

Kurze Originalmitteilungen

Passivsammler zur Wasseruntersuchung

Rainer Haas, Franz D. Oeste

gaiasafe gmbh, Stadtwaldstraße 45a, D-35037 Marburg; e-mail: office@gaiasafe.de; www.gaiasafe.deDOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2001.01.039>

Zusammenfassung. Durch räumlich integrale Bestimmung der Schadstofffrachten [1] und zeitlich integrales Monitoring mit Schadstoff-Dosimetern [1] lässt sich Topographie und Bewegung von Schadstofffahnen im Grundwasser bestimmen. Konventionelle Methoden der Entnahme und Untersuchung von Wasserproben sind ungeeignet zur Erfüllung dieser Anforderungen. Sorptionsaktive Passivsammler, die für entsprechende Untersuchungen in der Gasphase konzipiert sind, eignen sich nicht zur Aquiferuntersuchung.

Die Passivsammler zur Untersuchung im ungestörten Aquifer sind zentraler Bestandteil eines Systems von Probenahme- und Messsonden, das die Autoren für das Monitoring chemischer und hydraulischer Wasser-Parameter entwickelt haben.

Mit den Passivsammlern lassen sich die relativen Schadstofffrachten in beliebig enger tiefenorientierter Anordnung der Messpunkte und auch zeitlich integriert zur Gewinnung von vertikalen relativen Schadstofffracht-Profilen ermitteln. Organische und anorganische relative Schadstofffrachten können damit bestimmt werden.

Die gaiasafe-Passivsammler sind einfach handhabbar und lassen sich nach standardisierten chemischen Analysemethoden auswerten. Damit erfüllen sie eine Reihe wesentlicher Anforderungen an das zielführende Monitoring von Schadstofffahnen. Die Passivsammler sind auch geeignet für die In-situ-Untersuchung von ruhigen und bewegten Gewässern auch in großer Tiefe z.B. Abwässerkanäle, Kläranlagen, Flüsse und Meere und insbesondere zum Nachweis von Kontaminanten und Spurenstoffen in Wasserproben.

Schlagworte: Altlast; Altlastuntersuchung; Arsen; Festphasenextraktion; Filter; Filterpapier; Grundwasser, Untersuchung; Kurze Originalmitteilungen; Oberflächenwasser, Untersuchung; Passivsammler; SPE; Wasseruntersuchung

Abstract. Passive Collector for Water Analysis (Short Original Communication)

The topography and motion of contaminant plumes in groundwater may be determined by surveying the three-dimensional distribution of contaminant freights [1] as well as through a period-integral monitoring by contaminant dosimeters [1]. Conventional methods of taking water samples for chemical analysis cannot fulfill any of these requirements. Sorption active passive collectors suitable for corresponding surveys in gaseous phases are unsuitable for examination in aquifers.

Passive collectors for the examination of undisturbed aquifers represent the central part of a probing device system developed by the authors for monitoring chemical and hydraulic parameters within all kinds of aquifers.

These passive collectors permit both a determination of the relative contaminant freights at deliberate vertical spacing of vertically ordered measuring points, and period-integrating detection of vertical profiles of relative contaminant freights. The easy-to-handle passive collectors are suitable for the collection of organic and inorganic contaminants and may be evaluated by standardized chemical analysis methods.

In this way, passive collectors fulfill the essential prerequisites for purpose-oriented monitoring of contaminant plumes. Moreover, passive collectors for ground water monitoring are well suited for the in situ-examination of any other aquifer, both still and fluent, regardless of its depth or extent. Examples of application may be sewage ducts, sewage plants, rivers, lakes, oceans, water samples and especially the identification of contaminants and trace substances.

Keywords: Arsenic; filter paper; filter; ground water, investigation; passive sampler; solid phase extraction; SPE; surface water, investigation; waste disposal; water analysis

1 Hintergrund

Als Folge der heterogenen Grundwasserbewegung in eng benachbarten Sedimentschichten unterschiedlicher Permeabilität sind die von Altablagerungen und Altstandorten ausgehenden Schadstofffahnen im Grundwasser komplex gestaltet. Es wurde in vielen Fällen nachgewiesen, dass die Ausdehnung der Schadstofffahnen zum Stillstand kommt, weil die Schadstoffe natürlich abgebaut werden. Trotzdem dürfen die natürlichen Abbauprozesse ('Natural Attenuation') nur dann als Alternative zur herkömmlichen Altlastensanierung herangezogen werden, wenn Gestalt und Bewegung der Schadstofffahnen mit hinreichender Genauigkeit abgebildet und beurteilt werden können. Beurteilungskriterien sind die

räumlich integrale Bestimmung der Schadstofffrachten [1] und das zeitlich integrale Monitoring mit Schadstoff-Dosimetern [1] im ungestörten Grundwasseraquifer. Die konventionellen Methoden zur Entnahme und Untersuchung von Wasserproben zur Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen können keine dieser Anforderungen erfüllen.

