



Analyseprogramm des Grundwassers im Zusammenhang mit ehemaligen Siedlungsabfalldeponien

—
Vollzugshilfe



ETAT DE FRIBOURG
STAAT FREIBURG

Service de l'environnement SEn
Amt für Umwelt AfU

—
Direction de l'aménagement, de l'environnement et des constructions **DAEC**
Raumplanungs-, Umwelt- und Baudirektion **RUBD**

1 Einleitung

Im Rahmen der Voruntersuchungen nach Artikel 7 der Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (AltIV) muss hinsichtlich des Gewässerschutzes die Überwachungs- und Sanierungsbedürftigkeit eines belasteten Standortes mithilfe der im Anhang 1 AltIV erfassten Konzentrationswerte beurteilt werden.

Anhang 1 AltIV ist nicht abschliessend. Für weitere wassergefährdende Substanzen, die an einem Standort vorhanden sind, legt die Behörde die erforderlichen Werte auf Einzelfallbasis mit dem Bundesamt für Umwelt (BAFU) gemäss der Vollzugshilfe «Herleitung von Konzentrationswerten und Feststoff-Grenzwerten» (BAFU, 2013) fest. Das BAFU aktualisiert regelmässig die Liste der Konzentrationswerte für Stoffe, die nicht in Anhang 1 AltIV enthalten sind.

Die Stoffe, die aus ehemaligen öffentlichen Deponien stammen können, sind nicht vollständig bekannt, genauso wenig der langfristige Einfluss dieser Standorte auf die Grundwasserqualität. Aus diesem Grund wurde das Screening-Programm für Mikroverunreinigungen (breites Programmspektrum), welches das Amt für Umwelt (AfU) zwischen 2008 und 2009 für Einzugsgebiete unter dem möglichen Einfluss eines belasteten Standorts angewendet hat, beibehalten. Dieses kantonale Untersuchungsprogramm, das spezifisch für ehemalige Deponien im Zusammenhang mit nutzbarem Grundwasser zur Anwendung gelangt, wird in Zusammenarbeit mit dem Laboratorium Bachema AG in Schlieren weitergeführt. Es wurde ein neues Untersuchungsprogramm eingerichtet, das Standardparameter, eine Auswahl an anorganischen Elementen und ein GC-MS-Identifikationsprogramm (nach Cyclohexan-Extraktion) umfasst.

Bislang hat das kantonale Untersuchungsprogramm sechs organische Stoffe und drei anorganische Elemente im Grundwasser im Zusammenhang mit ehemaligen kommunalen Deponien identifiziert. Insbesondere bei den organischen Stoffen handelt es sich um Zusatzstoffe bei Kunststoffen. Ihr häufiges Vorkommen im Grundwasser hängt wahrscheinlich mit der Zersetzung von Kunststoffabfällen zusammen, die vor der Einführung von Verwertungsmöglichkeiten in grossen Mengen in Deponien vergraben wurden.

2 Standardparameter

Das Programm hat 9 Standardparameter:

- > Physikalisch-chemische Parameter: Aussehen, Farbe, Geruch, nephelometrische Trübung (FNU¹)
- > Brom (Br) BG: 0.01 mg/l
- > Calcium (Ca²⁺) BG: 0.1 mg/l
- > **Fluorid (F⁻)** BG: 0.1 mg/l
- > Kalium (K⁺) BG: 0.1 mg/l
- > Magnesium (Mg²⁺) BG: 0.1 mg/l
- > Natrium (Na⁺) BG: 0.1 mg/l
- > **Ammonium (NH₃/NH₄⁺)** BG: 0.01 mg/l
- > **Nitrit (NO₂⁻)** BG: 0.005 mg/l

Die in Anhang 1 AltIV enthaltenen Parameter sind fett gedruckt. Stickstoffverbindungen (Ammonium und Nitrit) sind zwar nur auf Oberflächengewässer anwendbar, werden aber als Hinweisparameter beibehalten.

¹ Formazine Nephelometric Unit oder Trübungseinheit Formazin

3 Anorganische Elemente

Das Programm umfasst eine Auswahl anorganischer Elemente, die im Anhang A2 aufgeführt ist. Diese Liste umfasst die quantitative Bestimmung aller anorganischen Elemente in Anhang 1 AltIV. Es ist jedoch zu beachten, dass Chrom in der Gesamtkonzentration dosiert wird, während dem sich die AltIV wegen der Toxizität dieses Stoffs auf Chrom (VI) bezieht.

