

Verhalten organischer Schadstoffe in Altlasten-Lysimetern

D. KLOTZ und K.-W. SCHRAMM

Abstract

Für mit PAK und MKW kontaminierten Altlastenmaterialien wurden in Lysimeteruntersuchungen die Quellterme bestimmt und eine Schadstoffbilanzierung auf dem 1,2 m mächtigen Sickerwasserpfad der Lysimeter abgeschätzt.

Überblick

Das GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Neuherberg war am BMBF-Forschungsschwerpunkt "Sickerwasserprognose" (OBERACKER et al., 2003) beteiligt (2002 - 2005): Im Mittelpunkt standen Experimente in Lysimetern. Im Folgenden wird über die Quellterme ausgewählter organischer Schadstoffe aus zwei Altlasten-Lysimetern berichtet und die Massenverluste dieser Stoffe durch Transformation und durch Volatilisierung auf dem 1,2 m mächtigen Sickerwasserpfad der Lysimeter abgeschätzt (Näheres s. KLOTZ, 2006).

Eingesetzte Lysimeter

In zwei **GSF-Gefäßlysimetern** (Querschnitt: 1,0 m², Durchmesser: 1,13 m, effektive Länge: 2,00 m; KLOTZ & Seiler, 1998) waren auf einer 1,20 m mächtigen silikatischen Mittelsandschicht aus dem Gebiet von Hilpoltstein/Bayern (südwestlich von Nürnberg) die Altlastenmaterialien kontaminierter Boden BO (Lys. 26) und Bauschutt BS (Lys. 28), beide Materialien mit organischen Schadstoffen (PAK's, MKW's und Phenol) kontaminiert und je 0,5 m mächtig, versuchstechnisch dicht aufgebracht und mit einer 0,3 m Schicht Quarzsand abgedeckt. In der Zeit vom 11.02.2002 bis 15.11.2004 wurden die Lysimeter den natürlichen Witterungsbedingungen ausgesetzt und im Auslauf wöchentlich beprobt.

Da die Durchströmung der Altlasten-Lysimeter inhomogen und die totalen Wassergehalte sehr gering (ca. 10 %) waren, konnten durch die in vier Ebenen eingebauten Saugkerzen nicht genügend Wasser für die Analytik entnommen werden. Deshalb wurden die Schadstoff-Quellstärken parallel in mit den Altlasten-Materialien BO und BS gefüllten **IfH-Kleinlysimetern** (Querschnitt: 0,1 m², Durchmesser: 0,36 m, effektive Länge 0,60 m) bestimmt.

Die Körnung der in die Lysimeter eingebauten Lockermaterialien lagen im Mittel- und Grobsand-Bereich. In der Versuchszeit (ca. 32 Monate) blieb das Korngerüst des Quarz- und Mittelsandes konstant (totale Porosität ca. 0,36 bzw. 0,25), die Altlasten-Materialien wurden (unterschiedlich stark) ausgelaugt (Porositätszunahme BO: 0,33 auf 0,36, BS: 0,33 auf 0,51).

Im Untersuchungszeitraum (2002 - 2004) wichen die klimatischen Bedingungen stark vom mehrjährigen Mittel ab (Extremjahr 2003, niederschlagsarmes Jahr 2004).

Betrachtete organische Schadstoffe

Die Sickerwässer der Lysimeter wurden u. a. auf die 16 EPA-PAK und 9 MKW (C₁₂ bis C₂₈) analysiert (Isotopenverdünnungsmethode mit GC/MS, SCHRAMM et al., 2005). Durch eine spezielle Probenahmeart und Probenlagerung bis zur Analytik sind volatile und Abbau-Verluste in den Sickerwasserproben minimiert.

Quellterme der organischen Schadstoffe

Grundlagen

Unter Quellterm wird allgemein das Verhältnis aus ausgelaugter Stoffmasse und

dem Lösungsvolumen verstanden, d. h. folgende Begriffe angegeben:

1. **ausgelaugte Stoffkonzentrationen** $c = m/V$ [g Schadstoff/l Sickerwasser],
2. **ausgelaugte Stoffmasse pro Altlasten-Materialmasse** m/M [g Stoff/kg Material],
3. **Quellstärke** $C = \sum m_i / \sum V_i$, wobei V_i die im Zeitintervall Δt_i ausgelaufene Sickerwassermenge und m_i die mit dem Sickerwasser (V_i) desorbierte Schadstoffmasse sind.

