

Abschlußbericht

**Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von
Elutionsverfahren für die Beurteilung von Grundwasser-
gefährdungen durch organische Schadstoffe aus Altlasten oder
Schadensfällen**

Auftraggeber:

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Auftragnehmer:

DVGW-Technologiezentrum Wasser Karlsruhe

November 1995

Die im folgenden in alphabetischer Reihenfolge genannten Personen trugen zu der Erfüllung des Auftrags bei:

D. Bethmann

Dr. H.-J. Brauch

S. Gerber

N. Ihrig

R. Kühner

M. Lucas

Dr. M. Stieber

Zusammenfassung	I
Vorschlag für eine Verfahrensempfehlung zur Elution von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölkohlenwasserstoffen aus Bodenproben	IV
Einleitung	1
Teil 1: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf PAK kontaminierte Böden	2
1.1 Experimentelle Durchführung	2
1.1.1 Elution.....	2
1.1.2 Abtrennung der Trübstoffe.....	3
1.1.2.1 Zentrifugation trübstoffhaltiger Eluate.....	3
1.1.2.2 Filtration trübstoffhaltiger Eluate.....	4
1.1.2.3 Kombination von Zentrifugation und Filtration.....	5
1.1.3 Analysenverfahren.....	6
1.1.4 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen.....	6
1.1.4.1 Steilbrustflaschen.....	6
1.1.4.2 Zentrifugenbecher aus Edelstahl.....	7
1.1.4.3 Druckfiltrationsapparaturen.....	8
1.1.4.4 Vorfilter.....	9
1.2 Ergebnisse und Diskussion	10
1.2.1 Einfluß der Resttrübung des Eluates auf dessen PAK- Konzentration.....	10
1.2.2 Vergleich der PAK-Konzentrationen im Eluat nach Zentrifugation bzw. Direktfiltration	13
1.2.3 Vergleich von Direktfiltration mit einer Kombination von Zentrifugation und Filtration	16
1.2.4 Bodenproben der Gaswerksstandorte Geislingen, Tübingen und Karlsruhe.....	17
1.2.4.1 Toxizität und Gentoxizität einzelner Eluate	17
1.2.5 Schlußfolgerungen.....	19
Teil 2: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf MKW kontaminierte Böden	21
2.1 Experimentelle Durchführung	21
2.1.1 Elution der Bodenprobe.....	21
2.1.2 Abtrennung der Trübstoffe.....	21
2.1.3 Analysenverfahren.....	21

2.1.3.1	Bestimmung der Konzentration der Mineralölkohlenwasserstoffe in Modelllösungen und Bodeneluaten.....	21
2.1.3.2	Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Bodenproben	22
2.1.4	MKW-haltige Modelllösungen.....	22
2.1.4.1	Einzelstoffstandard	22
2.1.4.2	Dieselstandard	25
2.1.5	Filtration feststofffreier Lösungen.....	26
2.1.6	Zentrifugation feststofffreier Modellwässer.....	27
2.1.7	Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen.....	27
2.1.7.1	Steilbrustflaschen.....	27
2.1.7.2	Zentrifugenbecher aus Edelstahl	27
2.1.7.3	Druckfiltrationsapparaturen.....	27
2.1.7.4	Vorfilter.....	28
2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	29
2.2.1	Adsorptionsverluste bei Verwendung des Einzelstoffstandards	29
2.2.2	Adsorptionsverluste bei Verwendung des Dieselstandards	32
2.2.3	Zusammenhang zwischen Resttrübung und KW-Gehalt in Bodeneluaten.....	33
2.2.4	Vergleich von Zentrifugation und Direktfiltration.....	35
2.2.5	Schlußfolgerungen.....	37
3	Anhang	
3.1	Teil A: PAK-Bodeneluate.....	A1
3.2	Teil B: MKW-Teilprojekt.....	B1

Zusammenfassung

Im Rahmen des ersten, im Mai 1995 abgeschlossenen Teilprojektes wurden grundlegende Untersuchungen zur Bestimmung der PAK-Eluierbarkeit aus kontaminierten Bodenproben durchgeführt. Im Vordergrund dieser Untersuchungen stand die Abtrennung der bei der Eluatherstellung freigesetzten Trübstoffe und die hieraus resultierende Beeinflussung des Analysenergebnisses. Dabei zeigte sich, daß durch Trübstoffabtrennung mittels Membranfiltration die Eluatresttrübung auf Werte ≈ 1 FNU gesenkt wird, hingegen beim Einsatz der Zentrifugation i.d.R. Trübungen > 2 FNU zurückbleiben. Prinzipiell treten bei allen zur Abtrennung der Bodentrübstoffe in Frage kommenden Probenaufbereitungsschritten adsorptionsbedingte Substanzverluste auf. Die Verluste bei der Membranfiltration sind bei einzelnen PAK höher als bei der Zentrifugation, allerdings ist beim Einsatz der Zentrifugation aufgrund höherer Resttrübungen mit Mehrbefunden durch trübstoffsorbierte PAK zu rechnen.

Aufgrund dieser Ergebnisse ergab sich für das zweite Teilprojekt die Notwendigkeit, den Einfluß der Resttrübung auf das Ergebnis der PAK-Analyse näher zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurden in umfangreichen Experimenten mit PAK-kontaminierten Böden aus dem Untergrund verschiedener Gaswerksstandorte gezielt unterschiedliche Eluattrübungen eingestellt und die PAK-Konzentrationen im Eluat bestimmt.

Aus unseren Untersuchungen geht deutlich hervor, daß die Konzentrationen an vier-, fünf- und sechskernigen PAK in wäßrigen Eluaten kontaminierter Gaswerksböden signifikant durch die Eluattrübung beeinflußt werden. Selbst bei Resttrübungen zwischen 2 und 20 FNU war eine eindeutige Abhängigkeit nachzuweisen. Bei den zwei- und dreikernigen PAK wurde zwischen Substanzkonzentration und Resttrübung im Eluat kein Zusammenhang festgestellt.

Um eine einheitliche Beurteilung des Gefährdungspotentials PAK-kontaminierter Böden zu ermöglichen, ist die Standardisierbarkeit des Verfahrens und damit die Gewährleistung reproduzierbarer Ergebnisse als grundsätzliches Ziel anzusehen. Wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, muß außerdem die nach Abtrennung der Trübstoffe zurückbleibende Resttrübung im Bereich der im Aquifer anzutreffenden Trübung liegen, damit eine realistische Abschätzung der Grundwassergefährdung erfolgen kann, ohne durch trübstoffsorbierte Substanzen Mehrbefunde zu erhalten.

Bewertet man sämtliche von uns durchgeführten Untersuchungen unter diesen Aspekten, so wird ersichtlich, daß die Zentrifugation als alleiniger Verfahrensschritt zur Trübstoffabtrennung ausscheidet, da einerseits die damit erreichbare Resttrübung i.d.R. deutlich über der Trübung eines Grundwasserleiters liegt, und andererseits eine einheitliche Einstellung der Trübung durch unterschiedliche Laboratorien unrealistisch ist, da im allgemeinen keine identische Zentrifugenausstattung vorliegt.