Die geostatistische Auswertung² von 217 Analysen von Grundwasserproben auf dem Kantonsgebiet erlaubte es, fünf anorganische Parameter als Indikatoren für die Verschmutzung zu definieren. Jod scheint besonders aussagekräftig zu sein für die Feststellung von Beeinträchtigungen des Grundwassers im Zusammenhang mit ehemaligen kommunalen Deponien. Dieses Element sollte jedoch nicht allein verwendet werden, da eine Auswirkung auf die Gewässerqualität nur dann als gegeben gilt, wenn die Schwellenwerte von mindestens zwei oder drei Elementen überschritten werden. Barium, Lithium, Arsen und Bor spielen in diesem Zusammenhang eine wichtige Rolle.

Die Daten des Kantons Freiburg haben es ermöglicht, Schwellenwerte festzulegen, ab denen der Einfluss eines belasteten Standorts sehr wahrscheinlich ist:

| Element | Einflussschwelle |
|----------------|-------------------------|
| Jod (I) | > 0.006 mg/l |
| Barium (Ba) | > 0.23 mg/l |
| Arsen (As) | > 0.001 mg/l |
| Bor (B) | > 0.13 mg/l |
| Lithium (Li) | > 0.009 mg/l |

4 Non Target Screening mit GC-MS

Die gewählte Methode setzt auf eine GC-MS-Analyse nach Cyclohexan-Extraktion.

Bei dieser Methode wird ein Probenextrakt mittels Gaschromatographie getrennt und einer Screeninganalytik mittels Massenspektrometer (MS) unterzogen. Die Massenspektren aller nachgewiesenen Signale werden durch Vergleiche mit Bibliotheksspektren ausgewertet.

Im Idealfall ist es damit möglich, alle vorhandenen Substanzen zu identifizieren. Der von Bachema erstellte Analysebericht enthält in allen Fällen eine detaillierte qualitative Auswertung des Chromatogramms.

Bei der Cyclohexan-Extraktion werden jedoch nur apolare Verbindungen aufkonzentriert. Daher sind Amine, Nitroverbindungen und Phenole mit dieser Methode nicht nachweisbar. PAK, PCB, Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tributylphosphat (TBP) bleiben es hingegen.

In Fällen, in denen erwiesenermassen organische Substanzen betroffen sind, wird gemäss der in Kapitel 6.3 der Vollzugshilfe «[Messmethoden im Abfall- und Altlastenbereich](#)» (BAFU, 2017) beschriebenen Methode ein Non-Target-Screening-Programm angewendet.

Diese Methode erlaubt eine weitergehende Qualifizierung halbflüchtiger organischer Substanzen durch eine oder einen Spezialisten. Die Konzentrationen der nachgewiesenen und identifizierten Substanzen werden auf der

² «Qualité chimique des eaux souterraines du canton de Fribourg – Application de la méthode de séparation des composants à une sélection de 11 éléments», Schlussbericht des Büros eode über die chemische Qualität des Grundwassers im Kanton Freiburg, April 2020

Grundlage von chromatographischen Peakflächen geschätzt, die mit verschiedenen Extraktionsstandards erstellt wurden.

Das AfU übernimmt die Kosten für die vom Labor durchzuführende Verifizierung sowie für die erforderlichen Studien zur Ermittlung von Konzentrationswerten für die als signifikant eingestuften Schadstoffe.

5 Modalitäten

Für die Standorte, die einen hohen Anteil an Siedlungsabfällen aufweisen und die Grundwasserqualität bedrohen, übernimmt das AfU die Analysen gemäss Aufschlüsselungstabelle im Anhang A1. Dieses Vorgehen findet vorrangig während der Voruntersuchung nach Artikel 7 AltIV statt und erfolgt im Rahmen der kantonalen Untersuchung zu den Auswirkungen der ehemaligen kommunalen Deponien auf die Grundwasservorkommen.

Auf die erste Probenahmekampagne wird das komplette «SEnFri_1»-Programm, einschliesslich des Screenings auf apolare organische Mikroverunreinigungen angewandt. Ziel ist es, zusätzliche organische Substanzen im Grundwasser im Zusammenhang mit Siedlungsabfällen zu identifizieren.

