

# **Emission organischer Schadstoffe ins Grundwasser - Möglichkeiten und Grenzen der Anwendung von Tensiden in der Altlastensanierung**

*J. Danzer<sup>1)</sup>, R. Klein<sup>2)</sup>, S. Kraft<sup>3)</sup>, Ch. Eberhardt<sup>2)</sup>*

<sup>1)</sup> *\_boden und grundwasser~, Hindelanger Str. 55, 87527 Sonthofen*

<sup>2)</sup> *\_boden und grundwasser~, Haslacherstraße 9, 88279 Amtzell*

<sup>3)</sup> *\_boden und grundwasser~, Balinger Str. 81, 70567 Stuttgart*

[info@boden-und-grundwasser.de](mailto:info@boden-und-grundwasser.de)

## **1. Einleitung**

Nicht-mit-Wasser-mischbaren Flüssigkeiten (engl.: non aqueous phase liquids: NAPLs) wie z.B. Mineralöle, Kühlschmiermittel, Treibstoffe oder chlorierte Lösemittel können je nach Dichte auf dem Grundwasser „schwimmen“ (LNAPL) oder in dieses eindringen (DNAPL). Im Grundwasserschwankungsbereich oder im Aquifer können sie in zusammenhängender Flüssigphase („Pool“) oder in Form fein verteilter Tröpfchen (Residualsättigung, „Blobs“) vorliegen.

Dort emittieren sie organische Schadstoffe ins Grundwasser, die sich in gelöster Form als sogenannte Schadstofffahnen im Abstrom ausbreiten und eine ernsthafte Gefahr für die Qualität des Grundwassers oder für einen Rezeptor (Trinkwasserfassung) darstellen können.

Der Einsatz von Tensiden (Tensidspülung, tensid-gestützte Aquifersanierung) stellt eine Sanierungstechnologie dar, bei der NAPL mobilisiert und aus dem Aquifer entfernt werden können.

## **2. Emission**

Beim Vorliegen von Pools besitzen die Schadstofffahnen überwiegend eine sehr geringe vertikale Ausweitung, die von der Diffusion, transversaler Dispersion und – bei aufschwimmenden NAPLs – von der Grundwasserschwankung abhängt. In Abhängigkeit von Volumen und Grenzfläche zwischen NAPL und Grundwasser liegen die Zeitskalen der Schadstoffemission zwischen einigen Jahren und mehreren Jahrhunderten. Aufgrund der sehr langsamen diffusions-limitierten Schadstoff-Freisetzung aus den NAPLs oder aus dem Aquifermaterial sind auch konventionelle Sanierungstechniken, wie z.B. „pump-and-treat“, zur Entfernung des Schadensherdes nur wenig erfolgreich. Die diffusions-limitierte Schadstoff-Freisetzung stellt allerdings auch den limitierenden Faktor für innovative Sanierungsmethoden dar, die darauf angewiesen sind, dass die Schadstoffe in gelöster Form vorliegen, damit sie im Grundwasser von Mikroorganismen abgebaut (natural attenuation, enhanced natural

attenuation) oder mit anderen Chemikalien reagieren sollen (Nano-Eisen, In-situ-Oxidation etc.).

Die Emission von Schadstoffen aus NAPLs bzw. die diffusionlimitierte Freisetzung aus kontaminiertem Aquifermaterial ist weitgehend verstanden. Die Prozesse der gelösten Schadstoffe in der Fahne (Aufweitung der Fahne, Abbauprozesse, Verdünnung etc.) werden maßgeblich von der transversalen Dispersion beeinflusst, die ihrerseits von der Korngröße des Aquifermaterials und der Heterogenität des Aquifers abhängt.

### **3. Tensid-gestützte Aquifer Sanierung**

Bei der tensid-gestützten Aquifersanierung kommen i.d.R. nicht-toxische, biologisch abbaubare Tenside zum Einsatz, um NAPLs wie z.B. Benzin, Diesel, Heizöl oder organische Lösemittel aus einem Aquifer zu entfernen. Ein Tensid ist ein oberflächenaktives Molekül, das sich an der Grenzfläche zwischen Wasser und NAPL anreichert. Häufig kommen anionische Tenside zum Einsatz, die sich durch geringe Sorptionsverluste an das Aquifermaterial und eine gute biologische Abbaubarkeit auszeichnen. Darüber hinaus können sie i.d.R. durch die Zugabe von Salz an das am jeweiligen Standort vorliegende NAPL bzw. dessen Mobilisierung angepasst werden.

