



Boden-Eluate zur Beurteilung von Grundwassergefährdungen durch leichtflüchtige Stoffe

Ursula Dau
Ulrich Bochert



Warum nun ein neues Untersuchungsverfahren?

2

- **Für die Gefährdungsabschätzung über die Sickerwasserprognose nach BBodSchV ist es erforderlich den eluierbaren Anteil im Boden zu kennen.**
- **Es gibt derzeit kein etabliertes Verfahren, das für leichtflüchtige Stoffe geeignet ist.**
Die Verfahren, die in der geltenden BBodSchV und auch in der zu erwartenden BBodSchV (Mantelverordnung) angegeben sind, können nicht gasdicht ausgeführt werden. Dies führt zu erheblichen Minderbefunden.
- **Derzeit bleibt nur die theoretische Abschätzung.**
Wird dabei die vollständige Löslichkeit angenommen, wird der eluierbare Anteil überschätzt.
Werden für die reale Bodenprobe Sorptionskoeffizienten abgeschätzt, liefert die Berechnung des eluierbaren Anteils nur ungenaue Ergebnisse.
- **Dieses neue Verfahren ermöglicht die wässrige Elution von leichtflüchtigen Substanzen aus Bodenproben, weil die Ausführung gasdicht erfolgt.**
- **Auch die Bestimmung des Sorptionskoeffizienten (K_d -Wert) für den Standort ermöglicht dieses Verfahren.**



- 30 ml Wasser in 45-ml-Zentrifugenröhrchen
- ca. 15 ml Boden (Vor Ort aus feldfrischen Bohrkernen)
- Die Zentrifugenröhrchen sind damit fast vollständig gefüllt. Das Flüssigkeits- Feststoff- Verhältnis beträgt etwa 2:1

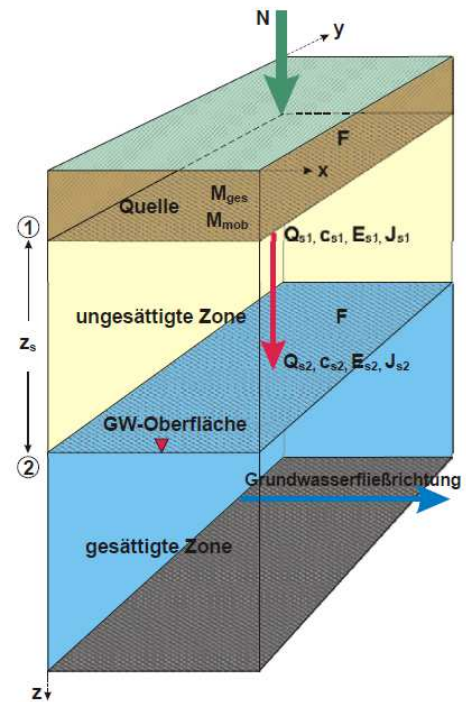


- Verschließen mit teflonbeschichteten Septum
- 24 Stunden auf einem Überkopfschüttler
- Anschließend 10 Minuten bei 2500 upm zentrifugieren
- Zunächst wird das Septum mit einer Kanüle durchstoßen, um einen Unterdruck während der Eluatentnahme zu vermeiden.
- Mit einer 1 ml Glasspritze werden durch das Septum hindurch 0,2 – 1 ml Eluat entnommen und gaschromatographisch untersucht.

Für die Prognose, welche Konzentration am Ort der rechtlichen Beurteilung zu erwarten ist, ist die ermittelte Eluat-Konzentration als Quellkonz. Cs1 einzusetzen.

Über den Sickerwassertransport durch die ungesättigte Zone ergibt sich die Konzentration Cs2 am OdB, der mit dem Prüfwert/GFS verglichen wird.

Konzentration und Fracht am OdB werden über ALTEX-1D berechnet. (LABO-Arbeitshilfe „Sickerwasserprognose bei Detailunters. 12/2008“)



Mit der gemessene Eluat-Konzentration lässt sich der Sorptionskoeffizienten (K_d -Wert) für den Standort (reale Bodenmatrix und vorliegendes Stoffgemisch) berechnen.



Bei der Elution stellt sich ein Gleichgewicht zwischen dem Feststoff/Bodenmaterial C_F und dem Wasser C_L ein.

