchtiger Stoffe erfolgt über die Berechnung der zu erwartenden Sickerwasserkonzentration mittels der Henry-Konstanten der jeweiligen Schadstoffe aus Ergebnissen von Bodenluftmessungen. Hier wurden die Untersuchungsergebnisse der Universität Tübingen als Grundlage verwendet.

Ebenso basiert der Entwurf einer Richtlinie zur Durchführung von Eluattests zur Beurteilung möglicher Schadstoffemissionen aus mit Abfällen belasteten Standorten u.a. auf den Untersuchungen der Universität Tübingen. Mittels Säulenversuchen sollen Probenmengen zwischen 1 bis 10 kg untersucht werden. In den Eluaten sollen sowohl organische wie auch anorganische Schadstoffe untersucht werden. Bei den organischen Schadstoffen erfolgt die Probennahme in Abhängigkeit der Löslichkeit der zu untersuchenden Stoffe. Bei den anorganischen Stoffen wird der Versuch i.d.R. nach 48 Stunden beendet.

6. Zusammenfassung und Vorschlag zum weiteren Vorgehen

Für die Untersuchung von anorganischen Schadstoffen im Eluat liegt mit dem Methodenverschlagn der LAGA EW 96s eine Präzisierung der DEV S4-Methode vor, wodurch der Schritt der Phasentrennung einheitlich vorgenommen werden kann. Diese Methode könnte, sobald der Anhörungsvorgang positiv abgeschlossen ist, in Baden-Württemberg zur Anwendung empfohlen werden.

Die Beantwortung der Frage nach Korrelationen zwischen DEV S4, Gleichgewichtsbodenlösung und Ammoniumnitratextrakt steht noch aus. Es bleibt auch abzuwarten, wie sich die weitere Entwicklung hinsichtlich der Prognoseverfahren im Zusammenhang mit der Erarbeitung der DIN V 19735 gestalten wird.

Für die Sickerwasserprognose der leichtflüchtigen Stoffe erscheint das Vorgehen über Bodenluftmessungen und anschließende Berechnung auf Sickerwassergehalte ein gangbares Verfahren. Eine genaue Anleitung zu der Bodenluftprobennahme bzw. eine Präzisierung der bereits von der LfU vorliegenden Verfahrensempfehlung zur Bodenluftentnahme ist hierzu Voraussetzung und muß noch erarbeitet werden.

Bestätigt haben sich die anfänglichen Bedenken, daß eine Elution von schwer löslichen organischen Schadstoffen mit wässrigen Elutionsmitteln problematisch ist. Die umfangreichen Untersuchungen zeigten, daß diese Probleme unter praxisnahen Bedingungen nicht vollständig zu lösen sind.

Trotz Modifikation bzw. Optimierung des DEV S4-Verfahrens läßt sich dieses Elutionsverfahren nicht zur Untersuchung auf alle Schadstoffe anwenden. Insbesondere bei Stoffen wie den PAK mit höherem Molekulargewicht oder den höherchlorierten PCB schwanken die Wiederfindungsraten nicht reproduzierbar und liegen bei diesen Verbindungen z.T. nur bei 10 %. Das Verfahren ist daher für die höheren PAK und höherchlorierten PCB in der Regel ungeeignet. Bei diesen Verbindungen wurde das Problem der Sorption an Partikel und damit die starke Abhängigkeit der Ergebnisse vom Trübstoffgehalt in den Proben besonders deutlich.

Bei den MKW zeigten sich ähnliche Probleme wie bei den PAK. Aliphatische Kohlenwasserstoffe werden stark an Gefäßwänden und Filtermaterialien adsorbiert. Ob die Kohlenwasserstoffe dabei in Emulsion ungelöst vorliegen oder der tatsächlich gelöste Anteil adsorbiert wird, war nach den Untersuchungen nicht zu entscheiden. Durch die Druckfiltration werden die emulgierten Kohlenwasserstoffe jedoch abgetrennt und damit nur die gelösten aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat erfaßt. Zusätzliche Probleme bereitet offensichtlich der Reinigungsschritt über Aluminiumoxid nach DEV H18, der im Ringversuch zu hohen Ergebnisstreuungen geführt hat.

