

02.13

Lizenziert für Frau Ursula Dau / Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt Abt. Bodenschutz /Altlasten.
Die Inhalte sind urheberrechtlich geschützt.

22. Jahrgang
April 2013
ISSN 0942-3818
20565

altlasten spektrum

Herausgegeben vom
Ingenieurtechnischen Verband für Altlastenmanagement
und Flächenrecycling e.V. (ITVA)

www.ALTLASTENdigital.de

Inhalt

F. Untersteller

Bodenschutz und Altlastenmanagement in Baden-Württemberg

St. Kühn, Ch. Charlé, Th. Struppe, L. Ebner

DNA-Microarrays und deren Anwendung bei Grundwasseruntersuchungen

W. D. Sondermann

Brachflächenrecycling und Altlastenrisikofonds – Diskussionsbeitrag zur Restrisikoabsicherung in Nordrhein-Westfalen

U. Dau, U. Bochert, M. Meyer

Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben – Entwicklung eines Untersuchungsverfahrens für leichtflüchtige Schadstoffe im wässrigen Eluat für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Stellungnahme des Ingenieurtechnischen Verbandes für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA) zum Entwurf einer Mantelverordnung nach dem Stand vom 31.10.2012

LABO Vorhaben 3.11: Projekt zur externen Qualitätssicherung der Analytik und Probenahme von Bodenluft – Mehrbefunde an CIS und VC im Laborringversuch



Organ des ITVA

ESV

ERICH SCHMIDT VERLAG

Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben

Entwicklung eines Untersuchungsverfahrens für leichtflüchtige Schadstoffe im wässrigen Eluat für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser

Ursula Dau, Ulrich Bochert, Mareike Meyer

Problembeschreibung

Die nachfolgende Darstellung bezieht sich sowohl auf die geltende Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) als auch auf deren geplante Novellierung im Rahmen der Mantelverordnung (Arbeitsentwurf BMU, Stand: 31.10.2012¹). Mit der Mantelverordnung soll die im Jahr 1999 in Kraft getretene BBodSchV neu gefasst werden, zudem soll die Verordnung zum Schutz des Grundwassers geändert sowie erstmals eine Verordnung über Anforderungen an den Einbau von mineralischen Ersatzbaustoffen in technische Bauwerke geschaffen werden.

Nach Anhang 1 der geltenden BBodSchV sind zur Abschätzung des Stoffeintrags aus Verdachtsflächen oder altlastverdächtigen Flächen in das Grundwasser drei Vorgehensweisen aufgeführt. Auf der Grundlage von Materialuntersuchungen (Bodenproben aus der ungesättigten Bodenzone), durch Elution mit Wasser oder durch Extraktion kann unter Anwendung von Stofftransportmodellen die Konzentration im Sickerwasser am Ort der rechtlichen Beurteilung näherungsweise abgeschätzt werden.

Im Entwurf der BBodSchV werden darüber hinaus sowohl für anorganische als auch für organische Stoffe Prüfwerte für Boden-Eluate oder -Perkolate angegeben, vgl. Entwurf der BBodSchV, Anlage 1, Tabelle 4 und 5. Diese beziehen sich auf eine Probenentnahme im ungesättigten Bereich. Werden die Prüfwerte unterschritten, sind keine weiteren Untersuchungen erforderlich.

Die im Entwurf der BBodSchV (Anlage 1, Tabelle 12) angegebenen Untersuchungsverfahren (Schüttel- und Säulenverfahren nach DIN 19527:2012-08 bzw. DIN 19528:2009-01) sind für leichtflüchtige organische Substanzen nicht validiert. In der Altlasten-Untersuchung sind jedoch leichtflüchtige Schadstoffe wie die

chlorierten und aromatischen Kohlenwasserstoffe (LCKW, BTEX) oder Benzinkohlenwasserstoffe von sehr großer Bedeutung. Erst durch die Anpassung eines Verfahrens an die besonderen Anforderungen für die Untersuchung leichtflüchtiger Stoffe würden die diesbezüglichen Regelungen im Entwurf der BBodSchV anwendbar sein.

Derzeit steht kein etabliertes Verfahren zur Verfügung, mit dem leichtflüchtige Stoffe im wässrigen Eluat ohne erhebliche Minderbefunde bestimmt werden können. Das Schüttelverfahren, die Bodensättigungsextraktgewinnung oder das Säulenverfahren sind zur Bestimmung dieser Stoffe nicht geeignet, weil die gesamte Durchführung nicht gasdicht erfolgt.

