

# 05.15

24. Jahrgang  
Oktober 2015  
ISSN 0942-3818  
20565

# altlasten spektrum

[www.ALTLASTENdigital.de](http://www.ALTLASTENdigital.de)

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

## Inhalt

*B. Hendricks*

Alte Lasten angehen – Neue nicht vererben

*H.-P. Lühr*

So fing alles an! Ein Rückblick anlässlich des 25. Jahrestages des ITVA

*S. Gaza, K.R. Schmidt, M. Friedrich, H. Hansel, A. Tiehm*

Ein neuer aerober biologischer Abbauweg für Trichlorethen: TCE als Wachstumssubstrat

*U. Dau, U. Bochert*

Realitätsnahe Abschätzung der Mobilität leichtflüchtiger Stoffe in Böden – Neues Untersuchungsverfahren kann die etablierten Verfahren sinnvoll ergänzen

**Kampfmittel – das unterschätzte Risiko**

Positionen des ITVA zur Kampfmittelerkundung und -räumung im Rahmen des Flächenrecyclings und der Altlastenbearbeitung

*C. Helling*

Grundwasser-Experten konferieren in Dresden über die Zustandsverbesserung von Gewässern



Organ des ITVA

# Realitätsnahe Abschätzung der Mobilität leichtflüchtiger Stoffe in Böden – Neues Untersuchungsverfahren kann die etablierten Verfahren sinnvoll ergänzen

Ursula Dau, Ulrich Bochert

## Problembeschreibung

Zur Bewertung der Grundwassergefährdung durch die aus Bodenverunreinigungen ausgewaschenen Stoffe ist nach der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) eine Sickerwasserprognose zu erstellen. Diese Prognose der Schadstoffkonzentration für einen Prüfwertvergleich am Ort der rechtlichen Beurteilung kann vorgenommen werden auf der Grundlage von Materialuntersuchungen durch Elution mit Wasser. Die dafür anzuwendenden Verfahren nach der geltenden BBodSchV (Bodensättigungsextrakt, Elution mit Wasser, Säulen- oder Lysimeterversuch) als auch die nach dem Arbeitsentwurf BMU, Stand: 09.02.2015 [1] zur geplanten Novellierung der BBodSchV im Rahmen der Mantelverordnung angegebenen Untersuchungsverfahren (Elution mit Wasser durch Schüttelverfahren oder Säulenschnellverfahren im Flüssigkeits-Feststoffverhältnis 2:1 zur Bestimmung organischer Stoffe nach DIN 19527: 2012-08 bzw. DIN 19528: 2009-1) sind nicht für die Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe geeignet. Die gesamte Durchführung dieser Verfahren erfolgt nicht gasdicht und führt daher zu erheblichen Minderbefunden durch Verflüchtigung während der Versuchsdurchführung. Derzeit bleibt nur eine theoretische Abschätzung der maximalen Konzentration im Sickerwasser über die Löslichkeit der jeweiligen Einzelstoffe, die allerdings den komplexen Sorptionsprozessen verschiedener Stoffe an der realen Bodenmatrix nicht gerecht wird. Eine Ergänzung der nach BBodSchV anzuwendenden Untersuchungsverfahren ist für die Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe im Eluat notwendig. Die Veröffentlichung „Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben“ nach Dau et al. 2012 [2] beschreibt ein Untersuchungsverfahren, das diese Lücke schließt, indem die Eluate unmittelbar bei der Probenahme in gasdichten Zentrifugenröhrchen hergestellt und bis zur eigentlichen Messung unter Vermeidung von Verdampfungsverlusten gehandhabt werden. Durch die nachfolgend dargestellten Untersuchungen zur Eluierbarkeit von Tetrachlorethen aus verschiedenen Böden wird demonstriert, dass es durch das neue Elutionsverfahren möglich ist, im Zusammenspiel mit der Gesamtgehaltsbestimmung nach DIN ISO 22155 die Mobilität leichtflüchtiger Stoffe in dem betroffenen Boden zu beschreiben.

