

Workshop BioRefine 07./08.10.2009 Berlin



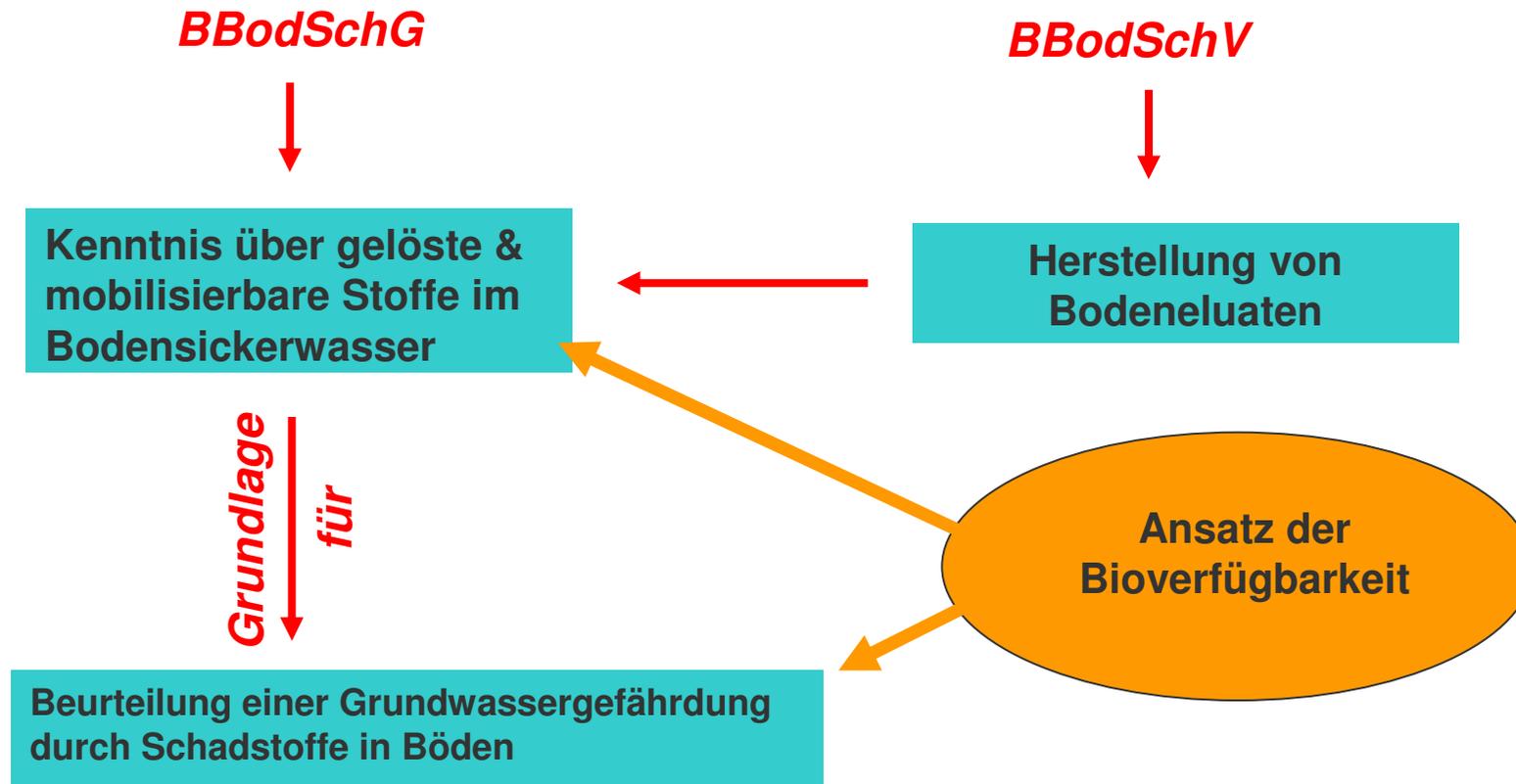
„Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Schadstoffen im Wirkungspfad Boden-Grundwasser“

Dipl.-Geogr. René Schatten ¹

Terytze, Prof. Dr. K.¹, Vogel, Dr. I.¹, Wagner, R.¹

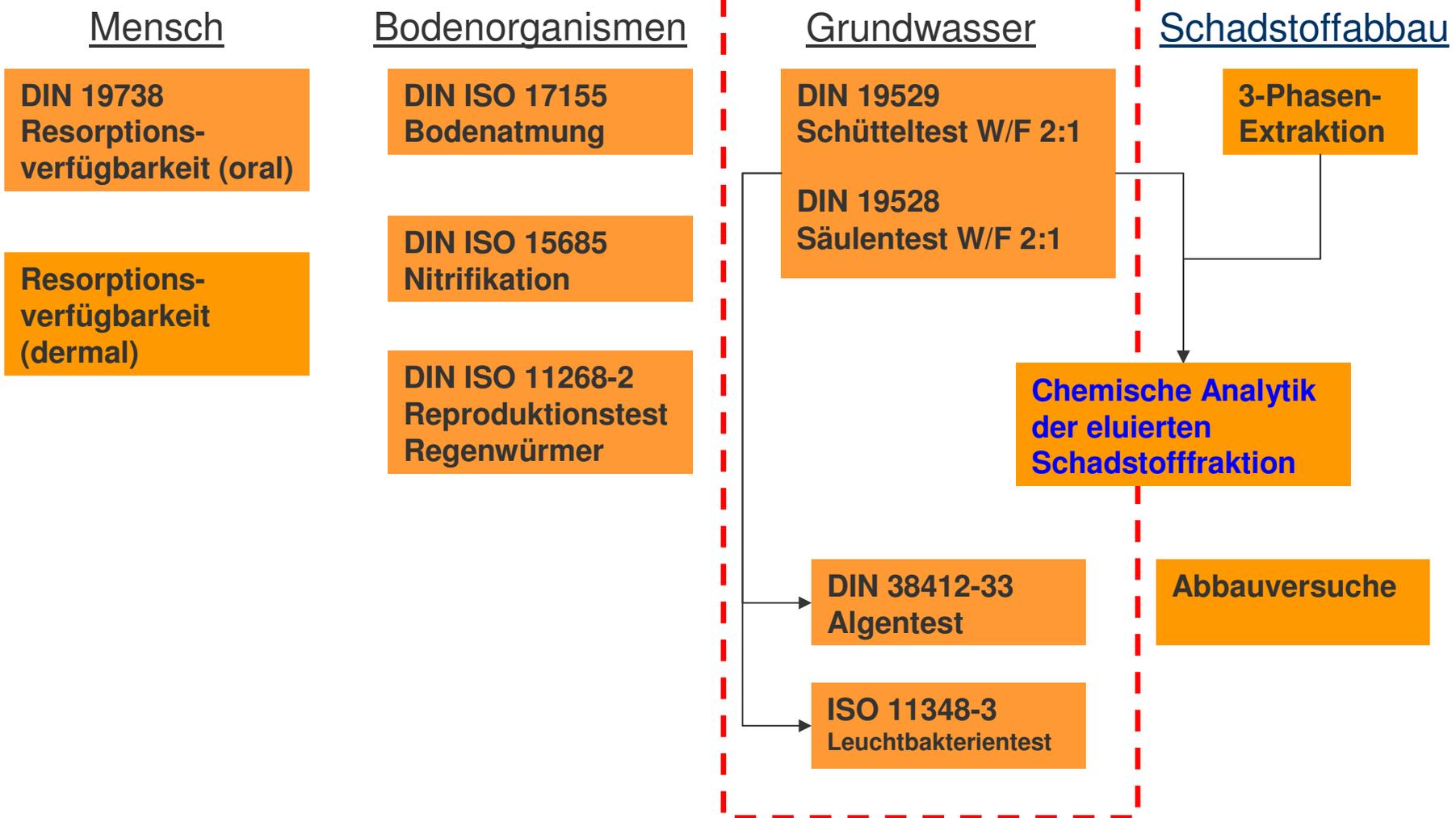
1) Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, AG Organische Umweltgeochemie