Eine alternative rechnerische Abschätzung der eluierbaren Konzentration im Sickerwasser über die maximale Löslichkeit der jeweiligen Einzelstoffe wird den komplexen Lösungsprozessen verschiedener Stoffe in Kombination und in der realen Bodenmatrix nicht gerecht.

Es wurde daher ein an die DIN 19527:2012-08 (Elution mit Was-

ser durch Schüttelverfahren) angelehntes Untersuchungsverfahren zur Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe im 2:1-Eluat entwickelt und auf seine Anwendbarkeit überprüft. Erste Ergebnisse zeigen die grundsätzliche Eignung dieser Vorgehensweise. Das im Folgenden dargestellte Untersuchungsverfahren zeichnet sich durch einfache Handhabbarkeit und geringen zeitlichen Aufwand aus. Als ein kostengünstiges und aussagekräftiges Verfahren könnte es bei der Gefährdungsabschätzung in der Altlastenbearbeitung eingesetzt werden.

Untersuchungsmethodik

Zur Herstellung eines wässrigen Eluats werden die zu analysierenden Bodenproben vor Ort aus den feldfrischen Bohrkernen entnommen. Hierzu werden mit einer abgeschnittenen 10-ml-Kunststoffspritze durch zweifaches Einstechen insgesamt 15 ml Boden gewonnen und in ein 45 ml fassendes Glas-Zentrifugenröhrchen mit 30 ml Wasser überführt (Flüssigkeits-Feststoffverhältnis 2:1). Die Zentrifugenröhrchen sind damit fast vollständig gefüllt und werden mit einem teflonbeschichteten Sep-

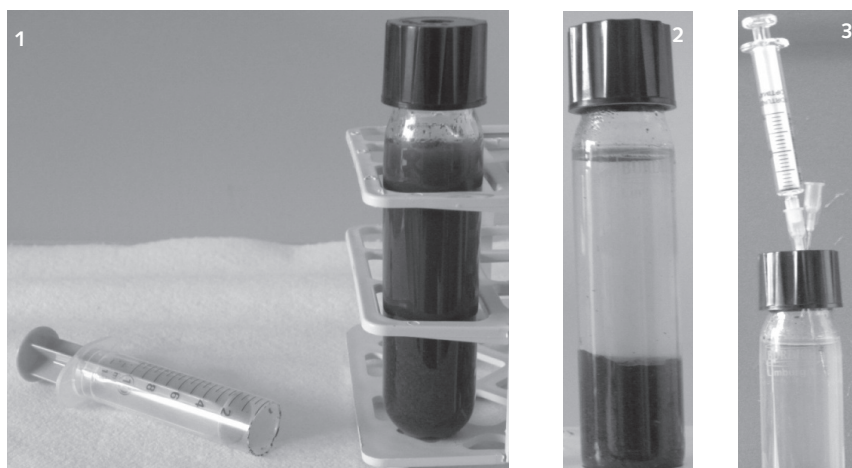


Abb. 1–3: Gewinnung von Bodeneluat zur Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe

Abb. 1: Probenglas nach dem Schütteln, Abb. 2: nach dem Zentrifugieren, Abb. 3: Eluatentnahme

¹ <http://www.bmu.de/service/publikationen/downloads/details/artikel/arbeitsentwurf-der-mantelverordnung-grundwasser-ersatzbaustoffebodenschutz>

tum verschlossen, 24 Stunden auf einem Überkopfschüttler geschüttelt und anschließend bei 2500 upm 10 min zentrifugiert.

Zur Entnahme des Eluatüberstands wird das Septum zunächst mit einer Kanüle durchstoßen, um die Bildung eines Unterdrucks während der Eluatentnahme zu verhindern. Dann werden mit einer 1-ml-Glasspritze durch das Septum des Zentrifugenröhrchens hindurch 0,2–1 ml Eluat entnommen (siehe Abbildungen 1–3).

Das so gewonnene Eluat wird gaschromatographisch mit Headspace-Technik untersucht. Dabei kann nach DIN 38407-41:2011-06 vorgegangen werden.

Berechnung der Endergebnisse

Die Herstellung der Eluate muss aufgrund der Flüchtigkeit der Analyte mit minimaler Vorbereitung der Probe vor Ort erfolgen. Dadurch sind zum Zeitpunkt der Eluatherstellung weder die genaue Probeneinwaage noch der Wassergehalt der Probe bekannt. Um sie im Endergebnis zu berücksichtigen, werden beide Größen im Labor bestimmt:

Die Probenmasse ergibt sich dort aus der Differenz der Gewichte der wassergefüllten Zentrifugengläser vor und nach der Probenzugabe. Der Trockenrückstand wird an einer parallel genommenen Bodenprobe bestimmt.