Der Sorptionskoeffizient beschreibt dieses Verhältnis:

$$K_d = \frac{C_F}{C_L} \quad (\text{Verteilungsgleichgewicht})$$



Parallel bestimmen wir den Gesamtgehalt der Bodenprobe C_B

$$C_B = C_F + C_L \quad (\text{Massenerhaltung})$$

C_F ist nur dann $C_B - C_L$, wenn Flüssig- und Festphase im Verhältnis 1:1 vorliegen

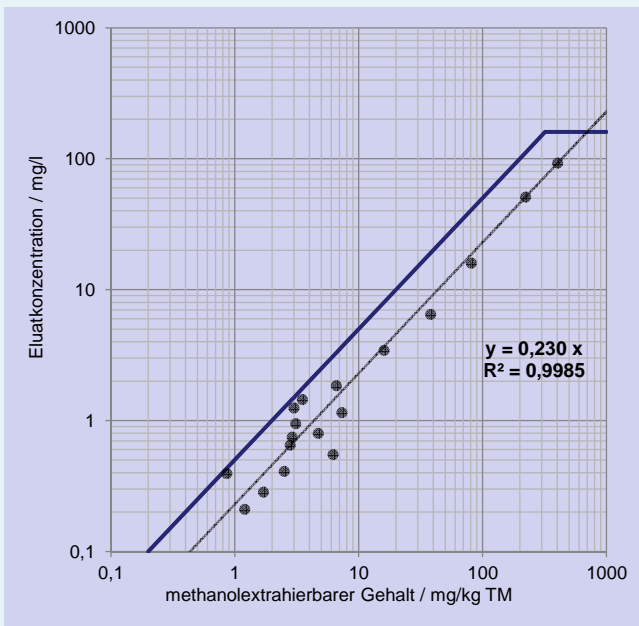
The screenshot displays the ALTEX-1D software interface. On the left, a table lists various input parameters for a 'Fallkonstellation A' (leakage scenario). On the right, a graph shows the emission behavior of the source, with concentration $c_{s1}(t) = c_0(t < t_e)$ and $c_0 = c_{s1}(0)$ over time t (a). The emission duration t_e is indicated. Below the graph, a 'Prinzipskizze Fallkonstellation A' is shown. The bottom part of the interface features a 'Schaltfläche Makro' (Macro Control Panel) and an 'Ergebnisausgabe' (Results Output) section containing a table of calculated values.

Symbol	Einheit	Wert	
8. Schadstoff			
9. Prüfwert (Bodenluft) GFS	PWSFS	µg/l	5,8
10. Kontaminierte Fläche	F	m ²	170,0
11. Ort der Beateilung (u.GW)	OMG	m	3,5
12. Oberste Quelle (u.GW)	OKG	m	6,9
13. Unterste Quelle (u.GW)	UKG	m	8,5
14. Bodenart (BAG)	BK	%	50,2
15. Feldkapazität	FK	%	23,8
16. Trockenwärdliche Quelle	pb-0	kg/dm ³	1,3
17. Trockenwärdliche Transportf.	pb-20	kg/dm ³	1,5
18. Gesamtdichte	G	mg/kg TM	150,0
19. Gesamtmasse Quelle	M _{ges}	kg	510,0
20. Mobilisierbare Anteil	M _{mob}	%	10,0
21. Quellkonzentration	c ₀	µg/l	550,0
22. Emissionsdauer	t _e	a	225,0
23. Quellstärke	J ₀	mg/(m ² ·a)	137,5
24. Sickerwasserstrahl	SWR	mm/a	250,0
25. Lange Transportzeit	t _{tr}	a	3,8
26. Sickerwassergeruch	t _{gr}	m/a	5,7
27. Schadstoffzerfallzeit	t _z	a	30,8
28. Dispersivitäts-Koeffizient	f _d		0,16
29. lang. Dispersivität	d _l	m	0,240
30. Disp. Koeff.	D _l	m ² /a	0,225
31. m. Verteilungskoeff.	K _d	l/kg	2,000
32. Pufferkapazität	β		20,0
33. Halbwertszeit Abbau	T _{1/2}	a	10000,000
34. Abbaukoeffizient	λ	1/a	0,0001

Ergebnisausgabe	Wert	
72. max. Konzentration	c _{max} µg/l	549,8
73. Zeitpunkt der max. Konz.	t _{max} a	236,0
74. Zeitpunkt PW-Überschr.	t _{pw} a	21,0
75. Zeitpunkt PW-Untersch.	t _{pw} a	226,0
76. max. Fracht	E _{max} g/a	233,71
77. Zeitdauer PW-Überschr.	t _{pw} a	355,0
78. ges. Schadstoffeintrag GW	E _{ges} kg	52,5
79. mittl. Fracht	E _{gem} g/a	148,0
80. max. Emissionsstärke	v _{0max} mg/(m ² ·a)	137,5