Um die aufgeführten Forderungen zu erfüllen, ist daher grundsätzlich die Abtrennung der Trübstoffe nach der wäßrigen Elution der Bodenproben durch direkte Membranfiltration als das Verfahren der Wahl anzusehen. Um möglichst kurze Filtrationszeiten zu erzielen und gleichzeitig die verfahrensbedingten Adsorptionsverluste so gering wie möglich zu halten, empfehlen wir, eine Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einem Füllvolumen von 1,5 L, einem Filterdurchmesser von 142 mm und einer Filterkombination aus Membranfilter (regenerierte Cellulose, Porenweite 0,45 µm) mit aufgelegtem Vorfilter (Glasfaser ohne Bindemittel) einzusetzen. Lediglich in Fällen, in denen ein hoher Anteil an bindigem Bodenmaterial zu langen Filtrationszeiten > 1 h führt, ist der kombinierte Einsatz der Zentrifugation (verschließbare Edelstahlbehälter, Volumen 500 bis 1000 mL, möglichst hohe g-Zahl, Dauer 0,5 bis 1 h) mit anschließender Membranfiltration der direkten Membranfiltration vorzuziehen.

Im zweiten Teilprojekt wurde außerdem untersucht, inwiefern das für PAK belastete Böden entwickelte Elutionsverfahren auf die Elution MKW-kontaminierter Bodenproben übertragbar ist. Hierzu wurden Versuche zu Adsorptionsverlusten anhand verschiedener Modellösungen und Untersuchungen zum Trübstoffeinfluß auf die MKW-Eluatkonzentration durchgeführt.

Im Rahmen der Bestimmung von Adsorptionsverlusten traten bei Verwendung einer Modellösung bestehend aus definierten aliphatischen Einzelstoffen sowohl bei der Zentrifugation als auch bei der Filtration sehr große Substanzverluste auf, die jedoch vermutlich auf eine Öl/Wasser Emulsion zurückzuführen sind. Die Filtration einer Modellösung, die unter praxisnahen Bedingungen hergestellt wurde, ergab, daß lediglich ein geringer Teil der gelösten Kohlenwasserstoffe verloren werden.

Vergleichende Untersuchungen zur Trübstoffentfernung zeigten, daß bei einer Eluatanalyse nach Zentrifugation mit hoher Wahrscheinlichkeit ungelöste KW erfaßt wurden. Aliphatische KW neigen aufgrund ihrer physikalisch chemischen Eigenschaften in wäßrigen Lösungen zum emulgieren, sobald die notwendige Energie beispielsweise durch Schütteln in das Gemisch eingetragen wird. Die durchgeführten Elutionsversuche realer MKW-belasteter Bodenproben deuteten darauf hin, daß es in den Eluaten während des 24-stündigen Schüttelns zu einer Phasen- bzw. Emulsionsbildung kam, die durch eine nachfolgende Zentrifugation nicht abgetrennt wurden. Das hatte zur Folge, daß die MKW-Konzentrationen im Zentrifugat nur mangelhaft reproduzierbar waren. Ein Zusammenhang zwischen Resttrübung und MKW-Konzentration im Eluat wurde nicht festgestellt.

Wurden die entsprechenden Eluate filtriert, kam es sowohl zu einer Abtrennung vorliegender Ölphasen bzw. Öl/Wasser Emulsionen als auch zu einer weitgehenden Trübstoffabtrennung, wodurch überwiegend gelöste KW erfaßt wurden. Die KW-Konzentrationen im Filtrat waren im Vergleich zu denen im Zentrifugat gut reproduzierbar.

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungsergebnissen ergibt sich, daß zur Trübstoffabtrennung in MKW-haltigen Eluaten das gleiche Verfahren wie bei den PAK, die Direktfiltration mit einer

Kombination aus Glasfaser- und Membranfilter, das Verfahren der Wahl ist, obwohl zu erwarten ist, daß durch die Direktfiltration höhere Adsorptionsverluste an aliphatischen KW verursacht werden als durch die Zentrifugation. Nur die Direktfiltration kann gewährleisten, daß nicht reproduzierbare Mehrbefunde durch ungelöst vorliegende KW vermieden werden.

Insgesamt ergibt sich aus unseren Untersuchungen, daß sowohl zur Elution PAK- als auch MKW-kontaminierter Böden das gleiche Aufbereitungsverfahren, bei dem die Trübstoffe nach erfolgter Elution mittels direkter Membranfiltration abgetrennt werden, angewendet werden kann.

Vorschlag für eine Verfahrensempfehlung zur Elution von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen und Mineralölkohlenwasserstoffen aus Bodenproben

0 Geräte und Chemikalien

Überkopfschüttler

Steilbrustbraunglasflasche mit Vollstopfen, Inhalt 1 L

Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit Dichtringen und Stützsieb aus Teflon, Filtrationsfläche $\approx 160 \text{ cm}^2$, Füllvolumen: $\geq 1 \text{ L}$

Membranfilter aus regenerierter Cellulose, Porenweite $0,45 \mu\text{m}$

Glasfaservorfilter ohne Bindemittel

Trockenschrank

Spülbürste mit Kunststoffkern

demineralisiertes Wasser

Aceton p.a.

Chromschwefelsäure

1 Bestimmung des Wassergehaltes der Bodenprobe

Die Bestimmung des Wassergehaltes der zu untersuchenden Bodenprobe erfolgt nach DIN 38414 S2.

2 Elution der Zielsubstanzen

In eine Steilbrustbraunglasflasche, Inhalt 1 L, wird eine 100 g Trockensubstanz entsprechende Masse Boden gegeben und mit 1000 mL demineralisiertem Wasser versetzt. Nach Verschließen der Flasche mit einem Vollstopfen wird diese zur Elution der Zielsubstanzen in einen Überkopfschüttler gestellt und 24 h bei Raumtemperatur ($18-22 \text{ }^\circ\text{C}$) mit nicht mehr als 5 Umdrehungen pro Minute geschüttelt.

3 Abtrennen des Bodens

Nach einstündiger Absetzzeit der Suspension werden etwa 900 mL des Flascheninhalts in die Filtrationsapparatur, in die zuvor die Membran und der Vorfilter eingelegt wurden, eingefüllt. Nach Verschließen der Apparatur wird ein Überdruck von etwa 3 bar angelegt. Das Filtrat wird in einer Steilbrustglasflasche aufgefangen.

In Ausnahmefällen, in denen die Filtration nach 1 h nicht beendet ist, wird die Filtration abgebrochen und das vorliegende Filtrat zur Analyse verwendet. Wenn das angefallende

Filtrat zur Analyse nicht ausreicht, muß die Bodenprobe erneut eluiert werden, wobei jetzt vor der Filtration eine mindestens 30 minütige Zentrifugation bei 10 °C in verschließbaren Edelstahlbechern mit einem Füllvolumen von 500-1000 mL bei möglichst hoher g-Zahl durchgeführt wird. In diesem Fall erfolgt ein entsprechender Vermerk auf dem Analysenformular.