Wirkungspfad Boden - Grundwasser



Untersuchungsprogramm BioRefine

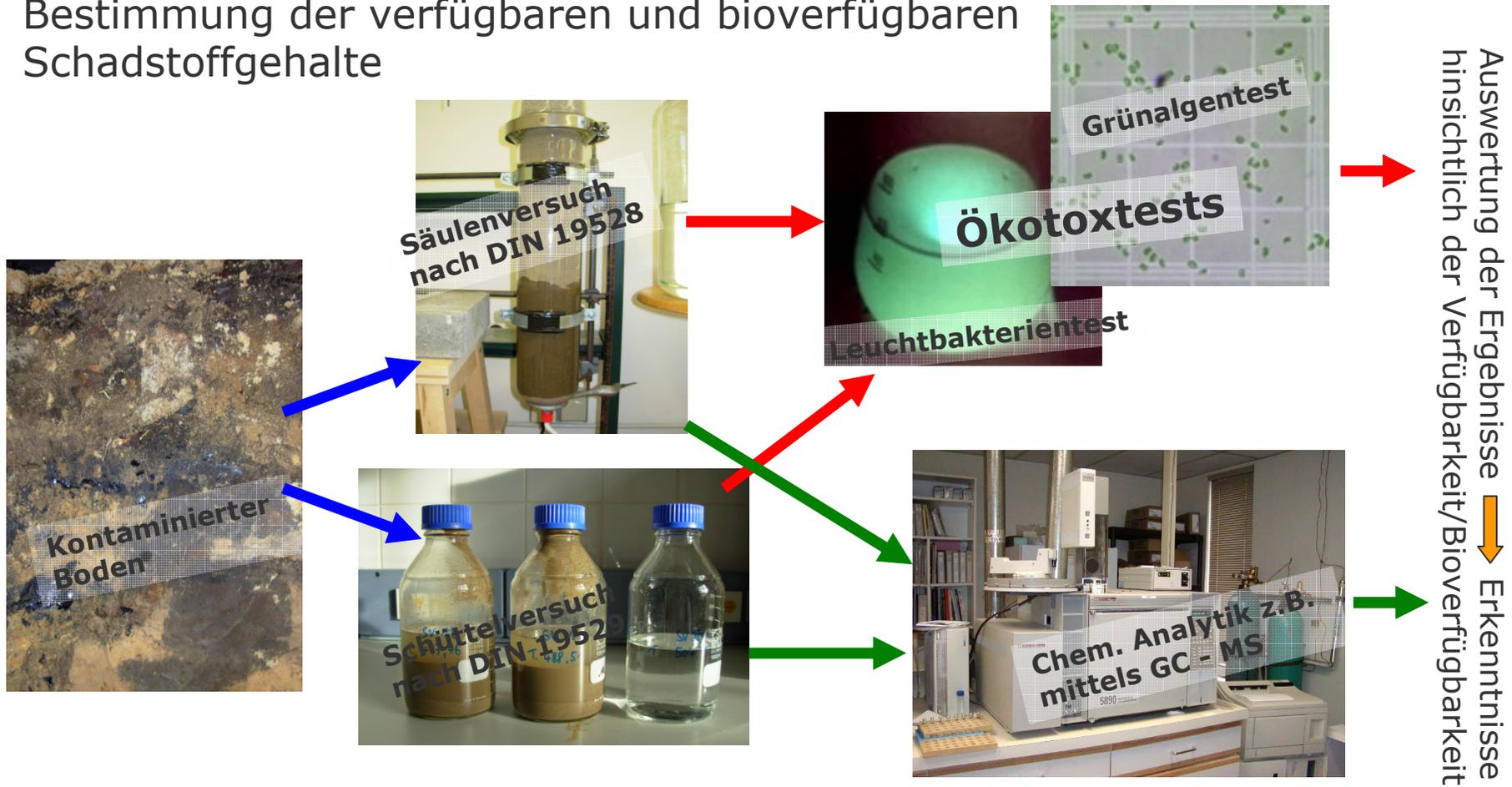
Wirkungspfad Boden -



Wirkungspfad Boden - Grundwasser

Beurteilung eines Bodens in seiner Rückhaltefunktion

Bestimmung der verfügbaren und bioverfügbaren Schadstoffgehalte



Böden

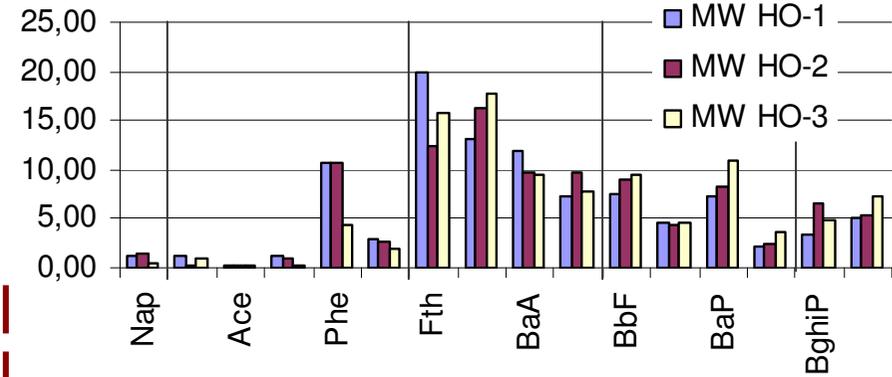
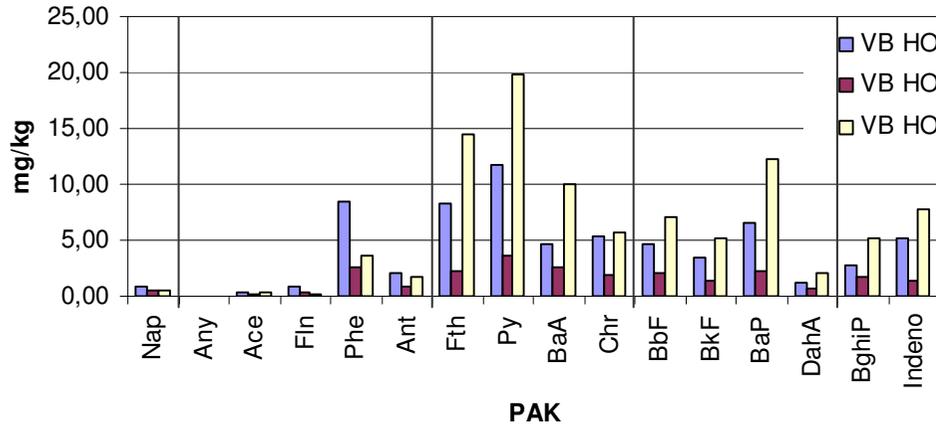
Bei den **PAK** kontaminierten Böden handelt es sich vorwiegend um **schwachlehmige bis reine Sandböden** mit einem **C_{org}-Gehalt von 0,2 bis ca. 6,5%**. Die Feststoffgehalte liegen in einem Bereich von **20 bis 600 mg/kg**.