## Methodik

Hierzu wurden homogene tetrachlorethenhaltige Proben je eines sandigen, eines lehmigen und eines humosen Bodens hergestellt. Der Versuch wurde mit je drei verschiedenen Konzentrationsniveaus durchgeführt. Aus jeder der hergestellten, insgesamt 9 Proben, die im Folgenden mit den Buchstaben a bis i bezeichnet werden, wurde der Tetrachlorethen-Gesamtgehalt aus dem Methanolextrakt nach DIN ISO 22155 und die Eluatkonzentration im wässrigen Eluat nach DIN 19527: 2012-08 modifiziert für leichtflüchtige Stoffe nach Dau et al. 2012 (siehe Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben nach Dau et al. 2012) bestimmt. Es erfolgte immer eine Parallelbestimmung, so dass insgesamt 18 Datensätze mit Tetrachlorethen-Gesamtgehalt und Eluatkonzentration erhalten wurden. Zur Unterscheidung der beiden Parallelbestimmungen ist die Probenbezeichnung a bis i um die Ziffer 1 bzw. 2 erweitert worden.

### Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben nach Dau et al. 2012

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

### Herstellung tetrachlorethenhaltiger Bodenproben

Die Dotierung von Bodenproben mit flüchtigen Verbindungen gestaltet sich insofern problematisch, als in Abhängigkeit von Handhabung und Flaschenmaterial z.T. hohe Verdampfungsverluste auftreten, die ein genaues Einstellen gewünschter Zielgehalte unmöglich machen.

Realitätsnahe Abschätzung der Mobilität leichtflüchtiger Stoffe in Böden

Tabelle 1: Auf Basis von Gesamtgehalten und Eluatkonzentrationen berechnete Sorptionskoeffizienten des Tetrachlorethens für drei Böden

Versuch		Gesamt-Gehalt µg/kg TM	Eluat-Konz. µg/l	TR	Elutionsmittel ml	Proben-Einw. g	Sorptionskoeffizient K <sub>d</sub>		
Boden	Mittelwert						±	Unsicherheit	
humos 2,7%TOC	a1	1522	255	93 %	30,0	16,46	5,50	±	0,89
	a2	1457	186	93 %	30,0	15,89			
	b1	502	68	93 %	30,0	13,84			
	b2	521	53	93 %	30,0	13,21			
	c1	2914	370	93 %	30,0	14,42			
	c2	2690	350	93 %	30,0	15,72			
lehmig 0,2%TOC	d1	221	55	93 %	30,0	19,81	1,65	±	0,71
	d2	201	47	93 %	30,0	18,55			
	e1	400	150	93 %	30,0	21,67			
	e2	331	134	93 %	30,0	19,10			
	f1	1117	460	93 %	30,0	20,63			
	f2	1672	407	93 %	30,0	20,33			
sandig 0,2%TOC	g1	218	127	93 %	30,0	20,57	0,52	±	0,27
	g2	221	99	93 %	30,0	19,16			
	h1	87	34	93 %	30,0	17,99			
	h2	66	34	93 %	30,0	21,63			
	i1	390	196	93 %	30,0	21,83			
	i2	377	144	93 %	30,0	21,38			

Um den Boden mit Tetrachlorethen zu dotieren, wurden jeweils 200 g getrockneter und auf 2 mm abgeseibter Boden in 500 ml Weithalsflaschen mit 10 g Wasser vorbeuchtet, anschließend mit weiteren 10 g wässriger Tetrachlorethen-Lösung, die bis zu 1 µl Tetrachlorethen enthielt, versetzt und zur Homogenisierung mindestens 24 Stunden im Überkopfschüttler vermischt. Es wurden für die drei Bodenarten Gehalte an Tetrachlorethen von 66 bis 2.914 µg/kg gemessen. Dieser Bereich entspricht dem unteren Bereich (Schwellenbereich) von Bodenkontaminationen, die eine schädliche Grundwasser-Veränderung hervorrufen könnten.

Aus den Proben wurden unmittelbar nach Öffnen der Gefäße jeweils parallel je zwei Teilproben für die Gesamtgehaltsbestimmung und für den Elutionsversuch entnommen.