Die Resttrübung im Filtrat wird nach DIN 38404 bzw. ISO 7027 bestimmt und im Analysenformular dokumentiert.

Anschließend wird die Konzentration der Zielsubstanzen im Filtrat nach den entsprechenden Analysemethoden bestimmt.

4 Reinigung der verwendeten Gefäße, Apparaturen und Filtermaterialien

4.1 Glasfaservorfilter

Glasfaserfilter ohne Bindemittel müssen zur Entfernung von Vernetzungsmitteln, die die Adsorptionseigenschaften des Filters nicht beeinflussen, jedoch Blindwerte hervorrufen können, gereinigt werden. Zur Reinigung werden die Vorfilter dreimal in demineralisiertem Wasser aufgeschwemmt. Anschließend werden sie 24 h bei 105 °C im Trockenschrank aufbewahrt.

4.2 Steilbrustglasflaschen

Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungswasser werden in die Flasche einige Milliliter Chromschwefelsäure gegeben. Durch Schwenken der Flasche erfolgt eine Benetzung der gesamten Glasoberfläche. Nach einer Wartezeit von einigen Minuten wird die Flasche entleert und die Flasche mit reichlich Leitungswasser und abschließend mit demineralisiertem Wasser ausgespült. Der Vollstopfen wird dergleichen Reinigung unterzogen.

4.3 Druckfiltrationsapparatur aus Teflon

Zur Entfernung von Bodenresten werden die entsprechenden Teile der Apparatur mit heißem Wasser und einer Spülbürste mit Kunststoffkern gereinigt.

Zur Entfernung oberflächensorbierter Organika reicht es i.d.R. aus, alle mit dem Filtrat in Berührung gekommene Teile gründlich mit Aceton zu reinigen. Sofern sehr hoch belastete, z.B. teerhaltige Bodeneluate filtriert werden, ist eine Reinigung der Apparatur mit Chromschwefelsäure unerlässlich.

Einleitung

Im Bereich kontaminierter Gelände auftretende Sicker- bzw. Grundwasserbelastungen durch organische Schadstoffe sollen mit Hilfe von Elutionsverfahren beurteilt werden. Eine genormte Standardmethode zur Herstellung wäßriger Eluate, die auch in gesetzlichen Vorschriften gefordert wird, ist das Verfahren nach DEV S4. Obwohl diese Methode ursprünglich zur Beurteilung der Auslaugung anorganischer Verbindungen aus kontaminierten Schlämmen und Abfall entwickelt wurde, wird sie zwischenzeitlich auch zur Untersuchung und Beurteilung von kontaminierten Böden aus dem Altlastenbereich herangezogen. Erfahrungen aus der Praxis zeigen jedoch, daß die Anwendung des DEV S4-Verfahrens zur Abschätzung des Elutionsverhaltens gering wasserlöslicher organischer Schadstoffe wie der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) oder aliphatischer Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) oft zu nicht reproduzierbaren Ergebnissen führt.

Probleme dieser Art treten unter anderem auf, weil die Angaben im DEV S4-Verfahren in der Regel sehr allgemein gehalten sind. Bei Anwendung des Elutionsverfahrens auf mit organischen Schadstoffen belastete Böden kann jedoch schon die Verwendung von Filtern oder Zentrifugenbechern unterschiedlicher Materialien zu stark voneinander abweichenden Ergebnissen führen. Daher müssen die einzelnen Abschnitte des Elutionsverfahrens im Hinblick auf eine erweiterte Anwendung auf polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe und MKW überprüft, Fehlerquellen aufgezeigt und durch Verfahrensverbesserungen bzw. Verfahrensspezifizierung weitgehend ausgeschlossen werden.

Das Ziel besteht darin, ein praxisnahes Elutionsverfahren zu entwickeln, bei dem die einzelnen Verfahrensschritte so weit wie möglich detailliert festgelegt werden. Dadurch sollte es möglich werden, aussagekräftige und vergleichbare Ergebnisse zu erzielen.

Im ersten Teil des Abschlußberichtes werden die Ergebnisse dargestellt, die bei der Optimierung des Elutionsverfahrens für PAK-belastete Böden erhalten wurden, im zweiten Teil wird erläutert, inwiefern das optimierte Elutionsverfahren auf MKW kontaminierte Böden anwendbar ist.

Teil 1: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf PAK kontaminierte Böden

1.1 Experimentelle Durchführung

Das Elutionsverfahren nach DIN 38414 Teil 4 (DEV S4) läßt sich im wesentlichen in folgende drei Verfahrensschritte unterteilen:

1. Elution der Bodenprobe
2. Abtrennung der Trübstoffe
3. Analyse

1.1.1 Elution

Der erste Verfahrensschritt zur Durchführung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 ist die Behandlung der Bodenprobe mit Wasser, um in der Bodenmatrix gebundene Schadstoffe zu eluieren. Die für die vorliegenden Untersuchungen angewendeten Elutionsbedingungen, die gemeinsam mit dem Auftraggeber festgelegt wurden, sind in

L/S-Verhältnis (Wasser/Boden-Verhältnis)	10 (1000 mL Wasser/100 g Boden, TS)
Behältnis	1000 mL Steilbrust-Braunglas-Flasche mit Vollstopfen

aufgeführt. Im Rahmen der zur Optimierung des Verfahrens durchgeführten Versuche wurden diese Bedingungen nicht verändert. Zur Einwaage von 100 g Trockensubstanz eines Bodens wurde dessen Wassergehalt nach DIN 38414 S2 bestimmt.

Tabelle 1: Elutionsbedingungen

Schüttelmethode	Überkopfschüttler
Schüttelzeit / Absetzzeit	24 h / 1 h
Schüttelintensität	5 Upm
Schütteltemperatur	18-22 °C
Elutionsmittel	demineralisiertes Wasser
L/S-Verhältnis (Wasser/Boden-Verhältnis)	10 (1000 mL Wasser/100 g Boden, TS)
Behältnis	1000 mL Steilbrust-Braunglas-Flasche mit Vollstopfen

Um den Einfluß einer mechanischen Zerkleinerung der Bodenpartikel während der Elution möglichst gering zu halten, wurden die Suspensionen sehr langsam mit einer Geschwindigkeit von 5 U_{pm} überkopf geschüttelt. Es wurden Bodenproben unterschiedlicher Bodenzusammensetzung und Herkunft verwendet. Im allgemeinen wurden pro Bodenprobe acht Elutionen parallel durchgeführt. Sechs dieser acht Eluate wurden zentrifugiert, die verbleibenden zwei wurden direkt filtriert. Darüberhinaus wurden von ausgewählten Bodenproben zwei weitere Eluate hergestellt. Die Trübstoffabtrennung dieser Eluate wurden mit einer Kombination von Zentrifugation mit anschließender Filtration durchgeführt. Die genannten Verfahrenstechniken werden im nächsten Abschnitt näher erläutert.