Für derartige Untersuchungen eignen sich Passivsammler. Passivsammler reichern die oftmals nur in Spuren vorhandenen Schadstoffe durch Sorption oder chemische Reaktion an, die dadurch wesentlich einfacher bestimmt und quantifiziert werden können. Passivsammler waren bisher aber nur für Untersuchungsaufgaben im gasförmigen Medium verfügbar. Wesentliche Ursache hierfür waren die physikalischen

Eigenschaften der verfügbaren Sorbentien, die als Pulver, gekörnte oder geformte spröde Materialien vorlagen. Die grobkörnigen Sorbentien haben vor allem in der wässrigen Phase den Nachteil, dass die Sorptionsprozesse langsam und träge ablaufen, weil die zu sorbierenden Stoffe lange Diffusionswege bis zur reaktiven Oberfläche zurücklegen müssen.

Zur erfolgreichen Implementierung und Nutzung des natürlichen Abbaus ('Natural Attenuation') ist die Überwindung dieser Defizite notwendig.

2 Zusammensetzung und Eigenschaften der gaiasafe-Passivsammler zur Wasseruntersuchung

Die Passivsammler sind zentraler Bestandteil eines Systems von Probenahme- und Messsonden, das die Autoren für das Monitoring der relativen Schadstofffrachten, milieuchemischen, biologischen und hydraulischen Parametern im ungestörten Aquifer in Grundwassermesspegeln und offenen Gewässern entwickelt haben. Damit können die genannten Anforderungen mit hohem Genauigkeitsgrad erfüllt werden.

Die gaiasafe-Passivsammler wurden zum Patent angemeldet [2-4]. Aktuelle Informationen über die gaiasafe-Passivsammler sind im Internet auf der homepage der gaiasafe gmbh verfügbar [5].

Das Sorptionsmaterial der gaiasafe-Passivsammler besteht aus Fasern, die in der Form von Papier, Holzwolle oder textilem Gewebe vorliegen. Die Fasern bilden die Trägerstruktur für die sorptionsaktiven Wirkstoffe, z.B. kolloidale oder partikuläre Oxide, partikuläre Aktivkohlen, Zeolithe etc. Darüber hinaus ist dieses Fasermaterial dadurch ausgezeichnet, dass es zur Aufnahme unterschiedlicher Komponenten unterschiedliche Wirkstoffe enthalten kann. Die Wirkstoffe liegen auf den Fasern als Imprägnation (z.B. Metalloxide) oder Beschichtung (z.B. Aktivkohle, Zeolithe) vor. Durch die Bindung der Wirkstoffe in dünner Schicht auf den Fasern besitzen die Wirkstoffe eine geeignete äußere Oberfläche, wodurch ihre Diffusions- und Sorptionseigenschaften positiv beeinflusst werden. Durch das Herstellungsverfahren ist gewährleistet, dass sich die Wirkstoffe nicht gegenseitig überdecken, sondern jeder für sich auf separaten Trägerlokalitäten angeordnet ist. Das wirkstoffhaltige Fasermaterial liegt in den Passivsammlern als Papierwolle in 1,5 mm breiten Streifen vor.

Durch die spezifische Produktionsmethode ist auch die Nassfestigkeit der Passivsammler so gut, dass nach einer Kollektionszeit von 10 Wochen in Grundwasser-Messstellen der Faserverbund der 1,5 mm breiten Papierstreifen noch intakt ist.

Die gaiasafe-Passivsammler sind wie folgt aufgebaut: Die o.g. Papierwolle ist in ein netzförmiges Material (Tüll) eingehaust. Am oberen und unteren Ende ist der Passivsammler mittels starrer Drähte lagefixiert. Die Papierwolle ist ebenfalls in der Einhausung lagefixiert. Die bevorzugten Maße der Passivsammler zum Einsatz in Grundwassermessstellen sind 9 cm mal 22 cm. Das Gewicht des eingesetzten Faser-

materials beträgt 2,5 g. Dies ist ausreichend für fünf Extraktionen mit verschiedenen Lösungsmitteln.

Da die starren Drähte biegsam sind, ist der Passivsammler auch für 2"-Messstellen durch U-förmige Verbiegung der Drähte bzw. 3"-Messstellen durch S-förmige Verbiegung der Drähte geeignet. Für den Einsatz in offenen Gewässern (Fluss, See, Meer) und in Abwasserkanalsystemen ist ein zusätzlicher Schutzrahmen notwendig.

