

Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz

**Vergleich und Bewertung von
Untersuchungsmethoden
zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren
Anteile von Gehalten ausgewählter organischer
Schadstoffe (PAK) in der ungesättigten Bodenzone
- Methodenvergleich -**

von

Dr. Frank Pfeifer

Deutsche Montan Technologie GmbH

Im Auftrag des Landesumweltamtes Nordrhein-Westfalen

Essen, 2001

Das Untersuchungsvorhaben wurde von einer Arbeitsgruppe begleitet, der folgende Mitglieder angehörten:

Dr. Axel Barrenstein	LUA, Dez. 333
Dr. Thomas Bistry	LUA, Dez. 212
Dr. Peter Glanz (zeitweise)	LUA, Dez. 333
Dr. Josef Haider (zeitweise)	LUA, Dez. 232
Dr. Andrea Hädicke	LUA, Dez. 234
Dr. Anneget Hembrock-Heger (zeitweise)	LUA, Dez. 232
Dipl.-Ing. Michael Odensaß (Obmann)	LUA, Dez. 234
Dipl.-Ing. Stefan Schroers	LUA, Dez. 234
Dr. Frank Pfeifer	DMT

Impressum

Herausgeber: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen (LUA NRW)
Wallneyer Straße 6 • 45133 Essen • Telefon (02 01) 79 95 - 0 •
Telefax (02 01) 79 95 – 14 48
E-Mail: poststelle@lua.nrw.de

Erscheinungsort/-datum: Essen, 2001

Projektleitung und
Gesamtredaktion: Dipl.-Ing. Michael Odensaß
Dipl.-Ing. Stefan Schroers
Landesumweltamt NRW

Schriftenvertrieb: Gemeinnützige Werkstätten Neuss, Am Krausenbaum 11,
41464 Neuss, Telefax (0 21 31) 74502110

Umschlaggestaltung: Werbeagentur Scharke, Düsseldorf

Druck: Druckerei JVA Geldern, Geldern

ISSN: 1432-3575

Informationsdienste
des LUA NRW: Umweltdaten aus NRW, Fachinformationen:
• Internet unter <http://www.lua.nrw.de>
• WDR-Videotext, 3. Fernsehprogramm, Tafeln 177-179

Gedruckt auf 100 % Altpapier ohne Chlorbleiche

Vorwort

Die Beurteilung des Austrags von Schadstoffen mit dem Sickerwasser aus dem Boden in das Grundwasser ist bei Altlast-Verdachtsflächen und anderen Flächen mit Verdacht auf schädliche Bodenveränderungen häufig von Bedeutung bei der Gefahrenermittlung und Entscheidung über die Notwendigkeit von Sanierungsmaßnahmen.

Zur Untersuchung dieses Wirkungspfades sind praxiserprobte Verfahren zur Beurteilung des mobilisierbaren Anteils an hydrophoben organischen Schadstoffen in Böden einzusetzen. Bislang liegen nur wenige Untersuchungen zum Vergleich, zur Validierung und Einschätzung der Praxistauglichkeit der verschiedenen verfügbaren Methoden vor.

Um die verschiedenen existierenden Methoden zur Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades „Boden → Grundwasser“ auf ihre Aussagekraft, Reproduzierbarkeit und Praktikabilität hin zu überprüfen und Empfehlungen für Verfahrens- und Auswertevorschriften abzuleiten, wurde im Auftrag des Landesumweltamtes NRW ein Untersuchungsvorhaben „Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone - Methodenvergleich -“ durchgeführt. Im Rahmen dieses Vorhabens wurden mit PAK-belasteten Böden und Materialien Säulenversuche verschiedener Art in Anlehnung an die DIN Vornorm 19736 und nach der niederländischen Vornorm, Versuche nach DIN 38414-S4 und andere Methoden untersucht.

Da für organische Schadstoffe gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) die Stoffkonzentrationen im Sickerwasser anhand von Säulenversuchen ermittelt werden können, konkrete Versuchsvorschriften zur Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen in der BBodSchV jedoch nicht enthalten sind, lag ein Schwerpunkt des Untersuchungsvorhabens darauf, Empfehlungen für die Durchführung von Säulenversuchen für den Vollzug zu erarbeiten.

Im Rahmen des Untersuchungsvorhabens hat sich gezeigt, dass die in der DIN Vornorm 19736 formulierten Versuchs- und Auswertevorschriften für Säulenversuche in der vorliegenden Form wenig praktikabel sind. Daher wurde als Konsequenz aus den Ergebnissen des Untersuchungsvorhabens "Methodenvergleich" die in der DIN V 19736 formulierte Vorgehensweise so modifiziert, dass jetzt eine für den Praxiseinsatz geeignete Versuchsvorschrift vorliegt. Diese wurde bereits als LUA-Merkblatt Nr. 20 veröffentlicht. Der vorliegende Bericht enthält die Beschreibung, die Ergebnisdarstellung und den Ergebnisvergleich aller Versuche, die im Rahmen des v. g. Vorhabens bzw. für die Erarbeitung der Versuchsvorschrift durchgeführt wurden.

Essen, 2001



Dr.-Ing. Harald Irmer

Präsident des
Landesumweltamtes
Nordrhein-Westfalen

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Aufgabenstellung	7
2 Projektdaten	10
3 Methoden	11
3.1 Chemisch/analytische Bestimmungen	11
3.2 Versuchsaufbau und Auswertevorschrift für Säulenversuche nach DIN V 19736	12
4 Herkunft und Charakterisierung der Bodenproben	15
4.1 Anschüttungsmaterialien	16
4.2 Schluffige Böden	18
4.3 Sandige Böden	20
5 Ergebnisse von Vorversuchen zur Aufarbeitung von Bodeneluaten	22
6 Ergebnisse der Schüttelversuche gemäß DIN 38414-4	26
7 Ergebnisse der Schüttelversuche gemäß SDS-Verfahren	28
8 Ergebnisse der Säulenversuche gemäß DIN V 19736	30
8.1 Untersuchungen bei Variation der Flussrate	31
8.1.1 Boden 1.2 (Anschüttung)	32
8.1.2 Boden 5.2 (schluffiger Boden)	36
8.1.3 Boden 13a (Anschüttung)	41
8.1.4 Boden 13s (schluffiger Boden)	45
8.1.5 Fazit der Vorversuche zur Säulenelution	49
8.1.6 Boden 2.1 und 2.2 (Anschüttungen)	49
8.1.7 Boden 3.1 und 3.2 (sandige Böden)	52
8.1.8 Boden 4.1 (sandiger Boden)	56
8.1.9 Boden 5.1 (schluffiger Boden)	59
8.1.10 Boden 6.1 (schluffiger Boden)	61
8.2 Untersuchungen bei Variation der Säulenlänge	64
8.2.1 Boden 1.1 (Anschüttung)	65
8.2.2 Boden 4.2 (sandiger Boden)	69
8.2.3 Boden 6.2 (schluffiger Boden)	73

	Seite	
8.3	Untersuchungen mit ungestörten Bodenproben	77
8.3.1	Boden 14 (Anschüttung)	78
8.3.2	Boden 15 (sandiger Boden)	82
8.3.3	Boden 16 (schluffiger Boden)	86
8.4	Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit	90
8.4.1	Boden 3.2 (sandiger Boden)	90
8.4.2	Boden 4.1 (sandiger Boden)	94
8.5	Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse zur Säulenelution nach DIN V 19736	97
9	Ergebnisse der Säulenversuche nach niederländischer Vornorm NVN 7344	105
9.1	Böden 1.1 und 4.1	106
9.2	Böden 4.2, 6.1 und 6.2	108
9.3	Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit mit Boden 3.2	110
10	Ergebnisse der Elutionsversuche mit der Triaxialzelle	113
11	Ergebnisse der Transportberechnungen mit dem ECORISK-Verfahren	116
11.1	Adsorptionsisothermen	116
11.2	Transportrechnungen	118
11.3	Einsatzmöglichkeiten und Grenzen des Verfahrens	119
12	Vergleichende Bewertung der Ergebnisse der Elutionsversuche	121
12.1	Ergebnisvergleich	121
12.2	Reproduzierbarkeit und Praktikabilität	126
13	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	129
Anlage 1	Graphische Auswertung zur Unterscheidung zwischen Gleichgewichtsbedingungen und Nicht-Gleichgewichtsbedingungen im Säulenversuch nach DIN V 19736	135
Anlage 2	Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen	143
Anlage 3	Durchführung von Batchversuchen und Ableitung von Sanierungszielwerten mit dem ECORISK-Verfahren	155

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Der Austrag von Schadstoffen aus dem Boden mit dem Sickerwasser ins Grundwasser spielt bei der Untersuchung und Beurteilung von schädlichen Bodenveränderungen und Altlast-Verdachtsflächen eine große Rolle. Bei vielen Verdachtsflächen ist dieser Wirkungspfad häufig von maßgebender Bedeutung für die Entscheidung über die Notwendigkeit von Sanierungsmaßnahmen.

Zur Untersuchung des aktuellen Zustands des Grundwassers im Hinblick auf Grundwasserschäden sind bei den in der Praxis vorliegenden Altlasten in der Regel immer Grundwasseruntersuchungen für eine summarische Beurteilung bereits eingetretener Grundwasserschäden erforderlich. In Ergänzung zur Grundwasseruntersuchung können häufig Informationen zur Beurteilung des Wirkungspfad „ungesättigte Bodenzone → Grundwasser“ erforderlich sein.

Grundlage für die Beurteilung einer Grundwassergefahr durch Bodenbelastungen in der ungesättigten Bodenzone ist die Kenntnis gelöster bzw. im Bodensickerwasser mobilisierbarer Stoffe. Um das Auslaugverhalten von Böden zu ermitteln, existieren verschiedene Labor-Elutionsmethoden. Diese liefern Erkenntnisse über einzelne Proben, d. h. sie ermöglichen Aussagen über das Emissionsverhalten an den jeweiligen Probennahmepunkten (Quellstärke). Sie können daher Informationen zur Beurteilung (Prognose) zukünftiger Grundwasserschäden bzw. zur Prognose der Schadstoffnachlieferung bei bereits eingetretenen Grundwasserschäden liefern.

Ort der Beurteilung ist gemäß der am 17.07.1999 in Kraft getretenen Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) der Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Zone. Die Stoffkonzentrationen und -frachten im Sickerwasser und der Schadstoffeintrag in das Grundwasser im Übergangsbereich von der ungesättigten zur wassergesättigten Bodenzone (Ort der Beurteilung) können abgeschätzt werden, es sei denn, günstige Umstände ermöglichen eine repräsentative Beprobung von Sickerwasser am Ort der Beurteilung.

Als Verfahren zur Abschätzung des Stoffeintrages in das Grundwasser sind nach BBodSchV zugelassen:

- Rückrechnungen aus Untersuchungen im Grundwasserabstrom unter Berücksichtigung der Stoffkonzentration im Grundwasseranstrom, der Verdünnung, des Schadstoffverhaltens in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone sowie des Schadstoffinventars im Boden,
 - auf der Grundlage von in-situ-Untersuchungen oder
 - auf der Grundlage von Materialuntersuchungen im Labor (Elution, Extraktion)
- auch unter Anwendung von Stofftransportmodellen.

Bezüglich einer direkten Entnahme und Untersuchung von Sickerwasser ist aus Sicht der Untersuchungspraxis anzumerken, dass i. d. R. eine Sickerwasserprobennahme am Ort der Gefahrenbeurteilung (Übergangsbereich ungesättigte- / gesättigte Bodenzone) nicht praktikabel ist. Auch eine Rückrechnung von im Grundwasserabstrom gemessenen Werten an den Ort der Beurteilung erscheint zumindest bei komplexen Altlasten mit heterogenem Schadstoffinventar und inhomogener Schadstoffverteilung schwer möglich. Somit kommt einer auf der Untersuchung von Bodenproben beruhenden Abschätzung in der Praxis entscheidende Bedeutung zu.

Zur Ermittlung des Auslaugverhaltens von Schadstoffen aus Böden und Feststoffen stehen prinzipiell folgende Untersuchungsmethoden zur Verfügung:

- Standversuche (statisch, dynamisch)
- Schüttelversuche (statisch, dynamisch)
- Säulenversuche
- Lysimeterversuche

Labor-Elutionsversuche (Stand-, Schüttelversuche) können reale Verhältnisse allenfalls näherungsweise abbilden, da u.a. das Verhältnis von Wasser zu Feststoff in der Natur wesentlich geringer und die Verweilzeit in der Natur eine andere ist. Bezüglich der Sickerwasserzusammensetzung kommen somit Lysimeter- und ggf. Säulenversuche den realen Verhältnissen am nächsten. Daher wurden in der BBodSchV für organische Schadstoffe bislang neben Lysimeteruntersuchungen nur Säulenversuche zur Bestimmung der Stoffkonzentration im Sickerwasser zugelassen. Hierzu ist jedoch anzumerken, dass Lysimeterversuche für die Untersuchungspraxis aufgrund langer Laufzeiten und hoher Kosten wenig relevant sind und auch für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen in der vorliegenden BBodSchV keine konkretisierenden Ausführungen gemacht werden. Hierzu existiert derzeit nur die DIN Vornorm 19736, welche für eine Routineanwendung in der Untersuchungspraxis besonders im Hinblick auf die Auswertung der ermittelten Ergebnisse sehr kontrovers diskutiert wird. Somit kommt derzeit in der Altlastenpraxis zur Beurteilung des o. g. Wirkungspfades häufig noch das Elutionsverfahren nach DIN 38414-S4 zur Anwendung. Aufgrund der Versuchsbedingungen ist diese Methode jedoch gerade bei hydrophoben organischen Schadstoffen als problematisch anzusehen. Dazu kommen noch die bekannten Probleme bei der Eluataufbereitung (u. a. Sorptionsverluste, siehe auch Kap. 5).

Weiterhin stimmt der Ort der Probennahme i. d. R. nicht mit dem Ort der Beurteilung nach BBodSchV überein, so dass bei einer Prüfwertüberschreitung am Probennahmeort eine etwaige Abbau- und Rückhaltewirkung der Sickerstrecke bis zum Ort der Beurteilung (unter Berücksichtigung von Grundwasserflurabstand, Bodenart, C_{org} -Gehalt, pH-Wert, Sickerwasserrate, Mobilität/Abbaubarkeit) im Zuge der Sickerwasserprognose zu berücksichtigen ist. Hierfür kann der Einsatz von Stofftransportmodellen zweckmäßig sein. Weitere konkretisierende Ausführungen werden zu diesem Themenkomplex in der BBodSchV nicht gegeben.

Zur Beurteilung des mobilisierbaren Anteils an hydrophoben organischen Schadstoffen in Böden liegen bislang nur wenig Untersuchungen zum Vergleich und zur Validierung der verschiedenen verfügbaren Methoden vor. Da jedoch u. a. im Zuge der Umsetzung des Bundes-Bodenschutzgesetzes praxiserprobte Verfahren zu fordern sind, wurde die Deutsche Montan Technologie GmbH (DMT) vom Landesumweltamt NRW (LUA-NRW) mit Werkvertrag vom 23.09.1997 mit der Durchführung eines Untersuchungsvorhabens beauftragt, in dem im Hinblick auf den Wirkungspfad „Boden → Grundwasser“ verschiedene Methoden miteinander verglichen und Empfehlungen für Verfahrens- und Auswertevorschriften abgeleitet werden sollen.

Ziel des Untersuchungsvorhabens war es, verschiedene existierende Methoden zur Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfadens „Boden → Grundwasser“ miteinander zu vergleichen, auf ihre Aussagekraft und Reproduzierbarkeit hin zu überprüfen, ggf. der Aufgabenstellung entsprechend zu modifizieren und abschließend Empfehlungen für Verfahrens- und Auswertevorschriften abzuleiten. Folgende Methoden kamen zum Einsatz:

- Mobilisation aus dem kontaminierten Material (Elutionsverfahren)
 - Schüttelversuch DIN 38414-S4
 - Schüttelversuch SDS-Verfahren
 - Säulenversuche analog Vorschrift DIN V 19736
 - Säulenversuche nach der niederländischen Vornorm NVN 7344
 - Elutionsversuche mit der Triaxialzelle
- Durchführung von Untersuchungen als Grundlage für nachfolgende Bewertungen
 - Batchversuche zur Ermittlung von Sorptionsisothermen mit anschließender Transportberechnung ECORISK

Da Säulenversuchen aufgrund der BBodSchV zukünftig bei organischen Schadstoffen besondere Bedeutung zukommen wird, wurde diese Methode im Rahmen des Untersuchungsvorhabens schwerpunktmäßig behandelt. Die Ableitung der detaillierten Aufgabenstellung für die Säulenversuche erfolgt in Kapitel 3.2. Aus den in diesem Bericht dargestellten Untersuchungsergebnissen wurden konkretisierende Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV abgeleitet, welche vom LUA-NRW als Merkblatt Nr. 20 veröffentlicht wurden (Anhang 2).

Für die Untersuchungen wurden natürliche Bodenproben der Bodenarten „Auffüllung“, „Sand/Kies“ und „Schluff“, welche mit der Schadstoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Hauptkontaminanten belastet waren, eingesetzt. Insgesamt wurden 17 PAK-belastete Böden aus realen Schadensfällen sowie 3 unbelastete Kontrollböden von PAK-Standorten in das Untersuchungsprogramm aufgenommen.

2 Projektdaten

Projekttitel: Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK) in der ungesättigten Bodenzone

Auftraggeber: Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen
Dezernat 234 – Altlasten –
Wallneyer Straße 6
45133 Essen

Laufzeit: 23.09.1997 – 31.12.1999

Projektleiter: Dr. rer. nat. Frank Pfeifer

Projektbeteiligte: Deutsche Montan Technologie GmbH, Essen

- Projektkoordination
- Bodenmanagement
- S4-Elution
- Säulenversuche nach DIN V 19736
- chemische Analytik
- Ableitung von Empfehlungen
- Berichterstattung

Landesumweltamt NRW, Essen

- SDS-Elution
- Triaxialzellen-Elution

Geo-Infometric GmbH, Detmold / IWACO B.V., Rotterdam

- Säulenversuche nach NVN 7344

ECOS Umwelt GmbH, Aachen

- Adsorptionsisothermen und Transportberechnungen

Umwelt Control Lünen GmbH, Lünen

- chemische Analytik

3 Methoden

Im folgenden werden neben den im Rahmen des Vorhabens eingesetzten analytischen Bestimmungsmethoden die Methodik und die Möglichkeiten der Auswertung von im Vorhaben schwerpunktmäßig eingesetzten Säulenversuchen nach DIN V 19736 detailliert dargestellt. Die eingesetzten Verfahrensvarianten zum Säulenversuch werden zu Beginn der jeweiligen Kapitel im Ergebnisteil dargestellt. Entsprechend wird bei den übrigen im Rahmen des Vorhabens eingesetzten Elutionsmethoden vorgegangen.

3.1 Chemisch / analytische Bestimmungen

In Tab. 3.1 sind die für die Bestimmung der chemischen, physikalischen und bodenkundlichen Parameter in Feststoffen und wässrigen Lösungen im Rahmen des Untersuchungsvorhabens eingesetzten Methoden aufgeführt. Sofern standardisierte Analysenverfahren eingesetzt wurden, wird auf die entsprechenden Normen oder Zitatstellen verwiesen. Alle im Rahmen dieses Berichtes angegebenen Analyseergebnisse von Bodenproben beziehen sich auf Trockensubstanz.

Tab. 3.1 Analysenmethoden für Feststoffe und wässrige Proben

Parameter	Analysenverfahren	
	Feststoff	wässrige Lösungen
PAK (EPA)	LUA-Merkblatt Nr. 1 (Extraktion mit THF im Ultraschallbad)	analog DIN 38407 F8 (1)
BTEX und Methylnaphthaline	LWA-Merkbl. Nr.12, Methode 13	DIN 38407-F9-2
Phenolindex	analog DIN 38409-H16-2	DIN 38409-H16-2
DOC	-	DIN 38409-H3
TOC	analog LWA-Merkbl. Nr. 12, Methode 69	-
pH-Wert	DIN 19684-T1 (Aufschlämmung) DIN 38404-C5	DIN 38404-C5
Wassergehalt	DIN 38414-S2	-
Korngrößenverteilung	Laserbeugungsspektrometrie	-
Trübung	-	DIN EN 27027 (quantitatives Verfahren)

(1) PAK nach EPA ohne Acenaphthylen

Bei der Auswertung der Ergebnisse zur PAK-Bestimmung in den Bodeneluatn wurden neben den PAK-Gesamtgehalten nach EPA die PAK zu Gruppen entsprechend ihrer Ringzahl zusammengefasst und vergleichend bewertet.

3.2 Versuchsaufbau und Auswertevorschrift für Säulenversuche nach DIN V 19736

In der BBodSchV werden keine konkreten Ausführungen zur Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gegeben. Seit Mitte 1998 existiert die DIN Vornorm 19736 (Bodenbeschaffenheit, Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser), in der Ausführungen zum Aufbau und zur Auswertung von Säulenversuchen enthalten sind. Diese Vornorm stützt sich u. a. auf Untersuchungen von Weiß et al. (1996, 1997) sowie Eberhardt und Grathwohl (1997). Im folgenden werden die für die Anwendung in der Untersuchungspraxis wichtigen konkretisierenden Vorgaben dieser Vornorm (Stand 10/1998) ausgeführt.

- Anwendungsbereich

Der Anwendungsbereich ist auf sandige Böden mit k_f -Werten $> 10^{-6}$ m/s beschränkt. Die Durchführung mit schluffigen und tonigen Bodenmaterialien ist nicht vorgesehen (Ausnahme: aggregierte schluffig-tonige Bodenmaterialien). Weiterhin ist die Anwendung auf organische Kontaminanten wie MKW, PAK, PCB, BTEX, Phenole, LHKW, CKW und Pflanzenschutzmittel beschränkt.

- Versuchsaufbau

Die Durchflusssäule sollte einen kreisförmigen Querschnitt und bei einer Länge von 16 cm einen ausreichenden Innendurchmesser (≥ 50 mm) aufweisen. Bauteile, die mit belastetem Bodenmaterial und/oder Säulenperkolat in Verbindung stehen, müssen aus Materialien mit geringer Sorptionsneigung bestehen (z.B. Glas, Edelstahl, Teflon). Das belastete Bodenmaterial wird portionsweise bei simultaner Flutung unter geringer Wasserüberstauung, also unter wassergesättigten Bedingungen, in die Säule eingebaut. An der Probenunter- und -oberseite sind Filterschichten (Quarzsand) einzubauen. Prinzipiell kann die Säulenelution auch mit ungestört entnommenen Bodenproben durchgeführt werden.

Mit Hilfe von Pumpen oder durch Anlegen eines Druckgefälles wird ein konstanter Durchfluss von deionisiertem Wasser erreicht, wobei bei Unkenntnis der realen Fließgeschwindigkeit unter Feldbedingungen (Regelfall in der Praxis) eine maximale Fließgeschwindigkeit von 1 m/Tag empfohlen wird. Diese entspricht bei einer angenommenen Porosität im Bodenmaterial von $n = 0,45$ (vergleiche Kap. 8) und einem Säulendurchmesser von 50 mm einer Flussrate von ca. 0,75 ml/min (ca. 1,08 Liter / Tag). Den prinzipiellen Versuchsaufbau zur Säulenelution zeigt Abb. 3.1.

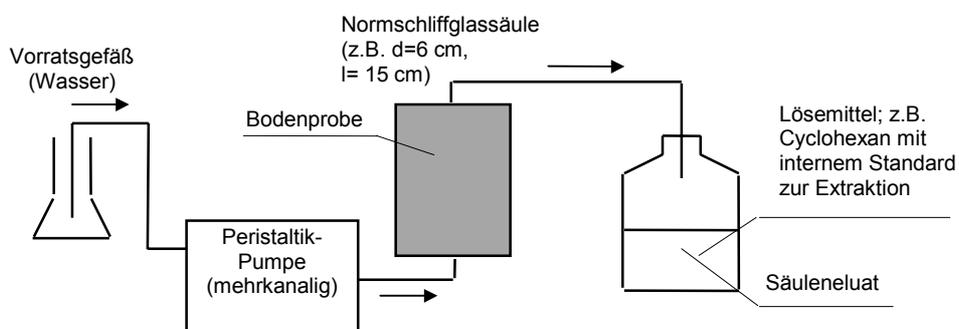


Abb. 3.1: Aufbau von Säulenversuchen nach DIN V 19736

- **Probennahme Eluat**

Die Entnahme der Eluatprobe für die analytischen Bestimmungen soll erfolgen, wenn die Trübung im Säuleneluat auf natürliche Werte zurückgegangen ist (< 10 FNU) und somit Artefakte durch Probennahme/Probeneinbau auszuschließen sind. Dies erfolgt gemäß Vornorm bei sandigen Böden i. d. R. nach 5 – 15 ausgetauschten Porenvolumina (bei $n = 45\%$ und o.g. Säulenabmessungen nach ca. 1,0 l bis 3,0 l Eluatvolumen bzw. ca. 1-3 Tagen Elutionszeit). Die Eluatproben werden ohne Aufarbeitung (clean up) analysiert, d. h. eine Filtration des Eluates ist nicht vorgesehen.

- **Versuchsauswertung**

Die DIN V 19736 sieht bezüglich der Zustandsform der Schadstoffe im Boden zwei theoretische Grenzfälle vor, welche vor einer Auswertung und Interpretation der Ergebnisse eindeutig unterschieden werden müssen:

A: Bei Vorliegen von organischen Schadstoffen in residualer Phase (z. B. Teerklumpen, Öltröpfen) wird angenommen, dass die Fließstrecke bzw. Kontaktzeit des Elutionsmittels mit dem Bodenmaterial bei gegebener Versuchsanordnung ausreicht, um die schadstoffspezifische maximale Konzentration (Sättigungskonzentration) im Säuleneluat zu erhalten. Ergebnis der Säulenelutionsversuche ist somit die maximale Stoffkonzentration im Säuleneluat (Gleichgewicht), welche unabhängig von der Fließstrecke direkt auf die Stoffgehalte im Bodenwasser übertragen werden kann und somit ggf. einen direkten Vergleich mit Prüfwerten ermöglicht.

$$c_{\text{Säuleneluat}} = c_{\text{Sickerwasser}}$$

B: Bei ausschließlich sorbiert vorliegenden Schadstoffen wird die Freisetzung als diffusionslimitiert angenommen. Es wird davon ausgegangen, dass die Fließstrecke/Kontaktzeit nicht ausreicht, um die schadstoffspezifische maximale Konzentration (Sättigungskonzentration) im Säuleneluat zu erreichen. Bei diesen Nicht-Gleichgewichtsbedingungen wird somit im Säulenexperiment die maximale Schadstoffemissionsrate (Freisetzungsrate) als konstante Größe bestimmt. Es besteht ein reziprok-linearer Zusammenhang zwischen Eluatkonzentration und Flussrate:

$$E = c \times Q = \text{const.} \quad [\text{mg}/(\text{kg} \times \text{d})]$$

E = Emissionsrate, Freisetzungsrate in $\text{mg}/(\text{kg} \times \text{d})$, bestimmt im Säulenversuch

c = Stoffgehalt im Säuleneluat

Q = Flussrate im Säulenversuch

Wenn sich im Säuleneluat keine Gleichgewichtsbedingungen einstellen, müssen die Stoffgehalte im Eluat erst von den Versuchsbedingungen über die Freisetzungsrate auf die Standortverhältnisse umgerechnet werden. Dazu gibt die DIN V 19736 eine Auswertevorschrift an.

Zur Unterscheidung dieser Grenzfälle muss für die Versuchsauswertung für jedes Bodenmaterial eindeutig geklärt werden, ob Gleichgewichtsbedingungen vorliegen oder nicht. Liegt eindeutig eine residuale Phase vor, dann kann nach DIN V 19736 davon ausgegangen werden, dass sich im Säuleneluat die Gleichgewichtskonzentration der eluierten Stoffe einstellt. Bei ausschließlich sorptiv gebundenen

Schadstoffen, die eine hohe Sorptionsneigung aufweisen (ohne Vorhandensein von residualer Phase), ist nach DIN V 19736 im allgemeinen von Nicht-Gleichgewichtsbedingungen auszugehen. Weiterhin wird in der Vornorm auf die Möglichkeit von Ausnahmen hingewiesen.

Um im Zweifelsfall (in der Untersuchungspraxis vermutlich der Regelfall) zu prüfen, ob Gleichgewichtsbedingungen vorliegen oder nicht, gibt die DIN V 19736 folgende Empfehlungen: Entweder können unterschiedliche Probemengen der selben Probe in zwei Säulen unterschiedlicher Länge vergleichend untersucht werden oder es können Versuche mit zwei unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten durchgeführt werden. In beiden Fällen sollten sich bei Gleichgewichtsbedingungen die gleiche Konzentration unabhängig von der Probemenge bzw. der Fließgeschwindigkeit einstellen ($c = \text{const.}$). Findet die Elution unter Nicht-Gleichgewichtsbedingungen statt, müssen sich bei einer Erhöhung der Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe entsprechend höhere Stoffkonzentrationen im Säuleneluat einstellen.

Diese mit Bezug auf die Grenzfallbetrachtung komplizierte Versuchsauswertung erscheint für eine routinemäßige Anwendung in der Untersuchungspraxis nur bedingt geeignet. Hinzu kommt, dass die Vornorm nur eine Untersuchung sandiger Proben zulässt. Daraus wurde im Rahmen des Untersuchungsvorhabens folgender prioritärer Untersuchungsbedarf abgeleitet:

- Überprüfung der Möglichkeit, ob im Zuge einer Vereinheitlichung und Vereinfachung der Versuchsauswertung die Versuchsbedingungen so variiert werden können, dass auch bei Bodenproben mit überwiegend sorptiv gebundenem Schadstoffanteil annähernd Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden und somit eine einheitliche Auswertung über die Schadstoffkonzentration möglich ist.
- Untersuchung, ob der Anwendungsbereich der Säulenversuche auf schluffige Böden und Anschüttungsmaterialien mit hohem Feinkornanteil ausgeweitet werden kann, was die realen Anforderungen / Vorgaben an Materialien von kontaminierten Standorten widerspiegelt.

4 Herkunft und Charakterisierung der Bodenproben

Für die Untersuchungen waren entsprechend der Aufgabenstellung insgesamt 17 PAK-belastete Bodenproben aus realen Schadensfällen sowie 3 Kontrollböden (Boden 13.3, 3.3 und 6.3) aus dem unbelasteten Bereich der PAK-Altlasten einzusetzen, welche im Zuge einer Standortrecherche ausgewählt wurden. Dabei sollten die Bodenarten „Schluff“ und „Sand“ sowie „Anschüttungsmaterialien“ berücksichtigt werden. Die Bezeichnung der Bodenproben sowie die mit den einzelnen Proben gemäß Versuchsplan durchgeführten Untersuchungen sind in Tab. 4.1 zusammengefasst.

Tab. 4.1: Bezeichnung der Bodenproben sowie Zusammenstellung der durchgeführten Untersuchungen

Anschüttungsmaterialien	Boden 1.1	Boden 1.2	Boden 2.1	Boden 2.2	Boden 13a	Boden 13.3	Boden 14
Schüttelversuch DIN 38414-S4	X	X	X	X			
Schüttelversuch SDS-Verfahren	X		X	X		X	
Säulenversuche DIN V 19736 (gestörte Probe)	X	X	X	X	X		X
Säulenversuche DIN V 19736 (ungestörte Probe)							X
Säulenversuche NVN 7344	X						
Elutionsversuche Triaxialzelle							
Transportberechnung ECORISK						X	
schluffige Böden	Boden 5.1	Boden 5.2	Boden 6.1	Boden 6.2	Boden 6.3	Boden 13s	Boden 16
Schüttelversuch DIN 38414-S4	X	X	X	X			
Schüttelversuch SDS-Verfahren	X		X	X	X		
Säulenversuche DIN V 19736 (gestörte Probe)	X	X	X	X		X	X
Säulenversuche DIN V 19736 (ungestörte Probe)							X
Säulenversuche NVN 7344			X	X			
Elutionsversuche Triaxialzelle			X	X			
Transportberechnung ECORISK					X		
sandige Böden	Boden 3.1	Boden 3.2	Boden 3.3	Boden 4.1	Boden 4.2	Boden 15	
Schüttelversuch DIN 38414-S4	X	X		X	X		
Schüttelversuch SDS-Verfahren	X		X	X	X		
Säulenversuche DIN V 19736 (gestörte Probe)	X	X		X	X	X	
Säulenversuche DIN V 19736 (ungestörte Probe)						X	
Säulenversuche NVN 7344		X		X	X		
Elutionsversuche Triaxialzelle		X		X			
Transportberechnung ECORISK			X				

Alle Böden wurden für die analytischen Bestimmungen und die Elutionsversuche luftgetrocknet, < 6 mm gesiebt und gründlich homogenisiert. Die Ergebnisse der chemisch/analytischen Bestimmungen sowie die Herkunftsbeschreibung der Böden sind in den nachfolgenden Kapiteln 4.1 bis 4.3 zusammengefasst.

4.1 Anschüttungsmaterialien

Es wurden insgesamt 6 PAK-belastete Anschüttungsmaterialien sowie 1 weitgehend unbelasteter Kontrollboden (Boden 13.3) für die Untersuchungen eingesetzt:

Boden 1.1: Anschüttungsmaterial von ehemaligem Zechen- und Kokereigelände im Ruhrgebiet, welchem auch die Bodenprobe 6.2 entstammt, oberflächennah aus ungesättigter Bodenzone entnommen.

Boden 1.2: Anschüttungsmaterial von ehemaligem Kokereigelände im Ruhrgebiet, entnommen 2-3 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 2.1, 2.2: Anschüttungsmaterialien mit unterschiedlicher PAK-Belastung von ehemaligem Kokereigelände in Lothringen (Frankreich), entnommen ca. 1 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 13a: Anschüttungsmaterial aus dem belasteten Bereich eines ehemaligen Kokereigeländes im Ruhrgebiet, welches oberflächennah (bis ca. 1 m unter GOK) aus ungesättigter Bodenzone entnommen wurde.

Boden 13.3 Anschüttungsmaterial aus dem unbelasteten Bereich eines ehemaligen Kokereigeländes im Ruhrgebiet, welchem auch die PAK-belasteten Böden 13a und 13s entstammen, entnommen ca. 1 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 14: Anschüttungsmaterial von ehemaligem Gaswerksgelände in Norddeutschland, oberflächennah entnommen aus ungesättigter Bodenzone.

Die kontaminierten Bodenproben sind mit 276 - 3000 mg PAK_{EPA}/kg belastet (Tab. 4.2). Alle Böden enthalten **keine** optisch bzw. mikroskopisch erkennbare residuale Phase (Teerklumpen, Öltröpfchen etc.), so dass von überwiegend sorptiv gebundenen Schadstoffen auszugehen ist. Bei den analytisch erfassten Begleitkontaminationen wurden mit Ausnahme der Methylnaphthaline und der BTEX-Aromaten (nur Boden 13a) vergleichsweise geringe Gehalte nachgewiesen. Auffällig ist der mit bis zu 43 % (Boden 13a) bei allen Anschüttungsmaterialien stark erhöhte TOC, welcher auf einen erheblichen Anteil an Fremdstoffen anthropogenen Ursprungs (Kohle, Koks, Schlacke, Bauschutt, Bergematerial etc.) hindeutet. Nur der Boden 1.2 weist mit 3,7 % einen für Anschüttungsmaterialien vergleichsweise niedrigen TOC auf.

Die PAK-Belastung des Referenzbodens 13.3 ist mit 15,4 mg/kg als gering einzustufen (Hintergrundbelastung), was die Eignung des Bodens für die vorgesehenen Untersuchungen (SDS-Elution, ECORISK-Berechnung) belegt.

Tab. 4.2: Chemisch/analytische Charakterisierung der Anschüttungsmaterialien

Parameter/Bodenprobe	Boden 1.1	Boden 1.2	Boden 2.1	Boden 2.2	Boden 13a	Boden 13.3	Boden 14
Naphthalin [mg/kg]	0,82	160	560	62	30	0,34	29
Acenaphthylen [mg/kg]	< 0,5	< 0,5	65	20	2,2	< 0,1	0,8
Acenaphthen [mg/kg]	4,6	83	28	94	7,2	< 0,1	64
Fluoren [mg/kg]	22	80	110	68	6,8	< 0,1	37
Phenanthren [mg/kg]	36	160	460	270	23	1,1	61
Anthracen [mg/kg]	73	37	310	150	12	0,21	29
Fluoranthen [mg/kg]	37	110	420	220	46	3,1	89
Pyren [mg/kg]	28	34	310	160	29	1,2	63
Benzo(a)anthracen [mg/kg]	38	31	180	93	18	1,5	31
Chrysen [mg/kg]	48	24	130	68	20	1,6	32
Benzo(b)fluoranthen [mg/kg]	48	26	92	49	18	1,6	27
Benzo(k)fluoranthen [mg/kg]	18	14	53	29	12	0,81	15
Benzo(a)pyren [mg/kg]	39	21	120	71	18	1,5	33
Dibenzo(a,h)anthracen [mg/kg]	6,2	2,3	12	16	3,1	0,15	3,2
Benzo(g,h,i)perylene [mg/kg]	31	13	68	35	15	1,2	21
Indeno(1,2,3-c,d)pyren [mg/kg]	38	11	82	47	16	1,1	25
PAK nach EPA [mg/kg]	468	806	3.000	1.452	276	15,4	560
PAK nach TVO [mg/kg]	211	195	835	451	125	9,31	210
1-Methylnaphthalin [mg/kg]	1,2	9,8	42	56	2,5	n.b.	21
2-Methylnaphthalin [mg/kg]	14	42	66	72	11	n.b.	360
Phenolindex [mg/kg]	< 1,0	< 1,0	3,8	3,3	0,1	n.b.	< 1,0
Benzol [mg/kg]	0,20	< 0,05	0,51	0,50	6,8	n.b.	< 0,05
Toluol [mg/kg]	0,38	< 0,05	0,80	1,2	8,9	n.b.	< 0,05
Ethylbenzol [mg/kg]	0,08	< 0,05	0,08	0,11	0,83	n.b.	< 0,05
Xylole [mg/kg]	0,58	< 0,05	0,98	1,8	8,6	n.b.	< 0,05
TOC [%]	29,0	3,7	12,0	12,0	43,0	18,0	11,3
pH-Wert	7,3	7,5	7,7	9,2	7,6	7,4	7,6
Wassergehalt [%]	17,0	12,4	5,6	7,1	13,4	1,7	1,8
T [%]	4,8	13,5	3,4	7,7	4,3	9,5	n.b.
fU + mU [%]	16,4	40,3	13,1	23,0	13,4	41,0	n.b.
gU [%]	29,8	17,6	31,9	31,3	14,0	28,8	n.b.
fS [%]	12,6	8,4	44,1	35,6	21,3	20,6	n.b.
mS [%]	17,4	10,1	5,4	2,2	25,1	0,1	n.b.
gS + Gr [%]	19,0	10,0	2,1	0,2	21,9	0	n.b.
Bodenart	Su	Uls	Su	Us	Sl	Ul	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

4.2 Schluffige Böden

Insgesamt wurden 6 PAK-belastete bindige Böden sowie 1 weitgehend unbelasteter Kontrollboden (Boden 6.3) für die Untersuchungen eingesetzt:

Boden 5.1, 5.2: gewachsene, bindige Bodenproben von ehemaligem Gaswerksgelände im Ruhrgebiet mit unterschiedlich hoher PAK-Belastung, entnommen ca. 2-3 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 6.1: gewachsener Boden von einem ehemaligem Gelände einer chemischen Fabrik (u. a. Imprägnierung) bei Stockholm (Schweden), entnommen ca. 1-2 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 6.2: gewachsener, schluffiger Boden von einem ehemaligen Kokereigelände im Ruhrgebiet, welchem auch das PAK-belastete Anschüttungsmaterial 1.1 entstammt, entnommen 2-4 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 6.3: gewachsener, schluffiger Boden von einem ehemaligen Gelände einer chemischen Fabrik in Schweden, welchem auch der PAK-belastete Boden 6.1 entstammt, entnommen ca. 1 m unter GOK.

Boden 13s: gewachsener, bindiger Boden von einem ehemaligen Kokereigelände im Ruhrgebiet, welchem auch die PAK-belasteten Böden 13a und 13.3 entstammen, entnommen ca. 4-5 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 16: gewachsener bindiger Boden vom Gelände einer ehemaligen chemischen Fabrik im östlichen Ruhrgebiet (u. a. Teerölverarbeitung), entnommen ca. 2 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Die belasteten Bodenproben enthalten 261 - 760 mg PAK_{EPA}/kg (Tab. 4.3), wobei bei allen Böden keine optisch bzw. mikroskopisch erkennbare residuale Phase vorlag (Schadstoffe überwiegend sorbiert). Bei den analytisch erfassten Begleitkontaminationen wurden mit Ausnahme von 2-Methylnaphthalin und Benzol (nur Boden 13s) geringe Gehalte nachgewiesen. Die TOC-Gehalte der Böden wurden zwischen 0,91 % und 3,5 % bestimmt und liegen somit im für schluffige, mit Teerölen kontaminierte Unterböden erwarteten Bereich. Weiterhin liegt der Boden-pH in allen Fällen im neutralen Bereich.

Die PAK-Belastung des Referenzbodens 6.3 liegt mit 9,8 mg/kg im Bereich der Hintergrundbelastung (Ruhrgebiet, industriell genutzte Zone), was seine Eignung für die vorgesehenen Untersuchungen (SDS-Elution, ECORISK-Berechnung) belegt.

Tab. 4.3: Chemisch/analytische Charakterisierung der schluffigen Böden

Parameter/Bodenprobe	Boden 5.1	Boden 5.2	Boden 6.1	Boden 6.2	Boden 6.3	Boden 13s	Boden 16
Naphthalin [mg/kg]	24	160	2,2	19	< 0,1	9,4	0,22
Acenaphthylen [mg/kg]	0,92	< 0,5	< 0,5	2,6	< 0,5	< 0,5	< 0,5
Acenaphthen [mg/kg]	18	26	20	85	< 0,1	44	39
Fluoren [mg/kg]	22	35	21	96	< 0,1	31	73
Phenanthren [mg/kg]	94	140	25	260	0,88	58	130
Anthracen [mg/kg]	12	18	7,9	50	< 0,1	17	19
Fluoranthen [mg/kg]	35	67	88	95	2,4	41	38
Pyren [mg/kg]	31	22	50	36	0,89	35	22
Benzo(a)anthracen [mg/kg]	9,3	16	13	26	0,25	19	5,6
Chrysen [mg/kg]	5,8	14	18	38	1,8	16	3,9
Benzo(b)fluoranthen [mg/kg]	1,5	6,2	5,0	17	0,87	10	0,96
Benzo(k)fluoranthen [mg/kg]	1,0	3,4	2,2	8,3	< 0,1	4,6	0,45
Benzo(a)pyren [mg/kg]	3,2	7,8	4,2	16	0,72	13	1,0
Dibenzo(a,h)anthracen [mg/kg]	0,18	0,51	0,15	1,6	< 0,1	0,1	< 0,1
Benzo(g,h,i)perylen [mg/kg]	1,8	1,7	1,5	4,8	0,90	12	0,21
Indeno(1,2,3-c,d)pyren [mg/kg]	1,3	1,5	1,3	4,4	1,3	10	0,31
PAK nach EPA [mg/kg]	261	375	259	760	9,8	320	334
PAK nach TVO [mg/kg]	43,8	87,6	102	146	6,2	90,6	40,9
1-Methylnaphthalin [mg/kg]	0,58	130	9,0	34	n.b.	2,1	0,29
2-Methylnaphthalin [mg/kg]	5,8	170	75	170	n.b.	33	22
Phenolindex [mg/kg]	< 1,0	2,2	< 1,0	< 0,1	n.b.	0,5	< 1,0
Benzol [mg/kg]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,70	n.b.	2,0	< 0,05
Toluol [mg/kg]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	1,0	n.b.	0,89	< 0,05
Ethylbenzol [mg/kg]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,06	n.b.	0,05	< 0,05
Xylole [mg/kg]	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,83	n.b.	0,53	< 0,05
TOC [%]	0,91	1,2	2,5	3,5	1,5	1,4	0,91
pH-Wert	7,2	7,3	9,9	7,5	8,4	7,2	7,2
Wassergehalt [%]	3,6	2,6	9,6	7,5	1,4	11,4	4,7
T [%]	12,0	7,4	6,3	0	5,9	20,2	n.b.
fU + mU [%]	31,3	28,8	43,1	13,4	44,0	29,3	n.b.
gU [%]	45,7	44,5	37,8	74,1	37,6	22,5	n.b.
fS [%]	10,9	12,8	12,6	5,7	12,4	26,0	n.b.
mS [%]	0,1	3,5	0,2	3,7	0,1	1,3	n.b.
gS + Gr [%]	0	3,0	0	3,1	0	0,7	n.b.
Bodenart	Ul	Us	U	U	U	Lu	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

4.3 Sandige Böden

Es wurden 5 PAK-belastete sandige Böden sowie ein weitgehend unbelasteter Kontrollboden (Boden 3.3) in die Untersuchungen einbezogen:

Boden 3.1, 3.2: gewachsene Böden von ehemaligem Kokereigelände im westlichen Ruhrgebiet mit unterschiedlicher PAK-Belastung, entnommen ca. 2 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 3.3: gewachsener Boden von einem ehemaligen Kokereigelände im Ruhrgebiet, welchem auch die PAK-belasteten Böden 3.1 und 3.2 entstammen, entnommen ca. 1 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 4.1: anthropogen beeinflusster (gewachsener) Boden von einem ehemaligen Gaswerksgelände in Norddeutschland, entnommen 0,5–1,5 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 4.2: gewachsener sandiger Boden von einem ehemaligen Kokereigelände nahe Lissabon (Portugal), entnommen ca. 1 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Boden 15: gewachsener sandiger Boden vom Gelände eines ehemaligen Imprägnierwerks im Ruhrgebiet, entnommen ca. 3 m unter GOK aus ungesättigter Bodenzone.

Die kontaminierten Bodenproben enthalten PAKEPA im Bereich 141 mg/kg bis 426 mg/kg (Tab. 4.4). Alle sandigen Böden enthalten wiederum keine optisch erkennbare residuale Phase (Teerklumpen, Öltröpfchen etc.). Somit ist von überwiegend sorptiv gebundenen Schadstoffen auszugehen. Bei den analytisch erfassten Begleitkontaminationen wurden nur im Einzelfall bei den Methylnaphthalinen (Böden 3.1, 3.2 und 4.2) und den BTEX-Aromaten (nur Boden 4.1) vergleichsweise geringe Gehalte nachgewiesen. Der TOC-Gehalt liegt mit Ausnahme von Probe 4.1 in allen Fällen mit < 1 % im für sandige Böden erwarteten Bereich. Der bei Boden 4.1 mit 3,3 % leicht erhöhte TOC konnte im mikroskopischen Bild auf geringe Anteile an Pflanzenfasern, Torf und Kokspartikeln zurückgeführt werden.

Der Referenzboden 3.3 ist bei einem PAK-Gehalt von 5,4 mg/kg als weitgehend unbelastet einzustufen (Hintergrundbelastung), was die Eignung des Bodens für die vorgesehenen Untersuchungen (SDS-Elution, ECORISK-Berechnung) belegt.

Tab. 4.4: Chemisch/analytische Charakterisierung der sandigen Böden

Parameter/Bodenprobe	Boden 3.1	Boden 3.2	Boden 3.3	Boden 4.1	Boden 4.2	Boden 15
Naphthalin [mg/kg]	1,5	6,2	0,14	1,9	47	1,5
Acenaphthylen [mg/kg]	0,57	< 0,5	< 0,5	< 0,5	10	< 0,5
Acenaphthen [mg/kg]	7,4	40	< 0,1	0,62	25	2,5
Fluoren [mg/kg]	20	67	< 0,1	0,65	24	2,2
Phenanthren [mg/kg]	57	170	0,60	4,0	46	7,4
Anthracen [mg/kg]	3,8	21	< 0,1	2,5	13	2,1
Fluoranthren [mg/kg]	25	66	1,9	14	33	19
Pyren [mg/kg]	10	35	0,44	22	27	12
Benzo(a)anthracen [mg/kg]	3,0	7,5	0,26	13	12	8,5
Chrysen [mg/kg]	3,3	5,8	0,96	12	10	5,5
Benzo(b)fluoranthren [mg/kg]	1,6	2,3	0,90	11	11	8,1
Benzo(k)fluoranthren [mg/kg]	0,87	1,4	0,21	4,6	5,0	4,6
Benzo(a)pyren [mg/kg]	2,8	2,2	< 0,1	20	12	13
Dibenzo(a,h)anthracen [mg/kg]	< 0,1	0,16	< 0,1	2,6	1,6	1,1
Benzo(g,h,i)perylene [mg/kg]	0,92	0,65	< 0,1	16	11	9,4
Indeno(1,2,3-c,d)pyren [mg/kg]	0,98	0,96	< 0,1	16	14	9,8
PAK nach EPA [mg/kg]	139	426	5,4	141	302	107
PAK nach TVO [mg/kg]	32,2	73,5	3,0	81,6	86,0	63,9
1-Methylnaphthalin [mg/kg]	7,5	24	n.b.	< 0,2	22	0,8
2-Methylnaphthalin [mg/kg]	38	87	n.b.	< 0,2	53	3,5
Phenolindex [mg/kg]	< 1,0	< 1,0	n.b.	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Benzol [mg/kg]	0,19	0,14	n.b.	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Toluol [mg/kg]	0,11	0,05	n.b.	1,3	< 0,05	< 0,05
Ethylbenzol [mg/kg]	< 0,05	< 0,05	n.b.	12	< 0,05	< 0,05
Xylol [mg/kg]	0,13	< 0,05	n.b.	46	0,81	< 0,05
TOC [%]	0,83	0,66	0,57	3,3	0,71	0,98
pH-Wert	7,3	7,5	7,2	7,7	8,2	7,7
Wassergehalt [%]	1,0	3,9	0,6	0,5	1,0	0,4
T [%]	17,3	20,2	10,8	3,7	8,3	n.b.
fU + mU [%]	20,6	26,3	28,8	4,4	4,8	n.b.
gU [%]	17,1	12,2	36,5			n.b.
fS [%]	32,1	25,8	23,9	91,9	16,9	n.b.
mS [%]	8,7	15,4	0		70,0	n.b.
gS + Gr [%]	4,2	0,1	0			n.b.
Bodenart	Sl	Ls	Uls	S	St	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

5 Ergebnisse von Vorversuchen zur Aufbereitung der Bodeneluat

Die Art der Eluataufbereitung zur Partikelabtrennung kann einen maßgebenden Einfluss auf die Analysenergebnisse und deren Interpretation haben, da insbesondere bei hydrophoben organischen Stoffen (z. B. PAK) mit Sorptionsverlusten bei der Aufarbeitung gerechnet werden muss. Andererseits ist für die analytischen Bestimmungen entsprechend den natürlichen Verhältnissen im Sickerwasser/Grundwasser eine weitgehende Partikelfreiheit der Eluate zu fordern, damit der gelöste Schadstoffanteil nicht durch an suspendiertem Feinstkorn sorbiert vorliegenden Schadstoffen überlagert wird. Der Festlegung einer einheitlichen Aufarbeitung der Eluatproben für die chemische Analytik kommt somit sowohl für die Vergleichbarkeit der im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnisse als auch für den Ergebnisvergleich mit Literaturdaten entscheidende Bedeutung zu. Aufgrund der bislang geringen Datenlage zu diesem Themenkomplex wurden im Rahmen des Untersuchungsvorhabens zunächst Vorversuche zur Eluataufbereitung durchgeführt, wobei verschiedene Methoden zur Partikelabtrennung (Filtration über regenerierte Zellulose 0,45 μm , Filtration über Glasfaser 0,7 μm , Kombinationsfilter Glasfaser/regenerierte Zellulose, Fällung mit CaCl_2) vergleichend eingesetzt wurden.

Zur Bestimmung der Wiederfindungsrate in Abhängigkeit von der Eluataufbereitung wurde zunächst eine wässrige Lösung von Fluoranthren und Benzo(a)pyren eingesetzt. Dazu wurden die beiden PAK als Reinsubstanz zu feinem Pulver gemörsert, zusammen in Aqua bidest gegeben, zur Herstellung einer gesättigten Lösung für 72 h bei RT gerührt und nicht gelöste Partikel durch Filtration über regenerierte Zellulose (0,45 μm) entfernt. Anschließend wurden die Proben unbehandelt oder nach Membranfiltration (Glasfasermikrofilter 0,7 μm GF/F F. Whatman, Membranfilter aus regenerierter Zellulose 0,45 μm RC 55 F. Schleicher + Schuell; Filtration über Glasfaser und regenerierte Zellulose) auf Fluoranthren und Benzo(a)pyren analysiert. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 zusammengefasst und in Abb. 5.1 graphisch aufgearbeitet, indem die Konzentrationen als Quotient zu den Ausgangskonzentrationen vor der Filtration aufgetragen wurden.

Weitere Untersuchungen wurden mit dem S4-Eluat des schluffigen Bodens 13s durchgeführt. Um überhaupt einen filtrierbaren Überstand zu erhalten, wurde das Eluat mit CaCl_2 (6,15 mM) versetzt und 24 Stunden bei 4°C zur Fällung und Sedimentation von Feinpartikeln stehen gelassen. Das so erhaltene Eluat besaß mit $\text{FNU} = 17$ nur noch eine moderate Resttrübung und konnte für die Untersuchungen eingesetzt werden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.2 zusammengefasst und in Abb. 5.2 grafisch dargestellt.

Tab. 5.1: Konzentrationen und Wiederfindungsraten (WR) von Fluoranthen und Benzo(a)pyren in Abhängigkeit von der Probenaufbereitung

Filtration		ohne	Glasfaser	regenerierte Zellulose	Glasfaser + regenerierte Zellulose
Fluoranthen	[$\mu\text{g/l}$]	140	110	100	110
Fluoranthen	[% WR]	-	79	71	79
Benzo(a)pyren	[$\mu\text{g/l}$]	0,45	0,19	0,11	0,21
Benzo(a)pyren	[% WR]	-	42	24	47

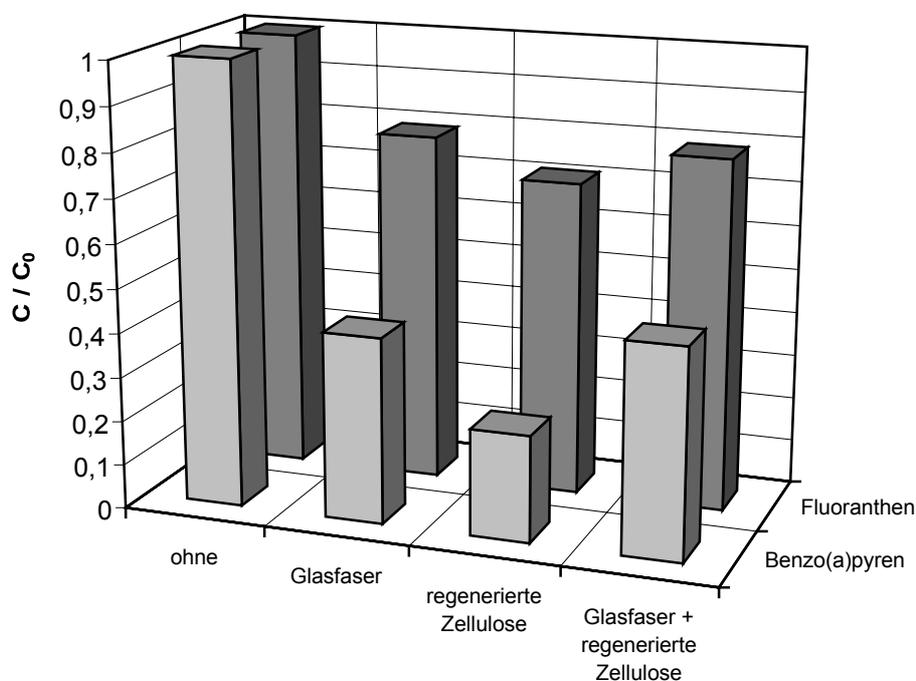


Abb. 5.1: Wiederfindungsraten von Fluoranthen und Benzo(a)pyren in Abhängigkeit von der Filtration

Tab. 5.2: Konzentrationen und Wiederfindungsraten (WR) von PAK im S4-Eluat von Boden 13s in Abhängigkeit von der Probenaufbereitung

Filtration		ohne	Glasfaser	regenerierte Zellulose	Glasfaser + regenerierte Zellulose
Naphthalin	[$\mu\text{g/l}$]	2,3	0,74	0,29	0,35
Naphthalin	[% WR]	-	32	13	15
3-Ring PAK	[$\mu\text{g/l}$]	492	431	213	322
3-Ring-PAK	[% WR]	-	88	43	65
4-Ring PAK	[$\mu\text{g/l}$]	45	39	22	32
4-Ring PAK	[% WR]	-	88	49	71
5-6-Ring PAK	[$\mu\text{g/l}$]	0,92	0,27	0	0,16
5-6-Ring PAK	[% WR]	-	29	0	17
Σ PAK EPA	[$\mu\text{g/l}$]	540	471	235	354
Σ PAK EPA	[% WR]	-	87	44	66
DOC	[mg/l]	20	14	14	14
DOC	[% WR]	-	70	70	70
Trübung	[FNU]	17	< 1	< 1	< 1

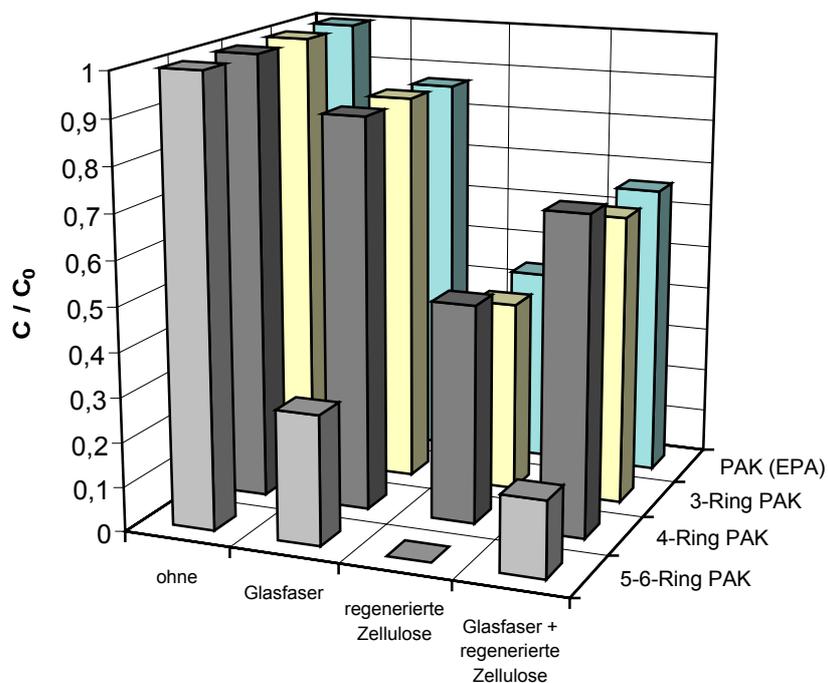


Abb. 5.2: Wiederfindungsraten von PAK im DEV-S4-Eluat von Boden 13s in Anhängigkeit von der Filtration

Bei allen Versuchsvarianten wurden die höchsten PAK-Verluste (geringste Wiederfindungsraten) bei Filtration über regenerierte Zellulose beobachtet. Die Filtrationen über Glasfaser und Glasfaser + regenerierte Zellulose zeigen keine signifikanten (Fluoranthen und Benzo(a)pyren, Tab 5.1, Abb. 5.1) bzw. nur relativ geringe (S4-Eluat von Boden 13s, Tab. 5.2, Abb. 5.2) Unterschiede. Weiterhin sind die prozentualen Sorptionsverluste für Benzo(a)pyren verglichen mit Fluoranthen deutlich höher, was auf die sehr viel geringere Löslichkeit von ersterem PAK zurückzuführen sein wird. Bei der Beurteilung der Ergebnisse zur Filtration des S4-Eluates ist zu berücksichtigen, dass PAK-Verluste nicht nur durch Sorption am Filtermaterial, sondern auch durch eine nicht quantifizierbare Rückhaltung trübstoffgebundener PAK am Filter bedingt sein können (Reduktion der Eluattrübung von FNU = 17 auf FNU < 1 bei allen Filtrationsschritten).

Insgesamt haben die Untersuchungen gezeigt, dass bei der Aufbereitung von Bodeneluaten durch Filtration mit einer Abscheidung von PAK am Filter zu rechnen ist, über deren Ausmaß jedoch keine quantitativen Aussagen möglich sind, da u. a. eine Abhängigkeit von der Lösungsmatrix auf den Rückhalteeffekt (z. B. über die Filtrationsdauer und die Schadstoffkonzentration) existiert. Eine Vergleichbarkeit von in filtrierte Eluaten ermittelten Konzentrationen ist somit nur mit o. g. Einschränkungen möglich.

Aufgrund der erzielten Ergebnisse der Vorversuche zur Eluataufbereitung sowie anhand von Literaturdaten und aus Praktikabilitätsgründen konnte jedoch folgende Festlegung bezüglich einer einheitlichen Aufarbeitung der Eluatproben für die chemische Analytik im Rahmen des Untersuchungsvorhabens getroffen werden, welche für alle hier eingesetzten Methoden angewandt wurde:

- Eluatproben mit geringer Trübung von FNU < 10 werden für die chemische Analytik nicht filtriert, da derartige Resttrübungen den natürlichen Verhältnissen im Grundwasser / Bodensickerwasser nahe kommen.
- Eluatproben mit FNU > 10 werden generell über einen Kombinationsfilter Glasfaser - regenerierte Zellulose filtriert, da hier mit relativ hohen Partikelkonzentrationen zu rechnen ist, welche deutlich über den unter natürlichen Verhältnissen zu erwartenden Partikelkonzentrationen liegen können. Die durch Filtrationsverluste ggf. verursachten Konzentrationsverringerungen sind mit Bezug auf eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse eher in Kauf zu nehmen als partikelbedingt potentiell stark erhöhte Konzentrationen. Die Ergebnisse der im Rahmen des Projektes durchgeführten Vorversuche zeigen, dass der Kombinationsfilter (Glasfaser und anschließend regenerierte Zellulose) nur geringfügig schlechtere Ergebnisse als der alleinige Glasfaserfilter liefert, jedoch die Abtrennung einer definierten Teilchengröße ermöglicht.
- Bei stark getrühten Eluatproben mit FNU >> 10 wird zur Erzielung eines filtrierbaren Eluates eine Zentrifugation (20.000 x g, Edelstahlgefäße) vorangestellt.

6 Ergebnisse der Schüttelversuche gemäß DIN 38414-4

Die Schüttelversuche wurden in Anlehnung an DIN 38414-S4 unter Berücksichtigung der in der LAGA EW 98S formulierten Modifikationen durchgeführt (Wasser/Feststoffverhältnis = 10/1). Die Eluate wurden durch Zentrifugation und/oder Membranfiltration (Kap. 5) von Partikeln befreit. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen sind in Tab. 6.1 für die Böden 1.1 bis 6.2 zusammengefasst.

Tab. 6.1: Ergebnisse der S4-Elution

Parameter / Boden	Boden 1.1 (Anschüttung)	Boden 1.2 (Anschüttung)	Boden 2.1 (Anschüttung)	Boden 2.2 (Anschüttung)	Boden 13a (Anschüttung)	Boden 3.1 (sandig)	Boden 3.2 (1) (sandig)
Naphthalin	0,03	1.171	20	790	-	62	64
3-Ring PAK	11,3	673	191	235	0,04	564	989
4-Ring PAK	0,79	4,6	20,2	45,5	0,16	20,0	29,5
5-6-Ring PAK	0,04	-	-	4,1	-	-	0
Σ PAK EPA (o. Naph.)	12,1	678	211	285	0,20	584	1.018
DOC	4	12	14	43	11	21	15,5
pH-Wert	7,8	7,1	9,7	8,4	7,9	7,3	6,6
Parameter / Boden	Boden 4.1 (1) (sandig)	Boden 4.2 (sandig)	Boden 5.1 (schluffig)	Boden 5.2 (schluffig)	Boden 6.1 (schluffig)	Boden 6.2 (schluffig)	Boden 13s (schluffig)
Naphthalin	-	1.400	-	170	128	13	8,0
3-Ring PAK	6,10	302	729	2.488	617	689	449
4-Ring PAK	6,86	32,3	29,7	16,3	46,9	30,8	43,1
5-6-Ring PAK	2,77	0,35	-	-	-	0,32	2,4
Σ PAK EPA (o. Naph.)	15,7	335	759	2.504	664	720	495
DOC	14,4	14	24	33	101	21	65
pH-Wert	8,8	10,0	7,5	7,5	12,2	7,9	8,2

(1) Mittelwerte aus Parallelbestimmungen, siehe Tab. 6.2

Die Ergebnisse weisen zusammenfassend für die einzelnen Böden extreme Unterschiede im Mobilisierungsverhalten der PAK bei Elution nach dem S4-Verfahren auf. So zeigen z. B. die Böden 1.1 und 13a bei PAK_{EPA}-Gehalten von 12,1 µg/l und 0,2 µg/l im Eluat nur eine geringe Schadstoffmobilität, während z. B. bei den Böden 3.2 und 5.2 PAK_{EPA}-Gehalte von > 1.000 µg/l bestimmt wurden.

Zwecks Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Elutionsmethode wurden mit den Böden 3.2 und 4.1 jeweils 8 Parallelversuche durchgeführt. Die statistische Auswertung der durchgeführten Parallelbestimmungen (Tab. 6.2) ergibt unter Berücksichtigung der komplexen Bodenmatrix für beide Böden eine gute Reproduzierbarkeit der S4-Elution. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert ist mit 14,9 % (PAK) bzw. 3,0 % (DOC) für Boden 3.2 bzw. mit 11,6 % (PAK) bzw. 6,0 % (DOC) für Boden 4.1 als eher gering zu werten. Die höchste Standardabweichung war mit 56,3 % erwartungsgemäß bei dem Einzelparameter Naphthalin zu beobachten, welcher aufgrund seiner Wasserdampflichkeit bei der eingesetzten analytischen Bestimmungsmethode einer erhöhten Streuung unterliegen kann.

Tab. 6.2: Ergebnisse und statistische Auswertung der Parallelversuche zur S4-Elution für die Böden 3.2 und 4.1

Parameter / Parallele	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittelwert (arithm.)	Standard- abweichung (absolut)	Standard- abweichung (relativ, %)	
Boden 3.2												
Naphthalin [µg/l]	40	52	-	110	63	56	73	120	64	36	56,3	
3-Ring PAK [µg/l]	760	1128	1097	1148	945	847	826	1159	989	153	15,5	
4-Ring PAK [µg/l]	21,2	27,5	30,0	29,0	23,4	35,7	39,1	29,9	29,5	5,5	18,6	
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	781	1.156	1.127	1.177	968	883	865	1.189	1.018	152	14,9	
DOC [mg/l]	16	16	15	15	15	15	16	16	15,5	0,5	3,0	
pH-Wert	6,7	6,6	6,7	6,7	6,4	6,4	6,5	6,6	6,6	0,1	-	
Boden 4.1												
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-	0	0	0	
3-Ring PAK [µg/l]	5,90	7,85	5,45	6,30	6,10	6,22	5,43	5,54	6,10	0,74	12,1	
4-Ring PAK [µg/l]	6,50	7,74	4,42	7,01	7,67	7,63	7,22	6,71	6,86	1,02	14,7	
5-6-Ring PAK [µg/l]	2,14	2,84	1,96	2,82	2,85	2,94	2,59	3,98	2,77	0,57	20,6	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	14,5	18,4	11,8	16,3	16,6	16,8	15,2	16,2	15,7	1,82	11,6	
DOC [mg/l]	13	15	14	15	14	16	14	14	14,4	0,86	6,0	
pH-Wert	8,8	8,8	8,8	8,9	8,7	8,7	8,7	8,8	8,8	0,07	-	

7 Ergebnisse der Schüttelversuche gemäß SDS-Verfahren

Die Schüttelversuche nach dem SDS-Verfahren wurden in den Laboratorien des LUA-NRW in Anlehnung an die von Pestke (1996) entwickelte Methode durchgeführt (Wasser/Feststoffverhältnis = 10/1, 0,5 % SDS als Lösungsvermittler). Die Eluate wurden durch Zentrifugation von Partikeln befreit. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen sind in Tab. 7.1 für die untersuchten Böden zusammengefasst. Dabei wurden neben in Tab. 4.1 aufgeführten PAK-belasteten Böden auch die weitgehend unbelasteten Bodenmaterialien 3.3, 6.3 und 13.3 untersucht, um erste Anhaltspunkte über mit diesem Verfahren zu ermittelnde „Hintergrundwerte“ zu erhalten.

Tab. 7.1: Ergebnisse der SDS-Elution

Parameter / Boden	Boden 1.1 (Anschüttung)	Boden 2.1 (Anschüttung)	Boden 2.2 (Anschüttung)	Boden 13.3 (Anschüttung)	Boden 3.1 (sandig)	Boden 3.3 (sandig)
Naphthalin [µg/l]	n.a.	-	-	0,76	-	n.a.
3-Ring PAK [µg/l]	136	83,5	26,6	5,8	5,0	1,8
4-Ring PAK [µg/l]	75	243	85,9	6,5	15,0	3,5
5-6-Ring PAK [µg/l]	121	79,7	35,4	3,6	2,4	0,80
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	332	406	148	15,9	22,4	6,1
Parameter / Boden	Boden 4.1 (1) (sandig)	Boden 4.2 (sandig)	Boden 5.1 (schluffig)	Boden 6.1 (schluffig)	Boden 6.2 (schluffig)	Boden 6.3 (schluffig)
Naphthalin [µg/l]	n.a.	710		n.a.	n.a.	n.a.
3-Ring PAK [µg/l]	91,6	1.720	55,6	273	456	2,1
4-Ring PAK [µg/l]	343	1.610	47,8	126	190	4,7
5-6-Ring PAK [µg/l]	250	542	9,5	27,4	25,0	10,5
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	685	3.872	113	426	671	17,3

(1) Mittelwerte aus Parallelbestimmungen, siehe Tab. 7.2, n.a. = nicht auswertbar

Für die 3 untersuchten, weitgehend unbelasteten Böden 3.3, 6.3 und 13.3 wurden PAKEPA-Gehalte zwischen 6,1 µg/l und 17,3 µg/l bestimmt. Die Ergebnisse für die PAK-belasteten Böden weisen zusammenfassend extreme Unterschiede im Mobilisierungsverhalten der PAK bei Elution nach dem SDS-Verfahren auf, welche in PAKEPA-Gehalten zwischen 22,4 µg/l (Boden 3.1) und 3.872 µg/l (Boden 4.2) resultieren. Im Vergleich mit den Ergebnissen der S4-Elution (Kap. 6) ist tendenziell und erwartungsgemäß eine verstärkte Mobilisierung der 4-Ring und besonders der 5-6-Ring PAK in Gegenwart des Tensids zu verzeichnen. Bemerkenswerter Weise ergibt sich jedoch bei Betrachtung der 3-Ring PAK und der PAKEPA-Gesamtgehalte ein sehr heterogenes Bild. Hier wurden bei der SDS-Elution im Vergleich zur S4-Elution sowohl um den Faktor 43 höhere (Boden 4.1), als auch um den Faktor 26 geringere Gesamtgehalte (Boden 3.1) bestimmt. Da dieser unerwartete Befund aufgrund der limitierten Anzahl an vorliegenden Ergebnissen nicht interpretierbar erscheint und der Einsatz von Tensiden im Gegensatz zur Elution mit reinem Wasser ein „worst case“ Szenario darstellt, wurde auf einen weiteren Vergleich der SDS-Elution mit den übrigen Elutionsverfahren im Rahmen von Kap. 12 verzichtet.

Zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit wurde auch für die SDS-Elution mit dem Boden 4.1 8 Parallelversuche durchgeführt. Die statistische Auswertung der durchgeführten Parallelbestimmun-

gen (Tab. 7.2) ergibt erwartungsgemäß eine vergleichbar gute Reproduzierbarkeit der SDS-Elution, wie sie für die unter ähnlichen Versuchsrahmenbedingungen (Schüttelversuch, Wasser-Feststoffverhältnis, Versuchsdauer) durchgeführten S4-Elution bestimmt wurde. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert ist auch hier mit 13,2 % (PAK) für Boden 4.1 als eher gering zu werten. Die höchste Standardabweichung war mit 64,4 % bei den 3-Ring PAK zu beobachten.

Tab. 7.2: Ergebnisse und statistische Auswertung der Parallelversuche zur SDS-Elution für den Boden 4.1

Parameter / Parallele	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittelwert (arithm.)	Standardabweichung (absolut)	Standardabweichung (relativ, %)	
Boden 4.1												
Naphthalin [µg/l]	n.a.	n.a.	n.a.									
3-Ring PAK [µg/l]	51,7	77,4	52,1	152	16,6	49,7	200	133	91,6	59,0	64,4	
4-Ring PAK [µg/l]	325	413	306	297	326	318	387	370	343	39,2	11,4	
5-6-Ring PAK [µg/l]	262	313	244	181	256	247	250	248	250	33,5	13,4	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	639	803	602	630	599	615	837	751	685	90,6	13,2	

n.a. = nicht auswertbar

8 Ergebnisse der Säulenversuche gemäß DIN V 19736

Als ein wesentliches Ziel im Rahmen des Untersuchungsvorhabens sollte überprüft werden, ob die Vorschrift für die Durchführung der Säulenversuche gemäß DIN V 19736 so variiert werden kann, dass im Säulenexperiment unabhängig von der Zustandsform der Schadstoffe (Sorption / residuale Phase) annähernd Gleichgewichtsbedingungen erzielt werden und somit eine einheitliche und vereinfachte Versuchsauswertung für die Untersuchungspraxis zur Verfügung gestellt werden kann (vergl. Kap. 3.2). Daher wurde durch Variation der Flussrate und der Säulenlänge die Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenmaterial im Säulenversuch in einem weiten Bereich (ca. 3 h – 48 h) verändert. Zusätzlich wurden vergleichende Untersuchungen mit ungestört entnommenen Bodenproben sowie Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit von Säulenversuchen durchgeführt. Die nachfolgende Tabelle 8.1 gibt einen Überblick der durchgeführten Versuchsvarianten. Die Variante 6 entspricht, abgesehen vom etwas geringeren Säulendurchmesser (Anströmfläche), den Empfehlungen der DIN V 19736 und wurde entsprechend bei allen Versuchsreihen aufgrund ihres Referenzcharakters mitgeführt.

Tab. 8.1 Zusammenstellung der mit gestörten und ungestörten Bodenproben durchgeführten Varianten des Säulenversuchs analog DIN V 19736

	Variante 1	Variante 2	Variante 3	Variante 4	Variante 5	Variante 6	Variante 7	Variante 8	Variante 9	DIN V 19736
Probe	gestört	ungestört	gestört							
Säulenlänge [cm]	16	16	16	16	16	16	64	64	12	16
Säulendurchmesser [cm]	5	5	5	5	5	5	5	5	9,4	6
Flussrate [ml/min]	0,075	0,15	0,19	0,38	0,56	0,75	0,19	0,75	0,67	1,0
Flussrate [ml/min x cm ²]	0,004	0,008	0,01	0,02	0,03	0,04	0,01	0,04	0,01	0,04
Eluatmenge [l/d]	0,11	0,22	0,27	0,54	0,81	1,08	0,28	1,08	0,96	1,44
Fließgeschwindigkeit (1) [m/d]	0,1	0,2	0,25	0,5	0,75	1,0	0,25	1,0	0,25	1,0
Kontaktzeit (1) [h]	30	15	12	6	4,5	3	48	12	9	3

(1) Abgeschätzt mit einem angenommenen Porenanteil von $n = 0,45$

Der generelle Zusammenhang zwischen den für den Betrieb einer Säule elementaren Parametern Flussrate, Füllvolumen, Porenanteil und Kontaktzeit stellt sich wie folgt dar:

$$\text{Flussrate [ml/min]} = \text{Füllvolumen [ml]} \times \text{Porenanteil } n [-] / (\text{Kontaktzeit } t [\text{h}] \times 60 [\text{min/h}])$$

Für die Berechnungen der in Tab. 8.1 dargestellten Parameter Kontaktzeit und Fließgeschwindigkeit wurde ein mittlerer Porenanteil der Böden von $n = 0,45$ angenommen. Alternativ kann der Porenanteil in der Säule bestimmt werden, indem der Wasserverbrauch während des Probeneinbaus ermittelt wird oder indem die Säule vor und nach dem Probeneinbau unter Berücksichtigung der eingebauten Feststoff- und Wassermasse gewogen wird.