Vor Angabe des Endergebnisses müssen die gemessenen Analytkonzentrationen deshalb um die Abweichung vom vorgegebenen Feststoff/Wasser-Verhältnis korrigiert werden. Dabei werden sowohl die Abweichungen von der Soll-Trockenmasse der Probe als auch die Vergrößerung des Eluatvolumens durch in der Probe enthaltenes Wasser berücksichtigt:

$$c_e = c_m \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{(30g + p - p \cdot \frac{TR}{100})}{p \cdot \frac{TR}{100}}$$

c_e : Analytkonzentration im Endergebnis

c_m : gemessene Analytkonzentration

p : Probeneinwaage in g

TR: Trockenrückstand der Probe in %

Erste Erfahrungen

Das Verfahren wurde an Bohrkernen eines LCKW-Schadensfalls, einer Untergrundbelastung mit Tetrachlorethen, erprobt. Parallel zu den wie beschrieben gewonnenen Eluaten wurden Gesamtgehalte aus dem Methanolextrakt des Bodens bestimmt (DIN ISO 22155). In den untersuchten Altlastproben wurden Gesamtgehalte an Tetrachlorethen zwischen ca. 1 und 400 mg/kg TM gemessen. Bei An-

nahme einer vollständigen Löslichkeit des Tetrachlorethens in Wasser wären im Eluat (Wasser- Feststoffverhältnis 2 : 1) Konzentrationen von 0,5 bis 160 mg/l (max. Löslichkeit) zu erwarten. Die rechnerisch korrigierten gemessenen Eluatkonzentrationen lagen aber tatsächlich zwischen ca. 0,2 und 100 mg/l und zeigten eine gute Korrelation mit den Gesamtgehalten. Es wird deutlich, dass im Mittel etwa die Hälfte des insgesamt vorhandenen Tetrachlorethens nicht vom Wasser eluiert wurde.

Würde man für die Bewertung zur Gefährdungsabschätzung nach BBodSchV die maximale Löslichkeit des Tetrachlorethens von 160 mg/l als die eluierbare Konzentration im Sickerwasser zu Grunde legen, so würde damit nach diesen Ergebnissen eine Überschätzung der Eluierbarkeit erfolgen.

Zur Bestimmung der Stabilität der Eluatkonzentration wurden mehrere parallel hergestellte Eluate bis zu 8 Wochen aufbewahrt. Die Untersuchungen zeigten über den gesamten Zeitraum hinweg eine nur geringfügige Abnahme der Konzentration des Tetrachlorethens um im Mittel etwa 15 %.

Zusammenfassung

Die oben beschriebene Vorgehensweise zur Eluatherstellung hat sich als praxistaugliches Verfahren zur Bestimmung von Tetrachlorethen in wässrigen 2 : 1-Eluaten von Bodenpro-

ben herausgestellt. Die vorliegenden ersten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass Tetrachlorethen-Konzentrationen im Wasser je nach Standort, d. h. beeinflusst von Bodenart und Humusgehalt deutlich unter den aus Gesamtgehalten und Wasserlöslichkeit theoretisch abschätzbaren Werten liegen können.

Das dargestellte Untersuchungsverfahren zeichnet sich durch einfache Handhabbarkeit und geringen zeitlichen Aufwand aus. Als ein kostengünstiges und aussagekräftiges Verfahren könnte es bei der Gefährdungsabschätzung in der Altlastenbearbeitung eingesetzt werden.

Für die Anwendung im Vollzug des Bodenschutzrechts wäre die Dokumentation eines solchen Verfahrens zur Bestimmung der Eluierbarkeit von leichtflüchtigen Stoffen, z. B. in einem Anhang der zu Grunde liegenden Eluat-Norm DIN 19527, wünschenswert, vgl. Entwurf der BBodSchV, Anlage 1, Tabelle 12.

Anschrift der Autoren:

Ursula Dau
Behörde für Stadtentwicklung und Umwelt
Abt. Bodenschutz / Altlasten
Billstraße 84
20539 Hamburg

Dr. Ulrich Bochert, Mareike Meyer
Institut für Hygiene und Umwelt
Marckmannstraße 129
20539 Hamburg