	innerstädtische Industriebrache			ehemalig industriell genutzte Fläche		
	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4
Bodencharakterisierung						
C-org. [%]	0,2	2,3	1,9	3,5	6,5	1,6
Bodenart*	Ss	Su2	Ss	Su2	SI2	Ss
MW Feststoffanalytik [mg/kg TM] mit STABW [%] (rot: Prüfwertüberschreitung nach BBodSchV)						
PAK 16	74,1 (37)	19,8 (32)	98,8 (3)	536,4 (16)	279,7 (52)	514,0 (14)
Benzo[a]pyren	5,5 (28)	1,6 (60)	10,8 (14)	41,5 (13)	21,3 (65)	40,5 (23)
MKW / "mobiler" Anteil C10-C22**	< 25	< 25	< 25	< 25	878/185	815/380

* Ss = reiner Sand, Su2 = schwach schluffiger Sand, SI2 = schwach lehmiger Sand

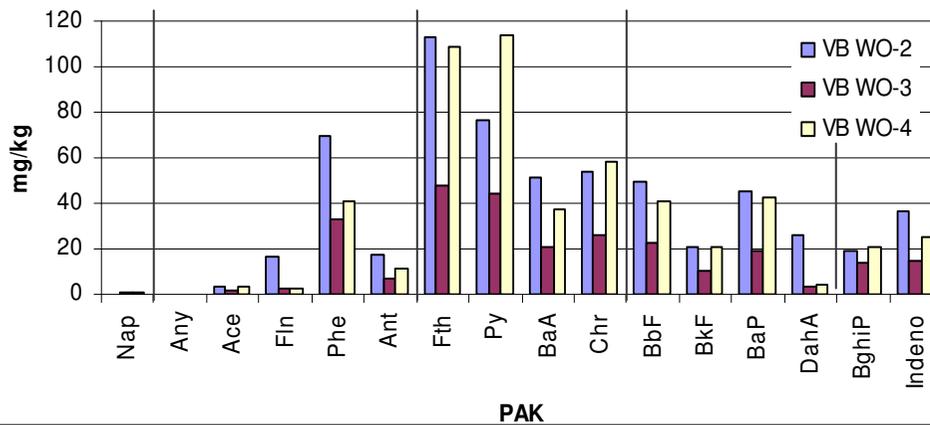
Böden

HO - Proben

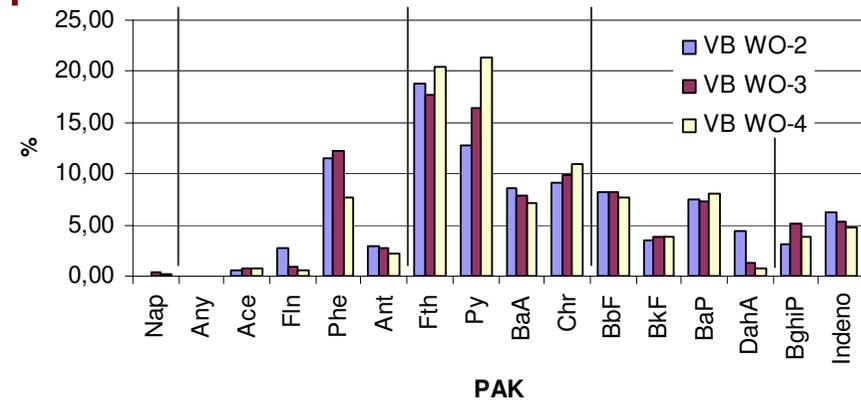


Gehalte

WO - Proben



% Verteilung



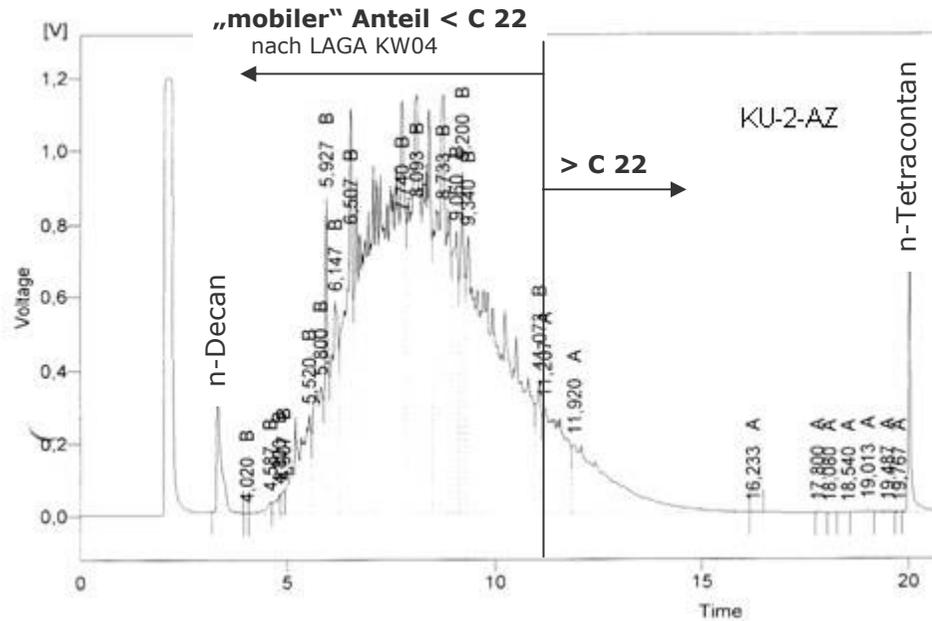
Böden

Bei den **MKW** kontaminierten Böden handelt es sich durchgehend um **reine Sandböden** mit einem **C_{org}-Gehalt von 0,5 bis ca. 1,6%**. Die Feststoffgehalte liegen in einem Bereich von **2500 bis 5200 mg/kg**.