Für alle unter Kap. 8 dargestellten Säulenversuche betrug die Elutionszeit 8 Wochen, wobei je Säule 8 Eluatmischproben (Böden 1.2, 5.2, 13a, 13s) bzw. 6 Eluatmischproben (übrige Böden) auf die Parameter PAK_{EPA} , DOC, pH-Wert und Trübung (FNU) untersucht wurden. Dabei wurde einheitlich bei allen Versuchsvarianten das in den ersten 5 Betriebsstunden der Säule erhaltene Eluat aufgrund zumeist sehr hoher Trübungswerte verworfen. Um mikrobielle Abbauprozesse während der Standzeit der Eluate zu vermeiden, wurde in den Eluatauffangbehältern $HgCl_2$ (Endkonzentration 0,01 % w/v) vorgelegt. Eluatproben, welche Trübungswerte > 10 FNU aufwiesen, wurden nach Zentrifugation und/oder nach Membranfiltration (Glasfaser + regenerierte Zellulose, 0,45 μm) auf ihren PAK-Gehalt analysiert (vergl. Kap. 5).

Für die Auswertung der PAK-Frachten der Säuleneluate wurde der PAK_{EPA} -Gehalt ohne Naphthalin herangezogen, da für letzteren PAK aufgrund seiner hohen Wasserdampflichkeit teilweise starke Schwankungen zu verzeichnen waren.

In den folgenden Kapiteln 8.1.1 bis 8.1.9 sind die bei konstanter Säulenlänge und unterschiedlichen Flussraten und damit unterschiedlichen Kontaktzeiten erzielten Ergebnisse für die einzelnen Böden dargestellt. In Kap. 8.2 sind Untersuchungen zusammengefasst, bei denen durch Variation der Säulenlänge unterschiedliche Kontaktzeiten zwischen Elutionsmittel und Bodenmaterial eingestellt wurde, während in Kap. 8.3 ein Ergebnisvergleich von ungestört entnommenen und gestört in die Säule eingebauten Proben an ausgewählten Bodenproben dargestellt ist. Als weiteres wesentliches Ergebnis des Untersuchungsvorhabens sind in Kap. 8.4 die Ergebnisse von Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit der Säulenversuche nach DIN V 19736 zusammengefasst.

8.1 Untersuchungen bei Variation der Flussrate

Im Rahmen von Vorversuchen zur Säulenelution sollte zunächst bei konstanter Säulenlänge (16 cm) die theoretische Abstandsgeschwindigkeit (Sickerwasserfließgeschwindigkeit) im Bereich von 0,1 m/d bis 1 m/d (Porosität von $n = 0,45$ angenommen) entsprechend einer Kontaktzeit von 3 h bis 30 h bzw. einer Flussrate zwischen 0,075 ml/min und 0,75 ml/min variiert und die Schadstoffgehalte im Eluat vergleichend bewertet werden. Die Versuche wurden entsprechend den Versuchsvarianten 1, 2, 4, 5 und 6 (Tab. 8.1) in jeweils 5 baugleichen Glassäulen mit einer Füllhöhe von 16 cm durchgeführt. Diese mit den in Kap. 4 näher charakterisierten Böden 1.2, 5.2, 13a und 13s durchgeführten Voruntersuchungen sind in den Kapiteln 8.1.1 bis 8.1.4 dargestellt, wobei der Schwerpunkt der Ergebnisauswertung auf die Ermittlung und Darstellung von möglichen Gleichgewichtsbedingungen gelegt wurde. Ein diesbezügliches vorläufiges Fazit wird in Kap. 8.5 gezogen.

Die Methodik zur graphischen Auswertung der Säulenversuche zwecks Unterscheidung von Gleichgewicht/Nicht-Gleichgewicht ist in Anhang 1 anhand verschiedener möglicher Fallgestaltungen erläuternd dargestellt.

8.1.1 Boden 1.2 (Anschüttung)

Die in der 8-wöchigen Betriebszeit der Säule erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.1.1 zusammengefasst.

Für das Anschüttungsmaterial 1.2 wurden bei allen Flussraten über die gesamte Betriebszeit nur geringe Eluatrübungen < 10 FNU bestimmt, so dass auf eine Eluataufbereitung für die Analytik verzichtet werden konnte.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluat lässt für Boden 1.2 eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate und der Elutionsdauer erkennen (Abb. 8.1.1). Bei geringeren Flussraten wurden höhere DOC-Konzentrationen eluiert, wobei mit zunehmender Betriebszeit bei allen Flussraten eine allmähliche Abnahme der Konzentration zu verzeichnen ist. Die Betrachtung des kumulativ über die Eluate mobilisierten DOC-Gesamtaustrags als Funktion des Wasser-Feststoffverhältnisses (Abb. 8.1.2) zeigt einen unabhängig von der Flussrate annähernd gleichen Kurvenverlauf. Daraus ist abzuleiten, dass sich bei der Säulenelution bezüglich des Summenparameters DOC unabhängig von der Flussrate annähernd Gleichgewichtsbedingungen zwischen gelöstem und an die Feststoffphase gebundenem DOC eingestellt haben.

Für das Anschüttungsmaterial 1.2 wurden nach anfänglich breiterer Streuung (Eluatprobe Tag 1-3) bei der Probe Tag 4-7 unabhängig von der Flussrate in der gleichen Größenordnung liegende PAK-Eluatkonzentrationen bestimmt (660 - 815 $\mu\text{g/l}$, Abb. 8.1.3). Der weitere zeitliche Verlauf des Schadstoffaustrages ist abhängig von der Flussrate. Während bei der höchsten Flussrate (0,75 ml/min) mit zunehmender Betriebszeit ein kontinuierlicher, deutlicher Rückgang der PAK-Konzentration bis auf 187 $\mu\text{g/l}$ zu verzeichnen ist, wurde bei geringeren Flussraten zunächst ein leichter Anstieg, gefolgt von einem allmählichen Abfall der PAK-Konzentration beobachtet, was auf eine allmähliche Erschöpfung des mobilisierbaren PAK-Anteils hindeutet (Abb. 8.1.3). Bis zum 7. Betriebstag war jedoch keine Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Flussrate zu verzeichnen (insbesondere keine Erhöhung der Gehalte bei niedriger Flussrate), so dass davon auszugehen ist, dass sich bei allen Flussraten annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben, obwohl in Boden 1.2 kein erkennbarer Schadstoffanteil in residualer Phase vorlag. Diese Aussage wird gestützt durch den, für die unterschiedlichen Flussraten bis zu einem Wasser-Feststoffverhältnis von ca. 20:1 (= 56 Betriebstage bei 0,075 ml/min), annähernd gleichen kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtaustrag, welcher in Abb. 8.1.4 als Funktion des Wasser-Feststoff-Verhältnisses dargestellt ist.

Insgesamt wurde für Boden 1.2 im Vergleich zu anderen Anschüttungsmaterialien (13a in Kap. 8.1.3, 2.1 und 2.2 in Kap. 8.1.5) eine hohe Mobilität der Schadstoffe nachgewiesen, welche auf den vergleichsweise geringen als Sorptionsmatrix zur Verfügung stehenden TOC-Gehalt (3,7 %, Tab. 4.2) zurückzuführen sein dürfte.

Tab. 8.1.1: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 1.2 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-36	Tag 37-46	Tag 47-56
Flussrate 0,075 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	624	1200	210	2110	1603	1523	1800	1400
3-Ring PAK [µg/l]	357	691	992	1013	718	727	543	427
4-Ring PAK [µg/l]	10,3	32,3	14,1	27,3	14,9	16,9	12,8	13,4
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	367	723	1006	1040	733	743	555	440
DOC [mg/l]	40	29	23	18	19	16	18	17
pH-Wert	7,9	8,4	8,3	8,2	8,0	7,9	7,8	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	5,1 / n.b.	9,7 / n.b.	2,7 / n.b.	9,6 / n.b.	7,8 / n.b.	7,6 / n.b.	8,5 / n.b.	8,0 / n.b.
Flussrate 0,15 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	704	650	1634	1669	24	920	460	310
3-Ring PAK [µg/l]	972	630	1130	879	781	790	542	462
4-Ring PAK [µg/l]	8,9	30,2	17,6	16,5	15,5	14,1	13,5	14,2
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,02	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	980	660	1147	896	797	804	555	476
DOC [mg/l]	27	23	20	16	14	11	13	12
pH-Wert	7,8	8,3	8,3	7,6	7,6	7,7	7,8	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,6 / n.b.	9,0 / n.b.	4,9 / n.b.	9,8 / n.b.	9,7 / n.b.	9,7 / n.b.	6,4 / n.b.	9,5 / n.b.
Flussrate 0,38 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	1,2	110	3,8	58	361	579	330	270
3-Ring PAK [µg/l]	336	671	874	796	771	675	484	551
4-Ring PAK [µg/l]	4,7	17,5	17,5	15,5	19,3	17,8	18,4	18,8
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,05	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	341	689	892	811	790	693	502	570
DOC [mg/l]	16	17	14	11	9	7	7	8
pH-Wert	7,8	7,7	7,8	7,5	7,6	7,6	7,8	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	9,4 / n.b.	7,2 / n.b.	4,8 / n.b.	3,5 / n.b.	8,4 / n.b.	8,1 / n.b.	5,2 / n.b.	4,6 / n.b.
Flussrate 0,56 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	1192	1100	77	12	8,6	160	170	95
3-Ring PAK [µg/l]	346	784	658	497	589	497	541	445
4-Ring PAK [µg/l]	10,1	31,4	24,5	13,5	12,4	20,5	18,6	18,6
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	356	815	683	510	601	518	560	464
DOC [mg/l]	18	17	12	11	9	6	7	7
pH-Wert	7,8	7,7	7,8	7,4	7,5	7,6	7,8	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,4 / n.b.	9,5 / n.b.	7,0 / n.b.	5,4 / n.b.	7,2 / n.b.	7,9 / n.b.	5,0 / n.b.	4,8 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	84	12	5,1	2,8	78	64	37	54
3-Ring PAK [µg/l]	693	705	854	477	374	426	192	172
4-Ring PAK [µg/l]	34,2	30,6	14,7	16,6	24,7	19,6	15,5	15,3
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	727	736	869	494	399	446	207	187
DOC [mg/l]	17	14	11	7	6	5	6	4
pH-Wert	7,5	7,5	7,8	7,4	7,5	7,6	7,8	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,3 / n.b.	5,6 / n.b.	6,5 / n.b.	3,5 / n.b.	< 1 / n.b.	5,8 / n.b.	5,0 / n.b.	7,7 / n.b.

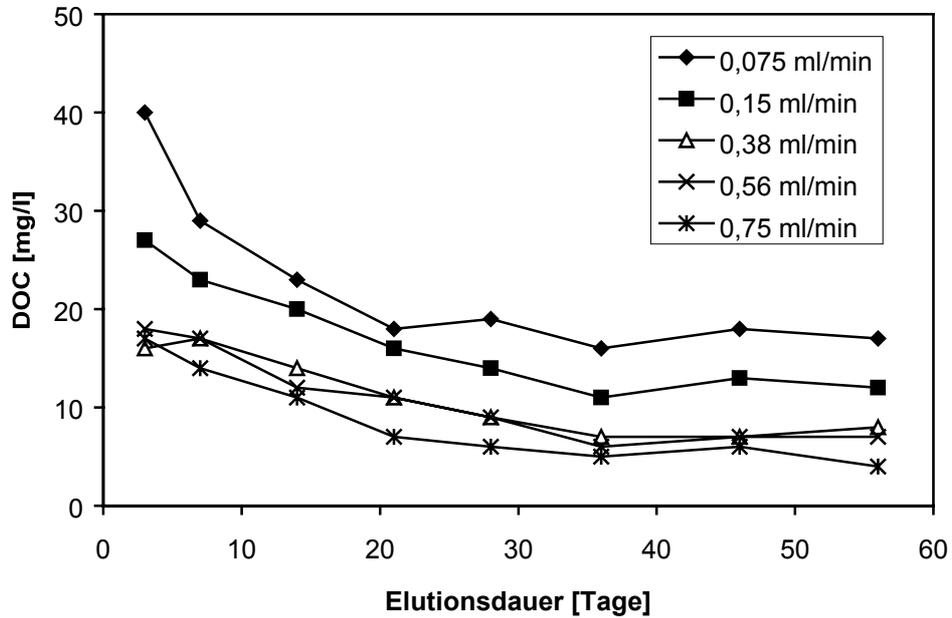


Abb. 8.1.1: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluat für den Boden 1.2 bei verschiedenen Flussraten

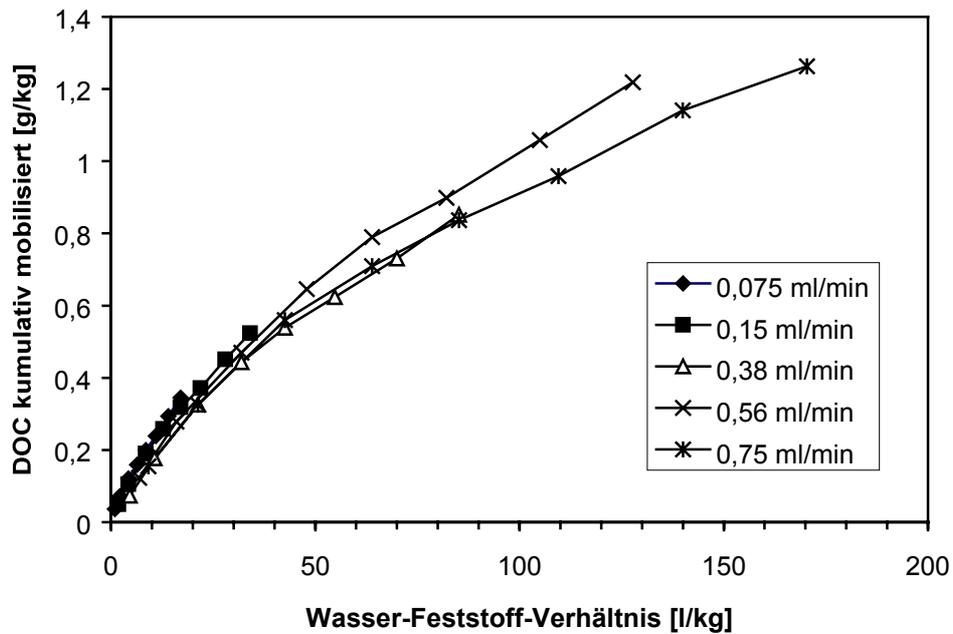


Abb. 8.1.2: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte DOC-Gesamtgehalte für den Boden 1.2 bei verschiedenen Flussraten

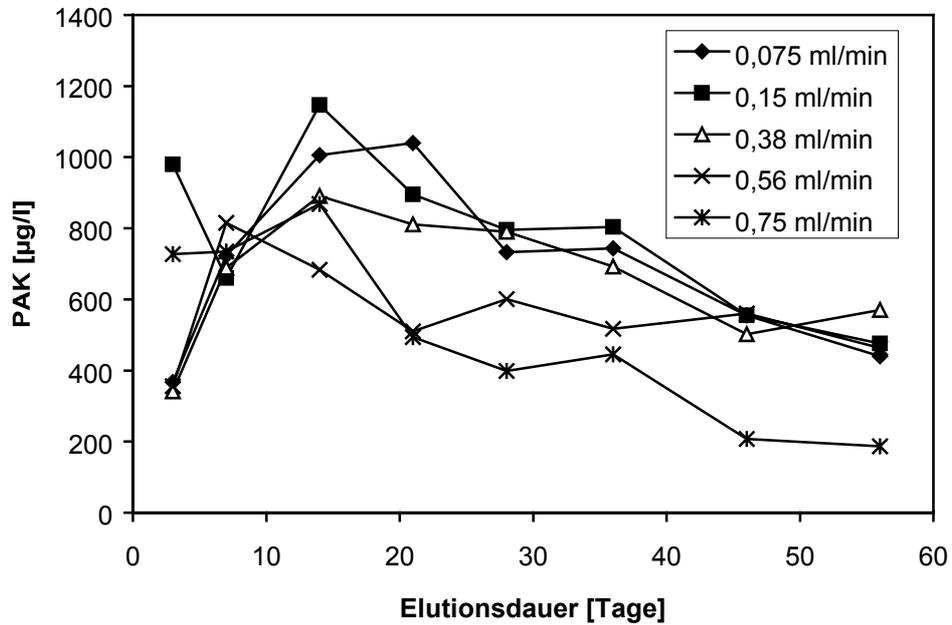


Abb. 8.1.3: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten für den Boden 1.2 bei verschiedenen Flussraten

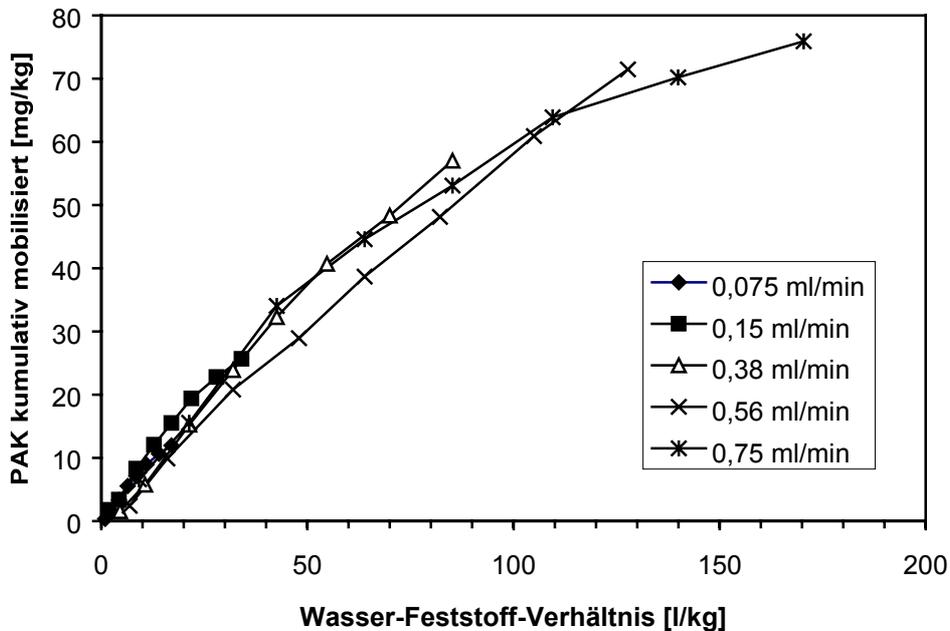


Abb. 8.1.4: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 1.2 bei verschiedenen Flussraten

8.1.2 Boden 5.2 (schluffiger Boden)

Die in Abhängigkeit von der Flussrate für Boden 5.2 ermittelten Ergebnisse sind in Tab. 8.1.2 zusammengefasst.

Für den schluffigen Boden 5.2 wurden nur bei niedrigen Flussraten $\leq 0,15$ ml/min ab 4 Tagen Betriebszeit Eluatrübungen < 10 FNU bestimmt. Bei höheren Flussraten war nach anfänglich hohen Trübungswerten eine allmähliche Abnahme zu verzeichnen. Trübungswerte < 10 FNU wurden erst nach 37 Tagen Betriebszeit erzielt, wobei kein Zusammenhang zwischen Flussrate und Eluatrübung zu erkennen ist. Der zeitliche Verlauf der Trübung der Säuleneluat ist in Abb. 8.1.5 für den Boden 5.2 dargestellt.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluat lässt auch für Boden 5.2 (Abb. 8.1.6) eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate und der Elutionsdauer erkennen, wobei wiederum bei geringeren Flussraten höhere DOC-Konzentrationen eluiert wurden. Dabei nimmt die Konzentration in den ersten Betriebstagen zunächst sehr rasch und danach langsamer mit der Elutionsdauer ab. Bemerkenswert ist der hohe DOC-Gehalt im Eluat in den ersten Betriebstagen bei niedrigen Flussraten, was auf einen hohen Anteil an schnell mobilisierbarer organischer Substanz hindeutet. Bei Betrachtung des kumulativ mobilisierten DOC-Gesamtaustrages (Abb. 8.1.7) wird deutlich, dass sich erst bei niedrigen Flussraten von $< 0,15$ ml/min (15 h Kontaktzeit), erkennbar an dem gleichartigen Kurvenverlauf bei 0,075 ml/min und 0,15 ml/min, Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

Die Säuleneluat von Boden 5.2 enthielten zu Beginn der Betriebszeit (Probe Tag 1-3) bei allen Flussraten im gleichen Bereich liegende PAK_{EPA} -Gehalte zwischen 541 $\mu\text{g/l}$ und 933 $\mu\text{g/l}$, was auf eine hohe Mobilität der Schadstoffe hindeutet. Der weitere zeitliche Verlauf des Schadstoffaustrages zeigt wiederum eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate. Während bei Flussraten $\geq 0,375$ ml/min mit zunehmender Betriebszeit ein kontinuierlicher, deutlicher Rückgang der PAK-Konzentrationen bis auf < 50 $\mu\text{g/l}$ zu verzeichnen ist (Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils), wurde bei den niedrigen Flussraten nur ein sehr geringer Abfall der PAK-Konzentration beobachtet (Abb. 8.1.8). Die Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Fracht (Abb. 8.1.9) verdeutlicht, dass bei der gegebenen Versuchsanordnung auch mit der hohen Flussrate von 0,75 ml/min zu Versuchsbeginn (Tag 1-3) annähernd Gleichgewichtsbedingungen erzielt werden, obwohl auch für Boden 5.2 kein erkennbarer Schadstoffanteil in residualer Phase bestimmt wurde. Die bei hohen Flussraten rasche Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils führt bei Boden 5.2 jedoch schon bei einem Wasser/Feststoffverhältnis von ca. 20 : 1 (Versuchstag 7 bei 0,75 ml/min Flussrate) zu einer deutlichen Unterschätzung der maximalen PAK-Eluatkonzentration. Bei geringen Flussraten $< 0,15$ ml/min liegen über die gesamte Versuchsdauer Gleichgewichtsbedingungen vor (Abb. 8.1.9).

Tab. 8.1.2: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 5.2 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-36	Tag 37-46	Tag 47-56
Flussrate 0,075 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	840	430	259	61	152	19	110	13
3-Ring PAK [µg/l]	921	930	829	721	688	690	595	653
4-Ring PAK [µg/l]	12,1	61,5	32,2	32,5	30	28	30,7	37,8
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	933	992	861	754	718	718	626	691
DOC [mg/l]	232	69	35	22	16	11	11	8
pH-Wert	8,2	8,2	7,9	7,9	8,0	7,9	7,7	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	24 / 3,8	4,7 / n.b.	5,2 / n.b.	5,6 / n.b.	9,5 / n.b.	9,4 / n.b.	9,3 / n.b.	8,0 / n.b.
Flussrate 0,15 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	105	87	29	94	42	11	9,8	30
3-Ring PAK [µg/l]	556	837	600	849	524	575	556	456
4-Ring PAK [µg/l]	18,7	49,3	24,2	41,0	36,9	32,0	36,1	29,8
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,14	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	574	886	624	890	561	607	592	486
DOC [mg/l]	119	42	25	15	12	8	10	7
pH-Wert	8,2	8,2	7,9	7,9	7,9	7,7	7,5	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	21 / 2,5	4,7 / n.b.	3,5 / n.b.	5,2 / n.b.	9,3 / n.b.	9,5 / n.b.	8,7 / n.b.	2,3 / n.b.
Flussrate 0,38 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	340	200	47	13	4,2	5,8	3,3	1,5
3-Ring PAK [µg/l]	611	619	347	79,4	48,7	50,8	25,4	22,5
4-Ring PAK [µg/l]	17,2	66,7	31,4	9,9	12,6	12,6	5,8	7,8
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,12	0,18	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	628	686	418	89,3	61,3	63,5	31,2	30,3
DOC [mg/l]	37	16	7	5	4	1	3	2
pH-Wert	8,1	8,2	7,9	7,9	7,8	7,6	7,5	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	63 / < 1	98 / 2,7	71 / 3,2	38 / 3,0	23 / < 1	25 / < 1	1,3 / n.b.	1,0 / n.b.
Flussrate 0,56 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	320	220	8,7	2,1	4,1	2,5	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	657	560	316	89,5	105	46,4	68,6	12,7
4-Ring PAK [µg/l]	49,2	75,5	34,7	17,2	20,2	12,1	18,1	9,1
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,10	-	0,07	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	706	636	351	107	125	58,5	86,7	21,8
DOC [mg/l]	22	9	7	3	3	1	2	2
pH-Wert	8,0	8,2	8,0	8,0	7,3	7,4	7,5	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	34 / < 1	40 / < 1	31 / < 1	22 / < 1	17 / < 1	23 / < 1	1,2 / n.b.	1,0 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	130	10	1,3	19	8,4	3,6	3,5	2,9
3-Ring PAK [µg/l]	506	240	135	114	72,3	54,9	36,7	32,1
4-Ring PAK [µg/l]	34,6	37,0	25,1	12,0	17,6	9,8	7,7	7,9
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,03	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	541	277	160	126	89,9	64,7	44,4	40,0
DOC [mg/l]	14	10	5	3	3	1	2	3
pH-Wert	7,9	8,2	7,9	8,0	7,3	7,5	7,5	7,4
FNU (unfiltriert/filtriert)	35 / < 1	26 / < 1	43 / < 1	23 / < 1	20 / < 1	16 / < 1	1,3 / n.b.	1,4 / n.b.

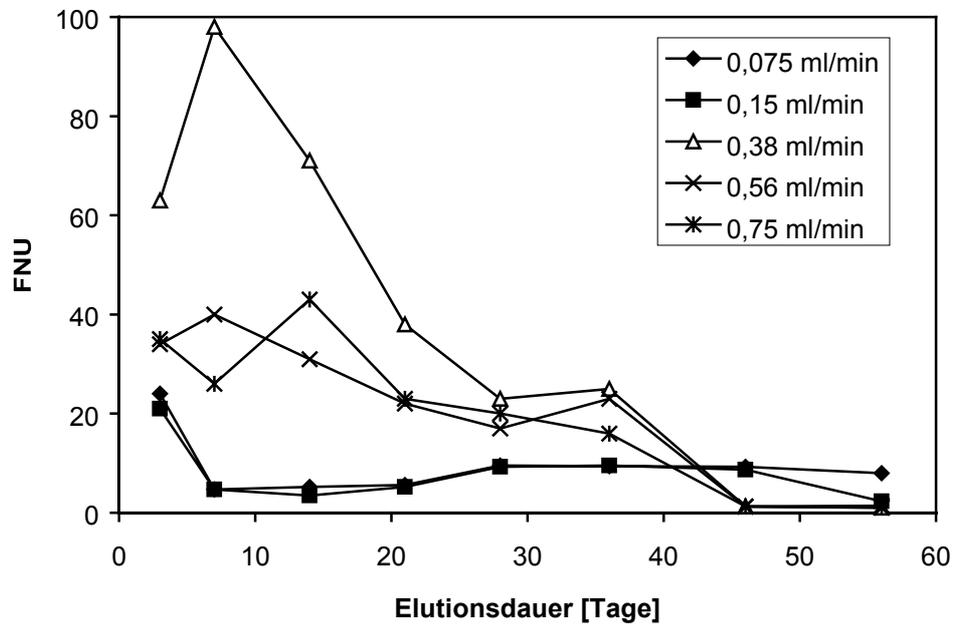


Abb. 8.1.5: Zeitlicher Verlauf der Trübung in den Säuleneluaten für den Boden 5.2 bei verschiedenen Flussraten

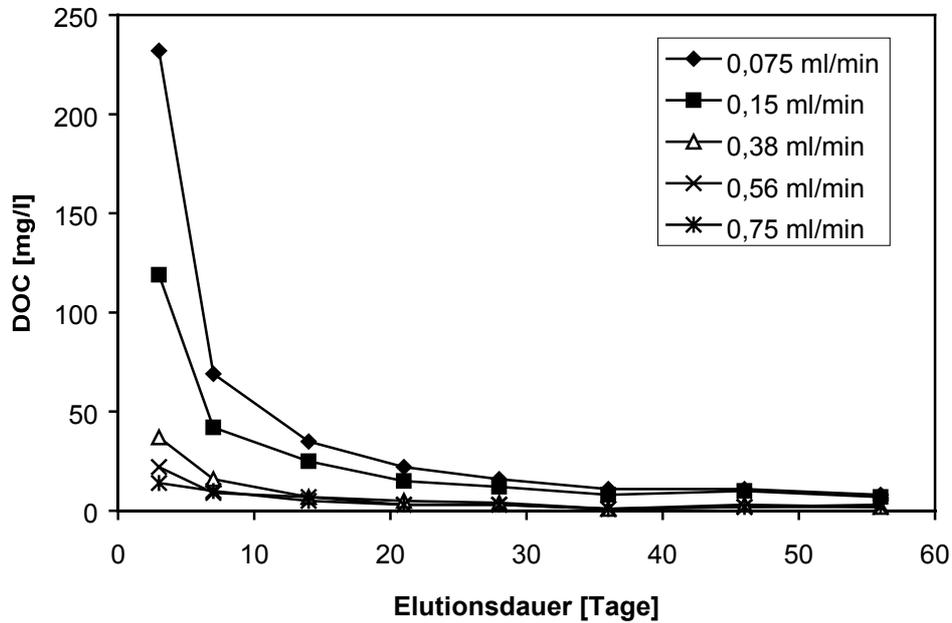


Abb. 8.1.6: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluat für den Boden 5.2 bei verschiedenen Flussraten

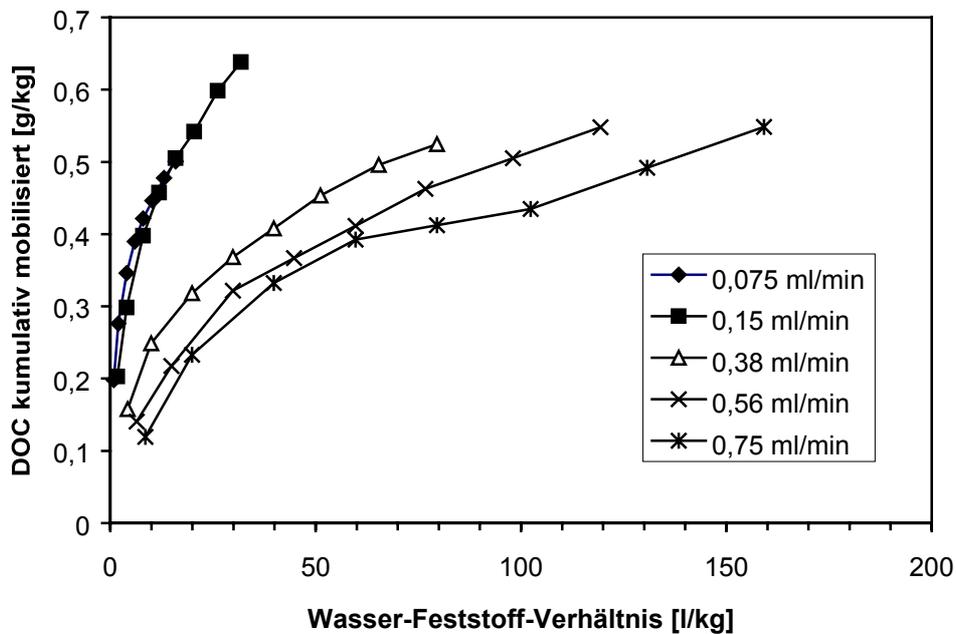


Abb. 8.1.7: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte DOC-Gesamtgehalte für den Boden 5.2 bei verschiedenen Flussraten

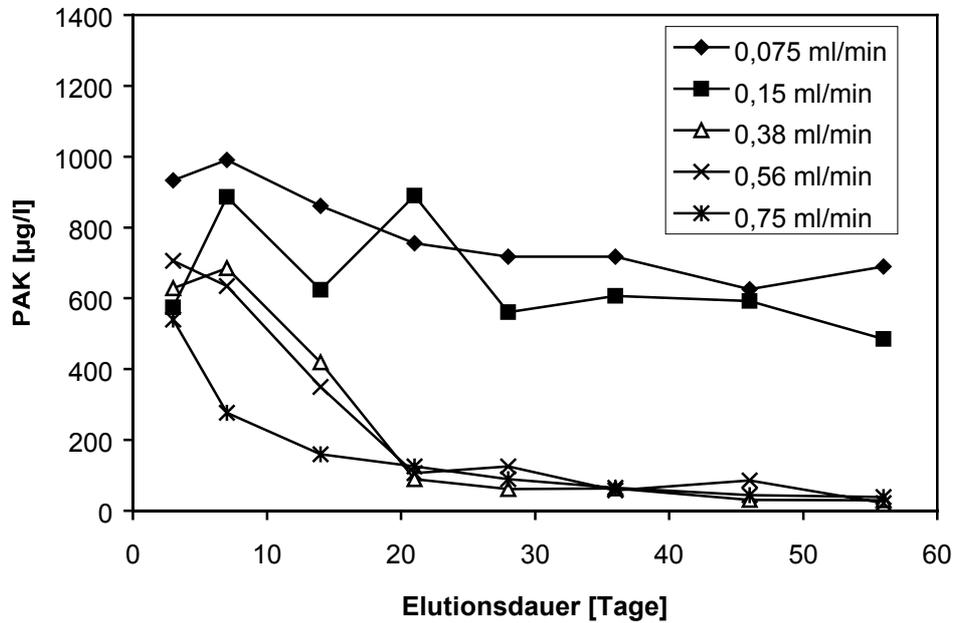


Abb. 8.1.8: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten für den Boden 5.2 bei verschiedenen Flussraten

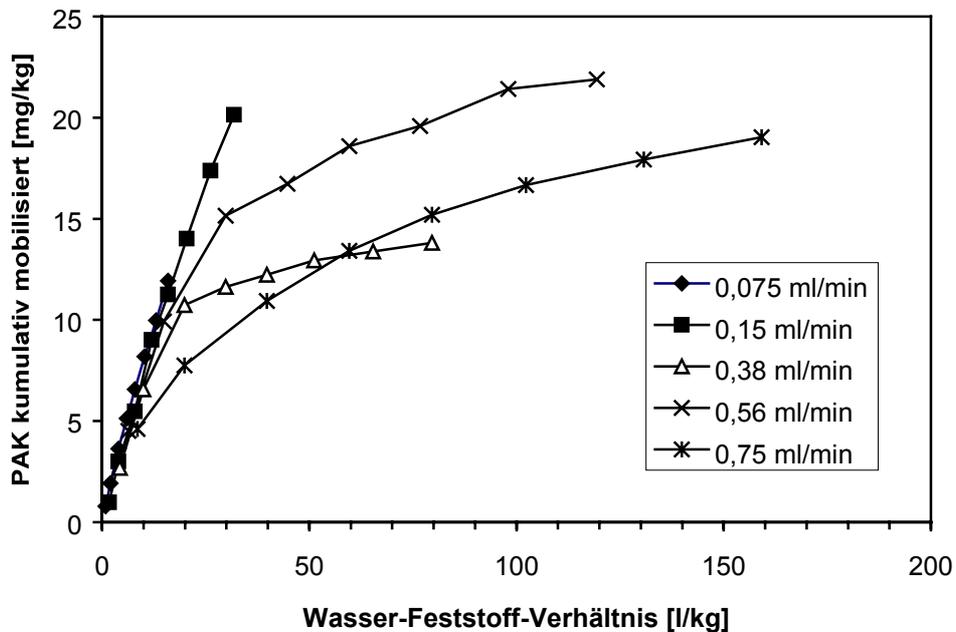


Abb. 8.1.9: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 5.2 bei verschiedenen Flussraten

8.1.3 Boden 13a (Anschüttung)

Die in Abhängigkeit von der Flussrate für das Anschüttungsmaterial 13a erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.1.3 zusammengefasst. Der zeitliche Verlauf der Trübung der Säuleneluate ist in Abb. 8.1.10 dargestellt. Für das Bodenmaterial 13a wurde bei Flussraten von 0,375-0,750 ml/min nach anfänglich niedrigen Werten ($FNU < 10$) eine deutliche Erhöhung der Eluattrübung, gefolgt von einer allmählichen Abnahme, bestimmt. Eluattrübungen < 10 FNU, wie sie gemäß DIN V 19736 spätestens nach dem Austausch von 15 Porenvolumina zu erwarten sind, wurden mit Bodenmaterial 13a nur bei der niedrigsten Flussrate (0,075 ml/min) durchgehend ab Betriebstag 7 erzielt. Das Anschüttungsmaterial muss somit einen erheblichen Feinstkornanteil aufweisen, welcher unter den Bedingungen des Säulenversuches besonders bei hohen Flussraten mobilisiert wird.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluate lässt für Boden 13a (Abb. 8.1.11) abermals eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate und der Elutionsdauer erkennen. Es wurden bei geringeren Flussraten höhere DOC-Konzentrationen eluiert, wobei die Konzentration generell mit der Elutionsdauer abnimmt. Für Boden 13a wurden trotz des sehr hohen TOC-Gehaltes im Feststoff (Tab. 4.2) vergleichsweise geringe DOC-Gehalte im Eluat verzeichnet. Die Auswertung des kumulativ mobilisierten DOC lässt für Boden 13a analog zu Boden 1.2 die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen auch bei hohen Flussraten vermuten.

Für Boden 13a waren bei allen Flussraten über die gesamte Betriebszeit nur sehr geringe PAK-Mengen in den Eluaten ($< 1,4 \mu\text{g/l}$) enthalten. Dabei war keine Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Flussrate zu verzeichnen (insbesondere keine Erhöhung der Gehalte bei niedriger Flussrate, Abb. 8.1.12), so dass davon auszugehen ist, dass sich bei allen Flussraten annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben. Diese Aussage wird gestützt durch den für die unterschiedlichen Flussraten bis zu einem Wasser-Feststoffverhältnis von ca. 25:1 (= 56 Betriebstage bei 0,075 ml/min) nur geringfügig unterschiedlichen kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtaustrag, welcher in Abb. 8.1.13 als Funktion des Wasser-Feststoff-Verhältnisses dargestellt ist. Dabei ist jedoch einschränkend anzumerken, dass die hohe relative Wertestreuung aufgrund der sehr geringen, für die Einzel-PAK teils im Bereich der analytischen Nachweisgrenze liegenden Gehalte hier nur eine tendenzielle Auswertung zulässt.

Insgesamt zeigt Boden 13a nur einen sehr geringen mobilisierbaren Schadstoffanteil, welcher auf eine starke sorptive Festlegung der PAK am Feststoff hindeutet. Als Sorptionsmatrix wird hierbei der mit 43 % sehr hohe Boden-TOC fungieren.

Tab. 8.1.3: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 13a in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-36	Tag 37-46	Tag 47-56
Flussrate 0,075 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	0,07	0,03	0,20	0,15	0,08	0,06	-	0,05
3-Ring PAK [µg/l]	0,25	0,25	0,37	0,06	0,10	0,10	0,53	0,44
4-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,18	0,16	0,10	0,11	0,17	0,15
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,32	0,28	0,75	0,37	0,28	0,27	0,70	0,64
DOC [mg/l]	23	10	7	5	5	4	4	4
pH-Wert	8,3	8,3	8,3	8,1	8,2	8,2	7,8	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	17 / 1	4 / n.b.	4 / n.b.	4 / n.b.	6 / n.b.	8 / n.b.	9 / n.b.	10 / n.b.
Flussrate 0,15 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	-	0,08	0,13	-	0,26	0,25	0,40	0,40
3-Ring PAK [µg/l]	0,34	1,09	0,32	0,02	0,68	0,54	0,71	0,40
4-Ring PAK [µg/l]	0,04	0,22	0,21	0,22	0,22	0,33	0,26	-
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,38	1,39	0,66	0,24	1,16	1,12	1,37	0,80
DOC [mg/l]	15	7	7	5	3	3	3	4
pH-Wert	8,1	8,3	8,3	7,9	7,8	7,6	7,4	7,2
FNU (unfiltriert/filtriert)	5 / n.b.	3 / n.b.	10 / n.b.	26 / 1	29 / 1	30 / 1	25 / 1	32 / 1
Flussrate 0,38 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	0,05	0,24	0,57	-	0,56	0,60	0,30	0,47
3-Ring PAK [µg/l]	0,06	0,28	0,86	0,03	0,64	0,82	0,66	0,41
4-Ring PAK [µg/l]	0,56	0,41	0,25	0,18	0,25	0,19	0,25	0,03
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,22	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,89	0,93	1,68	0,21	1,45	1,61	1,21	0,91
DOC [mg/l]	9	6	6	5	2	1	1	1
pH-Wert	8,0	8,3	8,4	7,5	7,9	7,5	7,0	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	5 / n.b.	21 / 1	62 / 1	52 / 1	43 / 1	42 / 1	31 / 1	43 / 1
Flussrate 0,56 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	0,08	0,80	0,25	0,11	0,04	0,04	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	0,15	0,99	0,48	0,33	0,95	0,17	-	0,16
4-Ring PAK [µg/l]	0,15	0,15	0,20	0,22	0,23	0,16	0,10	0,14
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,38	1,94	0,93	0,66	1,22	0,37	0,10	0,30
DOC [mg/l]	8	4	4	2	1	1	1	1
pH-Wert	8,0	8,4	8,1	7,8	7,7	7,5	7,2	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	6 / n.b.	45 / 1	84 / 1	57 / 1	40 / 1	42 / 1	36 / 1	40 / 1
Flussrate 0,75 ml/min								
Naphthalin [µg/l]	0,17	-	0,03	0,12	0,08	0,04	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	0,13	0,79	0,27	0,19	0,46	0,10	0,18	-
4-Ring PAK [µg/l]	0,18	0,15	0,07	0,10	-	0,07	0,14	0,03
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,10	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,58	0,94	0,37	0,41	0,54	0,21	0,32	0,03
DOC [mg/l]	8	4	4	1	1	1	1	1
pH-Wert	7,8	8,4	8,1	7,9	7,4	7,6	7,0	7,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	9 / n.b.	54 / 1	79 / 1	64 / 1	39 / 1	29 / 1	23 / 1	24 / 1

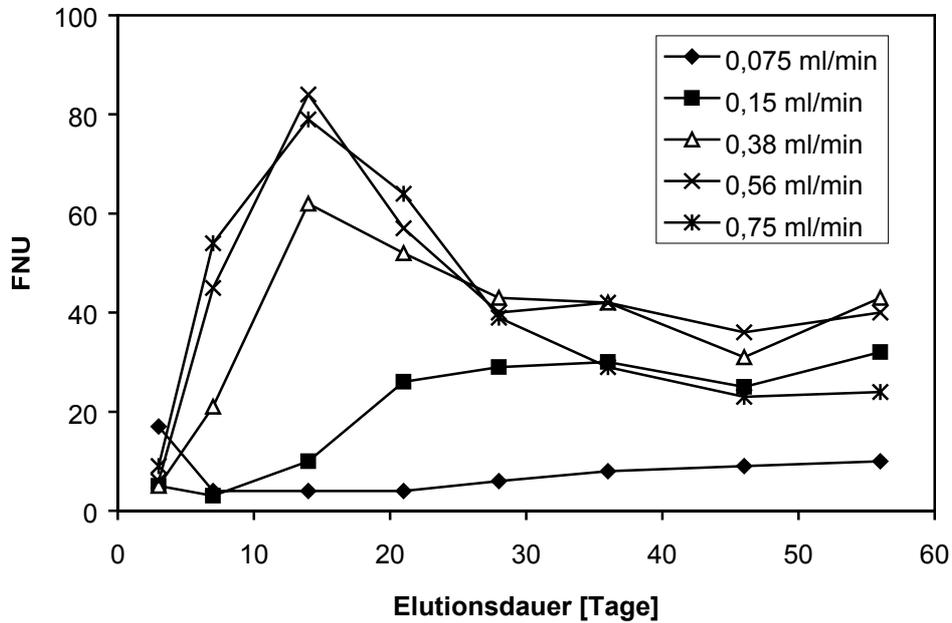


Abb. 8.1.10: Zeitlicher Verlauf der Trübung in den Säuleneluat für den Boden 13a bei verschiedenen Flussraten

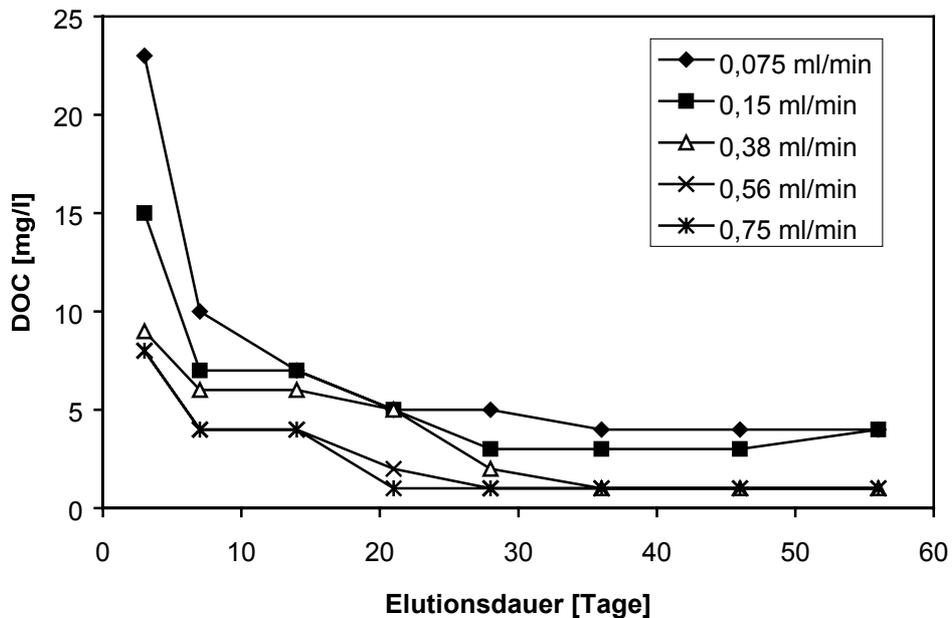


Abb. 8.1.11: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluat für den Boden 13a bei verschiedenen Flussraten

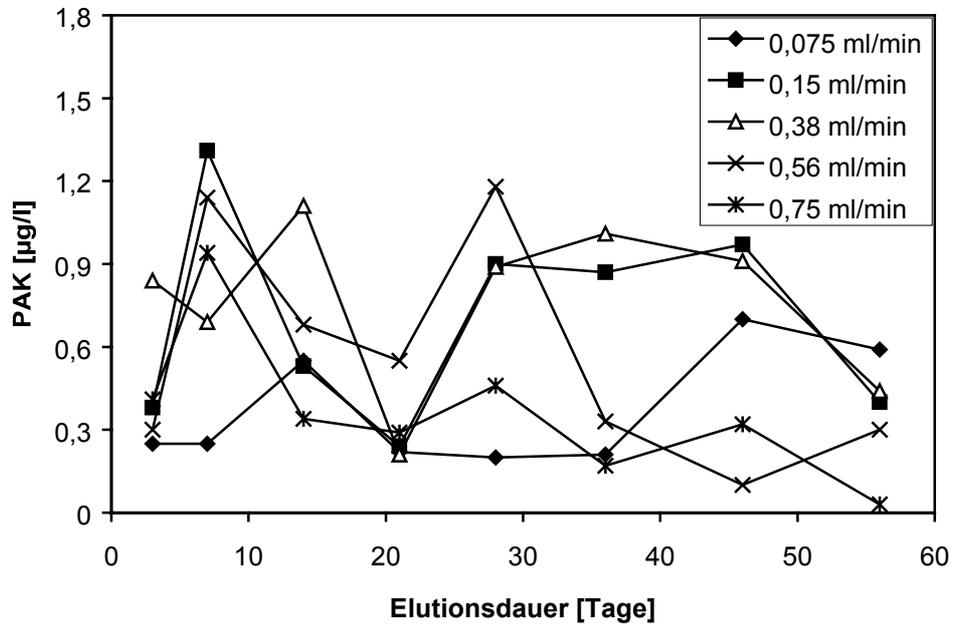


Abb. 8.1.12: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluat für den Boden 13a bei verschiedenen Flussraten

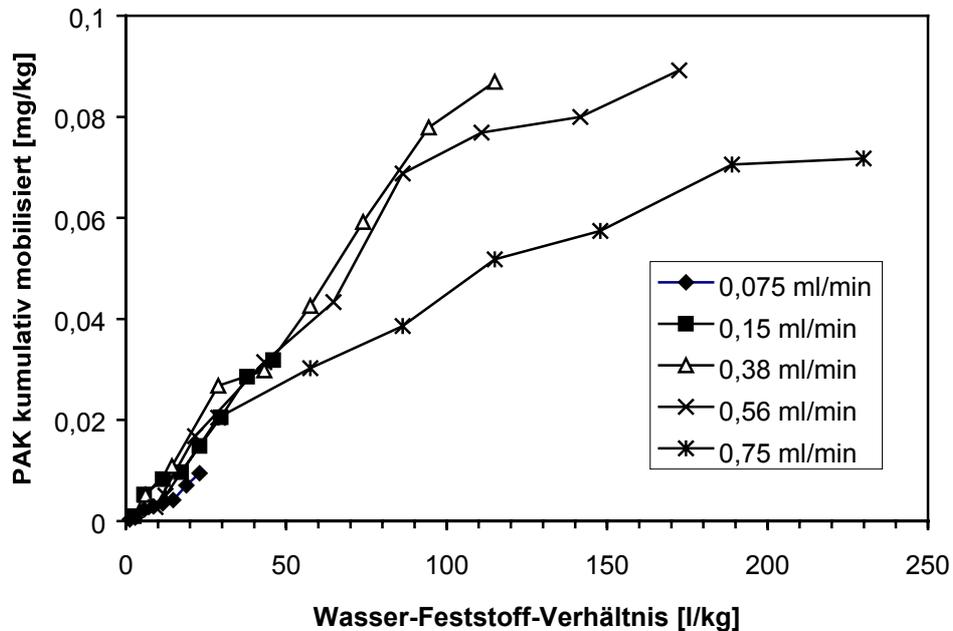


Abb. 8.1.13: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 13a bei verschiedenen Flussraten

8.1.4 Boden 13s (schluffiger Boden)

Die mit dem bindigen Boden 13s in Abhängigkeit von der Flussrate erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.1.4 zusammengefasst.

Bezüglich der Eluattrübung wurde für den bindigen Boden 13s aufgezeigt (Abb. 8.1.14), dass bei allen Flussraten nach anfänglich hohen Trübungswerten eine rasche Abnahme zu verzeichnen ist. Trübungswerte < 10 FNU wurden nach 4-15 Tagen Betriebszeit erzielt. Es konnte keine Korrelation zwischen der Höhe der anfänglichen Trübungswerte und der Flussrate aufgezeigt werden.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluate lässt hingegen für Boden 13s (Abb. 8.1.15) wiederum eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate und der Elutionsdauer erkennen (höhere DOC-Konzentrationen bei geringeren Flussraten). Bei Auswertung des kumulativ mobilisierten DOC konnten bei Flussraten $< 0,15$ ml/min annähernd Gleichgewichtsbedingungen aufgezeigt werden.

Im Vergleich zu Boden 13a enthielten die Säuleneluate von Boden 13s bei allen Flussraten zu Beginn der Betriebszeit um 2-3 Zehnerpotenzen höhere PAKEPA-Gehalte (370-510 $\mu\text{g/l}$, Abb. 8.1.16), was auf eine hohe Mobilität der Schadstoffe in Boden 13s hindeutet. Dabei zeigt der zeitliche Verlauf des Schadstoffaustrages eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate. Während bei der höchsten Flussrate (0,75 ml/min) mit zunehmender Betriebszeit ein kontinuierlicher, deutlicher Rückgang der PAK-Konzentration bis auf 13,1 $\mu\text{g/l}$ zu verzeichnen ist, wurde bei geringeren Flussraten zunächst ein leichter Anstieg, gefolgt von einem allmählichen und zeitlich zunehmend verzögerten Abfall der PAK-Konzentration beobachtet. Bei der geringsten Flussrate (0,075 ml/min) blieb die Eluatkonzentration sogar über die gesamte 56-tägige Betriebszeit konstant auf hohem Niveau. Die Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Frachten (Abb. 8.1.17) verdeutlicht, dass in dem bindigen Boden bei der gegebenen Versuchsanordnung und Versuchsdauer bei der hohen Flussrate von 0,75 ml/min nicht der gesamte mobilisierbare Schadstoffanteil erfasst wird. Bei Flussraten von 0,563 ml/min und 0,375 ml/min erscheint hingegen eine Abschätzung des mobilisierbaren Anteils möglich (ca. 10 % des PAK-Gesamtgehaltes), wohingegen bei einer weiteren Verringerung der Flussrate aufgrund des kleiner werdenden Wasser/Feststoffverhältnisses bei gegebener Versuchsdauer keine erschöpfende PAK-Mobilisierung zu erzielen ist.

Weiterhin wird aus Abb. 8.1.17 ersichtlich, dass zumindest zu Versuchsbeginn bis zu einem W / F-Verhältnis von ca. 10 : 1 und bei Flussraten $< 0,56$ ml/min allenfalls geringfügige Unterschiede in der kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtfracht aufzuzeigen sind. Daraus ist abzuleiten, dass sich auch bei Boden 13s bei geringen W / F-Verhältnissen und niedrigen Flussraten keine konstante Emissionsrate, sondern eher Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

Tab. 8.1.4: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 13s in Abhängigkeit von der Flussrate und einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-36	Tag 37-46	Tag 47-56	
Flussrate 0,075 ml/min									
Naphthalin [µg/l]	1,5	10,0	-	150	9,9	73	54	36	
3-Ring PAK [µg/l]	390	641	796	906	717	1043	902	875	
4-Ring PAK [µg/l]	27,7	35,0	19,3	39,9	44,2	51,9	46,4	59,7	
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,13	0,09	-	1,27	0,08	0,24	-	0,38	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	419	686	815	1097	770	1168	1002	971	
DOC [mg/l]	99	47	23	12	12	6	6	5	
pH-Wert	8,5	8,5	8,7	8,4	8,2	7,6	7,3	7,2	
FNU (unfiltriert/filtriert)	70 / 4	32 / 3	19 / 2	8 / n.b.	8 / n.b.	8 / n.b.	3 / n.b.	2 / n.b.	
Flussrate 0,15 ml/min									
Naphthalin [µg/l]	5,1	11,0	36,0	25,0	6,4	62	1,4	3,7	
3-Ring PAK [µg/l]	478	486	513	640	167	112	46,4	67,5	
4-Ring PAK [µg/l]	26,0	34,5	28,2	41,2	62,3	10,4	18,4	13,7	
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,74	-	-	0,16	0,10	-	0,02	0,02	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	510	532	577	706	236	184	66,2	85,0	
DOC [mg/l]	63	21	13	8	7	3	3	3	
pH-Wert	8,5	8,5	8,5	8,2	7,6	7,0	7,1	7,2	
FNU (unfiltriert/filtriert)	118 / 1	36 / 2	12 / 1	6 / n.b.	4 / n.b.	8 / n.b.	7 / n.b.	2 / n.b.	
Flussrate 0,38 ml/min									
Naphthalin [µg/l]	2,1	16,0	30,0	34,0	17,0	6,3	1,1	0,38	
3-Ring PAK [µg/l]	349	545	474	467	417	103	27,0	30,8	
4-Ring PAK [µg/l]	26,4	14,9	41,7	44,8	55,5	48,8	15,0	29,8	
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,07	-	0,07	0,13	0,04	0,04	-	0,22	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	378	576	546	546	490	158	43,1	61,2	
DOC [mg/l]	24	11	6	5	5	3	2	1	
pH-Wert	8,5	8,4	7,5	7,2	7,6	7,0	7,0	7,1	
FNU (unfiltriert/filtriert)	63 / 1	12 / 1	5 / n.b.	7 / n.b.	5 / n.b.	9 / n.b.	9 / n.b.	10 / n.b.	
Flussrate 0,56 ml/min									
Naphthalin [µg/l]	3,4	14,0	15,0	7,3	13	5,1	2,4	0,22	
3-Ring PAK [µg/l]	373	584	348	173	171	90,5	62,8	18,4	
4-Ring PAK [µg/l]	34,6	53,5	22,2	48,3	56,0	8,1	18,7	11,4	
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,10	-	-	0,18	0,28	0,08	0,08	0,06	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	411	651	385	229	240	104	84,0	30,1	
DOC [mg/l]	19	9	6	3	2	1	1	1	
pH-Wert	8,5	8,4	7,5	7,5	7,5	7,1	7,2	7,1	
FNU (unfiltriert/filtriert)	180 / 1	16 / 1	14 / 1	4 / n.b.	3 / n.b.	5 / n.b.	5 / n.b.	8 / n.b.	
Flussrate 0,75 ml/min									
Naphthalin [µg/l]	3,1	3,3	18,0	0,59	0,55	0,84	0,37	-	
3-Ring PAK [µg/l]	344	212	255	43,4	25,2	25,1	21,2	8,8	
4-Ring PAK [µg/l]	26,1	13,8	33,6	31,3	10,5	17,1	7,8	4,3	
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,10	-	0,12	0,21	0,04	0,04	-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	373	229	307	75,7	36,4	43,1	29,4	13,1	
DOC [mg/l]	16	7	5	2	1	1	1	1	
pH-Wert	8,4	8,4	7,2	6,8	7,3	7,3	7,0	7,5	
FNU (unfiltriert/filtriert)	62 / 1	18 / 1	6 / n.b.	3 / n.b.	6 / n.b.	7 / n.b.	5 / n.b.	5 / n.b.	

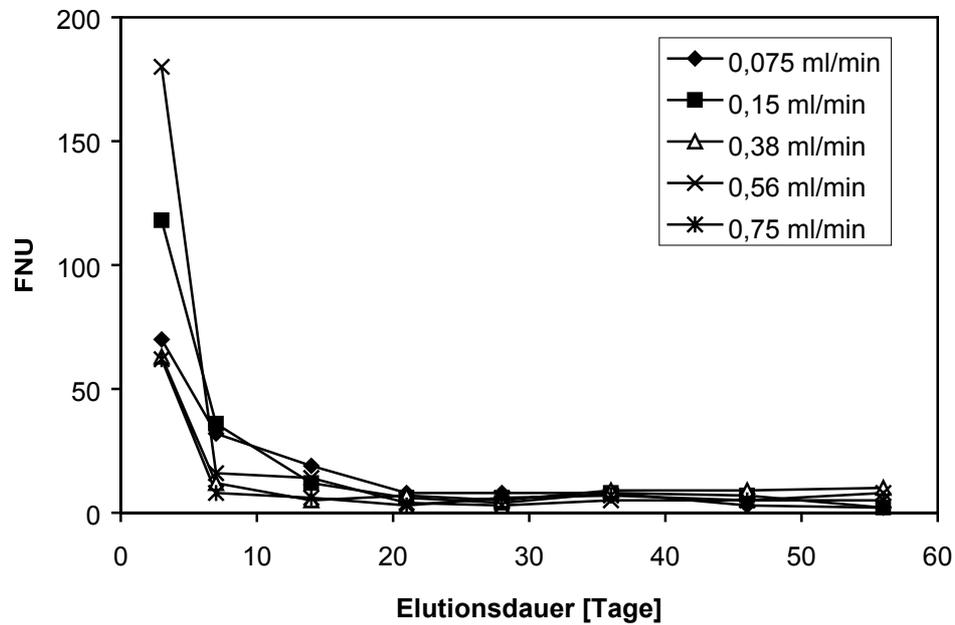


Abb. 8.1.14: Zeitlicher Verlauf der Trübung in den Säuleneluatens für den Boden 13s bei verschiedenen Flussraten

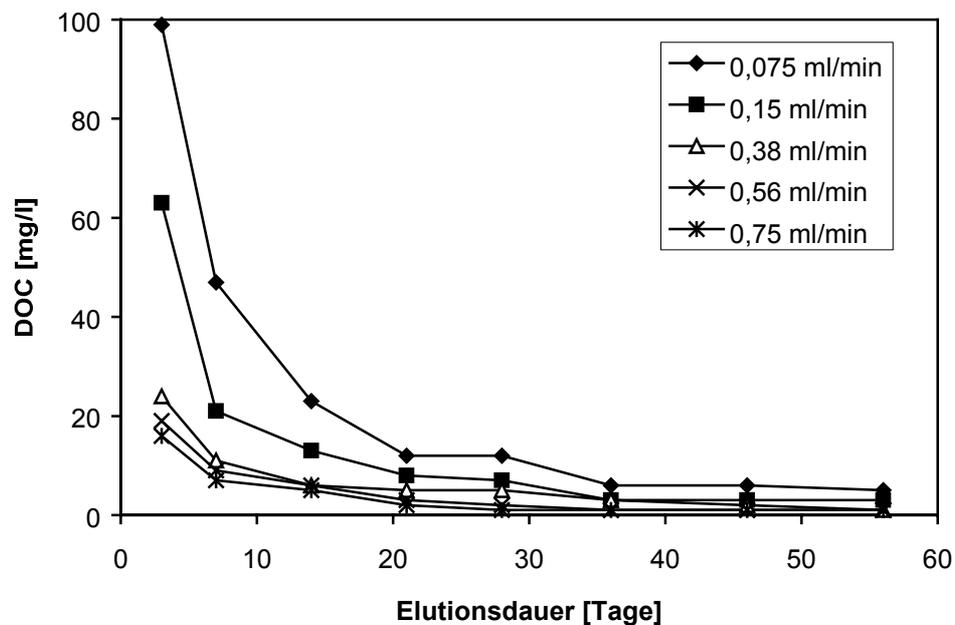


Abb. 8.1.15: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluatens für den Boden 13s bei verschiedenen Flussraten

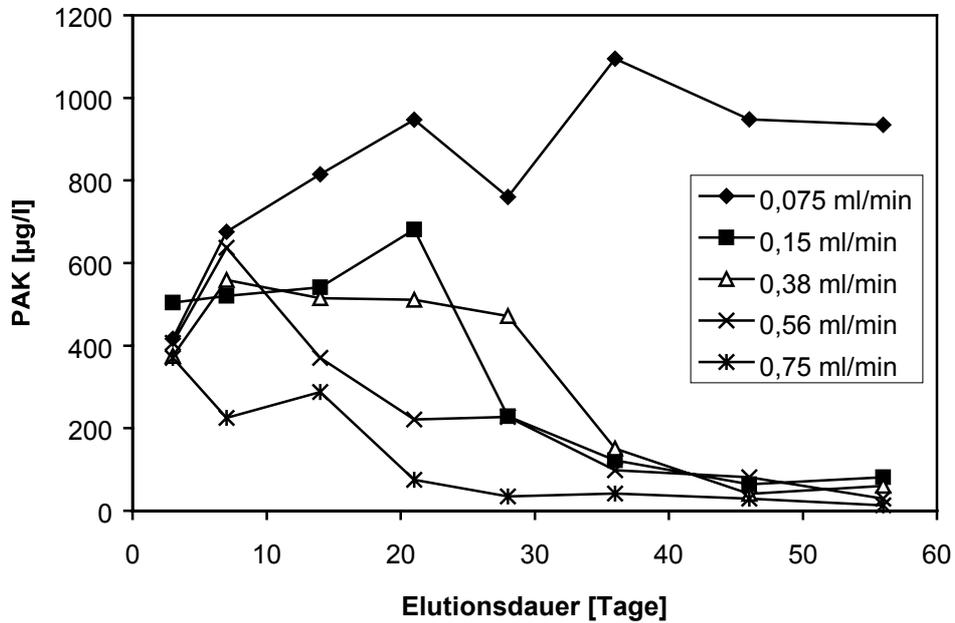


Abb. 8.1.16: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluat für den Boden 13s bei verschiedenen Flussraten

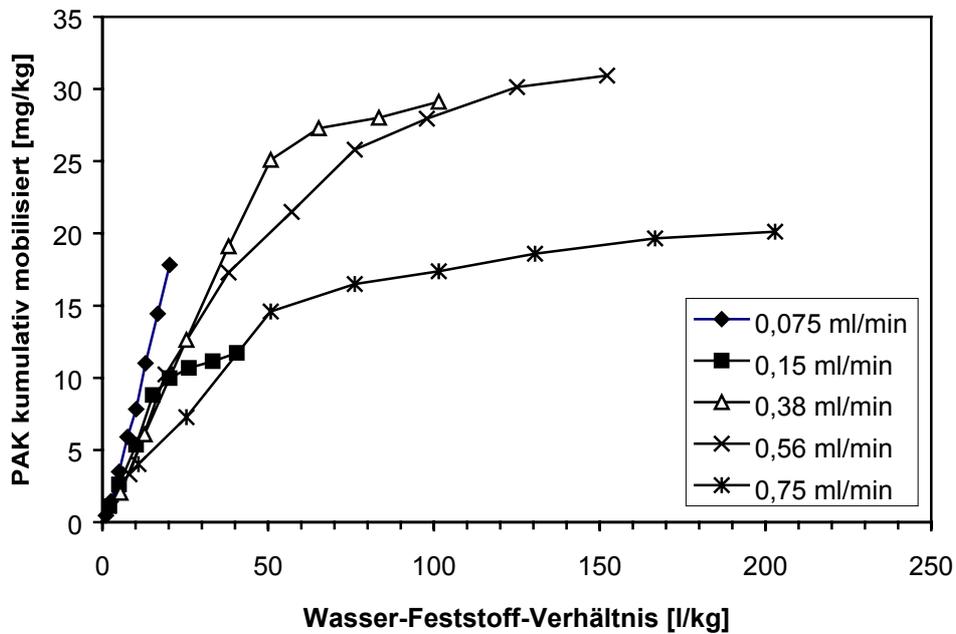


Abb. 8.1.17: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 13s bei verschiedenen Flussraten

8.1.5 Fazit der Vorversuche zur Säulenelution

Aus den mit den Böden 1.2, 5.2 sowie 13a und 13s durchgeführten Voruntersuchungen war abzuleiten, dass die PAK_{EPA} -Konzentrationen der Eluate für alle 4 untersuchten Böden zumindest zu Versuchsbeginn (bis Tag 3) und bei Flussraten $\leq 0,03 \text{ ml/cm}^2 \cdot \text{min}$ keine Abhängigkeit von der Flussrate aufweisen. Es konnte belegt werden, dass sich zumindest in den ersten Betriebstagen in allen Böden bei Verweilzeiten zwischen 4,5 h und 30 h entsprechend Flussraten von 0,075 ml/min bis 0,56 ml/min annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben, obwohl die Schadstoffe bei allen Proben überwiegend sorptiv gebunden vorliegen. Bei Betrachtung des eluierbaren DOC ergibt sich erwartungsgemäß mit Bezug auf die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen im Vergleich zu den PAK ein komplexeres Bild, da hier verschiedene Stoffklassen (z.B. Huminsäuren, Fulvine, Abbauprodukte, hydrophobe Schadstoffe) mit gänzlich unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften und Sorptionsneigungen als Summenparameter erfasst werden.

In Absprache mit dem Auftraggeber wurde aufgrund der vorliegenden Vorversuche zur Säulenelution festgelegt, für alle weiteren Säulenversuche neben einer Flussrate von 0,75 ml/min (Empfehlung DIN V 19736, Abstandsgeschwindigkeit 1 m/d) eine deutlich geringere Flussrate von 0,19 ml/min (Abstandsgeschwindigkeit 0,25 m/d, Versuchsvariante 3, Tab. 8.1) vorzusehen, um die Möglichkeit der Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen durch Variation der Kontaktzeit mit weiteren Bodenproben abzusichern. Die Flussrate von 0,19 ml/min stellt dabei einen Kompromiss zwischen möglichst langer Kontaktzeit des Elutionsmittels zur Bodenprobe und für die Routineanalytik benötigter minimaler Eluatmenge dar. Die Ergebnisse sind in Kap. 8.1.6 bis 8.1.10 dargestellt, wobei jeweils von einem Standort stammende Proben mit vergleichbarer Körnungsverteilung, aber unterschiedlichem Kontaminationsgrad, in einem Kapitel zusammenfassend behandelt werden.

8.1.6 Boden 2.1 und 2.2 (Anschüttungen)

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluatmaterialien 2.1 und 2.2 sind in Tab. 8.1.5 bzw. 8.1.6 zusammengefasst. Abb. 8.1.18 und 8.1.19 zeigen den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte. Beide Bodenproben wurden vom selben Standort entnommen, sind aber unterschiedlich stark mit PAK belastet (2.1 = 3.000 mg/kg, 2.2 = 1.452 mg/kg, Tab. 4.2).

Für beide Böden wurde übereinstimmend trotz der hohen PAK-Belastung im Feststoff nur sehr geringe PAK-Gehalte im Säuleneluat von deutlich $< 10 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Dabei ist keine Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Flussrate (insbesondere keine Vervierfachung der PAK-Gehalte bei auf 25 % reduzierter der Flussrate) festzustellen, was wiederum auf die Einstellung von annähernd Gleichgewichtsbedingungen auch bei der hohen Flussrate von 0,75 ml/min hindeutet. Auf eine grafische Darstellung der kumulativ mobilisierten Gesamtgehalte wurde aufgrund der durch die geringen PAK-Gesamtgehalte bedingten hohen relativen Wertestreuung verzichtet. Die DOC-Gehalte nahmen hingegen mit zunehmender Flussrate und Betriebszeit ab. Auffällig ist besonders bei Boden 2.1 die hohe Trübung der Eluate von $> 100 \text{ FNU}$ zu Versuchsbeginn, welche im Zuge der Elution nur allmählich abnahm. Trübungswerte $< 10 \text{ FNU}$, welche eine Aufarbeitung der Eluate erübrigen, wurden erst nach 2 Wochen (Boden 2.2) bzw. 4 Wochen Betriebszeit (Boden 2.1) erhalten.

Die Ergebnisse belegen, dass die PAK in den Böden 2.1 und 2.2 bei gegebener Versuchsdurchführung übereinstimmend nur eine geringe Mobilität besitzen. Ursache hierfür dürfte eine sorptive Festlegung der Schadstoffe an den TOC der Anschüttungsmaterialien sein, wie sie bereits für den Boden 13a aufgezeigt wurde (Kap. 8.1.3).

Tab. 8.1.5: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 2.1 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	4,3	0,92	0,28	-	0,11	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	5,31	0,71	1,83	1,06	0,12	-
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1,49	0,13	1,23	0,36	-	-
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	6,80	0,84	3,06	1,42	0,12	-
DOC [mg/l]	15	5	3	2	3	1
pH-Wert	6,4	6,5	6,4	5,8	6,5	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	351 / 9,8	224 / 9,0	132 / 5,5	74 / 6,8	45 / 8,5	20 / 2,8
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	1,60	0,15	0,11	-	0,23	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	2,20	1,89	4,64	0,17	0,27	-
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,20	0,79	0,11	0,14	0,02	-
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	2,40	2,68	4,75	0,31	0,29	-
DOC [mg/l]	6	1	1	1	1	1
pH-Wert	6,4	6,2	6,2	5,9	6,6	7,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	202 / 5,8	62 / 5,2	34 / 8,4	24 / 4,9	12 / 4,6	7,1 / n.b.

Tab. 8.1.6: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 2.2 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	0,98	0,12	0,41	-	0,08	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,45	0,32	0,24	3,25	-	-
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,10	0,16	0,08	0,28	-	-
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	0,55	0,48	0,32	3,53	-	-
DOC [mg/l]	56	33	21	15	16	10
pH-Wert	6,7	6,6	6,1	6,4	6,7	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	43 / 9,7	24 / 6,2	24 / 4,1	14 / 4,4	6,2 / n.b.	5,3 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	0,18	0,14	-	0,02	0,23	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,06	0,17	0,36	0,09	1,12	-
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,07	0,11	0,10	-	-	-
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	0,13	0,28	0,46	0,09	1,12	-
DOC [mg/l]	22	7	4	3	3	1
pH-Wert	6,6	6,6	6,6	5,8	6,6	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	31 / 5,5	16 / 2,6	13 / 1,8	9,8 / n.b.	6,3 / n.b.	3,4 / n.b.

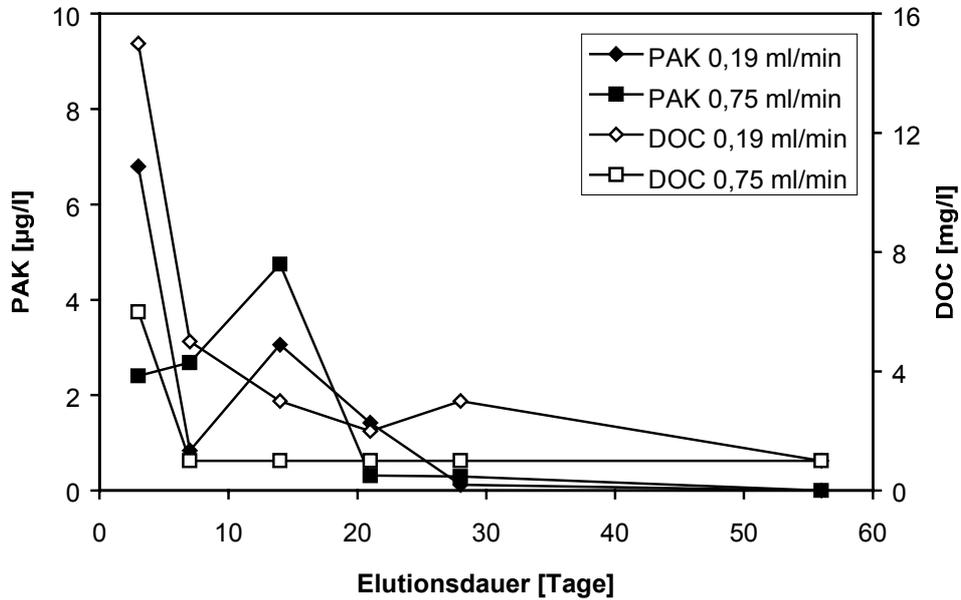


Abb. 8.1.18: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 2.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

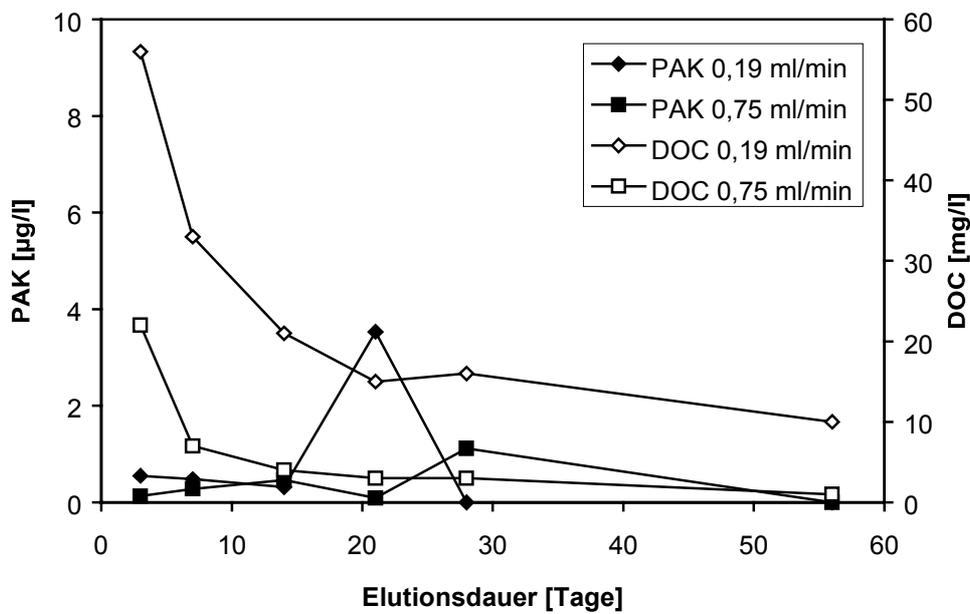


Abb. 8.1.19: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 2.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

8.1.7 Boden 3.1 und 3.2 (sandige Böden)

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluatn der vom selben Standort entnommenen, aber unterschiedlich belasteten sandigen Böden 3.1 (139 mg PAK/kg) und 3.2 (426 mg PAK/kg) sind in Tab. 8.1.7 (Boden 3.1) und Tab. 8.1.8 (Boden 3.2) zusammengefasst. Für Boden 3.2 sind für die Flussrate 0,75 ml/min die Mittelwerte der Parallelversuche aufgeführt (Kap. 8.4.1). Abb. 8.1.20 und 8.1.22 zeigen die zeitliche Entwicklung der PAK- und DOC-Gehalte.