Das «SEnFri_2»-Programm kommt bei der zweiten Kampagne zum Zug. Die GC-MS-Analyse ist auf Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tributylphosphat (TBP) ausgerichtet, für die Konzentrationswerte hergeleitet wurden. Diese beiden Substanzen wurden ausgewählt, weil sie es erlauben, das Vorhandensein eines signifikanten Anteils an Siedlungsabfällen in der Voruntersuchung nach AltIV zu bestätigen.

| Stoffe | CAS-Nr. | Konzentrationswert gemäss Anhang 1 [mg/l] | Bestimmungsgrenze [mg/l] |
|--------|----------|---|-----------------------------|
| TBP | 126-73-8 | 0.35 | 0.00002 |
| TCEP | 115-96-8 | 0.018 | 0.00005 |

Die 2 Programme sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst:

| Analysen | Parameter | SEnFri_1 | SEnFri_2 |
|---------------------------------------|---|----------|----------|
| Standard-Wasserparameter | Br, Ca, F, K, Mg, Na, NH ₄ , NO ₂ , Sinnenprüfung (Aussehen, Farbe, Geruch) und Trübung SINTRU) | Ja | Ja |
| In Wasser gelöste Metalle | Ag, Al, As, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Li, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sn, Sr, V, Zn, U | Ja | Ja |
| Seltene Erden, Edelmetalle und andere | Rb | Ja | Ja |
| Gelöstes Jod | I | Ja | Ja |
| GC-MS mit Identifikation | Apolare organische Mikroverunreinigungen | Ja | |
| | TBP und TCEP (Schwelle 20 und 100 ng/l) | | Ja |

Für die Analysen zu Lasten des Inhabers müssen die Prüflaboratorien (STS) auf der Website der [Schweizerischen Akkreditierungsstelle](#) eingetragen sein oder über eine gleichwertige Akkreditierung verfügen. Der Geltungsbereich der Akkreditierung des Labors muss die vom BAFU bestimmten Analysemethoden im Bereich Abfall und belastete Standorte umfassen (2017).

Die spezialisierten Büros können die Aufnahme von weiteren analytischen Parametern vorschlagen.

6 Ziel

Neben der Suche nach Schadstoffen, die aus Siedlungsabfällen stammen können, ist es das Ziel, sich bei der Bestimmung der Handlungsprioritäten auf eine breitere Einschätzung der Gewässerqualität stützen zu können. Das heisst konkret:

- > den Kausalzusammenhang zwischen der Deponie und den im Grundwasser stromabwärts vorhandenen Stoffen (NH₄⁺, NO₂⁻, Bor, Barium usw.) bestätigen oder überprüfen;
- > die Prioritäten in der Durchführung der Detailuntersuchungen bestimmen;
- > die Überwachungsmodalitäten (adäquates Analyseprogramm) festlegen;
- > das hydrogeologische Arbeitsmodell vertiefen.

7 Kriterien

Damit der Standort in den Rahmen des kantonalen Untersuchungsprogramms fällt und für die Finanzierung eines Teils der Analysen in Frage kommt, muss er folgenden Kriterien entsprechen:

- > bedeutender Anteil von Siedlungsabfällen;
- > Vorhandensein eines Piezometer-Messnetzes, das nach Möglichkeit eine Probenahmestelle stromaufwärts ausserhalb der Einflusszone und mindestens eine Probenahmestelle im Abstrombereich unmittelbar beim Standort beinhaltet; das spezialisierte Büro muss ausserdem auf der Grundlage seiner Erhebungen (Piezometrie, Fliessrichtung, schematischer Schnitt, usw.) ein hydrogeologisches Arbeitsmodell erstellen;
- > mittlere bis hohe Durchlässigkeit; das Wasser muss zur Bohrung mit einer Rate von mehr als 0.1 l/min zufließen (stabiler Grundwasserspiegel bei Pumpbetrieb mit niedriger Rate).

Das spezialisierte Büro unterbreitet dem AfU ein Vorprüfungsgesuch. Das AfU liefert das Verpackungsmaterial der Proben für die Analysen zu seinen Lasten.