	Ehemalige Reperatureinheit		Ehemalige militärisch genutzte Liegenschaft			
	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4
Bodencharakterisierung						
C-org. [%]	1,1	0,5	1,6	1,3	1,0	1,0
Bodenart*	Ss	Ss	Ss	Ss	Ss	Ss
MW Feststoffanalytik [mg/kg TM] mit STABW [%]						
PAK 16	13,2	0,6	0,4	0,6	0,7	0,9
Benzo[a]pyren	0,86	< 0,02	0,04	0,06	0,07	0,06
MKW / "mobiler" Anteil C10-C22**	2212 / 351 (30)	4526 / 3983 (39)	2501 / 741 (23)	2145 / 640	634 / 496	819 / 660

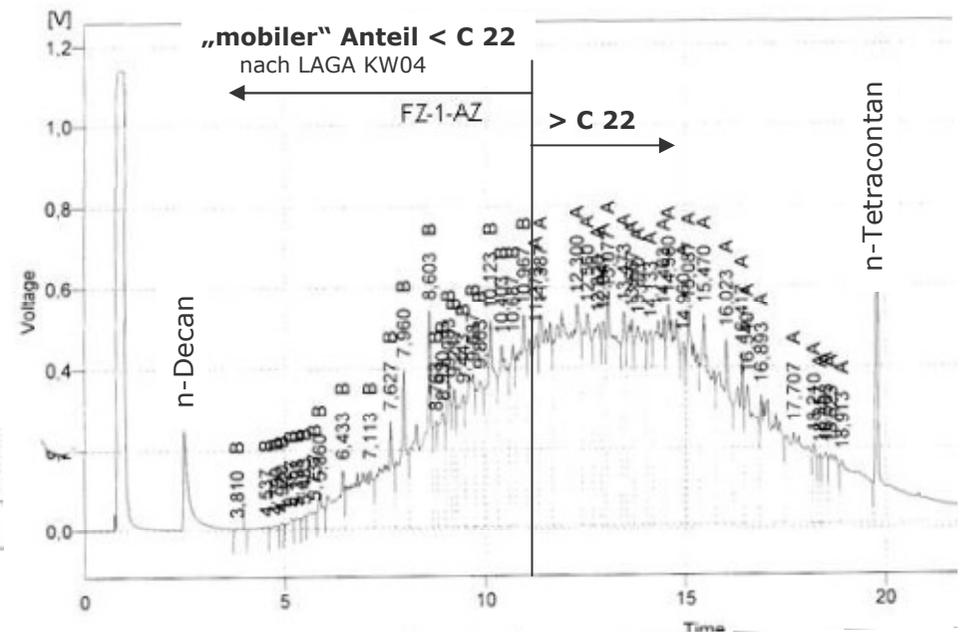
* Ss = reiner Sand ** Mobiler Anteil nach LAGA KW 04

KU - 2



**„mobiler“ Anteil 4000 mg/kg
von 4530 mg/kg Gesamtgehalt**

FZ - 1

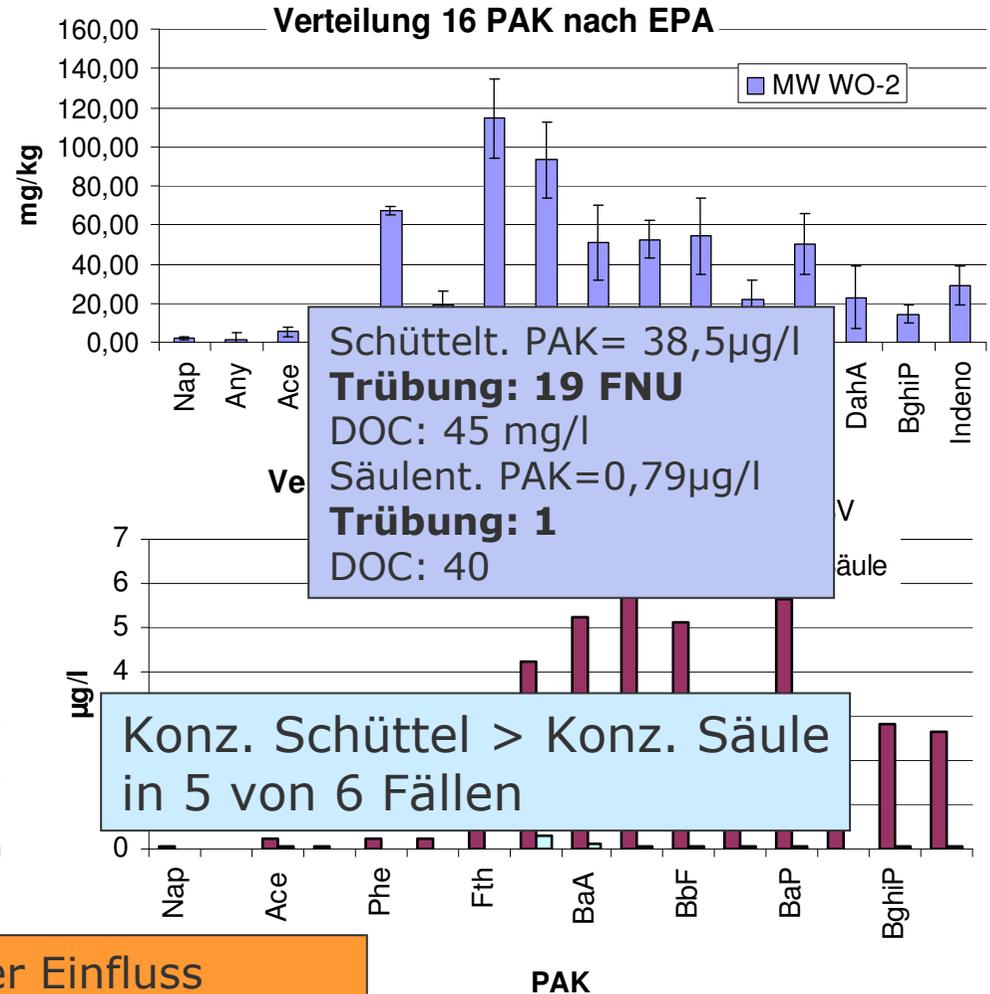
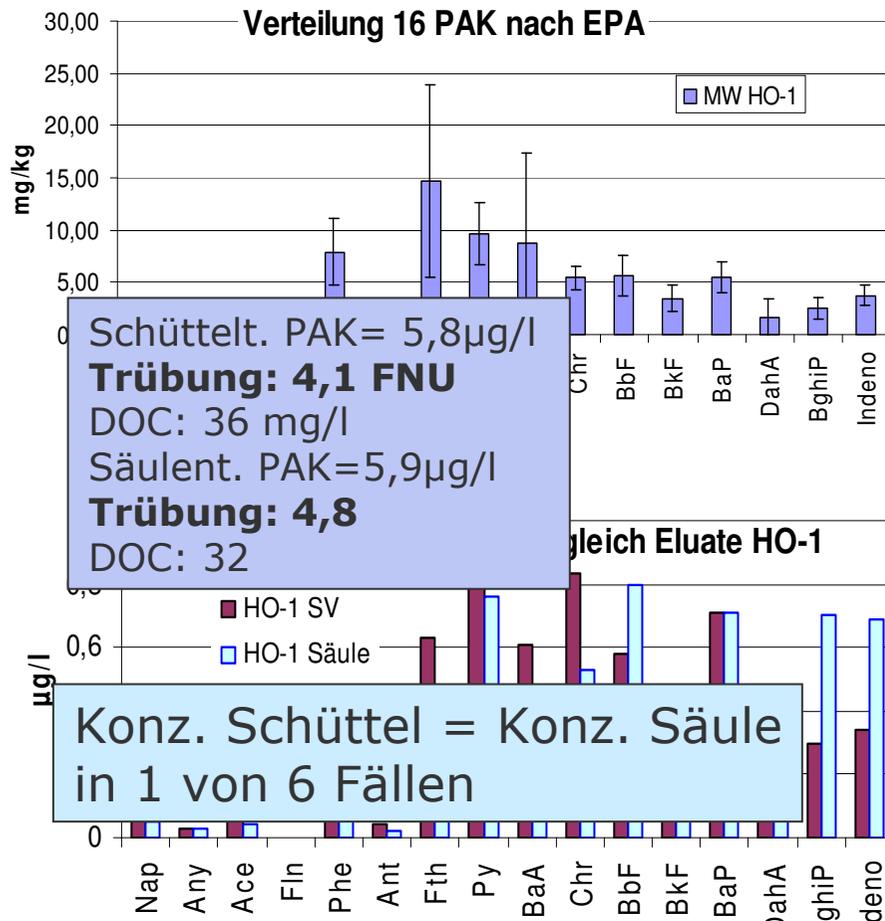