**Berechnung des Bodensorptionskoeffizienten**

Wenn bei einer Bodenuntersuchung – so wie im vorliegenden Versuch – sowohl der Gesamtgehalt der Bodenprobe als auch die Eluatkonzentration vorliegen, so kann der im Gleichgewichtszustand der Elution am Boden verbleibende Tetrachlorethen-Gehalt (C<sub>F</sub>) und damit der Bodensorptionskoeffizient (K<sub>d</sub>) für den untersuchten Boden unmittelbar berechnet werden. Voraussetzung ist dabei die Kenntnis des genauen Wasser/Feststoffverhältnisses im Elutionsversuch, das aus Trockenrückstand, Originalprobeneinwaage und zugesetzter Wassermenge abgeleitet werden kann:

$$C_F = C_B - C_L \frac{V + W(1 - TR)}{W TR}$$

$$K_d = C_F / C_L$$

- C<sub>F</sub>: Gehalt am Feststoff im Elutionsgleichgewicht in µg/kg TM
- C<sub>B</sub>: Gesamtgehalt der Bodenprobe bezogen auf TM in µg/kg TM
- C<sub>L</sub>: Konzentration im Eluat in µg/kg
- V: Masse des Wassers im Elutionsversuch in kg
- W: Masse der Original-Bodenprobe im Elutionsversuch in kg
- OS
- TR: Trockenrückstand als Verhältnis der Originalmasse zur Trockenmasse ohne Einheit
- K<sub>d</sub>: Bodensorptionskoeffizient ohne Einheit

**Bodensorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von Bodenart und Humusgehalt**

Tabelle 1 enthält die Ergebnisse der 18 Einzeluntersuchungen und die daraus berechneten Bodensorptionskoeffizienten. Für die drei untersuchten Bodenproben sind die mittleren Sorptionskoeffizienten und ihre erweiterte Unsicherheit auf Basis der jeweils 6 Einzelbestimmungen und des Erweiterungsfaktors 2 angegeben.

Es sind bei den drei untersuchten Böden signifikante Unterschiede der Sorptionskoeffizienten erkennbar, obwohl keine Böden mit extremen Humusgehalten oder mit extrem feiner Körnung untersucht wurden. Die verschiedenen Sorptionskoeffizienten lassen sich mit der Adsorbierbarkeit organischer Komponenten an einer organischen Festphase und mit der größeren Oberfläche feinkörniger anorganischer Phasen erklären.

Realitätsnahe Abschätzung der Mobilität leichtflüchtiger Stoffe in Böden

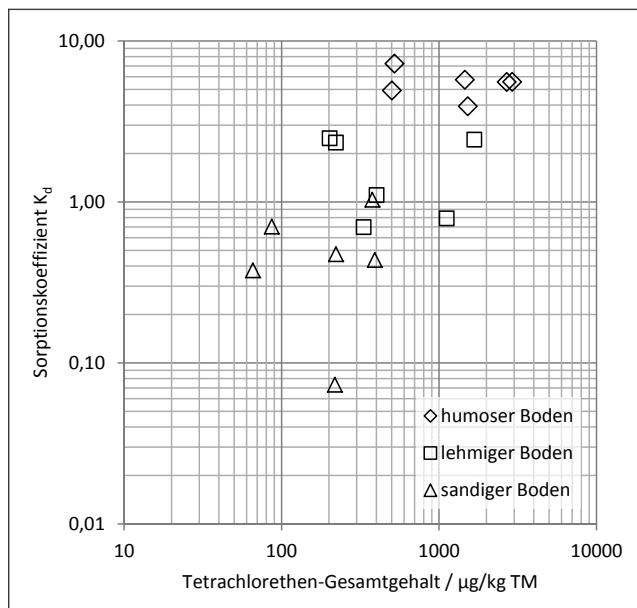


Abbildung1: Zusammenhang zwischen Sorptionskoeffizient und Gesamtgehalt

Diese Ergebnisse zeigen den starken Einfluss von Bodenart und Humusgehalt auf den eluierbaren Anteil von Tetrachlorethen.