Für Untersuchungen bei der orientierenden Erkundung oder bei der Untersuchung von größeren Probenserien z.B. im Zusammenhang einer sanierungsbegleitenden Analytik wäre der Einsatz des modifizierten DEV S 4-Verfahrens zur Untersuchung auf PAK und PCB denkbar, wobei allerdings Probleme mit der Prognose der Stoffgehalte im Sickerwasser bzw. Kontakt-

grundwasser auf der Grundlage der Analysenergebnisse bestehen. Nach den vorliegenden Ergebnissen kann das Verfahren auch zur Untersuchung auf MKW angewandt werden. Für PAK mit höherem Molekulargewicht und höherchlorierte PCB sollte das Verfahren jedoch nicht eingesetzt werden.

Unabhängig von den durchgeführten Untersuchungen tritt die gleiche Problematik natürlich auch bei trübstoffhaltigen Sickerwasserproben oder in Einzelfällen auch Grundwasserproben auf. Auch hier müßte vor der Analyse ein Abtrennungsschritt eingeschaltet werden, der bisher in keiner Vorschrift klar definiert ist. Denkbar wäre es, die gleiche Filtrationsmethode wie bei den Eluat mit den o.g. Einschränkungen zu verwenden.

Bei den Säulenversuchen zur Elution von PAK- und PCB-haltigem Material wurde zu Versuchsbeginn ebenfalls trübstoffhaltige Eluate erhalten, die Einfluß auf die Konzentrationen im Eluat hatten. Das zeigt, daß auch die Eluate aus Säulenversuchen völlig klar sein müssen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten. Klare Eluate stellen sich bei entsprechend langer Versuchsdauer ein.

Die Säulenversuche werden anfänglich einen erhöhten Aufwand an Arbeitskraft, Material und Zeit erfordern und erst mit der Zeit eine routinemäßige Abwicklung der Analytik zulassen. Je nach Bodenmaterial und Schadstoffzusammensetzung werden u.U. Vorversuche und Variationen im Versuchsablauf und -dauer erforderlich sein. Ob die Säulenversuche für ein „robustes“ Routineverfahren geeignet sind, muß die Praxis zeigen. Es wird daher vorgeschlagen, die Säulenversuche mit einer vorläufigen Verfahrensempfehlung in Form der DIN Vornorm und ggf. erforderlichen Ergänzungen zur Anwendung in der Praxis einzusetzen. Die Erfahrungen mit der Methode sowie die Ergebnisse sollten dann über einen gewissen Zeitraum beobachtet und auszuwertet werden. Erst dann kann entgeltlich entschieden werden, ob sich das Verfahren auf Dauer für die Untersuchungen eignet.

Die Ringversuche zu den Schüttel- wie den Säulenversuchen haben gezeigt, daß bei hohen Gesamtgehalten in den Proben bzw. Konzentrationen in den Eluat weit über den Prüfwerten meist akzeptable Ergebnisstreuungen erhalten werden. Entscheidungsrelevant für weitere Maßnahmen sind aber oft Ergebnisse im Prüfwertbereich und die daraus abgeleiteten Emissionswerte. In dem relevanten Prüfwertebereich treten jedoch starke Schwankungen zwischen den einzelnen Laboren auf. Ein Grund ist sicherlich der, daß der Konzentrationsbereich der Prüfwerte häufig um die Bestimmungsgrenze der Verfahren liegt, ein weiterer die Hintergrundproblematik. In diesem sensiblen Bereich müssen größere Schwankungsbreiten in Kauf genommen werden. Es wäre sinnvoll, bei den Prüfwerten einen zulässigen Fehler des Meßwertes mit anzugeben, innerhalb dessen sich die Ergebnisse bewegen dürfen (ähnlich wie z.B. bei der Trinkwasserverordnung).