Für den geringer belasteten Boden 3.1 wurde über die gesamte Elutionsdauer eine deutliche Abhängigkeit der PAK-Eluatkonzentration von der Flussrate aufgezeigt (geringere PAK-Gehalte bei hoher Flussrate), so dass auch zu Versuchsbeginn (Tag 1-3) bei 0,75 ml/min nicht von Gleichgewichtsbedingungen auszugehen ist. Dies wird bei Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtgehalte verdeutlicht, da bei gleichem Wasser-Feststoffverhältnis bei der niedrigen Flussrate durchweg deutlich höhere Schadstoffgehalte mobilisiert werden. Weiterhin ist auffällig, dass bei der hohen Flussrate auch bei $W/F > 100$ der gesamte erfasste mobilisierbare Schadstoffanteil (ca. 7 mg/kg) deutlich geringer ist als bei reduzierter Flussrate. Dies kann auf die Ausbildung bevorzugter Strömungswege oder verminderte Diffusionsprozesse bei hoher Flussrate hindeuten.

Der höher belastete Boden 3.2 liefert hingegen bei der Eluatmischprobe Tag 1-3 für beide Flussraten vergleichbare PAK-Gehalte (Gleichgewicht). Dementsprechend ist bis zu einem Wasser-Feststoffverhältnis von ca. 10:1 (14 Betriebstage bei 0,19 ml/min) ein annähernd gleicher kumulativ mobilisierter PAK-Gesamtaustrag (Abb. 8.1.23) zu verzeichnen. Bei zunehmendem Wasser-Feststoffverhältnis nimmt die PAK-Eluatkonzentration bei Boden 3.1 ab (Erschöpfung des mobilisierbaren Anteils), wohingegen bei dem höher belasteten Boden 3.2 bei niedriger Flussrate im Versuchszeitraum gleichbleibend hohe Schadstoffgehalte eluiert wurden. Bei beiden Böden ist bei der höheren Flussrate die mobilisierte PAK-Gesamtmenge deutlich geringer, was auf eine unvollständige Laugung bei 0,75 ml/min hindeutet.

Bei den DOC-Gehalten ist für beide Böden wiederum eine negative Korrelation zu Flussrate und Betriebszeit erkennbar. Die Trübung der Eluate ist bei beiden Böden tendenziell bei niedriger Flussrate etwas geringer. Trübungswerte < 10 FNU werden jedoch frühestens nach einer Betriebszeit von 4 Tagen erhalten (Boden 3.1; 0,19 ml/min).

Tab. 8.1.7: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 3.1 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	54	56	18	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	552	664	572	417	274	271
4-Ring PAK [µg/l]	13,8	27,7	15,0	18,3	25,2	21,1
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	566	692	587	436	299	292
DOC [mg/l]	74	18	8	3	3	2
pH-Wert	8,3	8,1	7,5	7,1	7,1	7,3
FNU (unfiltriert/filtriert)	23 / 1,1	9,6 / n.b.	5,3 / n.b.	6,6 / n.b.	3,5 / n.b.	4,4 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	-	-	0,49	-	0,22	-
3-Ring PAK [µg/l]	247	241	32,0	1,31	0,47	-
4-Ring PAK [µg/l]	16,3	22,5	7,10	1,14	0,38	-
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	263	264	39,1	2,45	0,85	-
DOC [mg/l]	27	5	1	1	1	1
pH-Wert	8,2	8,0	7,3	7,3	7,2	7,4
FNU (unfiltriert/filtriert)	23 / 1,2	16 / 1,8	13 / 1,4	9,7 / n.b.	6,4 / n.b.	3,0 / n.b.

Tab. 8.1.8: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 3.2 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	686	1068	664	658	973	861
4-Ring PAK [µg/l]	34,5	39,0	35,9	28,5	38,0	36,0
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	721	1107	700	687	1011	897
DOC [mg/l]	58	14	9	6	4	4
pH-Wert	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	73 / 7,0	57 / 4,8	18 / 3,4	9,4 / n.b.	6,3 / n.b.	6,4 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min (1)						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	807	384	188	85,8	64,4	6,1
4-Ring PAK [µg/l]	25,9	34,4	29,9	26,3	18,9	6,5
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	833	418	218	112	83,3	12,6
DOC [mg/l]	18,6	5,0	3,0	1,8	1,5	1,0
pH-Wert	7,9	7,8	7,8	7,8	7,7	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	60 / 2,6	64 / 5,9	15 / 6,3	12 / 7,2	9,2 / n.b.	5,9 / n.b.

(1) Mittelwerte der 8-fach Bestimmung

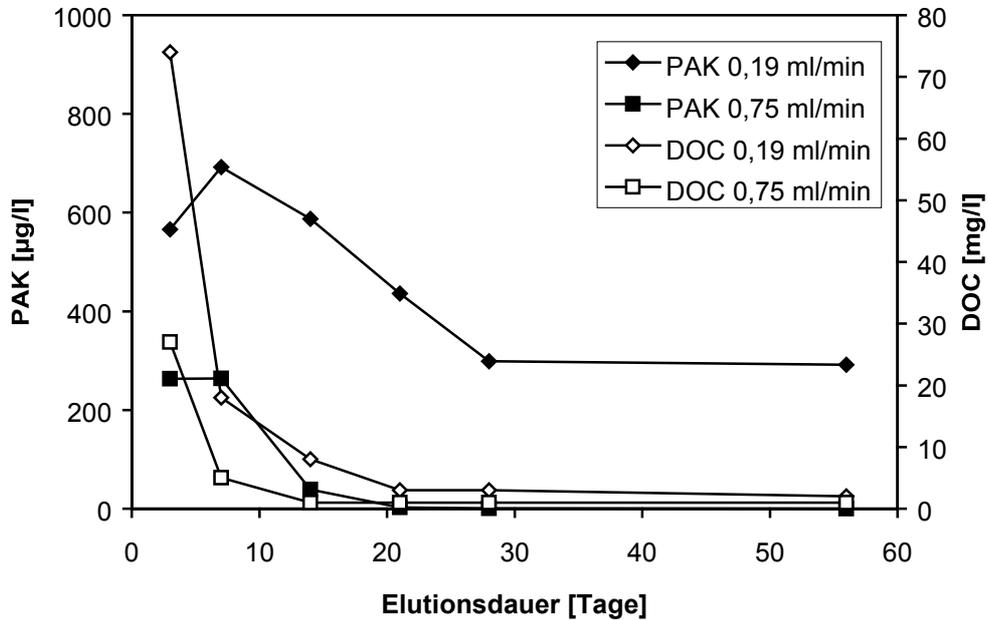


Abb. 8.1.20: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 3.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

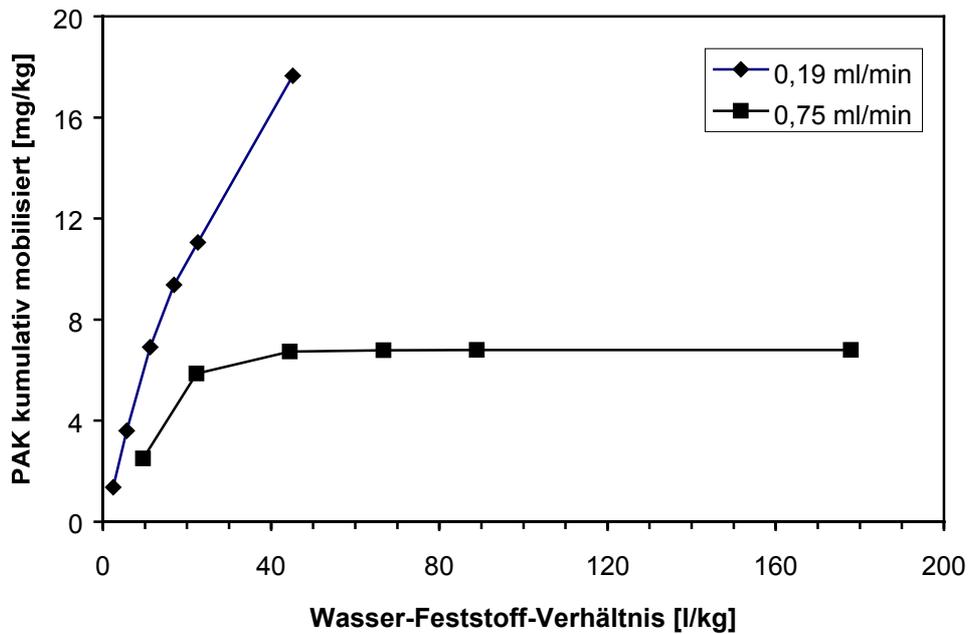


Abb. 8.1.21: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 3.1 bei verschiedenen Flussraten

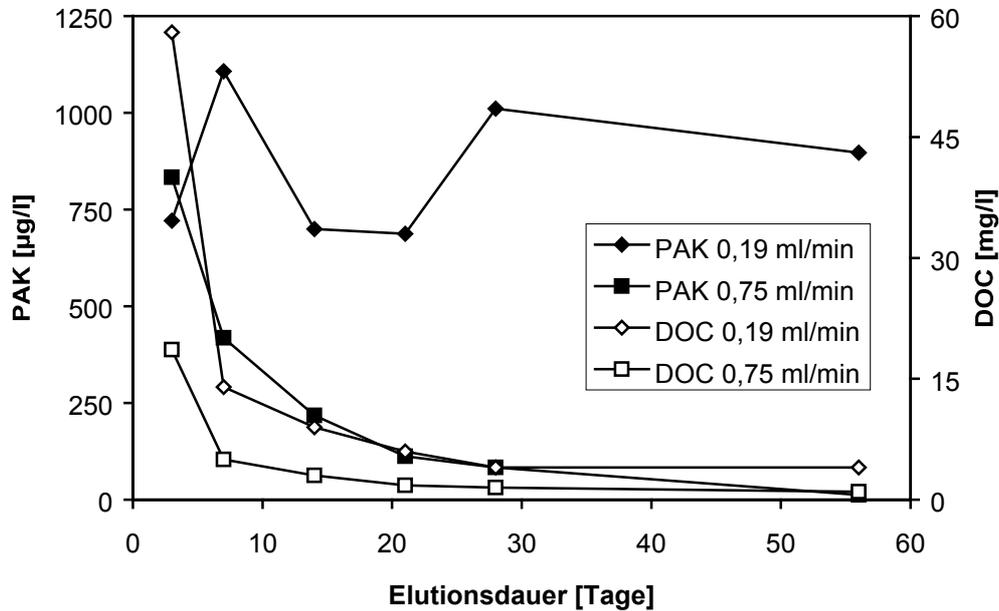


Abb. 8.1.22: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (ohne Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluates für den Boden 3.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

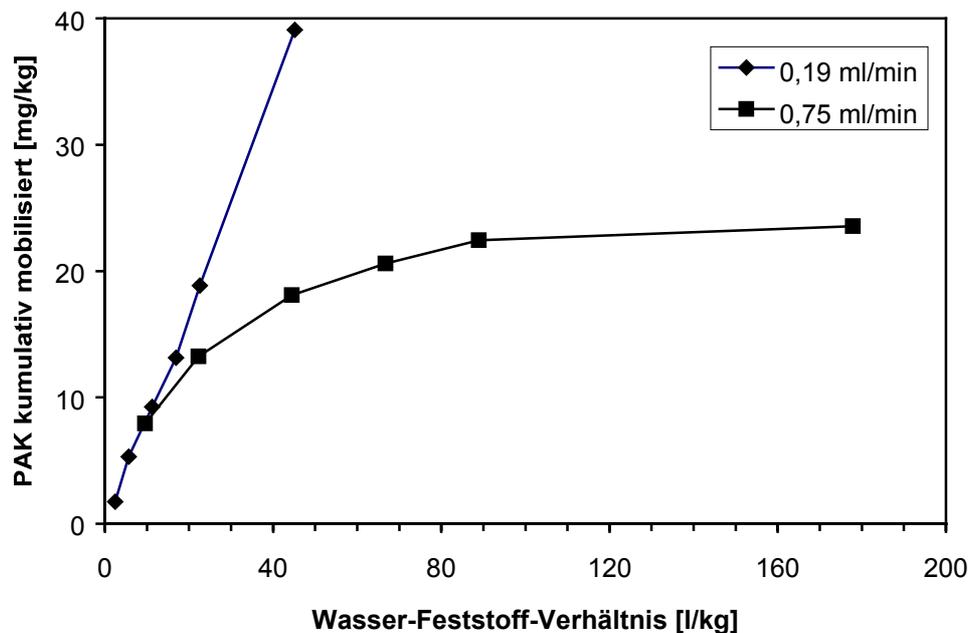


Abb. 8.1.23: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 3.2 bei verschiedenen Flussraten

8.1.8 Boden 4.1 (sandiger Boden)

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluat des sandigen Bodens 4.1 sind in Tab. 8.1.9 zusammengefasst, wobei für die Flussrate von 0,19 ml/min die Mittelwerte der 8 Parallelversuche (Kap. 8.4.2) aufgeführt sind. Abb. 8.1.24 und 8.1.25 zeigen den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte in den Säuleneluat bzw. die kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtgehalte.

Für den Boden 4.1 wurden unabhängig von der Flussrate mit Bezug auf die PAK-Belastung im Feststoff (141 mg/kg) nur sehr geringe PAK-Gehalte im Säuleneluat von deutlich $< 3 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Bei beiden Flussraten war nach anfänglich leicht erhöhten PAK-Gehalten im zeitlichen Verlauf zunächst eine Abnahme, gefolgt von einer leichten Zunahme (Abb. 8.1.24) zu verzeichnen. Bei Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK (Abb. 8.1.25) war keine eindeutige Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Flussrate festzustellen, insbesondere keine Erhöhung der mobilisierten PAK-Gehalte bei niedriger Flussrate (Gleichgewichtsbedingungen). Die DOC-Gehalte nahmen hingegen mit zunehmender Flussrate und Betriebszeit ab, wobei die mit Bezug auf die sehr niedrigen PAK-Gehalte hohen DOC-Konzentrationen im Eluat zu Versuchsbeginn auffällig sind. Für den Boden 4.1 wurden bei beiden Flussraten über die gesamte Betriebszeit niedrige Trübungswerte im Eluat von deutlich $< 10 \text{ FNU}$ bestimmt.

Die Ergebnisse belegen zusammenfassend, dass die PAK im Boden 4.1 bei den gegebenen Versuchsbedingungen nur eine sehr geringe Mobilität besitzen, wobei im Zuge der 56-tägigen Elution nur ca. 0,15 mg PAK pro kg Boden kumulativ mobilisiert wurden (Abb. 8.1.25). Dies entspricht einem mobilisierten Anteil von ca. 0,1 %. Als Ursache hierfür kommt eine sorptive Festlegung/Einbindung der Schadstoffe an/in die Bodenmatrix in Betracht, wobei der TOC-Gehalt von Boden 4.1 mit 3,3 % (Tab. 4.4) im Vergleich zu den vorher beschriebenen Anschüttungsmaterialien 13a, 2.1 und 2.2 mit ähnlichem Elutionsverhalten eher gering erscheint. Zur eingehenden Beschreibung der PAK-Einbindung sind weitergehende Untersuchungen mit Boden 4.1, z. B. zur Charakterisierung des TOC, notwendig, welche nicht im Rahmen dieses Projektes geleistet werden konnten.

Tab. 8.1.9: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 4.1 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min (1)						
Naphthalin [µg/l]	-	-	0,01	-	1,22	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,04	0,23	0,50	0,02
4-Ring PAK [µg/l]	2,42	1,04	0,30	0,42	0,57	0,19
5-6-Ring PAK [µg/l]	0	0	0,34	0,50	1,12	0,67
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,42	1,04	0,68	1,16	2,19	0,88
DOC [mg/l]	54,0	18,8	13,0	7,3	5,9	4,1
pH-Wert	8,1	8,1	8,2	8,1	8,1	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,0 / n.b.	2,9 / n.b.	3,0 / n.b.	3,3 / n.b.	5,5 / n.b.	3,2 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	2,4	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,07	0,02	0,66	0,68
4-Ring PAK [µg/l]	2,82	1,24	0,22	0,35	0,36	0,06
5-6-Ring PAK [µg/l]	0	0	0,25	0,46	0,31	0,25
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,82	1,24	0,54	0,83	1,33	0,99
DOC [mg/l]	20	6	3	2	1	1
pH-Wert	8,2	8,0	8,2	8,1	8,3	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,7 / n.b.	3,4 / n.b.	3,5 / n.b.	3,6 / n.b.	4,0 / n.b.	2,8 / n.b.

(1) Mittelwerte der 8-fach Bestimmung

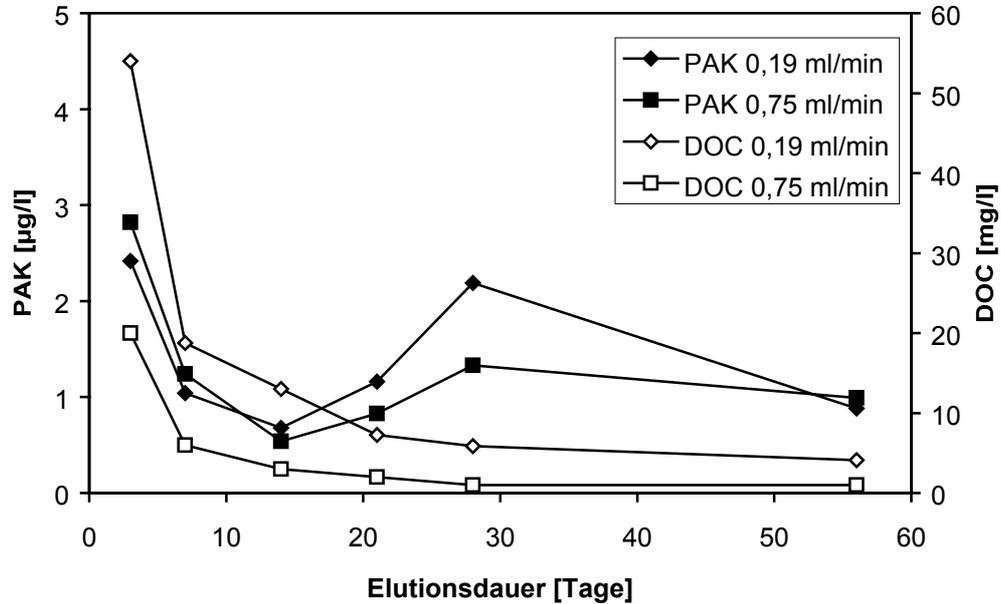


Abb. 8.1.24: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 4.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

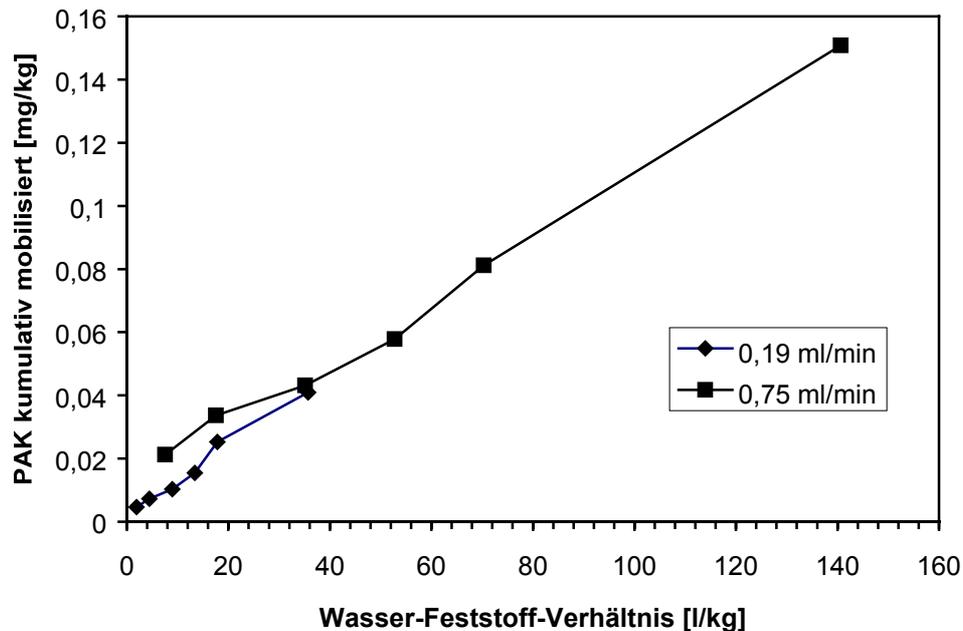


Abb. 8.1.25: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (o. Naphthalin) für den Boden 4.1 bei verschiedenen Flussraten

8.1.9 Boden 5.1 (schluffiger Boden)

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluataten des lehmig-schluffigen Bodens 5.1 sind in Tab. 8.1.10 zusammengefasst. Abb. 8.1.26 zeigt den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min.

Zu Beginn der Säulenelution (bis Tag 7) wurden für den Boden 5.1 bei beiden Flussraten mit 569 - 853 µg/l hohe PAK-Eluatkonzentrationen bestimmt, welche in der gleichen Größenordnung des vom selben Standort entnommenen, aber deutlich höher mit PAK belasteten Bodens 5.2 liegen (Kap. 8.1.2). Im weiteren zeitlichen Verlauf ist eine Abnahme der PAK-Konzentrationen zu verzeichnen, welche bei der höheren Flussrate aufgrund der Erschöpfung des mobilen Schadstoffanteils deutlich ausgeprägter ist. Bei der Flussrate von 0,75 ml/min war im Zuge der 8-wöchigen Elution eine erschöpfende Elution von ca. 21 mg PAK/kg zu beobachten (Abb. 8.1.27), was ca. 9 % des Schadstoffgehaltes im Feststoff entspricht. Bei Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtgehalte ist auch bei Boden 5.1 davon auszugehen, dass sich bei der Säulenelution unabhängig von der Flussrate annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben, da bei gegebener Versuchsanordnung und Versuchsdauer unter Einbeziehung des Wasser-Feststoffverhältnisses bei beiden Flussraten ein weitgehend ähnliches Elutionsverhalten zu beobachten ist (Abb. 1.8.27).

Beim DOC-Gehalt der Eluate ist analog zu Boden 5.2 (Kap 2.3) ein reziprok-linearer Zusammenhang zwischen Eluatkonzentration und Flussrate erkennbar. Bei niedriger Flussrate (0,19 ml/min) wurden über die gesamte Betriebszeit Trübungswerte < 10 FNU bestimmt, bei 0,75 ml/min war die Eluattrübung hingegen über nahezu die gesamte Betriebszeit leicht erhöht.

Die Ergebnisse belegen zusammenfassend, dass die PAK in Boden 5.1 eine hohe Mobilität besitzen.

Tab. 8.1.10: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 5.1 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar, n.b. = nicht bestimmt)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	76	62	33	-	1,0	-
3-Ring PAK [µg/l]	816	684	525	627	317	128
4-Ring PAK [µg/l]	36,9	33,9	26,6	19,9	37,5	26,9
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,13	0,08	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	853	718	585	647	354	155
DOC [mg/l]	149	26	13	8	7	4
pH-Wert	8,1	7,9	7,4	7,4	7,4	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	4,3 / n.b.	5,9 / n.b.	3,6 / n.b.	3,2 / n.b.	9,5 / n.b.	7,3 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	25	52	3,9	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	644	540	239	52,8	13,6	-
4-Ring PAK [µg/l]	20,4	28,7	49,3	20,6	10,7	-
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	664	569	288	73,4	24,3	-
DOC [mg/l]	41	11	4	1	1	1
pH-Wert	8,0	7,9	7,4	7,5	7,5	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	17 / 1,8	12 / 1,7	25 / 5,2	15 / 1,9	14 / 1,7	5,4 / n.b.

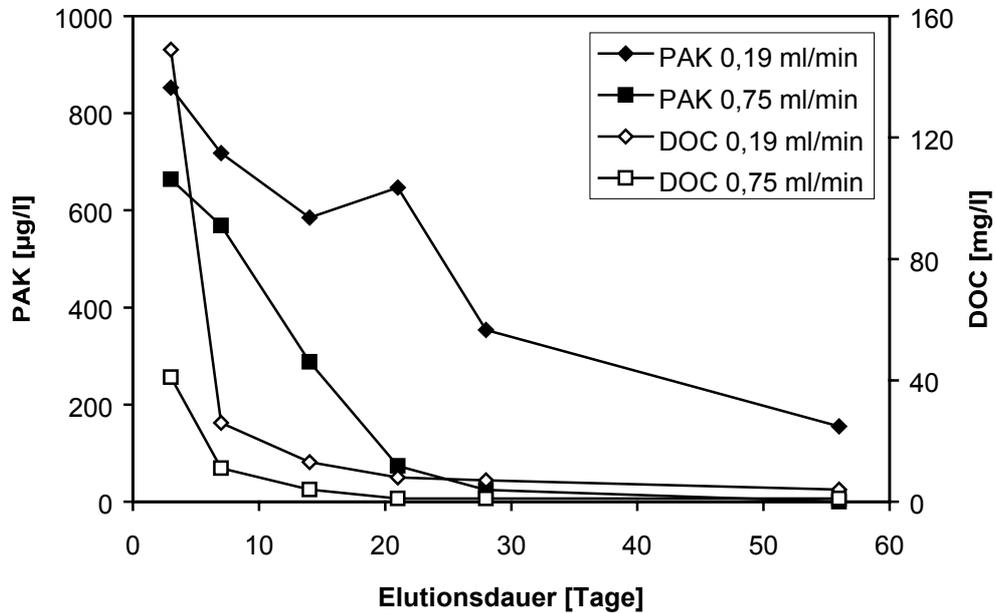


Abb. 8.1.26: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 5.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

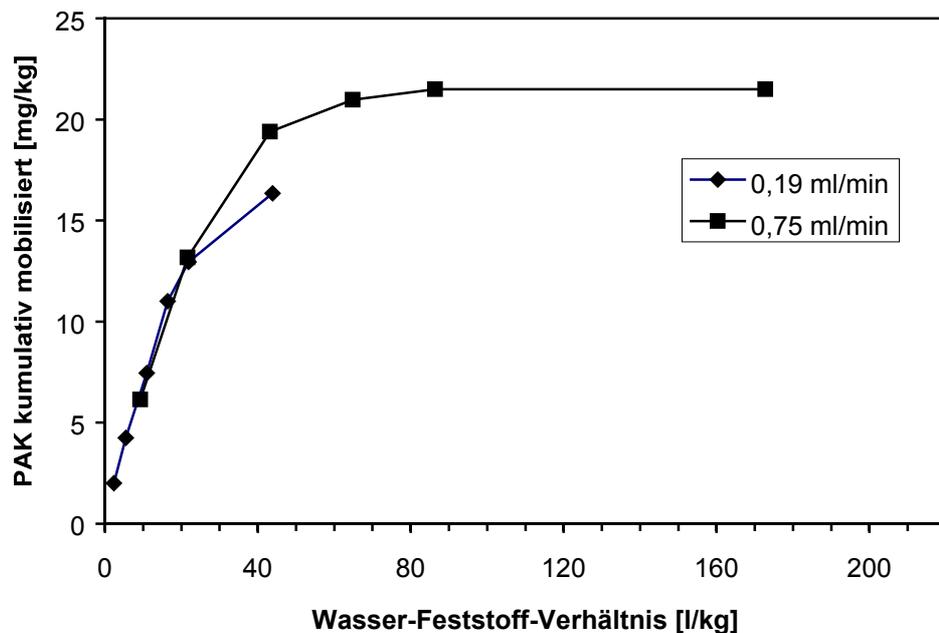


Abb. 8.1.27: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (o. Naphthalin) für den Boden 5.1 bei verschiedenen Flussraten

8.1.10 Boden 6.1 (schluffiger Boden)

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluatens des schluffigen Bodens 6.1 sind in Tab. 8.1.11 zusammengefasst. Abb. 8.1.28 zeigt den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte.

Für den Boden 6.1 wurden unabhängig von der Flussrate über die gesamte Betriebszeit sehr geringe Trübungswerte < 10 FNU bestimmt, so dass eine Aufbereitung der Eluate für die chemische Analytik nicht notwendig war.

In den ersten 28 Betriebstagen der Säulenelution wurden für den Boden 6.1 bei beiden Flussraten mit 709 - 946 $\mu\text{g/l}$ hohe PAK-Konzentrationen bestimmt. Somit ist auch bei Boden 6.1 davon auszugehen, dass sich zu Beginn der Säulenelution unabhängig von der Flussrate annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben. Diese Aussage wird gestützt durch den, für die zwei unterschiedlichen Flussraten bis zu einem Wasser-Feststoffverhältnis von ca. 50:1 (= 56 Betriebstage bei 0,19 ml/min), gleichen kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtaustrag, welcher in Abb. 8.1.29 als Funktion des Wasser-Feststoff-Verhältnisses dargestellt ist. Im weiteren zeitlichen Verlauf ist bei der hohen Flussrate eine drastische Abnahme der PAK-Konzentration auf 68,7 $\mu\text{g/l}$ zu verzeichnen, was auf eine Erschöpfung des mobilen Schadstoffanteils hindeutet. Die anhand der graphischen Darstellung in Abb. 8.1.28 geschätzte Gesamtmenge an mobilisierbaren PAK bei hoher Flussrate beläuft sich auf ca. 90 mg PAKEPA pro kg Boden, was ca. 35 % des Gesamtgehaltes im Feststoff entspricht.

Beim DOC-Gehalt der Eluate ist wiederum ein reziprok-linearer Zusammenhang zwischen Eluatkonzentration und Flussrate erkennbar (Abb. 8.1.28). Dabei ist der hohe DOC-Gehalt im Eluat in den ersten Betriebstagen bei niedrigen Flussraten bemerkenswert, was auf einen hohen Anteil an mobilisierbarer, organischer Substanz hindeutet.

Bemerkenswert ist der mit pH 9,7-12,2 deutlich alkalische pH-Wert der Säuleneluate. Er wird vermutlich hervorgerufen durch CaO und CaCO_3 , welche im Zuge einer Acetylen-Produktion auf dem ehemaligen Chemiestandort in den Boden eingetragen wurden.

Die Ergebnisse belegen zusammenfassend, dass die PAK in Boden 6.1 eine hohe Mobilität bei einem hohen mobilisierbaren Gesamtanteil besitzen.

Tab. 8.1.11: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 6.1 in Abhängigkeit von der Flussrate bei einer Säulenlänge von 16 cm (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	142	183	90	69	3,8	-
3-Ring PAK [µg/l]	669	775	763	901	831	770
4-Ring PAK [µg/l]	43,3	57,2	58,0	66,3	61,5	81,7
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	0,02	-	0,45
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	712	832	821	967	892	852
DOC [mg/l]	348	70	41	29	25	19
pH-Wert	10,8	10,9	10,5	10,6	10,3	11,4
FNU (unfiltriert/filtriert)	1,5 / n.b.	0,6 / n.b.	0,4 / n.b.	0,2 / n.b.	0,3 / n.b.	1,1 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Naphthalin [µg/l]	230	93	4,7	0,45	0,58	0,04
3-Ring PAK [µg/l]	880	832	687	746	640	26,3
4-Ring PAK [µg/l]	66,0	73,7	51,3	75,7	69,1	42,0
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,38	0,50	-	0,40
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	946	906	738	822	709	68,7
DOC [mg/l]	101	22	16	10	9	6
pH-Wert	12,2	11,4	11,3	11,1	10,1	9,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	0,5 / n.b.	0,9 / n.b.	1,0 / n.b.	1,7 / n.b.	1,1 / n.b.	1,4 / n.b.

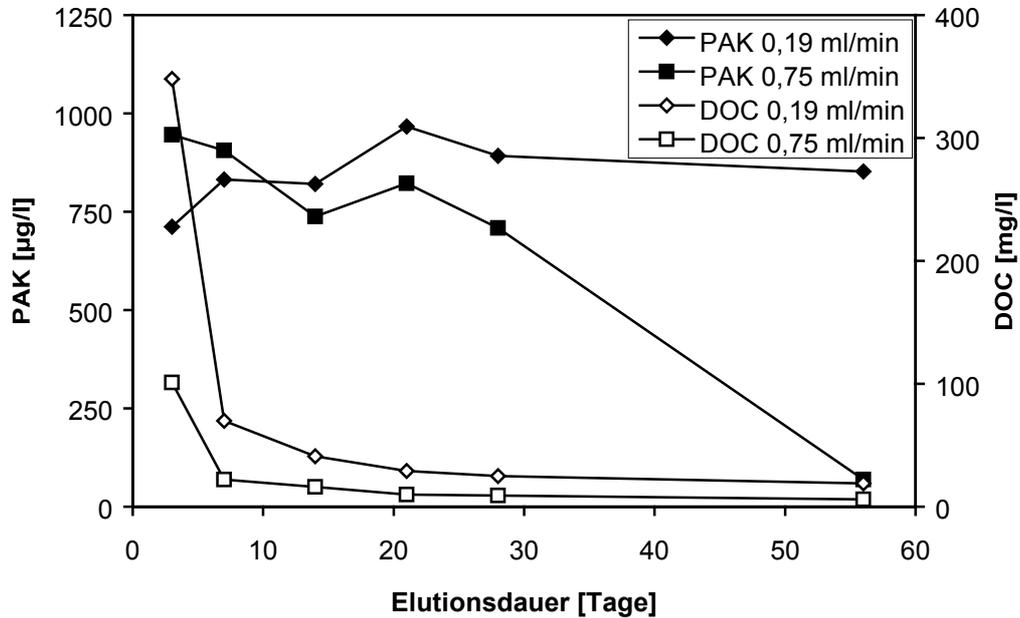


Abb. 8.1.28: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) und der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 6.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min

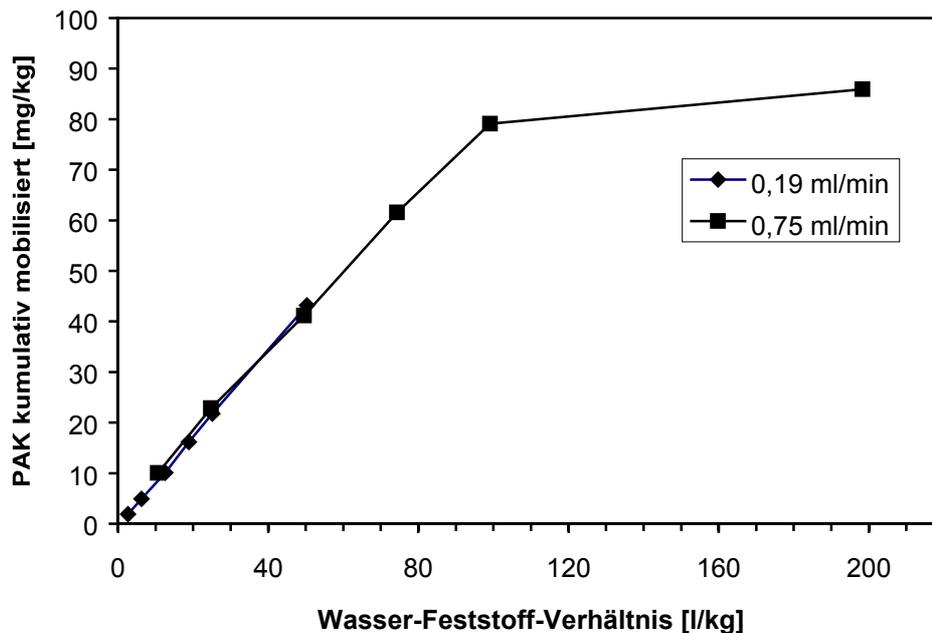


Abb. 8.1.29: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 6.1 bei verschiedenen Flussraten

8.2 Untersuchungen bei Variation der Säulenlänge

Außer durch die Veränderung der Flussrate bei gegebener Säulenlänge kann die Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe im Säulenversuch auch über eine Variation der Sickerstrecke beeinflusst werden. Um die in Kap. 8.1 dargestellten Ergebnisse zur Säulenelution analog DIN V 19736, insbesondere bezüglich der möglichen Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen, weiter abzusichern, wurden mit 3 ausgewählten Bodenproben neben einer Säulenlänge von 16 cm vergleichende Untersuchungen bei 4-fach verlängerter Sickerstrecke (64 cm) und Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min durchgeführt. Die Versuche wurden entsprechend den Versuchsvarianten 3, 6, 7 und 8 (Tab. 8.1) unter Verwendung unterschiedlich langer, aber ansonsten baugleicher Glassäulen durchgeführt. Durch diese Variationen im Versuchsaufbau (Sickerstrecke) und in der Versuchsdurchführung (Flussrate) konnte die theoretische Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenmaterial in einem weiten Bereich zwischen 3 h (0,75 ml/min, 16 cm Säulenlänge) und 48 h (0,19 ml/min, 64 cm Säulenlänge) variiert werden, wobei für die Varianten 3 (0,19 ml/min, 16 cm Säulenlänge) und 8 (0,75 ml/min, 64 cm Säulenlänge) bei einer identischen Kontaktzeit von 12 h vergleichbare Ergebnisse bezüglich der PAK-Gehalte im Säuleneluat zu erwarten gewesen sind. Der Schwerpunkt der Ergebnisauswertung wurde wiederum auf die Darstellung möglicher Gleichgewichtsbedingungen gelegt.

Die Ergebnisse für die Böden 1.1 (Anschüttung), 4.2 (sandiger Boden) und 6.2 (schluffiger Boden) sind in den folgenden Kapiteln 8.2.1 bis 8.2.3 zusammengefasst. Bezüglich der Methodik zur graphischen Auswertung der Säulenversuche wird wiederum auf Anhang 1 verwiesen. Da sich durch die variierenden Säulenlängen unterschiedliche Bodeneinwagen im Säulenversuch ergeben, wurde zur vergleichenden Bewertung anstelle des spezifischen PAK-Gesamtaustrages als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses (Kap. 8.1) der PAK-Gesamtaustrag als Funktion des Elutionsvolumens ausgewertet.

8.2.1 Boden 1.1 (Anschüttung)

Die in Abhängigkeit von der Flussrate und der Säulenlänge für das Anschüttungsmaterial 1.1 erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.2.1 zusammengefasst.

Der zeitliche Verlauf der Trübung der Säuleneluate zeigte ein uneinheitliches Bild. Mit Ausnahme der Versuchsvariante 7 (0,19 ml/min, 64 cm), wo über die gesamte Versuchszeit niedrige Eluatrübungen < 10 FNU bestimmt wurden, war bei allen weiteren Varianten im zeitlichen Verlauf zunächst eine deutliche Zunahme der Trübung auf teils > 100 FNU zu verzeichnen, welche eine Aufarbeitung der Eluate für die chemische Analytik notwendig machte und auf eine Mobilisierung von Feinstpartikeln hindeutet.

Für Boden 1.1 waren unabhängig von der Flussrate und der Sickerstrecke über die gesamte Betriebszeit nur sehr geringe PAK-Gehalte in den Eluaten (0,31 – 3,28 µg/l) enthalten (Abb. 8.2.1). Dabei war auch bei Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtgehalte (Abb. 8.2.2) keine Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Flussrate/Sickerstrecke, insbesondere keine Erhöhung der Gehalte bei niedriger Flussrate/langer Sickerstrecke, zu erkennen. Das macht es wiederum wahrscheinlich, dass sich bei allen Versuchsvarianten unabhängig von der Kontaktzeit annähernd Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben. Dabei ist jedoch wie schon für die Böden 13a, 2.1 und 2.2 einschränkend anzumerken, dass die hohe relative Wertestreuung aufgrund der sehr geringen, für die Einzel-PAK teils im Bereich der analytischen Nachweisgrenze liegenden Gehalte hier nur eine tendenzielle Auswertung zulässt.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluate lässt für Boden 1.1 (Abb. 8.2.3) eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate/Sickerstrecke und der Elutionsdauer erkennen. Es wurden bei längeren Kontaktzeiten höhere DOC-Konzentrationen eluiert, wobei die Konzentration generell mit der Elutionsdauer abnimmt. Die beiden Versuchsvarianten mit einer Kontaktzeit von 12 h (0,19 ml, 16 cm; 0,75 ml, 64 cm) zeigen dabei im zeitlichen Verlauf weitgehend übereinstimmende DOC-Gehalte im Eluat. Für Boden 1.1 wurden trotz des sehr hohen TOC-Gehaltes im Feststoff (29 %, Tab. 4.2) vergleichsweise geringe DOC-Gehalte im Eluat verzeichnet. Die Auswertung des kumulativ mobilisierten DOC lässt für Boden 1.1 eine deutliche Abhängigkeit von der Kontaktzeit erkennen, so dass die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen nicht abzuleiten ist (Abb. 8.2.4).

Insgesamt zeigt Boden 1.1 nur einen sehr geringen mobilisierbaren Schadstoffanteil, welcher auf eine starke sorptive Festlegung der PAK hindeutet. Als Sorptionsmatrix wird hierbei wiederum der mit 29 % stark erhöhte Boden-TOC (u. a. zurückzuführen auf Kohle-/Kokspartikel) fungieren.

Tab. 8.2.1: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 1.1 in Abhängigkeit von der Flussrate und der Säulenlänge (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 3)						
Naphthalin [µg/l]	0,02	0,03	0,04	-	0,07	0,05
3-Ring PAK [µg/l]	0,14	0,12	0,15	0,03	0,20	0,60
4-Ring PAK [µg/l]	0,82	0,70	0,61	0,16	2,21	0,29
5-6-Ring PAK [µg/l]	1,92	1,05	2,37	0,30	0,67	0,58
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,88	1,87	3,13	0,49	3,08	1,47
DOC [mg/l]	8	4	5	4	2	3
pH-Wert	8,1	8,1	8,3	8,1	8,1	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	9,3 / n.b.	76 / 4,4	132 / 1,9	158 / 2,8	123 / 2,7	115 / 4,3
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 6)						
Naphthalin [µg/l]	-	0,03	0,04	0,03	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	0,06	0,28	0,03	0,05	-	0,17
4-Ring PAK [µg/l]	0,25	0,87	0,18	0,10	0,14	0,75
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,67	1,13	1,04	0,16	0,48	2,36
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,98	2,28	1,25	0,31	0,62	3,28
DOC [mg/l]	4	3	1	1	1	1
pH-Wert	8,1	8,3	8,3	8,2	8,1	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	92 / 2,7	155 / 9,7	148 / 10	78 / 4,5	53 / 2,7	59 / 1,6
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 7)						
Naphthalin [µg/l]	-	0,03	-	-	0,45	0,04
3-Ring PAK [µg/l]	0,28	1,12	0,10	0,12	0,05	0,39
4-Ring PAK [µg/l]	0,70	0,09	1,17	0,85	0,31	0,35
5-6-Ring PAK [µg/l]	1,34	0,03	0,81	0,74	0,87	0,48
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,32	1,24	2,08	1,71	1,23	1,22
DOC [mg/l]	11	12	7	7	6	6
pH-Wert	8,1	8,2	8,3	8,2	8,2	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	6,3 / n.b.	1,2 / n.b.	1,7 / n.b.	1,6 / n.b.	2,1 / n.b.	2,4 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 8)						
Naphthalin [µg/l]	-	0,03	0,05	-	0,03	-
3-Ring PAK [µg/l]	0,06	-	-	0,11	0,66	0,13
4-Ring PAK [µg/l]	0,29	0,22	0,10	0,45	1,22	0,57
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,50	0,50	0,80	1,71	0,56	1,79
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	0,85	0,72	0,90	2,27	2,44	2,49
DOC [mg/l]	8	4	4	3	2	3
pH-Wert	8,1	8,3	8,3	8,2	8,1	7,5
FNU (unfiltriert/filtriert)	4,5 / n.b.	13 / 2,1	59 / 9,8	53 / 10	57 / 2,5	63 / 6,5

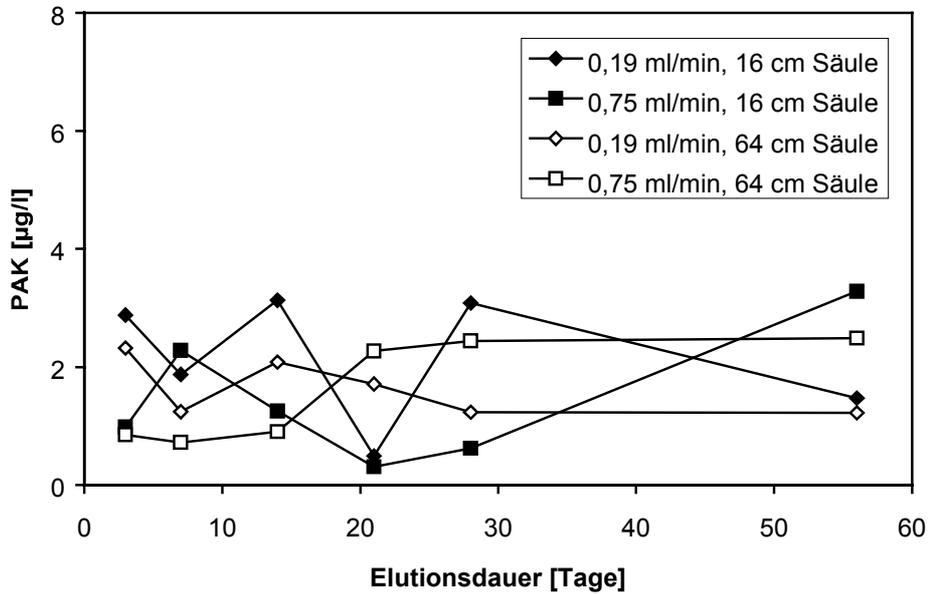


Abb. 8.2.1: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA} -Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten für den Boden 1.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

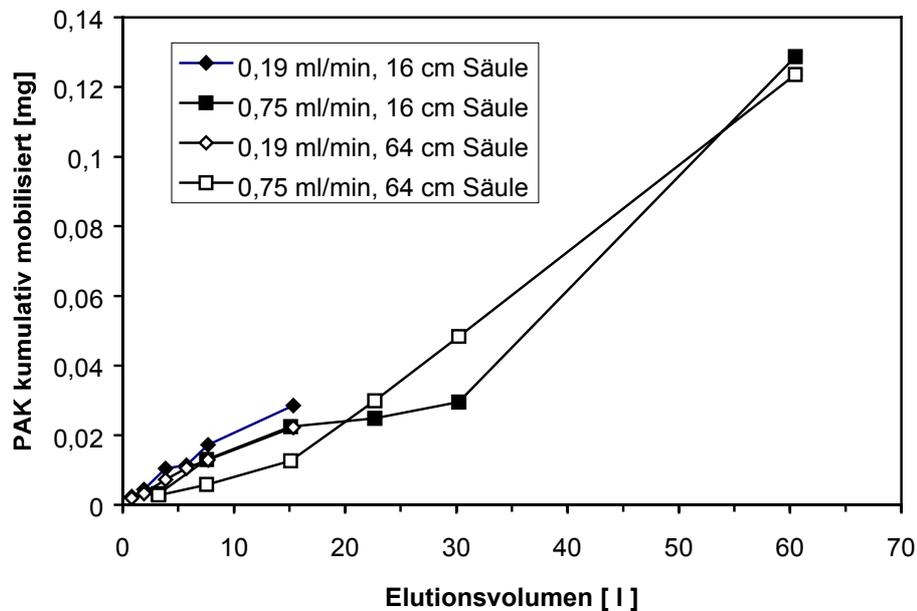


Abb. 8.2.2: Kumulativ über die Säuleneluatete mobilisierte PAK_{EPA} -Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 1.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

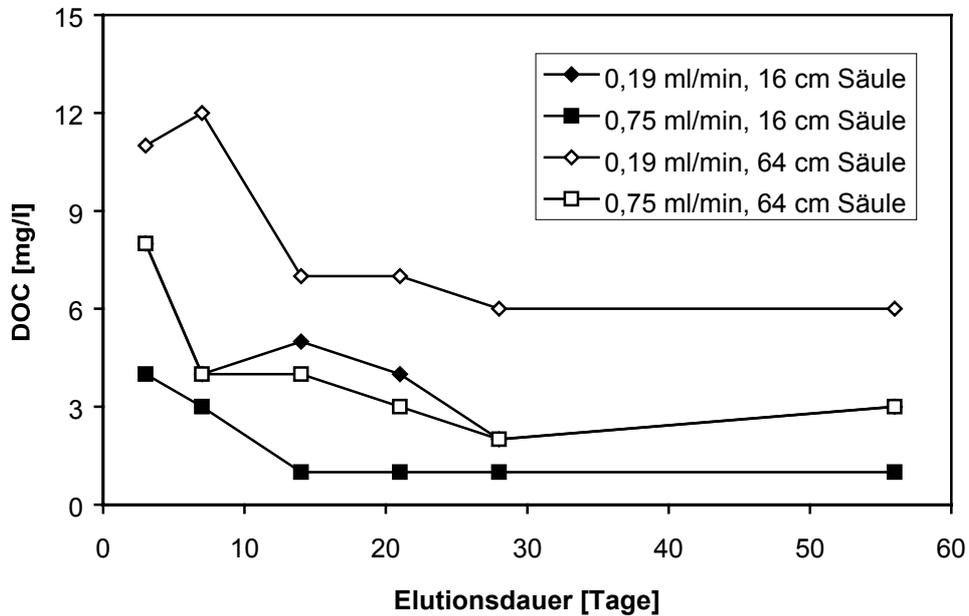


Abb. 8.2.3: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten für den Boden 1.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

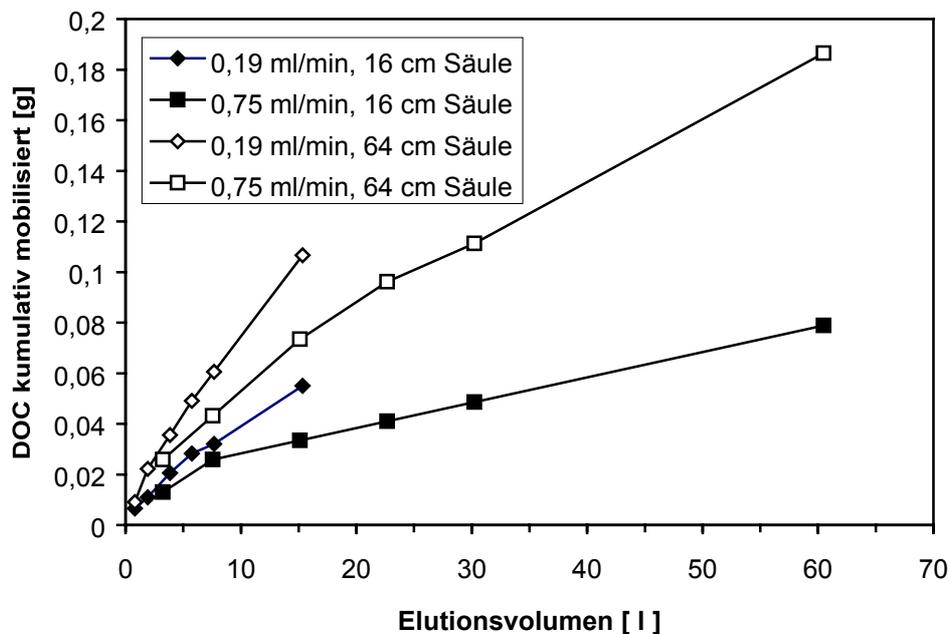


Abb. 8.2.4: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte DOC-Gesamtgehalte für den Boden 1.1 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

8.2.2 Boden 4.2 (sandiger Boden)

Die in der 8-wöchigen Betriebsphase für den Boden 4.2 erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.2.2 zusammengefasst. Abb. 8.2.5 zeigt den zeitlichen Verlauf der PAK- Gehalte in den Säuleneluat.

Für das sandige Bodenmaterial wurden bei allen Versuchsvarianten über die gesamte 8-wöchige Betriebszeit Eluattrübungen < 10 FNU bestimmt, so dass auf eine Eluataufbereitung für die Analytik und auf eine graphische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Trübung verzichtet werden konnte. Der pH-Wert der Eluate bewegte sich über die gesamte Betriebszeit unabhängig von der Flussrate/Sickerstrecke im leicht alkalischen Bereich (pH 7,4 - 8,6).

Die Säuleneluate enthielten zu Beginn der Betriebszeit (Probe Tag 1-3) PAK_{EPA} -Gehalte zwischen $337 \mu\text{g/l}$ (0,75 ml/min, 16 cm) und $465 \mu\text{g/l}$ (0,19 ml/min, 64 cm), was auf eine hohe Mobilität der Schadstoffe hindeutet. Der weitere zeitliche Verlauf des Schadstoffaustrages zeigt bei allen Versuchsvarianten mit zunehmender Betriebszeit einen kontinuierlichen, starken Rückgang der PAK-Konzentration bis auf $0,1 \mu\text{g/l}$ bei der Variante mit der kürzesten Kontaktzeit, dem höchsten W/F-Verhältnis und somit der höchsten Laugungsintensität (0,75 ml/min, 16 cm). Dieser zeitliche Verlauf belegt eine rasche Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils. Die Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Fracht (Abb. 8.2.6) verdeutlicht, dass bei der gegebenen Versuchsanordnung und Versuchsdauer bei allen Versuchsvarianten bis zu einem Elutionsvolumen von ca. 5 Liter ein weitgehend ähnliches Elutionsverhalten zu beobachten ist (Gleichgewichtsbedingungen), obwohl auch für Boden 4.2 kein erkennbarer Schadstoffanteil in residualer Phase bestimmt wurde. Erst ab einem Elutionsvolumen von 10-15 Liter werden deutliche Unterschiede im Elutionsverhalten erkennbar, wobei überraschender Weise bei der Versuchsvariante 6 (16 cm, 0,75 ml/min) mit der geringsten Kontaktzeit bei jeweils gegebenem Eluatvolumen der höchste kumulativ mobilisierte PAK-Gesamtgehalt gefunden wurde.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluate lässt für Boden 4.2 (Abb. 8.2.7) eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate und der Elutionsdauer erkennen. Es wurden bei den längeren Kontaktzeiten höhere DOC-Konzentrationen eluiert, wobei die Konzentration in allen Fällen in den ersten Betriebstagen zunächst rasch und danach langsamer mit der Elutionsdauer abnimmt. Für Boden 4.2 stellten sich unter Berücksichtigung der kumulativ mobilisierten DOC-Gesamtgehalte bei den betrachteten Versuchsvarianten keine Gleichgewichtsbedingungen ein (ohne Abb.).

Tab. 8.2.2: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 4.2 in Abhängigkeit von der Flussrate und der Säulenlänge (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 3)						
Naphthalin [µg/l]	205	-	2,00	1,40	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	419	387	183	151	149	47,4
4-Ring PAK [µg/l]	35,2	27,1	22,3	28,1	22,5	24,7
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,24	0,27	-	0,38
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	454	414	205	179	171	72,5
DOC [mg/l]	52	13	10	5	5	2
pH-Wert	7,7	7,6	8,0	8,0	8,4	7,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	4,4 / n.b.	2,3 / n.b.	1,2 / n.b.	0,9 / n.b.	0,9 / n.b.	1,5 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 6)						
Naphthalin [µg/l]	6,90	-	0,22	-	0,59	-
3-Ring PAK [µg/l]	317	204	196	64,9	3,86	0,10
4-Ring PAK [µg/l]	20,2	28,3	30,7	9,78	7,36	-
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,45	0,43	0,37	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	337	232	227	75,1	11,6	0,10
DOC [mg/l]	22	6	3	1	1	1
pH-Wert	7,7	7,9	8,2	8,4	8,6	8,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	4,8 / n.b.	1,6 / n.b.	1,4 / n.b.	1,0 / n.b.	0,7 / n.b.	1,9 / n.b.
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 7)						
Naphthalin [µg/l]	238	4,3	3,3	1,7	-	0,4
3-Ring PAK [µg/l]	440	282	172	97,5	51,0	10,2
4-Ring PAK [µg/l]	24,8	31,6	24,0	27,0	18,1	8,68
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	0,05
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	465	314	196	124	69,1	18,9
DOC [mg/l]	111	52	19	12	10	8
pH-Wert	7,6	8,0	8,1	8,0	8,0	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,1 / n.b.	6,0 / n.b.	2,4 / n.b.	1,6 / n.b.	1,4 / n.b.	1,9 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 8)						
Naphthalin [µg/l]	3,5	3,2	0,26	2,2	0,61	-
3-Ring PAK [µg/l]	323	135	94,9	38,9	9,46	4,98
4-Ring PAK [µg/l]	29,3	23,1	26,1	26,6	6,98	1,34
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	0,48	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	352	158	121	65,5	16,9	6,32
DOC [mg/l]	52	12	8	6	4	5
pH-Wert	7,4	8,0	8,0	8,0	8,0	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	5,3 / n.b.	13 / 2,6	9,6 / n.b.	2,5 / n.b.	1,8 / n.b.	2,3 / n.b.

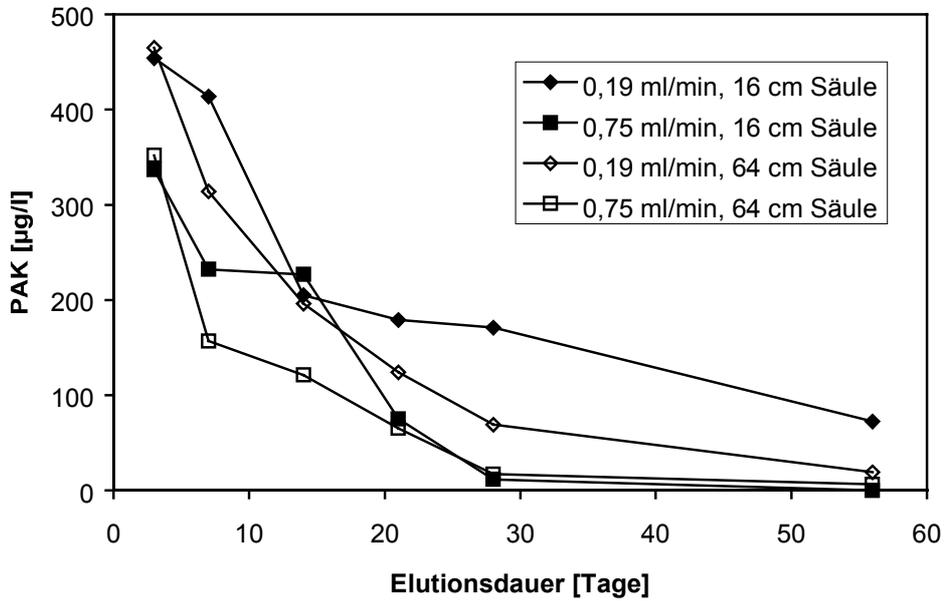


Abb. 8.2.5: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten für den Boden 4.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

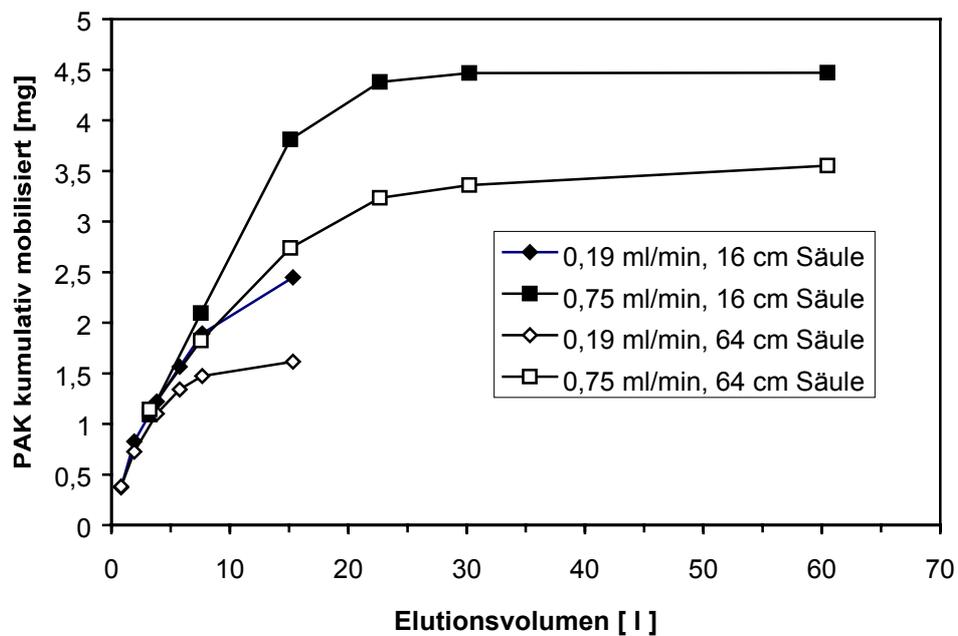


Abb. 8.2.6: Kumulativ über die Säuleneluat mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 4.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

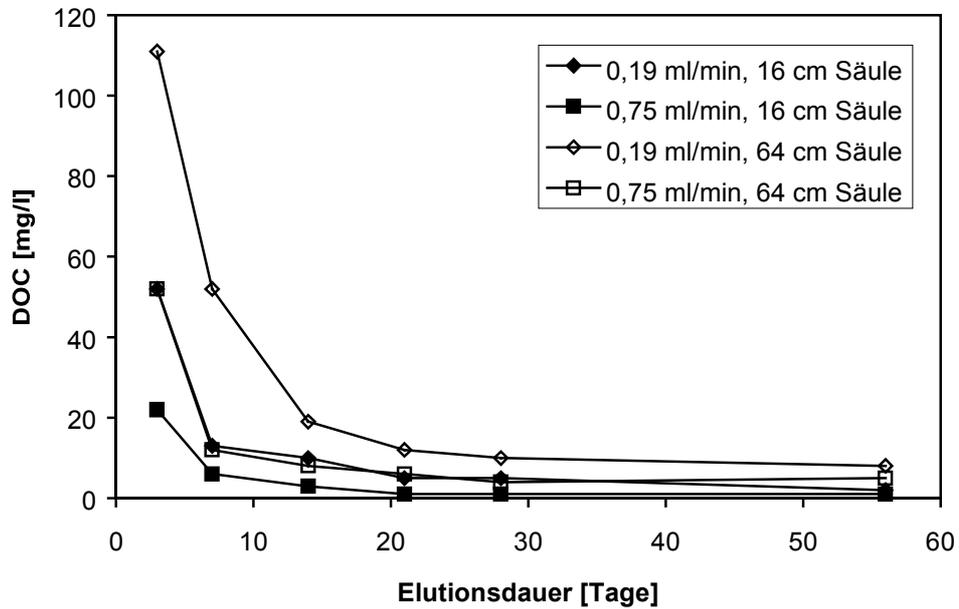


Abb. 8.2.7: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluat für den Boden 4.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

8.2.3 Boden 6.2 (schluffiger Boden)

Die in der 8-wöchigen Betriebszeit der Säulen erzielten Ergebnisse sind in Tab. 8.2.3 zusammengefasst.

Für den schluffigen Boden 6.2 wurden unabhängig von der Flussrate/Sickerstrecke über die gesamte Betriebszeit nur geringe Eluatrübungen < 10 FNU bestimmt, so dass auf eine Eluataufbereitung für die Analytik verzichtet werden konnte.

Für den Boden 6.2 wurden bei den Versuchsvarianten mit einer Kontaktzeit von mindestens 12 Stunden zu Versuchsbeginn (Eluatprobe Tag 1-3) im gleichen Bereich liegende PAK-Eluatkonzentrationen bestimmt (434 - 487 $\mu\text{g/l}$, Abb. 8.2.8), welche nach moderater Abnahme ab ca. dem 14. Versuchstag bis zum Versuchsende auf konstantem Niveau verbleiben. Bei der Versuchsvariante mit der geringsten Kontaktzeit von 3 h (0,75 ml/min, 16 cm) sind hingegen ab einer Betriebszeit von 4 Tagen nur noch sehr geringe PAK-Gehalte im Eluat zu verzeichnen. Die Betrachtung der kumulativ mobilisierten PAK-Fracht (Abb. 8.2.9) verdeutlicht, dass bei der Versuchsvariante 6 mit hoher Flussrate und geringer Sickerstrecke nicht der gesamte mobilisierbare Schadstoffanteil erfasst wird. Die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wird erst bei den Versuchsvarianten mit einer Kontaktzeit von mindestens 12 Stunden erreicht, wie sich aus dem ähnlichen Kurvenverlauf der entsprechenden Versuchsvarianten in Abb. 8.2.9 ergibt.

Der DOC-Gehalt der Säuleneluat lässt für Boden 6.2 wiederum eine deutliche Abhängigkeit von der Flussrate/Sickerstrecke und der Elutionsdauer erkennen (Abb. 8.2.10), wobei die Betrachtung des kumulativ über das Eluat mobilisierten DOC-Gesamtaustrags keine Gleichgewichtsbedingungen erkennen lässt (ohne Grafik).

Tab. 8.2.3: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 6.2 in Abhängigkeit von der Flussrate und der Säulenlänge (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 3)						
Naphthalin [µg/l]	4,5	1,6	1,3	2,3	2,9	0,43
3-Ring PAK [µg/l]	463	321	198	253	269	222
4-Ring PAK [µg/l]	23,9	19,2	11,1	23,4	16,9	14,5
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	0,2
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	487	340	209	276	286	237
DOC [mg/l]	42	18	12	8	7	7
pH-Wert	7,9	7,9	8,1	8,0	8,0	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,3 / n.b.	2,2 / n.b.	4,7 / n.b.	9,2 / n.b.	9,9 / n.b.	9,2 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 16 cm (Versuchsvariante 6)						
Naphthalin [µg/l]	0,33	0,32	0,08	0,06	-	0,19
3-Ring PAK [µg/l]	190	7,85	-	0,71	-	0,05
4-Ring PAK [µg/l]	18,5	6,20	0,03	0,16	-	0,04
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	0,11	0,03	0,06	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	208	14,2	0,06	0,93	-	0,09
DOC [mg/l]	6	2	1	1	1	1
pH-Wert	7,9	8,1	8,2	8,0	8,1	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	9,4 / n.b.	4,4 / n.b.	2,6 / n.b.	4,2 / n.b.	3,6 / n.b.	6,0 / n.b.
Flussrate 0,19 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 7)						
Naphthalin [µg/l]	0,59	5,0	0,75	3,6	1,6	1,5
3-Ring PAK [µg/l]	408	330	161	150	170	135
4-Ring PAK [µg/l]	26,0	18,9	9,58	8,1	13,1	10,1
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	0,06	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	434	349	170	158	183	145
DOC [mg/l]	48	19	12	9	8	7
pH-Wert	7,9	8,0	8,0	8,0	7,9	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	4,4 / n.b.	4,1 / n.b.	9,7 / n.b.	9,8 / n.b.	8,7 / n.b.	8,2 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min Säulenlänge 64 cm (Versuchsvariante 8)						
Naphthalin [µg/l]	0,77	4,6	4,0	3,8	0,63	1,8
3-Ring PAK [µg/l]	451	115	140	119	145	120
4-Ring PAK [µg/l]	23,6	16,8	13,7	20,2	14,7	6,2
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	474	132	154	139	160	126
DOC [mg/l]	96	47	26	19	14	13
pH-Wert	8,1	8,1	8,1	8,0	7,9	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	7,1 / n.b.	2,4 / n.b.	4,0 / n.b.	4,2 / n.b.	1,9 / n.b.	3,8 / n.b.

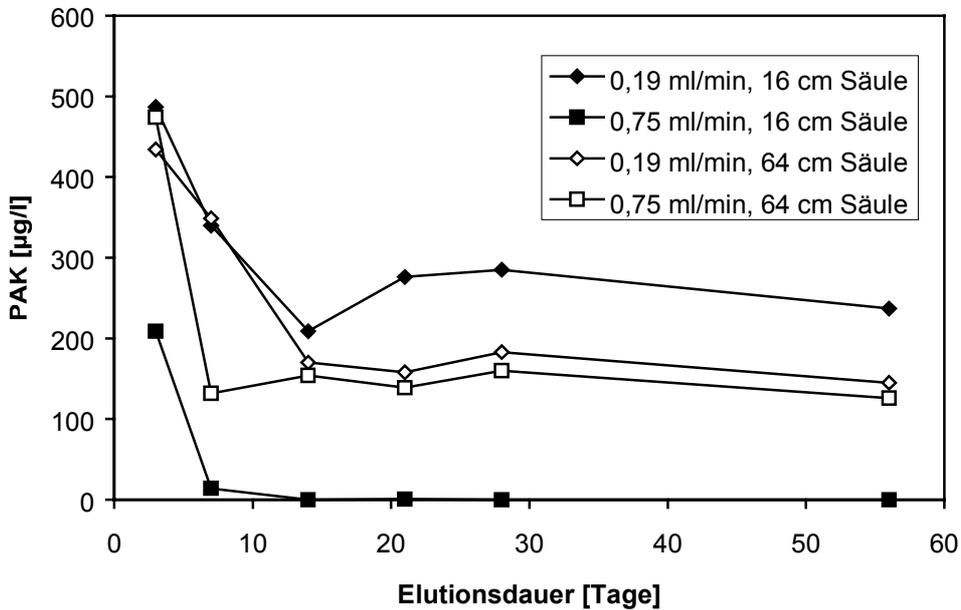


Abb. 8.2.8: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten für den Boden 6.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

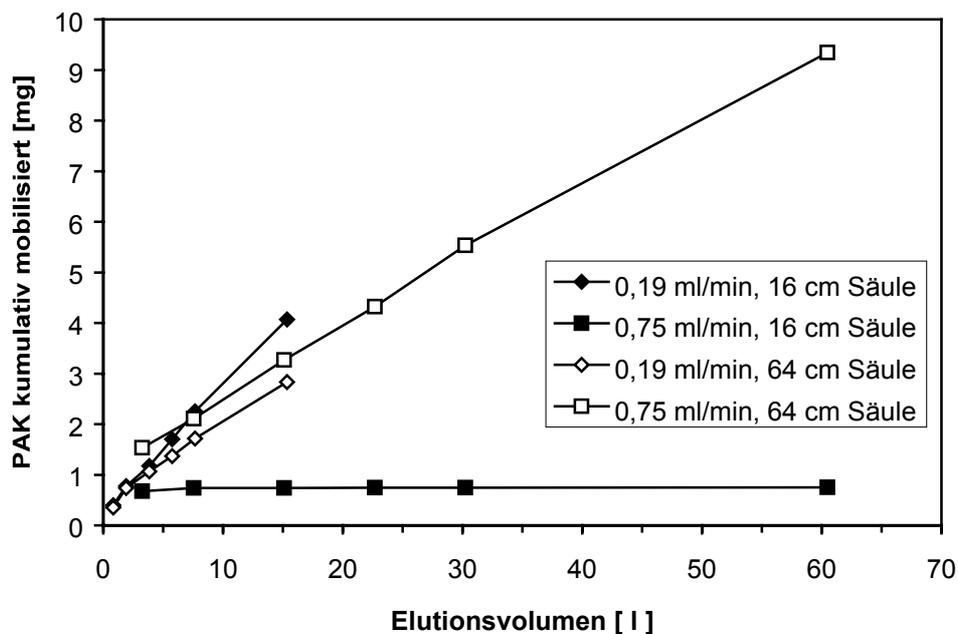


Abb. 8.2.9: Kumulativ über die Säuleneluat mobilisierte PAK_{EPA}-Gesamtgehalte (ohne Naphthalin) für den Boden 6.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

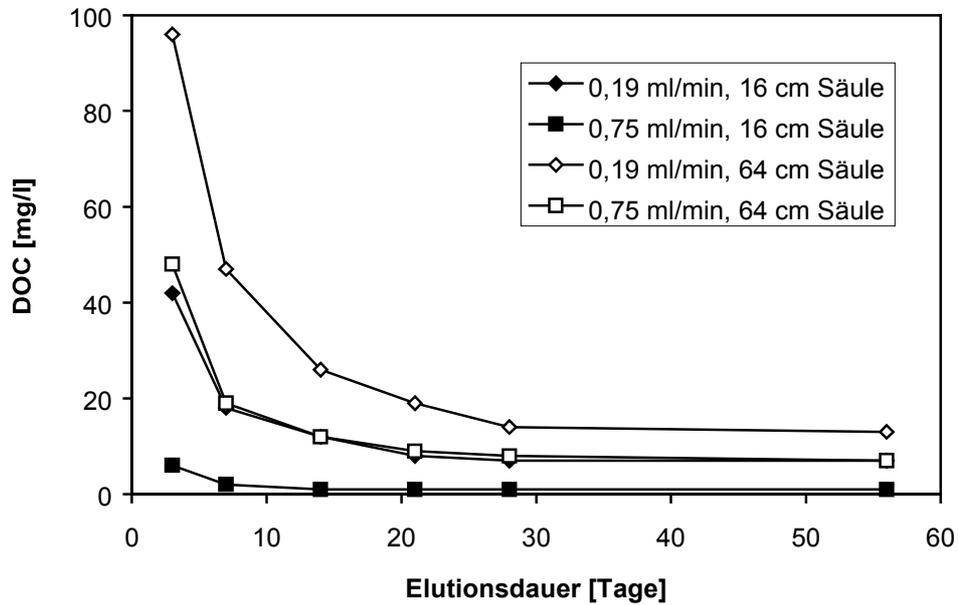


Abb. 8.2.10: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluat für den Boden 6.2 bei Flussraten von 0,19 ml/min und 0,75 ml/min sowie effektiven Säulenlängen von 16 cm und 64 cm

8.3 Untersuchungen mit ungestörten Bodenproben

Der Versuchsaufbau zum Säulenversuch nach DIN V 19736 sieht als Regelfall einen gestörten, portionsweisen Einbau der Bodenproben unter Wasserüberstauung in die Säule vor, wobei es zu einer Vereinzelung der Bodenpartikel kommen kann (gestörte Bedingungen). Somit muss die Frage gestellt werden, inwieweit diese Versuchsbedingungen die realen Verhältnisse in der ungesättigten Bodenzone widerspiegeln.

Im Rahmen des Untersuchungsvorhabens wurden daher erste Untersuchungen zur vergleichenden Säulenelution von gestörten Bodenproben und weitgehend ungestört entnommenen Bodenproben durchgeführt. Für die Untersuchungen wurde jeweils ein Anschüttungsmaterial (Boden 14), ein sandiger Boden (Boden 15) und ein schluffiger Boden (Boden 16) eingesetzt. Technisch wurde bei der Probenahme so vorgegangen, dass je Bodenart 3 „ungestörte“ Proben mittels Stechzylinder ($d=9,4\text{cm}$, $h=12\text{cm}$) an jeweils eng benachbarten Stellen des kontaminierten Bereichs entnommen wurden, um eine möglichst hohe Wahrscheinlichkeit für ein vergleichbares Belastungsprofil der Proben zu erhalten. Die Proben wurden anschließend in einer Druckapparatur über einen Zeitraum von 8 Wochen von unten nach oben bei einer konstanten Flussrate von $0,67\text{ ml/min}$ ($0,01\text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$) eluiert. Diese Durchführung entspricht der Versuchsvariante 9 in Tab. 8.1, wobei die Flussrate unter Berücksichtigung der Anströmfläche im Säulenversuch mit gestörtem Probeneinbau einer Flussrate von $0,19\text{ ml/min}$ (Versuchsvariante 3, Tab. 8.1) entspricht. Nach Beendigung der Elution wurden die Bodenproben aus den Stechzylindern ausgebaut und zur Charakterisierung auf die Parameter PAKEPA und TOC analysiert. Dabei wurden für die Analytik je Stechzylinder 3 Bodenproben aus dem unteren, mittleren und oberen Bereich entnommen, um Hinweise auf die Schadstoffverteilung im Probenkörper zu erhalten.

Parallel zu den Säulenelutionen mit den ungestört entnommenen Bodenproben wurden Versuche zur Säulenelution nach DIN V 19736 mit gestörtem Probeneinbau durchgeführt ($0,19\text{ ml/min}$, 16 cm = Variante 3; $0,75\text{ ml}$, 16 cm = Variante 6). Dabei entspricht die Versuchsvariante 3 bezüglich der spezifischen Flussrate ($0,01\text{ ml/min} \cdot \text{cm}^2$) der Elution der ungestörten Proben. Diese Versuche wurden mit Bodenproben durchgeführt, welche jeweils in direkter Nachbarschaft zu den Stechzylinderproben entnommen und nach Homogenisierung einer eingehenden analytischen Charakterisierung unterzogen wurden (Tab. 4.2, 4.3, 4.4).