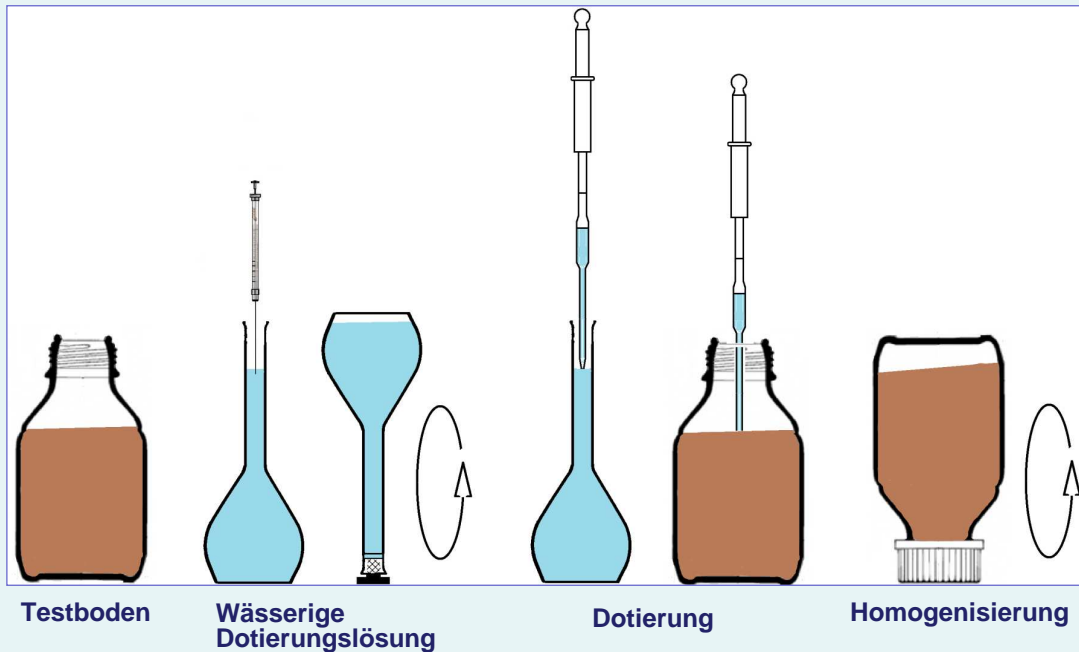
Praktische Erprobung an realer Altlast

Perchllorethen: Freisetzung im 1:2-Eluat vs. Gesamtgehalt



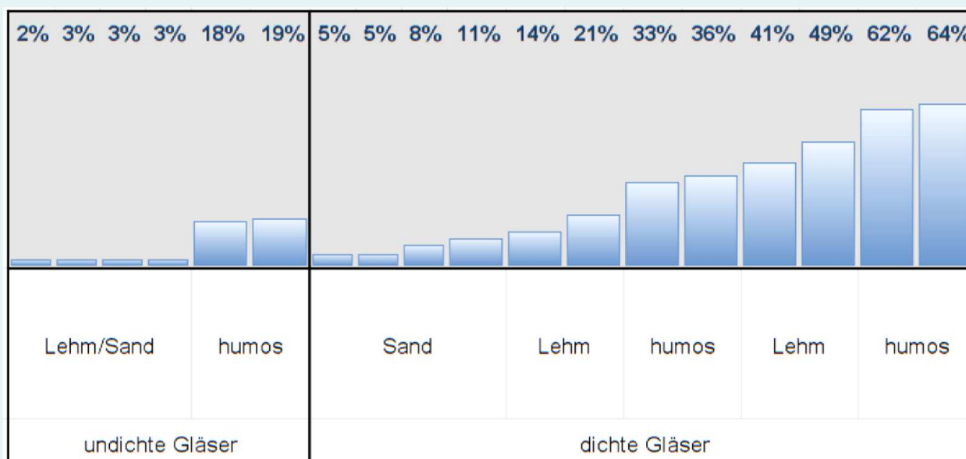
Von Ni.do - selbst fotografiert, CC BY-SA 3.0, <https://de.wikipedia.org/w/index.php?curid=2410829>

Versuchsablauf der Probendotierung



Exkurs: Verdampfungsverluste beim Dotieren

Dotierung unterschiedlicher Bodenproben mit Perchlorethen Wiederfindung nach 1-tägigem Überkopfschütteln



Versuchsmatrix: 3 Böden, je 3 Perchlorethen-Niveaus, je 2 Parallelversuche



Versuch Boden	Gesamt- Gehalt µg/kg TM	Eluat- Konz. µg/l	TR	Elutions- mittel ml	Proben- Einw. g	Sorptionskoeffizient K _d			
						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			