**„mobiler“ Anteil 640 mg/kg
von 2140 mg/kg Gesamtgehalt**

Eluatergebnisse PAK kontaminierter Böden

	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4	
MW Feststoffanalytik [mg/kg TM]							
PAK 16 nach EPA	74,1	19,8	98,8	536,4	279,7	514,0	
MKW / "mobiler" Anteil C10-C22	< 25	< 25	< 25	< 25	878/185	815/380	
Eluatkonzentrationen PAK [µg/l] BG 0,01 µg/l (Einzelverbindungen)							
Schütteltest	5,75	3,30	36,1	38,5	29,8	36,6	
Säulentest	5,89	1,60	2,73	0,79	2,63	0,68	
Eluatkonzentrationen MKW [µg/l] BG 100 µg/l				Schüttelt.	540	115	
				Säulent.	107	152	
Parameter Trübung [FNU] / DOC [mg/l]							
Schüttel- test	Trüb.	4,1	15,5	14,0	18,5	12,5	6,1
	DOC	35,8	56,5	40,5	45,0	111	29,5
Säulen- test	Trüb.	4,8	12,3	1,9	1,2	3,5	5,6
	DOC	31,8	56,5	38	40,0	92,0	30,0

Vergleich PAK-Konzentrationen Eluat und Feststoffgehalt



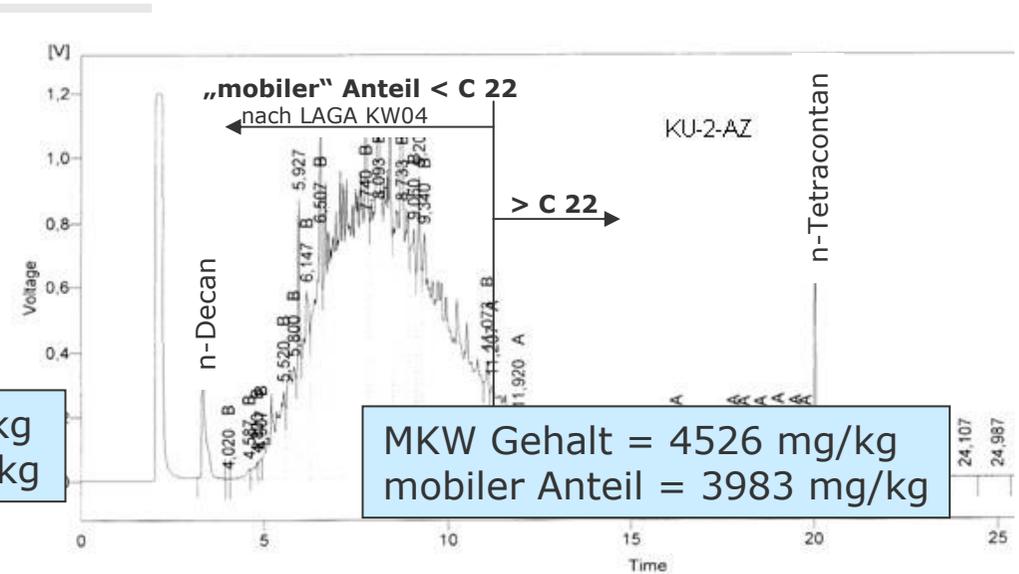
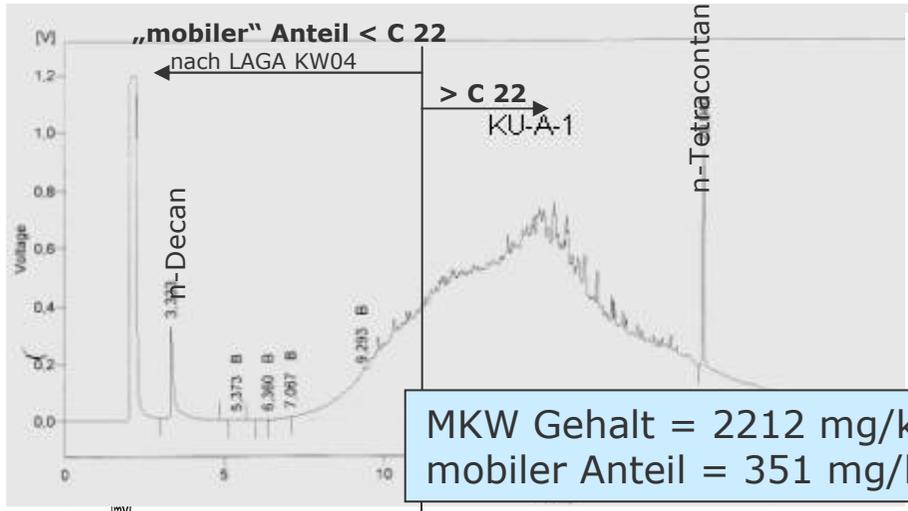
Elutionsart = starker Einfluss
Trübung = starker Einfluss
DOC = kein Einfluss zu erkennen

Eluatergebnisse MKW kontaminierter Böden

	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4	
MW Feststoffanalytik [mg/kg TM]							
MKW C10-C40	2212	4526	2501	2145	634	819	
“mobiler” Anteil C10-C22	351	3983	741	640	496	660	
Eluatkonzentrationen MKW [µg/l]							
Schütteltest	255	824	<100	8620*	278	1100	
Säulentest	<100	<100	<100	125	154	237	
Parameter Trübung [FNU] / DOC [mg/l]							
Schütteltest	Trüb.	35,2	29,5	1,1	2253	4,4	5,1
	DOC	28	48	38	43	19	34
Säulentest	Trüb.	3,3	4,9	8,7	5,0	4,4	5,0
	DOC	28	26	20	44	25	41

* zu hohe Trübe, schlecht zentrifugierbar

Vergleich MKW-Konzentrationen Eluat und Feststoffgehalt



Schüttelt. MKW= 255µg/l
Trübung: 35 FNU
DOC: 28 mg/l
Säulent. MKW= <100µg/l
Trübung: 3
DOC: 28

Konz. Schüttel > Konz. Säule
in 6 von 6 Fällen

Elutionsart = starker Einfluss
Trübung = starker Einfluss
DOC = kein Einfluss zu erkennen