Die Ergebnisse für die Böden 14, 15 und 16 sind in den folgenden Kapiteln 8.3.1 bis 8.3.3 zusammengefasst.

8.3.1 Boden 14 (Anschüttung)

In Tab. 8.3.1 sind die Ergebnisse zum PAK- und TOC-Gehalt des Anschüttungsmaterials 14 im Vergleich zum Ausgangsmaterial, welches für die Säulenelution bei gestörtem Probeneinbau verwendet wurde, aufgeführt. Die Ergebnisse zur TOC- und PAK-Bestimmung belegen auch bezüglich der entsprechend ihrer Ringzahl zusammengefassten PAK-Gruppen eine relativ homogene Schadstoffverteilung, wodurch ein direkter Vergleich der Elutionsergebnisse von ungestört entnommenen und gestört eingebauten Proben vorgenommen werden kann.

Tab. 8.3.1: PAK-Gehalte der ungestört entnommenen Proben von Boden 14 nach der Säulenelution

	Boden 14 (1)	ungestörte Probe 1			ungestörte Probe 2			ungestörte Probe 3		
		unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben
Naphthalin [mg/kg]	29	21	21	21	26	24	22	24	26	27
3-Ring PAK [mg/kg]	192	167	202	186	233	190	181	159	173	209
4-Ring PAK [mg/kg]	215	218	227	252	274	232	234	214	235	286
5-6-Ring PAK [mg/kg]	124	139	139	157	173	151	147	130	142	150
Σ PAK EPA (o. Naph.) [mg/kg]	531	524	568	595	681	573	562	503	550	645
TOC [%]	11,3	12,2	11,5	11,4	12,3	10,7	12,1	11,6	11,6	11,8

(1) Ausgangsmaterial für die Säulenversuche mit gestörtem Probeneinbau

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluateten des Anschüttungsmaterials 14 sind für die Versuchsvarianten mit gestörtem Probeneinbau in Tab. 8.3.2 bzw. für die ungestört entnommenen Proben in Tab. 8.3.3 zusammengefasst. Abb. 8.3.1 und 8.3.2 zeigen vergleichend den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte in den Säuleneluateten.

Bei den 3 Parallelversuchen mit ungestörten Proben und der Versuchsvariante 3 bei gestörtem Probeneinbau (0,19 ml/min, 16 cm) wurden bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK-Eluatgehalte insgesamt vergleichbare Ergebnisse erzielt. Nach anfänglich erhöhten PAK-Gehalten zwischen 25,8 µg/l und 81,6 µg/l, welche überwiegend durch 3-Ring PAK bedingt sind, erfolgte eine rasche Konzentrationsabnahme, welche übereinstimmend spätestens mit der Eluatprobe Tag 8-14 in PAK-Gehalten < 10 µg/l resultierte. Die Versuchsvariante 6 bei gestörtem Probeneinbau (0,75 ml/min, 16 cm) zeigte bei allen Eluatproben deutlich geringere PAK-Konzentrationen. Der zeitliche Verlauf der DOC-Gehalte in den Eluateten zeigte für die 3 ungestörten Proben und die Versuchsvariante 6 (0,75 ml/min, 16 cm) nahezu identische Ergebnisse (Abb. 8.3.2). Bei diesem Summenparameter liefert die Versuchsvariante 3 (0,19 ml, 16 cm) zu Versuchsbeginn deutlich höhere Eluatkonzentrationen. Die Trübung der Eluate lag bei allen Versuchsvarianten zumindest bis zum 28. Versuchstag teilweise deutlich über 10 FNU.

Die Ergebnisse belegen zusammenfassend für Boden 14 unter Berücksichtigung der weitgehend homogenen Schadstoffverteilung eine durchaus zufriedenstellende Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen der Säulenelution mit gestörten und ungestörten Proben. Bemerkenswert ist weiterhin das generelle Mobilisierungsverhalten der PAK im Anschüttungsmaterial 14, welches auf das Vorliegen von mindestens 2 Schadstofffraktionen mit stark unterschiedlichem Sorptionsverhalten hindeutet

(mobile, aber schnell erschöpfte Fraktion zu Elutionsbeginn; wenig mobile Fraktion mit länger andauernder Freisetzungskinetik nach ca. 3 Wochen Elutionsdauer).

Tab. 8.3.2: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 14 bei gestörtem Probeneinbau in Abhängigkeit von der Flussrate (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [µg/l]	0,35	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	45,2	0,76	0,06	0,96	0,41	1,18
4-Ring PAK [µg/l]	3,65	1,66	0,35	0,77	1,13	0,42
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,51	1,79	0,45	0,17	0,31	0,15
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	49,3	4,21	0,86	1,90	1,85	1,75
DOC [mg/l]	158	40	19	14	12	10
pH-Wert	7,9	8,0	8,1	8,1	8,0	7,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	52 / 4,9	16 / 2,5	15 / 2,1	25 / 2,7	24 / 3,0	13 / 2,5
Flussrate 0,75 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [µg/l]	0,05	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	8,35	0,10	0,11	0,51	0,86	0,69
4-Ring PAK [µg/l]	1,73	0,95	0,48	1,28	0,34	0,59
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,29	0,17	0,46	-	0,19	0,36
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	10,4	1,22	1,05	1,79	1,39	1,64
DOC [mg/l]	43	17	9	7	7	4
pH-Wert	7,7	7,6	7,8	7,9	7,5	7,2
FNU (unfiltriert/filtriert)	74 / 2,2	27 / 2,0	17 / 0,8	18 / 0,9	18 / 2,4	13 / 2,3

Tab. 8.3.3: Ergebnisse der Parallelversuche zur Säulenelution für Boden 14 mit ungestört entnommenen Proben (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Parallelversuch 1						
Naphthalin [µg/l]	0,24	0,07	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	79,3	16,1	5,36	0,26	0,66	0,26
4-Ring PAK [µg/l]	2,23	2,53	1,29	0,42	1,97	0,78
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,29	0,18	0,09	0,32	0,07	0,77
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	81,6	18,8	6,74	1,00	2,70	1,81
DOC [mg/l]	42	22	14	13	11	6
pH-Wert	7,6	7,7	7,8	7,9	7,9	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	25 / 1,8	28 / 1,2	26 / 0,8	44 / 2,0	39 / 2,3	9,6 / n.b.
Parallelversuch 2						
Naphthalin [µg/l]	0,06	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	23,7	15,2	0,45	0,08	0,04	0,26
4-Ring PAK [µg/l]	1,99	2,52	1,24	0,64	1,27	0,62
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,11	0,19	-	0,22	0,12	0,62
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	25,8	17,9	1,69	0,94	1,43	1,50
DOC [mg/l]	39	16	13	12	12	5
pH-Wert	7,7	7,8	7,9	7,9	7,9	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	29 / 1,9	17 / 1,1	20 / 0,9	23 / 1,2	20 / 1,9	9,0 / n.b.
Parallelversuch 3						
Naphthalin [µg/l]	4,10	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	39,9	26,1	5,16	0,14	0,59	0,20
4-Ring PAK [µg/l]	2,30	2,96	1,08	1,84	1,62	0,63
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,20	0,09	0,12	0,80	0,07	0,63
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	42,4	29,1	6,36	2,78	2,28	1,46
DOC [mg/l]	47	17	12	10	7	5
pH-Wert	7,8	7,8	7,9	7,9	7,8	7,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	17 / 3,9	17 / 0,7	17 / 0,9	18 / 1,3	13 / 2,0	9,1 / n.b.

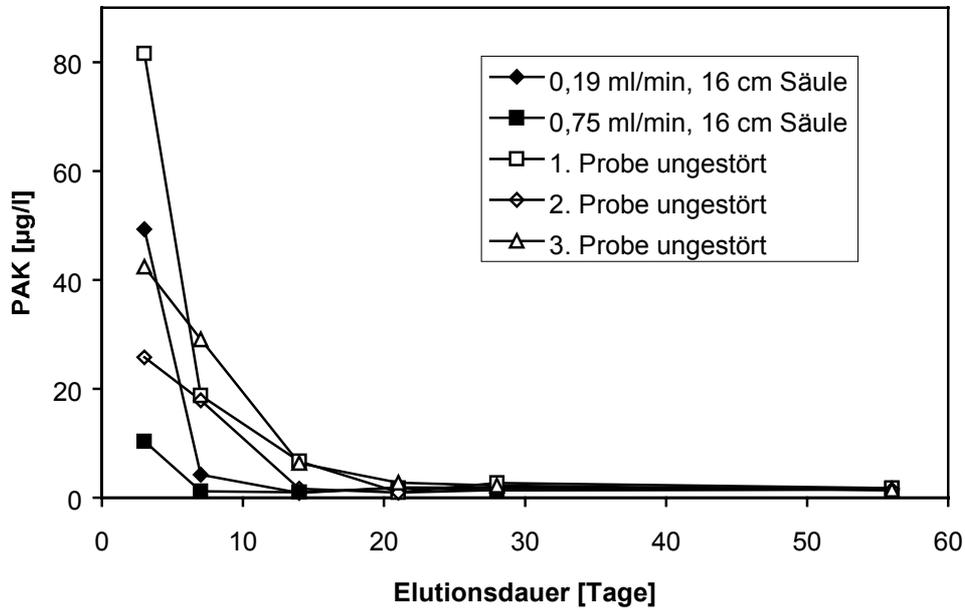


Abb.8.3.1: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 14

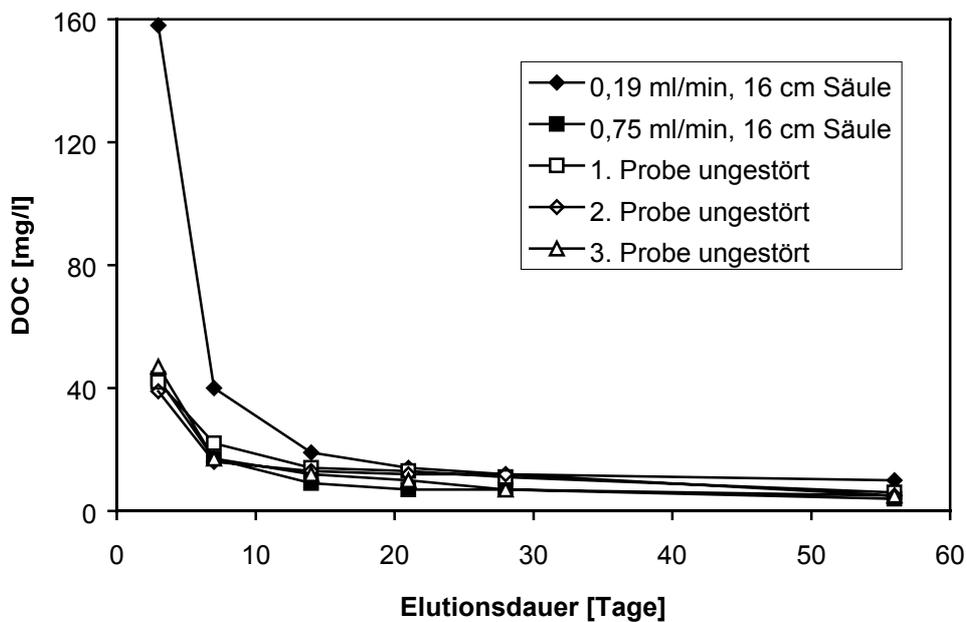


Abb.8.3.2: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 14

8.3.2 Boden 15 (sandiger Boden)

Die Ergebnisse zum PAK- und TOC-Gehalt des sandig-schluffigen Bodens 15 sind in Tab. 8.3.4 im Vergleich zum Ausgangsmaterial (verwendet für Säulenelution bei gestörtem Probeneinbau) dargestellt. Die Ergebnisse zur PAKEPA-Bestimmung zeigen mit Bezug auf die Einzelproben eine Schwankungsbreite zwischen 50,5 mg/kg (ungestörte Probe 1/unten) und 141 mg/kg (ungestörte Probe 3/oben), wobei die nach erfolgter Elution analysierten ungestörten Proben im Vergleich zum Ausgangsmaterial i. d. R. geringere relative Anteile an 3- und 4-Ring PAK aufweisen, welche durch Inhomogenitäten im Probenmaterial, bevorzugte Elution oder bevorzugtem biologischen Abbau im Zuge der Elution hervorgerufen sein könnten. Dies ist beim direkten Vergleich der Elutionsergebnisse von ungestörten und gestört eingebauten Proben zu berücksichtigen.

Tab. 8.3.4: PAK-Gehalte der ungestört entnommenen Proben von Boden 15 nach Säulenelution

	Boden 15 (1)	ungestörte Probe 1			ungestörte Probe 2			ungestörte Probe 3		
		unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben
Naphthalin [mg/kg]	1,5	0,83	1,3	1,8	1,3	1,6	1,3	2,0	2,2	1,8
3-Ring PAK [mg/kg]	14,2	2,2	1,7	9,2	3,5	5,8	10,1	4,9	10,1	12,6
4-Ring PAK [mg/kg]	45,0	15,7	13,6	26,2	19,2	27,3	31,0	25,7	49,7	59,0
5-6-Ring PAK [mg/kg]	46,0	32,7	38,1	58,7	49,8	58,5	58,9	60,4	62,7	68,9
Σ PAK EPA (o. Naph.) [mg/kg]	105	50,5	53,4	94,1	72,5	91,6	100	91,0	122,5	141
TOC [%]	0,98	0,64	0,63	0,74	0,75	0,72	0,82	0,67	0,67	0,74

(1) Ausgangsmaterial für die Säulenversuche mit gestörtem Probeneinbau

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluat von Boden 15 sind für die Versuchsvarianten mit gestörtem Probeneinbau in Tab. 8.3.5 und für die ungestört entnommenen Proben in Tab. 8.3.6 zusammengefasst. Abb. 8.3.3 und 8.3.4 stellen den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte in den Säuleneluat vergleichend dar.

Bei den 3 Parallelversuchen mit den ungestörten Proben wurde trotz der Unterschiede im PAK-Feststoffgehalt ein weitgehend identischer zeitlicher Verlauf des PAK-Austrages mit den Eluat bestimmt (Abb. 8.3.3). Die 2 Versuchsvarianten mit gestörtem Probeneinbau zeigen insbesondere zu Versuchsbeginn (Eluatprobe Tag 1-3) deutlich höhere PAK-Gehalte im Eluat.

Bezüglich des zeitlichen Verlaufs der DOC-Gehalte zeigen die 3 ungestört entnommenen Proben und die Versuchsvariante 6 (0,75 ml/min, 16 cm) bei gestörtem Probeneinbau vergleichbare Ergebnisse (Abb. 8.3.4). Bei diesem Summenparameter liefert die Versuchsvariante 3 (0,19 ml/min, 16 cm) über die gesamte Betriebszeit der Säulen im Vergleich leicht erhöhte Werte. Auffällig waren die über die gesamte Säulenbetriebszeit bei den 2 Versuchsvarianten mit gestörtem Probeneinbau drastisch erhöhte Trübungen der Eluate, wobei besonders in den ersten Betriebswochen Werte >> 100 FNU bestimmt wurden. Bei den ungestörten Proben wurden durchweg deutlich geringere Eluattrübungen erhalten.

Auch unter Berücksichtigung des gegebenen Versuchsaufbaus, d. h. insbesondere der Variabilität der PAK-Belastung zwischen gestörten und ungestörten Bodenproben, kann jedoch für Boden 15 zusammenfassend festgehalten werden, dass bei den ungestört entnommenen Proben im Vergleich zu den

gestört eingebauten Proben insbesondere zu Beginn der Säulenelution deutlich geringere PAK-Gehalte und drastisch geringere Trübungswerte im Eluat zu verzeichnen waren. Diese Höherbefunde sollten somit mit dem gestörten Einbau der Proben im Zuge der Säulenelution nach DIN V 19736 in Zusammenhang stehen.

Tab. 8.3.5: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 15 bei gestörtem Probeneinbau in Abhängigkeit von der Flussrate (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [µg/l]	0,49	-	0,04	0,28	0,07	0,04
3-Ring PAK [µg/l]	64	4,08	6,32	7,12	4,73	4,81
4-Ring PAK [µg/l]	23,4	11,7	9,0	9,52	8,39	7,96
5-6-Ring PAK [µg/l]	7,41	1,35	3,16	2,94	1,90	1,85
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	94,8	17,2	18,5	19,6	15,0	14,6
DOC [mg/l]	47	13	10	6	5	4
pH-Wert	8,2	8,2	7,7	7,4	7,3	7,3
FNU (unfiltriert/filtriert)	520 / 4,8	361 / 8,7	261 / 9,4	314 / 6,8	267 / 8,1	244 / 3,2
Flussrate 0,75 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [µg/l]	0,66	0,13	0,09	-	-	0,04
3-Ring PAK [µg/l]	45,3	20,8	0,96	0,14	0,09	0,06
4-Ring PAK [µg/l]	17,9	12,7	6,59	1,89	0,70	0,42
5-6-Ring PAK [µg/l]	4,73	1,84	2,12	1,58	1,28	0,26
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	68,0	35,4	9,67	3,61	2,07	0,74
DOC [mg/l]	17	6	5	2	1	1
pH-Wert	8,2	8,0	7,7	7,1	7,1	7,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	630 / 8,3	385 / 3,8	238 / 6,1	121 / 4,9	60 / 9,2	25 / 2,9

Tab. 8.3.6: Ergebnisse der Parallelversuche zur Säulenelution für Boden 15 mit ungestört entnommenen Proben (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Parallelversuch 1						
Naphthalin [µg/l]	0,07	-	-	0,08	0,10	0,20
3-Ring PAK [µg/l]	9,07	2,78	1,33	1,58	0,32	0,27
4-Ring PAK [µg/l]	11,2	8,66	5,00	4,07	1,22	2,67
5-6-Ring PAK [µg/l]	2,31	3,78	2,49	1,31	1,47	0,82
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	22,6	15,2	8,82	6,96	3,01	3,76
DOC [mg/l]	25	7	6	3	3	3
pH-Wert	8,1	8,2	8,1	7,9	7,5	7,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	38 / 1,3	63 / 4,5	66 / 2,5	17 / 0,6	26 / 2,7	28 / 2,2
Parallelversuch 2						
Naphthalin [µg/l]	-	0,09	0,14	0,12	0,11	0,03
3-Ring PAK [µg/l]	12,1	1,05	0,78	0,73	0,69	0,65
4-Ring PAK [µg/l]	10,6	5,96	3,71	2,08	1,69	2,74
5-6-Ring PAK [µg/l]	1,28	2,07	3,03	1,90	2,15	0,64
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	24,0	9,08	7,52	4,71	4,53	4,03
DOC [mg/l]	24	6	5	3	3	2
pH-Wert	8,2	8,2	8,1	7,9	7,5	7,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	38 / 1,6	37 / 4,3	36 / 7,8	28 / 3,9	17 / 8,5	15 / 2,4
Parallelversuch 3						
Naphthalin [µg/l]	0,07	-	-	0,08	0,06	0,02
3-Ring PAK [µg/l]	17,1	4,69	1,86	1,12	0,61	0,19
4-Ring PAK [µg/l]	9,29	9,82	6,09	4,26	1,62	2,06
5-6-Ring PAK [µg/l]	1,28	2,89	2,50	2,36	1,71	0,46
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	27,7	17,4	10,5	7,74	3,94	2,71
DOC [mg/l]	21	7	6	2	3	3
pH-Wert	8,1	8,2	7,8	7,4	7,2	7,1
FNU (unfiltriert/filtriert)	19 / 1,6	34 / 5,6	34 / 7,7	25 / 7,7	14 / 7,1	11 / 2,9

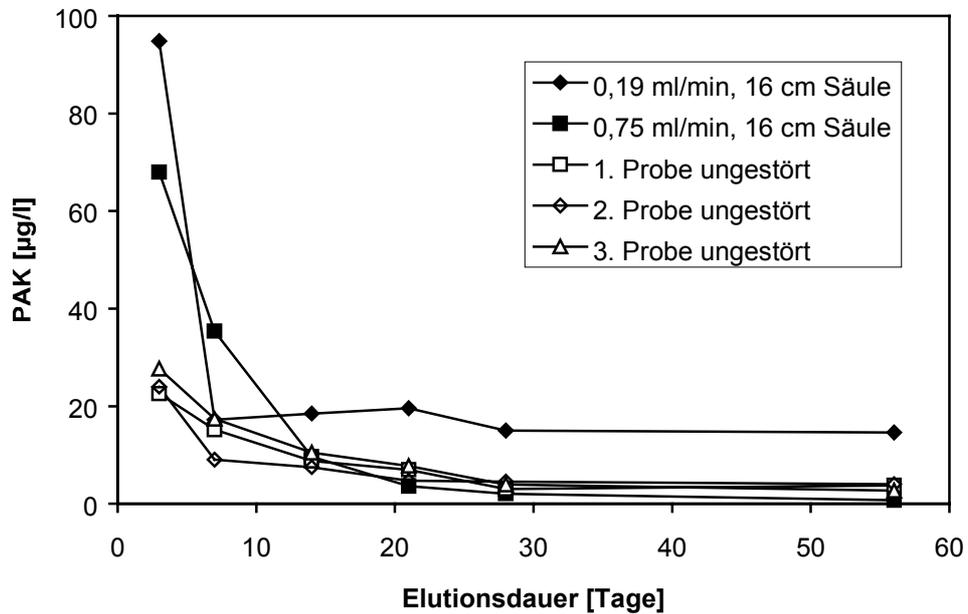


Abb.8.3.3: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 15

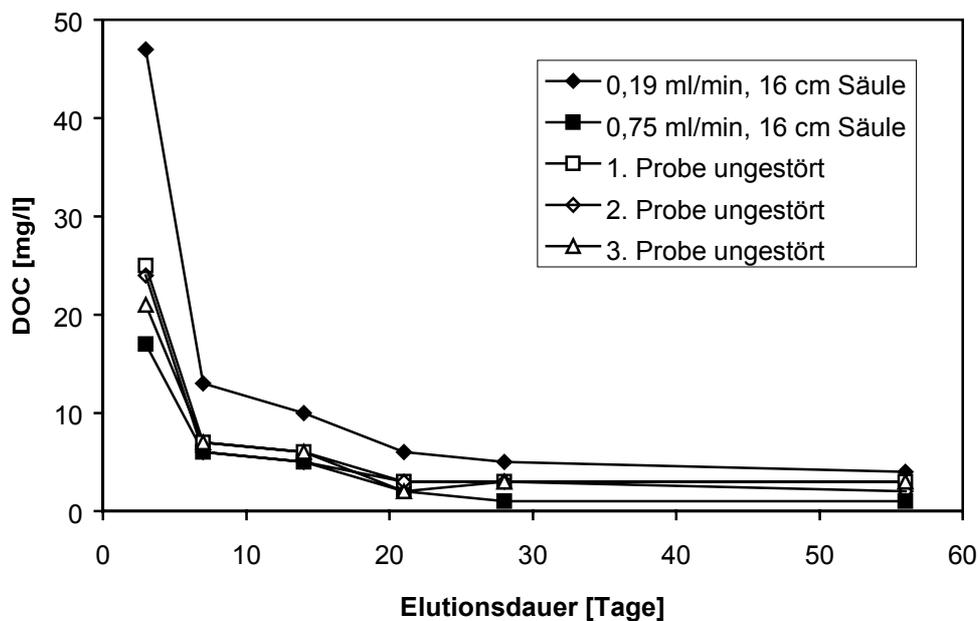


Abb.8.3.4: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säuleneluaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 15

8.3.3 Boden 16 (schluffiger Boden)

Tab. 8.3.7 fasst die Ergebnisse zum PAK- und TOC-Gehalt des schluffigen Bodens 16 im Vergleich zum Ausgangsmaterial (verwendet für Säulenelution bei gestörtem Probeneinbau) zusammen. Obwohl die 3 ungestörten Proben und das Ausgangsmaterial auf der Altlast in unmittelbarer Nachbarschaft aus einem Baggerschurf entnommen wurden, zeigen die Ergebnisse zur PAKEPA-Bestimmung eine Schwankungsbreite zwischen 13,3 mg/kg (ungestörte Probe 1/oben) und 333 mg/kg (Ausgangsmaterial), wobei sich kein einheitliches Bild bezüglich der relativen Anteile der entsprechend ihrer Ringzahl zusammengefassten PAK-Gruppen ergibt. Dieses Ergebnis zeigt, wie heterogen die Schadstoffverteilung in realen Altlasten auch in eng begrenzten Bodenbereichen sein kann, auch wenn die Schadstoffe überwiegend sorbiert und nicht als residuale Phase vorliegen. Dies ist beim direkten Vergleich der Elutionsergebnisse von ungestörten und gestört eingebauten Proben zu berücksichtigen. Dabei kommt die ungestörte Probe 3 dem Ausgangsmaterial bezüglich der PAK-Belastung am nächsten.

Tab. 8.3.7: PAK-Gehalte der ungestört entnommenen Proben von Boden 16 nach Säulenelution (- = nicht nachweisbar)

	Boden 16 (1)	ungestörte Probe 1			ungestörte Probe 2			ungestörte Probe 3		
		unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben	unten	Mitte	oben
Naphthalin [mg/kg]	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [mg/kg]	261	3,1	1,6	0,7	84,7	36,7	12,7	120	100	211
4-Ring PAK [mg/kg]	69,5	17,4	21,8	11,9	37,3	28,3	11,7	30,0	32,4	61,6
5-6-Ring PAK [mg/kg]	2,9	0,8	1,1	0,7	1,7	1,3	0,7	1,3	1,7	2,6
Σ PAK EPA (o. Naph.) [mg/kg]	333	21,4	24,5	13,3	124	66,3	25,1	151	134	275
TOC [%]	0,24	0,11	0,10	0,09	0,16	0,11	0,10	0,16	0,19	0,22

(1) Ausgangsmaterial für die Säulenversuche mit gestörtem Probeneinbau

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen in den Säuleneluat von Boden 16 sind für die Versuchsvarianten mit gestörtem Probeneinbau in Tab. 8.3.8 und für die ungestört entnommenen Proben in Tab. 8.3.9 zusammengefasst. Abb. 8.3.5 und 8.3.6 stellen den zeitlichen Verlauf der PAK- und DOC-Gehalte in den Säuleneluat vergleichend dar.

Entsprechend der stark unterschiedlichen PAK-Belastung im Feststoff sind bei den 3 Parallelversuchen mit den ungestörten Proben erwartungsgemäß deutliche Unterschiede bei den Schadstoffgehalten im Eluat zu bestimmen (z. B. 55,3 µg/l bis 604 µg/l bei Eluatprobe Tag 1-3). Ein Vergleich der Versuchsvarianten 3 bei gestörtem Probeneinbau (0,19 ml/min, 16 cm) mit der ungestörten Probe 3 zeigt zu Versuchbeginn (Eluatprobe Tag 1-3) im gleichen Bereich liegende PAK-Gehalte im Eluat, im weiteren zeitlichen Verlauf jedoch ein deutlich unterschiedliches Mobilisierungsverhalten (Abb. 8.3.5). Bezüglich des zeitlichen Verlaufs der DOC-Gehalte zeigen alle Versuchsvarianten ein zumindest ähnliches Verhalten, wobei insgesamt nur geringe mobilisierbare organische Bestandteile in Boden 16 vorliegen.

Beim zeitlichen Verlauf der Eluattrübung ergibt sich ein uneinheitliches Bild. So wurden im Parallelversuch 2 mit der ungestört entnommenen Probe überwiegend Trübungswerte $\gg 100$ FNU bestimmt, während z. B. der Parallelversuch 3 weitgehend partikelfreie Eluate lieferte (< 10 FNU, Tab. 8.3.9).

Zusammenfassend ist die Interpretation der mit Boden 16 erzielten Ergebnisse durch die starke Heterogenität der untersuchten Proben erschwert.

Tab. 8.3.8: Ergebnisse der Säulen-Versuche für Boden 16 bei gestörtem Probeneinbau in Abhängigkeit von der Flussrate (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Flussrate 0,19 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	0,07	2,10	1,60	2,60	1,30
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	415	200	261	224	239	295
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	28,5	24,8	24,2	28,8	36,5	42,6
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	0,05	0,05	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	444	225	285	253	276	338
DOC [mg/l]	12	8	6	5	5	4
pH-Wert	7,9	7,9	7,9	7,9	7,8	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	9,7 / n.b.	6,6 / n.b.	5,7 / n.b.	2,8 / n.b.	3,1 / n.b.	7,7 / n.b.
Flussrate 0,75 ml/min						
Säulenlänge 16 cm						
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	0,10	0,35	1,10	0,27	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	45,4	0,08	1,20	1,36	0,50	0,42
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	27,7	12,5	2,01	1,39	0,57	3,41
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	0,04	0,06	-	0,08
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	73,1	12,5	3,25	2,81	1,07	3,91
DOC [mg/l]	5	4	2	2	1	1
pH-Wert	7,8	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7
FNU (unfiltriert/filtriert)	29 / 6,2	28 / 7,8	24 / 3,7	19 / 2,9	6,1 / n.b.	6,9 / n.b.

Tab. 8.3.9: Ergebnisse der Parallelversuche zur Säulenelution für Boden 16 mit ungestört entnommenen Proben (- = nicht nachweisbar)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Parallelversuch 1						
Naphthalin [µg/l]	0,05	-	0,08	0,03	0,02	-
3-Ring PAK [µg/l]	16,6	0,40	0,16	0,52	0,14	0,61
4-Ring PAK [µg/l]	38,6	1,46	0,28	0,24	0,22	1,31
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,04	0,06	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	55,3	1,92	0,44	0,76	0,36	1,92
DOC [mg/l]	5	4	3	3	1	1
pH-Wert	7,8	7,7	7,7	7,7	7,6	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	30 / 4,7	26 / 4,3	19 / 5,4	17 / 3,1	15 / 2,6	6,6 / n.b.
Parallelversuch 2						
Naphthalin [µg/l]	0,18	-	0,13	1,90	0,18	-
3-Ring PAK [µg/l]	260	53,4	26,3	31,3	17,3	-
4-Ring PAK [µg/l]	31,1	19,9	6,16	3,08	3,97	0,28
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,21	0,03	0,13	0,06	0,06	0,22
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	291	73,5	32,6	34,5	21,3	0,50
DOC [mg/l]	9	5	3	3	3	2
pH-Wert	7,8	7,7	7,7	7,7	7,6	7,6
FNU (unfiltriert/filtriert)	421 / 6,6	478 / 2,6	446 / 2,3	428 / 2,9	386 / 2,1	23 / 6,2
Parallelversuch 3						
Naphthalin [µg/l]	-	-	0,24	1,00	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	579	451	46,9	57,4	43,5	40,6
4-Ring PAK [µg/l]	24,6	17,7	10,5	8,37	3,98	5,00
5-6-Ring PAK [µg/l]	0,10	-	0,02	-	0,04	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	604	469	57,4	65,8	47,5	45,6
DOC [mg/l]	8	7	5	5	3	2
pH-Wert	7,7	7,6	7,6	7,6	7,5	7,4
FNU (unfiltriert/filtriert)	9,7 / n.b.	4,6 / n.b.	4,9 / n.b.	3,8 / n.b.	2,4 / n.b.	2,5 / n.b.

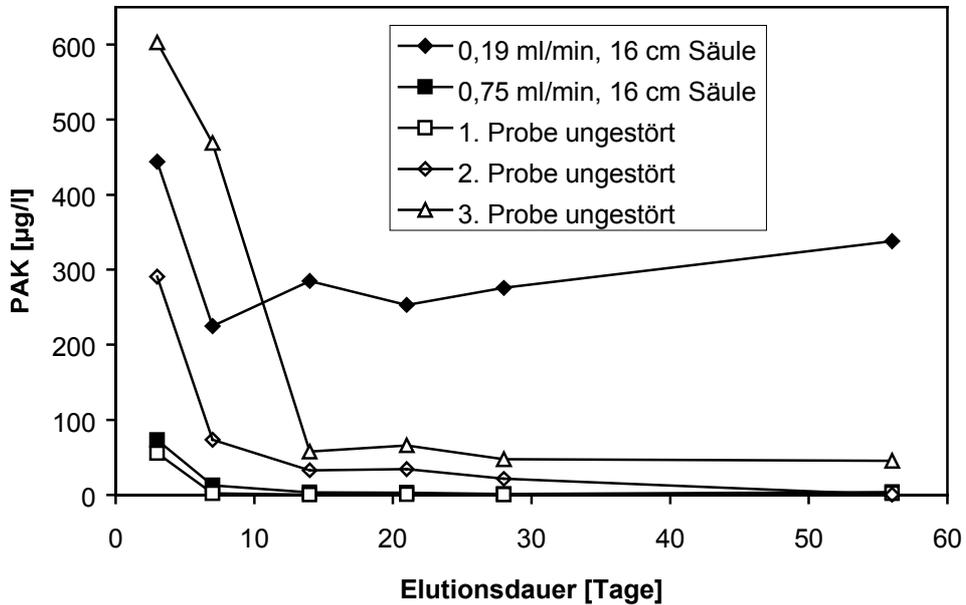


Abb.8.3.5: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA} -Gehalte (o. Naphthalin) in den Säulenuaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 16

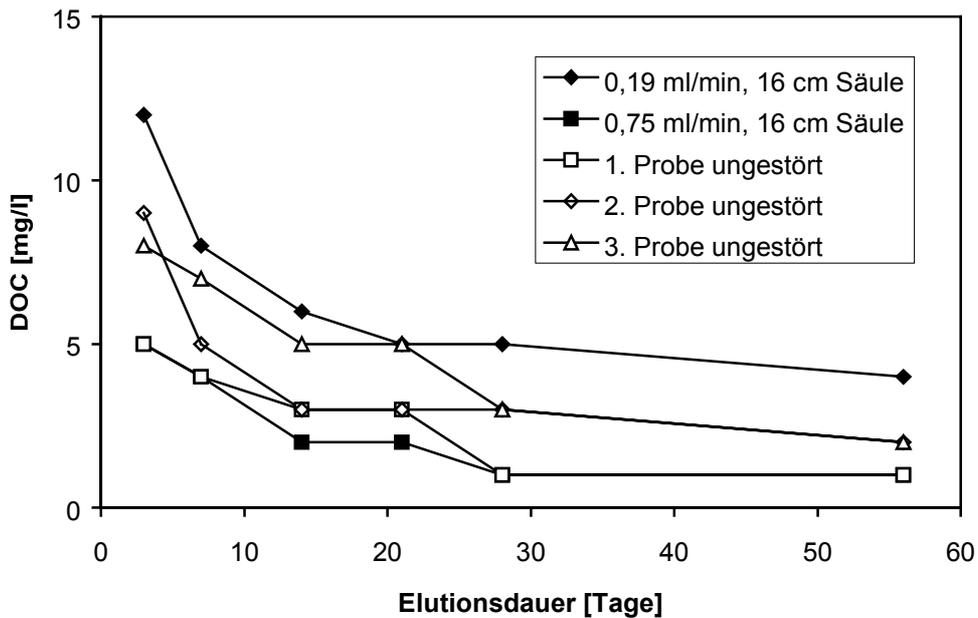


Abb.8.3.6: Zeitlicher Verlauf der DOC-Gehalte in den Säulenuaten „gestörter“ Proben bei verschiedenen Flussraten sowie in den Eluaten der „ungestörten“ Proben für den Boden 16

8.4 Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit

Eine weitere wesentliche Aufgabe im Rahmen des Untersuchungsvorhabens war es, ausgewählte Elutionsmethoden auf ihre Reproduzierbarkeit hin zu überprüfen. In diesem Zusammenhang wurden für den Säulenversuch nach DIN V 19736 die Bodenproben 3.2 und 4.1 ausgewählt, mit denen jeweils 8 Parallelversuche bei identischem Versuchsaufbau zeitgleich durchgeführt und statistisch ausgewertet wurden. Dabei wurden die Versuche mit Boden 3.2 bei hoher Flussrate von 0,75 ml/min (Versuchsvariante 6, Tab. 8.1) und Versuche mit Boden 4.1 bei niedrigerer Flussrate von 0,19 ml/min (Versuchsvariante 3, Tab. 8.1) durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Kapiteln 8.4.1 und 8.4.2 zusammengefasst.

8.4.1 Boden 3.2 (sandiger Boden)

Die mit Boden 3.2 bei einer Flussrate von 0,75 ml/min durchgeführten 8 Parallelbestimmungen zur Säulenelution lieferten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK- und DOC-Konzentrationen im Eluat weitgehend vergleichbare Ergebnisse, wobei bezüglich der PAK nach anfänglich hohen Gehalten eine kontinuierliche Abnahme der Konzentration zu verzeichnen war (Abb. 8.4.1, Ausnahme bezüglich des zeitlichen Verlaufs zu Versuchsbeginn Parallele 2). Die in Tab. 8.4.1 für die einzelnen Parameter und Versuchspunkte aufgeführten statistischen Daten (Mittelwerte, Standardabweichungen) zeigen mit Bezug auf den vergleichsweise komplexen Versuchsaufbau eine durchaus befriedigende Reproduzierbarkeit des Säulenversuchs. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert lag zu Versuchsbeginn (Eluatmischprobe Tag 1-3) für den DOC bei 10,8 % und für die $\Sigma \text{PAK}_{\text{EPA}}$ bei 24,4 %, wobei für die Gruppe der 3-Ring PAK im Vergleich zu den 4-Ring PAK durchweg geringfügig höhere relative Standardabweichungen bestimmt wurden. Im zeitlichen Verlauf war erwartungsgemäß bei niedriger werdenden Konzentrationen eine leichte Zunahme der Wertestreuung zu verzeichnen.

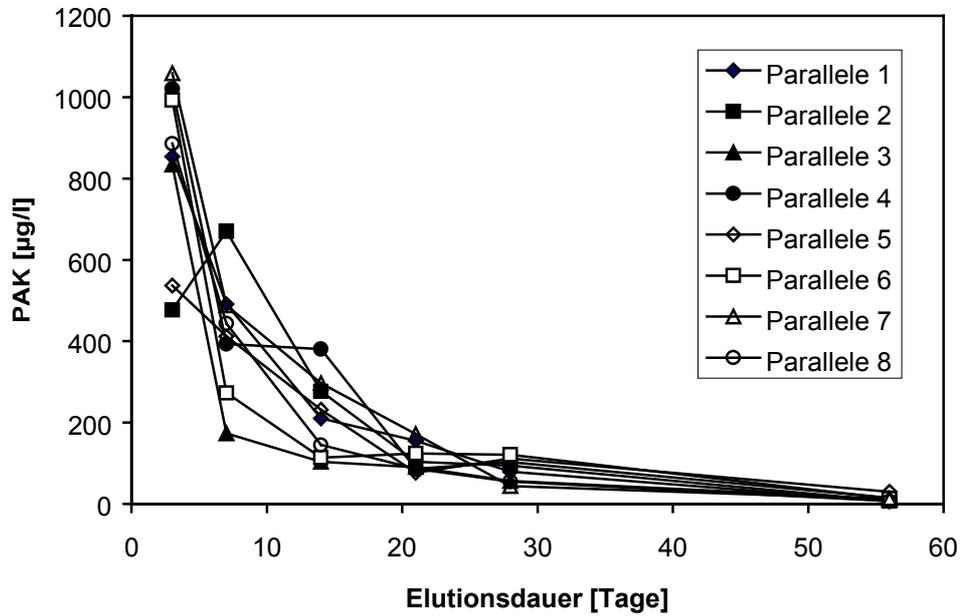


Abb.8.4.1: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluatens für die Parallelversuche mit Bodenprobe 3.2

Tab. 8.4.1: Ergebnisse und statistische Auswertung der Säulen-Versuche für Boden 3.2 (Parallelen 1-8, Flussrate 0,75 ml/min, Säulenlänge 16 cm)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Parallele 1						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	817	453	182	123	62,4	2,4
4-Ring PAK [µg/l]	36,5	37,3	28,0	33,0	17,0	3,6
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	854	491	210	156	79,4	6,0
DOC [mg/l]	17	6	4	2	2	1
pH-Wert	7,9	7,8	7,7	7,7	7,8	7,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	48 / 2,8	68 / 5,1	12 / 3,3	7,7 / n.b.	7,6 / n.b.	4,5 / n.b.
Parallele 2						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	444	641	234	84,3	72,9	3,7
4-Ring PAK [µg/l]	32,6	29,1	44,0	19,9	22,0	2,9
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	477	670	278	104	94,9	6,6
DOC [mg/l]	14	7	2	2	2	1
pH-Wert	7,9	7,8	7,7	7,7	7,7	57,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	28 / 2,4	103 / 5,1	9,7 / n.b.	9,2 / n.b.	8,0 / n.b.	5,4 / n.b.
Parallele 3						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	808	148	84,7	71,7	42,8	6,5
4-Ring PAK [µg/l]	25,4	26,6	19,7	19,1	14,0	4,9
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	834	174	104	90,8	56,8	11,4
DOC [mg/l]	20	3	2	1	1	1
pH-Wert	7,9	7,8	7,8	7,7	7,6	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	87 / 2,8	66 / 5,9	4,5 / n.b.	6,7 / n.b.	9,4 / n.b.	5,7 / n.b.
Parallele 4						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	995	356	339	46,0	82,6	8,9
4-Ring PAK [µg/l]	26	38,1	41,6	40,0	20,7	6,2
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	1021	394	381	86,0	103	15,1
DOC [mg/l]	20	5	3	2	1	1
pH-Wert	7,9	7,8	7,8	7,8	7,6	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	49 / 2,5	57 / 4,3	15 / 7,8	31 / 3,6	14 / 6,2	7,1 / n.b.
Parallele 5						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [µg/l]	522	376	199	62,1	84,5	17,3
4-Ring PAK [µg/l]	15,2	36,2	33,0	15,2	27,0	12,9
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	537	413	232	77,3	112	30,2
DOC [mg/l]	20	5	4	2	1	1
pH-Wert	7,9	7,8	7,7	7,7	7,7	7,8
FNU (unfiltriert/filtriert)	45 / 2,4	38 / 7,3	16 / 7,3	9,9 / n.b.	6,6 / n.b.	6,2 / n.b.

Tab. 8.4.1: Fortsetzung

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3		Tag 4-7		Tag 8-14		Tag 15-21		Tag 22-28		Tag 29-56	
Parallele 6												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	969		235		92,6		97,2		102		-	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	23,8		38,3		21,6		27,0		18,8		13,0	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	993		273		114		124		121		13,0	
DOC [mg/l]	20		3		3		1		1		1	
pH-Wert	8,0		7,8		7,8		7,8		7,7		7,8	
FNU (unfiltriert/filtriert)	79 / 2,4		83 / 7,4		46 / 4,3		18 / 4,6		9,8 / n.b.		4,7 / n.b.	
Parallele 7												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1035		451		247		137		34,8		8,3	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	24,0		38,1		33,0		35,5		9,6		3,2	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	1059		489		280		173		44,4		11,5	
DOC [mg/l]	19		6		3		2		2		1	
pH-Wert	8,0		7,8		7,8		7,8		7,8		7,8	
FNU (unfiltriert/filtriert)	84 / 2,5		59 / 6,5		6,1 / n.b.		6,6 / n.b.		8,6 / n.b.		3,4 / n.b.	
Parallele 8												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	863		412		127		64,8		33,4		2,0	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	23,4		31,7		18,3		20,9		22,0		5,3	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	886		444		145		85,7		55,4		7,3	
DOC [mg/l]	19		5		3		2		2		1	
pH-Wert	7,9		7,8		7,8		7,8		7,8		7,9	
FNU (unfiltriert/filtriert)	63 / 2,6		34 / 5,6		7,2 / n.b.		9,5 / n.b.		9,7 / n.b.		9,8 / n.b.	
Mittelwert												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	807		384		188		85,8		64,4		6,1	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	25,9		34,4		29,9		26,3		18,9		6,5	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	833		418		218		112		83,3		12,6	
DOC [mg/l]	18,6		5,0		3,0		1,8		1,5		1,0	
pH-Wert	7,9		7,8		7,8		7,8		7,7		7,8	
Standardabweichung	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Naphthalin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK	203	25,2	139	36,2	80,6	42,9	29,5	34,4	23,8	36,9	5,1	83,6
4-Ring PAK	6,0	23,2	4,3	12,5	9,1	30,4	8,4	31,9	5,0	26,5	3,9	60,0
5-6-Ring PAK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.)	203	24,4	139	33,3	88,8	40,7	33,3	29,7	26,8	32,2	7,3	57,9
DOC	2,0	10,8	1,3	26,0	0,7	26,0	0,4	22,0	0,5	33,3	0	0
pH-Wert	0	-	0	-	0	-	0,1	-	0,1	-	0,1	-

(a) = Standardabweichung absolut in $\mu\text{g/l}$ (PAK) und mg/l (DOC)

(b) = Standardabweichung relativ (%)

8.4.2 Boden 4.1 (sandiger Boden)

Die mit Boden 4.1 bei einer Flussrate von 0,19 ml/min durchgeführten 8 Parallelbestimmungen zur Säulenelution lieferten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK- und DOC-Konzentrationen im Eluat ausnahmslos übereinstimmende Ergebnisse bei insgesamt sehr geringer Mobilität. Die in Tab. 8.4.2 für die einzelnen Parameter und Versuchspunkte aufgeführten statistischen Daten (Mittelwerte, Standardabweichungen) zeigen analog zu den mit Boden 3.2 erzielten Ergebnissen (Kap. 8.4.1) bei gegebenem Versuchsaufbau eine durchaus befriedigende Reproduzierbarkeit der Säulenversuche. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert lag zu Versuchsbeginn (Eluatmischprobe Tag 1-3) für die $\Sigma \text{PAK}_{\text{EPA}}$ bei 27,7 % und für den DOC bei 4,2 %, wobei im zeitlichen Verlauf bei tendenziell niedrigeren Konzentrationen eine leichte Zunahme der Wertestreuung zu verzeichnen war. Überdurchschnittlich hohe relative Standardabweichungen von max. 204 % wurden bei der Summe der 3-Ring PAK bestimmt, wobei hier die sehr geringen Konzentrationen im Bereich der analytischen Nachweisgrenze als Erklärung anzuführen sind.

Bei den 2 untersuchten Bodenproben 3.2 und 4.1 konnte ein Einfluss der Flussrate auf die Reproduzierbarkeit / relative Standardabweichung nicht festgestellt werden.

Tab. 8.4.2: Ergebnisse und statistische Auswertung der Säulen-Versuche für Boden 4.1 (Parallelen 1-8, Flussrate 0,19 ml/min, Säulenlänge 16 cm)

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-28	Tag 29-56
Parallele 1						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	1,10	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,06	0,11	0,23	-
4-Ring PAK [µg/l]	2,86	0,96	0,46	0,47	0,72	0,23
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,61	0,43	1,27	0,85
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,86	0,96	1,13	1,01	2,22	1,08
DOC [mg/l]	54	19	13	7	7	4
pH-Wert	8,1	8,0	8,2	8,1	8,1	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,8 / n.b.	3,1 / n.b.	2,5 / n.b.	2,9 / n.b.	5,2 / n.b.	3,4 / n.b.
Parallele 2						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	2,50	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,03	1,46	0,06	0,05
4-Ring PAK [µg/l]	2,45	1,07	0,46	0,37	0,46	0,25
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,43	0,38	0,92	0,72
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,45	1,07	0,92	2,21	1,44	1,02
DOC [mg/l]	54	19	13	8	5	4
pH-Wert	8,0	8,1	8,2	8,1	8,1	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	2,5 / n.b.	2,5 / n.b.	2,8 / n.b.	3,1 / n.b.	5,4 / n.b.	3,2 / n.b.
Parallele 3						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	1,60	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	0,61	0,03
4-Ring PAK [µg/l]	3,28	0,81	0,22	0,24	0,95	0,08
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,25	0,40	1,15	0,58
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	3,28	0,81	0,47	0,64	2,71	0,69
DOC [mg/l]	49	20	14	8	6	4
pH-Wert	8,2	8,1	8,2	8,1	8,1	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,4 / n.b.	3,1 / n.b.	2,7 / n.b.	3,1 / n.b.	6,0 / n.b.	3,1 / n.b.
Parallele 4						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	0,52	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	0,02	0,05	-
4-Ring PAK [µg/l]	1,63	0,69	0,14	0,25	0,63	0,09
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,31	0,44	1,59	0,70
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	1,63	0,69	0,45	0,71	2,27	0,79
DOC [mg/l]	52	18	13	7	5	3
pH-Wert	8,1	8,1	8,2	8,1	8,1	7,9
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,0 / n.b.	2,8 / n.b.	3,2 / n.b.	3,7 / n.b.	5,1 / n.b.	3,1 / n.b.
Parallele 5						
Naphthalin [µg/l]	-	-	-	-	2,50	-
3-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,02	0,06	1,89	-
4-Ring PAK [µg/l]	2,74	1,35	0,27	0,47	0,44	0,16
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	0,28	0,60	0,82	0,63
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	2,74	1,35	0,57	1,13	3,15	0,79
DOC [mg/l]	56	20	13	7	6	3
pH-Wert	8,1	8,1	8,2	8,1	8,1	8,0
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,0 / n.b.	3,0 / n.b.	3,2 / n.b.	3,6 / n.b.	5,3 / n.b.	3,1 / n.b.

Tab. 8.4.2: Fortsetzung

Parameter / Betriebszeit	Tag 1-3		Tag 4-7		Tag 8-14		Tag 15-21		Tag 22-28		Tag 29-56	
Parallele 6												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		0,40		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,08		0,05		0,08		0,08	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	2,48		1,40		0,18		0,53		0,52		0,21	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		0		0,38		0,46		1,21		0,89	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	2,48		1,40		0,64		1,04		1,81		1,18	
DOC [mg/l]	56		18		13		8		6		5	
pH-Wert	8,1		8,1		8,2		8,1		8,2		7,9	
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,0 / n.b.		2,7 / n.b.		3,1 / n.b.		3,4 / n.b.		5,8 / n.b.		3,3 / n.b.	
Parallele 7												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		0,44		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,07		0,07		0,03		-	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	2,85		1,20		0,26		0,50		0,35		0,18	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,25		0,63		0,93		0,63	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	2,85		1,20		0,58		1,20		1,31		0,81	
DOC [mg/l]	55		18		13		7		6		5	
pH-Wert	8,1		8,1		8,1		8,1		8,1		7,9	
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,2 / n.b.		3,1 / n.b.		3,0 / n.b.		3,2 / n.b.		5,7 / n.b.		3,0 / n.b.	
Parallele 8												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,06		-		0,70		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,05		0,08		1,05		-	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1,09		0,83		0,43		0,56		0,52		0,31	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,23		0,66		1,06		0,38	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	1,09		0,83		0,71		1,30		2,63		0,69	
DOC [mg/l]	56		18		12		6		6		5	
pH-Wert	8,1		8,1		8,1		8,1		8,2		7,9	
FNU (unfiltriert/filtriert)	3,2 / n.b.		2,9 / n.b.		3,3 / n.b.		3,7 / n.b.		5,3 / n.b.		3,7 / n.b.	
Mittelwert												
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,01		-		1,22		-	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,04		0,23		0,50		0,02	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	2,42		1,04		0,30		0,42		0,57		0,19	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		0,34		0,50		1,12		0,67	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	2,42		1,04		0,68		1,16		2,19		0,88	
DOC [mg/l]	54,0		18,8		13,0		7,3		5,9		4,1	
pH-Wert	8,1		8,1		8,2		8,1		8,1		8,0	
Standardabweichung												
Naphthalin	(a)	(b)										
Naphthalin	-	-	-	-	0,02	200	-	-	0,83	68,0	-	-
3-Ring PAK	-	-	-	-	0,03	75,0	0,47	204	0,62	124	0,03	150
4-Ring PAK	0,67	27,7	0,24	23,1	0,12	40,0	0,12	28,6	0,18	31,6	0,07	36,8
5-6-Ring PAK	-	-	-	-	0,12	35,3	0,10	20,0	0,23	20,5	0,15	22,4
Σ PAK EPA (o. Naph.)	0,67	27,7	0,24	23,1	0,22	32,4	0,45	38,8	0,60	27,4	0,17	19,3
DOC	2,29	4,2	0,83	4,4	0,50	3,8	0,66	9,1	0,60	10,2	0,78	18,9
pH-Wert	0,05	-	0,03	-	0,04	-	0	-	0,04	-	0,05	-

(a) = Standardabweichung absolut in $\mu\text{g/l}$ (PAK) und mg/l (DOC)

(b) = Standardabweichung relativ (%)

8.5 Zusammenfassung und Vergleich der Ergebnisse zur Säulenelution nach DIN V 19736

Die in den Kap. 8.1 – 8.4 dargestellten Ergebnisse zur Säulenelution nach DIN V 19736 werden im Folgenden zusammenfassend und vergleichend diskutiert. Dabei werden die Schwerpunkte auf die für eine Routineanwendung in der Untersuchungspraxis entscheidenden Punkte Versuchsaufbau (Praktikabilität, gestörte / ungestörte Proben), Spektrum an zu untersuchenden Bodenmaterialien, Eluatrübung (Notwendigkeit einer Eluatfiltration), Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen in Abhängigkeit von der Kontaktzeit Elutionsmittel / Bodenprobe sowie zeitlicher Verlauf der PAK-Gehalte im Eluat (Probennahmezeitpunkt) gelegt. Alle im Folgenden getätigten Aussagen basieren auf Untersuchungen an PAK-belasteten Böden (Tab. 4.2– 4.4), wobei die Schadstoffe überwiegend sorptiv gebundenen vorlagen. Es kann angenommen werden, dass die Aussagen auf Stoffe mit ähnlichem Stoffverhalten übertragbar sind. Ob eine Übertragung uneingeschränkt zulässig ist, wurde bislang experimentell allerdings nicht abgesichert.

Versuchsaufbau

Die in der DIN V 19736 ausgeführte Vorschrift zur Befüllung (gestörter Probeneinbau) und zum Betrieb der Säulen erlaubte bei ausreichender experimenteller Erfahrung für alle im Rahmen des Projektes untersuchten Böden eine insgesamt sichere und reproduzierbare Versuchsdurchführung. Bei insgesamt ca. 85 durchgeführten Säulenelutionen wurden nur in 2 Fällen bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK-Konzentration (Boden 5.2, Abb. 8.1.9, 16 cm Säulenlänge, Flussrate 0,38 ml/min; Boden 13 s, Abb. 8.1.17, Säulenlänge 16 cm, Flussrate 0,15 ml/min) nach einer Betriebszeit von mehreren Wochen wenig plausible Ergebnisse erhalten, welche auf die Ausbildung von Rissen / bevorzugten Strömungskanälen in den Bodenschüttungen hindeuten können. Auch die relativen Standardabweichungen bei den durchgeführten 8 Parallelversuchen (Kap. 8.4) wurden bezüglich der PAK-Gehalte im Eluat auf durchaus zufriedenstellende 24,4 % (Boden 3.2) und 27,7 % (Boden 4.1) für die Eluatproben Tag 1-3 bestimmt.

Ein Vergleich der Elution von gestört in die Säule eingebauten und ungestört vom selben Standort entnommenen Bodenproben ergab in 2 von 3 durchgeführten Experimenten (Boden 14, 16) bezüglich der Konzentration und dem zeitlichen Verlauf der PAK-Gehalte im Eluat zumindest tendenziell vergleichbare Ergebnisse. Dabei wurden bei den gestört eingebauten Proben im Vergleich zu den ungestörten Proben sowohl deutlich höhere (Boden 15) als auch tendenziell niedrigere PAK-Gehalte in den Eluaten detektiert. Für eine abschließende Bewertung der Vergleichbarkeit bzw. Gleichwertigkeit von gestörten und ungestörten Bodenproben bei der Säulenelution ist die bislang untersuchte Probenanzahl jedoch noch deutlich zu gering.

Mit Bezug auf die Untersuchungspraxis ist anzumerken, dass die Entnahme und Elution von ungestörten Proben deutlich aufwendiger ist, eine genaue Kenntnis der Schadstoffverteilung im Gelände für eine gezielte Probennahme voraussetzt (Gefahr der kostenintensiven Untersuchung unbelasteter und damit nicht relevanter Proben) und die Zugänglichkeit der Probennahmestelle (z. B. über Schürfe) gewährleistet sein muss. In der überwiegenden Anzahl der Fälle wird es in der Praxis somit zur Untersuchung gestörter Bodenproben im Säulenversuch kommen.

Anwendungsbereich

Es wurden natürlich gewachsene sandige und bindige Böden sowie Anschüttungsmaterialien unterschiedlicher Zusammensetzung / Körnungsverteilung eingesetzt. Die Böden repräsentieren bezüglich ihrer Korngrößenverteilung die in Tab. 8.5.1 aufgeführte Spannbreite.

Tab. 8.5.1 Bandbreite der Korngrößenverteilung der untersuchten Böden

Boden	Ton ($< 2 \mu\text{m}$)	Schluff ($2 - 63 \mu\text{m}$)	Sand ($63 - 2000 \mu\text{m}$)
1.1 (Anschüttung)	4,8 %	46,2 %	49,0 %
1.2 (Anschüttung)	13,5 %	58,0 %	28,5 %
2.1 (Anschüttung)	3,4 %	45,0 %	51,6 %
2.2 (Anschüttung)	7,7 %	54,3 %	38,0 %
13a (Anschüttung)	4,3 %	27,4 %	68,3 %
3.1 (gewachsener Boden)	17,3 %	37,7 %	45,0 %
3.2 (gewachsener Boden)	20,2 %	38,5 %	41,3 %
4.1 (gewachsener Boden)	3,7 %	4,4 %	91,9 %
4.2 (gewachsener Boden)	8,3 %	4,8 %	86,9 %
5.1 (gewachsener Boden)	12,0 %	77,0 %	11,0 %
5.2 (gewachsener Boden)	7,4 %	73,3 %	19,3 %
6.1 (gewachsener Boden)	6,3 %	80,9 %	12,8 %
6.2 (gewachsener Boden)	-	87,5 %	12,5 %
13s (gewachsener Boden)	20,2 %	51,8 %	28,0 %

Der Anwendungsbereich wurde somit gegenüber der DIN V 19736 auf schluffige und lehmige Böden sowie Anschüttungsmaterialien mit teils hohem Feinstkornanteil ausgeweitet, was den realen Anforderungen der Untersuchungspraxis entgegenkommt. Insbesondere bei niedrigen Flussraten im Bereich $0,01-0,02 \text{ ml/min} \times \text{cm}^2$ (vergl. Tab. 8.1) war ein problemloser und sicherer Betrieb der Säulen auch bei Materialien mit erhöhtem Feinkornanteil möglich.

Trübung der Säuleneluate

Beim zeitlichen Verlauf der Eluattrübung ergab sich bei Betrachtung aller untersuchten Bodenproben ein sehr uneinheitliches Bild. Im Wesentlichen wurden bei gestörtem Probeneinbau folgende Varianten aufgezeigt:

- geringe Eluatrübungen < 10 FNU über die gesamte 56-tägige Betriebszeit unabhängig von der Flussrate und der Säulenlänge (Boden 1.2, 4.1, 4.2, 6.1, 6.2),
- nach anfänglich erhöhten Trübungswerten > 10 FNU Abnahme der Trübung im zeitlichen Verlauf auf < 10 FNU nach spätestens 8 Betriebstagen, dabei deutlich geringere Trübungen bei niedriger Flussrate (Boden 3.1, 5.1, 5.2, 16) oder keine Abhängigkeit der Trübung von der Flussrate (Boden 13s),
- über die gesamte Betriebszeit oder zumindest bis Betriebstag 14 erhöhte Trübungswerte > 10 FNU (Boden 2.2, 3.2, 14) oder stark erhöhte Trübungswerte von i. d. R. > 100 FNU (Boden 2.1, 15),
- nach anfänglich niedriger Trübung deutliche Trübungserhöhung im zeitlichen Verlauf, dabei Abhängigkeit von der Flussrate (geringere Trübung bei niedriger Flussrate, Boden 13a) oder der Säulenlänge (geringere Trübungen bei längerer Sickerstrecke, Boden 1.1) erkennbar.

Bei den ungestört entnommenen Proben zeigte sich im Vergleich zu den gestört eingebauten Proben der gleichen Böden entweder eine deutlich geringere Eluatrübung (Boden 15) oder keine eindeutige Abhängigkeit vom Probeneinbau (Böden 14, 16).

Somit ist anhand der vorliegenden Ergebnisse nicht generell davon auszugehen, dass sich entsprechend den Angaben in der DIN V 19736 nach dem Austausch von max. 15 Porenvolumina Trübungswerte im Säuleneluat von < 10 FNU einstellen. Dabei können tendenziell, jedoch nicht in jedem Fall, bei niedrigeren Flussraten geringere Trübungswerte erzielt werden. Zusammenfassend bleibt jedoch festzuhalten, dass insbesondere bei Anschüttungsmaterialien und bei schluffigen Böden, aber auch bei Böden mit hohem Sandanteil (z. B. Boden 3.2), mit Trübungswerten im Säuleneluat zu rechnen ist, welche deutlich über den unter normalen Bedingungen im Sickerwasser / Grundwasser zu erwartenden Trübungen liegen können.

Aus den im Rahmen des Projektes erzielten Ergebnissen ist abzuleiten, dass trotz der in Kap. 5 aufgezeigten Probleme eine Aufbereitung der Eluate insbesondere bei Einsatz bindiger Böden und Anschüttungsmaterialien im Säulenversuch in eine modifizierte Verfahrensvorschrift optional aufgenommen werden sollte. Dies ist damit zu begründen, dass schon geringe partikuläre Verunreinigungen im Eluat zu einer drastischen Überschätzung des im Sickerwasser gelösten Schadstoffanteils führen kann (Beispiel: bei 1000 mg PAK/kg ergibt 1 mg/Feststoff pro l Eluat rechnerisch einen PAK-Eintrag von 1 $\mu\text{g/l}$, was einer 5-fachen Überschreitung des Prüfwertes nach BBodSchV entspricht). Sollte ein clean up der Eluate nicht vorgesehen werden, kann der Säulenversuch konsequenterweise nur bei Böden eingesetzt werden, welche klare Eluate liefern (bei Betrachtung der Eluatprobe Tag 1-3 bei einer Kontaktzeit von 12-15 h z. B. nur 8 der 17 im Rahmen des Projektes untersuchten Böden).

Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen

Die Unterscheidung der Fallgestaltungen Gleichgewichtsbedingungen / Nicht-Gleichgewicht ist gemäß DIN V 19736 von entscheidender Bedeutung für die Auswertung der Säulenversuche (vergl. Kap. 3.2). Ein wesentliches Ziel im Rahmen des Untersuchungsvorhabens war es zu überprüfen, ob

die Versuchsbedingungen im Säulenexperiment so zu variieren sind, dass auch bei Bodenproben mit sorptiv gebundenen Schadstoffen annähernd Gleichgewichtsbedingungen erzielt werden können. Die diesbezügliche Auswertung der Säulenversuche bei unterschiedlichen Flussraten und Säulenlängen sind in Tab. 8.5.2 für die verschiedenen Böden zusammenfasst. Die Entscheidung über die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wurde dabei anhand der Lage der Datenpunkte bei Auftragung der kumulativ mobilisierten PAK-Gesamtgehalte gegen das Wasser-/Feststoffverhältnis bzw. gegen die Eluatgesamtmenge getroffen (Kap. 8.1, 8.2). Dabei wurde unterschieden zwischen Gleichgewichtseinstellung bei einem W/F von ca. 5 – 10 (entspricht der Eluatmischprobe Tag 1-3 bei einer Flussrate von 0,75 ml/min) und Gleichgewichtseinstellung bei einem W/F von ca. 10-20 (entspricht der Eluatmischprobe Tag 4-7 bei einer Flussrate von 0,75 ml/min). Zur Verdeutlichung der Auswertemethodik wird auf Anhang 1 verwiesen, wo mit Bezug auf die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen einige theoretische Grenzfallbetrachtungen graphisch dargestellt sind.

Tab. 8.5.2 Bewertung der Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen für verschiedene Böden im Säulenversuch nach DIN V 19736 (gestörter Probeneinbau, Säulenlänge 16 cm) in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und dem W/F-Verhältnis

Boden	Referenz (Abbildung)	Gleichgewicht nachgewiesen bei W/F = 5 - 10	notwendige Kontaktzeit für Einstellung Gleichgewicht [h]	Gleichgewicht nachgewiesen bei W/F = 10 – 20	notwendige Kontaktzeit für Einstellung Gleichgewicht [h]
1.1	8.2.2	ja	3	ja	3
1.2	8.1.4	ja	3	ja	3
2.1	ohne	(ja)	3	(ja)	3
2.2	ohne	(ja)	3	(ja)	3
3.1	8.1.21	nein	> 3	nein	> 3
3.2	8.1.23	ja	3	ja	< 12
4.1	8.1.25	(ja)	3	(ja)	3
4.2	8.2.6	ja	3	nein	> 3
5.1	8.1.27	ja	3	ja	3
5.2	8.1.9	ja	4,5	ja	15
6.1	8.1.29	ja	3	ja	3
6.2	8.2.9	ja	12	ja	12
13a	8.1.13	(ja)	3	(ja)	3
13s	8.1.17	(ja)	4,5	nein	> 15

Die in Tab. 8.5.2 zusammengefasste Auswertung zeigt, dass bis zu einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 5-10 bei gegebenem Versuchsaufbau bei 8 von 14 diesbezüglich untersuchten Böden und bei einem Verhältnis W/F = 10- 20 noch bei 7 von 14 untersuchten Böden die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen trotz sorbiert vorliegender Schadstoffe eindeutig aufgezeigt werden konnte. Die dafür notwendige minimale Kontaktzeit zwischen Elutionmittel und Bodenprobe liegt zwischen 3 Stunden bei der Mehrzahl der Proben und 12-15 Stunden bei Boden 6.2 und 5.2. Bei 5 der verbliebenen Böden wurde bei W/F = 5-10 bezüglich der Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen ein (ja) vergeben, da hier aufgrund der durchweg geringen, teils im Bereich der analytischen Nachweisgrenze liegenden PAK-Gehalte hohe relative Wertestreuungen zu verzeichnen waren, welche nur eine tendenzielle Auswertung zulassen. Bei allen 5 Proben lassen die vorliegenden Daten jedoch die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wahrscheinlich erscheinen, weil in keinem Fall ein auch nur

annähernd linearer Zusammenhang zwischen PAK-Eluatgehalten und Kontaktzeit nachzuweisen war. Der Boden 3.1 stellt die einzige Probe des Untersuchungsprogramms dar, bei welcher auch bei einem W/F von 5–10 die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen eindeutig nicht nachzuweisen war. Da der vom gleichen Standort stammende, jedoch deutlich höher mit PAK belastete Boden 3.2 Gleichgewichtsbedingungen zu Versuchsbeginn (W/F = 5–10) erreicht, stellt sich die Frage, ob im Zuge der 3-tägigen Elution bis zur Entnahme der Eluatmischprobe Tag 1-3 bei einer Flussrate von 0,75 ml/min bei Boden 3.1 nicht schon eine Erschöpfung der leicht mobilisierbaren Schadstofffraktion zu verzeichnen ist und somit Gleichgewichtsbedingungen nur bis zu einem W/F von deutlich kleiner 5 zu erwarten ist. Die Unterscheidung der möglichen Fallgestaltungen ist anhand der vorliegenden Daten für diesen Boden nicht möglich.

Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, dass die Versuchsbedingungen im Säulenversuch bei den hier untersuchten Böden durch Verlängerung der Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe auf max. 12 h so variiert werden können, dass auch bei sorbiert vorliegenden Schadstoffen zumindest in den ersten Betriebstagen (W/F = 5-10) annähernd Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden und somit eine vereinfachte und einheitliche Auswertung der Säulenversuche anhand der Schadstoffkonzentration im Eluat möglich erscheint (vergl. Kap. 3.2). Es wird vorgeschlagen, die theoretische Kontaktzeit im Säulenversuch aufgrund der hier erzielten Ergebnisse und in Analogie zu weiteren Norm- und Regelwerken (z. B. 24 h gemäß Schüttelversuch DIN 38414-S4 und DIN EN 12457, 24 h gemäß Bodensättigungsextrakt nach DIN V 19735) auf 24 h festzulegen, so dass sicher annähernd ein Gleichgewicht erzielt wird. Eine diesbezügliche Empfehlung für eine modifizierte Durchführung der Säulenversuche ist in Anhang 2 aufgeführt.

Probennahmezeitpunkt

Bezüglich des zeitlichen Fensters der Eluatprobennahme für die chemische Analytik müssen bei gegebener Flussrate konkrete Vorgaben gemacht werden, da sich die Schadstoffkonzentration als Funktion der Elutionsdauer deutlich verändern kann. Die im Rahmen des Projektes bei einer Säulenlänge von 16 cm und einer Kontaktzeit von 12 – 15 h (0,15 ml/min bzw. 0,19 ml/min) sowie einer Kontaktzeit von 3 h (0,75 ml/min, Empfehlung DIN V 19736) aufgezeigte Abhängigkeit der PAK-Konzentration im Eluat vom Probennahmezeitpunkt innerhalb der ersten 14 Tage Betriebszeit ist in Tab. 8.5.3 zusammengefasst.

Tab. 8.5.3 Vergleich der PAK_{EPA}-Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$] im Säuleneluat nach DIN V 19736 (gestörter Probeneinbau, Säulenlänge 16 cm) für verschiedene Böden in Abhängigkeit von der Kontaktzeit und der Elutionszeit

Boden	Kontaktzeit 12 – 15 h (1)			Kontaktzeit 3 h		
	Eluatprobe Tag 1-3	Eluatprobe Tag 4-7	Eluatprobe Tag 8-14	Eluatprobe Tag 1-3	Eluatprobe Tag 4-7	Eluatprobe Tag 8-14
1.1	2,88	1,87	3,13	0,98	2,28	1,25
1.2	980	660	1147	727	736	869
2.1	6,80	0,84	3,06	2,40	2,68	4,75
2.2	0,55	0,48	0,32	0,13	0,28	0,46
3.1	566	692	587	263	264	39,1
3.2	721	1107	700	833	418	218
4.1	2,42	1,04	0,68	2,82	1,24	0,54
4.2	454	414	205	337	232	227
5.1	853	718	585	664	569	288
5.2	574	886	624	551	277	160
6.1	712	832	821	946	906	738
6.2	487	340	209	208	14,2	0,06
13a	0,38	1,39	0,66	0,58	0,94	0,37
13s	510	532	577	373	229	307
14	49,3	4,21	0,86	10,4	1,22	1,05
15	94,8	17,2	18,5	68,0	35,4	9,67
16	444	225	285	73,1	12,5	3,25

(1) 15 h Kontaktzeit bei Bodenproben 1.2, 5.2, 13a und 13s

Die Daten in Tab. 8.5.3 erlauben bei einer Kontaktzeit von 12 – 15 h im Wesentlichen die Unterscheidung der folgenden Varianten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK-Eluatgehalte in den ersten 2 Betriebswochen:

- annähernd gleichbleibende Schadstoffkonzentration im Eluat (Unterschied Einzelwerte kleiner Faktor 2) über den 14-tägigen Betrachtungszeitraum (Boden 1.1, 1.2, 2.2, 3.1, 3.2, 5.1, 5.2, 6.1, 13s, 16),
- allmähliche und moderate Abnahme der Schadstoffkonzentration mit zunehmender Elutionsdauer (Boden 4.1, 4.2, 6.2),

- schnelle, teils drastische Abnahme der Schadstoffkonzentration schon nach kurzer Elutionsdauer (Boden 14, 15).

Die verbliebenen 2 Böden 2.1 und 13a können aufgrund hoher relativer Wertestreuungen (niedrige Gesamtgehalte) nicht eindeutig zugeordnet werden, zeigen tendenziell jedoch eine eher gleichbleibende PAK-Eluatkonzentration.

Bei der höheren Flussrate von 0,75 ml/min (3 h Kontaktzeit) war in den meisten Fällen eine rasche Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils zu beobachten, welcher z. B. bei den Proben 16, 14 und 6.2 schon mit der Eluatprobe Tag 4-7 zu drastisch geringeren PAK-Eluatkonzentrationen führt. Der Zeitpunkt der Probennahme mit Bezug auf den Elutionsbeginn ist somit erwartungsgemäß bei gegebener Säulenlänge und kleiner werdender Flussrate (Verweilzeit von 12–15 h) weniger kritisch einzuschätzen.

Dennoch kann sich auch bei den hier gewählten niedrigen Flussraten, welche in Kontaktzeiten zwischen 12 h und 15 h resultieren, die Frage nach dem korrekten Probennahmezeitpunkt stellen. Besonders drastisch muss bei den Böden 14 und 15 unterschieden werden zwischen nur kurzzeitig zu Elutionsbeginn auftretenden hohen maximalen Schadstoffgehalten (Eluatproben Tag 1-3) und einem längerfristigen Emissionspotential. Die nur kurzfristig zu Elutionsbeginn stark erhöhten Eluatgehalte könnten prinzipiell auch artifiziell durch den gestörten Probeneinbau bedingt sein. Hier reicht die zur Verfügung stehende Datenbasis für eine weitergehende Interpretation noch nicht aus, wobei hier insbesondere Vergleichsuntersuchungen zur Gewinnung realitätsnaher Sickerwässer zu fordern sind. Bis diesbezüglich weitere Erkenntnisse vorliegen, wird als Kompromiss eine Eluatprobennahme nach dem Austausch von ca. 2-3 Porenvolumina empfohlen (Anhang 2).

Aus den in diesem Kapitel zusammengefassten und ausgewerteten Ergebnissen wurden Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV abgeleitet (Anhang 2), welche die DIN V 19736 so modifizieren, dass den Erfordernissen der Untersuchungspraxis, insbesondere bezüglich Versuchsauswertung und Spektrum einzusetzender Bodenmaterialien, weitgehend entsprochen wird. Als wesentliche Weiterentwicklung ist anzusehen, dass die Fallunterscheidung nach DIN V 19736 in

- Schadstoffe in residualer Phase (generell Gleichgewichtsbedingungen) und
- Schadstoffe in sorbierter Form (i. d. R. Nicht-Gleichgewichtsbedingungen),

welche nach den vorliegenden Erfahrungen nur mit erheblichem experimentellen Aufwand sicher zu treffen wäre und entsprechend unterschiedliche Auswerteformeln für die Sickerwasserkonzentration erfordern würde, sich damit erübrigt.

9 Ergebnisse der Säulenversuche nach niederländischer Vornorm NVN 7344

Die Durchführung der Säulenversuche erfolgte in Anlehnung an die niederländische Vornorm 7344. Für die Versuche wurden baugleiche Glassäulen mit einem Durchmesser von 50 mm entsprechend einer Anströmfläche von 19,6 cm², einer Füllhöhe von ca. 31 cm und einem nutzbaren Volumen von ca. 607 ml verwendet. Die Befüllung der Säulen mit den erdfeuchten Bodenmaterialien erfolgte auf einem Vibrationstisch, wodurch eine weitgehend gleichmäßig Verteilung des Bodenmaterials erreicht und die Bildung bevorzugter Strömungswege unterbunden werden soll. Anschließend wurde deionisiertes Wasser, mit HNO₃ auf pH 4 angesäuert und mittels Schlauchpumpe bis zur Wassersättigung der Säulen zugegeben. Entsprechend NVN 7344 erfolgt anschließend die Elution bei einem konstanten Verhältnis von Wasser/Feststoff von i. d. R. $\leq 0,5$ pro Tag (20,8 ml/kg x h) bei einer Versuchsdauer von ≥ 54 Tagen bis zu einem kumulativen Wasser-/Feststoffverhältnis von 27. Die maximal zulässige Flussrate beträgt 25 ml/kg x h (W/F = 0,6 pro Tag). Die Daten zur Befüllung und zum Betrieb der Säulen mit den untersuchten Böden sind in Tab. 9.1 zusammengefasst. Bei einem angenommenen Porenvolumen in der Bodenschüttung von $n = 45\%$ ergeben sich bei der gegebenen Versuchsanordnung theoretische Kontaktzeiten im Säulenversuch zwischen 18 und 33 Stunden.