Die senkrechte Lagefixierung der Passivsammler erfolgt durch Anhängen eines Gewichts. Am oberen Ende wird der Passivsammler mit einem Halteseil versehen. Der Passivsammler wird in das zu untersuchende Wasser in die gewünschte Tiefe abgelassen und das Halteseil wird fixiert. Nach der Kollektionszeit wird der Passivsammler entnommen, getrocknet und im Labor auf die Zielsubstanzen chemisch-analytisch untersucht.

In Labor- und Feldversuchen wurde die Eignung verschiedener gaiasafe Filterstoffe zur passiven Sammlung von anorganischen und organischen Wasserinhaltsstoffen und der nachfolgenden chemischen Analyse untersucht.

Mit Testlösungen bekannten Gehaltes (Labor-Testlösungen und reale Wässer), die mit Passivsammlern behandelt wurden, wurde die Sorptionsgeschwindigkeit, die Beladungskapazitäten und die Wiederfindungsraten nach Extraktion der beladenen Passivsammler bestimmt. Diese Untersuchungen werden in Folgebeiträgen mitgeteilt.

Als besonders geeignet hat sich ein Multifunktionspapier (gs 987) erwiesen, welches anorganische und organische Substanzen mittels verschiedener Wirkstoffe sorbiert. Dieses Material besitzt gute Sorptionseigenschaften für Schwermetalle, Metalloide sowie polare und unpolare organische Substanzen.

Ergebnisse eines Feldversuches mit gaiasafe Passivsammlern in verschiedenen Messstellen im Abstrom einer Hausmülldeponie haben gezeigt, dass mit den Passivsammlern alle wesentlichen Kontaminanten erfasst werden, die auch bei der Untersuchung von Wasserproben aus diesen Messstellen gefunden wurden (u.a. BTXE-Aromaten, versch. aromatische Amine, aliphatische Kohlenwasserstoffe, Benzophenon, Methan).

Beispiele von Kontaminanten-Gruppen, die gleichzeitig oder separat auf den gaiasafe-Passivsammlern angereichert werden können, sind:

- Metalle (z.B. Aluminium, Blei, Chrom, Kupfer, Nickel, Quecksilber)
- Metalloide (z.B. Arsen, Antimon, Selen)
- Anionen (z.B. Sulfid, Phosphat)
- undissoziierte Stoffe (z.B. Schwefelwasserstoff)
- organische Stoffe (z.B. aromatische und aliphatische Kohlenwasserstoffe, Nitroaromaten, aromatische Amine).

Die Passivsammler sind in der Lage, bis zu 9 Gewichtsprozent Arsen (aus einer wässrigen Arsen(V)-Lösung mit 120 µg/l Arsen) sowie mehr als 5 Gewichtsprozent an Nitroaromaten (aus einer wässrigen Nitroaromaten-Lösung mit

16.300 µg/l Nitroaromaten) zu sorbieren. Durch seine große Beladungskapazität wird die Sättigung des Passivsammlers während der Kollektionszeit im Allgemeinen nicht erreicht.

3 Einsatzmöglichkeiten der Passivsammler

Der Einsatz der gaiasafe-Passivsammler besitzt gegenüber der herkömmlichen Entnahme von Wasserproben erhebliche Vorteile, die im Folgenden dargestellt werden.

1) Der Aufwand bei der Wasserprobenahme aus Messpegeln ist minimiert: der Passivsammler wird im Messpegel in der gewünschten Tiefe fixiert und nach der Kollektionszeit von bis zu 2 Monaten entnommen. Es sind keine Apparate (Pumpen, Schöpfer etc.) für die Probenahme mehr notwendig. Auch ist die Probenahme reproduzierbarer, da bei der Wasserprobenahme viele Freiheitsgrade bestehen, z.B. Art der Pumpe, Pumpleistung, Pumpdauer, Entnahmetiefe etc.

2) Der trockene Sammler wiegt ca. 6 g. Dadurch ist auch der Aufwand für Probentransport, Probenkonservierung, Probenkühlung und Probenlagerung gegenüber einer herkömmlichen Wasserprobenahme erheblich minimiert. Es besteht sogar die Möglichkeit, in entlegenen Gebieten Passivsammler einzusetzen und per Post über beliebige Strecken in das Labor zu transportieren.

3) Der Passivsammler kann in Messstellen oder auch in definierten Wasservolumina eingesetzt werden. Versuche haben gezeigt, dass i.a. nach 2 Tagen Kollektionszeit anorganische und organische Substanzen in ungerührter Lösung aus definierten Wasservolumina an den Sammlern sorbiert sind. Da die Extraktionsraten bekannt sind, kann bei der Anwendungsform in definierten Wasservolumina der Absolutgehalt der Zielsubstanzen bestimmt werden, dies entspricht einer Festphasenextraktion vor Ort.