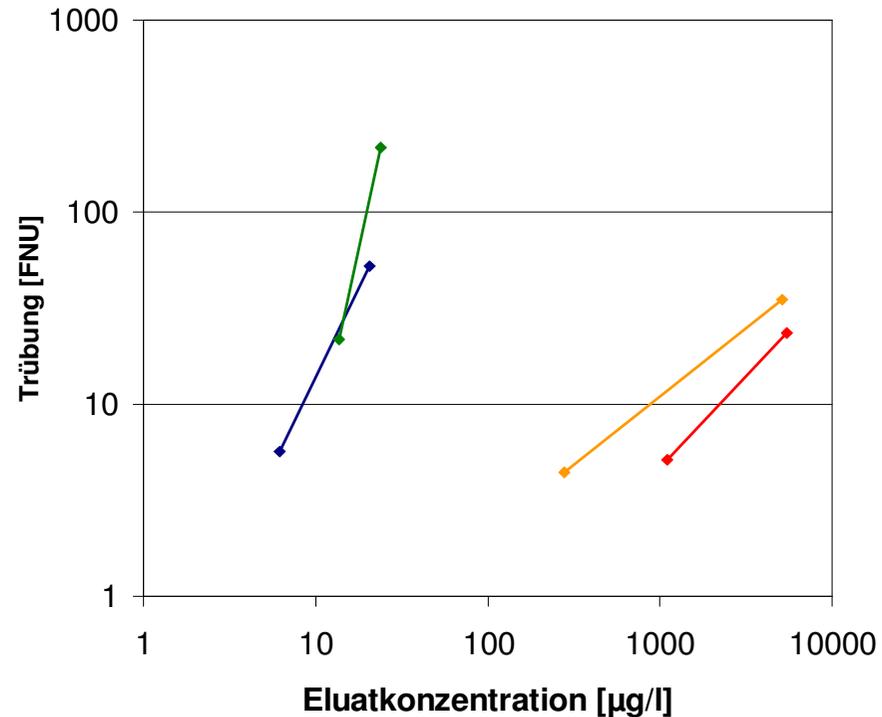
Schüttelt. MKW= 824µg/l
Trübung: 30 FNU
DOC: 48 mg/l
Säulent. MKW= <100µg/l
Trübung: 5
DOC: 26

Abhängigkeit Trübung und Eluatkonzentration

Vergleich Eluate gleicher Böden mit verschiedenen Trübungen

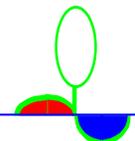


Positive Korrelation zwischen Trübung und Eluatkonzentration zu erkennen



Böden werden von der BAM im Rahmen des Forschungsvorhabens „Evaluierung des Schüttelverfahrens DIN 19529 für ausgewählte Böden und Bodenmaterialien verschiedener Gehalte für prioritärer organischer Schadstoffe“ nochmals verwendet

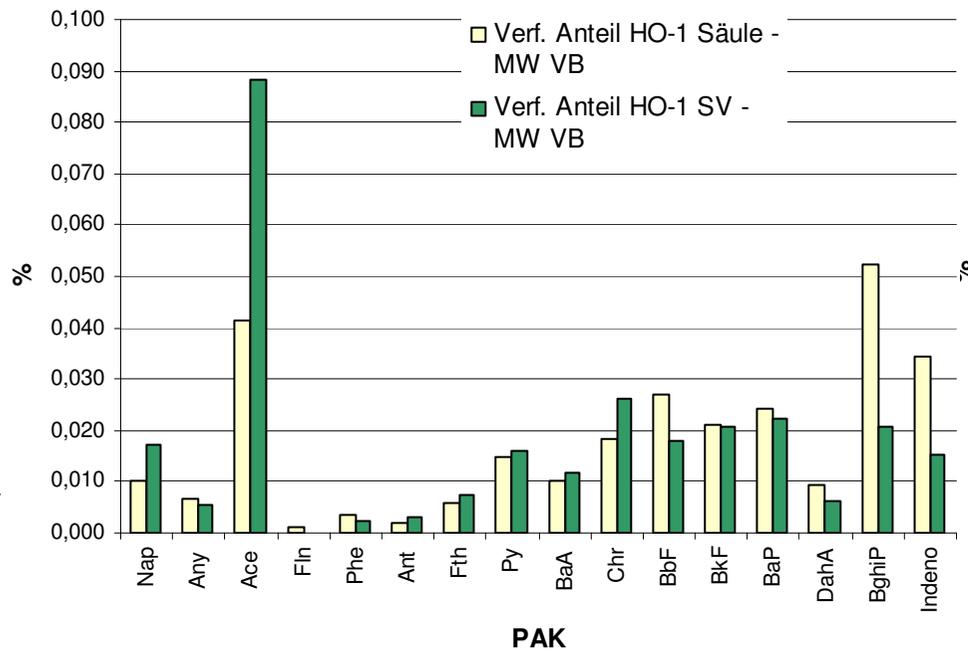
→ Variation der Zentrifugationsgeschwindigkeit → Vergleich Trübung & Eluatkonzentration



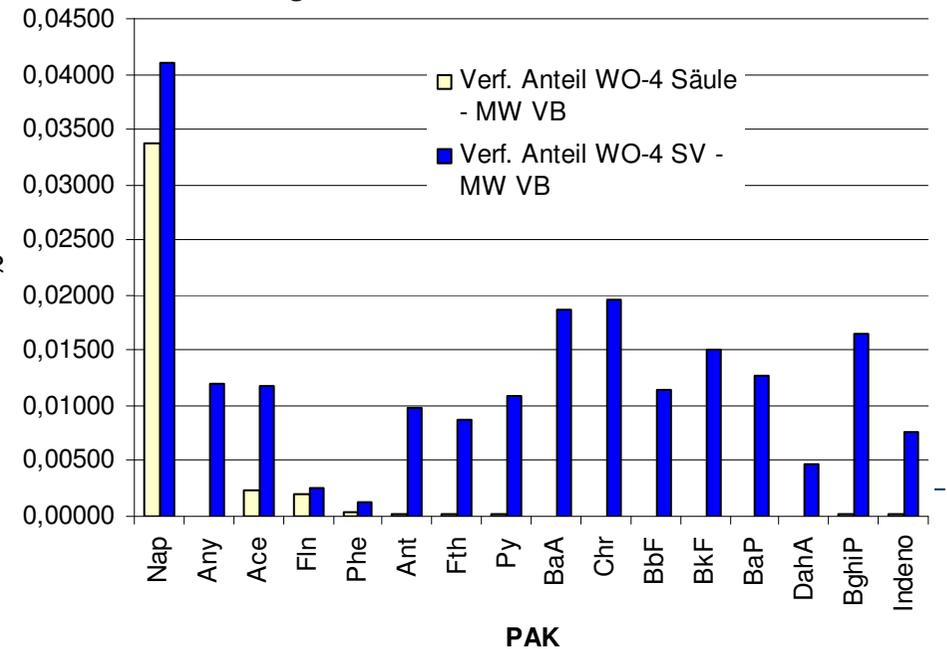
Freisetzung & Verfügbarkeit PAK/MKW

	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4
Verfügbare PAK Feststoffanteil [%]						
Schütteltest	0,013	0,027	0,063	0,011	0,016	0,011
Säulentest	0,015	0,01	0,006	0,00026	0,002	0,00022
Verfügbare MKW Feststoffanteil [%]						
Schütteltest					0,063	0,155
Säulentest					0,026	0,03

verfügbare Anteil HO-1 in % vom Feststoff



verfügbare Anteil WO-4 in % vom Feststoff



Freisetzung & Verfügbarkeit MKW

	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4
Verfügbarer MKW Feststoffanteil [%]						
Schütteltest	0,023	0,023	0,01	0,804*	0,089	0,269
Säulentest	0,008	0,005	0,007	0,012	0,049	0,056

