

Wer (richtig) sucht, der findet!

Probenahme von Leichtflüchtern in Böden

Bodenprobenahme aus einer 50 mm Kleinrammsonde mithilfe eines Probenstechers

Marcel Brokbartold, Michael Kerth

Grundwasserschäden mit leichtflüchtigen Schadstoffen können schon durch Bodenverunreinigungen im Konzentrationsbereich von deutlich unterhalb 1 mg/kg verursacht werden. Dementsprechend ist eine Probenahme-Technik systematisch anzuwenden, mit der Verbindungen mit einem hohen Dampfdruck sicher nachgewiesen werden können. In diesem Zusammenhang ist es verwunderlich, dass in den bisherigen Entwürfen der Mantelverordnung keine entsprechenden Vorgaben gemacht werden.

Autoren: Dr. Marcel Brokbartold, Dr. Michael Kerth, Dr. Kerth + Lampe Geo-Infometric GmbH, Detmold

Es ist gemeinhin bekannt, dass das Auffinden von umweltrelevanten Schadstoffen davon abhängig ist, „wo“ man sucht, doch dass hier auch eine relevante Abhängigkeit dazu besteht „wie“ man sucht, wird häufig außer Acht gelassen.

Durch eine nicht stoffangepasste Probenahme-Technik lassen sich hervorragende Artefakte schaffen. Dies gilt insbesondere bei der Beprobung altlastenrelevanter Feststoffe, die Kontaminanten mit einem hohen Dampfdruck beinhalten. Diese neigen dazu, in die Gasphase überzutreten, sodass davon auszugehen ist, dass deren Anwesenheit häufig unterschätzt wird. Dies gilt insbesondere für die Untersuchung von kontaminierten Böden als Abfälle zur Entsorgung entsprechend dem LAGA-Regelwerk [1], bei dem eine Beprobung und Untersuchung von Mischproben u. a. auf LCKW und BTEX vorgesehen ist.

Im Ranking der bundesweit rund 314 000 erfassten altlastverdächtigen Flächen [2], sind die Leichtflüchter LCKW/LHKW, MKW (C₅-C₁₂ Benzin) sowie BTEX-Aromaten abgeleitet aus der Vornutzung regelmäßig auf vorderen Plätzen zu finden.

Hieraus ergibt sich für die analytische Erfassung der Leichtflüchter im Feststoff eine hohe Relevanz für eine einheitliche und fachlich qualifizierte, schadstoffangepasste Probenahme-Technik, mit der Ausgasungsverluste minimiert und damit zumindest näherungsweise die realen Gehalte an Leichtflüchtern im Boden bestimmt werden können. Dabei ist vor dem Hintergrund, dass insbesondere bei den LCKW bereits vergleichsweise niedrige Feststoffgehalte relevante und langlebige Grundwasserunreinigungen hervorrufen können, eine Methodik erforderlich, mit der auch entsprechend niedrige LCKW-Feststoffgehalte (< 1 mg/kg bis > 100 µg/kg) sicher erfasst und damit auch solche „schwachen“ Schadensherde identifiziert und räumlich eingegrenzt werden können.

Eine entsprechende Methodik hat das hessische Landesamt für Umwelt und Geologie bereits im Jahr 2000 [3] vorgelegt. Im vorliegenden Beitrag soll anhand eines kleinen LCKW-Schadensfalls aufgezeigt werden, dass bei konsequenter Anwendung dieser Methodik die vorgenannten Anforderungen erfüllt und damit belastbare Daten als Grundlage für eine Gefährdungsabschätzung, aber ggf. auch für eine Sanierung, generiert werden können.

Methodik

Die in [3] vorgeschlagene Methodik beschreibt die Probenahme von Feststoffen im Altlastenbereich, die leichtflüchtige Substanzen wie Lösemittel (z. B. LCKW) oder Kraftstoffbestandteile (z. B. BTEX) beinhalten. Die beschriebene Methodik ist

darauf ausgerichtet, die Verluste der vorstehenden Leichtflüchter über die Gasphase so gering wie möglich zu halten und über die Bereitstellung einer stoffbezogenen Probenahme-Technik die Qualität im Rahmen der Feld-Untersuchungen zu verbessern.