Der Schüttelversuch wird durch Investition der notwendigen Druckfiltrationsapparatur aus Teflon und die Verwendung spezieller Filter höhere Kosten wie der bisherige DEV S 4-Versuche verursachen. Bei den Kosten für einen Säulenversuch muß die längere Zeit der Versuchsdurchführung berücksichtigt werden. Hinzu kommen die einmaligen Investitionskosten für die Anfertigung der Säulen, die Beschaffung einer mehrkanaligen Peristaltikpumpe sowie sonstiges notwendige Laborzubehör. Insgesamt ist bei beiden Versuchsanordnungen mit erhöhten Kosten gegenüber den bisherigen zu rechnen.

Als Fazit bleibt festzuhalten, daß die im Projekt „Elutionsverfahren“ durchgeführten Untersuchungen eine Fülle von Daten geliefert haben, die die Einschätzung der Eignung und Anwendbarkeit von Elutionsverfahren für die „Sickerwasserprognose“ wesentlich weitergebracht haben. Die bekannten Probleme bei der Durchführung der Schüttelversuche nach DEV S4 für die anschließende Untersuchung auf organische Stoffe wurden durch systematische Untersuchungen bestätigt. Die Anwendung dieser Art der Elutionsversuche ist daher für lipophile und leichtflüchtige organische Stoffe nur begrenzt möglich. Ein momentan aussichtsreicher Weg für die lipophilen Stoffe scheint in der Verwendung der Säulenversuche zu liegen, deren Eignung aber in einem längeren Praxistest geprüft werden sollte.

7. Literatur

- [1] Gemeinsame Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen vom 16. September 1993, GABI 1993, S. 1115 mit Erläuterungen, Stand:16.06.1997.
- [2] Ruf, J.:
Bodenschutz und Grundwasserschutz -Widerspruch oder Ziehen am gleichen Strang- in Tagungsband UTECH BERLIN `97, Bodenschutz- Anforderungen an Rechtsgrundlagen und Vollzug, Februar 1997.
- [3] DIN 38414, Teil 4
Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S 4), 1984.
- [4] Dritte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten anorganischer Schadstoffe im Boden (VwV Anorganische Schadstoffe) vom 24. August 1993, GABI 1993, S. 1029.
- [5] Vierte Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums zum Bodenschutzgesetz über die Ermittlung und Einstufung von Gehalten organischer Schadstoffe im Boden (VwV Organische Schadstoffe) vom 10. Dezember 1995, GABI. 1996, S.87
- [6] DIN 19730
Bodenbeschaffenheit, Extraktion von Spurenelementen mit Ammoniumnitratlösung, 1996
- [7] LfU Baden-Württemberg (1994):
Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 11/94: Derzeitige Anwendung und Entwicklungen von Elutionsverfahren.
- [8] LfU Baden-Württemberg (1994):
Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung 12/94: Literaturstudie - Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben.
- [9] Grathwohl,P., Reisinger,C. im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg,:
Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden), Abschlußbericht Juli 1996.
- [10] Bethmann, D., Stieber, M., Brauch, H.J.,DVGW-Technologiezentrum Wasser im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von Elutionsverfahren für die Beurteilung von Grundwassergefährdungen durch organische Schadstoffe aus Altlasten oder Schadensfällen, Karlsruhe, Teil 1, April 1995..
- [11] Bethmann, D. Stieber, M., Brauch, H.J.,DVGW-Technologiezentrum Wasser im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Untersuchungen zur Entwicklung und Schadstoffe aus Altlasten oder Schadensfällen, Karlsruhe, Teil 2, November 1995.