8 Probenahmeprotokoll

Die Probenahmen werden gemäss der Methode realisiert, die im Kapitel 2.6.1 der Praxishilfe «[Grundwasserprobenahme](#)» des BAFU festgelegt sind. Das spezialisierte Büro führt eine Probenahme mittels kontinuierlichem Pumpbetrieb und mit einer geringen Förderrate durch. Die Probe ist repräsentativ, wenn die Schwankungen der elektrischen Leitfähigkeit, des Gehalts an gelöstem Sauerstoff und der Temperatur des geförderten Wassers weniger als 2 % betragen.

Um das Verunreinigungsrisiko durch organische Stoffe, die vom Probenahmematerial stammen (Unterwasser-Pumpen), abzuschätzen, wird das spezialisierte Büro damit beauftragt, eine Blindprobe zu entnehmen (Pumpen von Leitungswasser; das Volumen soll mit den natürlichen Feldbedingungen vergleichbar sein). Die Kosten für die Identifikation per GC-MS der Blindprobe wird bei den Screenings vom AfU übernommen. Die Reihenfolge der Probenahme von stromaufwärts in Richtung stromabwärts wird eingehalten. Wenn mehrere Probenahmen stromabwärts des Standortes erforderlich sind, beginnt das Büro dort, wo die geringste Belastung vermutet wird und

arbeitet sich zur Stelle vor, die durch die Deponie am meisten beeinträchtigt sein könnte. Das Material zum Pumpen darf nach Gebrauch auf dem Feld ausschliesslich mit Leitungswasser gereinigt werden.

Für die Probenahme mit einer Trägheitspumpe (z. B. Waterra-Pumpe, bestehend aus einem Delrin- oder Edelstahlventil, das auf ein halbsteifes Rohr aus PEHD geschraubt ist) ist keine Blindprobe erforderlich, vorausgesetzt, dass jedes Piezometer oder jeder belastete Standort über eine eigene Probenahmeausrüstung verfügt, was das Risiko einer Kreuzkontamination ausschliesst.

Die Probenahmeformulare werden in den technischen Untersuchungsbericht integriert, ebenso die Beschreibung des verwendeten Materials (Pumpensystem und Probenahme).

Es ist unabdingbar, die Qualität des Wassers während des Pumpens anhand der folgenden qualitativen Beschreibungen zu charakterisieren:

1. klares Wasser (im Prinzip <5 FNU)
2. leicht trübes Wasser (im Prinzip 5–80 FNU)
3. trübes Wasser (im Prinzip 80-800 FNU)
4. sehr trübes Wasser (>800 FNU)



5, 50 und 500 NTU (Nephelometric Turbidity Unit o. Nephelometrischer Trübungswert), entsprechen 5, 80 bzw. 800 FNU

In der Praxis kann die Grundwasserentnahme aus einem Piezometer durch kontinuierliches Pumpen eine gewisse Trübung aufweisen (>5 FNU). Trübe Proben (>5 FNU oder UTN) enthalten Schwebstoffe, die nicht als transportierbare Schwebstoffe gelten. Eine Filtration von 0,45 µm ist nicht geeignet, da sie erfahrungsgemäss je nach verwendetem Filtertyp zu Verunreinigungen führen kann. Andererseits ist nachgewiesen, dass die Filtration die Adsorption eines nicht vernachlässigbaren Anteils anorganischer Verbindungen bewirken kann, die in Lösung vorliegen und mobilisiert werden können.

Aus diesem Grund ist es erforderlich, dass alle Analysen an Rohwasserproben nach dem Absetzen über Nacht durchgeführt werden. Kolloide, die in der Flüssigkeit suspendiert bleiben, können als mobil (transportierbar) angesehen werden und werden daher in die Analyse einbezogen.

Die Probenahmeformulare mit den Feldmessungen (Luft- und Wassertemperatur °C, elektrische Leitfähigkeit µScm⁻¹, pH, Eh (E₀, mV), gelöster Sauerstoff (mgO₂/l sowie Sättigung %) werden mit den Versandkisten an das Laboratorium weitergeleitet.

Das Laboratorium führt nach Absetzen eine Kontrolle der Trübung an der Probe durch. Darüber hinaus nimmt es eine eigene Sinnenprüfung (Aussehen, Farbe, Geruch) der Rohprobe vor.