* zu hohe Trübe, schlecht zentrifugierbar

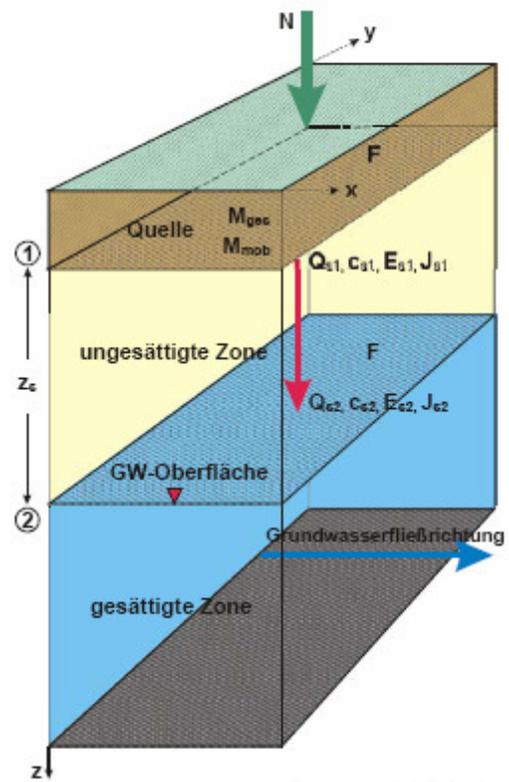
Der verfügbare Schadstoffanteil an PAK und MKW liegt in allen Proben unter 0,1%!

Teilweise gelöst, aber hauptsächlich an Kleinstpartikel gebunden!

Die Art der Elution und die Aufbereitung der Eluate (Höhe der Trübung) hat in hohem Maße Einfluss auf Konzentration im Eluat und damit den verfügbaren Anteil.

Sickerwasserprognose

- zur Beurteilung einer Prüfwertüberschreitung am Ort der Beurteilung (OdB)
(nach BBodSchV)



- N Niederschlag
- F Emissionsfläche bzw. Eintrittsfläche
- M_{ges} gesamte Schadstoffmasse
- M_{mob} mobilisierbare Schadstoffmasse
- z_s Länge der Transportstrecke
- $Q_{s1, s2}$ aus der Quelle austretender Sickerwasserstrom bzw. in das Grundwasser eintretender Sickerwasserstrom
- $E_{s1, s2}$ aus der Quelle austretende Schadstofffracht bzw. in das Grundwasser eintretende Schadstofffracht
- $c_{s1, s2}$ Schadstoffkonzentration im Sickerwasser beim Austritt aus der Quelle bzw. beim Eintritt in das Grundwasser
- $J_{s1, s2}$ Massenstromdichte (Quellstärke) beim Austritt aus der Quelle bzw. beim Eintritt in das Grundwasser
- ① Anfang der Transportstrecke
- ② Ende der Transportstrecke

Quelle: LABO Arbeitshilfe „Sickerwasserprognose DU“ Stand 12/2008

Sickerwasserprognose

- LABO Arbeitshilfe „Sickerwasserprognose bei Detailuntersuchungen“ (Stand 12/2008)
- SIWAP mit **Altex-1D** berechnet (Stand 04/2009)
(Analytische Lösung der 1D-Transportgleichung mit MS-EXCEL)
- Quelle: labo-deutschland.de
- Berechnung erfolgte für alle Liegenschaften anhand ausgewählter PAK- & MKW-Einzelspezies

Microsoft Excel: SIWAP-HD-1-5K_BaP_wersch...sicher Bio

1 Transportbetrachtung Fallkonstellation B
 2 exponentiell abnehmende Quellkonzentration
 3 große Fallzeit Einzelspezies
 4

Konstantenparameter	Symbol	Einheit	Wert	Einheit	Wert
1.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
2.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
3.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
4.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
5.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
6.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
7.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
8.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
9.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
10.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
11.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
12.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
13.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
14.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
15.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
16.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
17.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
18.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
19.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
20.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
21.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
22.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
23.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
24.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
25.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
26.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
27.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
28.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
29.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
30.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
31.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
32.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
33.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
34.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
35.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
36.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
37.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
38.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
39.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
40.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
41.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
42.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
43.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
44.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
45.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
46.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
47.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
48.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
49.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4
50.0	Profwert	mg/kg	0,4	mg/kg	0,4