Tab. 9.1: Daten zum Betrieb der Säulen nach NVN 7344

Bodenprobe	Einwaage [g TS / Säule]	Flussrate [ml/h x kg]	Flussrate [ml/min]	Flussrate [ml/min x cm ²]	Kontaktzeit (1) [h]	Testzeit [Tage]
1.1	467	18,2	0,14	0,007	33	62
3.2 (2)	620-622	17,3-20,8	0,18-0,22	0,009-0,011	21-26	54-64
4.1	767	19,0	0,24	0,012	19	59
4.2	735	21,1	0,26	0,013	18	53
6.1	637	21,6	0,23	0,012	19	52
6.2	571	22,9	0,22	0,011	21	49

(1) abgeschätzt mit einem angenommenen Porenvolumen von $n = 45\%$

(2) Ergebnisspannbreite aus 8 Parallelversuchen

Im Zuge der Elution wurden 8 Eluatproben bei W/F von ca. 0.5, 1.4, 1.9, 3.4, 6.7, 10, 13, 19 und 27 entnommen und auf die Parameter PAK_{EPA} und pH-Wert untersucht. Um mikrobielle Abbauprozesse während der Standzeit der Eluate zu vermeiden, wurde in den Eluatauffangbehältern Kupfersulfat vorgelegt. Für die analytischen Bestimmungen wurden die Eluate grundsätzlich durch Membranfiltration (regenerierte Zellulose, 0,45 µm) von Partikeln befreit.

Bezüglich der Vorschrift für den Aufbau und die Durchführung der Säulenversuche sind bei der deutschen und niederländischen Vornorm folgende wesentliche Unterschiede festzuhalten:

- Säulenbefüllung bei Wasserüberstauung (DIN) oder mittels Vibrationstisch unter Verwendung des erdfeuchten Materials (NVN).
- Elution bei konstantem W/F-Verhältnis (NVN) bzw. bei konstanter Flussrate (DIN).

- Durch Festlegung auf konstantes W/F-Verhältnis deutlich längere Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe bei NVN-Vorschrift (z. B. 18-33 h bei Bodenproben gemäß Tab. 9.1) im Vergleich zur Standardmethode nach DIN (ca. 3 h).
- Elution mit Trinkwasser (DIN) bzw. deionisiertem Wasser pH 4,0 (NVN).

Für die Untersuchungen wurden die in Tab. 9.1 aufgeführten Bodenproben eingesetzt, wobei von Boden 3.2 zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Säulenelution 8 Parallelversuche bei identischem Versuchsaufbau durchgeführt wurden. Für die Auswertung der PAK-Frachten der Säuleneluate wurde analog zu den Säulenversuchen nach DIN V 19736 der PAK_{EPA}-Gehalt ohne Naphthalin herangezogen. Die Ergebnisse der analytischen Bestimmungen sind in dem nachfolgenden Kapitel 9.1 für die Böden 1.1 und 4.1 mit geringem mobilisierbaren PAK-Anteil, in Kapitel 9.2 für die Böden mit hohem verfügbaren PAK-Anteil und in Kapitel 9.3 für die Parallelversuche mit Boden 3.2 zusammengefasst. Eine vergleichende Bewertung insbesondere mit den Ergebnissen der Säulenelution nach DIN V 19736 erfolgt in Kapitel 12.

9.1 Boden 1.1 und Boden 4.1

Die in der 62-tägigen Betriebszeit der Säule bei den verschiedenen W/F-Verhältnissen ermittelten PAK-Gehalte in den Eluaten sind in Tab. 9.2 für das Anschüttungsmaterial 1.1 zusammengefasst und in Abb. 9.1 grafisch dargestellt. Analog zu den Ergebnissen der Säulenelution nach DIN V 19736 (Kap. 8.2.1) wurden über die gesamte Betriebszeit der Säule nur sehr geringe PAK-Gehalte von größtenteils deutlich $< 10 \mu\text{g/l}$ bestimmt. Bei Betrachtung des zeitlichen Verlaufs ist tendenziell bis zum 15. Betriebstag (W/F = 6,7) eine Steigerung der PAK-Gehalte auf max. $7,01 \mu\text{g/l}$ zu verzeichnen, während ab dem 23. Betriebstag durchweg PAK-Gehalte $< 0,5 \mu\text{g/l}$ bestimmt wurden.

Für den sandigen Boden 4.1 wurden im Vergleich zu Boden 1.1 zwar deutlich höhere, insgesamt ebenfalls jedoch vergleichsweise eher geringe PAK-Gehalte in den Eluaten ermittelt (Tab. 9.3, Abb. 9.1). Bezüglich des zeitlichen Verlaufs ist wiederum nach einem Maximum am 15. Betriebstag ($18,1 \mu\text{g/l}$) ein deutlicher Abfall der PAK-Gehalte in den Eluaten auf ca. $1 \mu\text{g/l}$ ab dem 30. Betriebstag (W/F = 13) zu verzeichnen. Die Ergebnisse für Boden 4.1 zeigen analog zu den Resultaten der Säulenelution nach DIN V 19736 (Kap. 8.1.8) einen insgesamt geringen mobilisierbaren Schadstoffanteil, wobei der zeitliche Verlauf auf eine Erschöpfung des für den Wasserpfad verfügbaren Anteils hindeuten kann (Abb. 9.1).

Tab. 9.2: Ergebnisse der Säulenelution nach NVN 7344 für den Boden 1.1 (- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	1,1 Tage	3,9 Tage	7,8 Tage	15 Tage	23 Tage	30 Tage	44 Tage	62 Tage
Verhältnis W : F	0,48	1,4	3,4	6,7	10	13	19	27
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,48	2,93	1,11	6,24	0,49	0,14	0,06	0,14
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,26	0,15	0,11	0,77	-	0,05	-	0,05
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	0,03
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	0,74	3,08	1,22	7,01	0,49	0,19	0,06	0,22
pH-Wert	5,7	5,6	5,6	5,5	6,2	6,4	6,5	6,0

Tab. 9.3: Ergebnisse der Säulenelution nach NVN 7344 für den Boden 4.1 (- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	1,0 Tage	3,1 Tage	7,4 Tage	15 Tage	23 Tage	30 Tage	42 Tage	59 Tage
Verhältnis W : F	0,48	1,4	3,4	6,7	10	13	19	27
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	2,7	-	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	5,57	8,80	8,60	12,6	3,47	0,33	0,30	0,47
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	3,22	5,76	5,22	6,24	4,80	0,97	0,71	0,75
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	8,79	14,6	13,8	18,8	8,27	1,30	1,01	1,22
pH-Wert	5,4	5,8	6,6	5,6	6,4	6,5	6,0	5,9

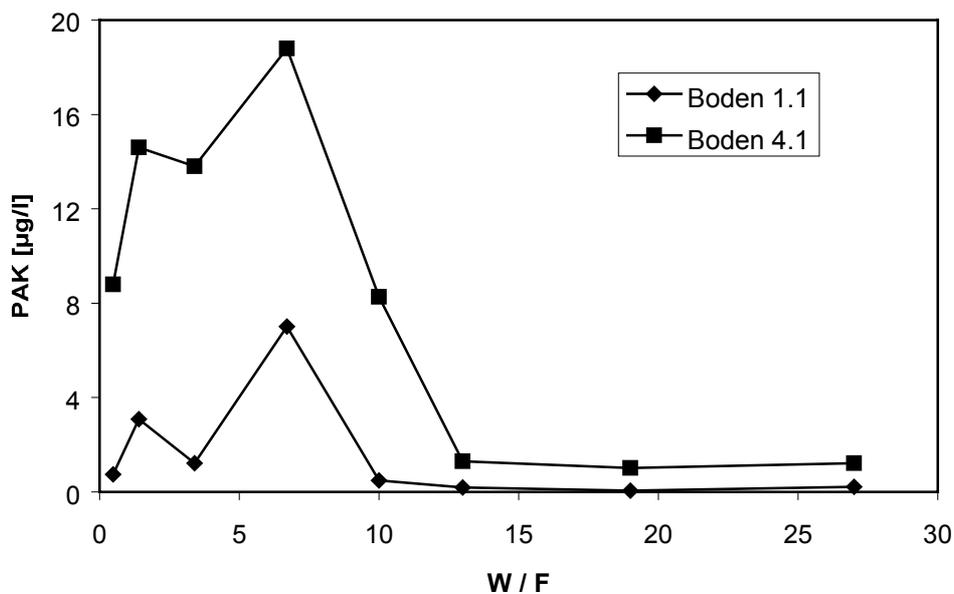


Abb. 9.1: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluates nach NVN 7344 für die Böden 1.1 und 4.1

9.2 Boden 4.2, Boden 6.1 und Boden 6.2

Die mit dem sandigen Boden 4.2 erzielten Ergebnisse sind in Tab. 9.4 und Abb. 9.2 dargelegt. Es wurden über die gesamte Betriebszeit von 52 Tagen im gleichen Bereich liegende PAK-Eluatgehalte zwischen 314 µg/l und 520 µg/l bestimmt. Somit war bei der Säulenelution nach NVN 7344 bis zu einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 27 bei Boden 4.2 keine Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils zu verzeichnen.

Auch bei den schluffigen Böden 6.1 und 6.2 wurden über die gesamte Betriebszeit hohe PAK-Gehalte in den Eluaten bestimmt (Tab. 9.5 und 9.6). Während bei Boden 6.1 bis zu einem W/F von 10 ein kontinuierlicher Anstieg auf 936 µg PAK/l mit anschließender Stabilisierung auf hohem Niveau zu verzeichnen war (Abb. 9.2), lässt die Streuung der Analysenwerte bei Boden 6.2 bezüglich des zeitlichen Verlaufs keine Tendenz erkennen (Abb. 9.2). Für beide schluffigen Böden war jedoch bis zu einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 27 keine Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils erkennbar, was einen insgesamt hohen Anteil von für den Wasserpfad verfügbaren PAK belegt.

Tab. 9.4: Ergebnisse der Säulenelution nach NVN 7344 für den Boden 4.2
(- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	0,9 Tage	2,7 Tage	6,7 Tage	13 Tage	20 Tage	26 Tage	37 Tage	53 Tage
Verhältnis W : F	0,48	1,4	3,4	6,7	10	13	19	27
Naphthalin [µg/l]	950	990	1.700	850	660	n.a.	110	47
3-Ring PAK [µg/l]	304	359	494	412	497	n.a.	483	454
4-Ring PAK [µg/l]	9,30	15,6	26,0	-	-	n.a.	26,6	33,0
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	-	-	-	n.a.	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	314	374	520	412	497	n.a.	510	487
pH-Wert	5,4	5,6	6,0	5,7	6,4	6,3	5,7	5,8

n.a.: nicht auswertbar

Tab. 9.5: Ergebnisse der Säulenelution nach NVN 7344 für den Boden 6.1
(- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	0,9 Tage	2,7 Tage	6,5 Tage	13 Tage	19 Tage	25 Tage	37 Tage	52 Tage
Verhältnis W : F	0,48	1,4	3,4	6,7	10	13	19	27
Naphthalin [µg/l]	73,0	88,0	n.a.	140	-	150	120	24,0
3-Ring PAK [µg/l]	561	624	n.a.	835	936	823	895	805
4-Ring PAK [µg/l]	12,3	16,4	n.a.	33,6	51,0	37,0	52,0	47,0
5-6-Ring PAK [µg/l]	-	-	n.a.	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	574	640	n.a.	869	987	860	947	852
pH-Wert	6,1	6,1	6,2	5,8	8,0	6,7	7,5	6,5

n.a.: nicht auswertbar

Tab. 9.6: Ergebnisse der Säulenelution nach NVN 7344 für den Boden 6.2 (- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	0,9 Tage	2,7 Tage	6,2 Tage	12 Tage	18 Tage	24 Tage	34 Tage	49 Tage
Verhältnis W : F	0,5	1,5	3,4	6,7	10	13	19	27
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	16,0	-	9,3	19,0	25,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	436	917	896	755	930	404	694	706
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	9,50	22,7	19,4	21,4	31,2	24,5	28,4	30,4
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	446	940	915	776	961	428	722	736
pH-Wert	5,2	5,5	5,9	5,7	6,4	6,2	7,1	6,2

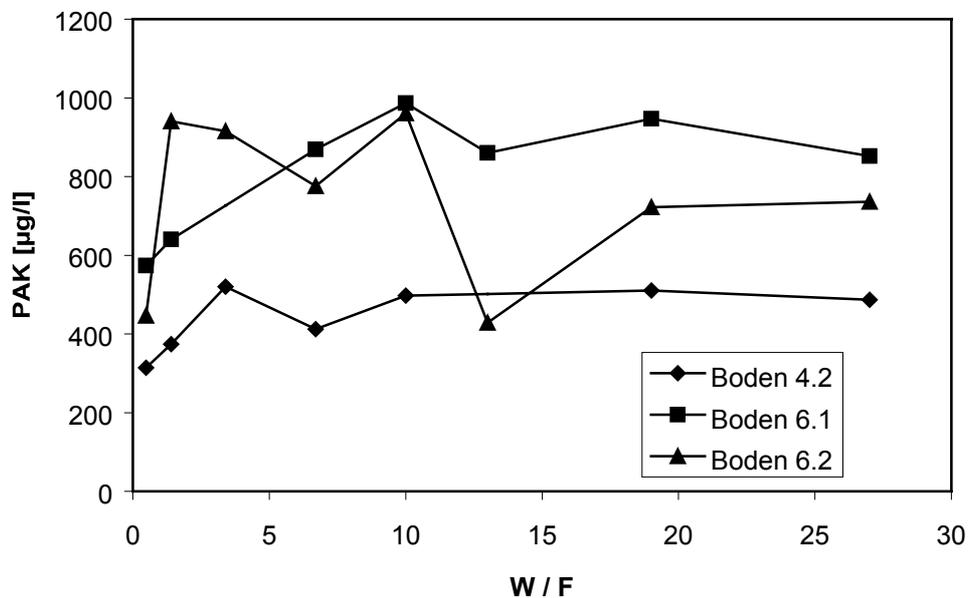


Abb. 9.2: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluatn nach NVN 7344 für die Böden 4.2, 6.1 und 6.2

9.3 Untersuchungen zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit mit Boden 3.2

Analog zur Elution nach DIN 38414-4 (Kap. 6), zur Elution unter Verwendung der Triaxialzelle (Kap. 10) und zur Säulenelution nach DIN V 19736 (Kap. 8.4.1) wurden auch für die Säulenelution nach NVN 7344 unter Verwendung des sandigen Bodens 3.2 8 Parallelversuche bei identischem Versuchsaufbau zur Bestimmung der Reproduzierbarkeit durchgeführt. Die Daten zur Befüllung und zum Betrieb der Säulen sind Tab. 9.1 zu entnehmen. Die geringfügigen Unterschiede in der Flussrate bzw. im Wasser-/Feststoffverhältnis pro Tag ergeben sich aus der Verwendung von einer Mehrkanalperistaltikpumpe für die Parallelversuche, was sich bei geringfügig unterschiedlichen Druckverlusten über die Säulenschüttungen in variierenden Flussraten niederschlägt.

Die Ergebnisse der analytischen Bestimmung mit den statistischen Daten für die Parallelversuche sind Tab. 9.7 zu entnehmen. Abb. 9.3 zeigt den zeitlichen Verlauf der PAK-Eluatgehalte für die einzelnen Parallelen.

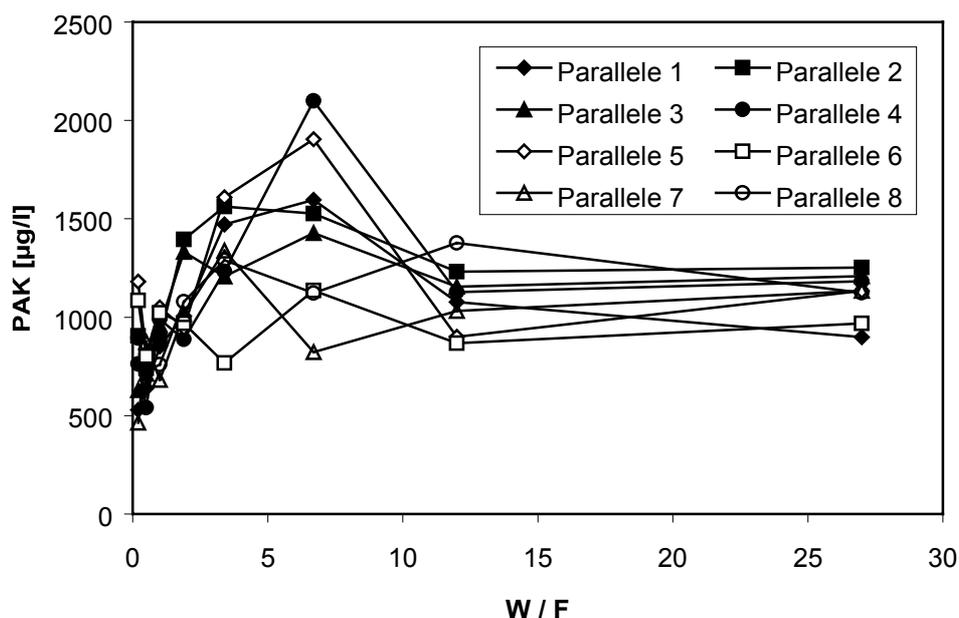


Abb. 9.3 Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Säuleneluaten nach NVN 7344 für die 8 Parallelversuche mit Boden 3.2

Tab. 9.7 : Ergebnisse und statistische Auswertung der Säulen-Versuche nach NVN 7344 für Boden 3.2 (Parallelen 1-8, Flussrate 0,19 ml/min) (- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	0,5 Tage	1,0 Tage	2,3 Tage	4,6 Tage	8 Tage	15 Tage	28 Tage	62 Tage
Verhältnis W : F	0,2	0,5	1,0	1,9	3,4	6,7	12,0	27,0
Parallele 1								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	58,0	13,0	80,0	80,0	66,0	21,0	11,0	6,20
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	520	626	832	972	1433	1563	1047	863
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	8,60	12,6	19,2	33,5	37,8	33,9	30,0	35,4
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	0,21	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	529	639	852	1006	1471	1597	1077	898
pH-Wert	5,6	5,4	5,8	5,6	6,0	6,1	6,1	5,8
Parallele 2								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	75,0	11,0	12,0	140	100	210	62,0	17,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	892	724	868	1367	1533	1495	1201	1216
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	13,8	15,6	21,4	27,6	29,2	30,5	31,0	36,4
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	906	739	889	1395	1562	1526	1232	1252
pH-Wert	5,2	5,6	5,9	5,5	6,5	5,7	6,3	6,0
Parallele 3								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	100	95,0	170	140	84,0	62	47,0	21,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	624	701	941	1311	1156	1395	1124	1172
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	5,90	11,7	16,9	20,7	51,4	31,6	30,9	36,4
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	630	712	958	1332	1207	1427	1155	1208
pH-Wert	5,5	5,3	5,9	5,3	6,0	6,2	5,8	5,7
Parallele 4								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	98,0	33,0	87,0	120	65	180	38,0	16,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	751	528	967	866	1193	2068	1100	1144
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	11,5	12,7	22,3	22,3	39,6	30,7	26,6	38,4
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	763	541	989	888	1233	2099	1127	1182
pH-Wert	5,8	5,3	5,9	5,7	6,5	5,9	6,0	5,8
Parallele 5								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	120	52	100	120	150	110	34,0	14,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1159	793	1029	921	1560	1861	876	1101
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	21,7	18,2	20,4	24,8	48,7	42,5	25,4	32,5
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	1181	811	1049	946	1609	1904	901	1134
pH-Wert	5,5	5,3	5,9	5,7	6,8	6,1	5,9	5,6
Parallele 6								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	62,0	56,0	130	41	33	43,0	14,0	8,20
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1077	787	996	939	747	1104	838	936
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	9,09	14,7	25,7	30,3	20,1	31,4	29,7	32,7
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	1086	801	1022	969	767	1135	868	969
pH-Wert	5,3	5,2	5,7	5,7	6,7	6,0	6,2	5,9

Tab. 9.7 : Fortsetzung

Parameter/Betriebszeit	0,5 Tage		1,0 Tage		2,3 Tage		4,6 Tage		8 Tage		15 Tage		28 Tage		62 Tage	
Verhältnis W : F	0,2		0,5		1,0		1,9		3,4		6,7		12,0		27,0	
Parallele 7																
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	47,0		12,0		20		110		130		90,0		41,0		13,0	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	458		856		665		985		1286		801		1004		1101	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	5,40		17,4		16,1		30,3		53,0		22,0		26,6		32,6	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	464		874		681		1016		1339		823		1031		1134	
pH-Wert	5,4		5,4		5,7		5,6		6,4		5,9		6,4		6,0	
Parallele 8																
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	77,0		61,0		50		73		140		72		62,0		20,0	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	885		709		735		1052		1239		1093		1336		1091	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	9,20		15,8		24,7		26,6		51,8		29,2		41,4		34,1	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	894		725		760		1079		1290		1122		1377		1125	
pH-Wert	5,7		5,6		6,0		5,6		7,1		6,1		6,5		6,0	
Mittelwert																
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	80,0		41,6		81,1		103		96,0		98,5		38,6		14,4	
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	796		715		879		1052		1268		1423		1066		1078	
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	10,7		14,9		20,8		27,0		41,4		31,5		30,2		34,8	
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-		-		-		-		-		-		0,03		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	806		730		900		1079		1310		1454		1096		1113	
pH-Wert	5,50		5,39		5,85		5,59		6,50		6,00		6,15		5,85	
Standardabweichung																
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Naphthalin	23,1	29,0	28,0	67,1	50,2	61,9	32,9	31,9	38,7	40,3	61,6	62,6	17,9	46,3	4,90	34,0
3-Ring PAK	237	29,8	96,4	13,5	121	13,8	174	16,5	243	19,2	392	27,5	153	14,4	112	10,4
4-Ring PAK	4,90	46,0	2,21	14,9	3,21	15,4	4,05	15,0	11,2	27,2	5,28	16,8	4,69	15,5	2,04	5,9
5-6-Ring PAK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,07	233	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.)	241	28,6	98,1	13,4	122	13,6	173	16,0	248	18,9	396	27,2	157	15,1	113	10,1
pH-Wert	0,19	-	0,14	-	0,10	-	0,13	-	0,35	-	0,15	-	0,23	-	0,14	-

(a) = Standardabweichung absolut in $\mu\text{g/l}$ (PAK)

(b) = Standardabweichung relativ (%)

Die mit Boden 3.2 bei einer Flussrate von 0,009-0,011 ml/min x cm^2 entsprechend einer Kontaktzeit zwischen 21 h und 26 h durchgeführten 8 Parallelbestimmungen zur Säulenelution nach NVN 7344 lieferten bezüglich des zeitlichen Verlaufs der PAK-Konzentrationen im Eluat durchweg gut vergleichbare Ergebnisse (Abb. 9.3). Die in Tab. 9.7 für die einzelnen Parameter und Versuchspunkte aufgeführten statistischen Daten (Mittelwerte, Standardabweichungen) zeigen analog zu den Parallelversuchen nach DIN V 19736 (Kap. 8.4.1) eine durchaus befriedigende Reproduzierbarkeit. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert lag bei den einzelnen Eluatproben für die Σ PAK_{EPA} zwischen 10,1 % und 28,6 %. Die höchste Standardabweichung war erwartungsgemäß wiederum mit max. 67,1 % für den Einzel-Parameter Naphthalin zu beobachten.

10 Ergebnisse der Elutionsversuche mit der Triaxialzelle

Neben den Säulenelutionen nach DIN V 19736 und NVN 7344 wurde im Rahmen des Vorhabens als weiterer in der Praxis häufiger eingesetzter Durchströmungsversuch die Elution unter Verwendung von Triaxialzellen untersucht. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Methode sollten zunächst 7 Parallelversuche mit der Bodenprobe 3.2 (sandiger Lehm) durchgeführt werden.

Die Herstellung der Probenkörper erfolgte entsprechend DIN 18127 durch Verdichtung des Bodenmaterials im Proctortopf 120/100 in 3 Lagen mit je 6 Schlägen mit Hammertyp A unter Verwendung der Schlagplatte. Bei einem Innendurchmesser der Proctortöpfe von 9,4 cm und einer Höhe von 12,0 cm wurden durchschnittlich 1.560 g Boden (Schwankungsbreite 1.478 g–1.597 g) pro Probenkörper verwendet. Bei einem Aufgabedruck des Elutionsmittels (Wasser) von 2 bar betrug die gesamte Elutionszeit in Analogie zu den Säulenversuchen ca. 8 Wochen, wobei Eluatproben nach 3, 7, 14, 21, 29, 37, 47 und 57 Tagen auf ihren PAK_{EPA}-Gehalt analysiert wurden.

Die in Tab. 10.1 zusammengefassten Ergebnisse zeigen zunächst, dass die Flussrate trotz einem konstanten Aufgabedruck bei Betrachtung der gesamten Betriebszeit in einem weiten Bereich zwischen 0,01 ml/min (Parallele 6, Tag 22-29) und 0,20 ml/min (Parallele 3, Tag 1-3) schwankt, woraus für die einzelnen Betriebszeitpunkte relative Standardabweichungen bis zu 42% (Tag 22-29) resultieren. Bei Betrachtung der Mittelwerte der durchschnittlichen Flussraten ist tendenziell eine Abnahme von 0,16 ml/min auf 0,07 ml/min zum Versuchsende zu verzeichnen.

Auch bei Betrachtung der PAK-Gehalte in den Eluaten fallen drastische Unterschiede in den Konzentrationen auf. So schwanken z. B. die PAK-Gehalte bei den Eluatproben Tag 1-3 zwischen 7,49 µg/l (Parallele 5) und 454 µg/l (Parallele 3) und bei den Eluatproben Tag 48-57 zwischen 117 µg/l (Parallele 6) und 600 µg/l (Parallele 5), resultierend in relativen Standardabweichungen von 97,1 % bzw. 45,0 % (Tab. 10.1). Die gemittelten Werte der 7 Parallelversuche zeigen hingegen mit Ausnahme der ersten 3 Betriebstage konstant PAK-Gehalte in den Eluaten zwischen 300 µg/l und 400 µg/l.

Weitere Triaxialzellenversuche wurden mit den schluffigen Bodenproben 13s, 6.1 und 6.2 und dem sandigen Boden 4.1 durchgeführt. Während bei der sandigen Probe 4.1 trotz Verringerung des Aufgabedrucks auf 0,1 bar sehr hohe Durchflussraten einen Betrieb der Triaxialzellen unmöglich machten, wurden bei der Probe 13s trotz Minimierung der Verdichtung (3-lagiger Einbau mit je 2 Schlägen) nur minimale Eluatmengen (wenige ml pro Tag) erhalten. Bei den Bodenproben 6.1 und 6.2 ließen hingegen stark schwankende Durchflussraten eine Auswertung der Versuche wenig sinnvoll erscheinen.

Zusammenfassend zeigen die Untersuchungen eine unbefriedigende Reproduzierbarkeit der Triaxialzellenelution bei der hier relevanten Aufgabenstellung, da auch bei konstantem Vordruck starke Schwankungen in der Durchflussrate und damit in der Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenkörper zu drastisch unterschiedlichen PAK-Eluatgehalten führen können. Weiterhin war bei dem gewählten Versuchsaufbau eine erhöhte Störanfälligkeit (Undichtigkeiten, Rissbildung) und ein bezüglich der Bodenart sehr beschränktes Einsatzspektrum zu beobachten, so dass die Triaxialzellenelution für die Beurteilung des Gefährdungspfades „ungesättigte Bodenzone → Grundwasser“ in der Untersuchungspraxis wenig geeignet erscheint.

Tab. 10.1: Ergebnisse und statistische Auswertung der Triaxialzellenversuche für Boden 3.2 (Parallelen 1-7, hydraulischer Gradient = 2 bar) (- = nicht nachweisbar)

Parameter/Betriebszeit	Tag 1-3	Tag 4-7	Tag 8-14	Tag 15-21	Tag 22-29	Tag 30-37	Tag 38-47	Tag 48-57
Parallele 1								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	22,0	-	65,0	63,0	-	-	76,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	385	436	437	536	486	549	389	549
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1,50	3,30	4,30	6,03	6,20	10,4	0,98	10,3
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	386	439	441	542	492	560	390	559
Volumen Eluat [ml]	675	785	879	1031	1076	1202	1221	1443
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,16	0,14	0,09	0,10	0,09	0,10	0,09	0,10
Parallele 2								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	51,0	15,0	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	7,8	544	347	190	508	441	392	478
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,16	3,50	1,00	0,20	0,87	2,58	0,41	5,60
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	7,96	548	348	190	509	444	392	484
Volumen Eluat [ml]	599	622	n.b.	567	599	682	727	929
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,14	0,11	n.b.	0,06	0,05	0,06	0,05	0,07
Parallele 3								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	n.b.	41,0	-	-	n.b.
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	452	462	521	n.b.	488	451	509	n.b.
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	1,97	4,80	4,60	n.b.	2,37	4,30	3,60	n.b.
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	n.b.	-	-	-	n.b.
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	454	467	525	n.b.	491	455	513	n.b.
Volumen Eluat [ml]	861	1054	1087	n.b.	972	882	n.b.	n.b.
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,20	0,18	0,11	0,12	0,08	0,08	n.b.	n.b.
Parallele 4								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	86,0	1,70	-	-	-	-	-
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	349	439	27,7	409	191	358	196	414
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,56	1,15	0,34	1,92	1,25	3,25	0,79	4,90
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	349	440	28,0	411	193	361	197	419
Volumen Eluat [ml]	745	n.b.	n.b.	703	658	722	853	932
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,17	n.b.	n.b.	0,07	0,06	0,06	0,06	0,07
Parallele 5								
Naphthalin [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	74,0	94,0	-	58,0
3-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	7,17	520	456	6,40	606	568	532	588
4-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	0,32	3,20	3,20	-	4,20	8,60	4,30	12,3
5-6-Ring PAK [$\mu\text{g/l}$]	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.) [$\mu\text{g/l}$]	7,49	523	459	6,40	610	577	537	600
Volumen Eluat [ml]	633	732	778	893	1059	1185	1444	1546
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,15	0,13	0,08	0,09	0,09	0,10	0,10	0,11

Tab. 10.1: Fortsetzung

Parameter/Betriebszeit	Tag 1-3		Tag 4-7		Tag 8-14		Tag 15-21		Tag 22-29		Tag 30-37		Tag 38-47		Tag 48-57	
Parallele 6																
Naphthalin [µg/l]	5,60		-		n.b.		-		-		-		-		14,0	
3-Ring PAK [µg/l]	72,9		110		n.b.		409		24,0		22,4		29,5		116	
4-Ring PAK [µg/l]	0,40		0,20		n.b.		4,30		-		1,12		-		0,99	
5-6-Ring PAK [µg/l]	-		-		n.b.		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	73,3		110		n.b.		414		24,0		23,6		29,5		117	
Volumen Eluat [ml]	804		n.b.		n.b.		165		103		372		350		432	
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,19		n.b.		n.b.		0,02		0,01		0,03		0,02		0,03	
Parallele 7																
Naphthalin [µg/l]	-		25,0		-		35,0		36,0		19,0		17,0		-	
3-Ring PAK [µg/l]	43,1		86,6		97,5		239		157		155		105		203	
4-Ring PAK [µg/l]	-		-		-		2,01		0,16		0,36		-		0,44	
5-6-Ring PAK [µg/l]	-		-		-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	43,1		86,6		97,5		241		157		156		105		204	
Volumen Eluat [ml]	568		606		711		760		832		998		1012		1234	
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,13		0,11		0,07		0,08		0,07		0,09		0,07		0,09	
Mittelwert																
Naphthalin [µg/l]	0,80		26,3		2,78		16,7		30,6		16,1		2,43		24,7	
3-Ring PAK [µg/l]	188,1		371		314		298		352		364		308		391	
4-Ring PAK [µg/l]	0,70		2,31		2,24		2,41		2,15		4,37		1,44		5,76	
5-6-Ring PAK [µg/l]	-		-		-		-		-		-		-		-	
Σ PAK EPA (o. Naph.) [µg/l]	189		373		316		301		354		368		309		397	
Volumen Eluat [ml]	698		760		864		757		757		863		935		1086	
durchschn. Flussrate [ml/min]	0,16		0,13		0,09		0,08		0,07		0,08		0,07		0,08	
Standardabweichung																
	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)	(a)	(b)
Naphthalin	1,96	245	29,9	114	5,50	198	25,1	151	29,0	94,8	32,5	201	5,95	245	30,8	125
3-Ring PAK	183	97,1	177	47,6	186	59,2	174	58,3	206	58,6	189	51,9	183	59,6	174	44,6
4-Ring PAK	0,69	97,7	1,71	74,2	1,87	83,3	2,15	89,3	2,13	99,0	3,49	79,9	1,63	113	4,38	76,1
5-6-Ring PAK	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Σ PAK EPA (o. Naph.)	183	97,1	178	47,7	188	59,3	176	58,5	207	58,6	192	52,1	185	59,8	179	45,0
Volumen Eluat [ml]	101	14,5	162	21,3	142	16,5	308	40,6	318	42,0	275	31,9	351	37,6	374	34,4

(a)= Standardabweichung absolut in µg/l (PAK)

(b) = Standardabweichung relativ (%)

11 Ergebnisse der Transportrechnungen mit dem ECORISK-Verfahren

Im Zuge der Durchführung von Untersuchungen als Grundlage für nachfolgende Bewertungen wurden von der ECOS Umwelt GmbH Batchversuche an drei ausgewählten Böden ausgeführt, um Adsorptionsisothermen für die Schadstoffgruppe der PAK abzuleiten und anschließend eine Sickerwasserprognose für die PAK nach dem ECORISK-Verfahren durchzuführen. Für die Untersuchungen wurden die 3 weitgehend unbelasteten Böden 13.3 (Anschüttung), 6.3 (Schluff) und 3.3 (lehmig-sandiger Schluff) eingesetzt, welche dem unkontaminierten bzw. gering belasteten Bereichen von 3 Altlasten entstammen. Die Charakterisierung und Zuordnung der Böden zu den entsprechenden kontaminierten Böden 13a, 6.1 und 3.2 ist Kapitel 4 zu entnehmen.

Ziel der hier zusammengefassten Untersuchung war es, eine Prognose bezüglich der PAK-Belastung im Sickerwasser nach Passage einer 1 Meter mächtigen kontaminierten Bodenschicht bei PAK-Belastungen im Feststoff von 10 mg/kg, 250 mg/kg, 500 mg/kg und 1.000 mg/kg durchzuführen. Die erhaltenen Ergebnisse werden im anschließenden Kapitel 12 mit jenen der Durchströmungs- und Schüttelversuchen verglichen. Alle weiteren Untersuchungsergebnisse, insbesondere zu den Sickerwasserprognosen nach Passage des kontaminierten Bereichs mit anschließender Durchsickerung verschieden mächtiger Schichten an unbelasteten Unterboden der selben Bodenart, sind Anhang 3 zu entnehmen.

Die Untersuchungen gliedern sich im Wesentlichen in die Bestimmung einer 4 Punkt-Isotherme für das standortspezifische EPA_{PAK} -Spektrum der 3 untersuchten Böden sowie in die Berechnungen der PAK-Belastungen im Sickerwasser nach Passage des kontaminierten Bodenbereiches (4 Konzentrationsbereiche) mit dem ECORISK-Verfahren. Hierzu wird über Regressionsberechnungen der Verteilungskoeffizient K_F zwischen Boden und Wasser für die Einzel-PAK ermittelt und diese Parameter in die Differentialgleichung des Schadstofftransportmodells einbezogen. Die im Rahmen dieser Arbeitsschritte erzielten Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln 11.1 und 11.2 zusammengefasst. Kapitel 11.3 gibt einen kurzen allgemeinen Überblick zu den generellen Möglichkeiten und Grenzen des hier eingesetzten Schadstofftransportmodells.

11.1 Adsorptionsisothermen

Zur Bestimmung des Ausbreitungsverhaltens von Schadstoffen in der ungesättigten Bodenzone werden i. d. R. Schüttel- oder Säulenversuche mit dotierten wässrigen Lösungen und Bodensubstrat durchgeführt. Die hier dargestellten Ergebnisse basieren auf Batchversuchen analog OECD G 106. Diese Laborarbeiten wurden von der ANALYTIS GmbH, Wesseling durchgeführt.

Zunächst wurde die Verteilung der PAK an Hand von Musterchromatogrammen mit typischem Verteilungsmuster der Einzelsubstanzen unabhängig vom Verteilungsmuster der Einzelsubstanzen in den entsprechenden kontaminierten Bodenproben einheitlich festgelegt (Verteilungsmuster der PAK-Einzelsubstanzen siehe Anhang 3). Ein PAK-Standard wurde entsprechend dem Verteilungsmuster in Dichlormethan angesetzt und die Lösung (100 ml) entsprechend den 4 ausgewählten Konzentrationsbereichen (200 mg, 50 mg, 25 mg und 10 mg pro 100 g Boden) zu jeweils 100 g Boden (TS) gegeben. Die Proben wurden mit Natriumazid vergiftet. Nach Verteilung und Verdampfung des Lösungsmittels

bei Raumtemperatur wurden jeweils 500 ml Wasser zugegeben und 96 h bei Raumtemperatur Überkopf geschüttelt. Zur Kontrolle auf Wandeffekte wurde ein Blindversuch zur Bestimmung der Wiederfindungsraten durchgeführt. Der nach Absetzen und Zentrifugation bei 3.000 U/min für 10 min erhaltene wässrige Überstand wurde für die PAK-Analyse verwendet.

Zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen kam das Sorptionsmodell unter Anwendung der empirischen Beziehung nach *Freundlich* in der vorliegenden Auswertung zur Anwendung:

$$C_{Bo} = K_F \cdot C_W^{n_F}$$

C_{Bo}	Konzentration im Boden [mg/kg]
K_F	<i>Freundlich</i> -Verteilungskoeffizient [$\text{mg}^{(1-n_F)} \cdot \text{l}^{n_F} / \text{kg}$]
C_W	Konzentration der wässrigen Phase [mg/l]
n_F	<i>Freundlich</i> -Exponent

Durch Logarithmieren von C_{Bo} und C_W kann die *Freundlich*-Isotherme linearisiert werden und ermöglicht durch eine lineare Regression die Bestimmung der Sorptionsparameter:

$$\log C_{Bo} = n_F \cdot \log C_W + \log K_F$$

Die rein empirische Natur der *Freundlich*-Gleichung zeigt sich dadurch, dass keine Obergrenze der Konzentration am Adsorber festgelegt ist. Bei Erhöhung der Konzentration in der Lösung muss jedoch irgendwann einmal die maximale Adsorption erreicht werden. Obwohl die *Freundlich*-Gleichung diesen Fall nicht berücksichtigt, ist sie, wie die Praxis zeigt, in einem weiten Konzentrationsbereich anwendbar. Ausgenommen sind extrem hohe und extrem niedrige Konzentrationen.

Die so ermittelten Ergebnisse der Adsorptionsisothermen zeigen beispielhaft für Naphthalin für die drei untersuchten Böden K_F -Werte von 23,0 (Boden 3.3), 84,9 (Boden 6.3) und 4.587,73 (Boden 13.3). Das heißt, dass für Naphthalin die Adsorptionsfähigkeit der Böden in der Reihenfolge Boden 3.3, 6.3 und 13.3 zunimmt. Ein ähnliches Adsorptionsverhalten wurde für Acenaphthen und Fluoren bestimmt, während für Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren die anhand der K_F -Werte abgeschätzte Adsorptionsfähigkeit in der Reihenfolge der Böden 6.3, 3.3 und 13.3 zunimmt. Für die PAK mit mehr als 4 Benzolringen von Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylen konnten keine eindeutigen Aussagen mehr getroffen werden, was insbesondere auf die geringen Löslichkeiten (u. a. hohe Wertestreuung bei der analytischen Bestimmung) zurückzuführen sein dürfte. Die sehr großen K_F -Werte von z.T. über 20.000 deuten jedoch für alle 3 Böden eine enorm große Adsorption an.

Die Adsorptionsisothermen der PAK-Einzelverbindungen und der Summe aller PAK sowie die berechneten *Freundlich*-Koeffizienten K_F und *Freundlich*-Exponent n_F sind Anhang 3 zu entnehmen.

11.2 Transportrechnungen

Für die Transportrechnungen der PAK in der ungesättigten Bodenzone wurde das eindimensionale Finite-Differenzenmodell VLEACH der U.S.EPA (1995) in der Version 2.2 eingesetzt. Das VLEACH-Modell berechnet für eine frei zu definierende Anzahl von Strömungszellen den Austrag organischer Schadstoffe in einem Dreiphasengleichgewicht (Boden/Wasser/Bodenluft) ins Grundwasser. Das Modell geht von einer linearen, reversiblen Adsorptions-Desorptionsisotherme aus, welche die Schadstoffverteilung in den Kompartimenten simuliert. Die Abbaubarkeit der Stoffe wird nicht berücksichtigt. Die Berechnung erfolgt in frei zu definierenden Zeitschritten. Unter Einbeziehung der Grundwasserneubildungsrate und der relevanten Polygonfläche des betrachteten Segmentes können auch Massenströme ins Grundwasser abgeschätzt werden. Für die Segmente werden die Boden-, Sickerwasser- und Bodenluftkonzentration berechnet.

Eine Sensitivitätsbetrachtung des Modells zeigt, dass der Verteilungskoeffizient K_{oc} , die Infiltrationsgeschwindigkeit Q und der Gehalt des Bodens an C_{org} die sensitivsten Parameter des Modells darstellen. Deshalb ist bei diesen Parametern eine möglichst standortspezifische Untersuchung zu fordern. Die Ausgangskonzentrationen, der C_{org} -Gehalt und der Wassergehalt der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 wurden daher analytisch bestimmt, während die K_{oc} -Werte aus den Adsorptionsisothermen berechnet wurden. Der K_{oc} ergibt sich aus dem Verhältnis K_D/C_{org} und der K_D -Wert wiederum aus dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen des Bodens zur wässrigen Lösung, die analytisch bestimmt wurden. Zielsetzung des Modelleinsatzes ist hier die Vorhersage der Langzeitausbreitung der 16 PAK_{EPA} aus dem belasteten oberen Meter der Bodenprobe.

Die Transportrechnungen wurden für die Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für die Stoffe Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Fluoranthen durchgeführt. Die übrigen PAK konnten aufgrund der Ergebnisse der Adsorptionisothermen nicht für die Simulation in das VLEACH-Modell eingesetzt werden, weil für diese PAK keine lineare Adsorption ermittelt worden ist (Kap. 11.1). Eine detailliertere Modellbeschreibung, die graphische Darstellung der Ergebnisse der Transportrechnungen und die einzelnen für das VLEACH-Modell eingegebenen Parameter der PAK-Einzelsubstanzen und der jeweiligen Böden sind in Anlage 3 des Berichtes abgelegt.

Die Ableitung der Stoffkonzentrationen im Sickerwasser wurden iterativ ermittelt. Als Grundlage für die Simulation wurden für die jeweiligen Einzel-PAK verschiedene Boden-Konzentrationen in das VLEACH-Modell eingesetzt. Die Ergebnisse der Transportberechnungen für die einzelnen PAK, aufgegliedert nach den untersuchten Böden, sind in Tab. 11.1 zusammengefasst. Dabei wurden die Konzentrationen in $\mu\text{g/l}$ im Sickerwasser nach Passage einer 1 m mächtigen kontaminierten Schicht sowie bei Simulation verschiedener Konzentrationen der Einzel-PAK im Boden (10 mg/kg, 250 mg/kg, 500 mg/kg und 1.000 mg/kg) berücksichtigt. Weiterhin sind in Tab. 11.1 die berechneten Sickerwasserkonzentrationen für die belasteten Böden 3.2, 6.1 und 13a aufgeführt, welche jeweils dem gleichen Standort entstammen und annähernd den gleichen Bodentyp repräsentieren wie die für die Transportrechnungen eingesetzten weitgehend unbelasteten Referenzböden (vergl. Kap. 4).

Am Beispiel von Acenaphthen und Boden 3.3 ergibt sich z. B. bei einem angenommenen Schadstoffgehalt im Boden von 10 mg/kg eine Sickerwasserkonzentration von 84 µg/l und bei einem Schadstoffgehalt von 500 mg/kg eine Sickerwasserkonzentration von 4.202 µg/l. Aufgrund des in der Transportrechnung zugrundegelegten linearen Zusammenhang bei der Schadstoffverteilung zwischen Feststoff und Flüssigphase kann die Acenaphthen-Konzentration im Sickerwasser nach Passage einer 1 m mächtigen Schicht an kontaminierten Boden 3.2 durch Intrapolation auf 336 µg/l abgeschätzt werden (Tab. 11.1).

Die Ergebnisse zeigen zusammenfassend, dass eine Retardierung der PAK für die Böden entsprechend den Transportrechnungen in der Reihenfolge Boden 13.3 >> Boden 6.3 > Boden 3.3 abnimmt. Unter Berücksichtigung des Kontaminationsprofils für die Einzel-PAK errechnen sich für die belasteten Böden nach Durchsickerung einer 1 m mächtigen Schicht Sickerwasserkonzentrationen von 873 µg PAK/l (Boden 3.2), 295 µg PAK/l (Boden 6.1) und 19,1 µg PAK/l (Boden 13a). Die vergleichsweise geringen PAK-Gehalte im Sickerwasser des Anschüttungsmaterials 13a dürften vor allem auf den hohen C_{org} -Gehalt im Boden zurückzuführen sein (vergl. Tab. 4.2).

11.3 Einsatzmöglichkeiten und Grenzen des Verfahrens

Die Einsatzmöglichkeiten und Grenzen des Verfahrens im Hinblick einer Sickerwasserprognose ergeben sich in erster Linie aus den Annahmen und Grenzen des VLEACH Modells. Im Modell werden folgende Annahmen gemacht:

1. Es werden lineare Isothermen der Schadstoffe zwischen der flüssigen, festen und gasförmigen Phase angenommen.
2. Der Feuchtigkeitsgehalt im Bodenprofil der ungesättigten Zone wird als konstant angenommen.
3. Die Wanderung der Schadstoffe wird als in Phase ohne Dispersion der flüssigen Phase simuliert. Diese Annahme verursacht höhere gelöste Konzentrationen und niedrigere Zeiten bzgl. der Wanderung von Schadstoffen.
4. Ein Abbau von Schadstoffen wird nicht berücksichtigt.
5. Innerhalb eines Polygons werden homogene Bodeneigenschaften angenommen.

Das VLEACH-Modell geht von einer linearen Adsorptions-Desorptionsisotherme aus. Die Ergebnisse der 4 Punkt-Isothermen für das standortspezifische EPA_{PAK} -Spektrum der 3 untersuchten Böden zeigt, dass die Adsorptionsisothermen für Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren und Pyren linear sind. Für diese Einzelsubstanzen kann das VLEACH Modell eingesetzt werden, während für die übrigen PAK die Adsorptionsisothermen nicht mehr im linearen Bereich liegen und somit auch nicht für eine Transportrechnung ausgewertet werden können. Für Benz(a)pyren wurden für die Böden 3.3 und 13.3 näherungsweise noch K_F -Werte aus den Isothermen bestimmt, während eine Auswertung für den Boden 6.3 nicht möglich ist (siehe auch Tabelle 11.1).

Tab. 11.1: Zusammenfassende Darstellung der PAK-Konzentrationen im Sickerwasser aus den Transportrechnungen nach Passage einer 1 m mächtigen kontaminierten Schicht bei einer Simulationszeit von 120 Jahren

Stoff	unbelastete Versuchsböden					realkontaminierte Böden		
	Boden	Konzentration im Sickerwasser [$\mu\text{g/l}$] nach Passage von 1 m kontaminiertem Bereich bei Ausgangskonzentrationen von				Boden	PAK Feststoff [mg/kg]	Konzentration im Sickerwasser [$\mu\text{g/l}$] nach Passage von 1 m kontaminiertem Bereich
		10 mg/kg	250 mg/kg	500 mg/kg	1000 mg/kg			
Naphthalin	Boden 3.3	191	4.781	9.562	19.124	Boden 3.2	6,2	118
	Boden 6.3	105	2.614	5.229	10.458	Boden 6.1	2,2	23,1
	Boden 13.3	25,5	637	1.274	2.547	Boden 13a	30	76,5
Acenaphthen	Boden 3.3	84,0	2.101	4.202	8.404	Boden 3.2	40	336
	Boden 6.3	67,7	1.694	3.387	6.774	Boden 6.1	20	135
	Boden 13.3	5,40	135	270	540	Boden 13a	7,2	3,89
Fluoren	Boden 3.3	41,0	1.026	2.051	4.102	Boden 3.2	67	275
	Boden 6.3	42,0	1.050	2.099	4.199	Boden 6.1	21	88,2
	Boden 13.3	2,16	54,1	108	216	Boden 13.a	6,8	1,47
Phenanthren	Boden 3.3	11,6	289	578	1.155	Boden 3.2	170	197
	Boden 6.3	6,38	160	319	639	Boden 6.1	25	16,0
	Boden 13.3	1,20	29,4	58,9	118	Boden 13a	23	2,76
Anthracen	Boden 3.3	9,46	237	473	946	Boden 3.2	21	19,9
	Boden 6.3	4,69	117	235	469	Boden 6.1	7,9	3,71
	Boden 13.3	1,05	26,4	52,7	105	Boden 13a	12	1,26
Pyren	Boden 3.3	3,37	84,3	169	337	Boden 3.2	35	11,8
	Boden 6.3	3,37	84,3	169	337	Boden 6.1	50	16,9
	Boden 13.3	0,59	14,7	29,4	58,9	Boden 13a	29	1,71
Fluoranthren	Boden 3.3	5,22	130	261	522	Boden 3.2	66	34,5
	Boden 6.3	3,99	99,7	199	399	Boden 6.1	88	35,1
	Boden 13.3	1,68	42,1	84,2	168	Boden 13a	46	7,73
Benz(a)pyren	Boden 3.3	0,15	3,64	7,28	14,6	Boden 3.2	2,2	0,04
	Boden 6.3	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	Boden 6.1	4,2	n.a.
	Boden 13.3	0,18	4,58	9,17	18,3	Boden 13a	18	0,32
PAK	Boden 3.3	346	8.652	17.303	34.605	Boden 3.2	426	992
	Boden 6.3	233	5.819	11.637	23.275	Boden 6.1	259	318
	Boden 13.3	37,8	943	1.886	3.771	Boden 13a	276	95,6
PAK (ohne Naphthalin)	Boden 3.3	155	3.871	7.741	15.481	Boden 3.2	420	873
	Boden 6.3	128	3.205	6.408	12.817	Boden 6.1	257	295
	Boden 13.3	12,3	306	612	1.224	Boden 13a	246	19,1

n.a. : nicht auswertbar

12 Vergleichende Bewertung der Ergebnisse der Elutionsversuche

Ein weiteres wesentliches Ziel des Untersuchungsvorhabens war es, verschiedene in der Praxis zur Beurteilung des Wirkungspfades „ungesättigte Bodenzone → Grundwasser“ häufig eingesetzte Elutionsmethoden vergleichend zu bewerten. In den folgenden Kapiteln wird daher zunächst ein Ergebnisvergleich der mit den Böden durchgeführten unterschiedlichen Elutionsmethoden vorgenommen, bevor die Reproduzierbarkeit und Praktikabilität der Methoden erläutert und deren Eignung als Routinemethode für den Praxiseinsatz abschließend diskutiert wird.

12.1 Ergebnisvergleich

In Abb. 12.1 ist zunächst exemplarisch der zeitliche Verlauf der PAK-Gehalte der im Rahmen des Vorhabens durchgeführten Durchströmungsversuche für den Boden 3.2 zusammengefasst. Dabei wurden bei der Triaxialzellenelution und der Säulenelution nach NVN 7344 die Mittelwerte der 7 (Kap. 10) bzw. 8 Parallelversuche (Kap. 8.4, 9.3) und bei der Säulenelution nach DIN V 19736 die Versuchsvariante 3 (Säulenlänge 16 cm, Flussrate 0,19 ml/min), für welche bei der gegebenen Versuchsanordnung die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen eindeutig nachgewiesen wurde (Kap. 8.1.6), zur Auswertung herangezogen. Bezüglich der theoretischen Kontaktzeit bei einer angenommenen Porosität von 45 % ergeben sich somit Werte von 72-168 Stunden (Triaxialzelle), 21-26 Stunden (Säulenelution nach NVN 7344) und 12 Stunden (Säulenelution nach DIN V 19736).

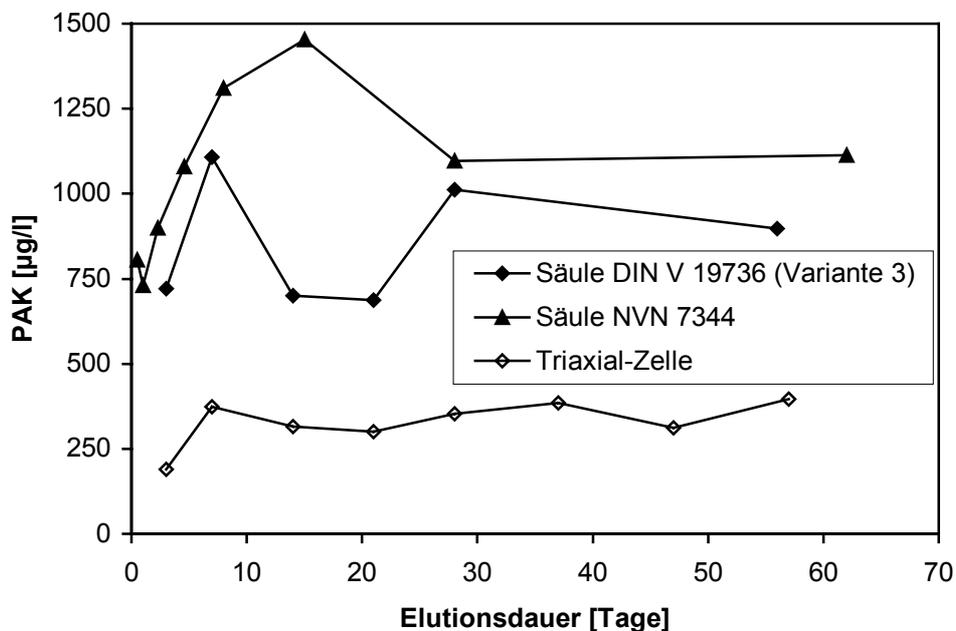


Abb. 12.1: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Eluaten aus Säulen- und Triaxialzellenversuchen für den Boden 3.2

Aus Abb. 12.1 wird ersichtlich, dass die Säuleneluatate nach NVN zu Beginn der Betriebszeit PAK-Gehalte von ca. 750 µg/l aufweisen, welche bis zu einer Betriebszeit von 15 Tagen kontinuierlich auf 1454 µg/l ansteigen, um bis zum Versuchsende nach leichtem Abfall auf hohem Niveau zu verbleiben. Im Vergleich zu der bei annähernd gleicher Flussrate von ca. 0,01 ml/min x cm² durchgeführten Säulenelution nach DIN V 19736 wurden geringfügig (Versuchsbeginn und -ende) bis moderat höhere PAK-Eluatgehalte ermittelt. Die Eluate der Triaxialzelle enthalten hingegen trotz der mit Abstand höchsten Kontaktzeit durchweg deutlich geringere PAK-Gehalte (Abb. 12.1). Dieser Befund wird auf nicht vergleichbare Versuchsbedingungen zurückzuführen sein, wobei sich der Triaxialzellenversuch durch eine mechanische Verdichtung der Probenkörper beim Probeneinbau und durch das Anlegen eines konstanten Aufgabedruckes zur Probendurchströmung vom Säulenversuch wesentlich unterscheidet.

Für den sandigen Boden 4.2 sowie die schluffigen Böden 6.1 und 6.2 mit hohem mobilisierbaren Schadstoffanteil ist der zeitliche Verlauf der PAK-Eluatgehalte in Abb. 12.2 vergleichend für die Säulenelution nach DIN und NVN dargestellt. Abb. 12.3 zeigt die entsprechende Darstellung für das Anschüttungsmaterial 1.1 und den sandigen Boden 4.1 mit geringer PAK-Mobilität. Bei der Säulenelution nach DIN V 19736 wurde wiederum die Versuchsvariante 3 (Säulenlänge 16 cm, Flussrate 0,19 ml/min, 12 Stunden Kontaktzeit) zur Auswertung herangezogen, da auch für die hier relevanten 5 Böden die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen nachzuweisen war bzw. wahrscheinlich erscheint (Kap. 8.5). Die Kontaktzeit bei der Säulenelution nach NVN schwanken für die drei Böden zwischen 18 und 21 Stunden (Tab. 9.1).

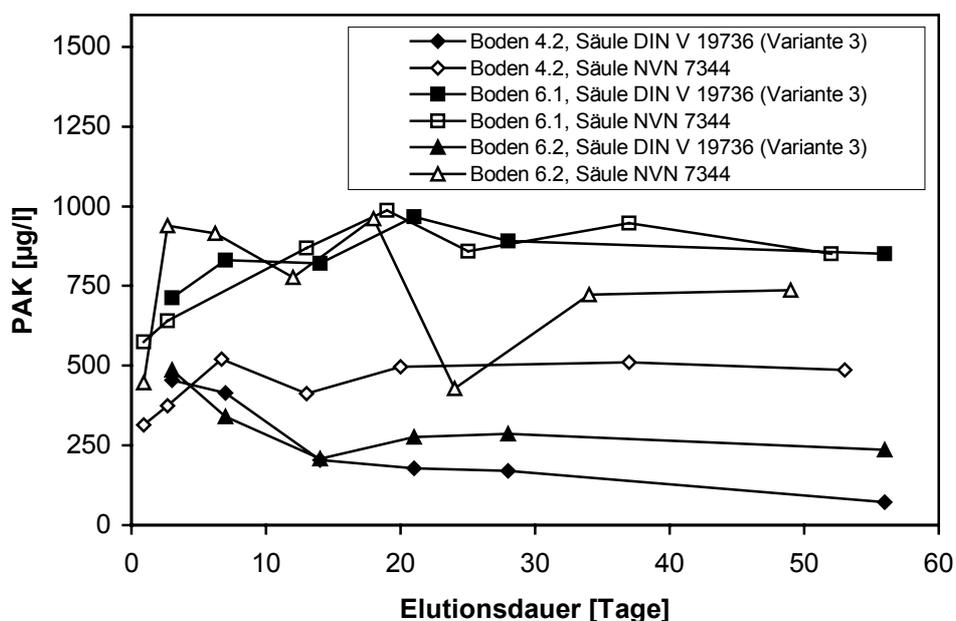


Abb. 12.2: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Eluaten aus den Säulenversuchen nach DIN V 19736 und NVN 7344 für die Böden 4.2, 6.1 und 6.2

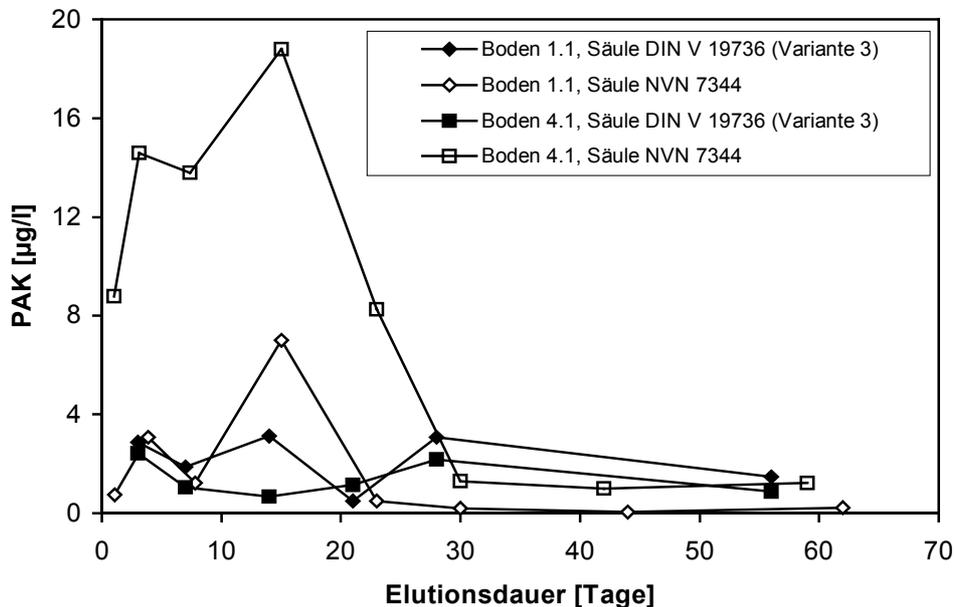


Abb. 12.3: Zeitlicher Verlauf der PAK_{EPA}-Gehalte (o. Naphthalin) in den Eluaten aus den Säulenversuchen nach DIN V 19736 und NVN 7344 für die Böden 1.1 und 4.1

Für Boden 4.2 wurden analog zu Boden 3.2 nach anfänglich (bis Versuchstag 10) im gleichen Bereich liegenden PAK-Gehalten im Eluat im weiteren zeitlichen Verlauf bei der Säulenelution nach NVN deutlich höhere Eluatgehalte ermittelt. Im Gegensatz dazu zeigt Boden 6.1 über die gesamte Versuchszeit in beiden Säulenvarianten eine nahezu identische PAK-Mobilität, während für die Böden 6.2 und 4.1 bei der Säulenelution nach DIN auch zu Versuchsbeginn deutlich geringere PAK-Eluatgehalte zu verzeichnen waren. Für das Anschüttungsmaterial 1.1 wurden hingegen besonders gegen Versuchsende bei der Elution nach DIN höhere PAK-Eluatgehalte bestimmt.

Zusammenfassend belegen die Ergebnisse, dass die Säulenelutionen nach DIN V 19736 und NVN 7344 bei einer im gleichen Bereich liegenden spezifischen Flussrate von ca. 0,01 ml/min x cm² über die gesamte Betriebszeit (Boden 6.1) oder zumindest in der für eine Auswertung von Säulenversuchen besonders relevanten ersten Betriebswoche (Boden 3.2, 4.2, 1.1) vergleichbare Ergebnisse liefern können. Die besonders bei den Böden 6.2 und 4.1 aufgezeigten Differenzen im Detail könnten auf folgende Unterschiede bei den Versuchsvorschriften zurückzuführen sein:

- längere Sickerstrecke bei der Säulenelution nach NVN (31 cm gegenüber 16 cm in den Versuchen nach DIN), wodurch auch im Fall von Gleichgewichtsbedingungen bei rascher Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils im zeitlichen Versuchsverlauf höhere PAK-Gehalte zu erwarten sind (z.B. Boden 4.2),
- Unterschiede beim Einbau des Bodenmaterials in die Säulen (Wassersättigung nach DIN, erdfeuchter Einbau und Verdichtung nach NVN) mit Einfluss auf den verfügbaren Schadstoffanteil und

- methodenbedingte Unterschiede bei den in Deutschland und den Niederlanden eingesetzten Analyseverfahren zur PAK-Bestimmung.

Welchen Einfluss diese versuchsbedingten Unterschiede bei den einzelnen Bodenproben ausüben, konnte im Rahmen des Projektes nicht eingehend untersucht werden. Hier müssen weitere Untersuchungen zur Klärung beitragen.

Zum weitergehenden Vergleich sind in Tab. 12.1 die Ergebnisse der PAK-Bestimmungen der Säulenueluate nach DIN und NVN, der Triaxialzellenversuche sowie der Schüttelversuche nach DIN 38414-4 für die untersuchten Böden zusammengefasst. Um einen zulässigen Vergleich der mit den unterschiedlichen Elutionsmethoden erzielten Ergebnisse zum PAK-Eluatgehalt zu ermöglichen, wurden bei den Durchströmungsversuchen neben den Werten bei einem W/F-Verhältnis von ca. 1,4 bis 2,0 als Bezugspunkt für den S4-Schütteltest die PAK-Eluatgehalte bei einem W/F-Verhältnis von ca. 10 (ca. 4,3 beim Triaxialzellenversuch) angeführt. Weiterhin sind in Tab. 12.1 die Ergebnisse der Transportberechnungen nach dem ECORISK-Verfahren aufgeführt, welche auf den experimentell nach OECD G106 ermittelten K_F -Werten basieren.

Tab. 12.1: Vergleich der Ergebnisse der Elutionsversuche und der Transportberechnungen für die untersuchten Böden (PAK_{EPA}-Gehalte ohne Naphthalin in µg/l)

Methode	Durchströmungsversuche						Schüttelversuche	
	Säule DIN V 19736	Säule (1) DIN V 19736	Säule NVN 7344	Säule (1) NVN 7344	Triaxial- zelle	Triaxial- zelle (1)	DIN 38414-4	ECORISK OECD G106
W / F	ca. 1,5-2,0	ca. 8-12	1,4-1,9	10-12	1,5	4,3	10	5 (2)
Kontaktzeit [h]	ca. 12-15	ca. 12-15	ca. 18-33	ca. 18-33	ca 72-168	ca. 72-168	24	96 (2)
Boden 1.1 [468 mg PAK/kg]	2,88	2,72	3,08	2,95	n.b.	n.b.	12,1	n.b.
Boden 1.2 [806 mg PAK/kg]	980	972	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	678	n.b.
Boden 2.1 [3.000 mg PAK/kg]	6,80	3,23	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	211	n.b.
Boden 2.2 [1.452 mg PAK/kg]	0,55	0,42	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	285	n.b.
Boden 13a [276 mg PAK/kg]	0,38	0,81	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	0,20	19,1
Boden 3.1 [139 mg PAK/kg]	566	613	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	584	n.b.
Boden 3.2 [426 mg PAK/kg]	721	821	1.079	1.192	316	325	1.018	873
Boden 4.1 [141 mg PAK/kg]	2,42	1,16	14,6	13,3	n.b.	n.b.	15,7	n.b.
Boden 4.2 [302 mg PAK/kg]	454	318	374	455	n.b.	n.b.	335	n.b.
Boden 5.1 [261 mg PAK/kg]	853	680	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	759	n.b.
Boden 5.2 [375 mg PAK/kg]	574	688	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2.504	n.b.
Boden 6.1 [259 mg PAK/kg]	712	801	640	866	n.b.	n.b.	664	295
Boden 6.2 [760 mg PAK/kg]	487	306	940	861	n.b.	n.b.	720	n.b.
Boden 13s [320 mg PAK/kg]	510	550	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	513	n.b.

- (1) PAK-Gehalte als Durchschnittswerte bis zu den angegebenen Wasser-/Feststoffverhältnissen
- (2) Bezogen auf die Schüttelversuche nach OECD G106 zur Bestimmung der K_F -Werte als Eingangsgrößen für die Transportberechnungen

Ein Vergleich der Ergebnisse der Säulenversuche bestätigt die obigen Beobachtungen, in dem bei dem Boden 4.1 bei geringem und bei erhöhtem W/F-Verhältnis und bei Boden 6.2 bei erhöhtem W/F-Verhältnis bei der Säulenelution nach NVN 7344 um einen Faktor von > 2 höhere PAK-Eluatgehalte bestimmt wurden. Bei den übrigen mit beiden Methoden untersuchten Böden wurden im gleichen Bereich liegende PAK-Gehalte (Unterschied $<$ Faktor 2) bestimmt.

Die S4-Elution und der Säulenversuch nach DIN V 19736 zeigen bei einem W/F-Verhältnis von ca. 10 bezüglich der PAK-Mobilität für die untersuchten Böden kein einheitliches Bild. Während für die Böden 1.2, 3.1, 3.2, 4.2, 5.1, 6.1, 13a und 13s bei einem Unterschied von $<$ Faktor 2 im gleichen Bereich liegende PAK_{EPA}-Konzentrationen ermittelt wurden, zeigen die Böden 1.1, 4.1 und 5.2 im S4-Eluat hingegen deutlich höhere Gehalte (Faktoren von ca. 4,5; 13,5 bzw. 3,5). Drastisch höhere PAK-Konzentrationen im S4-Eluat wurden für die Anschüttungsmaterialien 2.1 und 2.2 bestimmt (Faktoren von ca. 65 bzw. 680), was je nach eingesetzter Elutionsmethode in der Praxis zu gänzlich unterschiedlichen Einschätzungen bezüglich eines möglichen Schadstoffaustrages über den Wasserpfad geführt hätte. Über die Ursache für diese drastisch unterschiedliche PAK-Mobilisierbarkeit für die Anschüttungsmaterialien 2.1 und 2.2 beim Säulen- und Schüttelversuch kann nur spekuliert werden (z.B. Bildung von Öl-Mikroemulsionen im Zuge der drastischen Durchmischung beim Schüttelversuch). Zusammenfassend ist aufgrund der hier dargestellten Ergebnisse keine für alle untersuchten Böden geltende Korrelation zwischen den PAK-Konzentrationen im S4-Eluat und im Säuleneluat erkennbar, so dass keine allgemeingültigen Prinzipien abzuleiten sind. Andererseits sind jedoch insbesondere bei Bodenproben von einem Standort Korrelationen nicht auszuschließen, so dass hier mit dem S4-Test ein relativer Vergleich der Mobilität der Schadstoffe möglich sein kann.

Die Transportberechnungen mit dem ECORISK-Verfahren (VLEACH-Modell) verwenden als wesentliche Eingangsparameter die Verteilungskoeffizienten K_F bzw. K_{OC} für die jeweiligen Schadstoffe zwischen Boden und Wasser, welche mittels Schüttelversuch nach OECD G 106 bestimmt wurden. Da bei den für die Berechnung vorgegebenen Rahmenbedingungen (insbesondere Durchsickerung einer 1 m mächtigen Schicht an kontaminiertem Boden) die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen anzunehmen ist, erscheint ein Ergebnisvergleich mit dem Säulenversuch nach DIN 19736 (Gleichgewichtsbedingungen bei W/F = 1,5-2,0) bzw. dem S4-Test legitim. Dabei wurden für den sandigen Boden 3.2 mit 721 $\mu\text{g/l}$ (Säule) und 873 $\mu\text{g/l}$ (VLEACH) im gleichen Bereich liegende PAK-Eluat- bzw. Sickerwasserkonzentrationen ermittelt. Die Transportberechnung für den schluffigen Boden 6.1 liefert hingegen um den Faktor 2,4 niedrigere Werte (295 $\mu\text{g/l}$ gegenüber 712 $\mu\text{g/l}$ im Säulenversuch) und für das Anschüttungsmaterial 13a deutlich höhere Werte (Faktor 50, 19,1 $\mu\text{g/l}$ gegenüber 0,38 $\mu\text{g/l}$ im Säulenversuch). Somit zeigen die untersuchten Böden bei der Transportberechnung und dem Säulenversuch bezüglich der PAK-Mobilität übereinstimmend die Abstufung Boden 3.2 $>$ Boden 6.1 $>$ Boden 13a. Obwohl die geringe Versuchsanzahl ($n = 3$) keine abschließende Aussage zulässt, waren hingegen bei Betrachtung der PAK-Konzentrationen im Eluat/Sickerwasser teils erhebliche Abweichungen (Boden 13a) festzustellen. Eine unter Einbeziehung aller untersuchter Böden entsprechende Aussage liefert der Ergebnisvergleich zwischen S4-Test und Transportberechnung.

Bei Betrachtung der Ergebnisse der Säulenversuche nach DIN V 19736 für alle im Rahmen des Vorhabens untersuchten Böden wird offensichtlich, dass alle Anschüttungsmaterialien mit Ausnahme von Boden 1.2 ein starkes Rückhaltevermögen für PAK besitzen, welches in geringen bis sehr geringen Schadstoffgehalten im Eluat resultiert. Als Ursache für diese stark eingeschränkte Verfügbarkeit der PAK für den Wasserpfad erscheint deren sorptive Festlegung an den Boden-TOC wahrscheinlich, welcher in allen Anschüttungsmaterialien auf Werte von zum Teil deutlich über 10 % bestimmt wurde (Tab. 4.2). Der TOC-Gehalt von Anschüttungsmaterial 1.2 mit hoher PAK-Mobilität liegt hingegen mit 3,7 % deutlich niedriger. Alle weiteren im Rahmen des Projektes eingesetzten Untersuchungsmethoden liefern für die Anschüttungsmaterialien tendenziell vergleichbare Ergebnisse. Als Ausnahme sind hier lediglich die bereits oben diskutierten Ergebnisse von Boden 2.1 und 2.2 im S4-Eluat anzuführen. Eine drastisch höhere Verfügbarkeit der PAK wurde für alle sandigen und schluffigen gewachsenen Böden aufgezeigt (Ausnahme Boden 4.1), wobei kein Unterschied beim Schadstoffrückhaltevermögen zwischen sandigen Böden und Böden mit hohem Feinkornanteil (etwa aufgrund höherer für eine Sorption zur Verfügung stehender spezifischer Oberflächen) erkennbar ist. Beim Boden 4.1 mit einer sehr geringen PAK-Mobilität ist mit 3,3 % ein leicht erhöhter TOC-Gehalt festzustellen, welcher für eine sorptive Festlegung/Einbindung der PAK in die Bodenmatrix in Betracht kommt. Allerdings ist der TOC-Gehalt von Boden 4.1 im Vergleich zu den zuvor beschriebenen Anschüttungsmaterialien mit ähnlichem Elutionsverhalten als eher gering einzustufen, so dass hier weitergehende Untersuchungen zur eingehenden Charakterisierung notwendig sind.

12.2 Reproduzierbarkeit und Praktikabilität

Für die Praxisanwendung sind Untersuchungen zur Reproduzierbarkeit der verschiedenen Elutionsmethoden mit Bezug auf Unsicherheiten bei der Interpretation der Ergebnisse von entscheidender Bedeutung. Daher wurden mit den im Rahmen des Vorhabens relevanten Elutionsmethoden für den Boden 4.1 und/oder den Boden 3.2 jeweils 7-8 Parallelversuche bei identischem Versuchsaufbau durchgeführt. Die Analytik der Eluate erfolgte jeweils zeitgleich in einem Batch durch ein akkreditiertes Labor, so dass unterschiedliche Ergebnisse im Wesentlichen auf die eingesetzte Elutionsmethode zurückzuführen sein sollten. Zum Vergleich der Reproduzierbarkeit sind die Ergebnisse der PAK-Bestimmungen in den Eluaten mit den statistischen Daten für die Parallelversuche für ausgewählte Versuchspunkte in Tab. 12.2 zusammengefasst. Bezüglich einer detaillierten Darstellung der Einzelergebnisse wird auf die Kap. 9.3, 8.4 und 6 verwiesen.

Die 8 Parallelbestimmungen zur Säulenelution nach DIN 19736 und NVN 7344 zeigen mit Bezug auf die statistischen Daten (Mittelwerte, Standardabweichungen) und den vergleichsweise komplexen Versuchsaufbau eine durchaus befriedigende Reproduzierbarkeit. Die relative Standardabweichung als Maß für die Streuung der Einzelwerte um den Mittelwert wurde für die Σ PAK_{EPA} auf 24,4 % und 27,7 % (DIN) bzw. 15,1 % (NVN) bestimmt. Die relative Standardabweichung für die S4-Elution betrug 14,9 % (Boden 3.2) bzw. 11,6 % (Boden 4.1) und ist im Vergleich zum Säulenversuch (DIN) aufgrund des weniger komplexen Versuchsaufbaus erwartungsgemäß noch etwas geringer. Die mit Abstand höchste Wertestreuung (rel. Standardabw. = 59,3 %) wurde für die Triaxialzellenelution bestimmt, was auf starke Schwankungen in der Durchflussrate und damit in der Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenkörper zurückzuführen sein kann (Kap. 10).

Tab. 12.2: Ergebnisse der statistischen Auswertung von Parallelversuchen (n = 8, n = 7 bei Triaxialzellenelution) verschiedener Elutionsmethoden für die Böden 3.2 und 4.1

Methode	Bodenprobe	Mittelwert	Standardabw. relativ
		[$\mu\text{g PAK}_{\text{EPA}}/\text{l}$]	[%]
Elution nach DIN 38414-4	Boden 3.2	1.018	14,9
	Boden 4.1	15,7	11,6
Säulenelution nach DIN V 19736	(2) Boden 3.2	833	24,4
	(1) Boden 4.1	2,42	27,7
Säulenelution nach NVN 7344	(1) Boden 3.2	1.079	16,0
Triaxialzellenelution	(3) Boden 3.2	316	59,3

(1) Bezugspunkt Säulenversuch: Flussrate 0,01 ml/min x cm² bei W/F von ca. 1,4 – 2,0

(2) Bezugspunkt Säulenversuch: Flussrate 0,04 ml/min x cm² bei W/F von ca. 10

(3) Bezugspunkt Triaxialzelle: W/F = 1,5

Die Ergebnisse belegen zusammenfassend, dass die Triaxialzellenelution im Vergleich zu Säulen- und Schüttelversuchen bei der Reproduzierbarkeit deutlich schlechtere Ergebnisse liefert. Zusätzlich war eine erhöhte Störanfälligkeit während der Versuchsdurchführung (Rissbildung im Bodenkörper, Undichtigkeiten) und ein bezüglich der Bodenart sehr beschränktes Einsatzspektrum zu beobachten (Kap. 10). Somit erscheint ein Durchströmungstest unter den Versuchsbedingungen der Triaxialzelle (insbesondere konstanter Vordruck) für eine routinemäßige Beurteilung des Gefährdungspfad „Boden → Grundwasser“ nicht geeignet.