9 Empfang der Ergebnisse

Das Büro und das AfU erhalten:

- > einen Untersuchungsbericht im PDF-Format über die anorganische Verbindungen;
- > eine Excel-Tabelle mit den Roh-Ergebnissen zu den anorganischen Verbindungen;
- > ein Chromatogramm je Probe im PDF-Format;
- > einen Bericht in Form eines Anhangs «GC-MS-Identifikation», der für jede identifizierte Substanz die Peak-Nummer auf dem Chromatogramm, ihre CAS-Nummer, eine prozentuale Bewertung der Qualität der Übereinstimmung mit einem Referenzspektrum «Substance Fit (%)», einen Kommentar und eine Schätzung der Konzentration [$\mu\text{g/L}$] enthält.

Das breite Programmspektrum des AfU deckt folgende Stoffe nach AltIV ab:

- > sämtliche anorganische Verbindungen in quantitativer Hinsicht ausser Cr(VI) und CN-;
- > die organischen Verbindungen, die halbquantitativ nachweisbar sind:
 - > PCB (6 Einzelisomere 28, 52, 101, 138, 153 und 180)
 - > PAK ($\Sigma 16$ EPA-PAK)
 - > Tris(2-chlorethyl)phosphat (TCEP) und Tributylphosphat (TBP)

Auskunft

Amt für Umwelt AfU
Sektion Abfall und Altlasten
Romano Dalla Piazza

Impasse de la Colline 4, 1762 Givisiez

T +26 305 37 60, F +26 305 10 02
sen@fr.ch, www.fr.ch/afu

A1 Aufschlüsselung der Analysen

| Parameter | Methoden ³ | Labor | Laboratorium |
|--|---------------------------|--|--------------|
| Chrom (VI) | W-4 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS ⁴ eingetragen | Gemeinde |
| Ammonium | W-1 | Bachema | AfU |
| Cyanid frei | W-5 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Fluorid | W-7 | Bachema | AfU |
| Nitrit | W-10 | Bachema | AfU |
| Anorganische Verbindungen | | Bachema | AfU |
| Aliphatische Kohlenwasserstoffe C5-C10, MTBE, BTEX | W-3 oder W-8 (Purge&Trap) | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Amine | W-2 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Halogenierte Kohlenwasserstoffe | W-8 (Purge&Trap) | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Polychlorierte Biphenyle (PCB) | W-12 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Phenole und Nitroverbindungen | W-11 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) | W-13 | Zur Auswahl, wenn auf der Website der SAS eingetragen | Gemeinde |
| Non Target Screening mit GC-MS | | Bachema | AfU |

³ [Analysemethoden im Abfall- und Altlastenbereich, BAFU](#)

⁴ [Schweizerische Akkreditierungsstelle SAS](#)

A2 Liste der Elemente und Schwermetalle

| Parameter | Zustand | Einheit | Bestimmungsgrenze |
|------------------|----------|---------|-------------------|
| Aluminium (Al) | (gelöst) | mg/l | <0.01 |
| Antimon (Sb) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Silber (Ag) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Arsen (As) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Barium (Ba) | (gelöst) | mg/l | <0.005 |
| Blei (Pb) | (gelöst) | mg/l | <0.0005 |
| Bor (B) | (gelöst) | mg/l | <0.01 |
| Cadmium (Cd) | (gelöst) | mg/l | <0.00005 |
| Chrom (Cr) | (gelöst) | mg/l | <0.0005 |
| Eisen (Fe) | (gelöst) | mg/l | <0.005 |
| Kobalt (Co) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Kupfer (Cu) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Lithium (Li) | (gelöst) | mg/l | <0.005 |
| Mangan (Mn) | (gelöst) | mg/l | <0.005 |
| Nickel (Ni) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Quecksilber (Hg) | (gelöst) | mg/l | <0.00001 |
| Rubidium (Rb) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Selen (Se) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Strontium (Sr) | (gelöst) | mg/l | <0.005 |
| Uran (U) | (gelöst) | mg/l | <0.0001 |
| Vanadium (V) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Zink (Zn) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Zinn (Sn) | (gelöst) | mg/l | <0.001 |
| Jod (I) | (gelöst) | mg/l | <0.01 |