Anwendung zur Beurteilung von Schadensfällen

Der untersuchte Bereich der Bodenkontamination (Tetrachlorethen-Gehalte von 66 bis 2914 µg/kg TM) entspricht dem unteren Bereich (Schwellenbereich) von Bodenkontaminationen, die eine schädliche Grundwasser-Veränderung hervorrufen könnten.

Eine theoretische Abschätzung der Eluatkonzentrationen aus den Gesamtgehalten, die nur die Löslichkeit des Tetrachlorethens von 160000 µg/l berücksichtigt, würde zu 2:1-Eluatkonzentrationen von 33 bis 1457 µg/l führen.

Die experimentell bestimmten Eluatkonzentrationen gelten nicht streng für das 2:1-Eluat, da ihre Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnisse verfahrensbedingt schwanken. Daher empfiehlt es sich, die gemessenen Eluatkonzentrationen mit Hilfe der experimentell bestimmten mittleren Sorptionskoeffizienten  $K_d$  auf das Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis von 2:1 gemäß

$$C_L = \frac{C_B}{K_d + V/W}$$

umzurechnen.

Wie Abbildung 1 zeigt, sind für die jeweiligen Böden keine Einflüsse der Tetrachlorethen-Gehalte auf den Sorptionskoeffizienten erkennbar, so dass im untersuchten Gehaltsbereich von einer linearen Adsorptionsisotherme ausgegangen werden kann.

Versuch		gemessener Gesamtgehalt	gemessene Eluatkonz.	Flüssig: Feststoff-Verhältnis	$K_d$	aus mittlerem $K_d$ berechnete 2:1-Eluatkonz.	für vollständige Löslichkeit berechnete 2:1-Eluatkonz.	Eluierbarer Anteil
Böden		µg/kg TM	µg/L		Mittelwert	µg/L	µg/L	Mittelwert
humos	a1	1522	255	2,03	5,50	203	761	27 %
	a2	1457	186	2,10		194	728	
	b1	502	68	2,41		67	251	
	b2	521	53	2,52		70	261	
	c1	2914	370	2,31		389	1457	
	c2	2690	350	2,13		359	1345	
lehmig	d1	221	55	1,70	1,65	61	110	55 %
	d2	201	47	1,81		55	101	
	e1	400	150	1,56		110	200	
	e2	331	134	1,76		91	166	
	f1	1117	460	1,64		307	559	
	f2	1672	407	1,66		459	836	
sandig	g1	218	127	1,64	0,52	86	109	79 %
	g2	221	99	1,76		88	111	
	h1	87	34	1,87		34	43	
	h2	66	34	1,57		26	33	
	i1	390	196	1,55		155	195	
	i2	377	144	1,58		150	188	

Tabelle 2: Aus dem Sorptionskoeffizienten des Tetrachlorethens berechnete Eluatkonzentrationen vs. Eluatkonzentrationen, die unter der Annahme vollständiger Löslichkeit berechnet wurden

Die so berechneten Konzentrationen (vgl. *Tabelle 2*) unterscheiden sich in der Regel nur leicht von den gemessenen Eluatkonzentrationen, sie liegen jedoch in allen Fällen deutlich unterhalb der theoretisch abgeschätzten Konzentrationen ohne Berücksichtigung der Sorption.

Die Eluatkonzentration der sandigen Probe erreicht 79 %, die der lehmigen Probe 55 % und die der humosen Probe nur 27 % des theoretischen, ausschließlich die Löslichkeit des Tetrachlorethens berücksichtigenden Werts.