Die Quelltermergebnisse in Form 1. bis 3. sind zeitabhängig.

Quellterm-Ergebnisse

Die Quellterm-Ergebnisse der organischen Schadstoffe werden unter optimierten Bedingungen in den Kleinlysimetern bestimmt. Zusammengefasst folgt (KLOTZ, 2006):

1. Stoff-Auslaugungen erfolgen unter konstanten Versuchsbedingungen (z. B. in Laborsäulen) i. a. exponentiell. Real sind in Freilanduntersuchungen aber die Niederschlagsmenge und -intensität, die Temperatur im täglichen und jahreszeitlichen Gang, die Lagerungsparameter des Altlastenmaterials, das physikalisch-chemische und das mikrobiologische Milieu und die Strömungsform des Sickerwassers variabel, so dass es zu starken Abweichungen von einer exponentiellen Stoff-Auslaugung kommen kann (Beispiele s. *Abbildung 1*):

- exponentielle Auslaugung: PAK's aus BO,
- "konstante" Auslaugung (während der Untersuchungszeit): PAK's aus BS,
- diskontinuierliche Auslaugung: MKW's aus beiden Materialien.

Autoren: Dipl.-Phys. Dietmar KLOTZ, GSF-Institut für Grundwasserökologie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 NEUHERBERG, dietmar.klotz@t-online.de, Karl-Werner SCHRAMM, GSF-Institut für Ökologische Chemie, Ingolstädter Landstraße 1, D-85764 NEUHERBERG

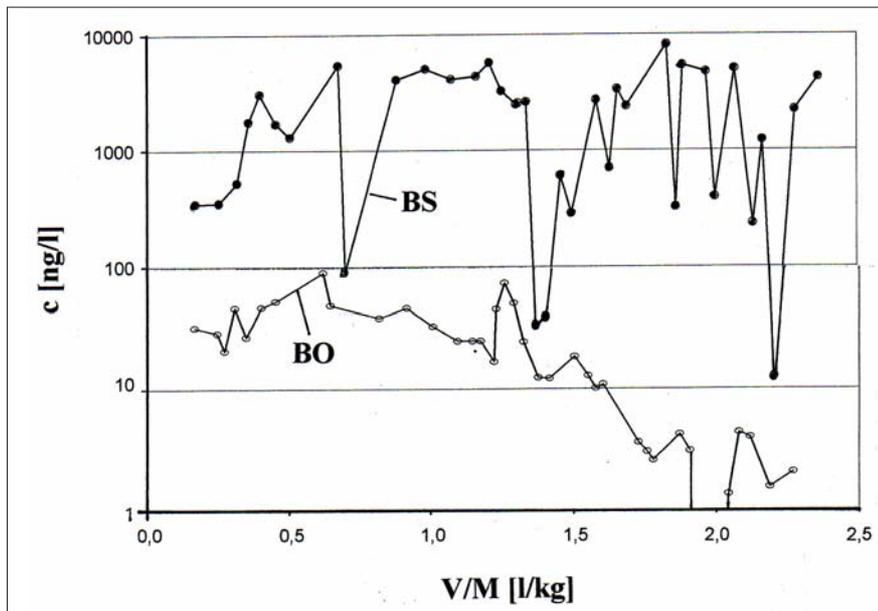


Abbildung 1: Beispiele für ausgelaugte PAK-Konzentrationen c (Acenaphthen) aus den Materialien BO (Messpunkte: o) und BS (●) in Abhängigkeit des Verhältnisses $\sum V_i/M$ für den Zeitraum 11.03.2002 bis 15.11.2004. V_i = die in der Zeit Δt_i ausgelaugene Sickerwassermenge, M = Anfangsmasse des Altlastenmaterials.

Tabelle 1: Abgeschätzte Massenverluste Δm einiger PAK und MKW durch Volatilisierung u./o. Transformation für die Lysimeter Nr. 26 und 28 während der Betriebszeit.