- [12] Bethmann, D. Stieber, M., Brauch, H.J., DVGW-Technologiezentrum Wasser im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von Elutionsverfahren für die Beurteilung von Grundwassergefährdungen durch organische Schadstoffe aus Altlasten oder Schadensfällen, Karlsruhe, Teil 3, Juli 1996.
- [13] Weiß, H., Grathwohl, P., Teutsch, G. im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Durchführung von Elutionsversuchen zur Bestimmung der Emission schwerlöslicher organischer Schadstoffe aus kontaminiertem Erdreich, Abschlußbericht Februar 1996.
- [14] Weiß, H., Eberhardt, C., Grathwohl, P. (1997): Säulenversuche zur Grundwassergefährdungsabschätzung an kontaminierten Standorten.- TerraTech 5: 52 - 54
- [15] Eberhardt, C., Grathwohl, P. im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Bestimmung der Emission von Mineralölkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Bodenproben in Säulenversuchen, Abschlußbericht Juni 1996.
- [16] Eberhardt, C., Grathwohl, P. im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffemission aus kontaminierten Böden - Mineralölkohlenwasserstoffe, Abschlußbericht Februar 1997.
- [17] Eberhardt, C., Grathwohl, P. im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffemission aus kontaminierten Böden - Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe (PCB), Abschlußbericht Mai 1997.
- [18] Bethmann, D. , DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg:
Laborvergleich zur Überprüfung der Vergleichbarkeit von im Eluat aus Säulenversuchen mit PAK-belasteten Proben, August 1997.
- [19] LAWA/LAGA/LABO-Arbeitsgruppe:
„Gefahrenbeurteilung von Bodenverunreinigungen/Altlasten als Gefahrenquelle für das Grundwasser“, Fassung vom 27. Juni 1997

Anhang

Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden)

P. GRATHWOHL, C. REISINGER

Universität Tübingen, Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Sigwartstr. 10, 72076 Tübingen; Tel.: 07071/297 5429 (grathwohl@uni-tuebingen.de)

Flüchtige organische Schadstoffe können sich in der wasserungesättigten Bodenzone je nach Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und Sorptionsneigung in unterschiedlichen Anteilen sowohl gasförmig in der Bodenluft, gelöst im Porenwasser als auch sorbiert in der Feststoffphase des Bodens aufhalten. Wenn ausreichend Zeit zur Verfügung steht, stellt sich ein **Gleichgewicht** zwischen den Schadstoffgehalten in den unterschiedlichen Phasen (**Boden/Wasser/Luft**) ein. Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen zwei Phasen hängt von der charakteristischen Diffusionsstrecke und der Diffusionsgeschwindigkeit in jeder Phase ab. Kurze Diffusionsstrecken (schnelle Gleichgewichtseinstellung) treten z.B. im adsorptiv gebundenen Wasserfilm im Boden auf, der alle mineralischen Kornoberflächen unter Feldbedingungen (relative Luftfeuchtigkeit $\approx 100\%$) bedeckt. Hohe Diffusionsgeschwindigkeiten sind in der Bodenluft gegeben (bis zu 10 000 mal schneller als im Wasser), was dazu führt, daß das Sickerwasser während der Passage zum Grundwasser relativ schnell gasförmige Verbindungen aus der Bodenluft aufnehmen kann. In Beregnungsexperimenten und Trichlorethen als Vertreter der leichtflüchtigen organischen Schadstoffe in der Porenluft (Simulation eines Reservoirs mit residualem TCE in Flüssigphase in der ungesättigten Bodenzone) konnte nachgewiesen werden, daß selbst bei hohen Sickerwassergeschwindigkeiten und kurzen Sickerstrecken das Gleichgewicht zwischen Sickerwasser und Bodenluft zu über 75% erreicht wird (REISINGER und GRATHWOHL, 1996*). Danach ist bei längeren Sickerstrecken bzw. längeren Verweilzeiten (beispielsweise bei Grundwasserflurabständen von einigen Metern) mit einer vollständigen Einstellung des Gleichgewichts zu rechnen.