Die praktische Umsetzung von der in [3] beschriebenen Methode ist nachfolgend stichpunktartig aufgeführt:

- Entnahme von ca. 25 g originalfeuchtem, möglichst feinkörnigem Boden mithilfe Probenstecher aus einem unmittelbar vorher gezogenen Bohrkern einer Rammkernsondierung oder einer frisch abgeschälten Schurfwand.
- Zügige Überführung der ausgestanzten Probe in eine Braunglas-Weithalsflasche, die mit 25 ml eines organischen Lösemittels (i. d. R. Methanol) vordotiert ist.
- Gekühlter Probentransport (< 10 °C) ins Labor, dabei ist das Probengefäß dunkel und aufrecht stehend zu transportieren.

Fallbeispiel

Im Rahmen einer orientierenden Untersuchung im Bereich einer ehemaligen chemischen Reinigung, die heute als Garten genutzt wird, bei der der Verdacht auf LCKW-Verunreinigungen im Untergrund bestand, wurden Kleinrammbohrungen (Durchmesser 50 mm) bis auf eine Tiefe von 8 m u. GOK abgeteuft. Aus dem sanddominierten Bodenprofil wurden unmittelbar nach Ziehen der Rammkernsonde, also noch vor dem Erstellen des Schichtenverzeichnisses, bohrmeterweise Bodenproben nach [3] entnommen. Das tiefendifferenzierte LCKW-Belastungsprofil ist im **Bild** auf der rechten Seite nebst Bodenprofil und LCKW-Belastung des Grundwassers dargestellt.

Wie das **Bild** zeigt, liegt der Belastungsschwerpunkt in der ungesättigten Bodenzone. Hinweise auf das Vorhandensein einer abgesunkenen Schwerphase in den tieferen Untergrund liegen nicht vor. Vielmehr zeigt die LCKW-Analytik ab 5,50 m u. GOK regelmäßig keinen Befund. Im Grundwasser, das mittels Low-Flow-Probenahme (Fußventilschlauch) aus der als 1"-Messtelle (HDPE-Material) ausgebauten Kleinrammbohrung (Filterstrecke 3–8 m u. GOK) entnommen wurde, wurde eine LCKW-Konzentration von 528 µg/l (davon 410 µg/l Tetrachlorethen) nachgewiesen.

Wie die **Tabelle** zeigt, konnte Tetrachlorethen als typisches Reinigungsmittel der Branche jener Zeit [4] (Reinigungsbetrieb 1969–1976), im Boden und im Grundwasser als Hauptschadstoff identifiziert werden. Neben Tetrachlorethen wurden auch die Chlor-Kohlenwasserstoffe Trichlorethen und cis-1,2-Dichlorethen, die auf anaerobe mikrobielle Dechlorierungsprozesse im Untergrund des betrachteten Standortes

hindeuten, nachgewiesen [5]. Die Gehalte letztgenannter Abbauprodukte lagen im Boden regelmäßig deutlich unter 1 mg/kg bzw. im Grundwasser bei Konzentrationen von einigen wenigen Zehner µg/l.

Im Hinblick auf die Frage, ob die vorstehend dargestellte LCKW-Bodenverunreinigung geeignet ist, beurteilungsrelevante Grundwasserverunreinigungen herbeizuführen, wurden rechnerische Gleichgewichtsabschätzungen durchgeführt. Als relevante Grundwasserverunreinigung werden in diesem Zusammenhang LCKW-Konzentrationen angesehen, die den Geringfügigkeitsschwellenwert nach [6] von 20 µg/l (LHKW) respektive 10 µg/l (Σ Tri-/Tetrachlorethen) überschreiten.

Es ist dabei anzumerken, dass es sich hier um eine vereinfachte Betrachtung handelt, die nur das Gleichgewicht zwischen zwei Kompartimenten (Boden und Grundwasser) berücksichtigt. Tatsächlich ist der Boden aber ein Drei-Phasen-System (Festphase, Gasphase, Wasserphase), bzw. wäre bei Vorhandensein einer (hier auszuschließenden) LCKW-Phase sogar ein Vier-Phasen-System.

Da aber in der gesättigten Bodenzone die Bodenluft eine untergeordnete Rolle spielt, dürften die folgenden Abschätzungen die tatsächlich auftretenden Gleichgewichte verhältnismäßig gut widerspiegeln. Diese Einschätzung wird durch den abschließenden Abgleich mit den Kompartimentspezifischen (Boden vs. Grundwasser) Analysedaten bestätigt.

