



## Probenahme von LHKW in Grundwasser: Vergleich von aktiver und passiver Probenahme

Ute Dorgerloh ([ute.dorgerloh@bam.de](mailto:ute.dorgerloh@bam.de)), BAM; Hubert Theißen, IMAGO Technisch-wissenschaftliche Gesellschaft bR; Roland Becker, BAM; Irene Nehls, BAM; Berlin

### Abstract

Die Grundlage für die Bestimmung von LHKW (Leichtflüchtige Halogenierte Kohlenwasserstoffe) in Grundwasser ist die Gewinnung einer repräsentativen Probe aus dem Grundwasserleiter. Es werden aktive (Pumpprobenahme, Schöpfprobenahme) und passive (Diffusionsprobenahme in „polyethylene diffusion bags“ [PDB]) Probenahmetechniken beschrieben und relevante Analyseergebnisse an den gewonnenen Grundwasserproben gegenüber gestellt. Durch diesen Vergleich und den Zusammenhang mit Strömungsverhältnissen im Grundwasserleiter kann deutlich gemacht werden, dass die Einsatzmöglichkeiten der passiven Probenahme durch unzureichende Strömungsverhältnisse im Aquifer sowie biologische Aktivität im Pegelrohr begrenzt sind. Der aktiven Probenahme ist bei ungeklärten oder unzureichenden Strömungsverhältnissen im Grundwasserleiter der Vorzug zu geben.

### Einleitung

Für die Probenahme von Grundwasser zur Bestimmung von LHKW werden verschiedene Ansätze beschrieben:

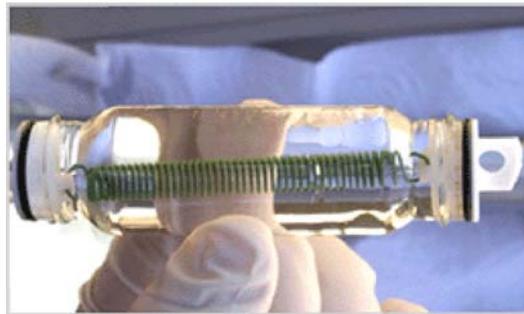
- I. aktive Beprobung, bei der das zu charakterisierende Grundwasser aus einer Messstelle aktiv gefördert wird, und
- II. passive Beprobung, bei der ein Sammelgerät in der Messstelle in den Grundwasserleiter eingebracht wird, welches in-situ das Grundwasser beprobt und für die Analytik wieder entnommen wird.

Es sollte untersucht werden, ob die Anwendung verschiedener Probenahmetechniken zu vergleichbaren Ergebnissen bei der Analytik von LHKW führt und im Zuge der Kostenreduzierung auf die weniger zeitintensive und somit preiswertere passive Probenahme zurück gegriffen werden kann.

### Experimentelles

An ausgewählten Messstellen wurden systematisch verschiedene Probenahmetechniken angewendet und die Ergebnisse der Laboranalytik auf LHKW miteinander verglichen. Für die aktive Probenahme (i) wurde die Pumpprobenahme („purge and sample“) [1] mit einer regelbaren Unterwassermotorpumpe (Kreiselpumpe) eingesetzt. Dabei wurde das Pegelvolumen mindestens zweimal ausgetauscht, so dass das durch die Filterstrecke nachströmende Grundwasser beprobt wurde. Die Abfüllung der Grundwasserproben erfolgte in Braunglasflaschen, die blasenfrei befüllt und mit einem Schliffstopfen verschlossen wurden.

Bei der Entnahme von Schöpfproben (downhole sampler) wird ein Sammelgefäß in die Messstelle eingebracht und die Probe entnommen. Die technische Umsetzung erfolgte mit einem Snap-Sampler (Abb.1, ProHydro Inc.) [2]. Wird das zu beprobende Pegelrohr vor der Beprobung klar gepumpt, so entspricht das entnommene Wasser einer Aquiferprobe. Entfällt das Vorpumpen der Messstelle („zero-purge“), so entsprechen die Analysendaten eher den Ergebnissen der passiven Probenahme. Es wird kein Wasser aus dem Aquifer, sondern das im Pegelrohr stehende Wasser beprobt. Durch die luftdichte Probenahme ist die Beibehaltung der Druckverhältnisse im Grundwasserleiter möglich, die flüchtigen Analyten gasen bei der Probenahme nicht aus.



**Abb. 1:** Snap Sampler Vial, Quelle: Hydraterra, Victoria, Australia

In der passiven Probenahme (ii) wurde ein Diffusionssammler eingesetzt. Die verwendeten Polyethylene Diffusion Bags (PDB) bestehen aus Polyethylen niedriger Dichte mit einer Wandstärke von 4 µm, die als semipermeable Membran für die leicht flüchtigen Stoffe dient (Abb. 2). Der Sammler wurde herstellerseitig mit destilliertem Wasser gefüllt und in die Messstelle eingebracht. Nach einer Verweilzeit von 7 Tagen wird der Sammler gezogen und der Beutelinhalt auf LHKW untersucht [3]. Es wurde sowohl entsprechend den Herstellerempfehlungen der Inhalt des PDB vor Ort in eine 100 ml Braunglasflasche umgefüllt als auch der PDB erst im Labor direkt beprobt.