Unter Berücksichtigung der komplexen Untersuchungsmatrix können hingegen Säulenversuche und der Schütteltest nach DIN 38414-4 bei ausreichender experimenteller Erfahrung reproduzierbare Ergebnisse liefern. Aufgrund des Versuchsaufbaus (dynamischer Durchströmungstest) ist der Säulenversuch im Vergleich zu Stand- und Schüttelversuchen (z.B. S4-Elution) prinzipiell besser geeignet, die realen Verhältnisse der ungesättigten Bodenzone abzubilden. Jedoch sind die in der DIN V 19736 formulierten Versuchs- und Auswertevorschriften in der vorliegenden Form u. a. aufgrund der nur mit erheblichem Zusatzaufwand zu treffenden Fallunterscheidung „Gleichgewicht – Nicht-Gleichgewicht“ und der ausschließlichen Anwendbarkeit auf sandige Böden für einen Praxiseinsatz weniger geeignet.

Anhand der in diesem Untersuchungsvorhaben erzielten Ergebnisse und Erfahrungen konnten auf Grundlage der DIN V 19736 Empfehlungen für eine modifizierte Vorschrift zur Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen abgeleitet werden, welche den Erfordernissen der Untersuchungspraxis wesentlich besser entspricht. Diese Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV sind vom LUA NRW als Merkblatt Nr. 20 herausgegeben worden und diesem Bericht als Anlage 2 beigelegt. Bezüglich der Versuchsdurchführung ist anzumerken, dass hier die niederländische Vorschrift gemäß NVN 7344, welche sich im Wesentlichen durch den Einbau des Bodenmaterials in die Säule von der DIN-Vorschrift unterscheidet, ebenso geeignet erscheint.

Abschließend stellt sich jedoch bezüglich der Auswertung der Säulenversuche die entscheidende Frage, ob die im Säulenversuch ermittelten (Gleichgewichts-)Konzentrationen den Feldbedingungen (reale Sickerwasserkonzentrationen) 1 : 1 entsprechen. Dies kann anhand der erzielten Ergebnisse nicht abgeleitet werden. Es ist anzunehmen, dass die im Säulenversuch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen den Stoffgehalten im Bodenwasser unter Feldbedingungen entsprechen, wenn sich auch im Feld ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und gebundenem bzw. in Phase vorliegendem Stoffanteil einstellt. Die Gleichgewichtseinstellung unter Feldbedingungen ist u. a. von den Fließvorgängen abhängig, die sich von den Randbedingungen eines Säulenversuchs deutlich unterscheiden können und vor allem durch die Lagerungsbedingungen (u. a. Makroporen, Lagerungsdichte), die unterschiedliche Intensität, Verteilung und Dauer der Niederschläge mit Einfluss auf die Flussrate und das Wasser-/Feststoffverhältnis über einen gegebenen Zeitraum beeinflusst werden. Darüber hinaus ist der Einfluss des mikrobiellen Abbaus bei Durchsickerung des kontaminierten Bereichs auf die Sickerwasserkonzentrationen zu beachten. Diese Einflussfaktoren sollten dazu führen, dass sich im Vergleich zum Säuleneluat im Sickerwasser (Feldbedingungen) in der Regel niedrigere Konzentrationen einstellen. Hierfür liegen erste Erkenntnisse aus abgeschlossenen und laufenden Lysimeteruntersuchungen vor (LUA-Schriftenreihe "Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz", Band 6, LUA NRW, 1998). Daraus wäre abzuleiten, dass die im Säuleneluat bestimmten Schadstoffkonzentrationen in Richtung worst-case zu beurteilen sind. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei Konzentrationen im Säuleneluat unterhalb der Prüfwerte nach BBodSchV keine Gefahren für das Grundwasser zu erwarten sind.

Zu dem Themenkomplex der Übertragbarkeit der Konzentrationen aus Säuleneluat auf reale Sickerwässer besteht aus Sicht der Untersuchungspraxis noch erheblicher Forschungsbedarf.

13 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zusammenfassung der Ausgangssituation und Zielsetzung

Ziel dieses Untersuchungsvorhabens war es, verschiedene existierende Methoden zur Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades „Boden → Grundwasser“ miteinander zu vergleichen, auf ihre Aussagekraft und Reproduzierbarkeit hin zu überprüfen, ggf. der Aufgabenstellung entsprechend zu modifizieren und abschließend Empfehlungen für Verfahrens- und Auswertevorschriften abzuleiten. Folgende Methoden kamen zum Einsatz:

- Schüttelversuch nach DIN 38414-S4
- Schüttelversuch nach SDS-Verfahren
- Säulenversuche analog Vorschrift DIN V 19736
- Säulenversuche nach der niederländischen Vornorm NVN 7344
- Elutionsversuche mit der Triaxialzelle
- Batchversuche gemäß OECD G106 zur Ableitung von Sorptionsisothermen mit anschließender Transportberechnung nach dem ECORISK-Verfahren (VLEACH-Modell)

Da Säulenversuchen aufgrund der am 17.07.1999 in Kraft getretenen BBodSchV zukünftig bei organischen Schadstoffen besondere Bedeutung zukommen wird, wurde diese Methode im Rahmen des Untersuchungsvorhabens schwerpunktmäßig behandelt. Als Grundlage diente zunächst die seit Mitte 1998 existierende DIN Vornorm 19736, wobei sich schnell herausstellte, dass die dort formulierten Versuchs- und Auswertevorschriften für einen Routineeinsatz in der Untersuchungspraxis weniger geeignet erscheinen. Dies gilt insbesondere für die vorgesehene und in der Praxis nur mit erheblichem Aufwand zu unterscheidende Grenzfallbetrachtung „Schadstoffe als residuale Phase → Gleichgewichtsbedingungen“ oder „Schadstoffe sorbiert → Nicht-Gleichgewicht“. Hinzu kommt, dass die Vornorm nur eine Untersuchung sandiger Proben vorsieht. Daraus wurde im Rahmen des Untersuchungsvorhabens bezüglich der Säulenversuche folgender prioritärer Untersuchungsbedarf abgeleitet:

- Überprüfung der Möglichkeit, ob im Zuge einer Vereinheitlichung und Vereinfachung der Versuchsauswertung die Versuchsbedingungen so variiert werden können, dass auch bei Bodenproben mit überwiegend sorptiv gebundenen Schadstoffen annähernd Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden können und somit eine einheitliche Auswertung über die Schadstoffkonzentration möglich ist.
- Untersuchung, ob der Anwendungsbereich der Säulenversuche auf schluffige Böden und Anschüttungsmaterialien mit höherem Feinkornanteil ausgeweitet werden kann, was die realen Anforderungen / Vorgaben an Materialien von kontaminierten Standorten widerspiegelt.

Zur Unterscheidung der Fallgestaltungen „Gleichgewichtsbedingungen/Nicht-Gleichgewicht“ wurden Untersuchungen bei Variation der Kontaktzeiten zwischen Elutionsmittel und Feststoff durchgeführt. Die Kontaktzeit wurde dabei durch Veränderung der Flussrate und der Sickerstrecke (Säulenlänge) im Säulenversuch in einem Bereich zwischen 3 h (Empfehlungen DIN V 19736) und 48 h variiert.

Für die Untersuchungen wurden realkontaminierte Bodenproben der Bodenarten „Auffüllung“, „Sand“ und „Schluff“, welche mit der Schadstoffgruppe der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) als Hauptkontaminanten belastet waren, eingesetzt. Insgesamt wurden 17 PAK-belastete Böden aus realen Schadensfällen sowie 3 unbelastete Kontrollböden von PAK-Standorten in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Bei allen untersuchten kontaminierten Böden lagen die Schadstoffe gemäß makroskopischer und mikroskopischer Betrachtung sorbiert vor.

Zusammenfassung der Ergebnisse zur Säulenelution nach DIN V 19736

Aus den erzielten Ergebnissen zur Säulenelution in Anlehnung an DIN V 19736 (ca. 85 Versuche) lassen sich zusammenfassend die folgenden, für einen routinemäßigen Einsatz in der Untersuchungspraxis wichtige Schlussfolgerungen ziehen, welche natürlich nur für die untersuchten Bodentypen und die Schadstoffklasse der PAK Gültigkeit haben können:

- Die in der DIN V 19736 ausgeführte Vorschrift zur Befüllung (gestörter Probeneinbau) und zum Betrieb der Säulen erlaubte bei ausreichender experimenteller Erfahrung für alle im Rahmen des Projektes untersuchten Böden eine insgesamt sichere und reproduzierbare Versuchsdurchführung. Die relativen Standardabweichungen bei mit 2 Böden durchgeführten 8 Parallelversuchen wurden bezüglich der PAK-Gehalte im Eluat auf durchaus zufriedenstellende 24,4 % und 27,7 % für die Eluatproben Tag 1-3 bestimmt.
- Ein Vergleich der Elution von gestört in die Säule eingebauten und ungestört vom selben Standort entnommenen Bodenproben ergab in 2 von 3 durchgeführten Experimenten bezüglich der Konzentration und dem zeitlichen Verlauf der PAK-Gehalte im Eluat zumindest tendenziell vergleichbare Ergebnisse. Dabei wurden bei den gestört eingebauten Proben sowohl deutlich höhere als auch tendenziell niedrigere PAK-Gehalte in den Eluaten detektiert. Für eine abschließende Bewertung der Vergleichbarkeit bzw. Gleichwertigkeit von gestörten und ungestörten Bodenproben bei der Säulenelution ist die bislang untersuchte Probenanzahl jedoch noch deutlich zu gering.
- Der Anwendungsbereich wurde gegenüber der DIN V 19736 auf schluffige und lehmige Böden sowie Anschüttungsmaterialien mit teils hohem Feinstkornanteil ausgeweitet (maximaler Tonanteil ca. 20 % oder maximaler Schluffanteil ca. 75 %), was den realen Anforderungen der Untersuchungspraxis entgegenkommt. Insbesondere bei niedrigen Flussraten im Bereich 0,01-0,02 ml/min x cm² war ein problemloser und sicherer Betrieb der Säulen auch bei Materialien mit erhöhtem Feinkornanteil möglich.
- Es ist nicht generell davon auszugehen, dass sich entsprechend den Angaben in der DIN V 19736 nach dem Austausch von max. 15 Porenvolumina Trübungswerte im Säuleneluat von < 10 FNU einstellen. Dabei können tendenziell, jedoch mit Ausnahmen, bei niedrigeren Flussraten geringere Trübungswerte erzielt werden. Zusammenfassend bleibt jedoch festzuhalten, dass insbesondere bei Anschüttungsmaterialien und bei schluffigen Böden mit Trübungswerten im Säuleneluat zu rechnen ist, welche deutlich über den unter normalen Bedingungen im Sickerwasser / Grundwasser zu erwartenden Trübungen liegen können. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit einer Aufarbeitung

der Eluate für die analytischen Bestimmungen, wobei sich hier eine Zentrifugation (Edelstahlgefäße) und ggf. eine Filtration über Glasfasermikrofilter als praktikabel erwiesen haben.

- Die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen wurde trotz sorbiert vorliegender Schadstoffe bis zu einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 5-10 bei gegebenem Versuchsaufbau bei 8 von 14 diesbezüglich untersuchten Böden eindeutig und bei weiteren 5 Böden als wahrscheinlich aufgezeigt. Die dafür notwendige Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe liegt zwischen ca. 3 h bei der Mehrzahl der Proben und maximal 12-15 h. Nur bei einem Boden war bis zu einer Kontaktzeit von 12 h keine eindeutige Unterscheidung zwischen Gleichgewicht – Nicht-Gleichgewicht möglich.

Somit können die Versuchsbedingungen im Säulenversuch bei den hier untersuchten Böden durch Verlängerung der Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Bodenprobe so variiert werden, dass auch bei sorbiert vorliegenden Schadstoffen zumindest in den ersten Betriebstagen annähernd Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden und somit eine vereinfachte und einheitliche Auswertung der Säulenversuche anhand der Schadstoffkonzentration im Eluat möglich wird. In Analogie zu weiteren Norm- und Regelwerken (z. B. 24 h gemäß Schüttelversuch DIN 38414-S4 und DIN EN 12457, 24 h gemäß Bodensättigungsextrakt nach BBodSchV) wird somit vorgeschlagen, die theoretische Kontaktzeit im Säulenversuch auf einheitlich 24 h festzulegen.

- Bei einer Flussrate von $0,04 \text{ ml/min} \times \text{cm}^2$ und einer Säulenlänge von 16 cm (Empfehlung DIN V 19736) war in den meisten Fällen eine rasche Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils zu beobachten, welcher schon nach einer Betriebszeit der Säulen von 4-7 Tagen zu einer drastischen Verringerung der PAK-Eluatkonzentrationen führen kann. Bei niedrigeren Flussraten nimmt die Schadstoffkonzentration im Eluat im zeitlichen Verlauf erwartungsgemäß weniger schnell ab.

Aus den Ergebnissen ist abzuleiten, dass bezüglich des zeitlichen Fensters der Eluatprobennahme für die chemische Analytik bei gegebener Flussrate konkrete Vorgaben gemacht werden müssen. Dabei ist zu beachten, dass bei einigen Bodenproben zu unterscheiden ist zwischen nur kurzzeitiglich zu Elutionsbeginn auftretenden hohen maximalen Schadstoffgehalten und einem längerfristigen Emissionspotential.

Aus den hier zusammengefassten Ergebnissen wurden Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV abgeleitet, welche als Merkblatt Nr. 20 vom LUA-NRW herausgegeben und der Untersuchungspraxis als vorläufiger Leitfaden zur Verfügung gestellt werden (als Anhang 2 diesem Bericht beigelegt). Dabei wurde die DIN V 19736 so modifiziert, dass den Erfordernissen der Untersuchungspraxis weitgehend entsprochen wird. Die wichtigsten Modifikationen und Ergänzungen betreffen:

- Verringerung der Flussrate von ca. $0,04 \text{ ml/min} \times \text{cm}^2$ auf $0,01 \text{ ml/min} \times \text{cm}^2$ und Verlängerung der Säulenlänge von 16 cm auf 32 cm, dadurch Verlängerung der theoretischen Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Feststoff von ca. 3 h auf ca. 24 h (Porosität der Bodenproben von 45 % angenommen).

- Probennahme des Eluates für die chemische Analytik nach dem Austausch von ca. 2-3 Porenvolumina (DIN 5-15 Porenvolumina), was bei der vorgeschlagenen Flussrate und Säulenlänge ca. 2-3 Tage in Anspruch nimmt. Für die Sammlung von 1 l Eluat (Standardprobenvolumen für die PAK-Analytik) ist bei einem Säulendurchmesser von 5 cm ein Zeitraum von ca. 4 Tagen erforderlich. Die Probennahme ist somit nach einer Säulenlaufzeit von 6-7 Tagen abgeschlossen.
- Bei Trübungswerten in der Eluatprobe von > 10 FNU Zentrifugation (Edelstahlgefäße) und ggf. Filtration über $0,45 \mu\text{m}$ Glasfasermikrofilter zur Abtrennung von Feinstpartikeln im Eluat.
- Vereinfachte und einheitliche Auswertung der Ergebnisse über die Schadstoffkonzentration, da aufgrund der deutlich verlängerten Kontaktzeit (24 h) mit der Einstellung von annähernd Gleichgewichtsbedingungen zu rechnen ist ($c_{\text{Eluat}} = c_{\text{Sickerwasser}}$).

Somit erübrigt sich die in der DIN V 19736 vorgesehene Fallunterscheidung „Schadstoffe als residuale Phase \rightarrow Gleichgewichtsbedingungen“ oder „Schadstoffe sorbiert \rightarrow Nicht-Gleichgewicht“.

Zusammenfassung der Ergebnisse zum Methodenvergleich

Ein Vergleich der Ergebnisse der verschiedenen im Rahmen des Projektes durchgeführten Elutionsmethoden lässt zusammenfassend folgende Rückschlüsse zu:

- Die Säulenelutionen nach der modifizierten DIN V 19736 und nach der niederländischen Vornorm NVN 7344 können bei ähnlichen Flussraten über die gesamte Betriebszeit oder zumindest in der für eine Auswertung von Säulenversuchen besonders relevanten ersten Betriebswoche vergleichbare Ergebnisse liefern. Die aufgezeigten Differenzen im Detail könnten auf Unterschiede bei den Versuchsvorschriften zurückzuführen sein (insbesondere 32 cm Sickerstrecke nach NVN und 16 cm Sickerstrecke nach DIN und Einbau des Bodenmaterials in die Säule unter Wassersättigung bei DIN, erdfechter Einbau und Verdichtung auf Rütteltisch nach NVN). Beide Versuchsvorschriften sind bis zum Vorliegen weiterer Vergleichsdaten als gleichwertig einzustufen.
- Die Triaxialzellenelution liefert im Vergleich zu Säulen- und Schüttelversuchen bei der Reproduzierbarkeit deutlich schlechtere Ergebnisse (relative Standardabweichung bei PAK_{EPA} -Gehalten im Eluat bis 97,1 %). Zusätzlich war eine erhöhte Störanfälligkeit während der Versuchsdurchführung (Rissbildung im Bodenkörper, Undichtigkeiten) und ein bezüglich der Bodenart sehr beschränktes Einsatzspektrum zu beobachten. Somit erscheint ein Durchströmungstest unter den Versuchsbedingungen der Triaxialzelle (insbesondere konstanter Vordruck) für eine routinemäßige Beurteilung des Gefährdungspfades „Boden \rightarrow Grundwasser“ nicht geeignet.
- Ein Vergleich der Ergebnisse des Schütteltests nach DIN 38414-4 mit jenen des Säulenversuchs nach DIN V 19736 liefert für 8 der 14 diesbezüglich untersuchten Böden bei einem Unterschied von $< \text{Faktor } 2$ im gleichen Bereich liegende PAK_{EPA} -Konzentrationen. Bei 3 Böden wurden im S4-Eluat hingegen deutlich höhere Gehalte (Faktoren von 4 bis 15), bei 2 Anschüttungsmaterialien sogar drastisch höhere Gehalte bestimmt (Faktoren von 65 bzw. 680). Zusammenfassend ist keine für alle untersuchten Böden geltende Korrelation zwischen den PAK-Konzentrationen im S4-Eluat und im Säuleneluat erkennbar, so dass keine allgemeingültigen Prinzipien abzuleiten sind.

Andererseits sind jedoch insbesondere bei Bodenproben von einem Standort Korrelationen nicht auszuschließen, so dass hier mit dem S4-Test ein relativer Vergleich der Mobilität der Schadstoffe möglich sein kann..

- Die Transportberechnungen mit dem ECORISK-Verfahren (VLEACH-Modell) verwenden als wesentliche Eingangsparameter die Verteilungskoeffizienten K_F bzw. K_{OC} für die jeweiligen Schadstoffe zwischen Boden und Wasser, welche mittels Schüttelversuch nach OECD G 106 bestimmt wurden. Als Rahmenbedingung für die Transportberechnung wurde die Durchsickerung einer 1 m mächtigen Schicht an kontaminiertem Boden vorgegeben. Obwohl die geringe Versuchszahl ($n = 3$) keine abschließende Aussage zulässt, waren bei Betrachtung der PAK-Konzentrationen im Eluat/Sickerwasser teils erhebliche Abweichungen zwischen Transportberechnung und Säulenversuch (Transportberechnung bis Faktor 50 höhere Werte) festzustellen. Lediglich bezüglich der relativen PAK-Mobilität zeigen die 3 mittels Transportberechnung bewerteten Böden die gleiche Abstufung wie beim Säulenversuch.
- Die Ergebnisse der Säulenversuche nach DIN V 19736 zeigen, dass mit einer Ausnahme alle im Rahmen des Projektes untersuchten Anschüttungsmaterialien ein starkes Rückhaltevermögen für PAK und somit geringe bis sehr geringe Schadstoffgehalte im Eluat besitzen. Diese stark eingeschränkte Verfügbarkeit der PAK für den Wasserpfad korreliert mit erhöhten Boden-TOC-Gehalten von zum Teil deutlich über 10 % (sorptive Festlegung der PAK). Der TOC-Gehalt des Anschüttungsmaterials mit hoher PAK-Mobilität liegt hingegen mit 3,7 % wesentlich niedriger.

Eine drastisch höhere Verfügbarkeit der PAK wurde, wiederum mit einer Ausnahme, für alle sandigen und schluffigen Böden aufgezeigt, wobei kein Unterschied beim Schadstoffrückhaltevermögen zwischen sandigen Böden und Böden mit hohem Feinkornanteil (etwa aufgrund größerer für eine Sorption zur Verfügung stehender spezifischer Oberflächen) erkennbar war. Lediglich bei dem sandigen Boden 4.1 wurde eine sehr geringen PAK-Mobilität festgestellt, welche mit einem leicht erhöhter TOC-Gehalt (3,3 %) korreliert. Aus in anderem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen ist bekannt, dass der TOC hier wesentlich aus feinverteilten Materialien pflanzlichen Ursprungs (Fasern, Torf) besteht, welche für eine sorptive Festlegung/Einbindung der PAK in die Bodenmatrix in Betracht kommen.

Schlussfolgerungen

Anhand der in diesem Untersuchungsvorhaben erzielten Ergebnisse und Erfahrungen konnten auf Grundlage der DIN V 19736 Empfehlungen für eine modifizierte Vorschrift zur Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen abgeleitet werden, welche den Erfordernissen der Untersuchungspraxis bezüglich einer einheitlichen und nachvollziehbaren Versuchsauswertung und dem Spektrum an einsetzbaren Bodenmaterialien wesentlich besser entspricht. Diese Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV wurden vom LUA NRW als Merkblatt Nr. 20 herausgegeben und sind diesem Bericht als Anlage 2 beigelegt.

Insgesamt ist festzuhalten, dass Säulenversuche bei ausreichender experimenteller Erfahrung standardisiert und reproduzierbar durchzuführen sind, womit wesentliche Kriterien für einen Routineeinsatz

zur Beurteilung des Gefährdungspfades „Boden → Grundwasser“ erfüllt sind. Aus den im Rahmen dieses Vorhabens und des Vorhabens „Versuche mit PAK-belasteten Böden in 4 Großlysimetern zur Beurteilung der Grundwassergefährdung sowie Vergleich mit Elutionsmethoden“ (Band 6 in der LUA-Schriftenreihe "Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz", LUA NRW, 1998) erzielten Ergebnissen sowie aufgrund grundlegender theoretischer Überlegungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bzgl. der realen Sickerwasserkonzentration die Ergebnisse von Säulenversuchen gegenüber der DIN 38414-S4-Elution realitätsnähere Ergebnisse liefern.

Die vorliegenden Erfahrungen basieren auf Versuchen mit PAK-belasteten Böden. Ob eine Übertragung der Empfehlungen auf andere Stoffgruppen zulässig ist, wurde bislang experimentell nicht abgesichert. Es ist jedoch wahrscheinlich, dass die Aussagen auf Stoffe mit ähnlichem chemisch/physikalischem Stoffverhalten übertragbar sind.

Abschließend stellt sich jedoch bezüglich der Auswertung der Säulenversuche die wesentliche Frage, ob die im Säulenversuch ermittelten (Gleichgewichts-)Konzentrationen den Feldbedingungen (reale Sickerwasserkonzentrationen) 1 : 1 entsprechen. Dies kann anhand der hier erzielten Ergebnisse nicht abgeleitet werden. Es ist anzunehmen, dass die im Säulenversuch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen den Stoffgehalten im Bodenwasser unter Feldbedingungen entsprechen, wenn sich auch im Feld ein Gleichgewicht zwischen gelöstem und gebundenem bzw. in Phase vorliegendem Stoffanteil einstellt. Die Gleichgewichtseinstellung unter Feldbedingungen ist u. a. von den Fließvorgängen abhängig, die sich von den Randbedingungen eines Säulenversuchs deutlich unterscheiden können und vor allem durch die Lagerungsbedingungen (u. a. Makroporen, Lagerungsdichte), die unterschiedliche Intensität, Verteilung und Dauer der Niederschläge mit Einfluss auf die Flussrate und das Wasser-/Feststoffverhältnis über einen gegebenen Zeitraum, beeinflusst werden. Darüber hinaus ist der Einfluss des mikrobiellen Abbaus bei Durchsickerung des kontaminierten Bereichs auf die Sickerwasserkonzentrationen zu beachten. Diese Einflussfaktoren sollten insgesamt dazu führen, dass sich im Vergleich zum Säuleneluat im Sickerwasser unter Feldbedingungen in der Regel niedrigere Konzentrationen einstellen. Hierfür liegen erste Erkenntnisse aus abgeschlossenen und laufenden Lysimeteruntersuchungen vor (LUA NRW, 1998). Daraus wäre abzuleiten, dass die im Säuleneluat bestimmten Schadstoffkonzentrationen in Richtung worst-case zu beurteilen sind.

Der Themenkomplex der Übertragbarkeit der Konzentrationen aus Säuleneluat auf reale Sickerwasser war nicht Gegenstand dieses Untersuchungsvorhabens. Hier besteht aus Sicht der Untersuchungspraxis noch erheblicher Forschungsbedarf.

Anlage 1

Grafische Auswertung zur Unterscheidung zwischen Gleichgewichtsbedingungen und Nicht-Gleichgewichtsbedingungen im Säulenversuch nach DIN V 19736

Grafische Auswertung zur Unterscheidung zwischen Gleichgewichtsbedingungen und Nicht-Gleichgewichtsbedingungen im Säulenversuch nach DIN V 19736

Im vorliegenden Untersuchungsvorhaben wurden zur Unterscheidung von Gleichgewichtsbedingungen/Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bezüglich der PAK-Verteilung zwischen Feststoff und Flüssigphase im Säulenversuch Untersuchungen von Bodenproben bei variierenden Kontaktzeiten (Elutionsmittel-Feststoff) durchgeführt. Dabei wurde sowohl die Flussrate bei gegebenem Versuchsaufbau als auch die Sickerstrecke (Säulenlänge) verändert.

Zur vergleichenden Bewertung wurden die Schadstoffgehalte im Eluat generell zunächst als Funktion der Elutionsdauer graphisch aufgetragen. Da bei dieser Auftragsweise die in Abhängigkeit von der Flussrate unterschiedlichen Wasser-/Feststoffverhältnisse bei gegebener Elutionsdauer nicht berücksichtigt werden, ist so nur in bestimmten Grenzfällen eine eindeutige Unterscheidung zwischen Gleichgewicht/Nicht-Gleichgewicht möglich. Daher wurde im Rahmen des Vorhabens zusätzlich eine grafische Auswertung durch Auftragung des kumulativ mobilisierten, spezifischen PAK-Gesamtaustrages als Funktion des Wasser-/Feststoffverhältnisses durchgeführt. In Fällen, wo durch variierende Säulenlängen unterschiedliche Bodeneinwaagen im Säulenversuch vergleichend zu bewerten waren, wurden alternativ der PAK-Gesamtaustrag als Funktion des Elutionsvolumens ausgewertet.

Im Folgenden sind die Kurvenverläufe von 3 theoretischen Fallgestaltungen mit Gleichgewichtsbedingungen und 2 theoretischen Fallgestaltungen mit Nicht-Gleichgewichtsbedingungen dargestellt.

Abbildungen A1.1 und A1.2:

Gleichgewichtsbedingungen bei über die gesamte Versuchszeit konstanten (nicht erschöpften), mobilisierbaren Schadstoffanteilen.

Abbildungen A1.3 und A1.4:

Gleichgewichtsbedingungen bei mit zunehmender Versuchszeit sich langsam erschöpfenden mobilisierbaren Schadstoffanteilen.

Abbildungen A1.5 und A1.6:

Gleichgewichtsbedingungen bei mit zunehmender Versuchszeit vollständiger Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils.

Abbildungen A1.7 und A1.8:

Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bei über die gesamte Versuchszeit nicht erschöpftem, konstantem mobilisierbaren Schadstoffanteil.

Abbildungen A1.9 und A1.10:

Nicht-Gleichgewichtsbedingungen bei mit zunehmender Versuchszeit vollständiger Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils.

Die dargestellten Fallgestaltungen verdeutlichen, dass bei Gleichgewichtsbedingungen und Auftragung der kumulativ mobilisierten Gesamtgehalte gegen das W/F-Verhältnis bzw. das Elutionsvolumen ein identischer Verlauf der Funktionen gegeben ist (Abb. A1.2, A1.4, A1.6).

Bei Nicht-Gleichgewicht, wie es gemäß DIN V 19736 generell bei sorbiert vorliegenden Schadstoffen zu erwarten ist, muss ein reziprok-linearer Zusammenhang zwischen kumulativ mobilisierten Schadstoffgehalten und Flussrate (Kontaktzeit) bei gegebenem W/F-Verhältnis gegeben sein (Abb. A1.8, A1.10).

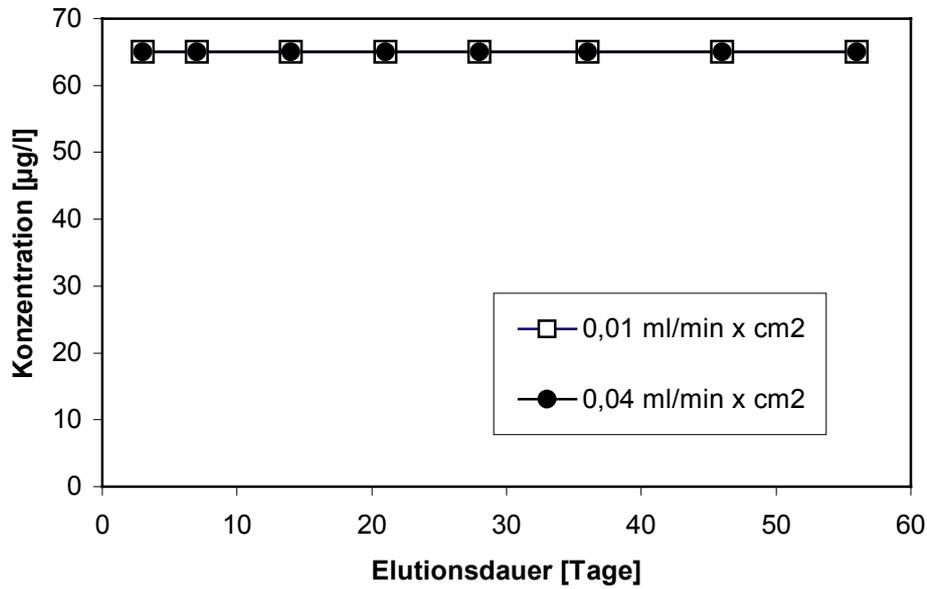


Abb. A1.1: Möglicher zeitlicher Verlauf der Schadstoffgehalte in Säuleneluat in Abhängigkeit von der Flussrate bei Vorliegen von Gleichgewichtsbedingungen und über die gesamte Versuchszeit konstantem mobilisierbaren Schadstoffanteil

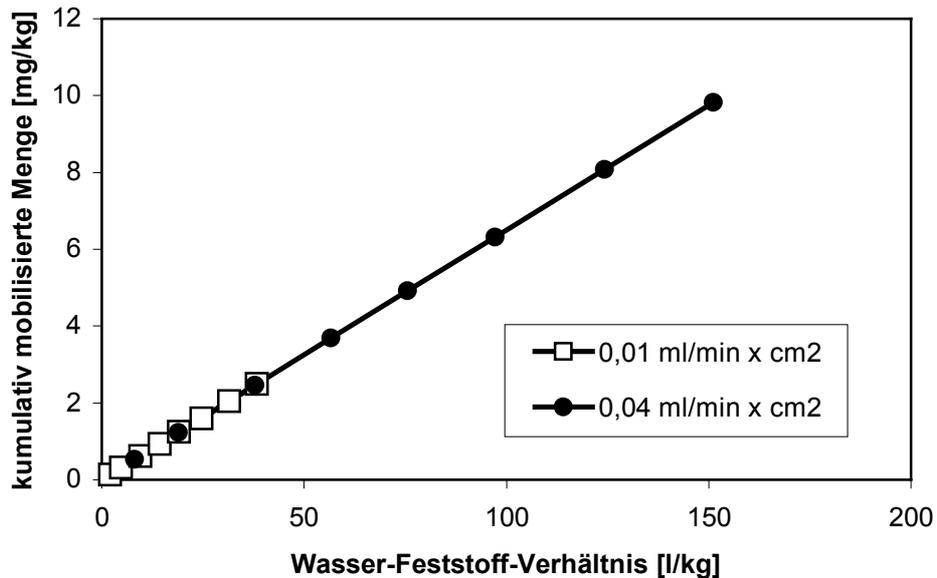


Abb. A1.2: Kumulativ über die Säuleneluat mobilisierte Schadstoffgehalte aus Abb. A1.1

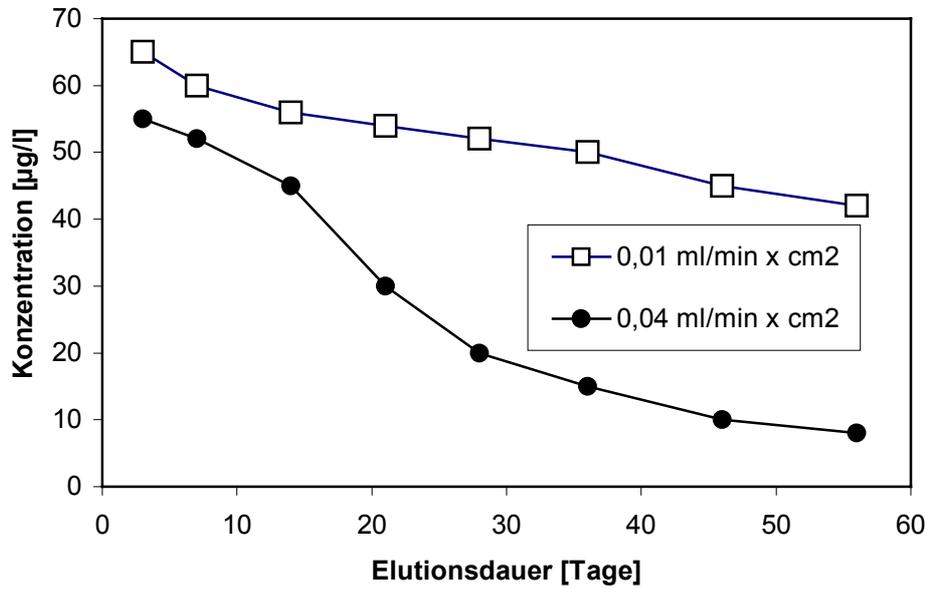


Abb. A1.3: Möglicher zeitlicher Verlauf der Schadstoffgehalte in Säuleneluat in Abhängigkeit von der Flussrate bei Vorliegen von Gleichgewichtsbedingungen und mit zunehmender Versuchszeit langsamer Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils

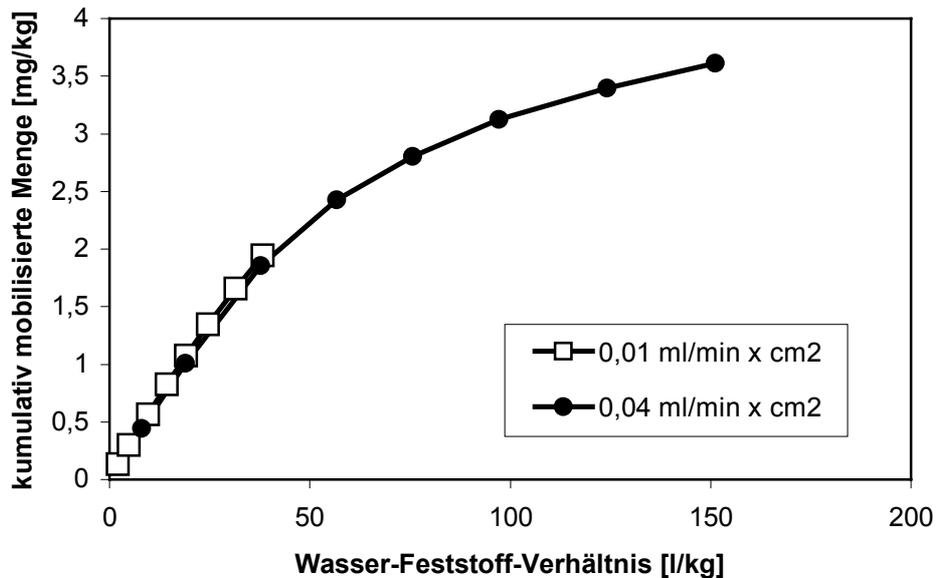


Abb. A1.4: Kumulativ über die Säuleneluat mobilisierte Schadstoffgehalte aus Abb. A1.3

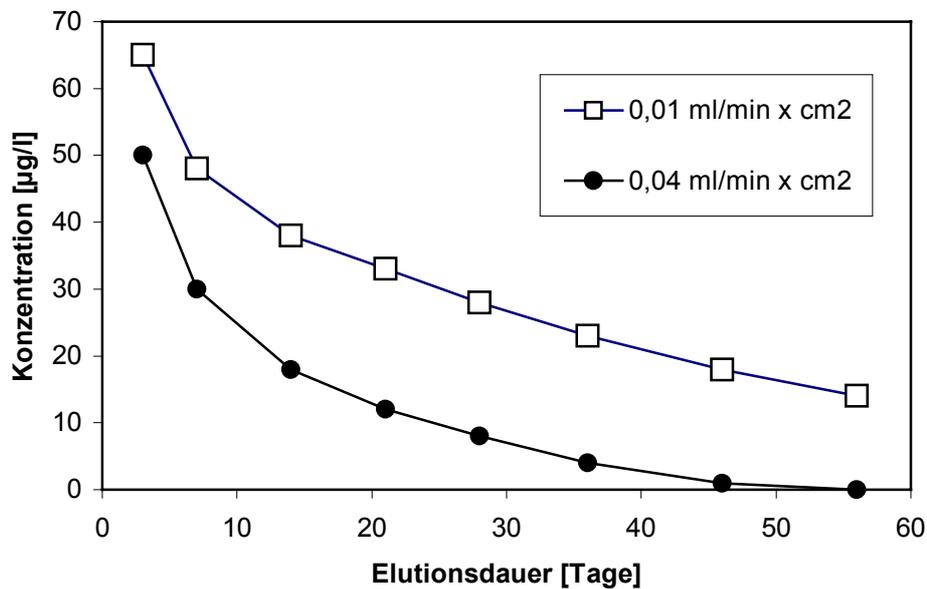


Abb. A1.5: Möglicher zeitlicher Verlauf der Schadstoffgehalte in Säuleneluat in Abhängigkeit von der Flussrate bei Vorliegen von Gleichgewichtsbedingungen und mit zunehmender Versuchszeit vollständiger Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteils

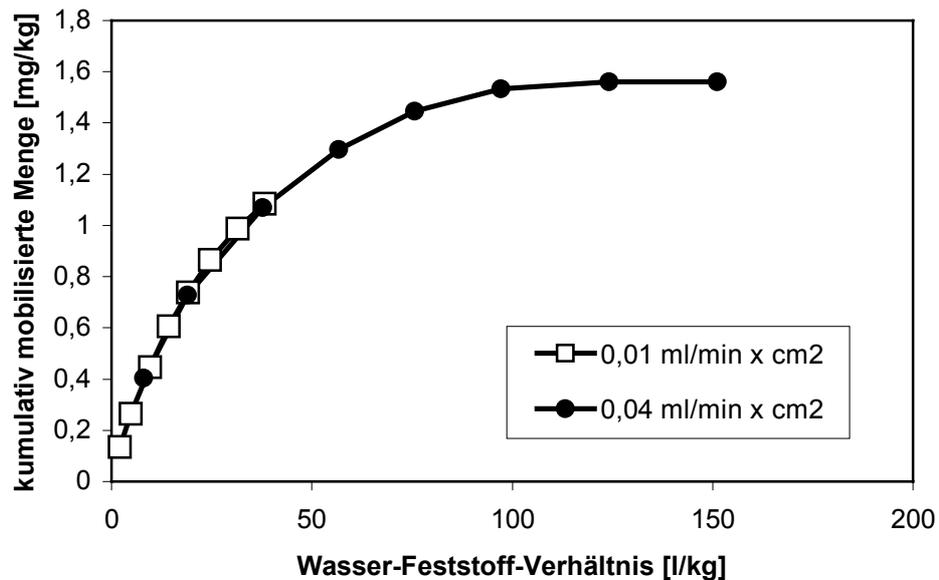


Abb. A1.6: Kumulativ über die Säuleneluat mobilisierte Schadstoffgehalte aus Abb. A1.5

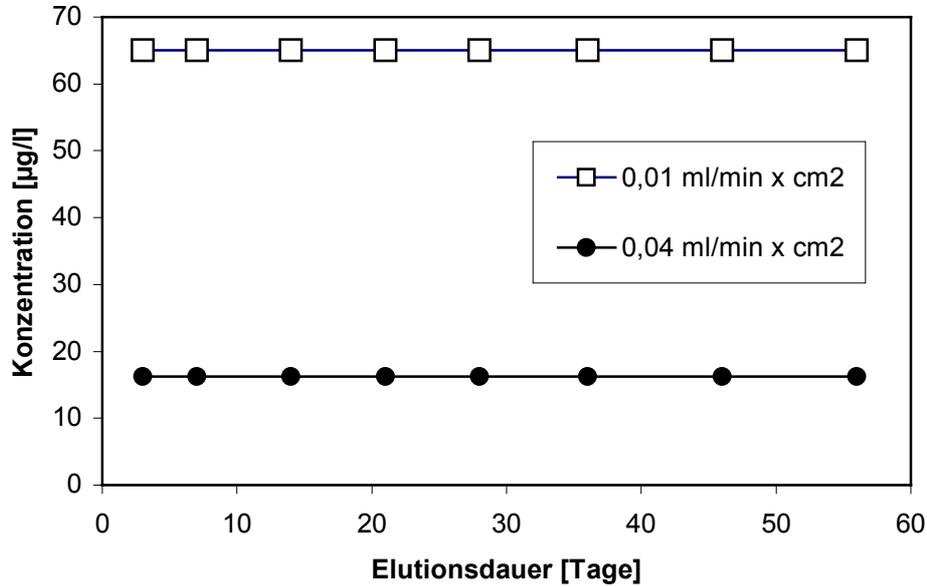


Abb. A1.7: Möglicher zeitlicher Verlauf der Schadstoffgehalte in Säuleneluaten in Abhängigkeit von der Flussrate bei Vorliegen von Nicht-Gleichgewichtsbedingungen und über die gesamte Versuchszeit konstanten mobilisierbaren Schadstoffanteil

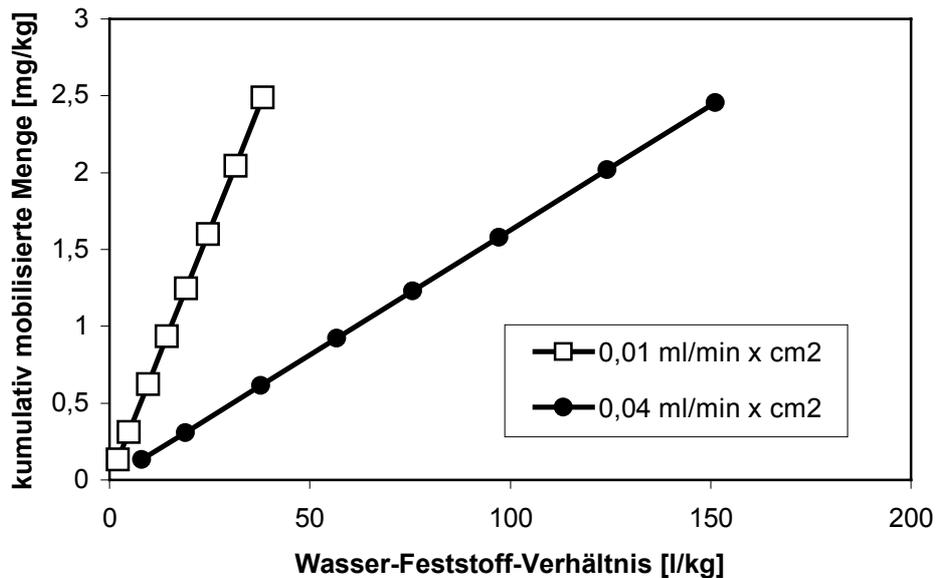


Abb. A1.8: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte Schadstoffgehalte aus Abb. A1.7

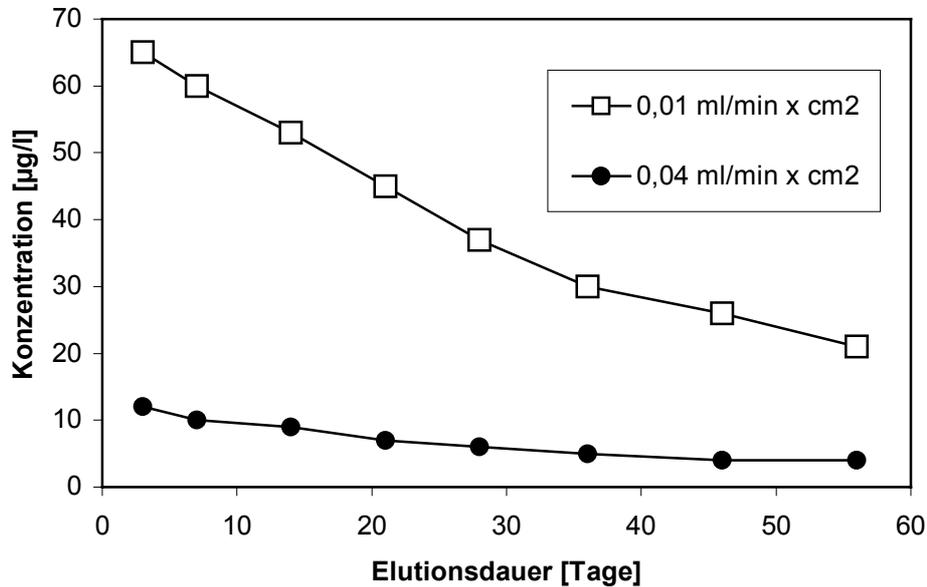


Abb. A1.9: Zeitlicher Verlauf der Schadstoffgehalte in Säuleneluat in Abhängigkeit von der Flussrate bei Vorliegen von Nicht-Gleichgewichtsbedingungen und mit zunehmender Versuchszeit vollständiger Erschöpfung des mobilisierbaren Schadstoffanteil

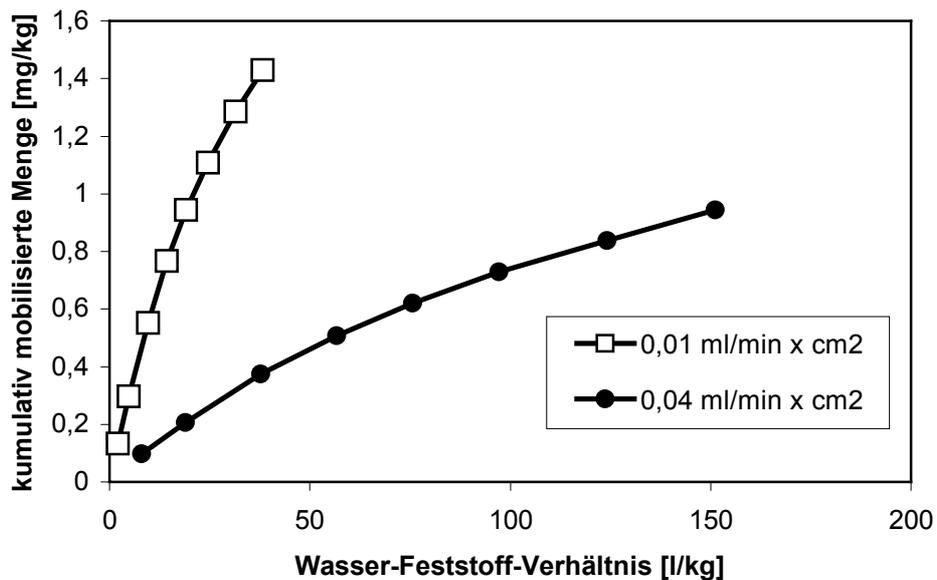


Abb. A1.10: Kumulativ über die Säuleneluate mobilisierte Schadstoffgehalte aus Abb. A1.9

Anlage 2

Landesumweltamt Nordrhein-Westfalen

LUA-Merkblatt Nr. 20

Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV)

Die nachfolgenden Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß BBodSchV sind als LUA-Merkblatt Nr. 20 (März 2000) veröffentlicht und können auch separat unter der Bestellnummer 0320 beim Schriftenvertrieb des Landesumweltamtes NRW bezogen werden.

Inhaltsverzeichnis des LUA-Merkblattes Nr. 20

	Seite (im MALBO-Band)
1 Ausgangssituation	145
2 Methodenvorschlag für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen	146
2.1 Anwendungsbereich	147
2.2 Versuchsaufbau	147
2.2.1 Bodenproben in gestörter Lagerung	147
2.2.2 Bodenproben in ungestörter Lagerung	150
2.3 Flussrate/Fließgeschwindigkeit	150
2.4 Probennahme Eluat	151
2.5 Auswertung	151
2.6 Übertragbarkeit und Interpretation der Ergebnisse	152
Literatur	153

1 Ausgangssituation

Die am 17.07.1999 in Kraft getretene Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) lässt für die Beurteilung des Wirkungspfades „Boden-Grundwasser“ neben der direkten Beprobung von Sickerwasser am Ort der Beurteilung folgende Verfahren zur Abschätzung des Stoffeintrags in das Grundwasser zu:

- Rückrechnung aus Untersuchungen im Grundwasserabstrom,
- In-situ-Untersuchungen oder
- Materialuntersuchungen im Labor

auch unter Anwendung von Stofftransportmodellen.

Ergebnisse dieser Materialuntersuchungen für die Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser sind insbesondere sinnvoll für Aussagen

- im Hinblick auf noch nicht eingetretene Grundwasserschäden oder
- bzgl. Schadstoffnachlieferung bei schon eingetretenen Grundwasserschäden.

Die mit o. g. Materialuntersuchungen unter Berücksichtigung der in diesem Merkblatt enthaltenen Verfahrensempfehlung ermittelten Eluatwerte sind gegenwärtig verwendbar für

- die Ermittlung von Eingangskonzentrationen (Quellstärke am Ort der Probennahme) für die sog. Sickerwasserprognose nach BBodSchV und für
- eine Abschätzung der Stoffkonzentration im Kontaktgrundwasser bei Vorliegen von organisch belastetem Boden- / Altlastmaterial in der gesättigten Grundwasserzone.

Die Ergebnisse der o. g. Materialuntersuchungen können bei der Altlastenbearbeitung Informationen liefern für

- erste orientierende Erkenntnisse im Hinblick auf mögliche Grundwassergefährdungen (im Rahmen der orientierenden Untersuchung),
- eine vergleichende Bewertung von vorliegenden Bodenbelastungen im Hinblick auf mögliche Grundwassergefährdungen (im Rahmen einer Detailuntersuchung),
- eine Prioritätensetzung bzgl. eines Sanierungsbedarfs für verschiedene Teilflächen eines Standortes (im Rahmen einer Sanierungsuntersuchung) und für
- eine orientierende Bewertung im Hinblick auf mögliche Grundwassergefährdungen von wiedereinzubauendem Material im Rahmen einer Altlastensanierung.

Dabei sind die o. g. Materialuntersuchungen Standort bezogen besonders gut interpretierbar bei

- repräsentativer Probennahme,
- relativ homogenem Untergrundaufbau und homogener Schadstoffverteilung,
- gegenüber einem Eintrag von belastetem Sickerwasser ins Grundwasser fehlenden Sperrschichten,
- vorhandenen Bodenbelastungen bis in die Nähe oder bis zum Ort der Beurteilung und

- vorhandenen Bodenbelastungen in der gesättigten Bodenzone zur Beurteilung der Belastung des Kontaktgrundwassers.

Als Methode zur Abschätzung der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser anhand von Materialuntersuchungen dient die Herstellung von Eluaten mit Wasser/wässrigen Lösungen aus Bodenproben.

Für organische Schadstoffe ist gemäß Anhang 1, Nr. 3.3 der BBodSchV nur der Säulenversuch zugelassen, wobei die Standortbedingungen am Entnahmeort, insbesondere im Hinblick auf die Kontaktzeit, bei der Ergebnisermittlung zu berücksichtigen sind. Allerdings sind nach Tabelle 2, Anhang 1, Nr. 3.1.2 der BBodSchV auch Lysimeterversuche zugelassen. Diese dürften allerdings aufgrund der versuchstechnischen Randbedingungen i. d. R. keine große praktische Bedeutung haben. Weitere konkretisierende Ausführungen zu diesem Themenkomplex werden in der BBodSchV nicht gegeben.

Da der Ort der Entnahme der Probe, die zur Eluatherstellung genutzt wird, i.d.R. nicht mit dem Ort der Beurteilung des Schadstoffeintrags in das Grundwasser übereinstimmt, ist im Zuge der Sickerwasserprognose neben den Säulenversuchsergebnissen eine etwaige Abbau- und Rückhaltewirkung der ungesättigten Zone (Kriterien: Grundwasserflurabstand, Bodenart, Corg-Gehalt, pH-Wert, Sickerwasserrate, Mobilität/Abbaubarkeit) zu berücksichtigen. Hierfür kann der Einsatz von Stofftransportmodellen zweckmäßig sein.

2 Methodenvorschlag für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen

Als wesentliche fachliche Grundlage für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen existiert die DIN Vornorm 19736, Stand 10/1998 (DIN, 1998).

Das Landesumweltamt NRW hat von 1997 bis 1999 ein Untersuchungsvorhaben „Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone - Methodenvergleich –“ (LUA NRW, 2001) durchgeführt. Darin wurden verschiedene existierende Methoden zur Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades „ungesättigte Bodenzone → Grundwasser“ auf ihre Aussagekraft und Reproduzierbarkeit hin überprüft. Der Schwerpunkt dieses Untersuchungsvorhabens lag auf Säulenversuchen. Es wurde festgestellt, dass die in der DIN V 19736 formulierten Versuchs- und Auswertevorschriften in der vorliegenden Form aus den folgenden Gründen in der praktischen Anwendung zu Problemen und Fehleinschätzungen führen können:

- Im Einzelfall sachgerecht die nach DIN V 19736 geforderte Fallunterscheidung vornehmen zu können, ist mit praktischen Schwierigkeiten verbunden.
- Eine Auswertung über die Emissionsrate kann somit zu einer deutlichen Überschätzung der Sickerwasserkonzentration führen.
- Der auf sandige Böden beschränkte Anwendungsbereich ist zu eng gefasst.

Aufgrund der vorliegenden Ergebnisse aus dem Untersuchungsvorhaben des Landesumweltamtes NRW und unter Berücksichtigung der Daten anderer Arbeitsgruppen und der DIN V 19736 wird der folgende vorläufige Vorschlag für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemacht.

Dieser Methodenvorschlag stellt den Versuch dar, die Durchführung und Auswertung der Säulenversuche für den Einsatz in der Untersuchungspraxis zu vereinheitlichen und zu vereinfachen. Es werden, soweit möglich, eindeutige Festlegungen vorgeschlagen.

2.1 Anwendungsbereich

Das Verfahren scheint nach den im o. g. Untersuchungsvorhaben gemachten Erfahrungen mindestens praktikabel für sandige und schluffige Böden und Anschüttungsmaterialien. Dabei sollte der maximale Feinkorngehalt $d \leq 63 \mu\text{m}$ von ca. 70 % nicht überschritten werden, wobei davon der Tongehalt $d \leq 2 \mu\text{m}$ maximal 5 % betragen darf.

Der vorliegende Methodenvorschlag basiert auf Untersuchungen an PAK-belasteten Böden. Es kann angenommen werden, dass die Aussagen auf Stoffe mit ähnlichem Stoffverhalten übertragbar sind. Ob eine Übertragung uneingeschränkt zulässig ist, wurde bislang experimentell allerdings nicht abgesichert.

2.2 Versuchsaufbau

2.2.1 Bodenproben in gestörter Lagerung

Gemäß DIN V 19736 sollten die Materialien der Säulenapparatur so gewählt werden, dass während der Elution sowohl das Probenmaterial als auch das Säuleneluat nur mit Glas, Quarzsand, Edelstahl oder PTFE in Kontakt kommt. Abb. A2.1 zeigt den Versuchsaufbau, Tabelle A2.1 enthält Geräte.

In Abänderung der Empfehlung der DIN V 19736 werden aufgrund der Ergebnisse des LUA-Vorhabens für die Durchführung der Versuche mit Bodenproben aus gestörter Lagerung Säulen mit folgenden Abmessungen empfohlen:

Nutzbare Länge: 32 cm, Innendurchmesser (ID): $\geq 5 \text{ cm}$.

Dies entspricht einem nutzbaren Volumen von $\geq 620 \text{ ml}$,

Es wird empfohlen, dass die maximale Korngröße des eingebauten Materials den 0,2 fachen Wert des Säuleninnendurchmessers (ID) nicht überschreitet. Es ist in Abhängigkeit von der Beschaffenheit des Grobkorns im Einzelfall zu entscheiden, ob das Grobkorn abgesiebt und für den Säulenversuch verworfen werden kann oder ein größerer Säulendurchmesser verwendet werden soll. Das Verhältnis Säulenlänge zu Durchmesser sollte den Wert 3 nicht unterschreiten.

Das Material ist erforderlichenfalls nach Lufttrocknung in die Säule einzubauen. Durch die Trocknung darf keine Aggregatbildung erfolgen. Von einem stückigen Einbau des Materials in die Säule ist abzusehen.

Für den Einbau der Bodenproben in die Säulen wird die in der DIN V 19736 beschriebene Vorgehensweise empfohlen. Demnach erfolgt der Einbau am besten stufenweise, wie im folgenden aus der DIN V 19736 zitiert (kursive Darstellung):

a) Vorbereiten der Glassäule

Die Säule wird aufrecht an einem Stativ befestigt. Die untere Öffnung (Schraubverschluss) der Säule wird mit Glaswolle locker gepackt, um ein Nachfallen von Filtersand zu verhindern. Alternativ können Glassäulen mit eingeschweißter Keramikfritte benutzt werden.

Die Glaswolle sollte vorher mit Lösemittel gereinigt bzw. überprüft werden, um sicherzustellen, dass sie frei von den zu untersuchenden Stoffen ist. Über einen PVC-Schlauch und Adapter wird der Säulenzulauf und der Pumpenschlauch der Peristaltikpumpe verbunden. Schlauchklemmen werden verwendet, um ein Leerlaufen der Säule bei Betriebsstörungen (z. B. beim Ausfall der Pumpe) zu verhindern.

Der Einsatz von Mehrkanalpumpen für die gleichzeitige Untersuchung verschiedener Bodenmaterialien kann aufgrund von unterschiedlichem Druckverlust bei verschiedenen Bodenmaterialien zu unterschiedlichen Flussraten in den Säulen führen.

b) Einbau von Probe und Filterschicht

Der Einbau der unteren Filterschicht (100 g Quarzsand, 1 mm bis 2 mm Korndurchmesser) erfolgt nach Fluten der Säule um etwa 2 cm. Der Einbau unter Wasser verhindert Gaseinschlüsse. Der Einbau der Probe erfolgt portionsweise bei simultaner Flutung der Säule. Um eine Korngrößen separation der Proben durch Sedimentation zu verhindern, darf der Wasserspiegel während des Einbaus nicht zu hoch stehen. Auf das Probenmaterial wird dann die 2 bis 3 cm mächtige obere Filterschicht aufgebracht, die den Austrag von Feinmaterial minimieren und ein Verstopfen der Stahlleitung verhindern soll. Vor dem Aufbringen der oberen Filterschicht sollte überstehendes, trübes Wasser entfernt werden, um eine Mischung von Filtermaterial und Trübstoffen oder Emulsionen zu verhindern.

c) Abdichtung und Durchführung der Elution

Den Glasschliff am oberen Säulenende mit 3 bis 5 Lagen PTFE-Band abdichten, den Deckel aufsetzen, anpressen und in Wickelrichtung des PTFE-Bandes etwas andrehen (den Schliff nicht fetten). Obere Verschlusskappe (Lochkappe) mit PTFE-beschichtetem Septum mit Säulenauslass (Deckel) verschrauben. Edelstahlleitung in das Septum einsetzen und die Säule vollständig mit Wasser füllen. Zur Beprobung wird die Edelstahlleitung in die Probennahmeflasche (Abdichtung z. B. durch Schraubverschluss mit Lochkappe und PTFE-beschichtetem Septum) geführt. Die Entlüftung der Probennahmeflasche erfolgt durch Einsetzen eine Kanüle in das Septum. Ansonsten wird das Säuleneulat gesammelt, bei starker Kontamination entsorgt oder nach Reinigung über Aktivkohle abgeleitet.

Es wird empfohlen, bei Bedarf ggf. ein Biostatikum in den Vorlagebehälter vorzugeben, um mikrobielle Abbauprozesse zu unterbinden. Es sollte eine Braunglasflasche verwendet werden.

Gemäß DIN V 19736 ist die Elution in jedem Fall unter wassergesättigten Bedingungen durchzuführen.

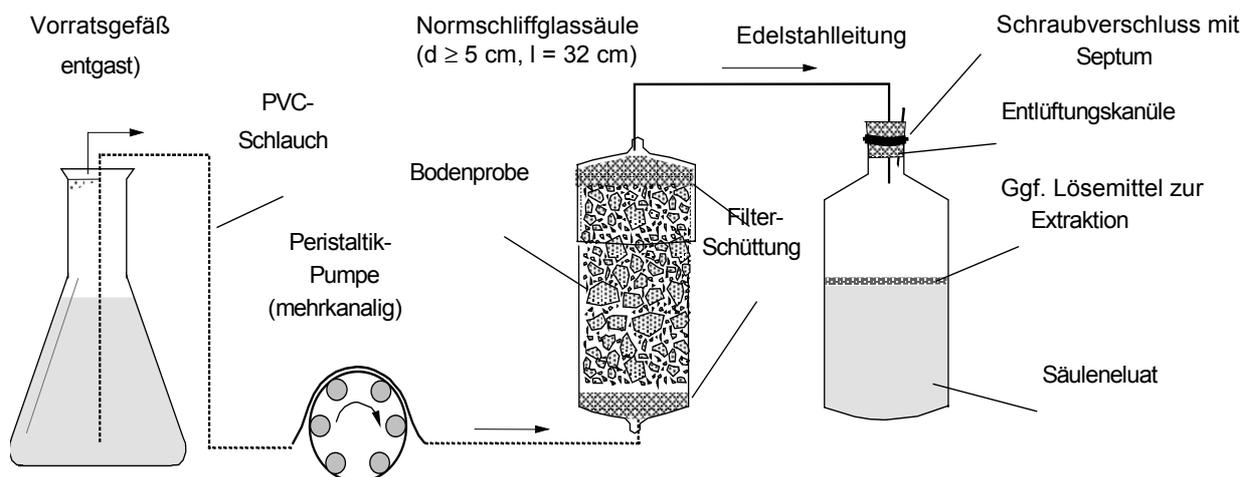


Abb. A2.1: Aufbau der Säulenversuche (verändert nach DIN V 19736, schematisiert)

Versuchsmaterialien	Material / Typ	Maße
Normalschliffglassäulen (Säule und Deckel)	Glassäule mit Hülsenschliff, Deckel mit Kernschliff-Säule und Deckel mit Schraubverschlüssen	l: 32 cm, ID: ≥ 5 cm Normalschliff 71/51 GL 14
Glaswollenfilter oder Glasfritte, Säulenein- und -ausgang	Quarzwolle	
Filterschicht	Quarzsand/-kies	1 bis 2 mm
Schlauchadapter auf Zuleitungsschlauch	PTFE mit Gummidichtung	ID: 2 mm, AD: 4 mm
Dichtungen (Säulenausgang)	PTFE-beschichtete Silikon-septen	D: 12 mm
Dichtung für Glasschliff	PTFE-Band	
Peristaltik-Pumpenschläuche	Tygon	ID: 1,02 mm: AD: 2,74 mm
Schläuche (Zuleitung)	PVC o.ä.	ID: 3 mm, AD: 5 mm
Schlauchverbinder	Polypropylen	2,4 mm bis 3,4 mm
Edelstahlleitungen (Ableitung)	Rostfreier Stahl, Nickel	ID: 1 mm; AD: 2 mm

Tab. A2.1 : Beispiele für Materialien und Geräte (verändert nach DIN V 19736)
(ID = Innendurchmesser, AD = Außendurchmesser)

2.2.2 Bodenproben in ungestörter Lagerung

In der DIN V 19736 werden zur Untersuchung von Bodenproben in ungestörter Lagerung folgende Hinweise gegeben:

Der wesentliche Vorteil der Entnahme von Bodenproben in ungestörter Lagerung ist in der Konservierung der Probe hinsichtlich leichtflüchtiger Stoffe sowie im Erhalt des natürlichen Bodengefüges (wichtig z. B. bei einer diffusionslimitierten Freisetzung aus der Bodenmatrix) zu sehen. Die Elution kann unter Verwendung geeigneter Deckel (mit Zu- und Ableitung des Elutionsmittels) z. B. direkt in der Kernhülse (In-Liner) durchgeführt werden. Kunststoff-Liner dürfen wegen möglicher Memory-Effekte nicht wiederverwendet werden.

Die Repräsentativität von Versuchen mit ungestörten Proben kann erst belegt werden, wenn nach Versuchsende der Feststoff untersucht wurde.

Kunststoffliner können ggf. zu Sorptionsverlusten führen. Als Alternative bieten sich Metallzylinder an.

2.3 Flussrate/Fließgeschwindigkeit

Laut DIN V 19736 sollte die Fließgeschwindigkeit in der Säule möglichst auf die realen Verhältnisse eingestellt werden.

Wenn die realen Verhältnisse nicht bekannt sind (Regelfall), wird in Abänderung der Empfehlung der DIN V 19736 aufgrund der Ergebnisse des LUA-Vorhabens eine spezifische Flussrate von 0,01 ml/(min · cm²) empfohlen. Dies entspricht einer Flussrate von 0,19 ml/min bei einem Säulendurchmesser von 5 cm.

Bei dieser vorgeschlagenen Flussrate von 0,19 ml/min und den unter 2.2 empfohlenen Säulenabmessungen ergibt sich rechnerisch bei einem angenommenen mittleren Porenvolumen der Bodenschüttung in der Säule von n = 45 % eine Kontaktzeit Elutionsmittel/Boden von ca. 24 h¹⁾. In diesem Zeitintervall ist eine Gleichgewichtseinstellung nach den vorliegenden Erfahrungen weitgehend abgeschlossen.

Im Rahmen des LUA-Untersuchungsvorhabens wurden auch für Bodenproben mit sorptiv gebundenen Schadstoffen Kontaktzeiten von maximal 12 h zur Gleichgewichtseinstellung festgestellt. Daher kann unter den genannten Randbedingungen (Flussrate, Säulenabmessungen) davon ausgegangen werden, dass auch bei Material mit geringeren Porenanteilen²⁾ als 45 % eine ausreichende Kontaktzeit zur Gleichgewichtseinstellung gegeben ist.

Auch bei anderen als den unter 2.2 empfohlenen Säulenabmessungen (z.B. bei Untersuchung von ungestörten Proben) ist durch Variation der Flussrate eine Kontaktzeit von mindestens 24 h zu gewährleisten¹⁾.

Die Flussrate wird durch die Bestimmung des Eluatvolumens pro Zeiteinheit kontrolliert.

¹⁾ Flussrate [ml/min] = Füllvolumen [ml] · Porenanteil n [-] / (Kontaktzeit t [h] · 60 [min/h])

²⁾ Wenn der Porenanteil in der Säule im Einzelfall bestimmt werden soll, kann dies näherungsweise über den Wasserverbrauch während des Probeneinbaus oder mittels Wägung der Säule nach Probeneinbau unter Berücksichtigung der eingebauten Feststoffmasse erfolgen.

2.4 Probennahme Eluat

Nach DIN V 19736 sollte die Probennahme erfolgen, wenn die Trübung auf natürliche Werte, wie sie im Bodenwasser vorherrschen, zurückgegangen ist und somit Artefakte abgeklungen sind, die auf die Störung des Korngefüges bei der Probennahme bzw. beim Probeneinbau in gestörter Lagerung zurückzuführen sind. Im LUA-Untersuchungsvorhaben wurde häufig auch bei längeren Versuchslaufzeiten keine Trübung < 10 FNU erreicht.

Daher wird empfohlen, die Eluat-Probennahme einheitlich nach Austausch von 2-3 Porenvolumina zu beginnen.

Bei der vorgeschlagenen Flussrate und Säulenlänge und einem angenommenen mittleren Porenvolumen von $n = 45 \%$ ist der Austausch von 2-3 Porenvolumina nach ca. 2-3 Tagen abgeschlossen. Für die Sammlung von 1 l Eluat (Standardprobenvolumen für PAK-Analytik) ist bei einem Säulendurchmesser von 5 cm ein Zeitraum von ca. 4 Tagen erforderlich.

Damit wäre die Probennahme nach einer Laufzeit von 6-7 Tagen abgeschlossen. Eine Verkürzung dieser Zeitspanne ergibt sich beim Einsatz von Säulen mit größerem Durchmesser und entsprechend erhöhter Flussrate. Dabei sollte das Verhältnis Säulenlänge zu Durchmesser von 3 nicht unterschritten werden.

Bei Trübungswerten > 10 FNU sollte eine Aufbereitung der Eluate (Abtrennung von Partikeln) erfolgen.

Als Methode für die Aufbereitung der Eluate wird aufgrund der im LUA-Untersuchungsvorhaben erzielten Ergebnisse und unter Berücksichtigung der Daten anderer Arbeitsgruppen (insbesondere FhG Schmalleben, LfU Baden Württemberg) eine Zentrifugation (z. B. 20.000 · g mit einer Dauer von 20 min) im Edelstahlgefäß

vorgeschlagen. Sollten trotz Zentrifugation Trübungswerte > 10 FNU auftreten, wird eine zusätzliche Filtration über 0,45 µm Glasfasermikrofilter empfohlen.

2.5 Auswertung

Bei der in Abänderung der Empfehlungen der DIN V 19736 in dieser Vorschrift vorgeschlagenen Flussrate und den hier vorgeschlagenen Säulenabmessungen (siehe 2.2 und 2.3) wird eine theoretische Kontaktzeit zwischen Eluent und Bodenmaterial von ca. 24 h sichergestellt. Nach den Ergebnissen des v. g. LUA-Untersuchungsvorhabens und allgemeinem Kenntnisstand stellen sich in dieser Zeitspanne annähernd Gleichgewichtsbedingungen zwischen sorbiertem und gelöstem Schadstoffanteil ein. Deshalb kann in erster Näherung die Eluatkonzentration mit der Konzentration des Sickerwassers gleichgesetzt werden:

$$c_{\text{Eluat}} = c_{\text{Sickerwasser}}$$

Die Fallunterscheidung nach DIN V 19736 in

- Schadstoffe in residualer Phase (generell Gleichgewichtsbedingungen) und
- Schadstoffe in sorbierter Form (generell Nicht-Gleichgewichtsbedingungen),

welche nach den vorliegenden Erfahrungen nur mit erheblichem experimentellen Aufwand sicher zu treffen wäre und entsprechend unterschiedliche Auswerteformeln für die Sickerwasserkonzentration erfordern würde, erübrigt sich damit.

2.6 Übertragbarkeit und Interpretation der Ergebnisse

Aus den im Rahmen der LUA-Untersuchungsvorhaben "Methodenvergleich" (LUA NRW, 2001) und "Lysimeterversuche" (LUA NRW, 1998) erzielten Ergebnissen und aufgrund grundlegender theoretischer Überlegungen kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bzgl. der realen Sickerwasserkonzentration die Ergebnisse von Säulenversuchen gegenüber der DIN 38414-S4-Elution realitätsnähere Ergebnisse liefern.

Die vorliegenden Empfehlungen wurden aufgrund von Versuchen mit PAK-belasteten Böden aufgestellt. Ob eine Übertragung der Empfehlungen uneingeschränkt auf andere Stoffgruppen zulässig ist, wurde bislang experimentell nicht abgesichert. Es kann jedoch angenommen werden, dass die Aussagen auf Stoffe mit ähnlichem Stoffverhalten übertragbar sind.

Es ist anzunehmen, dass die im Säulenversuch ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen den Schadstoffgehalten im Bodenwasser unter Feldbedingungen entsprechen, wenn sich auch im Feld Gleichgewicht zwischen gelöstem und gebundenem bzw. in Phase vorliegendem Stoffanteil einstellt. Ob die im Säulenversuch ermittelten Konzentrationen immer exakt den Feldbedingungen (reale Sickerwasserkonzentrationen) entsprechen, kann anhand der erzielten Ergebnisse nicht abgeleitet werden. Denn die Gleichgewichtseinstellung unter Feldbedingungen ist u. a. von den Fließvorgängen abhängig, die sich von den Randbedingungen eines Säulenversuchs unterscheiden und vor allem durch die Lagerungsbedingungen (u. a. Makroporen, Lagerungsdichte) sowie die unterschiedliche Intensität, Verteilung und Dauer der Niederschläge mit Einfluss auf die Flussrate beeinflusst werden. Darüber hinaus ist der Einfluss des mikrobiellen Abbaus auf die Sickerwasserkonzentrationen zu beachten. Diese Einflussfaktoren führen dazu, dass sich im Sickerwasser unter Feldbedingungen in der Regel niedrigere Konzentrationen im Vergleich zum Säuleneluat einstellen. Daher liegt die im Säuleneluat ermittelte Konzentration auf der sicheren Seite. Daraus kann die Schlussfolgerung gezogen werden, dass bei Konzentrationen im Säuleneluat unterhalb der Prüfwerte nach BBodSchV keine Gefahren für das Grundwasser zu erwarten sind.

Aufgrund der bei Altlasten vorzufindenden vielfältigen Bodenmaterialien und Stoffmatrizes wäre zur quantitativen Abschätzung der o. g. Einflussfaktoren eine Vielzahl weiterer statistisch abgesicherter Grundlagenuntersuchungen erforderlich.

Aus diesem Grunde hat das Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) ein FuE-Verbundvorhaben „Prognose des Schadstoffeintrages in das Grundwasser mit dem Sickerwasser“ aufgelegt. Die zu erwartenden Ergebnisse können mittelfristig einen weiteren Beitrag zur Validierung von Säulenversuchen liefern.

Literatur (zum LUA-Merkblatt Nr. 20)

DIN (1998): DIN V 19736. "Bodenbeschaffenheit, Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser".

LUA NRW (1998): „Versuche mit PAK-belasteten Böden in 4 Großlysimetern zur Beurteilung der Grundwassergefährdung sowie Vergleich mit Elutionsmethoden". Band 6 der LUA-Schriftenreihe "Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz".

LUA NRW (2001): „Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone - Methodenvergleich –“. Veröffentlichung in der LUA-Schriftenreihe "Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz".

Anlage 3

Durchführung von Batchversuchen zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen und Berechnung von tolerablen Bodenkonzentrationen für den Pfad „Boden-Grundwasser“ mit Hilfe des ECORISK-Verfahrens

von

Dr. Thomas Mathews

Dr. Thorsten Schenk

ECOS Umwelt GmbH, Aachen

Inhaltsverzeichnis

1	Veranlassung und Zielsetzung.....	157
2	Allgemeine Vorgehensweise.....	158
2.1	Bestimmung der Eingangsanalytik.....	159
2.2	Durchführung der Batch-Versuche für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte	160
3	Darstellung der analytischen Ergebnisse.....	162
4	Darstellung und Beschreibung der Adsorptionsisothermen	166
5	Das VLEACH-Modell der U.S.EPA.....	186
5.1	Allgemeines.....	186
5.2	Ergebnisse der Transportrechnungen	191
5.3	Berechnung von PAK-Konzentrationen im Sickerwasser und Ableitung von Sanierungszielwerten.....	194
6	Zusammenfassung.....	197
7	Literaturverzeichnis.....	198

1 Veranlassung und Zielsetzung

Von der gemeinsamen Arbeitsgruppe „Gefahrenbeurteilung von Bodenverunreinigungen/Altlasten als Gefahrenquelle für das Grundwasser“ (kurz: GBG) der Länderarbeitsgemeinschaften Wasser, Abfall und Boden sind Kriterien zur Beurteilung von Bodenbelastungen im Hinblick auf das Grundwasser erarbeitet worden. Diese Kriterien sind in die Verordnung zur Durchführung des Bundes-Bodenschutzgesetzes (Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung, BBodSchV) eingeflossen.