Die Konzentration der LCKW in der Bodenmatrix wird durch Sorption an dem vorhandenen organischen Kohlenstoff (C_{org}) bestimmt. Die Verteilung zwischen den am organischen Kohlenstoff im Boden sorbiert vorliegenden LCKW und den im Wasser gelösten LCKW wird durch den Verteilungskoeffizienten K_{oc} beschrieben:

$$K_{oc} = \frac{\text{Gleichgewichtskonz. an } C_{org} \text{ (Mol/kg)}}{\text{Gleichgewichtskonz. in Wasserphase (Mol/L)}} \quad (1)$$

Für die hier dominierende LCKW-Verbindung Tetrachlorethen beträgt der $\log K_{oc}$ 2,43, d. h. der K_{oc} beträgt rund 270 l/kg [7, 8]. Bestimmend dafür, wie viel LCKW bei einer gegebenen LCKW-Konzentration im Wasser im Boden sorbiert vorliegen, ist nach (1) der Gehalt an organischem Kohlenstoff f_{oc} an der Bodenmatrix. Dieser ist für die hier zu betrachtenden Sande nicht bekannt und wird daher abgeschätzt. Nach [9] liegen die Gehalte an organischem Kohlenstoff in Unterböden bei 0,1–1 %. Entsprechend der im kontaminierten Bereich vorherrschenden Sande wird ein Gehalt an organischem Kohlenstoff von 0,1 % (entspricht nach Definition 1 g C_{org} pro 1 kg Boden) angesetzt. Aus dem f_{oc} und dem K_{oc} ergibt sich der Verteilungskoeffizient Feststoff / Wasser (K_d) wie folgt:

$$K_d = f_{oc} \cdot K_{oc} = 0,27 \quad (2)$$

Die Gleichgewichtskonzentration im Boden C_b wird dann wie folgt aus der Gleichgewichtskonzentration im Wasser C_w ermittelt:

$$C_b = C_w \cdot K_d \quad (3)$$

Setzt man hier die Tetrachlorethen-Gleichgewichtskonzentration im Grundwasser (C_{GW}) mit den am Standort nachgewiesenen 410 µg/l an, dann ergibt sich nach vorgenannter Formel (3) eine Gleichgewichtskonzentration im Boden (C_b) von 111 µg/kg.

Dies entspricht mit guter Übereinstimmung dem in der gesättigten Bodenzone (4,5 m u. GOK) analytisch nachgewiesenen Tetrachlorethen-Gehalt von 140 µg/kg. Dieser hohen Kongruenz „Rechnung vs. Probenahme + Analytik“ folgend, ist es hier während der nach [3] durchgeführten Probenahme zumindest für das betrachtete Tetrachlorethen offensichtlich nicht zu einem relevanten Übertritt von der Bodenmatrix in die Gasphase gekommen.

| Kompartiment | Chlor-Kohlenwasserstoff | Einheit | Wert |
|--------------|-------------------------|------------|-------------------------|
| Boden | Σ LCKW | [mg/kg TS] | 11 – 0,14 ¹⁾ |
| | Tetrachlorethen | [%] | 94 |
| | Trichlorethen | [%] | 6 |
| | cis-1,2-Dichlorethen | [%] | n. n. ²⁾ |
| Grundwasser | Σ LCKW | [µg/l] | 528 |
| | Tetrachlorethen | [%] | 78 |
| | Trichlorethen | [%] | 10 |
| | cis-1,2-Dichlorethen | [%] | 12 |

Verteilung von Tetrachlorethen und dessen Abbauprodukte Trichlor- und cis-1,2-Dichlorethen im Boden und Grundwasser des betrachteten Standortes; dargestellt sind die prozentualen Gehalte der Einzelverbindung bezogen auf die Summe LCKW der jeweiligen Probe (Mittelwerte)

¹⁾ je nach Probenahmetiefe (siehe Bild 1)