Alle Proben (Probenflaschen, Snap Sampler Vials, PDB in Flaschen umgefüllt und der unversehrte PDB) wurden gekühlt ins Labor gebracht und dort noch am Tag der Probenahme der Analytik zugeführt.



**Abb. 1:** Polyethylene Diffusion Bag im PE-Netz (links) mit Senkgewicht (rechts)

Die Analytik der LHKW in den wässrigen Proben erfolgte mit Dampfraumanalytik entsprechend dem genormten gaschromatographischen Verfahren [4]. Über Split/splitless-Injektor (split 5:1) wurden 1 ml Dampfraum auf die Chromatographiesäule (VF 624, Varian, 60 m x 250 µm x 1,4 µm) injiziert, chromatographisch getrennt (HP 6890, Agilent) und am MSD (Agilent) im SIM-mode detektiert. Es wurde jeweils eine Vierfachbestimmung vorgenommen und die ermittelten Standardabweichungen in die Ergebnisangabe einbezogen.

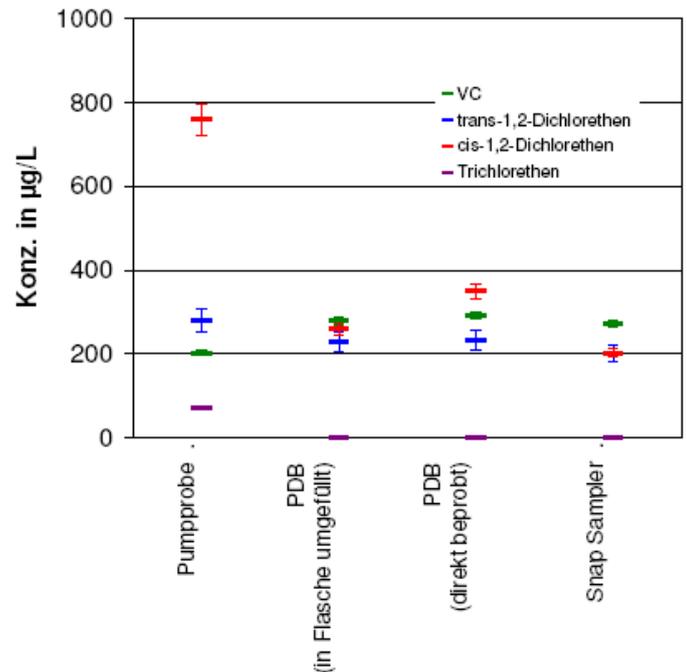
Für die systematischen Untersuchungen wurden Messstellen des Sanierungsgebiets des ehemaligen VEB Isokond, Berlin, ausgewählt. Durch den Hersteller von Industriekondensatoren gelangten mehr als 30 t LHKW (hauptsächlich Trichlorethen) in den Untergrund, davon ca. 20 t ins Grundwasser. Die Schadstofffahne hat sich auf eine Länge von 1,2 km ausgebildet. An verschiedenen Grundwasserpegeln, die sich in ihren Eigenschaften bezüglich Fließgeschwindigkeit des Grundwasserleiters (10 bis 100 m/Jahr), Ausbau der Messstelle (6 – 35 m Entnahmetiefe unter Grundwasseranschnitt), Schadstoffprofil und Kontaminationsgrad (Summe LHKW 400 – 6.000 µg/L) voneinander unterscheiden, wurden im Rahmen der Validierung die verschiedenen Probenahmetechniken angewendet und gegenübergestellt. Die passive und aktive Beprobung erfolgte in getrennten Serien im Abstand von 2 Wochen

## Ergebnisse

Die Analysenergebnisse zur Bestimmung von LHKW in Grundwasserproben, die mit aktiver und passiver Probenahme gewonnen wurden, werden gegenübergestellt. Die Probe VB 8 (Abbildung 3) entstammt aus einem sehr langsam fließenden Grundwasserleiter (10 m/Jahr) entnommen.

Im Fall der Pumpprobenahme ist der ursprünglich eingetragene Schadstoff Trichlorethen neben seinen Hauptabbauprodukten cis-1,2- und 1,2 trans-Dichlorethen noch in deutlich hoher Konzentration gemessen worden (Abb. 3). Aufgrund der schlechten Durchströmung der Probe VB 8 und der Probe GWM 22 OP (Tabelle 1) spiegelte die passive Probenahme im Diffusionssammler die Verhältnisse im Pegelrohr wieder, korrespondierte jedoch unzureichend mit den Verhältnissen im Grundwasserleiter. Dabei war es unerheblich, ob der Inhalt des PDB noch im Feld in eine Braunglasflasche umgefüllt oder im Labor direkt beprobt wurde. Vor der Probenahme mit dem Snap Sampler wurde der Brunnen nicht klar gepumpt, so dass die Analyseergebnisse denen der passiven Probenahme entsprechen. Trichlorethen ist nahezu vollständig abgebaut, die

Konzentration des cis-1,2-Dichlorethen ist halbiert, die Konzentration für Vinylchlorid jedoch angestiegen. Der Grund dafür ist die biologische Aktivität für den Abbau der LHKW, die im stehenden Wasser des Pegelrohrs deutlich höher ist als im Grundwasserleiter. An gut durchströmten Messstellen (GWM 13 und GWM 15) weisen die Ergebnisse der aktiven und der passiven Probenahme dagegen relativ gute Übereinstimmung auf (Tabelle 1).