Das Ziel der Tensidsanierung ist die schnelle und möglichst effektive Entfernung der freien und residualen NAPL-Phase aus dem Aquifer (Entfernung der Schadstoffquelle). Die effektivste Variante der Tensidsanierung die sog. Mobilisierung basiert auf der signifikanten Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen NAPL und Aquifermaterial. Wenn diese ausreichend reduziert werden kann, lassen sich hohe Prozentsätze von NAPL im Rahmen des Austauschs von wenigen Porenvolumen innerhalb eines hydraulischen Feldes aus dem Untergrund entfernen. In Abhängigkeit der hydraulischen Durchlässigkeit des Standortes lassen sich Tensidsanierungen in einem Zeitraum von wenigen Wochen bis wenigen Monaten realisieren.

Die Mobilisierung lässt sich insbesondere bei NAPLs, die eine geringere Dichte als Wasser aufweisen, d.h. die „auf dem Grundwasser schwimmen“, gut realisieren. Aber auch bei DNAPLs, die eine höhere Dichte als Wasser aufweisen, wie z.B. chlorierte Lösemittel, scheint das Risiko einer vertikalen Verlagerung beherrschbar zu sein.

Um eine möglichst hohe Effizienz zu erzielen, werden häufig 2“-Messstellen mittels Direct-Push-Technologie um die Schadstoffquelle installiert, zwischen welchen die Tensidspülung erfolgt.

Während früher Tensid-Systeme mit 2 Gew-% bis 3 Gew-% eingesetzt wurden, war es häufig aus ökonomischen Gründen notwendig, die Tenside von den Schadstoffen abzutrennen und wieder zu verwenden. Neuere Tensid-Systeme können bereits unter 1 Gew-% wirksam mobilisieren und die Kosten für die Tenside können entsprechend verringert werden.

Durch die Entfernung von z.T. 85 % bis 95 % des NAPL-Volumens aus dem Untergrund, können die Schadstoff-Konzentrationen im Grundwasser und insbesondere die Sanierungsdauer signifikant reduziert werden. Trotzdem kann es sein, dass die Schadstoff-Konzentrationen und die Schadstoff-Emission nach einer Tensidspülung über entsprechenden Prüfwerten liegt. Daher kann es sinnvoll sein, der Tensidspülung z.B. eine in-situ chemische Oxidation (ISCO) anzuschließen, um entsprechend niedrige Sanierungszielwerte zu erreichen (Treatment train).

Eine Übersicht ausgewählter Tensidprojekte einer der führenden Technologie-Anbieter in den USA (SURBEC Environmental LLC, Oklahoma) ist in Tabelle 1 dargestellt. Es wurden überwiegend LNAPL aus z.T. größeren Tiefen (bis 30 m LNAPL, bis 90 m DNAPL) und z.T. aus gering durchlässigen Aquiferen entfernt. Die Kosten pro Kubikmeter behandeltem Aquifer liegen im Mittel zwischen 50 € und 70 €.

In Deutschland bzw. im europäischen Ausland wurden in den letzten 10 Jahren ebenfalls zahlreiche Tensidprojekte von Laboruntersuchungen, über Pilotversuche bis zu Fullscale-Sanierungen durchgeführt. Eine Übersicht ausgewählter Tensidprojekte eines führenden Technologie-Anbieters aus Deutschland (i2s in-situ-systems GmbH, Greifswald) ist in Tabelle 2 dargestellt. Wie die durchgeführten Projekte in Mecklenburg-Vorpommern, Nordrhein-Westfalen, Sachsen, Sachsen-Anhalt, Bremen, Berlin etc. zeigen, ist die Technologie in Deutschland genehmigungsfähig. Die Anzahl der Tensidprojekte in Süddeutschland scheint aber noch sehr überschaubar zu sein.