41 Berechnung nach analytischer Lösung "van Genuchten"

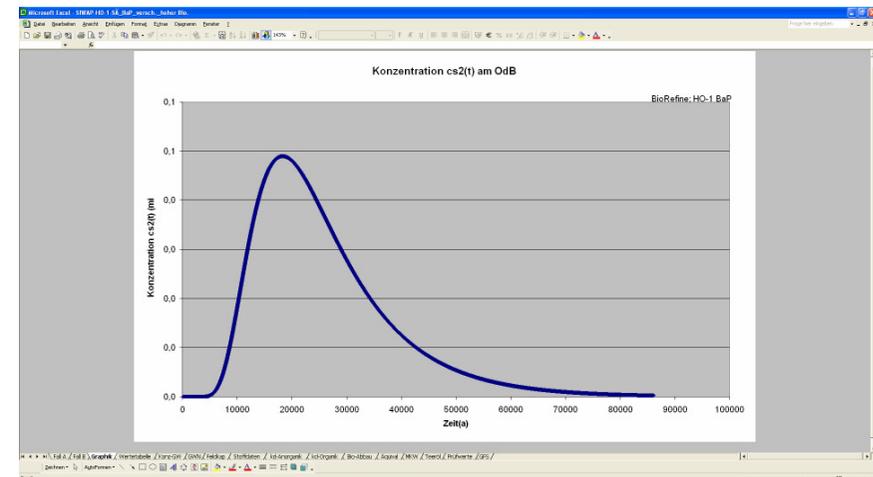
97 max. Konzentration C_{max} mg/l 0,0

98 Zeitpunkt der max. Konz. t_{max} a 18297,0

99 Zeitpunkt PW-Überschr. t_{pw} a 8577,0

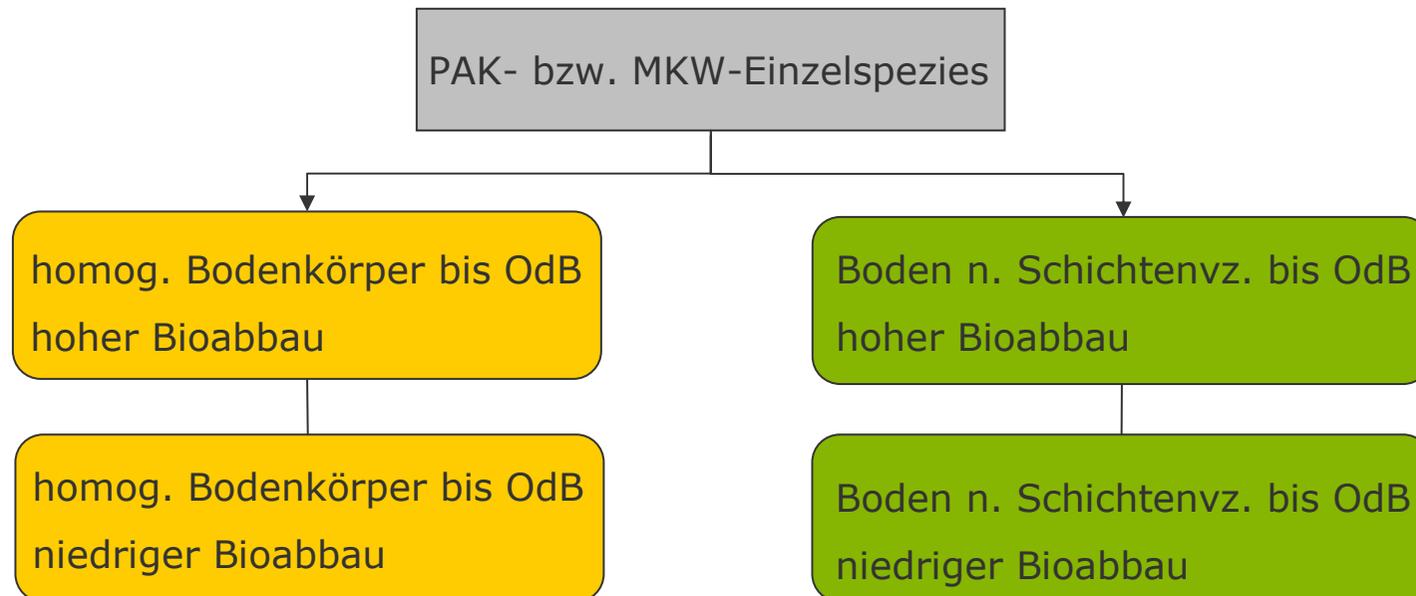
100 Zeitpunkt PW-Unterschr. t_{pw} a 42725,0

101 max. Fracht E_{2max} g/a 0,00



Sickerwasserprognose

- Es wurden nur Bodenbelastungen der oberen Bodenschichten (bis max. 1 m) und keine bereits bestehenden Grundwasserbelastungen betrachtet
- zur Berechnung wurden folgende Annahmen getroffen:
Verwendung der PAK- bzw. MKW-Einzelspezies mit den höchsten Eluatkonz.
- Berechnung verschiedener Szenarien:



Ergebnisse Sickerwasserprognose

	innerstädtische Industriebrache			ehemalig industriell genutzte Fläche		Ehemalige Reparatureinh.		Ehem. militär. genutzt
	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-4	KU-1	KU-2	FZ-1
	Pyren	Pyren	Pyren	Phe	Pyren	n-Decan	n-Decan	n-Decan
max. Konzentration [µg/l]	1,4	0,2	0,5	0,1	2,0	0,0	0,1	0,0
Zeitpunkt d. max. Konzentration [a]	3169	20495	9872	5617	9062	110	124	120
Zeitpunkt PW- Überschreitung [a]	605	8199	3833	2377	1769	keine Ü.	keine Ü.	keine Ü.
Zeitpunkt PW- Unterschreitung [a]	42485	48893	24697	42697	138653	keine Ü.	keine Ü.	keine Ü.

Aus den untersuchten Bodenproben ist keine Überschreitung der Prüfwerte am OdB in den nächsten 100 bis 200 J. zu erwarten

- wahrscheinlich sind die ermittelten Schadstoff-Gesamtmassen i.d. Quelle; Feststoffgehalte und Eluatkonzentrationen zu niedrig

Ergebnisse Aquatische Ökotox - PAK und MKW

	HO-1	HO-2	HO-3	WO-2	WO-3	WO-4
Eluatkonzentrationen PAK [$\mu\text{g/l}$] BG 0,01 $\mu\text{g/l}$ (Einzelverbindungen)						
Schütteltest	5,75	3,30	36,1	38,5	29,8	36,6
Säulentest	5,89	1,60	2,73	0,79	2,63	0,68
Eluatkonzentrationen MKW [$\mu\text{g/l}$] BG 100 $\mu\text{g/l}$				Schüttelt.	540	115
				Säulent.	107	152
Ökotoxikologische Tests G-Werte, rot: Gefahr eines Austrages von Schadstoffen gegeben						
G _L Schüttel	2	6	2	2	4	4
G _L Säule	2	2	2	2	2	3
G _A Schüttel	1	1	4	4	1	1
G _A Säule	1	1	4	1	1	1

GA: GAlgen; GL: GLeuchtbakterien;

G-Werte: kleinste Verdünnungsstufe mit < 20%iger Hemmung des Wachstums/Lumineszenz

Gefahr eines Schadstoffaustrages aus den untersuchten
Bodenproben in das Grundwasser ist gering!

Aquatische Ökotox - MKW

	KU-1	KU-2	FZ-1	FZ-2	FZ-3	FZ-4
Eluatkonzentrationen MKW [$\mu\text{g/l}$] BG 100 $\mu\text{g/l}$						
Schütteltest	255	824	<100	8620*	278	1100
Säulentest	<100	<100	<100	125	154	237
Ökotoxikologische Tests G-Werte, rot: Gefahr eines Austrages von Schadstoffen gegeben						
G _L Schüttel	2	6	3	6	4	6
G _L Säule	2	6	3	4	4	4
G _A Schüttel	1	1	3	1	1	1
G _A Säule	1	1	1	1	1	1

G_A: GAlgen; G_L: GLeuchtbakterien;

G-Werte: kleinste Verdünnungsstufe mit < 20%iger Hemmung des Wachstums/Lumineszenz

Gefahr eines Schadstoffaustrages aus den untersuchten
Bodenproben in das Grundwasser ist gering!

FAZIT

- Die Mobilisierung/Verfügbarkeit von PAK & MKW durch Säulen- und Schütteltest unterscheidet sich stark.
- Dabei ist ein hoher Einfluss von der Trübung auf die Konzentration in den Eluaten zu beobachten.
- Trotz hoher Schadstoffgehalte im Feststoff treten in einem Zeitraum von bis zu 200 Jahren aus den untersuchten Bodenproben **keine Prüfwertüberschreitungen im Pfad Boden-GW** auf.
- Die Effekte auf die ökotoxikologischen Testspezies sind gering, da offensichtlich **keine oder nur geringe bioverfügbare Anteile** vorliegen.
- Die Gefahr eines Schadstoffaustrages aus den untersuchten Bodenproben in das GW ist somit als **gering** einzuschätzen.

**Wir bedanken uns beim Bundesministerium für Bildung und
Forschung (BMBF) sowie beim Projektträger Jülich für die
Förderung des Forschungsverbundes BioRefine.**

***Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit!***