1.1.2 Abtrennung der Trübstoffe

Nach beendeter Elution und Absetzzeit wurden etwa 900 mL des wäßrigen Überstandes dekantiert. Da dieser Überstand noch zahlreiche Trübstoffe enthält, müssen diese anschließend abgetrennt werden, um eine Beeinflussung der Analysenergebnisse durch an Trübstoffen sorbierte Schadstoffe zu vermeiden. Zur Trübstoffabtrennung stehen prinzipiell drei Verfahrenstechniken zur Verfügung:

1. Zentrifugation
2. Filtration
3. Kombination aus Zentrifugation und Filtration

Im folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise bei der Anwendung der drei genannten Verfahren erläutert.

1.1.2.1 Zentrifugation trübstoffhaltiger Eluate

In der Praxis finden zur Feststoffabtrennung im Eluat häufig Becherzentrifugen Verwendung. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurde eine Hochleistungsbecherzentrifuge eingesetzt, bei der durch ein vergleichsweise großes Bechervolumen von 1000 mL nach der Zentrifugation eine genügend große Wassermenge zur Verfügung stand, um eine ausreichend niedrige Bestimmungsgrenze bei der nachfolgenden Analytik zu gewährleisten. Ferner wurde durch die einsetzbare Beschleunigung von 8500 x g (8500 x Erdbeschleunigung) eine weitgehende Trübstoffentfernung erreicht. In Tabelle 2 sind die entsprechenden Zentrifugendaten aufgeführt.

Tabelle 2: Zentrifugendaten der 8 K 10, Fa Sigma

Temperierung	- 10 °C - + 40 °C
Rotor	Ausschwingrotor
Zentrifugenbecher	Edelstahl, verschließbar
max. einsetzbares Behältervolumen	1000 mL
maximale radiale Zentripetalbeschleunigung	8500 x g

Das Dekantieren des wäßrigen Überstandes erfolgte direkt in die verschließbaren Zentrifugenbecher aus Edelstahl. Anschließend wurden die Proben bei 10 °C zentrifugiert.

Durch gezielte Wahl der Zentrifugationsbedingungen wie g-Zahl und Zentrifugierzeit wurden in parallel angesetzten Eluaten einer Bodenprobe unterschiedliche Resttrübungen eingestellt. Die Randbedingungen wurden so gewählt, daß i.d.R. Resttrübungen zwischen 1 und 50 FNU resultierten.

Nach der Zentrifugation wurden etwa 750 g des Zentrifugats in eine 1000 mL Steilbrustflasche manuell dekantiert. Die Probe wurde geschüttelt, um eine Homogenisierung zu gewährleisten. Anschließend erfolgte die Eluatanalyse nach Abschnitt 1.1.3.

1.1.2.2 Filtration trübstoffhaltiger Eluate

Die alleinige Filtration wird als Verfahrenstechnik zur Trübstoffabtrennung in Eluaten nach unserer Einschätzung derzeit selten angewendet. Mit den herkömmlich in Wasserlaboratorien vorhandenen Druckfiltrationsapparaturen mit Filtrationsflächen um 20 cm² ist eine Filtration der zur Gewährleistung einer möglichst niedrigen Bestimmungsgrenze notwendigen 500 bis 1000 mL eines stark trübstoffhaltigen Eluats ohne mehrfachen Filterwechsel nicht durchführbar, da es oft schon nach der Filtration weniger Milliliter zu einem Verstopfen des Filters kommt. Ein somit notwendiger Filterwechsel ist jedoch unbedingt zu vermeiden, weil andernfalls die Fehlerquellen des Elutionsverfahrens erhöht, die praktische Handhabung erschwert und nicht vergleichbare Ergebnisse erhalten werden.

Im Rahmen des beschriebenen Projektes wurde eine Filtrationsapparatur aus Teflon eingesetzt, die aufgrund einer Filtrationsfläche von 158 cm² (d = 142 mm) zur direkten Trübstoffabtrennung - d.h. ohne Vorzentrifugation - nach beendeter Elution der Bodenprobe verwendet werden konnte. Durch Verwendung einer Filterkombination bestehend aus einem Membran- und einem darüber gelegten

Vorfilter konnten 800 bis 900 mL Eluat ohne Filterwechsel filtriert werden. In Tabelle 3 sind die wichtigsten Kenngrößen zu dieser Filtrationsapparatur aufgeführt.

Tabelle 3 : Angaben zur Filtrationsapparatur

Material	Vollteflon
Material der Dichtungsringe	Teflon
Füllvolumen	1,5 L
Filtrationsfläche (Filterdurchmesser)	158 cm ² (142 mm)
Druckdifferenz max.	3,5 bar

Aufgrund der Ergebnisse des ersten Teilprojektes wurden zur Filtration folgende Filtermaterialien verwendet:

- Vorfilter: Glasfaserfilter ohne Bindemittel, $\varnothing = 135$ mm (Gf 51 von Schleicher & Schüll)
- Membranfilter: Regenerierte Cellulose, $\varnothing = 142$ mm, Porenweite 0,45 μm (RC 55 von Schleicher & Schüll)

Der wäßrige Überstand wurde direkt in die Filtrationsapparatur dekantiert. Nach Verschließen der Apparatur wurde ein Überdruck von 3 bar angelegt. Zur Erzeugung des Überdrucks wurde Stickstoff der Reinheit 4.0 verwendet. Das Filtrat wurde in einer 1000 mL Steilbrustflasche aufgefangen.

1.1.2.3 Kombination von Zentrifugation und Filtration

Ein weiteres Verfahren zur Trübstoffabtrennung im Eluat besteht nach der aktuellen Verfahrensempfehlung des Auftraggebers in der Kombination aus Zentrifugation und Filtration. Eine der Zentrifugation folgende Filtration mit Membranen geeigneter Porenweite bewirkt eine weitergehende Reduzierung der Resttrübung.

Bei der Kombination der beiden Verfahrenstechniken wurde zur Filtration eine Filtrationsapparatur aus Teflon mit einem Füllvolumen von etwa 200 mL und einer Filtrationsfläche von ca. 17 cm² (d = 47 mm) verwendet. Bei den durchgeführten Versuchen wurde nach der Zentrifugation des Eluats (1.1.2.1) das Zentrifugat mittels Glasrichter chargenweise in die Filtrationsapparatur eingefüllt. Filtriert wurde mit einem Stickstoffüberdruck von 3,5 bar. Vorversuche zeigten, daß bei alleiniger Verwendung von Membranfiltern der Porenweite 0,45 μm auch bei vorzentrifugierten Eluaten nicht ausgeschlossen werden kann, daß sich die Membran während der Filtration vollständig zusetzt und somit ein Membranwechsel notwendig wird. Daher wurde auch hier über die Membran ein Glasfaservorfilter gelegt, der die noch im Zentrifugat vorliegenden Trübstoffe weitgehend abfängt.

1.1.3 Analysenverfahren

In den nach 1.1.2 aufbereiteten Eluaten wurde die Resttrübung, der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, der DOC-Gehalt und die Konzentration der 16 EPA-PAK ermittelt.