Berechnung des Sorptionskoeffizienten K_d

$$C_L \approx C_F$$

Gleichgewicht

$$K_d = C_F / C_L$$

Konstanz des Konzentrationverhältnisses

$$C_F = C_B - C_L$$

Massenerhaltung

$$C_F W = C_B W - C_L V$$

Unterschiedliche Massen und Volumina

$$C_F = C_B - C_L \frac{V}{W}$$

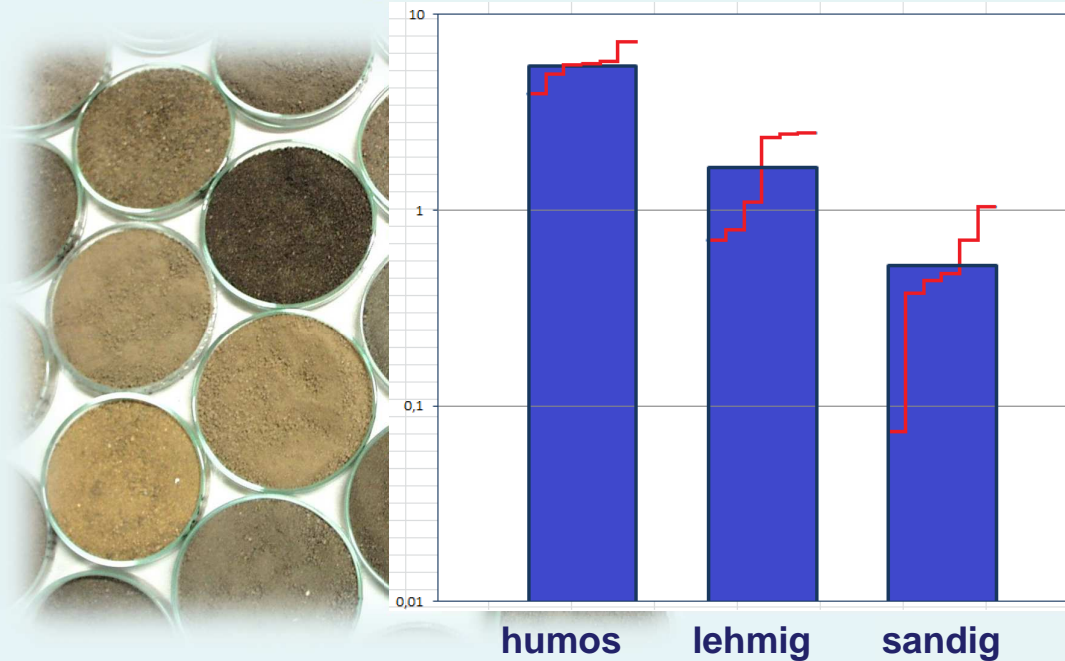
Umformung

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

Probenfeuchte

- K_d: Bodensorptionskoeffizient ohne Einheit
- C_L: Konzentration im Eluat in µg/kg
- C_F: Gehalt am Feststoff im Elutionsgleichgewicht in µg/kg TM
- C_B: Gesamtgehalt der Bodenprobe bezogen auf TM in µg/kg TM
- W: Masse der Original-Bodenprobe im Elutionsversuch in kg OS
- V: Masse des Wassers im Elutionsversuch in kg
- TR: Trockenrückstand als Verhältnis der Originalmasse zur Trockenmasse ohne Einheit

Einfluss von Humusgehalt und Bodenart auf den K_d



Berechnung der Eluat-Konzentration

Die gemessene Eluat-Konzentration gilt für das vorliegende Flüssigkeits- Feststoff-Verhältnis von etwa 2:1. Das Verhältnis schwank aufgrund der leicht abweichenden Bodenmenge und des Wassergehalts in der Bodenprobe.

Es kann aber die gemessene Eluat-Konzentration umgerechnet werden auf das genaue 2:1 Verhältnis über folgende Gleichung:

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

- C_L = Konzentration im 2:1-Eluat in $\mu\text{g}/\text{kg}$ bzw. $\mu\text{g}/\text{L}$
- C_B = Gesamtgehalt der Bodenprobe bezogen auf TM in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TM
- K_d = Bodensorptionskoeffizient ohne Einheit
- V/W = Flüssigkeits- Feststoff- Verhältnis genau 2:1

- Zur Zeit existiert **kein etabliertes Verfahren** zur Bestimmung der Eluierbarkeit von Leichtflüchtern in Boden
- Die Kombination aus Elutionsverfahren und Gesamtgehaltsbestimmung erlaubt die Abschätzung von **standortspezifische Sorptionskoeffizienten (K_d -Werte)** für die Sickerwasserprognose ...
- ... und von **Eluatkonzentrationen** zur Bewertung nach Bodenschutzverordnung
- Es werden **plausible Ergebnisse** erhalten
- Das Verfahren ist **praxistauglich und kostengünstig**
- Für die **Anwendung im Vollzug** ist die Normung dieses Verfahrens wünschenswert (z. B. als Anhang der Eluat-Norm DIN 19527)