Ein Schaden im polizeirechtlichen Sinn liegt nach Definition der Arbeitsgruppe GBG der LAWA, LABO, LAGA vor, wenn die öffentliche Sicherheit und Ordnung gestört ist. Nach Wasserhaushaltsgesetz ergibt sich, dass nicht-verunreinigtes Grundwasser zu den Elementen der öffentlichen Sicherheit und Ordnung zählt. Es entsteht demzufolge ein Schaden und eine Störung der öffentlichen Sicherheit, wenn das Grundwasser mehr als geringfügig verunreinigt wird. Die Geringfügigkeitsschwelle wird durch die vom Arbeitskreis „Grundwasserschäden“ der LAWA (1996) veröffentlichten Prüfwerte gekennzeichnet.

Der Ort der Beurteilung der Gefahrenlage ist die Grundwasseroberfläche oder die Kontaktfläche des Grundwassers mit einer im Grundwasser liegenden Verunreinigung. Somit ist das Grundwasser an der Grundwasseroberfläche dem nicht verdünnten Sickerwasser nach erfolgter Bodenpassage gleichzusetzen. Wenn die Schadstoffkonzentrationen der Sickerwässer die Prüfwerte überschreiten, liegt nach Definition der AG GBG ebenfalls ein Schaden vor.

Zur Beurteilung der Gefahrenlage ist eine Sickerwasserprognose erforderlich. Diese kann auf der Grundlage von Grundwasser-, Sickerwasser- oder Bodenuntersuchungen (Grundwasserbeprobung, Bodensättigungsextrakte, Säulenversuche, etc.) durchgeführt werden.

Zur Prognose der Stoffgehalte von organischen Schadstoffen im Sickerwasser sieht die BBodSchV die Durchführung von Säulenversuchen vor. Nach Einstellung eines Gleichgewichtes zwischen Eluat und Substrat können die festgestellten Stoffgehalte im Eluat mit den zu prognostizierenden Sickerwassergehalten gleichgesetzt werden.

Im Zuge der Umsetzung der Bodenschutzverordnung sind Verfahren anzustreben, die in der Praxis erprobt sind. Besonders im Bereich zur Beurteilung von mobilisierbaren Anteilen von hydrophoben organischen Schadstoffen in Böden liegen bislang nur wenig Untersuchungen zum Vergleich und zur Validierung von verschiedenen Untersuchungsmethoden vor. In diesem Zusammenhang führte die DMT-Gesellschaft für Forschung und Prüfung mbH (DMT) im Auftrag des Landesumweltamtes NRW das in diesem Materialienband dokumentierte Untersuchungsvorhaben "Methodenvergleich" durch.

Im Zuge der Durchführung von Untersuchungen als Grundlage für nachfolgende Bewertungen wurde die ECOS Umwelt GmbH von der DMT mbH unterbeauftragt, Batchversuche an drei ausgewählten leicht PAK-belasteten Böden durchzuführen, um Adsorptionsisothermen für die Schadstoffgruppe PAK durchzuführen mit anschließender Transportberechnung der PAK nach dem ECORISK-Verfahren.

Ziel der Untersuchung ist es, eine Sickerwasserprognose für PAK nach Elution aus dem Boden und Durchsickerung der ungesättigten Bodenzone durchzuführen.

Im einzelnen sollen an den drei Böden folgende Untersuchungen/Berechnungen durchgeführt werden:

1. Durchführung der analytischen Untersuchungen für drei Gaswerksböden.
2. Bestimmung einer 4 Punkt-Isotherme für das standortspezifische EPA-PAK-Spektrum jedes der 3 untersuchten Böden.
3. Berechnungen der EPA-PAK-Belastungen im Sickerwasser nach Passage des kontaminierten Bodenbereiches (4 Konzentrationsbereiche).
4. Berechnungen der PAK-Belastungen im Sickerwasser nach Passage des kontaminierten Bodenbereiches und einer weiteren unbelasteten Bodenschicht der gleichen Bodenart.

2 Allgemeine Vorgehensweise

Die allgemeine Vorgehensweise bei der Durchführung der Adsorptionsversuche mit anschließender Auswertung zur Berechnung der Adsorptionsisothermen zeigt die Abbildung A3.1:

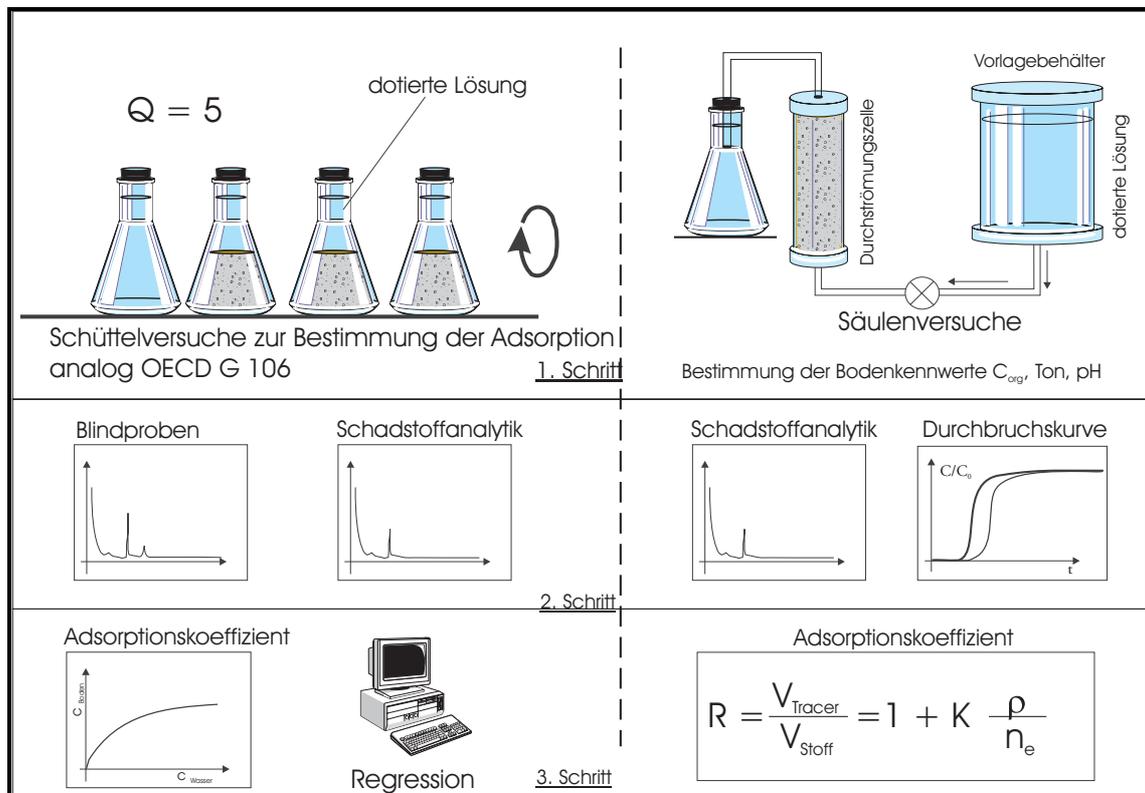


Abb. A3.1: Adsorptions-, Desorptionsversuche des ECORISK - Verfahrens

Zur Bestimmung des Ausbreitungsverhaltens von Schadstoffen in der ungesättigten und gesättigten Bodenzone werden in der Regel Schüttel- (Batch-) oder Säulenversuche mit dotierten wässrigen Lösung und Bodensubstrat durchgeführt. Die in dem vorliegenden Bericht dargestellten Ergebnisse erfolgten mittels Batchversuchen. In einem zweiten Schritt wird eine Schadstoffanalytik (einschließlich Eingangsanalytik) sowie der Blindproben durchgeführt. In einem dritten Schritt wird über Regressionsberechnungen der Verteilungskoeffizient K_F zwischen Boden und Wasser ermittelt und diese Parameter in die Differentialgleichung des Schadstofftransportmodells einbezogen.

2.1 Bestimmung der Eingangsanalytik

Zunächst werden qualitativ-quantitative Eingangsanalysen auf alle EPA-PAK-Schadstoffkomponenten für jede der drei unbelasteten Proben angefertigt. Folgende Böden wurden ausgewählt:

- Boden 3.3: gewachsener Boden (schluffiger Sand gemäß organoleptischer Ansprache) von einem ehemaligen Kokereigelände im Ruhrgebiet, entnommen ca. 1 m unter GOK aus ungesättigten Bodenzone.
- Boden 6.3: gewachsener, schluffiger Boden von einem ehemaligen Gelände einer chemischen Fabrik (u. a. Imprägnierung) bei Stockholm in Schweden, entnommen ca. 1 m unter GOK.
- Boden 13.3: Anschüttungsmaterial aus dem unbelasteten Bereich eines ehemaligen Kokereigeländes im Ruhrgebiet, entnommen ca. 1 m unter GOK aus der ungesättigten Bodenzone.

Die Ergebnisse der Eingangsanalytik der Bodenproben zeigt die Abbildung A3.2:

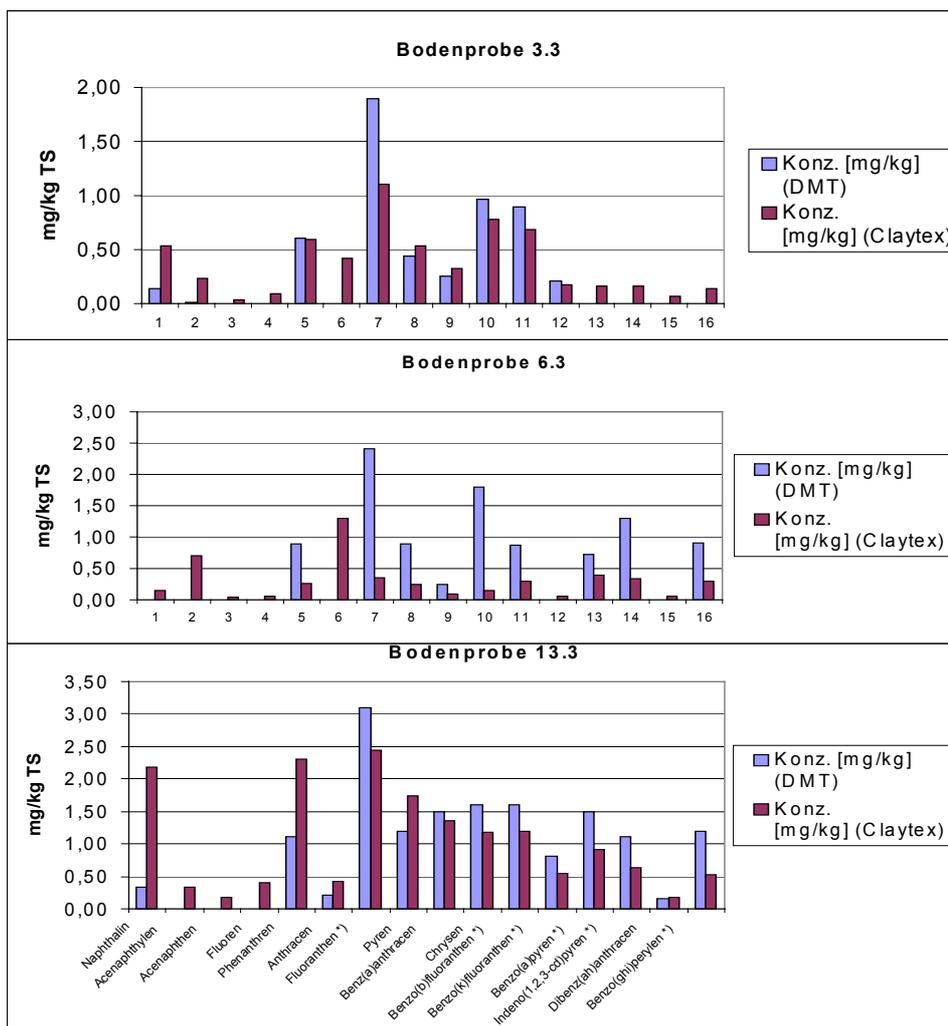


Abb. A3.2: Gegenüberstellung der Ausgangskonzentrationen der drei Böden durchgeführt von zwei Analysenlabors

Die Originaldaten der Eingangsanalytik sind in Anlage 1 abgelegt. Die Bodenproben wurden von zwei Analysenlabors (DMT und ANALYTIS (ehemals Claytex)) analysiert und die Ergebnisse der Ausgangsgehalte in Abbildung A3.2 gegenübergestellt.

2.2 Durchführung der Batch-Versuche für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte

Die Verteilung der PAK wurde an Hand von Musterchromatogrammen mit typischem Verteilungsmuster der Einzelsubstanzen festgelegt. Ein 1000 mg-Standard wurde entsprechend des Verteilungsmusters in 100 ml Dichlormethan angesetzt. Die Abbildung A3.3 zeigt das Verteilungsmuster der PAK Einzelsubstanzen für die PAK-Standard-Stammlösung.

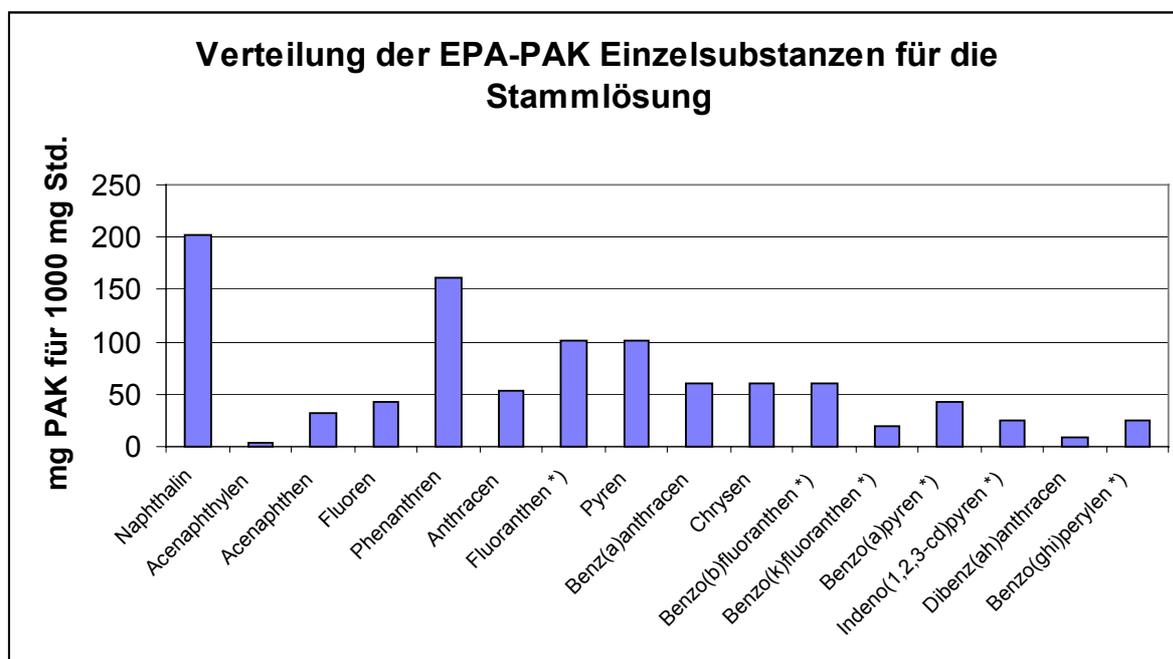


Abb. A3.3: Darstellung der Ausgangsstammlösung (1000 mg EPA-PAK Mix) für die Dotierung der Bodenproben

Es wurden insgesamt 4 Konzentrationsbereiche (200 mg, 50 mg, 25 mg und 10 mg pro 100 g Boden) eingesetzt. Die entsprechenden Standardvolumina wurden mit einer Glaspipette entnommen, in einen 100 ml Messkolben überführt und dieser mit Dichlormethan auf 100 ml aufgefüllt.

In die zuvor silanisierten Braunglasflaschen (zur Verminderung einer Adsorption von PAK an die Glaswand) wurden 100 g Trockensubstanz des homogenisierten Bodens eingewogen und mit je 100 ml Standardlösung versetzt. Die Braunglasflaschen wurden bis zur gleichmäßigen Verteilung der Flüssigkeit auf dem Überkopfschüttler für ca. 1 h geschüttelt und anschließend 3 Tage offen im Abzug zur Verdampfung des Lösungsmittels bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Nach der Verflüchtigung des Lösungsmittels wurden jeweils 500 ml Wasser zugegeben und 96 h bei Raumtemperatur überkopf geschüttelt. Zur Kontrolle auf Wandeffekte wurde ein Blindversuch zur Bestimmung der Wiederfindungsrate untersucht. Diese wurden bei der Regressionsberechnung zur Ermittlung der Adsorptionsisothermen verwendet.

Zur Analyse wurden die Proben zum Absetzen des Bodens über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und der Überstand anschließend dekantiert und bei 3.000 U/min 10 min zentrifugiert.

3 Darstellung der analytischen Ergebnisse

Die Ergebnisse der originalen Analyseergebnisse sind im Anhang 1 abgelegt. Zur besseren Übersicht sind die Ergebnisse in Form von Balkendiagrammen dargestellt. Die Abbildung A3.4 zeigt die Konzentration der im Eluat wiedergefundenen PAK nach erfolgtem Batch-Versuch der Bodenprobe 3.3, die mit 20, 50, 100 und 200 mg/l PAK dotiert wurde.

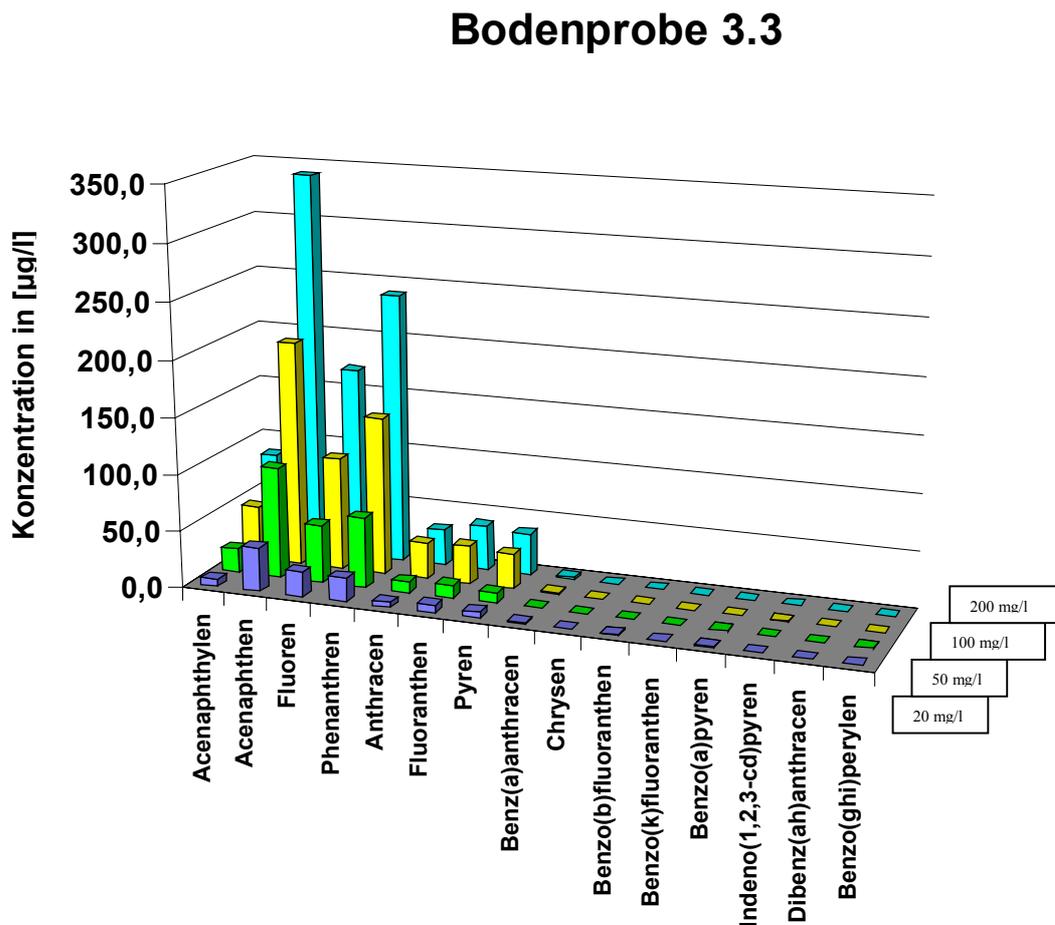


Abb. A3.4: Darstellung der wiedergefundenen PAK-Konzentration nach dem Batch-Versuch für die Bodenprobe 3.3 (Naphthalin nicht dargestellt)

Aus der Abbildung wird ersichtlich, dass die PAK mit 2 bis 4 Benzolringen von Naphthalin (nicht dargestellt) bis Pyren von der Bodenprobe 3.3 nicht vollständig adsorbiert werden und mit zunehmender Konzentration der Dotierung von 20 bis 200 mg/l PAK auch entsprechend höhere PAK-Konzentrationen wiedergefunden werden. Bei den PAK Benz(a)anthracen bis zum Benzo(ghi)perylen findet eine fast vollständige Adsorption an die Bodenprobe statt.

In der Abbildung A3.5 sind die Analysenergebnisse bezüglich der Konzentration der wiedergefundenen PAK nach erfolgtem Batch-Versuch in der Bodenprobe 6.3 dargestellt. Die Bodenprobe wurde mit 20, 50, 100 und 200 mg/l PAK dotiert.

Bodenprobe 6.3

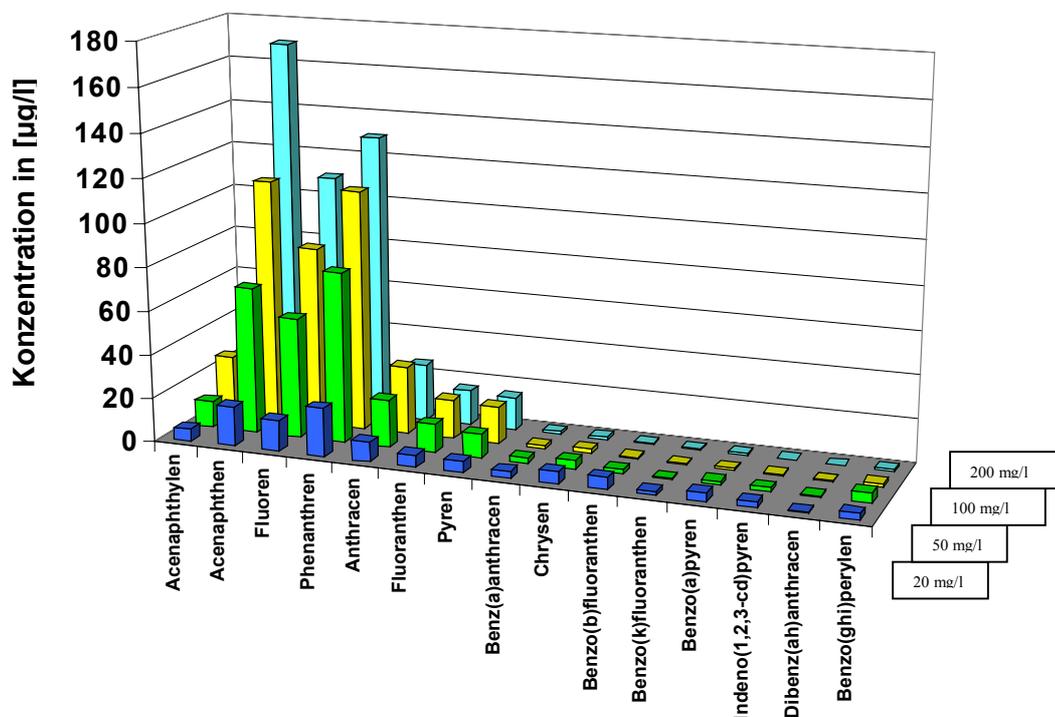


Abb. A3.5: Darstellung der wiedergefundenen PAK-Konzentration nach dem Batch-Versuch für die Bodenprobe 6.3 (Naphthalin nicht dargestellt)

Die Bodenprobe 6.3 zeigt ein grundsätzlich ähnliches Verhalten wie die Probe 3.3. Insgesamt ist die absolute wiedergefundene Konzentration der PAK nach erfolgtem Batchversuch jedoch geringer als bei der Probe 3.3. Somit werden die PAK in der Bodenprobe 6.3 stärker adsorbiert als in der Probe 3.3. Auch in der vorliegenden Bodenprobe 6.3 werden die PAK Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylene fast vollständig adsorbiert. Weiterhin wird ersichtlich, dass die niederkernigen PAK von Naphthalin (nicht dargestellt) bis Pyren mit zunehmender Konzentration der Dotierung von 20 bis 200 mg/l PAK auch entsprechend höhere PAK-Konzentrationen wiedergefunden werden.

In der Abbildung A3.5 sind die Analysenergebnisse bezüglich der Konzentration der wiedergefundenen PAK nach erfolgtem Batch-Versuch in der Bodenprobe 13.3 dargestellt. Die Bodenprobe wurde mit 20, 50, 100 und 200 mg/l PAK dotiert.

Bodenprobe 13.3

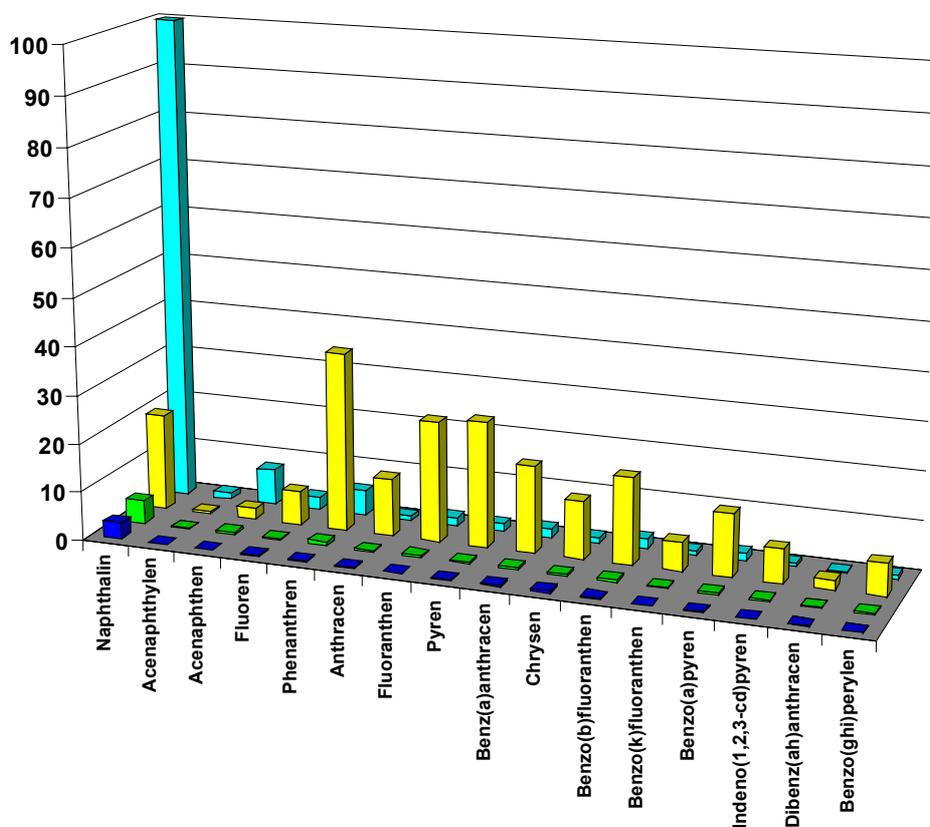


Abb. A3.6: Darstellung der wiedergefundenen PAK-Konzentration nach dem Batch-Versuch für die Bodenprobe 13.3 (Naphthalin nicht dargestellt)

Die Ergebnisse zeigen einige Unschlüssigkeiten. So erscheint es nicht logisch, dass die wiedergefundene PAK-Konzentration der mit 200 mg/l dotierten Bodenprobe geringere wiedergefundene PAK-Konzentrationen aufweist als die mit 100 mg/l dotierte Bodenprobe. Aus diesem Grunde wurde der Batchversuch für die Bodenprobe 13.3 wiederholt.

In der Abbildung A3.6 sind die Analysenergebnisse in der Bodenprobe 13.3 noch einmal dargestellt. Die Bodenprobe wurde ebenfalls mit 20, 50, 100 und 200 mg/l PAK dotiert. Aufgrund der unschlüssigen Ergebnisse wurde der Batchversuch für die Bodenprobe 13.3 wiederholt.

Bodenprobe 13.3 (Wiederholung)

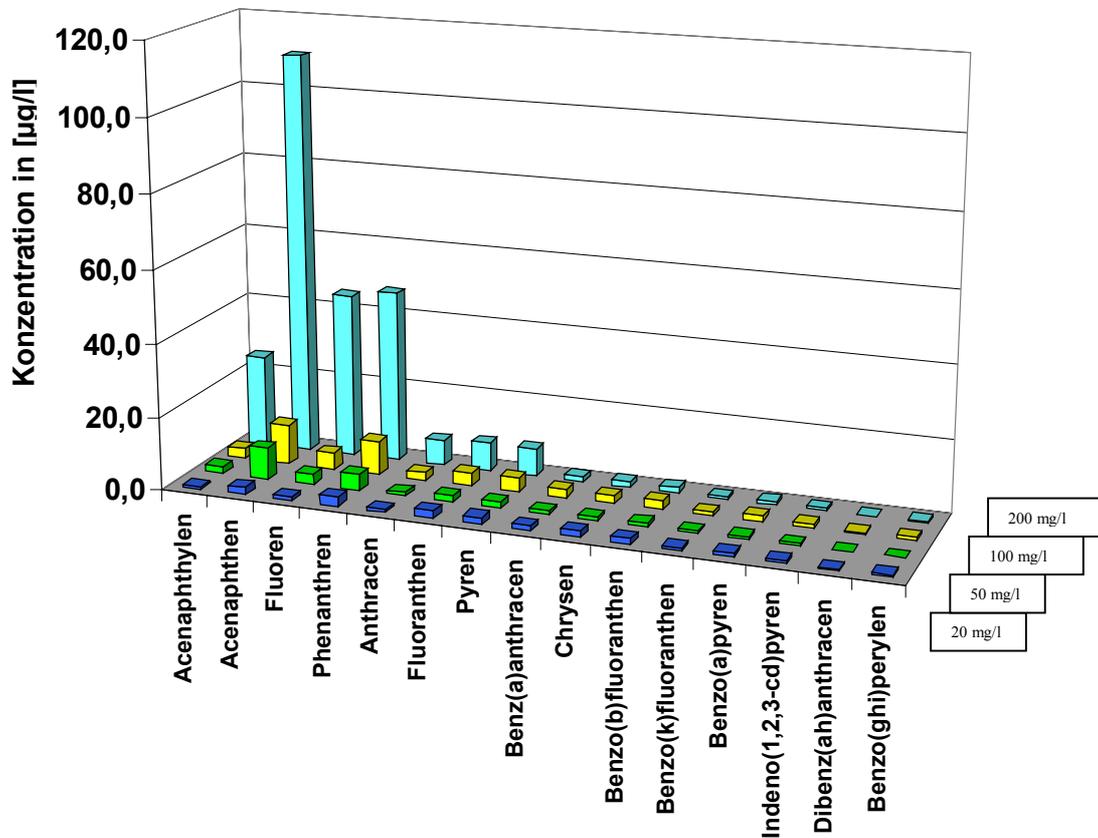


Abb. A3.7: Darstellung der wiedergefundenen PAK-Konzentration nach dem Batch-Versuch für die Bodenprobe 13.3 (Wiederholung; Naphthalin nicht dargestellt)

Die Ergebnisse der Versuchswiederholung zeigen, dass die absolute wiedergefundene Konzentration der PAK nach erfolgtem Batchversuch geringer ist als bei den Proben 3.3 und 6.3. Somit werden die PAK in der Bodenprobe 13.3 am stärksten adsorbiert. Auch in der vorliegenden Probe wird der Trend erkennbar, dass die PAK Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylene fast vollständig adsorbiert werden. Weiterhin wird ersichtlich, dass die niederkernigen PAK von Naphthalin (nicht dargestellt) bis Pyren mit zunehmender Konzentration der Dotierung von 20 bis 200 mg/l PAK auch entsprechend höhere PAK-Konzentrationen wiedergefunden werden.

Schließlich erfolgte eine Bestimmung einer Blindprobe. Dazu wurde eine mit PAK dotierte Wasserprobe analog der Bodenproben aufgearbeitet. Die Abbildung A3.8 zeigt die Wiederfindungsraten der PAK in Wasser.

Wiederfindungsrate PAK in Wasser

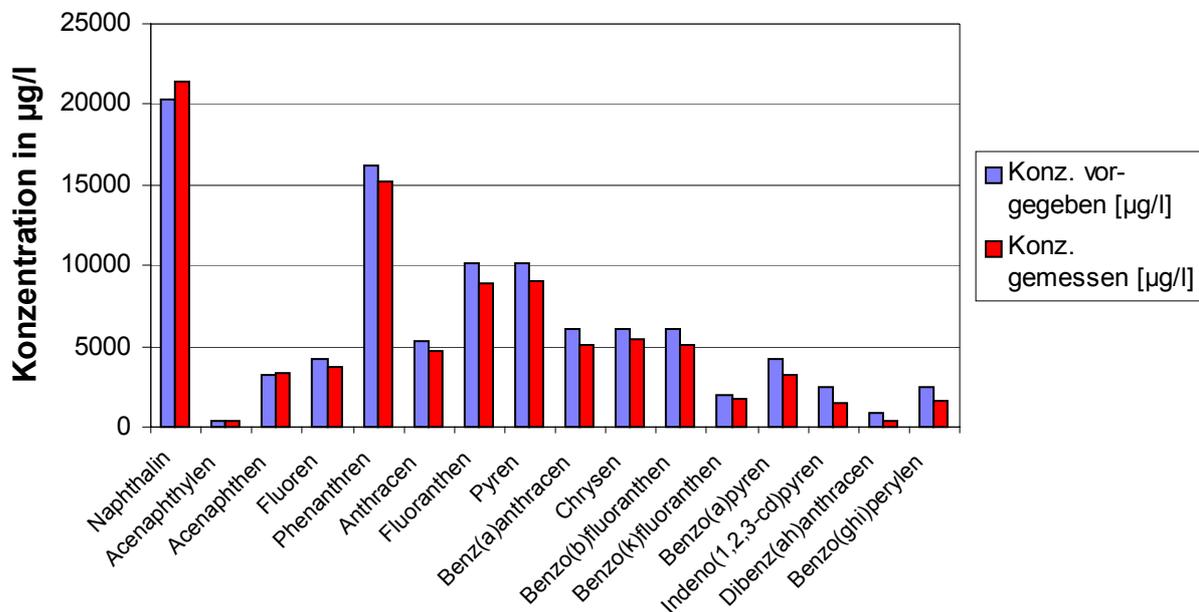


Abb. A3.8: Gegenüberstellung der ursprünglich eingesetzten PAK-Konzentration (Konzentration vorgegeben) und der wiedergefundenen PAK-Konzentration in Wasser (Konzentration gemessen)

Insgesamt zeigen sich auch für die höherkernigen PAK zufriedenstellende Wiederfindungsraten. Diese haben bei den Berechnungen der Adsorptionsisothermen Eingang gefunden.

4 Darstellung und Beschreibung der Adsorptionsisothermen

Der Prozess, bei dem eine Verbindung aus der wässrigen Phase einer Feststoffphase an- oder eingelagert wird, bezeichnet man als Sorption. Sie umfasst demnach sowohl die zweidimensionale Adsorption an Oberflächen oder den Grenzflächen der beteiligten Phasen als auch die dreidimensionale Absorption, ein vollständiger Phasenübergang mit lösungsähnlichem Charakter.

Ein weitverbreitetes Sorptionsmodell ist die Anwendung der empirischen Beziehung nach *Freundlich*, die auch in der vorliegenden Auswertung bei der Bestimmung der Adsorptionsisothermen zur Anwendung kam:

$$C_{Bo} = K_F \cdot C_W^{n_F}$$

C_{Bo}	Konzentration im Boden
K_F	<i>Freundlich</i> -Verteilungskoeffizient
C_W	Konzentration der wässrigen Phase
n_F	<i>Freundlich</i> -Exponent

Durch Logarithmieren von C_{Bo} und C_W kann die Freundlich-Isotherme linearisiert werden und ermöglicht durch eine lineare Regression die Bestimmung der Sorptionsparameter:

$$\log C_{Bo} = n_F \cdot \log C_W + \log K_F$$

Der $\log K_F$ ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden, n_F entspricht deren Steigung.

Die rein empirische Natur der *Freundlich*-Gleichung zeigt sich dadurch, dass keine Obergrenze der Konzentration am Adsorber festgelegt ist. Bei Erhöhung der Konzentration in der Lösung muss jedoch irgendwann einmal die maximale Adsorption erreicht werden. Obwohl die *Freundlich*-Gleichung diesen Fall nicht berücksichtigt, ist sie, wie die Praxis zeigt, in einem weiten Konzentrationsbereich anwendbar. Ausgenommen sind extrem hohe und extrem niedrige Konzentrationen.

Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse der Adsorptionsisothermen der Einzelverbindungen der EPA-PAK von Naphthalin bis Benzo(ghi)perylen sowie der Summe aller PAK. Aufgetragen sind jeweils die Gleichgewichtskonzentrationen der wässrigen Lösung gegen die Bodenkonzentration. Dargestellt sind jeweils 4 Punkt-Adsorptionsisothermen für die Bodenproben 3.3, 6.3 und 13.3 stoffspezifisch für alle Einzel-PAK. Des Weiteren wurde in jeder graphischen Darstellung die Funktionsgleichung aus der linearen Regression mit aufgenommen. Beispielsweise wurde für Naphthalin in der Bodenprobe die Gleichung

$$C_{Bo} = 23,0 \cdot C_W^{0,96}$$

ermittelt. Somit wurde für dieses Beispiel ein K_F von 23,0 und der Freundlich-Exponent n_F mit 0,96 errechnet. Das Sorptionsvermögen des Bodens wird im wesentlichen durch den *Freundlich*-Koeffizienten K_F beschrieben, während der Exponent n_F ein Maß für die Konzentrationsabhängigkeit des Sorptionsvermögens ist und Hinweise auf den Sorptionsmechanismus geben kann. Der K_F -Wert gilt als Maß für die Adsorptionskapazität eines Adsorbers (in unserem Fall die Bodenproben). Aufgrund stark unterschiedlicher Eigenschaften sowohl des Schadstoffes als auch der Böden können die K_F -Werte in einem weiten Bereich schwanken. Für das Beispiel Naphthalin (s. Abbildung A3.9) zeigt sich, dass der K_F -Wert für die drei untersuchten Böden von 23,0 (Boden 3.3) über 84,9 (Boden 6.3) auf 4587,73 (Boden 13.3) zunimmt. Das heißt, dass für Naphthalin die Adsorptionsfähigkeit der Böden in der Reihenfolge Boden 3.3, 6.3 und 13.3 zunimmt.

Der *Freundlich*-Exponent n_F ist im Idealfall gleich 1. Die Adsorption wird dann durch einen linearen Verteilungskoeffizienten beschrieben und die *Freundlich*-Gleichung vereinfacht sich zu:

$$C_{Bo} = K_F \cdot C_W$$

Bei Werten für den Exponenten > 1 kann auf eine steigende Adsorption bei steigender Konzentration in der Angebotslösung geschlossen werden. Für $n_F < 1$ verringert sich dagegen die Adsorption mit steigender Konzentration in der wässrigen Lösung, weil es bei höheren Konzentrationen für die Moleküle zunehmend schwieriger wird, leicht zugängliche Adsorptionsplätze zu besetzen. Für das Beispiel Naphthalin zeigt sich, dass der Exponent n_F für die Böden 3.3 mit 0,96 und 6.3 mit 0,87 nahe dem Wert 1 liegen und somit eine lineare Beziehung vorliegt. Der Boden 13.3 weist mit einem n_F -

Wert von 0,47 deutlich < 1 auf, d.h. es kommt mit zunehmender Konzentration an Naphthalin im Boden zu einer Absättigung der Adsorptionsplätze.

Die folgenden Abbildungen A3.9 bis A3.25 stellen die Adsorptionsisothermen der PAK von Naphthalin bis Benzo(ghi)perylen einschließlich der Summe über alle PAK graphisch dar.

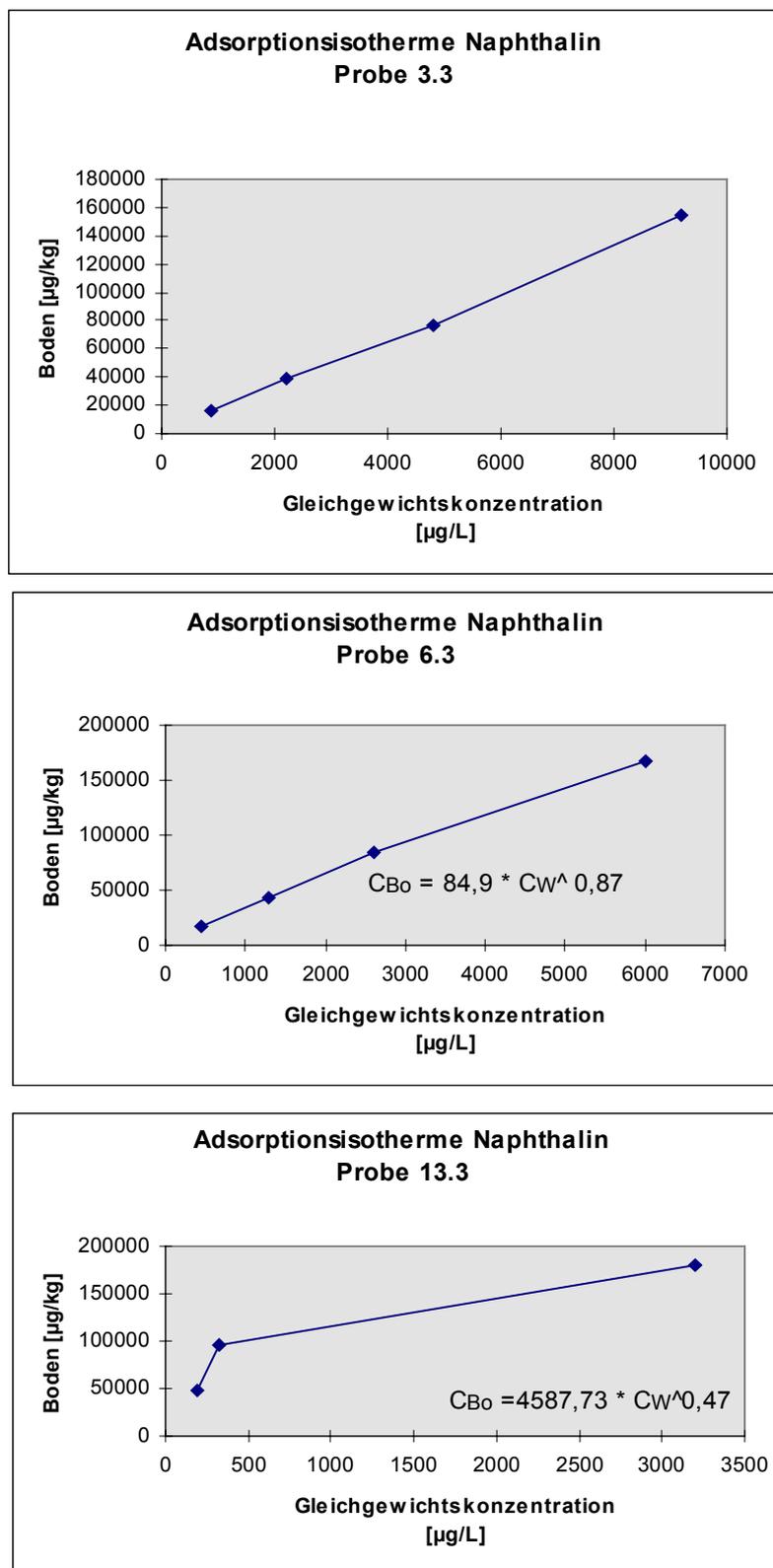


Abb. A3.9: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Naphthalin

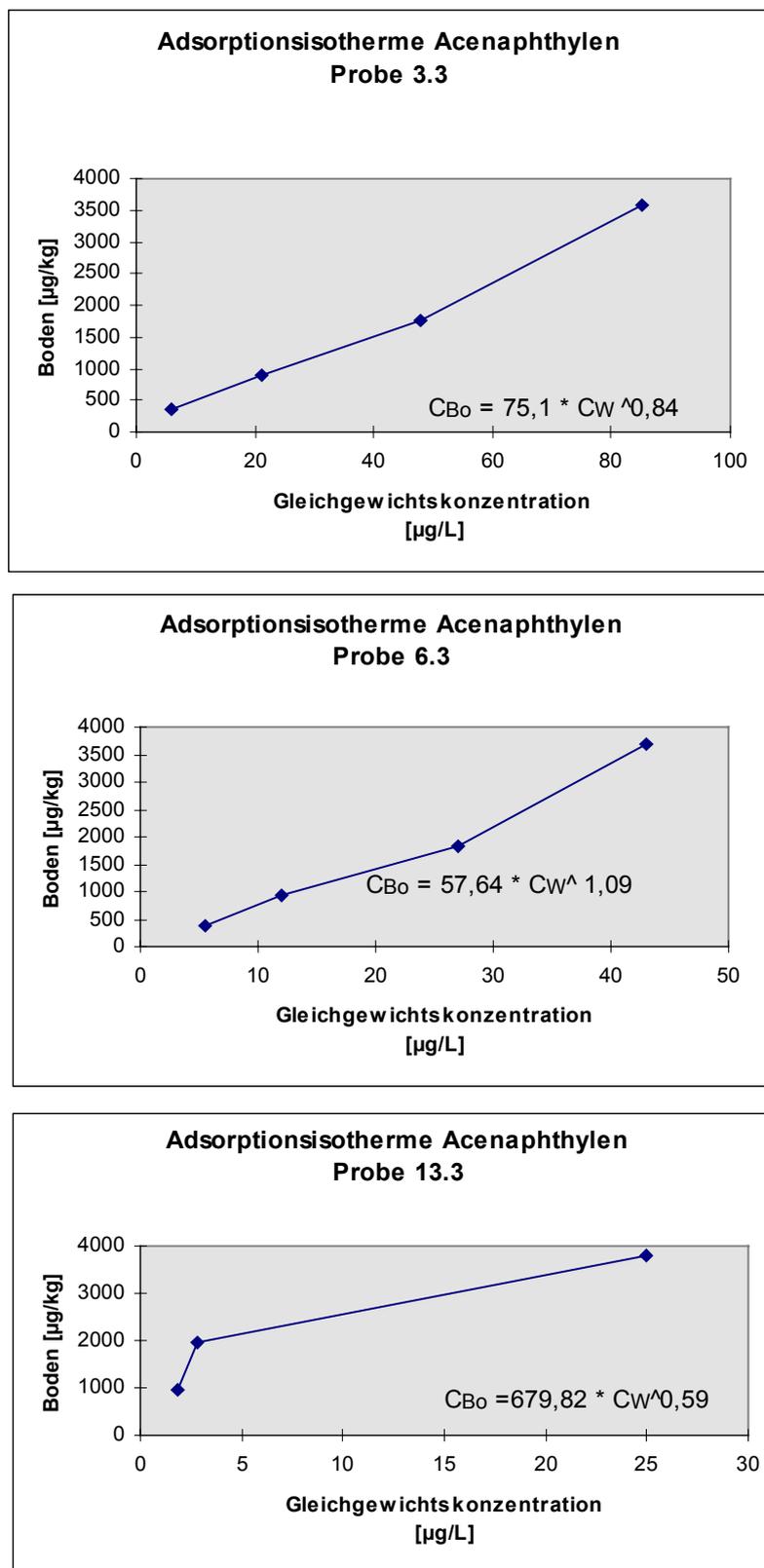


Abb. A3.10: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Acenaphthylene

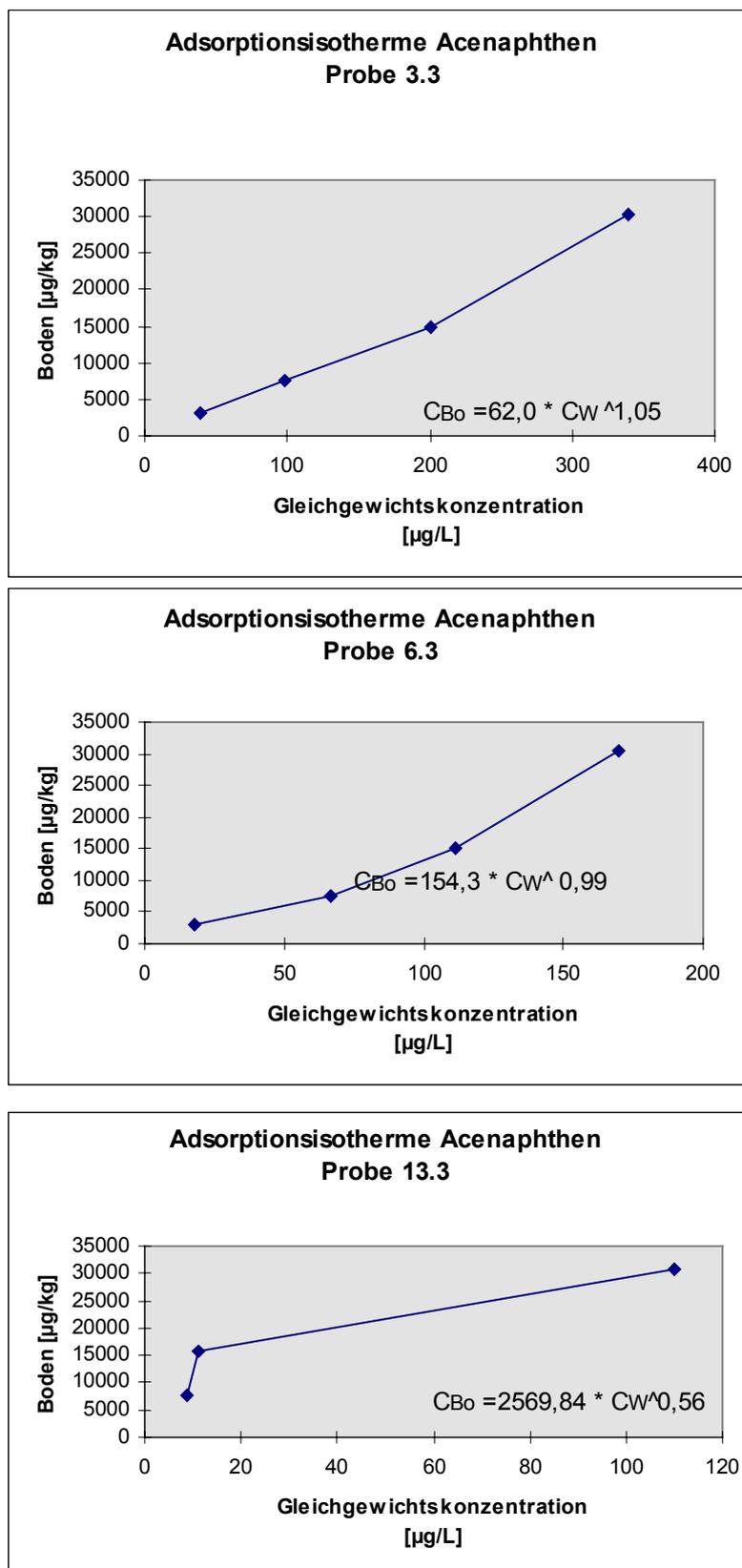


Abb. A3.11: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Acenaphthen

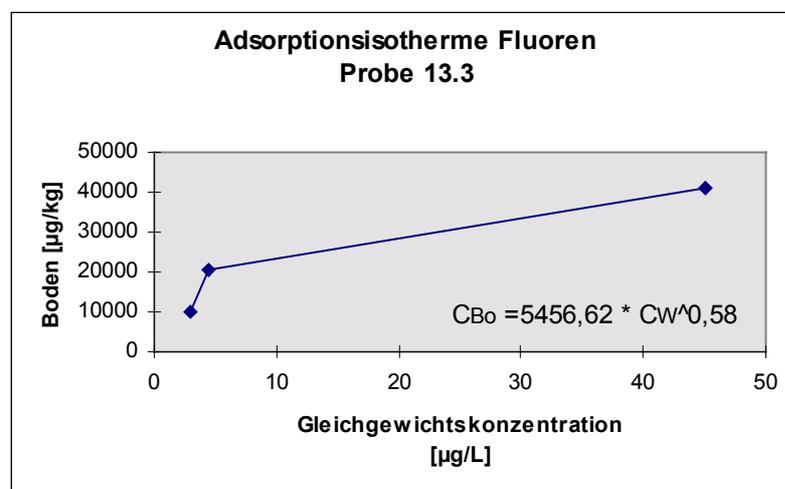
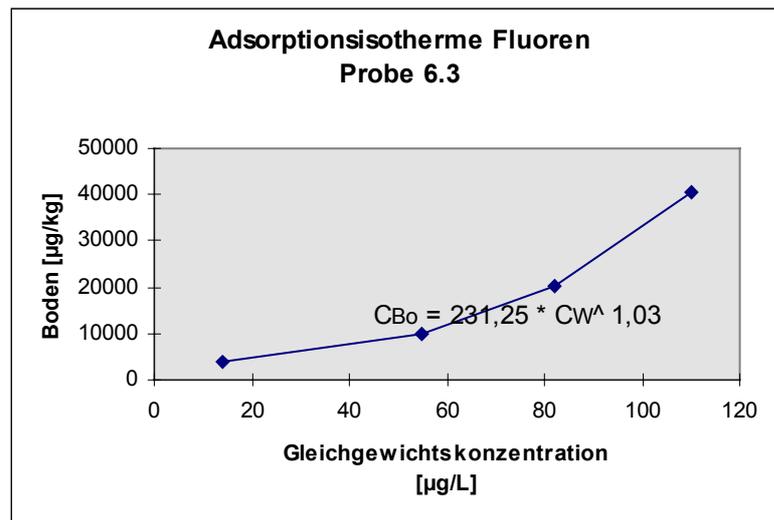
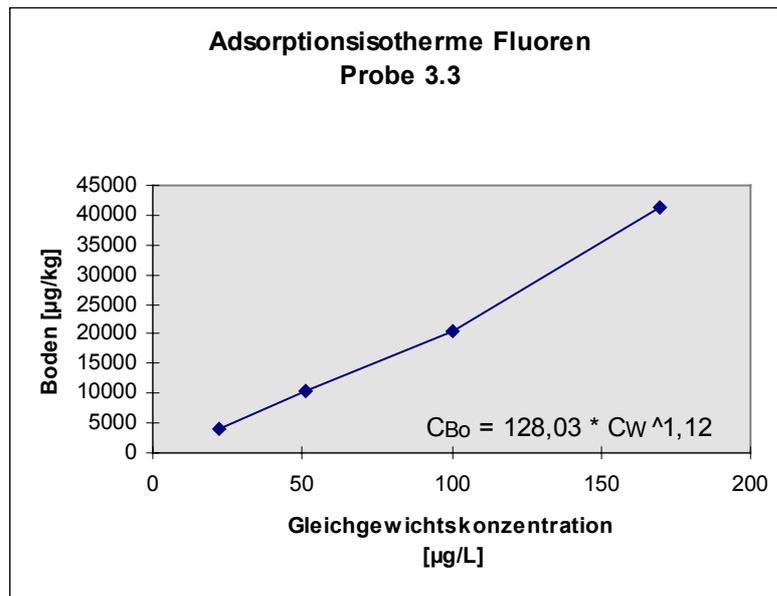


Abb. A3.12: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Fluoren

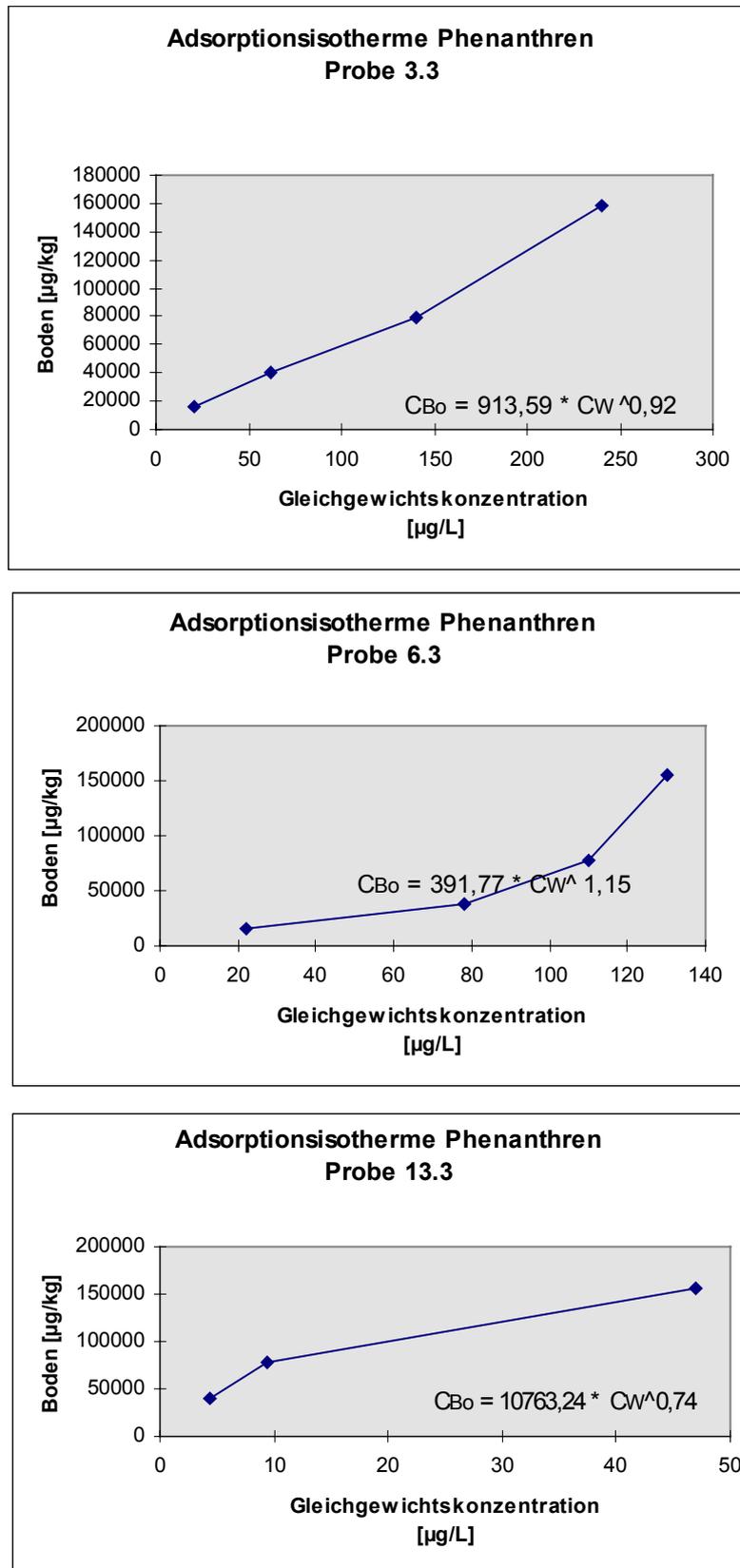


Abb. A3.13: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Phenanthren

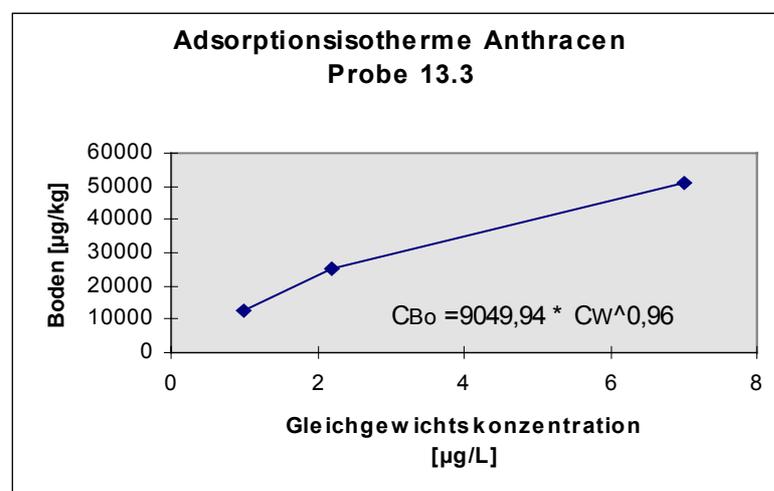
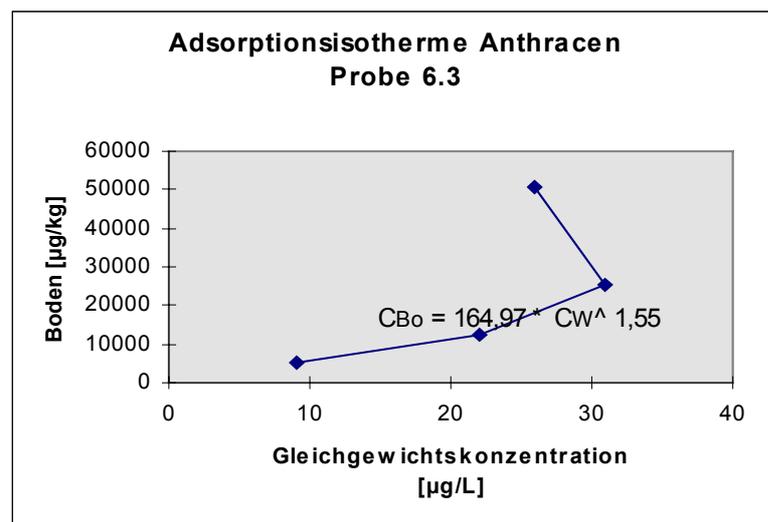
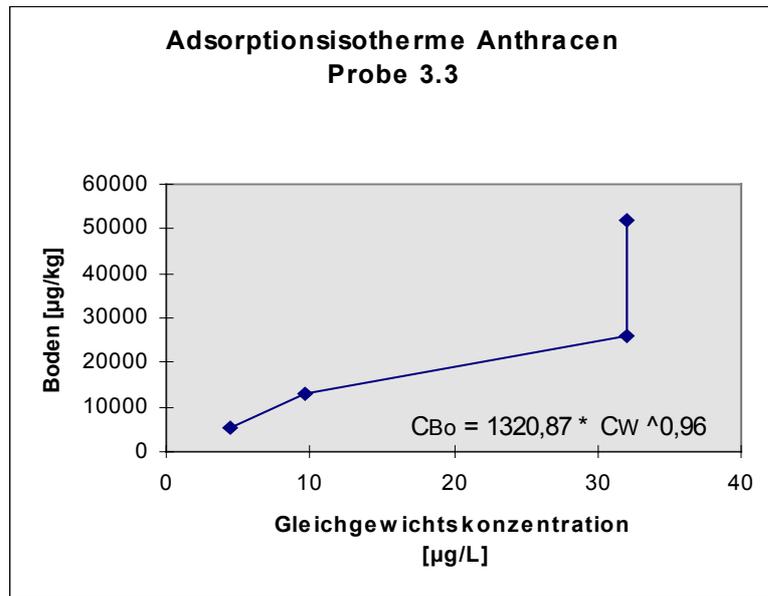


Abb. A3.14: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Anthracen

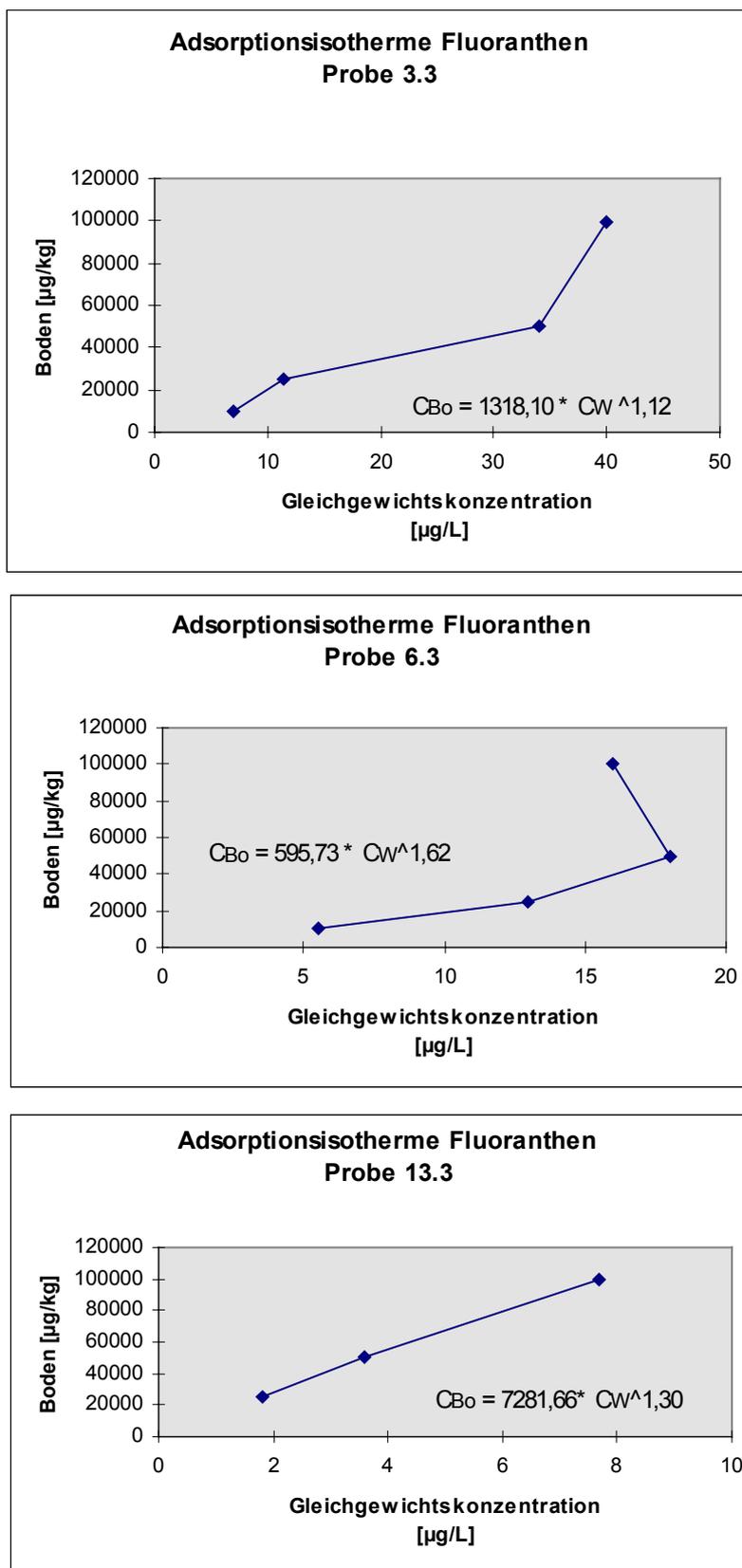


Abb. A3.15: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Fluoranthen

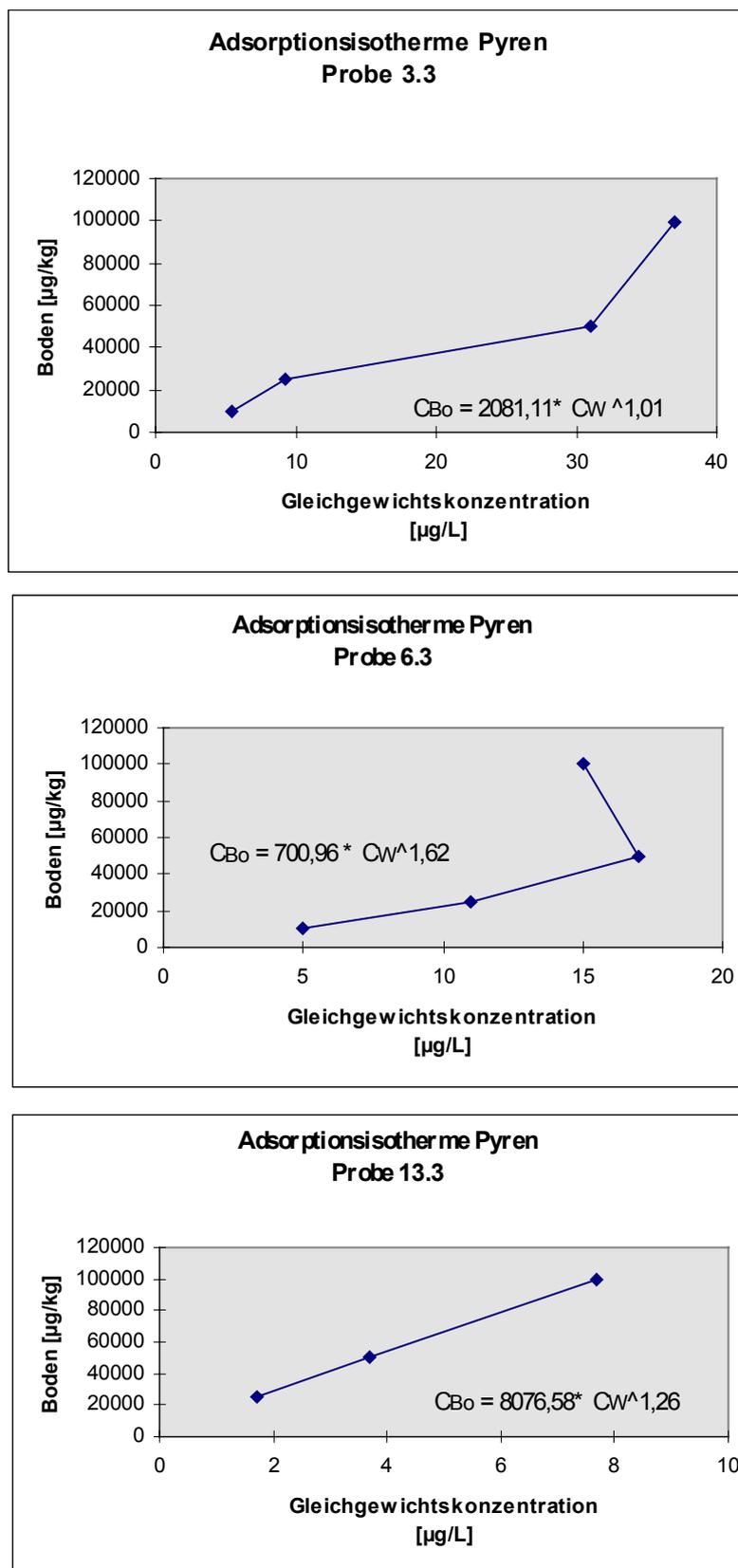


Abb. A3.16: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Pyren

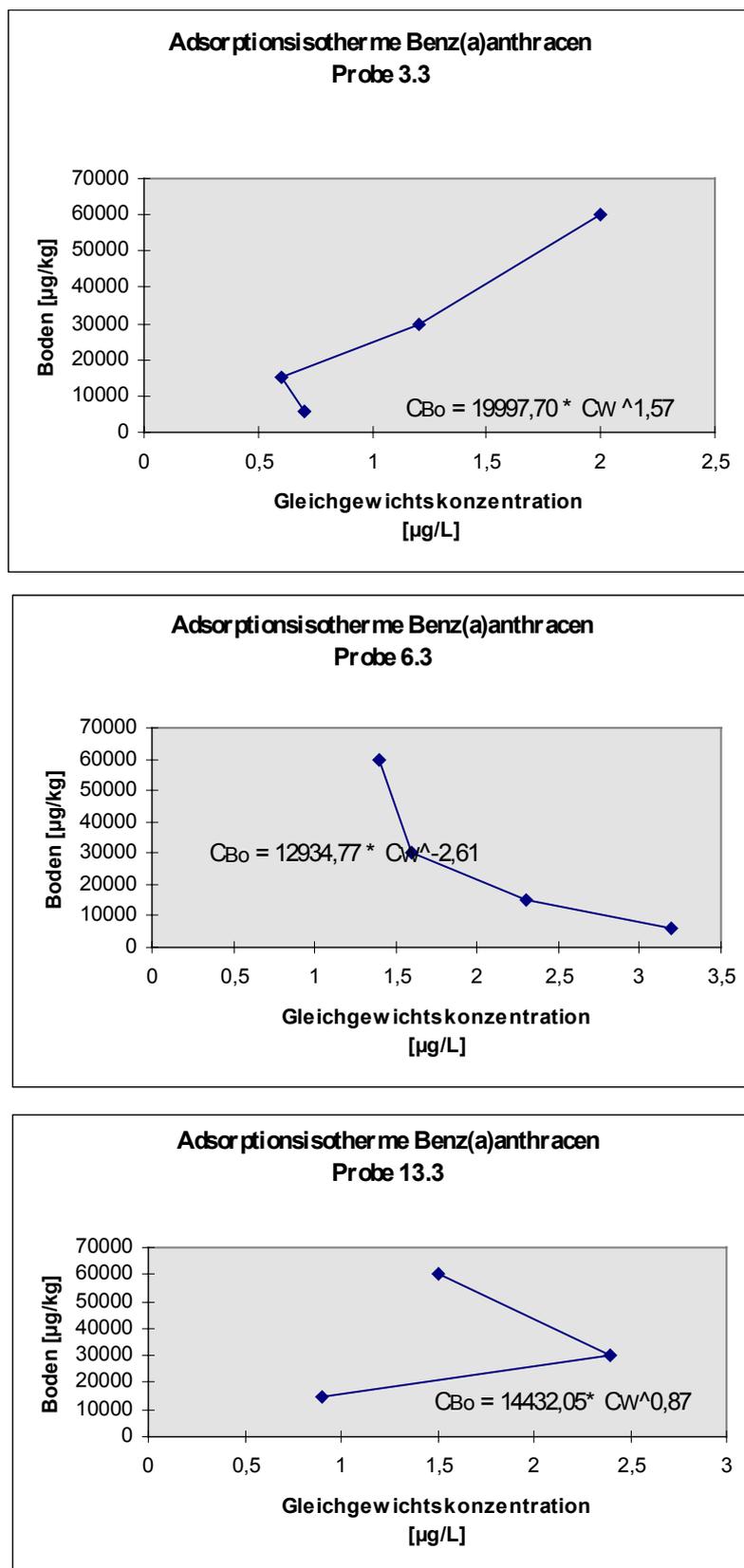


Abb. A3.17: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Benz(a)anthracen

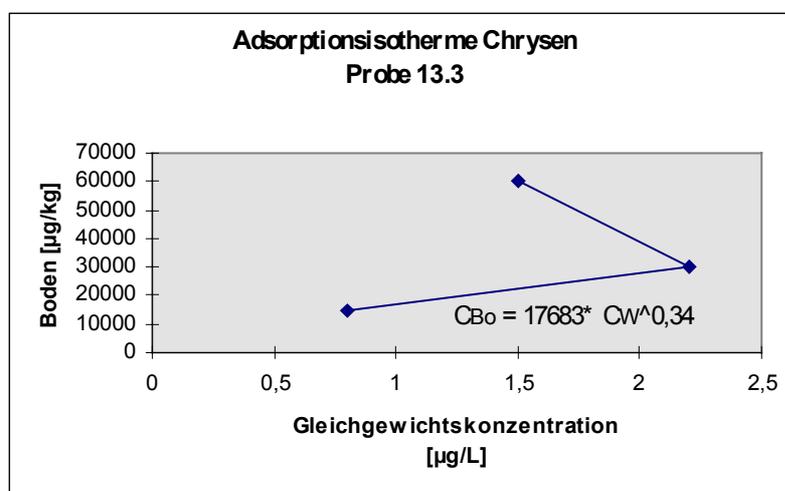
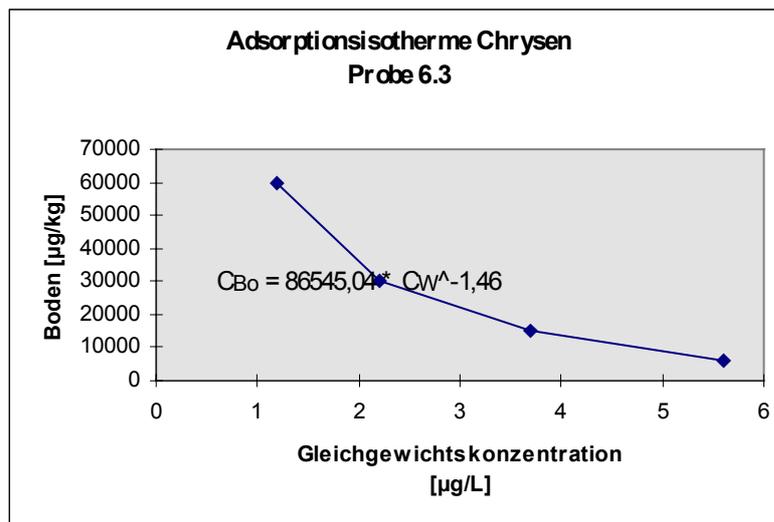
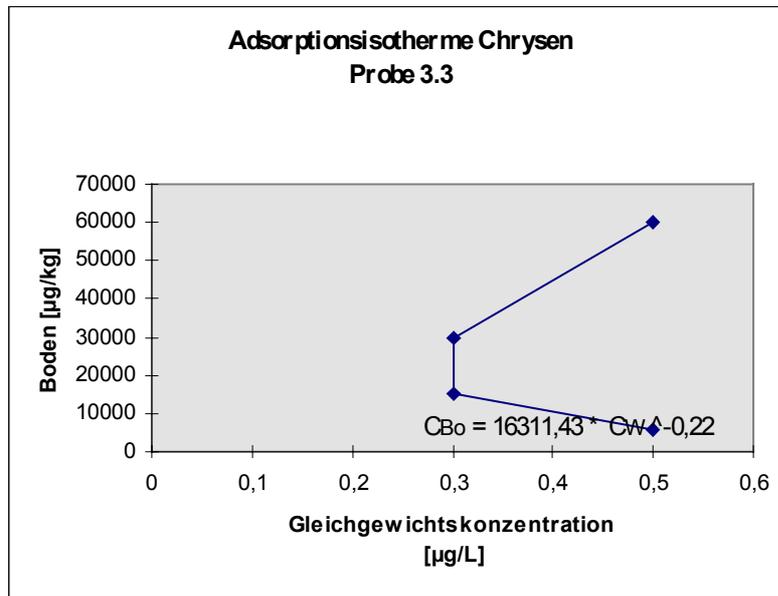