Unter Gleichgewichtsbedingungen kann die Konzentration im Sickerwasser sowie im Kapillarsaum des Grundwassers (C_{SH}) aus der Bodenluftkonzentration flüchtiger Schadstoffe (C_{BL}) mit Hilfe der stoffspezifischen Henry-Konstanten (H) berechnet werden:

$$C_{SH} = C_{BL}/H$$

Henry-Konstanten liegen für viele Stoffe tabelliert in der Fachliteratur vor. Unter **Feldbedingungen** muß in erster Linie dem Einfluß der Temperatur auf die Henry-Konstante Rechnung getragen werden. Die relative Zu- oder Abnahme der Henry-Konstanten bei Temperaturänderung kann mit Hilfe eines Temperaturkorrekturfaktors (ergibt sich aus der Verdampfungs- und Exzess-Lösungsenthalpie der betreffenden Verbindungen) berechnet werden (REISINGER und

GRATHWOHL, 1996¹). Darüber hinaus können organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe eine Verschiebung der Henry-Konstante bewirken. Man unterscheidet hier zwischen dem Kosolvent-Effekt, der Lösungsvermittlung durch gelöste natürliche organische Substanzen (Solubilisierung) und dem Aussalz-Effekt ("salting-out"). Unter Feldbedingungen können diese Einflußgrößen jedoch meistens vernachlässigt werden. Die Tabelle am Schluß zeigt beispielhaft Henry-Konstanten für eine mittlere Grundwassertemperatur von 10°C sowie die aus den Prüfwerten für Schadstoffkonzentrationen im Sicker- bzw. Porenwasser (*P-W*) berechneten notwendigen Bestimmungsgrenzen für die entsprechenden Verbindungen in der Bodenluft.

Aus den über die Henry-Konstanten berechneten Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser ist schließlich eine Quantifizierung der sickerwasserbedingten Emission von Schadstoffen ins Grundwasser für einen Schadensfall möglich, der eine Kontamination in der ungesättigten Bodenzone aufweist. Die Abbildung am Schluß zeigt schematisch die Vorgehensweise und die Definition der notwendigen Parameter (Grundwasserneubildung: *GWN*, Sicker- und Grundwasservolumenströme: Q_{Siwa} bzw. Q_A , Verlauf der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser C_{SH} in Abhängigkeit von der Tiefe z im Untergrund, kontaminierter Bereich und Mittelungsvolumina bei der Beprobung in der ungesättigten Bodenzone, Abmessungen des Grundwasserleiters, Höhe, Breite, Fläche: h_{GW} , B_A , A_A). Die Emission von Schadstoffen über das Sickerwasser in den Grundwasserleiter ($E(SH)$ bzw. $E(A)$) hängt von der horizontal verlaufenden Fläche (A_K) des kontaminierten Bereiches ab. Zur Ermittlung der resultierenden Schadstoffkonzentrationen im Grundwasserabstrom (C_A) müssen die Aquifermächtigkeit (h_{GW}), die Breite der Grundwasserquerschnittsfläche (B_A) sowie die Fließgeschwindigkeit des Grundwassers bekannt sein.

Unter überbauten Bereichen bzw. unter versiegelten Flächen kann auch ohne Grundwasserneubildung (ohne Sickerwasser) ein Transport von gasförmigen Schadstoffen aus der Bodenluft ins Grundwasser erfolgen. Flüchtige Schadstoffe reichern sich entsprechend ihrer Henry-Konstanten im Kapillarsaum an und diffundieren von dort aus weiter in den Grundwasserleiter hinein. Der diffusive Eintrag flüchtiger Schadstoffe aus der Bodenluft kann mit dem Ansatz der semi-infiniten Diffusion quantifiziert werden (Details siehe REISINGER und GRATHWOHL, 1996).

Die **Beprobung der Bodenluft** auf flüchtige Verbindungen stellt im Gegensatz zur Wasserprobennahme in der ungesättigten Bodenzone eine relativ einfache und erprobte Methode dar. Der entscheidende Vorteil dieses Verfahrens ist, daß die Wasserprobennahme entfällt, die in der ungesättigten Bodenzone z.B. über Tensiometer oder Zentrifugation von Bodenproben möglich ist und nahezu unvermeidlich zu Verlusten leichtflüchtiger Stoffe aus der Probe führt. Zusätzlich werden Schwierigkeiten vermieden, die im Zusammenhang mit Schwebstoffen und kolloidalen Wasserinhaltsstoffen (Trübe) im Wasser auftreten können.