²⁾ nicht nachweisbar

Für den vorliegenden Fall ist es offensichtlich, dass das Sickerwasser, das mit der Bodenmatrix im rund 0,5 m unter Gelände lokalisierten „Schadensherd“ (LCKW-Gehalt bis zu 11 mg/kg) mehr oder weniger im Gleichgewicht steht, LCKW-Konzentrationen in der Größenordnung einiger 1000 bis wenige 10000 µg/l aufweisen dürfte. Die mit der Tiefe abnehmenden LCKW-Gehalte im Bodenprofil spiegeln dabei offensichtlich die Retardation der im Sickerwasser gelösten LCKW im Boden wider. Die sehr nahe am Ort der Beurteilung entnommene Bodenprobe (3,5 m unter Gelände) weist dabei noch einen LCKW-Gehalt von 0,5 mg/kg auf und damit einen etwa vierfach höheren LCKW-Gehalt als die Bodenprobe aus der gesättigten Zone (4,5 m unter Gelände). Dementsprechend ist im vorliegenden Fall bei „Nicht-Sanierung“ von relevanten, aller Wahrscheinlichkeit nach über Jahrzehnte andauernden LCKW-Einträgen aus der ungesättigten Zone in das oberflächennahe Grundwasser auszugehen.

Schlussfolgerungen

Das Fallbeispiel macht deutlich, dass mit der HLUg-Probenahmetechnik konsistente Bodenbelastungsdaten für LCKW generiert werden können, die eine Identifikation der Schadensquelle und eine datengestützte Sickerwasserprognose erlauben.

Führt man die hier angewendeten Gleichgewichtsabschätzungen für den in [6] definierten Tetrachlorethen-Geringfügigkeitsschwellenwert im Grundwasser von 10 µg/l durch, dann ergibt sich an sanddominierten Standorten mit geringen C_{org} -Gehalten eine mit dem Grundwasser im Gleichgewicht stehende Tetrachlorethen-Boden-Konzentration von 2,7 µg/kg. Dieser Wert liegt deutlich unter den Bestimmungsgrenzen einschlägiger Umweltlabore (einige Zehner µg/kg). Die Schadensherde entsprechend niedriger, bereits bestehender („diffuser“) Grundwasserbelastungen sind damit durch Bodenuntersuchungen auf LCKW ggf. also bis auf Weiteres nicht aufzuklären.

Ein verstärktes Augenmerk sollte jedoch auf die Vermeidung von „Neulasten“ durch Einbau bzw. Verfüllung von Böden mit Belastungen an leichtflüchtigen Stoffen gerichtet sein. Bei den heute meist üblichen „LAGA“-Untersuchungen von Böden zur Verwertung erfolgt, wie oben bereits dargestellt, die Untersuchungen auf die Parameter LCKW und BTEX aus der Mischprobe – und dies ggf. erst mehrere Tage nach dem Aushub, der Probenahme. So ist es nicht verwunderlich, dass nach eigenen Erfahrungen hier praktisch nie Befunde auftreten.

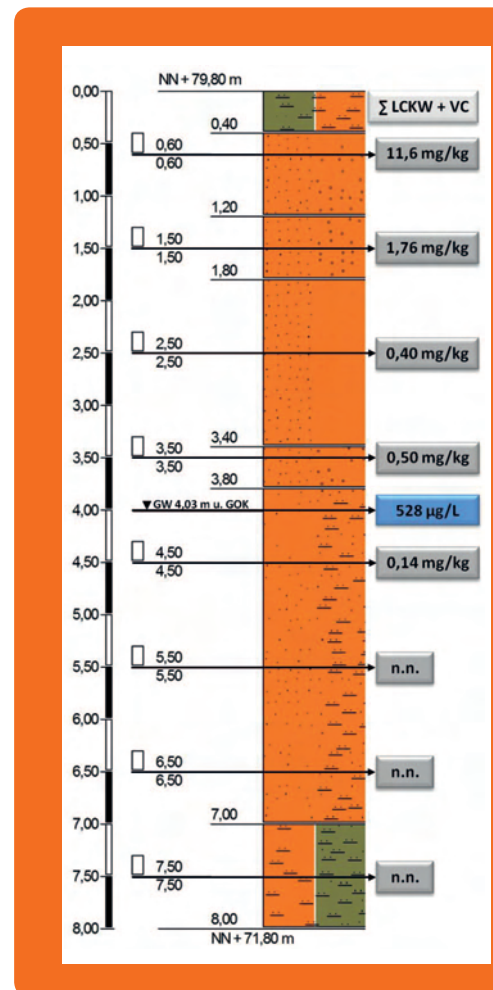
In der geplanten „Mantelverordnung“ (aktuelle Entwurfsfassung vom 31. Oktober 2012) finden sich sowohl in Artikel 2 (ErsatzbaustoffV) als auch in Artikel 4 (Novelle der BBodSchV) (einzuhaltende) Materialwerte im Feststoff für die Parameter LCKW und BTEX (von jeweils 1 mg/kg) nebst detaillierten Vorschriften zu den Analyseverfahren. Die Art der Probenahme auf diese Leichtflüchter bleibt jedoch unreguliert. Dabei beziehen sich diese Materialwerte auf „repräsentative“ Mischproben der zu beurteilenden Materialien, in denen schon methodisch bedingt erhebliche Minder- bzw. in aller Regel Nichtbefunde zu erwarten sind. Der Verordnungsgeber müsste sich also zunächst in Bezug auf die Beprobung und Untersuchung von Leichtflüchtern vom (auch aus vielen anderen naturwissenschaftlichen Gründen zweifelhaften) Paradigma der „repräsentativen Mischprobe“ verabschieden – ein rechtlich sicherlich schwieriges Unterfangen.