**Abb. 3:** LHKW-Messergebnisse für Probe VB 8. VC: Vinylchlorid

## Fazit

Die Grenzen des Einsatzes der passiven Probenahme liegen in der unterschiedlichen biologischen Aktivität von Grundwasserleiter und Pegelrohr. Bei einer ausreichenden Grundwasserfließgeschwindigkeit können sich keine wesentlichen Konzentrationsunterschiede ausprägen und die Ergebnisse von aktiver und passiver Probenahme sind vergleichbar. Ist eine ausreichende Durchspülung z.B. auch durch Alterung der Filterstrecke nicht gegeben, so können die Proben differieren. So wurde bei den passiv gewonnenen Proben ein deutlich höher Grad der Dechlorierung gemessen als bei den Pumpproben

Im Fall nicht abgesicherter Strömungsverhältnisse im Aquifer und bei unbekanntem Zustand der Filterstrecke ist die Pumpprobenahme zu bevorzugen.

**Tabelle 1: Ausgewählte Ergebnisse der Probenahme an verschiedenen Tagen und Messstellen**

Probe/ Datum	Fließgeschwindigkeit [m/Jahr]	Probenahme	VC [µg/l]	trans-1,2-Dichlor- ethen [µg/l]	cis-1,2-Dichlor- ethen [µg/l]	Trichlor- ethen [µg/l]	Tetra-chlor- ethen [µg/l]
<b>GWM 22 OP</b> 3.6.2009	25	Pumpprobe	62,4 ± 3,10	1023 ± 25	2136 ± 97	1908 ± 108	< 0,1
		PDB	41,1 ± 1,23	277 ± 30	1067 ± 50	14 ± 2	< 0,1
		Pumpprobe	63 ± 1,2	968 ± 45	1936 ± 96	1710 ± 113	< 0,1
		PDB	35 ± 0,2	266 ± 27	927 ± 48	25 ± 1	< 0,1
<b>GWM 13 OP</b> 3.6.2009	70	Pumpprobe	5,5 ± 0,5	47,3 ± 2,7	38 ± 1,3	4,6 ± 0,3	< 0,1
		PDB	5,8 ± 0,5	47,1 ± 1,6	32 ± 0,8	2,1 ± 0,4	< 0,1
		Pumpprobe	4,7 ± 0,2	43 ± 8,4	34 ± 3,2	3,2 ± 1,3	< 0,1
		PDB	5,0 ± 0,2	44 ± 3,1	30 ± 3,1	2,2 ± 0,0	< 0,1
<b>GWM 15 UP</b> 4.6.2009	100	Pumpprobe	2,19 ± 0,1	18,2 ± 1,2	822 ± 72	388 ± 17	< 0,1
		PDB	2,68 ± 0,2	19,3 ± 2,3	965 ± 68	503 ± 35	< 0,1
		Pumpprobe	2,35 ± 0,2	17,5 ± 2,2	924 ± 48	340 ± 19	< 0,1
		PDB	2,58 ± 0,1	14,4 ± 1,1	947 ± 51	394 ± 8	< 0,1

## Danksagung

Die vorliegenden Arbeiten sind durch das Länderfinanzierungsprogramm „Wasser, Boden und Abfall“ (LFP Projekt B2.08) finanziert worden. Der vollständige Projektbericht wird online über die LAGA-Homepage <http://www.laenderfinanzierungsprogramm.de> verfügbar sein.

## Literatur

- [1] DIN 38402 A13 DEV, Probenahme aus Grundwasserleitern
- [2] Parsons et al, 2005, Results report for the Demonstration of Non-Purge Groundwater Sampling Devices at Former McClellan Air Force Base, California ([http://nopurgesampling.com/hydrasleeve/resources/mcclellan\\_report2.html](http://nopurgesampling.com/hydrasleeve/resources/mcclellan_report2.html))
- [3] Vrobley, D.A., 2001, User's Guide for Polyethylene-Based Diffusion Bag Samplers to Obtain Volatile Organic Compound Concentration in Wells. US Geological Survey Water-Resources Investigation Report 01-4060, Columbia, South Carolina
- [4] DIN EN ISO 10301 F4-2 DEV, 1998, Bestimmung leichtflüchtiger halogenierter Kohlenwasserstoffe

## Korrespondenzadresse:

Ute Dorgerloh  
 BAM Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung  
 FG I.2 „Organisch-chemische Analytik; Referenzmaterialien“  
 Richard-Willstätter-Str. 11  
 12489 Berlin  
 Telefon: (030) 81045937