Die Bestimmung der Resttrübung erfolgte photometrisch nach DIN 38404 bzw. ISO 7027. Die Messung des pH-Wertes wurde nach DIN 38404-C5 durchgeführt, die elektrische Leitfähigkeit wurde nach EN 27888 ermittelt. Der DOC-Gehalt der Eluate wurde nach DIN 38409 H 3-1 bestimmt.

Die Konzentrationen der 16 EPA-PAK im Eluat wurden nach dem DIN-Vorschlag DEV F8 mittels Hochleistungsflüssigkeitschromatographie mit Dioden-Array- bzw. Fluoreszenzdetektor bestimmt. In der Regel wurden die Eluate mit und ohne clean-up des Extraktes über Kieselgel analysiert. Zur Quantifizierung der zwei- und dreikernigen PAK mußten die Extrakte vor der Aufgabe in die HPLC i.d.R. verdünnt werden, um eine Überschreitung der oberen Meßgrenze des Fluoreszenzdetektors zu vermeiden. Diese Verdünnung hatte bei einigen Proben zur Folge, daß die vergleichsweise geringen Konzentrationen der höher kondensierten PAK von Benzo(a)anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren so weit erniedrigt wurden, daß sie nicht quantifiziert werden konnten. Die entsprechenden Extrakte wurden daher ein zweites Mal -jetzt unverdünnt - in die HPLC aufgegeben. Während im Fluoreszenzdetektor die resultierenden Meßsignale der ersten acht PAK ausgeblendet wurden, konnten die höher kondensierten PAK quantifiziert werden. Durch diese Vorgehensweise wurde bei allen PAK eine Bestimmungsgrenze von 10 bis 50 ng/L gewährleistet.

1.1.4 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen

Ergebnisse des ersten Teilprojektes belegten, daß insbesondere die 4 bis 6kernigen PAK aus wäßrigen Lösungen aufgrund ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften an den verschiedensten Gefäßmaterialien adsorbieren. Daher mußte sicher gestellt werden, daß die bei den Versuchen verwendeten Gerätschaften durch geeignete Reinigungsmethoden vollständig von adsorbierten PAK befreit wurden. Im folgenden wird auf die Reinigung der einzelnen Gefäße und Apparaturen näher eingegangen.

1.1.4.1 Steilbrustflaschen

Die Reinigung von Steilbrustflaschen, in denen PAK-haltige Eluate aufbewahrt wurden, erfolgte folgendermaßen: Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungs- und demineralisiertem Wasser wurden die Flaschen samt Stopfen mit etwa 20 mL Aceton p.a. ausgeschwenkt. Anschließend wurden die Flaschen an der Luft getrocknet. Blindversuche mit demin. Wasser bestätigten, daß nach diesen Reinigungsschritten keine PAK mehr in den Flaschen nachzuweisen waren.

1.1.4.2 Zentrifugenbecher aus Edelstahl

Zur Ermittlung einer geeigneten Reinigungsmethode für Zentrifugenbecher aus Edelstahl wurden folgende Versuche durchgeführt. Eine Gesamtstoffmenge von 5 mg PAK wurde in 10 mL Aceton gelöst. Die prozentuale Verteilung der einzelnen PAK kann dem Ergebnisbericht vom Mai 1995 entnommen werden. Diese Lösung wurde in einen Zentrifugenbecher aus Edelstahl gegeben. Durch Schwenken des Behälters erfolgte die Benetzung der Behälteroberfläche mit der PAK-haltigen Lösung. Nachdem das Aceton vollständig verdampft war, wurden die Edelstahlbecher einer Reinigung unterzogen. Es wurden drei verschiedene Reinigungsprozeduren im Doppelversuch untersucht.

Reinigung 1: 1 x Spülen mit Aceton + wiederholtes Spülen mit Leitungswasser und Bürste + wiederholtes Spülen mit demin. Wasser + Lufttrocknung

Reinigung 2: 3 x Spülen mit heißem Leitungswasser und Bürste + 3 x Spülen mit demin. Wasser + 3 x Spülen mit Aceton + Lufttrocknung

Reinigung 3: 1 x Einlegen in Mucosol-haltiger Lösung über Nacht + 3 x Spülen mit heißem Wasser und Bürste + 5 x Spülen mit Aceton + Spülen mit demin. Wasser

Nach abgeschlossener Reinigung wurden die Behälter mit 45 mL Cyclohexan befüllt, mit einem Edelstahldeckel verschlossen und etwa 20 min auf einen Horizontalschüttler gestellt. Die trotz Reinigung weiterhin an der Behälteroberfläche adsorbierten PAK-Reste wurden auf diese Weise in das Cyclohexan überführt. Anschließend erfolgte die PAK-Analyse.

In Tabelle 4 sind die PAK-Stoffmengen aufgeführt, die nach der entsprechenden Reinigung von der Behälteroberfläche extrahiert wurden.

Tabelle 4: Vergleich verschiedener Reinigungsverfahren; Angaben in ng absolut; BG = 10 ng

Reinigungsverfahren	1		2		3	
Naphthalin	4400	325	nn	156	nn	455
Acenaphthylen	500	275	nn	14	nn	56
Acenaphthen	450	nn	nn	13	nn	nn
Fluoren	nn	nn	nn	nn	nn	nn
Phenanthren	1600	1700	33	76	10	12
Anthracen	1750	2400	7	21	nn	nn
Fluoranthren	10670	1200	114	530	13	20
Pyren	10000	11000	100	465	nn	14
Benzo(a)anthracen	7800	8900	66	274	14	nn
Chrysen	8100	8500	49	151	nn	nn
Benzo(b)fluoranthren	4800	5700	73	384	nn	11
Benzo(k)fluoranthren	3500	3600	36	144	nn	nn
Benzo(a)pyren	3800	4000	32	179	nn	nn
Dibenzo(a,h)anthracen	1300	950	18	83	nn	nn
Benzo(g,h,i)perylene	3600	3100	66	464	17	nn
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3400	3900	69	401	n	14

Wie Tabelle 4 zeigt, konnte lediglich durch Anwendung der 3. Reinigungsmethode gewährleistet werden, daß während der Zentrifugation der Eluate in den Zentrifugenbechern zurückbleibende PAK weitgehend entfernt wurden. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgte die Reinigung der Zentrifugenbecher, die zur Zentrifugation PAK-haltiger Eluate verwendet wurden, grundsätzlich nach Methode 3.

1.1.4.3 Druckfiltrationsapparaturen

Bei der Filtration wäßriger PAK-haltiger Lösungen traten Substanzverluste durch Adsorption an Filtermaterialien bzw. an Filtrationsapparaturen auf. Zur Entfernung der an den Apparaturen adsorbierten PAK wurde folgende Reinigungsprozedur eingesetzt.