#### **4. Zusammenfassung und Ausblick**

In den USA scheint der Einsatz von Tensiden zur Entfernung von NAPL aus dem Aquifer bereits mehr oder weniger zum Stand der Technik zu gehören. In Deutschland und Europa hat sich die Technologie noch nicht in diesem Maße durchgesetzt. Es ist aber zu erwarten, dass eine ähnliche Entwicklung stattfinden wird und die Tensidspülung im Rahmen von integrierten Sanierungsansätzen ihren Platz zur Schadensherdsanierung finden wird. Erfolgsversprechend scheint insbesondere die Kombination von Tensidspülung und in-situ chemischer Oxidation (ISCO) im Rahmen einer mehrstufigen Sanierung (Treatment train) zu sein.

**Tabelle 1:** Übersicht ausgewählter Tensidprojekte in den Vereinigten Staaten (Quelle: Referenzliste Surbec Environmental LLC, Oklahoma)

Jahr	Standort	Zielsubstanz (NAPL)	Zieltiefe [muGOK]	Geologie	Behandeltes Volumen [m³]	Kosten [€]	Einheitskosten pro Volumen [€]	Status, Bemerkung
2009	Military Site, Northeastern USA	Kerosin, LNAPL	15	Sand				Pilotversuch, 10 l entfernt
2006	Oklahoma City, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	24 - 26	Schluffiger Sand, Schluff, Ton	6.570	362.000	55	Sanierung: Entfernung von Phase
2006	Oklahoma City, Oklahoma, Erdtank	Diesel, LNAPL	17 - 22	Schluffiger Sand, Schluff	3.515	154.600	44	Sanierung: Entfernung von Phase
2006	Holdenville, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	7 - 13	Ton, schluffiger Ton	4.165	273.400	66	Sanierung: Entfernung von Phase & 5 ppm Benzol im Grundwasser
2006	Eufaula, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	2 - 9	Sandstein, Kluftaquifer	4.080	259.200	64	Sanierung: Entfernung von Phase
2006	Duncan, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	9 - 11	Ton, schluffiger Ton	660	93.300	141	Sanierung: Entfernung von Phase & 5 ppm Benzol in Boden und Grundwasser
2006	Little Rock, Arkansas, Erdtank	Benzin, LNAPL	9 - 11	Auffüllung	416	21.060	51	Sanierung: Entfernung von Phase & 25 ppm KW (TPH GRO) im Grundwasser
2005	Little Rock, Arkansas, Erdtank	Benzin, Diesel, LNAPL	13 - 16	Auffüllung	430	27.200	63	Sanierung: Entfernung von Phase & 25 ppm KW (TPH GRO), 5 ppm KW (TPH DRO) im Grundwasser
2005	Bristow, Oklahoma, , Erdtank	Benzin, LNAPL	8 - 15	Sandstein	n.a.	n.a.	n.a.	Sanierung: Entfernung von Phase
2005	Douglass, Oklahoma City, Erdtank	Benzin, LNAPL	24 - 27	Schluffiger Ton, schluffig, toniger Sand	17.840	1.017.625	57	Sanierung: Entfernung von Phase & 1400 ppm KW (TPH GRO) im Boden
2005	Bryant, Arkansas, Erdtank	Benzin, LNAPL	6 - 10	Feinsand, Auffüllung	525	27.474	52	Sanierung: Entfernung von Phase
2004	Love's Morgan, Oklahoma City, Erdtank	Diesel, LNAPL	8 - 10	Kies, Auffüllung	510	28.650	56	Sanierung: Entfernung von Phase
2004	Hot Springs, Arkansas, Erdtank	Benzin, Diesel, LNAPL	6 - 12	Kies, Auffüllung	250	26.320	105	Sanierung: Entfernung von Phase & 5 ppm KW (TPH DRO) im Grundwasser
2004	Purcell, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	11 - 15	Schluffiger Ton bis schluffig, toniger Sand	14.067	202.200	14	Sanierung: Entfernung von Phase
2004	Tulsa, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	4 - 9	Schluffiger Ton über Kalkstein	2.609	294.640	113	Sanierung: Entfernung von Phase & 5 ppm Benzol in Boden und Grundwasser
2004	Enid, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	30 - 36	Sandiger Schluff	1.650	143.500	87	Sanierung: Entfernung von Phase