Durch den Einsatz **stationärer Meßstelleneinrichtungen** können die verfahrensbedingten Nachteile der Bodenluftprobennahme mittels mobiler Sonden (Memory-Effekte und Eindringen atmosphärischer Luft in das Bohrloch) vermieden werden. Dieses Verfahren bietet die

¹ REISINGER, C., GRATHWOHL, P. (1996): Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden); Im Auftrag der Landesanstalt für Umweltschutz, Baden-Württemberg; Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Geologisches Institut, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, 89 S.

Möglichkeit Bodenluftbeprobungen ohne großen Aufwand beliebig oft und - bei Einbau mehrerer Sonden in definierten Bereichen - auch tiefenhorizontiert (Multi-Level) durchzuführen. Die Probennahme kann hier direkt durch ein beidseitig kapillar verjüngtes Glasrohr (modifizierte Pasteurpipette), das anschließend durch Zuschmelzen der Enden luftdicht verschlossen wird, erfolgen. Alternativ dazu ist auch eine Beprobung der Bodenluft über Adsorberröhrchen (z.B. Tenax, Aktivkohlen) möglich, wobei zu berücksichtigen ist, daß aus schluffig/tonigen Böden nur begrenzte Luftvolumina gezogen werden können. Durch den Einsatz von Adsorberröhrchen wird eine Anreicherung der Schadstoffe bei der Probennahme erreicht, was es ermöglicht, die z.B. für BTEX notwendigen niedrigen Nachweisgrenzen in der Bodenluft ($P \cdot W$ -Wert \times Henry-Konstante) zu erreichen (siehe Tabelle am Schluß). Diese Methoden haben gegenüber anderen Probenahmebehältern (Gasmäuse, Teflonbeutel und Rollrandgläser mit teflonbeschichteten Butylgummisepten, etc.) den Vorteil, daß die Bodenluft bei Entnahme und Lagerung bzw. Transport nur mit Glas oder Metall in Berührung kommt und damit Sorptions-effekte sowie Verflüchtigung praktisch ausgeschlossen werden können. Durch die quantitative Erfassung des Unterdrucks und dessen Veränderungen mit Hilfe von Schrägrohr- oder Unterdruckmanometern können z.B. auch Reichweiten von Bodenluftabsaugungen bestimmt werden. Diese Meßstellen erlauben es außerdem, den Verlauf einer Sanierung kontinuierlich zu überwachen. Darüber hinaus kann eine präventive Kontrolle potentieller Eintragsstellen (Lagerung, Anwendungs- und Produktionsbereiche leichtflüchtiger Chemikalien) erfolgen. Zur Zeit werden neue Methoden der Bodenluftbeprobung erprobt bzw. entwickelt (z.B. Passivsammler, Diffusions-Dosimeter), die bislang jedoch nur halbquantitative Ergebnisse liefern.