Nach Zerlegung der Filtrationsapparatur wurde deren Korpus und die Filterunterlage mit warmen Leitungswasser und einer weichen Bürste gründlich gereinigt. Anschließend wurden die beiden Teile mit Aceton p.a. mittels Spritzflasche abgespült und zusätzlich mit einem Aceton getränkten Tuch manuell abgerieben. Die Teflondichtungen und die Olive des Filtrationsauslaufs wurden ebenfalls gründlich mit Aceton gereinigt. Abschließend wurden sämtliche Teile der Filtrationsapparatur mit

demineralisiertem Wasser nachgespült, die Apparatur zusammengesetzt und mittels Stickstoff getrocknet. Diese Reinigung erfolgte grundsätzlich nach jeder durchgeführten Filtration. Blindversuche bestätigten, daß diese Reinigung in der Regel ausreichte. In Einzelfällen, in denen hoch kontaminierte Eluate filtriert wurden, blieben nach der beschriebenen Reinigung Teereste in der Apparatur zurück. Diese Teereste konnten weder mit Aceton noch mit Hexan oder Dichlormethan entfernt werden. Lediglich eine Behandlung mit Chromschwefelsäure bewirkte eine vollständige Dekontaminierung der Filtrationsapparatur. Um Substanzverschleppungen zu vermeiden, sollte nach der Filtration einer stark belasteten Probe eine Reinigung mit Chromschwefelsäure vorgesehen werden.

1.1.4.4 Vorfilter

Untersuchungen zu Adsorptionsverlusten zeigten, daß es bei der Verwendung des Glasfaserfilters Gf 51 von Schleicher & Schüll nicht notwendig war, eine Reinigung der Filter vorzunehmen. Die nachfolgend beschriebene Reinigung sollte dennoch angewandt werden, da nur so eine Beeinflussung der Analysenergebnisse durch zur Herstellung der Filter eingesetzten Vernetzungsmittel ausgeschlossen werden kann.

Die Glasfaserfilter wurden dreimal in demin. Wasser aufgeschwemmt und anschließend 24 h bei 105 °C im Trockenschrank aufbewahrt. Somit wurde gewährleistet, daß die Filter keine Substanzen mehr an das Filtrat abgaben.

1.2 Ergebnisse und Diskussion

1.2.1 Einfluß der Resttrübung des Eluates auf dessen PAK-Konzentration

Nach heutigem Kenntnisstand liegen PAK aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit bzw. des relativ hohen $\log K_{OW}$ -Wertes in wäßrigen feststoffhaltigen Lösungen vorwiegend am Feststoff sorbiert vor. Durch ein einfaches Verfahren wie die alleinige Zentrifugation werden Eluatresttrübungen zwischen 2 und 50 FNU erreicht. Zur Entwicklung bzw. Optimierung des Elutionsverfahrens für PAK-haltigen Böden war es von entscheidender Bedeutung festzustellen, wie groß der Einfluß von an Trübstoffen sorbierten PAK in Bodeneluates auf das Analysenergebnis ist, wenn nach Elution der Bodenprobe und Trübstoffabtrennung noch Resttrübungen im genannten Bereich vorliegen.

Zur Bewertung des Trübstoffeinflusses auf das Analysenergebnis wurden mehrere Eluate der gleichen Bodenprobe hergestellt, die sich nur hinsichtlich der Resttrübung unterschieden. Dabei mußte ausgeschlossen werden, daß PAK-Adsorptionsverluste unterschiedlichen Ausmaßes bei der Eluataufbereitung das Analysenergebnis beeinflussten. Zur Einstellung unterschiedlicher Resttrübungen mittels Zentrifugation wurden daher die Versuchsbedingungen von der Elution über die Trübstoffabtrennung bis zur PAK-Analyse nur in 2 Punkten variiert. Es wurden zum einen die Zentrifugierzeit, zum anderen die zur Zentrifugation verwendete g-Zahl verändert. Beide Parameter haben nachweislich keinen Einfluß auf PAK-Adsorptionsverluste, wie bereits im ersten Teilprojekt gezeigt wurde.

Zur Beurteilung des Resttrübungseinflusses wurden insgesamt 13 Bodenproben unterschiedlicher Zusammensetzung und Herkunft untersucht. In der Regel wurden für die Zentrifugationsversuche pro Bodenprobe sechs Eluate hergestellt, die zur Einstellung von drei verschiedenen Resttrübungen unter drei Randbedingungen zentrifugiert wurden. Mit Hilfe der genannten Vorgehensweise wurden jeweils zwei Eluate mit nahezu gleichen Trübstoffgehalten erhalten.

Die genannten Untersuchungen zeigten im wesentlichen zwei Ergebnisse. Die Eluatkonzentrationen der Substanzen Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren - im folgenden als Gruppe 1 zusammengefaßt - waren weitgehend unabhängig von der Resttrübung des Eluats. Bei den verbleibenden Substanzen der 16 EPA-PAK von Anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren - im folgenden als Gruppe 2 zusammengefaßt - hingegen zeigte sich bei der Mehrzahl der untersuchten Eluate, daß die Substanzkonzentration im Eluat mit zunehmender Resttrübung ansteigt. Besonders ausgeprägt war die diskutierte Abhängigkeit bei den Verbindungen Benzo(a)anthracen, Chrysen und den fünf- und sechskernigen PAK. Diese Ergebnisse waren sowohl von der Bodenzusammensetzung als auch vom Gesamtgehalt an PAK im Eluat unabhängig. Die beiden folgenden Bilder zeigen beispielhaft die PAK-Eluatkonzentrationen in Abhängigkeit der Eluatresttrübung für drei Böden. Die dargestellten Konzentrationswerte sind Mittelwerte der beiden gleich behandelten Eluate. Alle erhaltenen Ergebnisse sind im Anhang in den Tabellen A1 bis A13 aufgeführt.

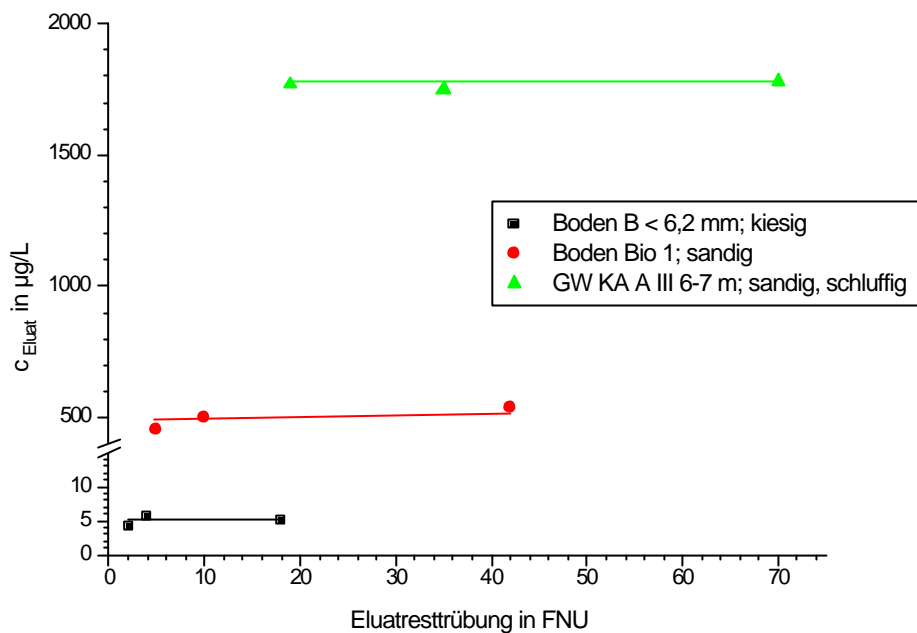


Bild 1: Einfluß der Resttrübung auf den PAK-Gehalt in zentrifugierten Eluaten; Summe der Verbindungen Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren (Gruppe 1)