Dabei ist aus fachlicher Sicht, wie oben ausgeführt, zur Vermeidung von „Neulasten“ eine qualifizierte und belastbare Beprobung inkl. Untersuchung auf Leichtflüchter in „Materialien“ zur Verwertung entsprechend den geplanten Ausführungen der Mantelverordnung unverzichtbar. Dies deswegen, weil bei einer nicht stoffangepassten Beprobung eine Belastung mit Leichtflüchtern regelmäßig nicht erkannt wird, mit der Folge, dass beim Einbau bzw. der Verfüllung entsprechend belasteter „Materialien“ „Neulasten“ geschaffen werden, die das Potential besitzen, über längere Zeiträume als (diffuse) Schadensquellen zu fungieren.

Die in [3] beschriebene Methodik erlaubt ohne größeren Aufwand (Zeit / gerätetechnische Ausstattung) eine ausgasungsarme Beprobung von Materialien mit einem Korndurchmesser von weniger als 2 mm. Sie ist damit vom Grundsatz her zur sicheren Erkennung von Belastungen mit Leichtflüchtern geeignet. Allerdings können mit dieser Probe nur Einzelproben von wenigen Zehner Gramm genommen werden. Es ist daher zu überlegen, wie diese Methodik in bestehende und geplante Regelwerke bzw. rechtliche Regelungen sinnvoll zu integrieren ist.

Literatur:

- [1] Bund/Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) (2004): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln - Teil II Stand: 05. November 2004.
 [2] Bund/Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) (2012): Bericht des ALA über „Bundesweite Kennzahlen zur Altlastenstatistik“. Stand: 31. August 2012.
 [3] Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG) (2000): Bestimmung von BTEX/LHKW in Feststoffen aus dem Altlastenbereich. Handbuch



Bohrprofil im Umfeld einer ehemaligen chemischen Reinigung mit Angaben zur Verteilung von LCKW im Boden in Abhängigkeit von der Tiefe unter Geländeoberkante (n. n. = nicht nachweisbar); in blau die LCKW-Konzentrationen im Grundwasser

Altlasten Band 7, Teil 4, Wiesbaden.

[4] Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie (1999): Branchenbezogene Märkblätter zur Altlastenbehandlung. 8: Chemische Reinigungen. Referat Altlasten, Stand: November 1999.

[5] Ingenieurtechnischer Verband für Altlastenmanagement und Flächenrecycling e.V. (ITVA) (2010): Innovative In-situ-Sanierungsverfahren. Arbeitshilfe H1 – 13, Stand: Juni 2012.

[6] Länderarbeitsgemeinschaft Wasser (LAWA) (2004): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellenwerten für das Grundwasser. Stand: Dezember 2004.

[7] Grandel, S., Dahmke, A. (2008): Natürliche Schadstoffminderung bei LCKW-kontaminierten Standorten. Methoden, Empfehlungen und Hinweise zur Untersuchung und Beurteilung. KORA-Themenverbund 3 Chemische Industrie, Metallverarbeitung.

[8] United States Environmental Protection Agency (US-EPA) (1996): Soil Screening Guidance: Technical Background Document. Appendix K; Soil Organic Carbon (KOC) / Water (KOW) Partition Coefficients, Page K-16. Second Edition, Washington DC.

[9] Scheffer, F., Schachtschabel, P. (2010): Lehrbuch der Bodenkunde. 16. Auflage, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.