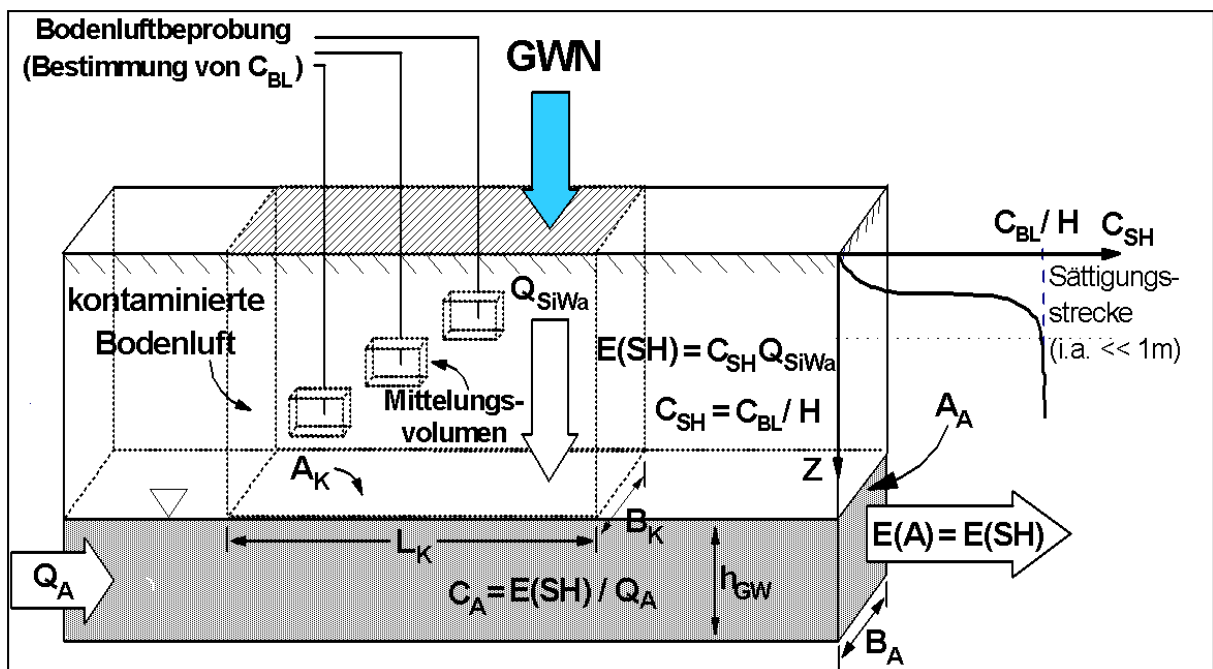


Abbildung: Schema zur Berechnung der Sicker- und Grundwasserkonzentrationen und der Emission bei Eintrag leichtflüchtiger Schadstoffe durch Sickerwasser (durch Grundwasserneubildung).

Tabelle: Henry-Konstanten bei 10°C (H), Prüfwerte (P-W) soweit vorhanden und sich daraus ergebende notwendige Bestimmungsgrenzen für ausgewählte organische Schadstoffe in der Bodenluft.

Verbindung	H [-] bei 10°C	Prüfwert P-W [µg/l]	notw. Bestimmungsgrenze in der Bodenluft [mg/m³]
Cyclohexan	4,04		
Methanol	0,0000733		
Dichlormethan (Methylenchlorid)	0,0458	10	0,46
Trichlormethan (Chloroform)	0,0668	10	0,67
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	0,572	3	1,72
1,1-Dichlorethan	0,111	10	1,11
1,2-Dichlorethan	0,0233	3	0,0699
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	0,340	10	3,40
Chlorethen (Vinylchlorid)	0,641	3	1,92
1,1-Dichlorethen	0,556	10	5,56
cis-1,2-Dichlorethen	0,0800	10	0,80
trans-1,2-Dichlorethen	0,184	10	1,84
Trichlorethen	0,169	10	1,69
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	0,305	10	3,05
Methylbromid (Brommethan)	0,157		
Tribrommethan (Bromoform)	0,00981		
1,2-Dibromethan (Ethyldibromid)	0,0110		
Trichlorfluormethan (F11)	2,09		
Dichlordifluormethan (F12 ; R12)	11,4		
1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan (R113)	6,62		
Benzen	0,114	1	0,114
Chlorbenzen	0,0749		
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	0,0327		
Toluen	0,126	10	1,26
Ethylbenzen	0,146	10	1,46
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	0,0885		
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	0,106		
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	0,0881		
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	0,840		

Abbildungsverzeichnis

Abbildung: Schema zur Berechnung der Sicker- und Grundwasserkonzentrationen und der Emission bei Eintrag leichtflüchtiger Schadstoffe durch Sickerwasser (durch Grundwasserneubildung).....	27
---	----

Tabellenverzeichnis

Tabelle: Henry-Konstanten bei 10°C (H), Prüfwerte (P-W) soweit vorhanden und sich daraus ergebende notwendige Bestimmungsgrenzen für ausgewählte organische Schadstoffe in der Bodenluft.	28
--	----