In Bild 1 wurden die Eluatkonzentrationen der PAK der Gruppe 1 aufsummiert und über der Resttrübung aufgetragen. Die graphisch dargestellten Ergebnisse zeigen, daß hinsichtlich der betrachteten Substanzen keine Abhängigkeit zwischen Eluatkonzentration und Resttrübung abzuleiten war. Die Unterschiede der PAK-Eluatkonzentrationen einer Bodenprobe bei verschiedenen Resttrübungen betragen nicht mehr als 20 % der höchsten Eluatkonzentration, d.h. sie sind im Rahmen der analytischen Meßgenauigkeit bei Bodeneluaten als konstant anzusehen. Es wird deutlich, daß anhand der verwendeten Böden ein weiter PAK-Konzentrationsbereich im Eluat abgedeckt wurde. Die Gehalte der Gruppe 1 reichten von wenigen µg/L bis hin zu mehreren Tausend µg/L.

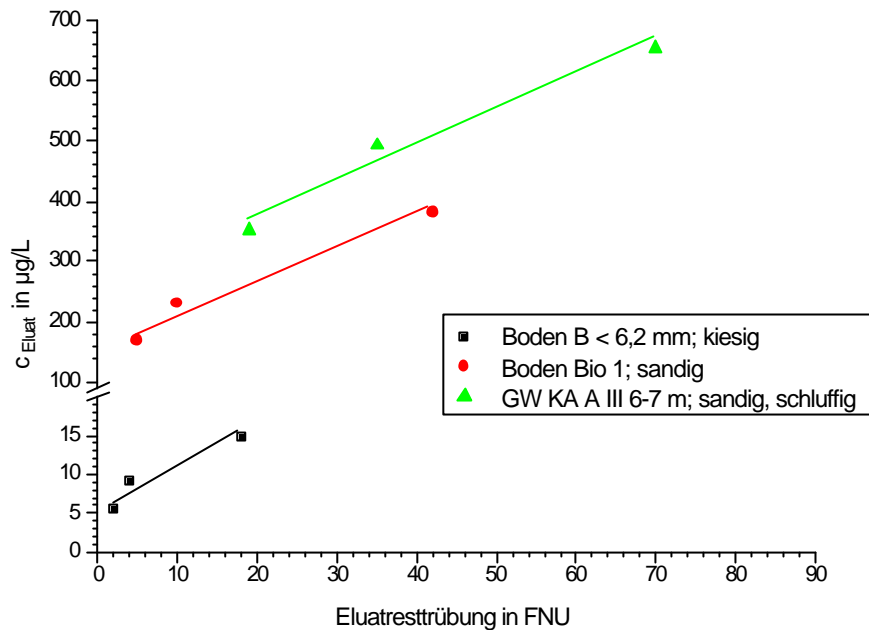


Bild 2: Einfluß der Resttrübung auf den PAK-Gehalt in zentrifugierten Eluaten; Summe der Verbindungen Anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren (Gruppe 2)

In Bild 2 wurden die aufsummierten Eluatkonzentrationen der Gruppe 2 dargestellt. Es wird deutlich, daß im Gegensatz zu den Ergebnissen für die Verbindungen der Gruppe 1 die Eluatkonzentrationen der Verbindungen der Gruppe 2 signifikant von der verbleibenden Resttrübung abhängen, d.h. mit steigender Resttrübung nahm die PAK-Konzentration im Eluat deutlich zu. Die Konzentrationsunterschiede im Eluat bei verschiedenen Resttrübungen betragen bis zu 260 % des Eluatgehaltes bei kleinster Resttrübung. Zur Ergänzung der graphisch dargestellten Ergebnissen der drei oben genannten Böden verdeutlicht eine Betrachtung der Tabellen A1, A4, A8 und A10 (Spalten 1 bis 3) im Anhang den Einfluß der Resttrübung auf die PAK-Gehalte im Eluat.

Wie Bild 2 und den genannten Tabellen zu entnehmen ist, war die Abhängigkeit zwischen Resttrübung und PAK-Konzentration im Eluat nicht nur bei hohen Trübungswerten zu beobachten. Die Ergebnisse zeigen, daß auch in dem Bereich von Resttrübungen ≤ 20 FNU an Trübstoffen sorbierte PAK entscheidend zu den quantifizierten PAK-Gehalten der Verbindungen aus Gruppe 2 im Eluat beigetragen haben.

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungsergebnissen ergibt sich die Forderung, die Trübstoffe aus dem wäßrigen Eluat möglichst weitgehend zu entfernen, um Mehrbefunde durch trübstoffsorbierte PAK auszuschließen. Um einen Bezug zur Praxis herzustellen, muß dabei nach unserer Auffassung die Trübung, die i.d.R. in Grundwässern vorgefunden wird, in den Eluaten eingestellt werden. Da erfahrungsgemäß die Trübungswerte in den meisten Grundwässern unter 1 FNU liegen, ist auch in den Eluaten eine Trübungswert unter 1 FNU anzustreben. Wie unsere Untersuchungen zur

Trübstoffentfernung gezeigt haben, wird eine Trübung im Bereich von 1 FNU durch alleinige Zentrifugation mit praxisrelevanten Zentrifugen i.d.R. nicht erreicht. Eluatresttrübung im Bereich von 1 FNU können nur mittels Membranfiltration zuverlässig eingestellt werden.

Wie in Abschnitt 1.1.2.2 erläutert wurde, stellt die alleinige Filtration zur Trübstoffabtrennung eine Alternative zu der Zentrifugation dar. Im ersten Teilprojekt durchgeführte Untersuchungen mit feststofffreien Modellösungen deuteten jedoch darauf hin, daß durch die direkte Filtration bei einem Großteil der Verbindungen aus Gruppe 2 höhere PAK-Verluste auftreten als durch Zentrifugation. Inwieweit die Ergebnisse dieser modellhaften Untersuchungen auf reale Proben übertragen werden können, sollte ein Vergleich der beiden Techniken unter praxisnahen Bedingungen erbringen.