### Bewertung

Dieser Vergleich zeigt, dass eine genauere theoretische Abschätzung einer eluierbaren Konzentration neben der Löslichkeit der jeweiligen Einzelstoffe auch unbedingt die Einbeziehung der Bodensorption erfordert. Dazu ist die Kenntnis der realen Sorptionskoeffizienten erforderlich, die aber in den meisten Fällen nicht vorliegen. Diese können nur grob eingeschätzt oder durch Bodenuntersuchungen (ähnlich der hier angewandten Methode) ermittelt werden. Auch die komplexen Lösungsprozesse verschiedener Stoffe in Kombination können nur bedingt abgeschätzt werden. Eine Untersuchung der realen Bodenprobe ist daher einer theoretischen Abschätzung vorzuziehen. Auch wenn die real gemessenen Eluatkonzentrationen deutlich unterhalb der theoretisch abgeschätzten Konzentrationen liegen, stellen sie dennoch den worst case dar, da bei der Durchsickerung von Niederschlagswasser durch kontaminierten Boden im Vergleich zu einer geschüttelten Bodenprobe sehr wahrscheinlich ein geringerer Anteil herausgelöst wird. Damit empfiehlt sich die „Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben“ nach Dau et al. 2012 in Kombination mit etablierten Gesamtgehaltsbestimmungen als ein aussagekräftiges Verfahren, das realitätsnahe Ergebnisse zur Gefährdungsabschätzung von Bodenkontaminationen mit leichtflüchtigen Stoffen liefert. Dieses kostengünstige Verfahren sollte bei der Gefährdungsabschätzung von Bodenkontaminationen mit leichtflüchtigen Stoffen hinsichtlich der Grundwasser-Gefährdung in der Altlastenbearbeitung Berücksichtigung finden.

### Fazit

Für die Bestimmung leichtflüchtiger Stoffe im Eluat ist eine Ergänzung der nach BBodSchV anzuwendenden Untersuchungsverfahren notwendig, weil keines der dort aufgeführten Verfahren geeignet ist. Die gesamte Durchführung dieser Verfahren erfolgt nicht gasdicht und führt daher zu erheblichen Minderbefunden.

Die Untersuchungsergebnisse zur Eluierbarkeit von Tetrachlorethen aus Böden zeigen, dass die Konzentrationen im Wasser je nach Standort, beeinflusst von Bodenart und Humusgehalt, deutlich unter den aus

Gesamtgehalten und Wasserlöslichkeit (ohne Berücksichtigung der Sorption) theoretisch abschätzbaren Werten liegen können.

Da eine theoretische Abschätzung unter Berücksichtigung der Bodensorption nur ungenau oder sehr aufwändig erfolgen kann, steht mit der hier angewendeten Kombination aus Elutionsverfahren und Gesamtgehaltsbestimmung eine bessere Alternative zur Abschätzung der Grundwassergefährdung zur Verfügung.

Die Veröffentlichung „Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben“ nach Dau et al. 2012 beschreibt ein praxistaugliches und aussagekräftiges Untersuchungsverfahren, das sich durch einfache Handhabbarkeit und geringen zeitlichen Aufwand auszeichnet und damit kostengünstig einsetzbar ist. Die Untersuchungsergebnisse dieser Veröffentlichung zeigen, dass das Verfahren geeignet ist, realitätsnahe Ergebnisse im Sinne einer worst case-Betrachtung zu liefern, die zur Abschätzung der Grundwassergefährdung durch Bodenkontaminationen mit leichtflüchtigen Stoffen in der Altlastenbearbeitung geeignet sind.

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 sinnvoll.

### Danksagung

Die Autoren danken Herrn Gillbricht, Hydrogeologisches Büro, Hamburg für seine Hinweise und Anregungen.

- [1] Geplante Novellierung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) im Rahmen der Mantelverordnung (Arbeitsentwurf BMU, Stand: 09.02.2015)
- [2] Ursula Dau, Ulrich Bochert, Mareike Mayer (2012) Elution leichtflüchtiger Stoffe aus Bodenproben, *altlasten spektrum*, 2012, 2, 60

### Anschrift der Autoren:

Ursula Dau  
Behörde für Umwelt und Energie  
Abt. Bodenschutz/Altlasten  
Neuenfelder Straße 19  
21109 Hamburg  
E-Mail: ursula.dau@bue.hamburg.de

Dr. Ulrich Bochert  
Institut für Hygiene und Umwelt  
Labor für Boden- und Abfalluntersuchungen  
Marckmannstraße 129  
20539 Hamburg