Jahr	Standort	Zielsubstanz (NAPL)	Zieltiefe [muGOK]	Geologie	Behandeltes Volumen [m³]	Kosten [€]	Einheitskosten pro Volumen [€]	Status, Bemerkung
2003	Spencer, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	23 - 30	Feinkörniger Sandstein	7.156	237.300	33	Sanierung: Entfernung von Phase
2003	Cobb Creek, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	18 - 28	Schluffiger Sand bis sandiger Schluff	13.303	207200	16	Sanierung: Entfernung von Phase & 7 ppm Benzol in Boden und Grundwasser; in Kombination mit chemischer Oxidation
2003	Bixby, Oklahoma, Erdtank	Benzin, Diesel, LNAPL	6 - 14	Feinsand	8.165	165900	20	Sanierung: Entfernung von Phase & 50 mg/kg KW & 50 ppm KW (TPH) im Grundwasser; in Kombination mit chemischer Oxidation
2002	Love's Tank Pit, Oklahoma, Erdtank	Benzin, Diesel, LNAPL	3 - 15	Feinsand	1.228	15.960	13	Sanierung: Entfernung von Phase
2002	Golden, Oklahoma, Erdtank	Benzin, LNAPL	5 - 25	Schluff, sandig, tonig < 5 m Sand, Kies > 5 m	40.367	602.000	15	Sanierung: Entfernung von Phase & 9 ppm Benzol in Boden und Grundwasser; in Kombination mit chemischer Oxidation
2001	Tulsa, Trench, Oklahoma	Benzin, LNAPL	2 - 6	Kies, Ton-Schluff-Zwischenlagen	83	16.100	194	Sanierung: Entfernung von Phase
2001	Tinker AFB, Oklahoma	Heizöl, LNAPL	22 - 32	Feinsandstein, Sand-Schluff-Stein	848	87.500	103	Sanierung: Entfernung von Phase
1999	Alameda, California	LHKW, DNAPL	13 - 17	Feinsand, schluffig, kiesig	340	490.000	1.441	Sanierung: Entfernung von Phase
1999	Chemical Site, Michigan	LHKW, DNAPL	87 - 92	Fein- bis Grobsand, z.T. kiesig	427	16.450	39	Sanierung: Entfernung von Phase

**Tabelle 2:** Übersicht ausgewählter Tensidprojekte in Deutschland bzw. Europa (Quelle: Referenzliste [www.in-situ-systems.de](http://www.in-situ-systems.de))

Jahr	Standort	Zielsubstanz (NAPL)	Genehmigungsbehörde	Status, Bemerkung
2010	Lütow, Mecklenburg-Vorpommern	LNAPL	Umweltamt Landkreis Ostvorpommern,	Sanierung (Ausweitung)
2010	Berlin	Kabelöle	Stadt Berlin	Sanierung
2010	Halle, Stadt Halle	LNAPL	Stadt Halle (Saale), Fachbereich Umwelt	Sanierung
2010	Güstrow, Mecklenburg-Vorpommern	LHKW, DNAPL	Landratsamt Kreis Güstrow	Sanierung (Ausweitung)
2009	Halle, Stadt Halle	LNAPL	Stadt Halle (Saale), Fachbereich Umwelt	Sanierung
2009	Nordhorn, Bentheim	LNAPL	Landkreis Grafschaft Bentheim	Pilotversuch
2009	Güstrow, Mecklenburg-Vorpommern	LHKW, DNAPL	Landratsamt Kreis Güstrow	Sanierung
2008	Lütow, Mecklenburg-Vorpommern	LNAPL	Umweltamt Landkreis Ostvorpommern	Sanierung
2008	Rostock, Mecklenburg-Vorpommern	LNAPL	Hansestadt Rostock, Umweltamt	Sanierung
2007	Leuna, Merseburg, Sachsen-Anhalt	Benzin, LNAPL	Umweltamt Landkreis Merseburg-Querfurt	Sanierung,
2007	Rheine, Nordrhein-Westfalen	LNAPL	Umweltamt Landkreis Steinfurt	Sanierung (Ausweitung)
2006	Merseburg-Querfurt, Sachsen-Anhalt	LNAPL	Umweltamt Merseburg	Laborversuche
2006	Rheine, Nordrhein-Westfalen	LNAPL	Umweltamt Landkreis Steinfurt	Sanierung
2006	Bremen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Stadt Bremen	Pilotversuch
2005	Schwarze Pumpe, Sachsen	Teeröl, BTEX	Sächsisches Oberbergamt	Pilotversuch
2005	Chemnitz	LHKW, DNAPL	Umweltamt Stadt Chemnitz	Pilotprojekt
2003	Castrop-Rauxel, Nordrhein-Westfalen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Landkreis Recklinghausen	Sanierung
2003	Chemnitz, Sachsen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Stadt Chemnitz	Laborversuche
2003	Berlin	LHKW, DNAPL	Stadt Berlin	Voruntersuchungen
2002	Schwarze Pumpe, Sachsen	Teeröl, DNAPL	Sächsisches Oberbergamt	Laborversuche
2002	Chemnitz, Sachsen	Diesel, LNAPL	Umweltamt Stadt Chemnitz	Sanierung, SIE (Emulsion-Ultraschall)
2002	Leipzig, Sachsen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Stadt Leipzig	Pilotversuch
2001	Catrop-Rauxel, Nordrhein-Westfalen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Landkreis Recklinghausen	Pilotversuch
2000	Leipzig, Sachsen	LHKW, DNAPL	Umweltamt Stadt Leipzig	Pilotversuch
2000	Buna, Sachsen-Anhalt	LNAPL	Umweltamt Landkreis Merseburg-Querfurt	Labor- und Pilotversuche
1999	Stralsund, Mecklenburg-Vorpommern	LHKW, DNAPL, LNAPL	Umweltamt Hansestadt Stralsund	Sanierung
1998	Stralsund, Mecklenburg-Vorpommern	LHKW, DNAPL, LNAPL	Umweltamt Hansestadt Stralsund	Pilotversuch