Abb. A3.18: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Chrysen

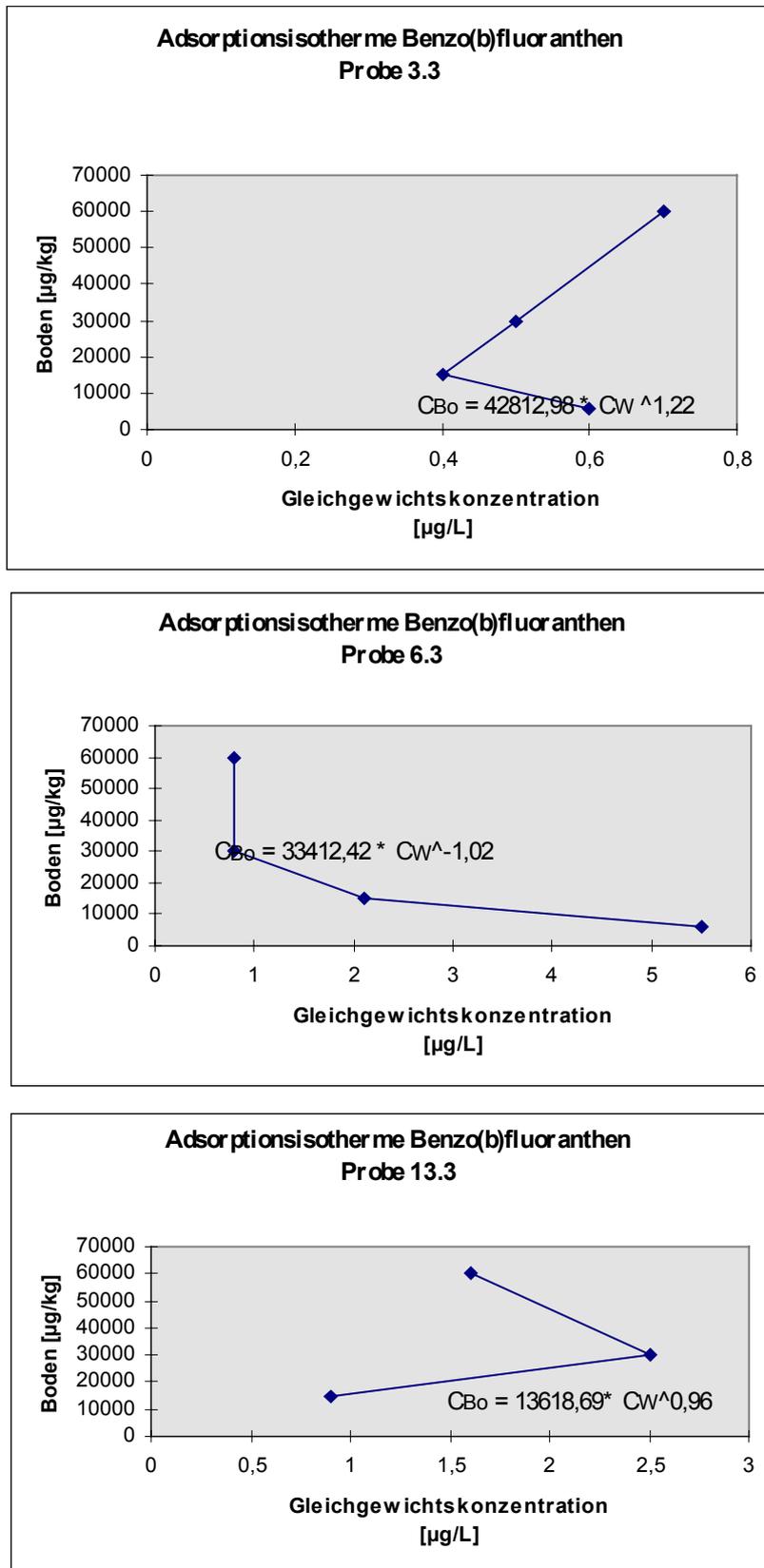


Abb. A3.19: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Benzo(b)fluoranthen

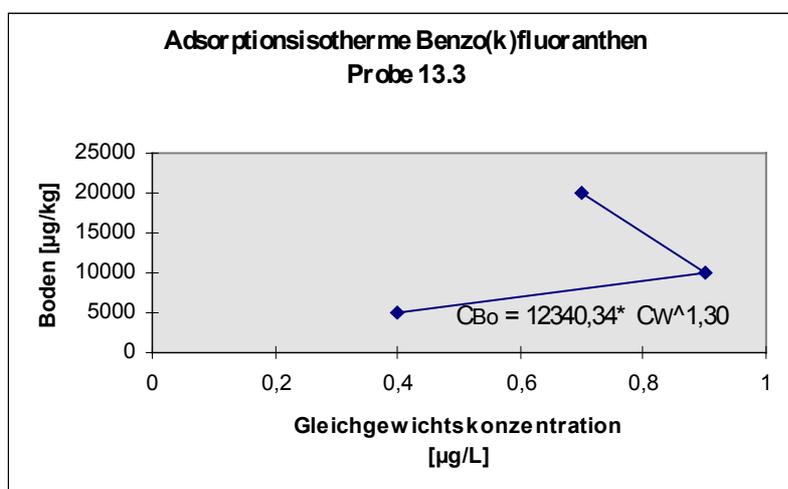
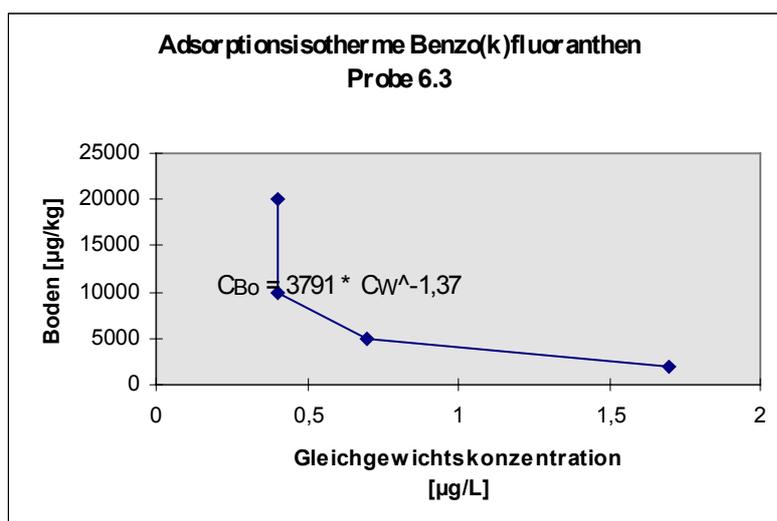
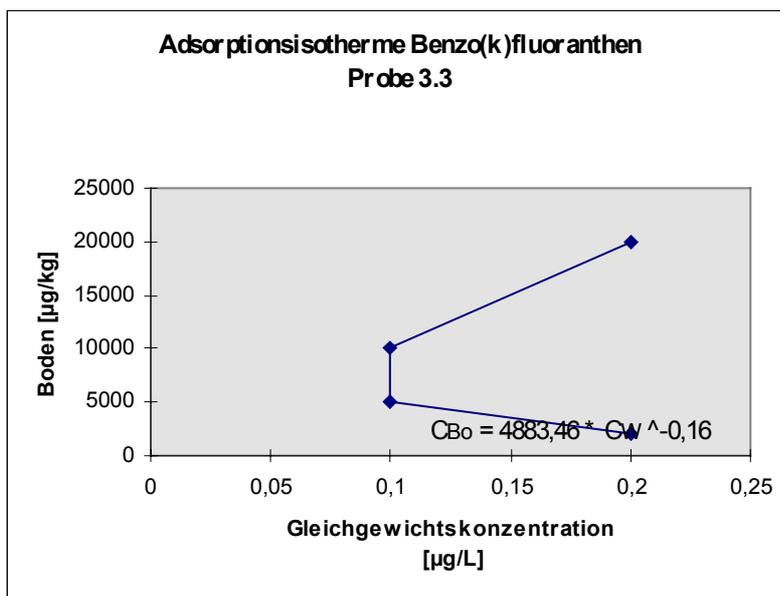


Abb. A3.20: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Benzo(k)fluoranthen

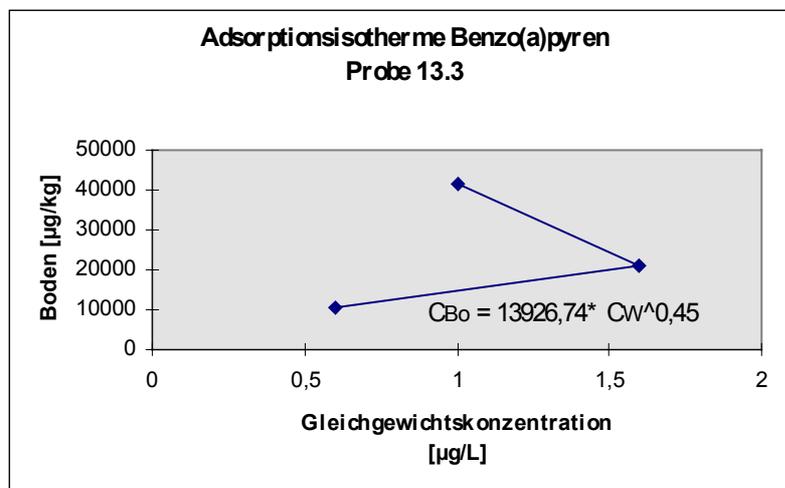
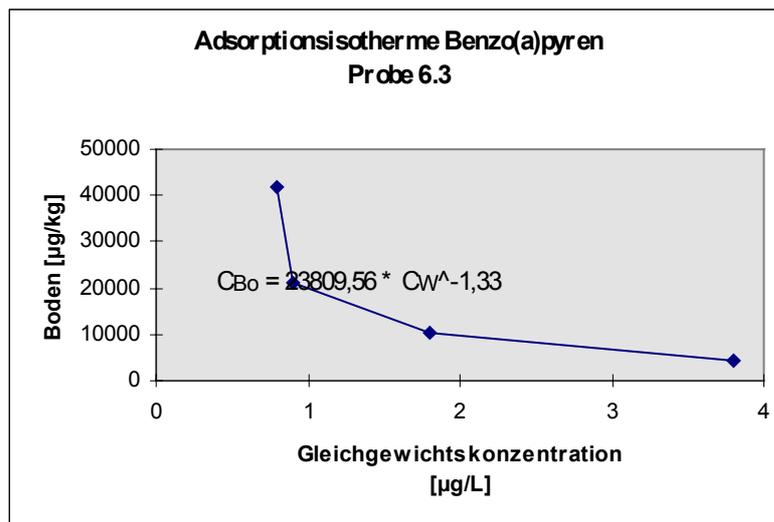
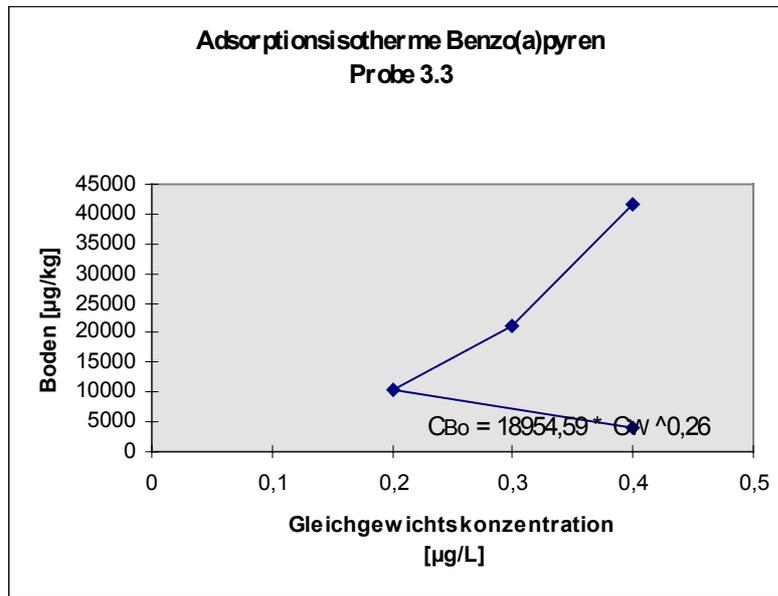


Abb. A3.21: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Benzo(a)pyren

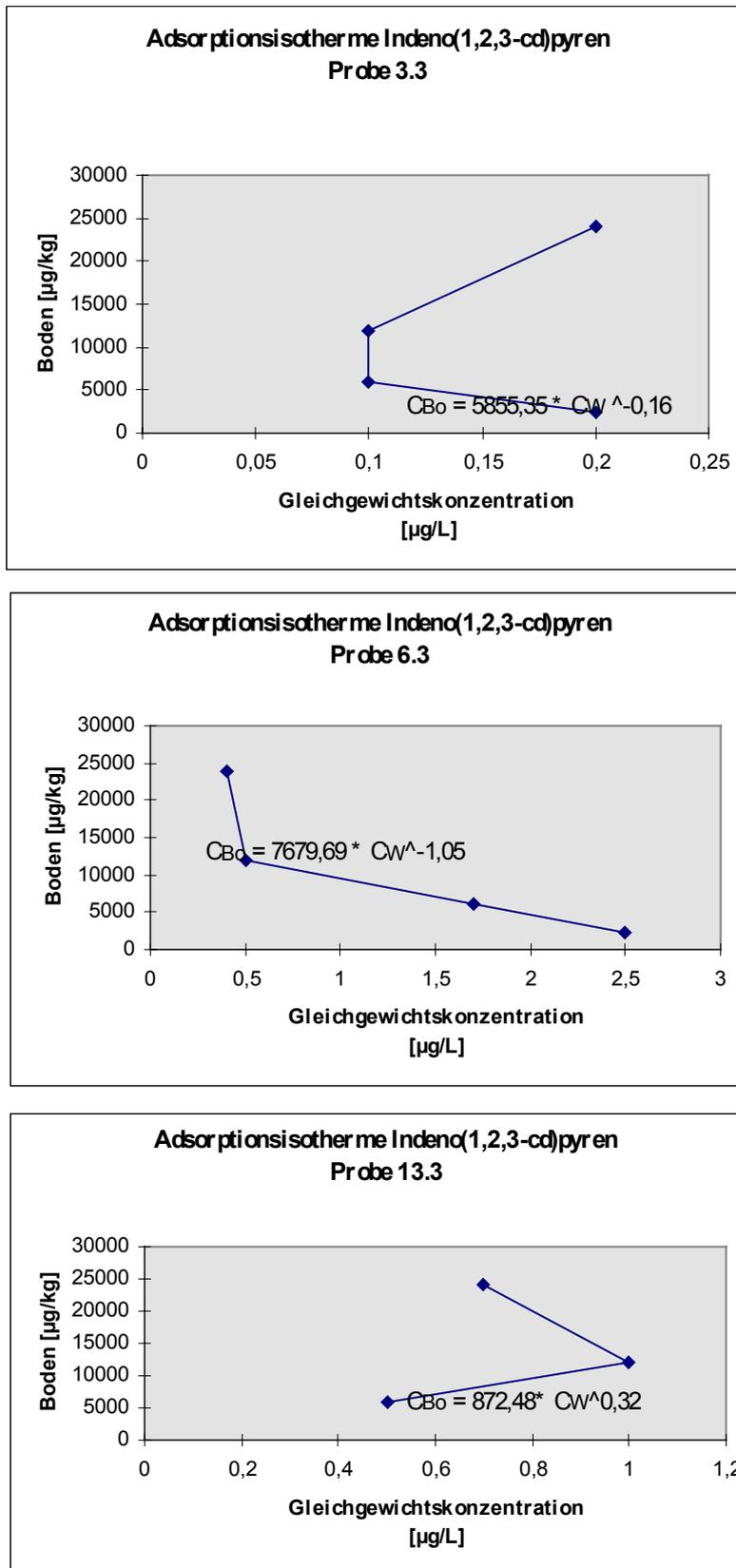


Abb. A3.22: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Indeno(1,2,3-cd)pyren

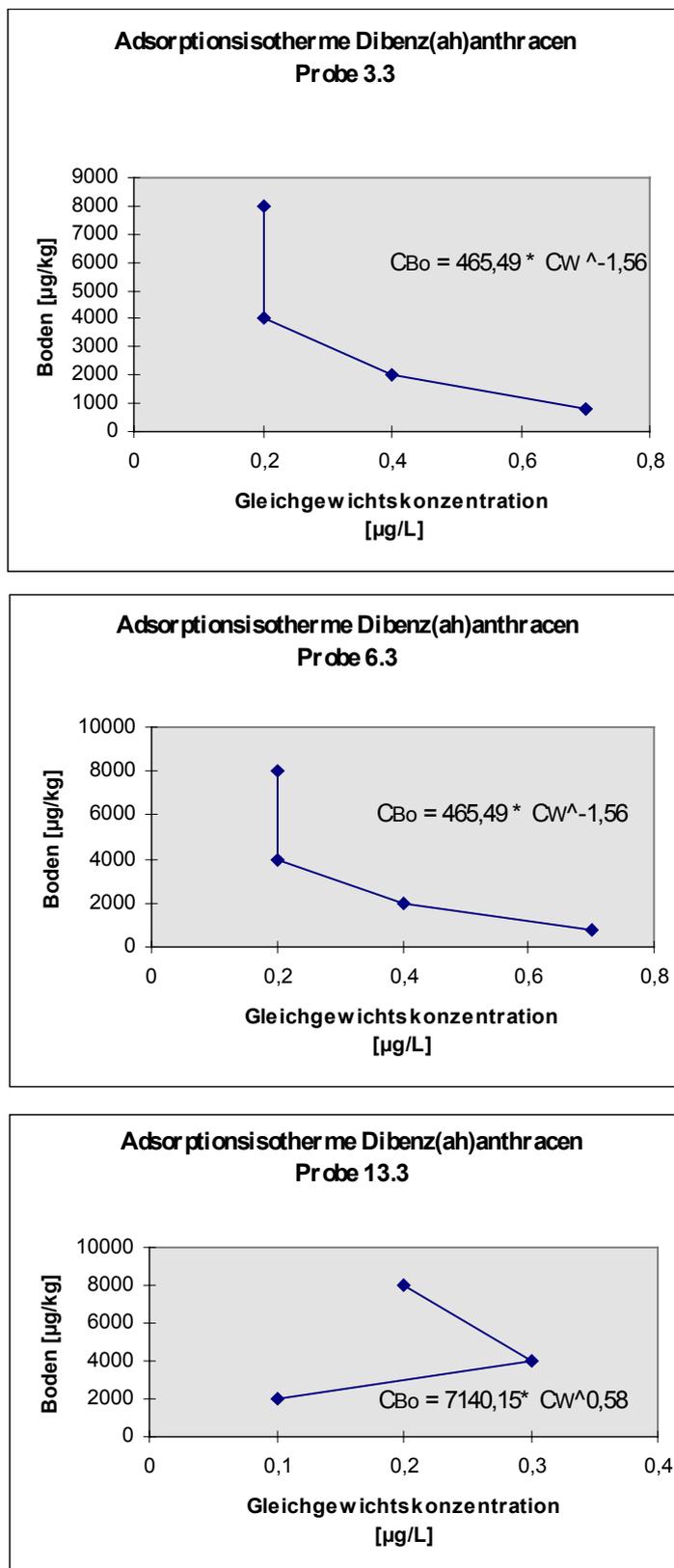


Abb. A3.23: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Dibenzo(a,h)anthracen

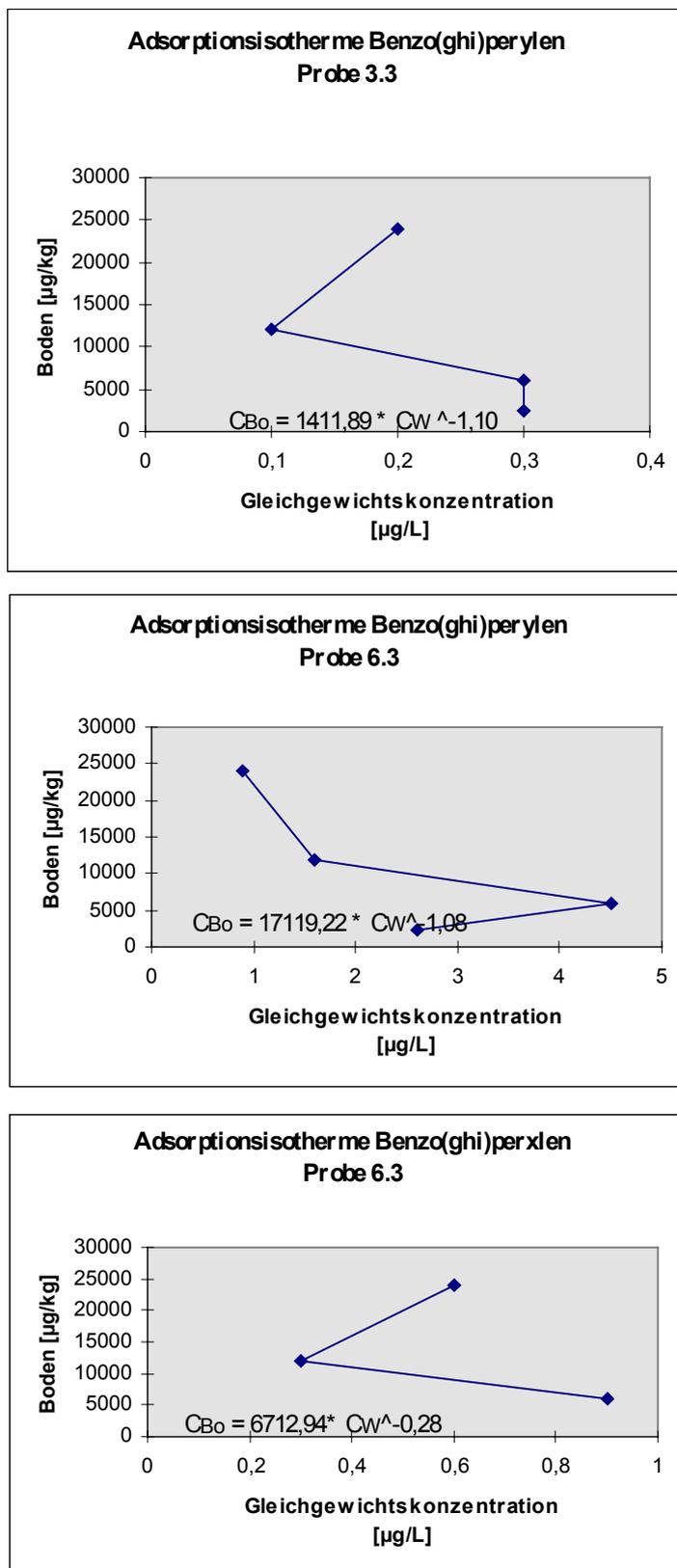


Abb. A3.24: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für Benzo(ghi)perylen

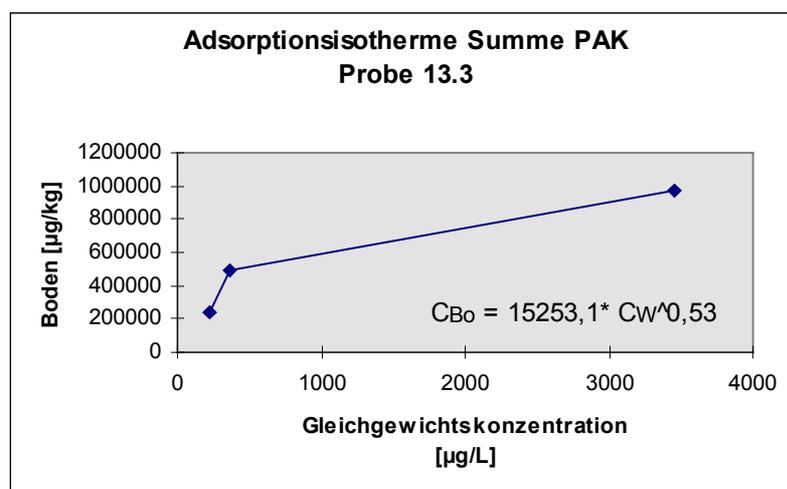
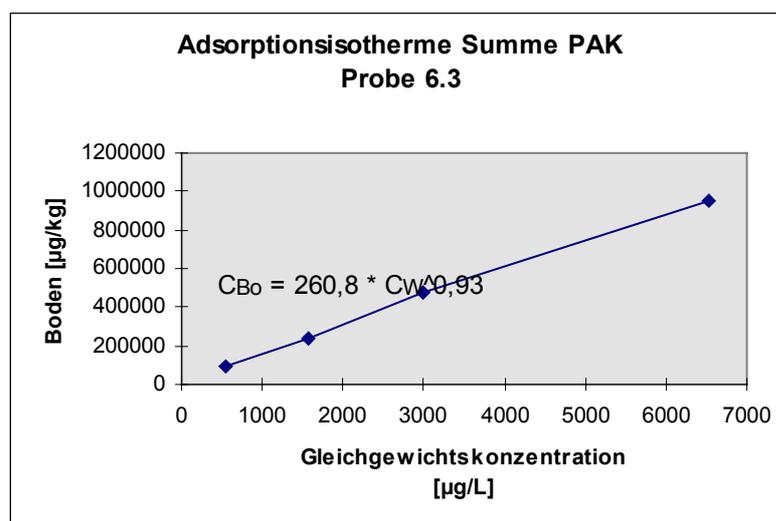
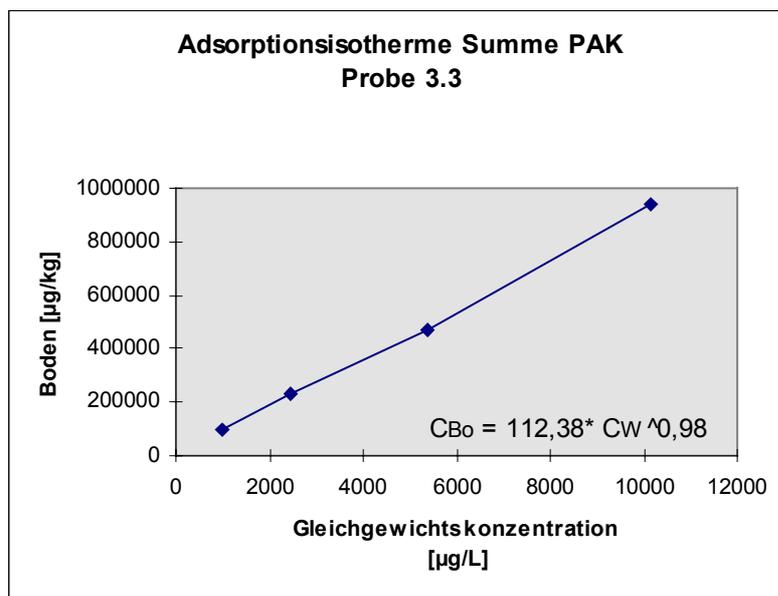


Abb. A3.25: Darstellung der 4 Punkt-Adsorptionsisothermen der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 für die Summe PAK

Die Adsorptionsisothermen für Acenaphthylen (Abb. A3.10), Acenaphthen (Abb. A3.11) und Fluoren (Abb. A3.12) zeigen ein ähnliches Verhalten wie die bereits beschriebene Adsorptionsisotherme des Naphthalin. Bei allen drei Stoffen ist der Exponent n_F nahe 1, d.h. es liegt der Idealfall vor mit einem linearen Verteilungskoeffizienten für die Böden 3.3 und 6.3. Der *Freundlich*-Exponent des Boden 13.3 liegt für die Stoffe Acenaphthylen Acenaphthen und Fluoren bei jeweils etwa 0,58 deutlich unter 1, d.h. es kommt mit zunehmender Konzentration der Schadstoffe im Boden zu einer Absättigung der Adsorptionsplätze. Die Ergebnisse der K_F -Werte zeigen, dass für die drei genannten PAK-Einzelsubstanzen die Adsorptionsfähigkeit in der Reihenfolge Boden 3.3, 6.3 und 13.3 zunimmt.

Die Ergebnisse der Adsorptionsisotherme beim Phenanthren zeigen für alle drei Böden Werte im Exponenten nahe 1. Die K_F -Werte sind im Vergleich zum relativ gut in Wasser löslichen Naphthalin beim Phenanthren deutlich höher und sind beim Boden 13.3 bereits bei über 10.000. Die Adsorptionsfähigkeit nimmt in der Reihenfolge der Böden 6.3, 3.3 und 13.3 zu.

Die Adsorptionsisothermen der Stoffe Anthracen, Fluoranthen und Pyren zeigen untereinander ebenfalls ein ähnliches Verhalten. Unschlüssig ist bei der Bodenprobe 6.3 für die drei genannten PAK-Einzelsubstanzen jeweils die höchste Bodenkonzentration, weil die Gleichgewichtskonzentration niedriger ist als die der zweitgrößten Konzentration. Insgesamt zeigt sich eine Zunahme der Adsorptionsfähigkeit in der Reihenfolge der Böden 6.3, 3.3 und 13.3. Die K_F -Werte liegen z.T. mit Werten von 1,3 bis 1,6 deutlich über 1.

Die PAK mit mehr als 4 Benzolringen von Benz(a)anthracen bis Benzo(ghi)perylen (Abb. A3.17 bis Abb. A3.24) zeigen vor allem bei der Bodenprobe 6.3 mit einem negativen Exponenten ein unschlüssiges Verhalten. Insgesamt sind die Löslichkeiten der PAK so gering, dass für diese Stoffe keine eindeutigen Aussagen mehr getroffen werden können. Die sehr großen K_F -Werte von z.T. über 20.000 deuten eine enorm große Adsorption an die Böden an.

5 Das VLEACH-Modell der U.S.EPA

5.1 Allgemeines

Das eindimensionale Finite-Differenzenmodell VLEACH-Modell zur Abschätzung des Schadstoffausstrages durch die ungesättigte Bodenzone wurde vom Center for Subsurfaces Modeling Support CSMOS der U.S.EPA (1995) in der Version 2.2 entwickelt. Eine erste Version des Modells konnte 1990 vorgestellt werden und anhand von Praxisanwendungen über 5 Jahre validiert und bis zum derzeitigen Bearbeitungsstand optimiert werden. Das VLEACH-Modell berechnet für eine frei zu definierende Anzahl von Strömungszellen den Austrag organischer Schadstoffe in einem Dreiphasengleichgewicht (Boden/Wasser/Bodenluft) ins Grundwasser. Das Modell geht von einer linearen reversiblen Adsorptions-Desorptionsisotherme aus, die die Schadstoffverteilung in den Kompartimenten simuliert. Die Abbaubarkeit der Stoffe wird nicht berücksichtigt. Die Berechnung erfolgt in frei zu definierenden Zeitschritten. Unter Einbeziehung der Grundwasserneubildungsrate und der relevanten Polygonfläche des betrachteten Segmentes können auch Massenströme ins Grundwasser abgeschätzt werden (siehe Abbildung A3.26). Für die Segmente werden die Boden-, Sickerwasser- und Bodenluftkonzentration berechnet.

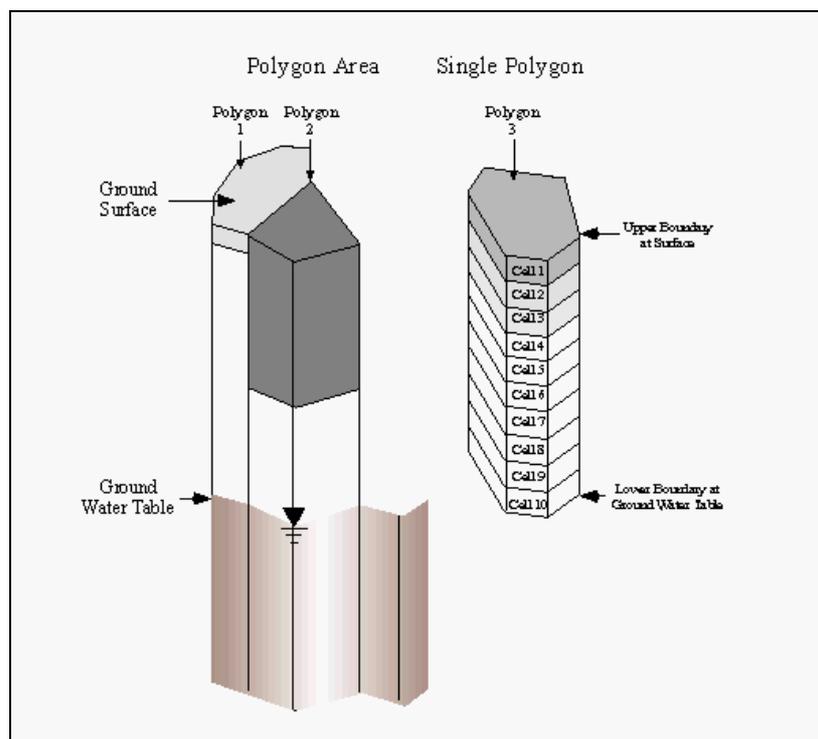


Abb. A3 . 26: Flächenbezug des VLEACH-Modells durch Polygone

Das VLEACH-Modell verwendet folgende Eingabeparameter:

- Titel: Der Titel kann durch 80 Zeichen beschrieben werden. Der Titel wird bei jedem Ausdruck mit ausgegeben.
- Anzahl der Polygone: Die Anzahl der Polygone wird vom Modell vorgegeben. Jedes Polygon verfügt über den gleichen Datensatz.
- Zeitschritte: Die Zeitschritte werden in Jahren dargestellt (variable Eingabe 0,01).
- Simulationszeit: Die Gesamtsimulationszeit wird in der Einheit „Jahre“ eingegeben (variable Eingabe 0, 40, 80, 120 Jahre).
- Ausgabezeitintervalle: Die Ausgabeintervalle werden im Ausgabefile aufgelistet.
- Tiefen-Zeitintervalle: Das Tiefen-Zeitintervall wird mit den Konzentrationen des vertikalen Profils korreliert.
- Verteilungskoeffizient für den organischen Kohlenstoff (K_{oc}): Der Verteilungskoeffizient für den organischen Kohlenstoff wird in mL/g eingegeben. Die K_{oc} -Werte wurden durch Batch-Versuche ermittelt.
- Henry-Konstante: Die empirische Henry-Konstante (dimensionslos) beschreibt den Verteilungskoeffizient zwischen einer Flüssigkeit und der korrespondierenden Gasphase. Die Henry-Konstante ist eine Funktion der Wasserlöslichkeit und des Partialdampfdruckes des Stoffes (aus der Literatur entnommen).

- i) Wasserlöslichkeit: Die Einheit der Wasserlöslichkeit ist mg/L. Im Anhang zum Manual des Modells sind Wasserlöslichkeiten der Schadstoffe aus der Literatur dargestellt (aus der Literatur entnommen).
- j) Freie Diffusion in Luft: Die Freie Diffusion wird in der Einheit m^2/d angegeben (aus der Literatur entnommen).
- k) siehe Punkt a)
- l) Fläche des Polygons: Die Fläche des Polygons wird über Triangulation oder ähnliche Verfahren berechnet und in der Einheit „square feet“ eingegeben (variable Eingabe von 100 m^2).
- m) Vertikale Zellenausdehnung: Die vertikale Zellendicke wird in „feet“ angegeben (variable Eingabe $0,25 \text{ m}$).
- n) Grundwasserneubildungsrate Q: Die Grundwasserneubildungsrate beschreibt die Geschwindigkeit, mit der das Sickerwasser sich in der ungesättigten Zone bewegt. Die Einheit ist „feet pro Jahr“. In der ungesättigten Zone ist die Fließgeschwindigkeit des Wassers eine Funktion des Wassergehaltes. Somit soll die Neubildungsrate kleiner oder gleich der hydraulischen Durchlässigkeit unter Berücksichtigung des modellierten Wassergehaltes sein (wurde aus Literaturdaten abgeschätzt (FH DGG, 1977)).
- o) Dichte des Bodens: Die Dichte des Bodens wird in der Einheit g/cm^3 eingegeben (wurde als Literaturwert abgeschätzt).
- p) Effektive Porosität: Die effektive Porosität ist die für einen Wassertransport verfügbare Porosität (dimensionslos) (wurde als Literaturwert abgeschätzt).
- q) Wassergehalt des Bodens: Der Wassergehalt des Bodens wird in Prozent des Gesamtvolumens eingegeben. Für diesen Parameter wird vorausgesetzt, dass dieser konstant in Raum und Zeit vorliegt. Das heißt, die Bildung von sich aufstauender Nässe bei Starkregenereignissen wird nicht berücksichtigt (Messdaten verwendet).
- r) C_{org} -Gehalt des Bodens: Die Fraktion des organischen Materials im Boden kann durch den C_{org} -Gehalt (dimensionslos) beschrieben werden. Über den C_{org} -Gehalt kann eine Aussage zum Adsorptionspotential des Bodens gegenüber unpolaren organischen Verbindungen getroffen werden (Messdaten verwendet).
- s) Verunreinigung des Niederschlagswassers: Der Parameter definiert die Verunreinigung des infiltrierenden Niederschlagswassers in der Einheit mg/L (als nicht belastet angenommen).
- t) Obere Luftkonzentration: Dieser Parameter bemisst die Umgebungskonzentrationen in der Atmosphäre in mg/L über dem betrachteten Standort (wie s)).
- u) Bodenluftkonzentration: Dieser Parameter bemisst die Bodenluftkonzentrationen in mg/L über dem Grundwasser (wie t)).
- v) Ausgangskonzentration: Dieser Parameter definiert die initiale Ausgangskonzentration im Boden in $\mu\text{g}/\text{kg}$ (Messdaten verwendet).

Eine Sensitivitätsbetrachtung des Modells zeigt, dass der Verteilungskoeffizient K_{oc} , die Infiltrationsgeschwindigkeit Q und der Gehalt an C_{org} die sensitivsten Parameter des Modells darstellen (siehe Abbildung A3.27). Deshalb ist bei diesen Parametern eine möglichst standortspezifische Untersuchung zu fordern.

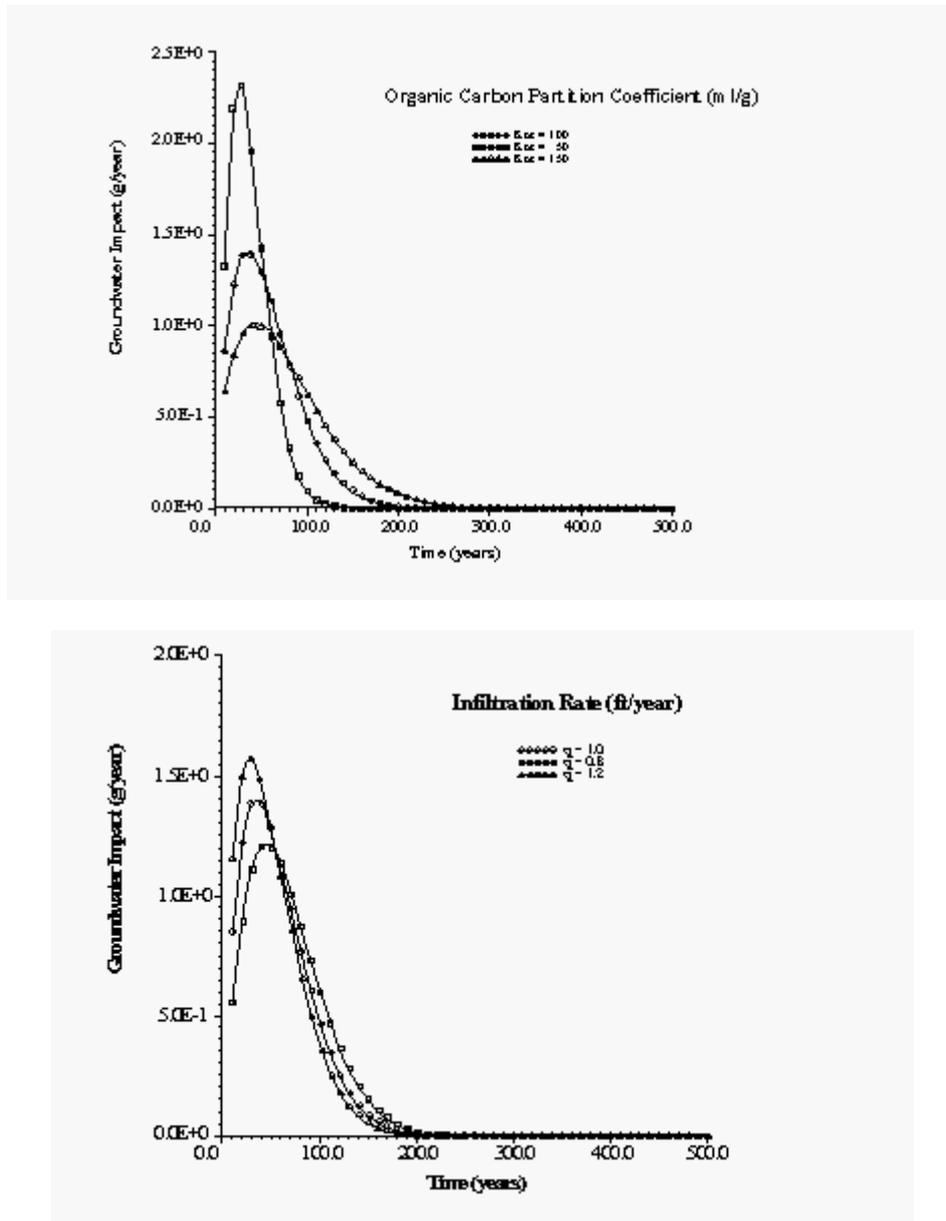


Abb. A3.27: Darstellung der Sensitivitätsanalyse für die Parameter K_{oc} und Q

VLEACH MODEL DATA SHEET		
Modeler(s):		
Date:		
Chemical Name:		
Simulation Data		
Title:		
Number of Polygons:		
Timestep:		(years)
Simulation Time:		(years)
Output Time Interval		(years)
Profile Time Interval		(years)
Organic Carbon Distribution Coefficient		(ml/g)
Henry's Constant		
Water Solubility		(mg/L)
Free Air Diffusion Coefficient		(m ² /day)
Polygon Data		
Title:		
Area		(feet ²)
Vertical Cell Dimension		(feet)
Recharge Rate		(feet/year)
Dry Bulk Density		(g/cm ³)
Effective Porosity		
Volumetric Water Content		
Soil Organic Carbon Content		
Concentration of Recharge Water		(mg/L)
Upper Boundary Condition		(mg/L)
Lower Boundary Condition		(mg/L)
Cell Number		
Initial Contaminant Concentration in Cells		(µg/kg)

E-1

Abb. A3.28: Eingabeblatt für das VLEACH-Modell

5.2 Ergebnisse der Transportrechnungen

Für die Transportberechnungen der PAK in der ungesättigten Bodenzone wurde das VLEACH-Modell eingesetzt. Die Ausgangskonzentrationen, der C_{org} -Gehalt und der Wassergehalt der Böden 3.3, 6.3 und 13.3 wurden analytisch bestimmt, während die K_{OC} -Werte aus den Adsorptionsisothermen bestimmt wurden. Der K_{OC} ergibt sich aus dem Verhältnis $K_{\text{D}}/C_{\text{org}}$ und der K_{D} -Wert wiederum aus dem Verhältnis der Gleichgewichtskonzentrationen des Bodens zur wässrigen Lösung, die analytisch bestimmt wurden. Die einzelnen für das VLEACH-Modell eingegebenen Parameter der PAK-Einzelsubstanzen und der jeweiligen Böden sind in Anlage 2 des Berichtes abgelegt. Zielsetzung des Modelleinsatzes ist die Vorhersage der Langzeitausbreitung der 16 polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem belasteten oberen Meter der Bodenprobe.

Die weiteren Abbildungen zeigen die Ergebnisse exemplarisch für Naphthalin als ein vergleichsweise mobiles Schadstoffmolekül. Als Zeitschritte wurden jeweils 40 Jahre, als Tiefenschritte 0,25 m ausgewählt.

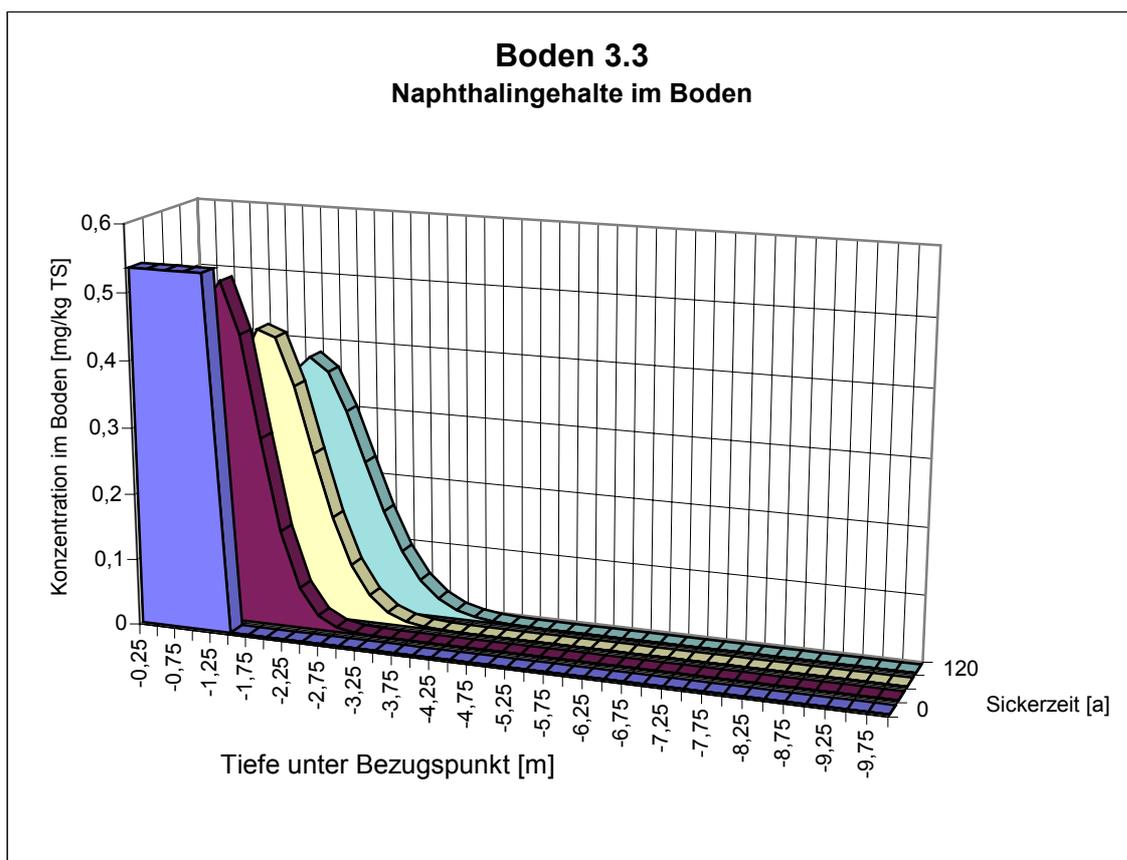


Abb. A3.29: Ergebnisse der Transportberechnungen am Beispiel Naphthalin für Boden 3.3

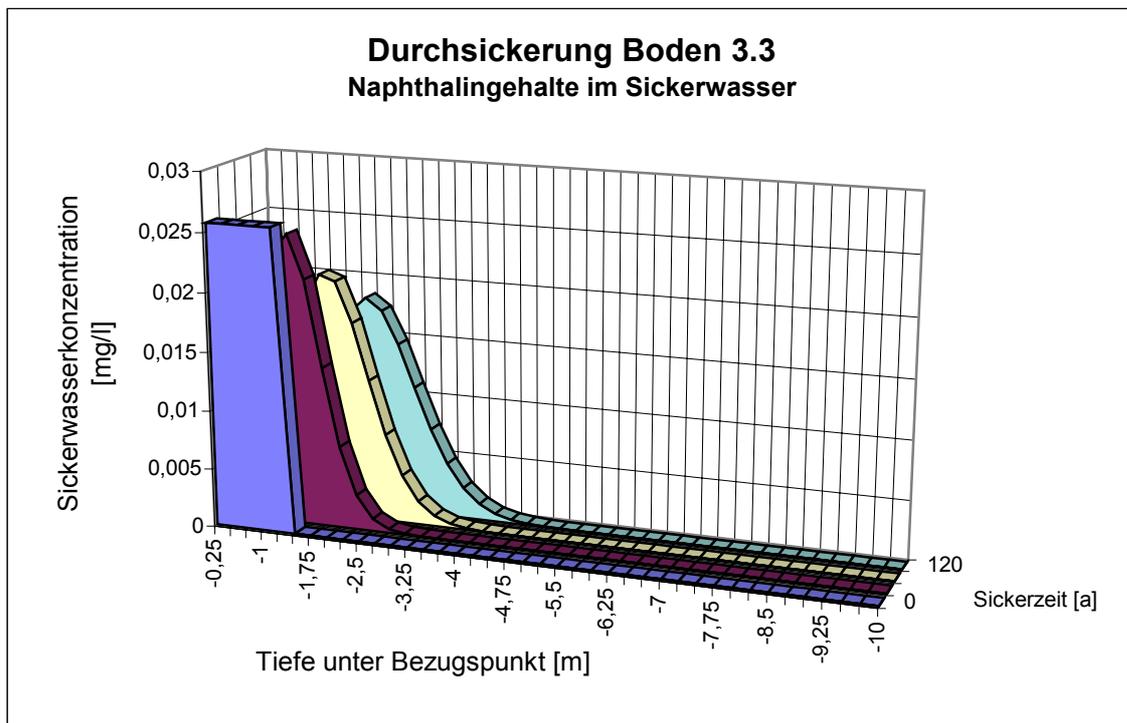


Abb. A3.30: Ergebnisse der Transportberechnungen für das Sickerwasser am Beispiel Naphthalin für Boden 3.3

Die Abbildung A3.29 zeigt den Konzentrationsverlauf von Naphthalin im Boden und die Abbildung A3.30 den Konzentrationsverlauf im Sickerwasser. Die Darstellungen zeigen das Tiefenprofil bis 10 m u.GOK für 0, 40, 80 und 120 Jahre Sickerzeit bei einer gemessenen Konzentration von 540 $\mu\text{g}/\text{kg}$ Naphthalin im Boden 3.3. Die Berechnungen zeigen einen Austrag von Naphthalin in der ungesättigten Zone bis ca. 4,25 m u.GOK nach 120 Jahren Sickerzeit.

Die weiteren Abbildungen zeigen die Ergebnisse für Benz(a)pyren als ein Beispiel für ein stark immobiles PAK-Molekül. Als Zeitschritte wurden ebenfalls jeweils 40 Jahre, als Tiefenschritte 0,25 m ausgewählt.

Die Ergebnisse zeigen, dass eine Ausbreitung von Benz(a)pyren aufgrund des hohen K_{OC} -Wertes und der geringen Löslichkeit auch über große Zeiträume nicht zu erwarten ist.

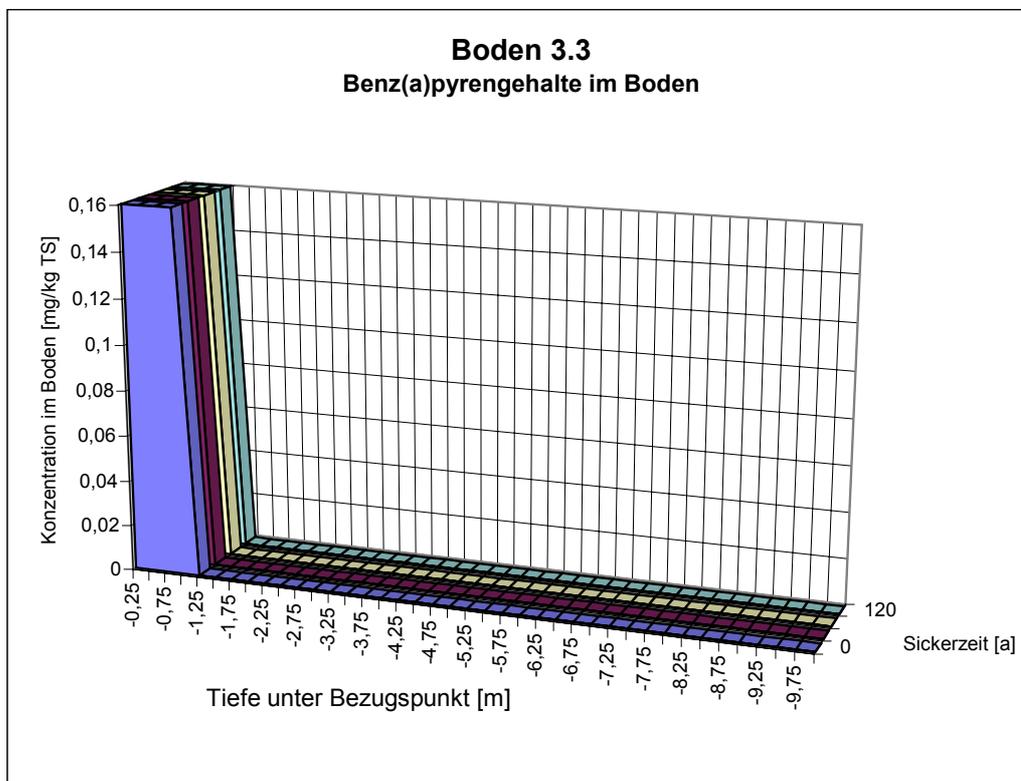


Abb. A3.31: Ergebnisse der Transportberechnungen am Beispiel Benz(a)pyren für Boden 3.3

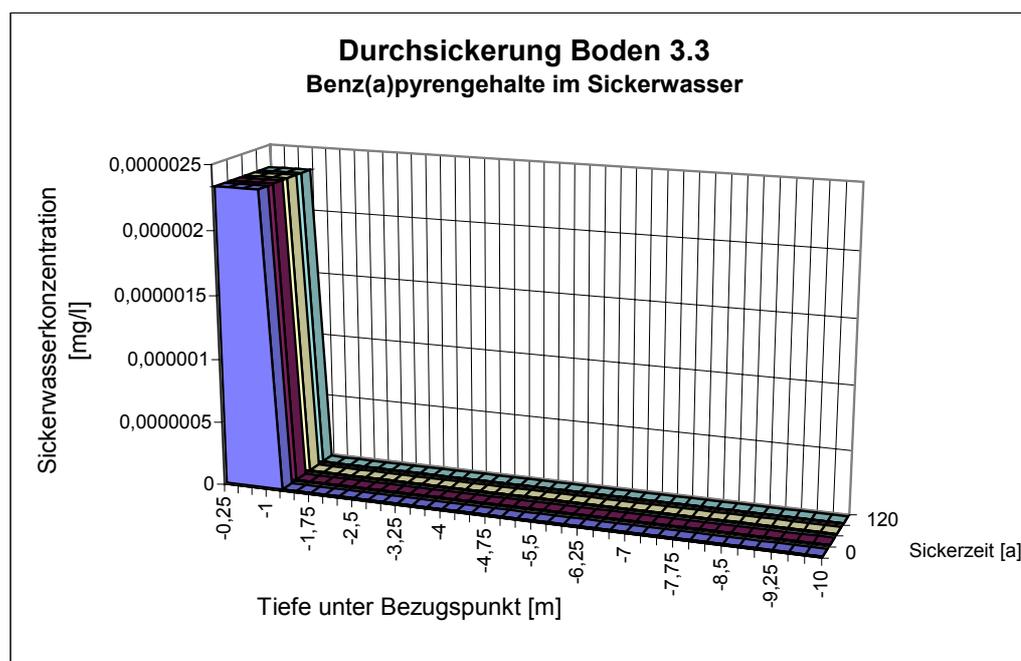


Abb. A3.32: Ergebnisse der Transportberechnungen für das Sickerwasser am Beispiel Benz(a)pyren für Boden 3.3

Analog wurden die Transportrechnungen neben den Böden 3.3 auch für die Böden 6.3 und 13.3 durchgeführt. Ebenso erfolgte eine Simulierung für die Stoffe Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Fluoranthren. Die graphische Darstellung der Ergebnisse befindet sich in Anlage 3.

Die übrigen PAK konnten aufgrund der Ergebnisse der Adsorptionisothermen nicht für die Simulation in das VLEACH-Modell eingesetzt werden, weil für diese PAK-Moleküle keine lineare Adsorption ermittelt worden ist.

5.3 Berechnung von PAK-Konzentrationen im Sickerwasser und Ableitung von Sanierungszielwerten

Die Ableitung der Sanierungszielwerte wurden iterativ ermittelt. Als Grundlage für die Simulation wurden für die jeweiligen Einzel-PAK verschiedene Boden-Konzentrationen in das VLEACH-Modell eingesetzt, wobei eine kontaminierte Bodenschicht von 1 m und eine Durchsickerung durch eine 0,5 und 1,0 m mächtige Schicht an unbelastetem Unterboden der gleichen Bodenart berücksichtigt wurde. Anhand des Konzentrationsverlaufes der Sickerwasserkonzentration wurden die Konzentrationen aufgrund der Vorgabe im Teufenbereich zwischen 1,5 und 2,0 m u.GOK betrachtet. Als Richtwert für einen Schadstoffaustrag wurde in diesem Bereich eine Konzentration von 0,05 µg/l gewählt, da es sich hier um die Nachweisgrenze (NG) der PAK-Einzelsubstanzen handelt. Die Abbildungen A3.29 und A3.30 zeigen den Konzentrationsverlauf von Naphthalin im Boden 3.3 und im Sickerwasser bei einer Ausgangskonzentration von 540 µg/kg im Boden. Für das Sickerwasser ergeben sich damit nach angenommener Sickerzeit von 120 Jahren Maximalgehalte von 18 µg/l bei 2 m u.GOK. Wird eine Simulation mit einer Ausgangskonzentration von 10 mg/kg im Boden 3.3 durchgeführt, so berechnen sich die Sickerwasserkonzentrationen zu 257,41 µg/kg bei 1,5 m u.GOK.

Auf diese Weise wurden die Konzentrationen in µg/l im Sickerwasser nach Passage einer 1 m mächtigen kontaminierten Schicht (s. Tabelle A3.1) sowie nach Passage des kontaminierten Bereichs (1 m) und durch eine 0,5 bzw. 1,0 m mächtige Schicht an nicht kontaminierten Unterbodens bei einer Simulationszeit von 120 Jahren (Tabelle A3.2) berechnet. Analog wurde für alle Schadstoffe und Böden verfahren. Die beiden Tabellen A3.1 und A3.2 fassen die Ergebnisse der Transportberechnungen für die einzelnen Schadstoffe aufgegliedert in die einzelnen Böden zusammen.

Stoff	Boden	Konzentration in µg/l im Sickerwasser nach Passage von 1 m kont. Bereich (Simulationszeit: 120 Jahre) bei Ausgangskonzentrationen von			
		10 mg	250 mg	500 mg	1000 mg
Naphthalin	Boden 3.3	191,24	4781,09	9562,19	19124
	Boden 6.3	104,58	2614,41	5228,82	10457,64
	Boden 13.3	25,47	636,86	1273,73	2547,45
Acenaphthen	Boden 3.3	84,04	2100,94	4201,86	8403,758
	Boden 6.3	67,74	1693,57	3387,15	6774,30
	Boden 13.3	5,40	135,07	270,14	540,29
Fluoren	Boden 3.3	41,02	1025,59	2051,19	4102,38
	Boden 6.3	41,99	1049,69	2099,38	4198,77
	Boden 13.3	2,16	54,11	108,23	216,46
Phenanthren	Boden 3.3	11,55	288,75	577,50	1155,01
	Boden 6.3	6,38	159,67	319,34	638,69
	Boden 13.3	1,2	29,4	58,9	117,8
Anthracen	Boden 3.3	9,46	236,61	473,23	946,46
	Boden 6.3	4,69	117,34	234,68	469,37
	Boden 13.3	1,05	26,36	52,73	105,45
Pyren	Boden 3.3	3,37	84,27	168,53	337,07
	Boden 6.3	3,37	84,27	168,55	337,09
	Boden 13.3	0,59	14,72	29,44	58,89
Fluoranthen	Boden 3.3	5,22	130,45	260,90	521,80
	Boden 6.3	3,99	99,65	199,30	398,60
	Boden 13.3	1,68	42,09	84,19	168,39
Benz(a)pyren	Boden 3.3	0,15	3,64	7,28	14,56
	Boden 6.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Boden 13.3	0,18	4,58	9,17	18,33

Tab. A3.1: Zusammenfassende Darstellung der Konzentrationen im Sickerwasser aus den Transportrechnungen nach Passage einer 1 m mächtigen kontaminierten Schicht bei einer Simulationszeit von 120 Jahren

Stoff	Boden	Konzentration in µg/l im Sickerwasser nach Passage von 1 m kont. Bereich und 0,5 m nicht kont. Boden (Simulationszeit: 120 Jahre) bei Ausgangskonzentrationen von				Konzentration in µg/l im Sickerwasser nach Passage von 1 m kont. Bereich und 1,0 m nicht kont. Boden (Simulationszeit: 120 Jahre) bei Ausgangskonzentrationen von			
		10 mg	250 mg	500 mg	1000 mg	10 mg	250 mg	500 mg	1000 mg
Naphthalin	Boden 3.3	257,41	6435,25	>10000	>10000	340,30	8507,02	>10000	>10000
	Boden 6.3	234,40	5860,01	>10000	>10000	138,10	3452,51	6905,02	>10000
	Boden 13.3	5,11	127,75	255,50	510,16	0,18	4,51	9,02	18,04
Acenaphthen	Boden 3.3	52,53	1313,25	2626,51	5253,02	1,75	43,75	87,48	174,96
	Boden 6.3	32,88	822,01	1644,02	3288,03	0,59	14,75	29,53	59,06
	Boden 13.3	0,25	6,25	12,51	25,02	< NG	0,09	0,17	0,35
Fluoren	Boden 3.3	15,02	375,50	751,01	1502,01	0,59	14,75	29,53	59,06
	Boden 6.3	13,94	348,51	697,01	1394,02	0,57	14,25	28,53	57,06
	Boden 13.3	< NG	0,11	0,21	0,42	< NG	< NG	< NG	< NG
Phenanthren	Boden 3.3	0,06	1,48	2,96	5,92	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 6.3	< NG	0,72	1,44	2,88	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 13.3	< NG	0,06	0,12	0,24	< NG	< NG	< NG	< NG
Anthracen	Boden 3.3	0,07	1,75	3,51	7,02	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 6.3	0,07	1,79	3,59	7,18	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 13.3	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Pyren	Boden 3.3	< NG	0,13	0,26	0,52	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 6.3	< NG	0,16	0,33	0,66	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 13.3	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
Fluoranthen	Boden 3.3	< NG	0,38	0,76	1,53	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 6.3	< NG	0,24	0,48	0,97	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 13.3	< NG	0,07	0,13	0,26	< NG	< NG	< NG	< NG
Benz(a)pyren	Boden 3.3	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG
	Boden 6.3	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
	Boden 13.3	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG	< NG

Tab. A3.2: Zusammenfassende Darstellung der Konzentrationen im Sickerwasser aus den Transportrechnungen nach Passage einer 1 m mächtigen kontaminierten Schicht und Passage eines 0,5 bzw. 1,0 m mächtigen nicht kontaminierten Unterbodens bei einer Simulationszeit von 120 Jahren

Die Konzentrationen für Benz(a)pyren konnten im Sickerwasser für Boden 6.3 wegen einer nicht linearen Adsorption nicht berechnet werden. Konzentrationen unter $0,05 \mu\text{g/l}$ sind in der Tabelle mit $< \text{NG}$ beschrieben, da dann die analytische Nachweisgrenze unterschritten wird. Die Ergebnisse zeigen, dass eine Retardierung für die Böden in der Reihenfolge Boden 13.3 > Boden 6.3 > Boden 3.3 abnimmt. Dies dürfte vor allem auf den hohen C_{org} -Gehalt im Boden 13.3 zurückzuführen sein. Nennenswerte Sickerwasserkonzentrationen in einer Tiefe von 2,0 m u.GOK sind nur für Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren zu erwarten. Bei einer Betrachtung der prognostizierten Sickerwasserkonzentrationen in einer Teufe von 1,5 m u.GOK sind nennenswerte Austräge für Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Fluoranthen zu erwarten. Aus den jeweiligen Konzentrationen können aus der Tabelle A3.1 Sanierungszielwerte abgeleitet werden. So liegen beispielsweise bei einer Teufe von 1,5 m u.GOK für die Stoffe Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren die Sanierungszielwerte bei $< 10 \text{ mg}$.

Bei einer Teufe von 2,0 m u.GOK können Sanierungszielwerte für die Einzelstoffe Naphthalin, Acenaphthen und Fluoren ebenfalls bei $< 10 \text{ mg}$ abgeleitet werden (Ausnahme Boden 13.3). Es ist auch möglich, einen bestimmten Boden zu betrachten, beispielsweise den Boden 3.3 für die Einzelsubstanz Pyren. So lässt sich aus der Tabelle A3.1 ablesen, dass bei einer Ausgangskonzentration von 250 mg Pyren die Konzentration im Sickerwasser nach Passage von 1 m kontaminierten Boden (Boden 3.3) und Passage von 0,5 m nicht kontaminierten Bodens eine Sickerwasserkonzentration von $0,13 \mu\text{g/l}$ (Simulationszeit 120 Jahre) prognostiziert werden kann, während bei einer Ausgangskonzentration von 10 mg Pyren die Konzentration im Sickerwasser unterhalb der Nachweisgrenze prognostiziert wird. Als Sanierungszielwert für dieses spezielle Beispiel (Boden 3.3 und Pyren) kann ein Bereich von etwa 100 bis 125 mg/kg abgeleitet werden.

6 Zusammenfassung von Anlage 3

Ziel des Teils „Durchführung von Batchversuchen zur Bestimmung von Adsorptionsisothermen und Berechnung von tolerablen Bodenkonzentrationen für den Pfad Boden Grundwasser mit Hilfe des ECORISK-Verfahrens“ innerhalb des Untersuchungsvorhabens "Methodenvergleich" war es, eine Sickerwasserprognose für PAK nach Elution aus dem Boden und Durchsickerung der ungesättigten Bodenzone durchzuführen. Dazu wurden drei Gaswerksböden (Boden 3.3, Boden 6.3 und Boden 13.3) analytisch auf ihr PAK-Muster untersucht. Ausgehend von dieser Verteilung wurde eine PAK-Standardlösung erstellt mit 4 Konzentrationsbereichen (200 mg , 50 mg , 25 mg und 10 mg pro 100 g Boden) und Batch-Versuche für die Bestimmung der Adsorptionsgleichgewichte durchgeführt. Nach erfolgter Analytik der wiedergefundenen PAK-Konzentrationen in der wässrigen Phase der verschiedenen Böden wurden 4 Punkt-Isothermen erstellt. Es zeigte sich, dass für die Stoffe Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthen und Pyren lineare Adsorptionsisothermen berechnet werden konnten, für die PAK mit mehr als 5 Benzolringen dagegen nicht. Es ist zu vermuten, dass für diese Stoffe aufgrund der extrem niedrigen Wasserlöslichkeiten und der vergleichsweise kurzen Versuchszeit von 96 h keine Gleichgewichtseinstellung erfolgt ist und daher keine linearen Adsorptionsisothermen ermittelt werden konnten.

Die eigentliche Sickerwasserprognose für die PAK nach Elution aus dem Boden und Durchsickerung der ungesättigten Bodenzone erfolgte durch das eindimensionale Finite-Differenzmodell VLEACH-Modell. Die Ausgangskonzentrationen, der C_{org} -Gehalt und der Wassergehalt der verschiedenen Böden wurden analytisch bestimmt, während die K_{OC} -Werte aus den Adsorptionsisothermen ermittelt wurden. Dadurch wird den z.T. stark schwankenden K_{OC} -Werten Rechnung getragen, da vor allem die K_{OC} -Werte als auch der C_{org} -Gehalte die sensitivsten Parameter für die Berechnung im VLEACH-Modell sind und experimentell ermittelt wurden. Aus den Ergebnissen der Transportberechnungen können dann tolerable Bodenkonzentrationen abgeleitet werden.

7 Literaturverzeichnis zu Anlage 3

FH DGG, Fachsektion Hydrogeologie der Deutschen Geologischen Gesellschaft (1977): Methoden zur Bestimmung der Grundwasserneubildungsrate, Hrsg. Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe und den Geologischen Wasserämtern der Bundesrepublik, S. 1-97, Schweitzerbart'sch Verlag, Stuttgart.

KLÖPFER, W. (1996): Verhalten und Abbau von Umweltchemikalien. Physikalisch-chemische Grundlagen; ecomed verlagsgesellschaft AG & Co. KG.

KROGMANN, H. (1986): Hamburger Bodenkundliche Arbeiten Band 8: Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Umweltchemikalien. Teil 1: Laborversuche zur Adsorption/Desorption von PCB und Picloram.

SCHÜTH, C. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser – Laborversuche.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, U.S.EPA (1995): A One Dimensional Finite Difference Vadose Zone Leaching Model, Version 2.2. Centre for subsurface Modelling Support, Oklahoma, United States Environmental Protection Agency Department of Research and Development, California.

Die Sachgebiete „Altlasten“ und „Bodenschutz“ umfassen zu einem gewissen Anteil artverwandte Themen und Fragestellungen. Es bietet sich daher an, Publikationen des Landes Nordrhein-Westfalen zu diesen Themenkreisen zukünftig in einer gemeinsamen Schriftenreihe herauszugeben. Die eingeführte Reihe „Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten“ (MESA) wurde daher für Beiträge zum Bodenschutz geöffnet und gleichzeitig in „**Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz**“ (MALBO) umbenannt.

In der Reihe werden

- **Schlußberichte über Untersuchungsvorhaben**, die im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen zu Altlastenfragen und zum Bodenschutz durchgeführt worden sind, sowie
- **ausgewählte Ergebnisse sonstiger wissenschaftlicher Arbeiten** und Beratungen zu diesen Themenfeldern veröffentlicht, um sie der praktischen Anwendung, der fachlichen Diskussion und der interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Bisher sind erschienen in der Reihe „**Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten**“ (MESA):

- Band 1** Untersuchungen über ein Konzept zur Ermittlung von Grundwassergefährdungen durch Altablagerungen und Altstandorte
- Band 2** Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten
- Band 3** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1930 – 1950)
- Band 4** Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 5** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1900 – 1930)
- Band 6** Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagefähigen Elutionsverfahrens
- Band 7** Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden
- Band 8** Feststoffuntersuchungsprogramme für Altstandorte der Metallbearbeitung
- Band 9** Hinweise für die einzelfallbezogene Erfassung von Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten
- Band 10** Feldversuche zur mikrobiologischen Sanierung eines PAK-belasteten Bodens (ehemaliger Gaswerksstandort) in Solingen-Ohligs
- Band 11** Anforderungen an Gutachter, Untersuchungsstellen und Gutachten bei der Altlastenbearbeitung
- Band 12** Konversion militärischer Liegenschaften: Altlasten / Bodenbelastungen. Lösungsansätze aus der Praxis
- Band 13** Lysimeterversuche zum Verhalten persistenter organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze

in der Reihe „**Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz**“ (MALBO):

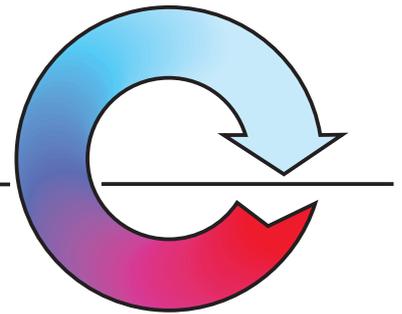
- Band 1** Erhebungen über Altlast-Verdachtsflächen auf militärischen Liegenschaften
- Band 2** Mobilität anorganischer Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 3** Auswertung der Erfahrungen aus durchgeführten Sicherungsmaßnahmen bei Altlasten

- Band 4** Gefäßversuche zum mikrobiellen Abbau von PAK
(polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen) in belasteten Böden
- Band 5** Leistungsbuch Altlastensanierung und Flächenentwicklung 1997/1998
Arbeitshilfe zur Kostenermittlung bei der Sanierungsuntersuchung und Sanierungsplanung
von Altlasten und der Entwicklung kontaminierter Brachflächen
- Band 6** Versuche mit PAK-belasteten Böden in 4 Großlysimetern zur Beurteilung der Grundwasser-
gefährdung sowie Vergleich mit Elutionsmethoden
- Band 7** Nutzungstypische Kontaminationen auf militärischen Liegenschaften in Nordrhein-Westfalen
- Band 8** Mobilisierung von organischen und anorganischen Schadstoffen aus kontaminierten
Umweltmaterialien in einem physiologienahen standardisierten „*in vitro*“ – Verdauungssystem
- Band 9** Arbeitshilfe zur Entwicklung von Rückbaukonzepten im Zuge des Flächenrecyclings
- Band 10** Die Untersuchung von Spreng- und Brandplätzen
– Erfahrungen und Handlungsempfehlungen aus Nordrhein-Westfalen –
- Band 11** Anforderungen an eine Sanierungsuntersuchung unter Berücksichtigung von Nutzen-Kosten-Aspekten
- Band 12** Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden zur Beurteilung der mobilen und mobilisier-
baren Anteile von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK) in der ungesättigten
Bodenzone – Methodenvergleich –



Materialien

*zur Altlastensanierung
und zum Bodenschutz*

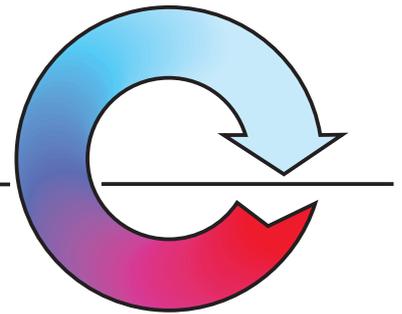


*Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden
zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile
von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK)
in der ungesättigten Bodenzone
– Methodenvergleich –*



Materialien

*zur Altlastensanierung
und zum Bodenschutz*



*Vergleich und Bewertung von Untersuchungsmethoden
zur Beurteilung der mobilen und mobilisierbaren Anteile
von Gehalten ausgewählter organischer Schadstoffe (PAK)
in der ungesättigten Bodenzone
– Methodenvergleich –*