Stoff, Summenformel (Ringanzahl)	Lys. Nr. 26 (BO)		Lys. Nr. 28 (BS)	
	$m_{AM,A}$ [mg]	Δm [%]	$m_{AM,A}$ [mg]	Δm [%]
PAK				
Acenaphthen $C_{12}H_{10}$ (3)	21290	ca. 100	1398	73
Phenanthren $C_{14}H_{10}$ (3)	13192	95	21286	58
Fluoranthen $C_{16}H_{10}$ (4)	19716	90	23419	80
Chrysen $C_{18}H_{12}$ (4)	2223	75	2287	49
Benzo(a)pyren $C_{20}H_{12}$ (5)	351	59	37995	82
MKW				
Hexadecan $C_{16}H_{34}$	1097	89	3000	97
Eicosan $C_{20}H_{42}$	877	87	11664	99
Tetracosan $C_{24}H_{50}$	930	84	14644	98
Octacosan $C_{28}H_{58}$	1376	86	2383	90

2. Von den organischen Schadstoffen werden nur Bruchteile des Inventars der Altlasten-Materialien ausgelaugt:

- PAK (BO und BS mit vergleichbarem Inventar 11,9 bzw. 8,5 g)

BO: ca. $5 \cdot 10^{-4}$ %, BS: ca. $4 \cdot 10^{-2}$ %,

- MKW (BO und BS mit unterschiedlichem Inventar 0,94 bzw. 5,5 g)

BO: ca. $8 \cdot 10^{-3}$ %, BS: ca. $1 \cdot 10^{-3}$ %,

d. h. z. B. werden beim BS prozentual mehr PAK als beim BO ausgelaugt. Möglicherweise haben die höhere Mineralisation u./o. die größeren DOC-

Gehalte der BS-Sickerwässer als die der BO-Wässer darauf Einfluss.

3. Auch klimatische Extremsituationen haben Einfluss auf die Quelltermentwicklung. So macht sich der hydrologische Sommer des Extremjahres 2003 mit hohen Temperaturen (ca. + 3,8°C gegenüber dem mehrjährigen Mittel) und geringen Niederschlagsmengen (ca. - 100 mm) durch "Unstetigkeiten" in der Auslaugung bemerkbar (s. *Abbildung 1*, entsprechend $\sum V_i/M \approx 1,3$ bis 1,5 l/kg).

Schadstoff-Bilanzierung

Im Auslauf der Großlysimeter Lys. 26 und 28 sind nur für wenige organische Stoffe stetige Konzentrationsdurchgänge erkennbar, so dass eine Modellierung der **Migration** sehr schwierig ist. Aus der Massenbilanzierung der PAK und MKW sind aber **die Massenverluste Δm durch Volatilität und durch Transformation** abzuschätzen (KLOTZ, 2006):

$$m_{AM,A} - (m_{AM,E} + m_s + m_{sw}) = \Delta m. \quad (1)$$

1. $m_{AM,A}$: anfangs im Altlasten-Material befindliche Stoffmasse,
2. $m_{AM,E}$: nach Versuchsende im Altlasten-Material befindliche Stoffmasse,
3. m_s : nach Versuchsende in der Sand-Transportschicht fixierte Stoffmasse,
4. m_{sw} : während der Betriebszeit der Lysimeter aufsummierte, ausgetragene Stoffmassen mit dem Sickerwasser,

In *Tabelle 1* sind für ausgewählte PAK und MKW die Massenverluste Δm aufgelistet:

- Sie sind abhängig vom physikalisch-chemischen und mikrobiologischen Milieu der Sickerwässer (unterschiedlich für Lys. 26 und 28),
- besonders groß für 3-Ring PAK's, sie nehmen i. a. mit steigender Ringzahl ab: Lys. 26: $60 \% \leq \Delta m < 100 \%$, Lys. 28: $50 \% \leq \Delta m \leq 80 \%$,
- für MKW's im Bereich $> 80 \%$: Lys. 26: $80 \% < \Delta m < 90 \%$, Lys. 28: $\Delta m \geq 90 \%$.

Literatur

- KLOTZ, D., (Hrsg.) 2006: Untersuchungen in Laboranordnungen und Freilandlysimetern zur Sickerwasserprognose. - GSF-Bericht 01/06, 426 S.
- KLOTZ, D. und K.-P. SEILER, (Hrsg.), 1998: Die GSF-Lysimeteranlage Neuherberg. - GSF-Bericht 23/98, 56 S.
- SCHRAMM, K.-W., B. HENKELMANN, D. PESCHKE and D. MARTENS, 2005: Quality criteria of the isotope dilution method for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum-derived hydrocarbons and phenol in leachate of large-scale lysimeter experiments. - *Accred Qual Assur*, 10, 229 - 234.
- OBERACKER, F., S.H. EBERLE und R. RUDEK, 2003: BMBF-Förderschwerpunkt "Sickerwasserprognose": Konzepte und Stand der Aktivitäten. - In: *Sickerwasserprognose - Forschung und Praxis* (Hrsg.: Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft), 49 - 68.