4) Der Sammler enthält 2,5 g Fasermaterial. Auf dem Sammler können sowohl organische als auch anorganische Substanzen sorbiert werden. Für jede Extraktion wird 0,5 g Sammlermaterial eingesetzt. Da für verschiedene Substanzgruppen i.a. maximal 3 verschiedene Extraktionen notwendig sind, verbleibt 1 g Sammlermaterial als Rückstellprobe, die in einem Aktenordner archiviert werden kann.

5) Durch lange Kollektionszeiten besteht mit den Passivsammlern die Möglichkeit der Untersuchung von gering kontaminierten Wässern oder die Erfassung von kurzzeitigen Stoßbelastungen, da über die gesamte Einsatzzeit die Zielsubstanzen am Sammler sorbiert werden.

6) Die Passivsammler werden in eine definierte, wählbare Tiefe in der Messstelle verbracht und verbleiben dort in Ruhe. Dadurch ergibt sich die mit normaler Wasserprobenahme nicht zu erreichende Möglichkeit der tiefenorientierten oder profilorientierten Untersuchung in der ungestörten Messstelle.

7) Durch die o.g. Eigenschaften sind gaiasafe-Passivsammler auch in Problembereichen einsetzbar, z.B. in unzugänglichen Messstellen, in sehr tiefen Messstellen (z.B. die Messstellen

in der Nord- und Ostsee) oder in Bereichen, wo mit Stoßbelastungen zu rechnen ist. Diese Stoßbelastungen werden i.a. mit der herkömmlichen Wasserprobenahme nicht erfasst, da die Entnahme von Pump- und Schöpfproben immer eine Momentaufnahme darstellt. Somit können nunmehr auch Abwasseranlagen und Oberflächengewässer kontinuierlich mit einem reproduzierbaren System überwacht werden.

Bei Einsatz der Passivsammler in offenen Systemen (Grundwassermessstellen, offene Gewässer, Abwasseranlagen) werden während der gesamten Einsatzzeit aus dem umgebenen Wasser die Zielsubstanzen auf dem Sammler sorbiert. Nach der Extraktion und analytischen Untersuchung im Labor wird ein Analysewert der Dimension mg/g Passivsammler enthalten.

Die Größe dieses Analysewertes ist abhängig von:

- der (gewählten) Kollektionsdauer
- der insgesamt den Passivsammler umströmten Wassermenge
- der Konzentrationen der Zielsubstanz über die gesamte Kollektionszeit sowie
- der (im Labor bestimmten) Wiederfindungsrate der Zielsubstanz.

Aus prinzipiellen messtechnischen Gründen spiegelt somit der Analysewert die Frachtrate der Zielsubstanz am Ort der Messstelle in der gesamten Analysezeit wieder. Schwankungen sowohl der Grundwassermenge als auch der Konzentrationen, die unbekannt sind, werden mit diesem integrierten Analysewert erfasst. Deren Kenntnis ist somit nicht notwendig!

Somit ist es mit den Passivsammlern erstmals quantitativ möglich, räumlich dreidimensional aufgelöst einen Eindruck der realen Schadstoffausträge aus einer Altlast zu erhalten, wenn ein Netz von Messstellen im Bereich der Altlast mit den Passivsammlern bestückt wird. Durch periodisches Auswechseln der Passivsammler wird auch eine zeitliche Auflösung erreicht. Die räumliche und zeitliche Auflösung der ausgetragenen Schadstofffrachten wird durch direkten Vergleich der Analysewerte erhalten.

Literatur

- [1] Teutsch G, Rügner H, Kohler W (2000): Entwicklung von Bewertungskriterien zum natürlichen Schadstoffabbau in Grundwasserleitern als Grundlage für Sanierungsentscheidungen bei Altstandorten. Vortrag 2. Symp. Natural Attenuation, 7.-8.12. 2000, DECHEMA, Frankfurt/M.
- [2] Oeste FD, Haas R: Detektionsmittel und ihre Anwendung. Deutsche Patentanmeldung v. 2.10.1999, Az: 199 47 635.7
- [3] Haas R, Oeste FD: Detektoren und deren Anwendung. Internationale Patentanmeldung v. 21.6.2000, Az: PCT/EP00/05745
- [4] Haas R, Oeste FD: Passivsammler und ihre Anwendung. Gebrauchsmusteranmeldung v. 1.12.2000, Az: 299 23 739.7
- [5] gaiasafe gmbh: Aktuelle Informationen über gaiasafe-Passivsammler: <http://www.gaiasafe.de>

Eingegangen: 21. 12. 2000

Akzeptiert: 28. 12. 2000

OnlineFirst: 10. 01. 2001