## Literatur:

Danzer, J., Herbert M. (2000), Tenside zur In-situ-Grundwassersanierung, Schriftenreihe Altlastenforum Baden-Württemberg e.V., Heft 3, Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 20 S.

Danzer J., Schad H., Grathwohl P. (2003), Tenside zur aktiven Schadensherd- und passiven Grundwasser-Abstromsanierung, DECHEMA-Fachgespräch Umweltschutz, Frankfurt am Main.

Danzer, J., Grathwohl, P. (1998), Coupled transport of PAH and surfactant in natural aquifer material, Phys. Chem. Earth. 23:237-243.

Danzer, J., Grathwohl, P. (1998), Coupled transport of phenanthrene and nonionic surfactant in natural aquifer material, in Groundwater Quality: Remediation and Protection, M. Herbert, K. Kovar (Eds.), IAHS Publication No. 250, 19 – 25.

Danzer, J., Wu, B., Grathwohl, P., Sabatini, D.A. (1998), Surfactant enhanced attenuation/ mobilization of tar oil and lubricating oil, in Horizonte 2000, Kurzfassung der Vorträge und Poster, 6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft, 3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung, Haegel, F.-H., Lewandowski, H., Krahl-Urban, B. (Hrsg.), Jülich, S. 99.

Danzer J., Grathwohl P. (1997), In-situ Tensid Sorptionsperren zu Abstromsanierung: Gekoppelter Transport von PAK und Tensiden, in Kreysa, G., Wiesner, J. (Hrsg.), Möglichkeiten und Grenzen der Reinigung kontaminierter Grundwässer: Resümee und Beiträge des 12. DECHEMA-Fachgesprächs Umweltschutz, Frankfurt am Main, 639-646.

Grathwohl P. (1997). Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe: Methoden zur Berechnung der in-situ-Schadstoffkonzentrationen. Grundwasser; Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie 4, 157 - 166.

Eberhardt, Christina (2010): Zeitskalen für die Lösung von organischen Schadstoffen aus komplexen Schadensherden. Dissertation, Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, TAG Nr. 109; ISSN 0935-4948

Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2002): Time Scales of Organic Contaminant Dissolution from Complex Source Zones: Coal Tar Pool vs. Blobs. Journal of Contaminant Hydrology, 59 (1), 45-66.

Eberhardt, C., Grathwohl, P. (2000): Zeitskalen zur Lösung von Schadstoffen aus organischen Mischphasen. Statuskolloquium 2000, VEGAS, Universität Stuttgart. (Vortrag)

Grathwohl P. (1998). Diffusion in natural porous media. Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics. Kluwer Academic Publ., Boston Dordrecht London, 207 S..

[www.in-situ-systems.de](http://www.in-situ-systems.de)

[www.surbec.com](http://www.surbec.com)