1.2.2 Vergleich der PAK-Konzentrationen im Eluat nach Zentrifugation bzw. Direktfiltration

Neben den oben beschriebenen zentrifugierten Eluaten wurden pro Bodenprobe zwei Eluate unter den in Abschnitt 1.1.2.2 genannten Bedingungen direkt filtriert und analysiert. Die Filtrationsdauer betrug mit einer Ausnahme weniger als 45 min. Ein Vergleich zwischen Zentrifugation und Filtration sollte zeigen, inwiefern PAK-Konzentrationsunterschiede in Eluaten real kontaminierter Bodenproben in Abhängigkeit der eingesetzten Methode zur Trübstoffabtrennung auftreten. In Tabelle 5 sind die PAK-Konzentrationen der Gruppe 2 jeweils nach Zentrifugation und Direktfiltration dargestellt, da nur bei den entsprechenden Verbindungen signifikante Unterschiede hinsichtlich der zwei Aufbereitungsmethoden festgestellt wurden.

In der Spalte "Zentrifugation" wurden die Ergebnisse mit der geringsten mittels Zentrifugation erreichten Resttrübung herangezogen, die Spalte "Direktfiltration" gibt die PAK-Konzentrationen der Eluate nach Filtration wieder.

Tabelle 5: Vergleich der nach Zentrifugation bzw. Filtration aufsummierten PAK-Eluatkonzentrationen der Gruppe 2 und Resttrübungen; Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

Bodenprobe	Zentrifugation		Direktfiltration	
	PAK-Summe in $\mu\text{g/L}$	Trübung in FNU	PAK-Summe in $\mu\text{g/L}$	Trübung in FNU
1	110	3	4,5	0,8
2	25	0,9	15	0,6
3	170	5	68	1,0
4	130	4	65	0,8
5	5,5	2	2,9	0,2
6	94	6	41	0,3
7	350	19	32	3,1
8	210	3	62	0,1
9	0,29	3	0,24	0,3
10	230	3	120	1,3

Ein Vergleich der Zahlenwerte zeigt, daß die PAK-Konzentrationen im filtrierten Eluat bei allen betrachteten Bodeneluaten niedriger lagen als im Zentrifugat. Bei der Mehrzahl der Proben war die PAK-Summenkonzentration des Zentrifugats im Vergleich zum Filtrat etwa doppelt so hoch, bei zwei Proben war sie um den Faktor 10 bzw. 20 höher. Bei Probe 1 war vermutlich die außergewöhnlich lange Filtrationsdauer und somit die lange Kontaktzeit zwischen PAK-haltiger Lösung und Filtermaterial bzw. Filtrationsapparatur von mehreren Stunden für die hohe Differenz verantwortlich. Hinsichtlich des hohen PAK-Konzentrationsunterschiedes zwischen zentrifugiertem und filtriertem Eluat bei Probe 7 liegt die Vermutung nahe, daß hier der vergleichsweise hohe Trübungsunterschied von 16 FNU die Ursache war. Grundsätzlich war anhand der vorliegenden und im Anhang ausführlich aufgeführten Ergebnisse nicht zu entscheiden, ob die Minderbefunde nach Filtration durch eine weitergehende Trübstoffentfernung oder durch höhere Adsorptionsverluste hervorgerufen wurden. Es ist davon auszugehen, daß eine Überlagerung der beiden genannten Effekte die Differenzen der in Tabelle 5 dargestellten Eluatgehalte eines Bodens bewirkte.

Eine Betrachtung der im Filtrat vorhandenen Resttrübung zeigt, daß mit Ausnahme der Probe 7 mittels Filtration durch den Einsatz von einem Glasfaservorfilter und einer Membran der Porenweite $0,45 \mu\text{m}$ Trübungswerte im Bereich von 1 FNU erzielt wurden. Daraus folgt, daß bei filtrierten Eluaten der Einfluß von trübstoffsorbierten PAK weitgehend ausgeschlossen werden kann.

Zum Abschluß des Vergleiches zwischen Zentrifugation und Filtration wurden in Tabelle 6 die Summe der Eluatgehalte von 15 EPA-PAK nach Zentrifugation bzw. nach Filtration aufgeführt.

Tabelle 6: Vergleich der nach Zentrifugation bzw. Filtration aufsummierten PAK-Eluatkonzentrationen und Resttrübungen (EPA-PAK ohne Naphthalin); Mittelwerte aus Doppelbestimmungen

Bodenprobe	Zentrifugation		Direktfiltration	
	PAK-Summe in µg/L	Trübung in FNU	PAK-Summe in µg/L	Trübung in FNU
1	1800	3	160	0,8
2	640	0,9	625	0,6
3	610	5	370	1,0
4	3500	4	2800	0,8
5	9,3	2	8,4	0,2
6	1800	6	1800	0,3
7	2100	19	720	3,1
8	270	3	140	0,1
9	0,35	3	1,0	0,3
10	1900	3	1600	1,3

Unter Einbeziehung der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren, deren Eluatkonzentration weitgehend trübungsunabhängig war und bei denen nach den Ergebnissen des ersten Teilprojekts nicht mit wesentlichen Adsorptionsverlusten zu rechnen ist, reduzierten sich die Differenzen zwischen zentrifugiertem und filtriertem Eluat. Dieses Resultat ist darauf zurückzuführen, daß die Eluatkonzentrationen der Substanzen aus Gruppe 1 oft den PAK-Gesamtgehalt dominieren, wodurch Unterschiede bei den verbleibenden PAK zum Teil nivelliert werden.

1.2.3 Vergleich von Direktfiltration mit einer Kombination von Zentrifugation und Filtration

Im ersten Teilbericht wurde gezeigt, daß die Adsorptionsverluste bei der Filtration entscheidend von der verwendeten Filtrationsfläche abhängen. Es war daher denkbar, daß durch die Kombination von Zentrifugation und Filtration über einer kleinen Filterfläche geringere Adsorptionsverluste auftreten, als durch eine alleinige Filtration über einer deutlich größeren Filterfläche. Anhand von vergleichenden Eluataufbereitungen ausgewählter Bodenproben wurde untersucht, bei welcher Methode zur Trübstoffabtrennung tatsächlich höhere Substanzverluste auftreten.

Jeweils zwei weitere Eluate der Bodenproben 3, 4, 5, 6 und 10 wurden zuerst zentrifugiert, so daß sich die oben in Tabelle 5 genannten Eluatrübungen im Zentrifugat einstellen. Abschließend wurden die Eluate zur weitergehenden Trübstoffabtrennung nach Abschnitt 1.1.2.3 filtriert.

Tabelle 7: Vergleich der aufsummierten Eluatkonzentrationen nach Direktfiltration und nach Zentrifugation + Filtration; PAK-Summe der Verbindungen Anthracen bis Indeno(1,2,3-c,d)pyren; Filtration jeweils über Glasfaservor- und Membranfilter aus regenerierter Cellulose

Bodenprobe	Direktfiltration		Kombination von Zentrifugation und Filtration	
	Filterfläche 158 cm ²		Filterfläche 17 cm ²	
	PAK-Summe in µg/L	Trübung in FNU	PAK-Summe in µg/L	Trübung in FNU
3	68	1	72	0,8
4	65	0,8	71	0,3
5	2,9	0,2	0,9	0,3
6	41	0,3	48	0,3
10	120	1,2	90	1,2

Die Ergebnisse der Tabelle 7 zeigen, daß sich durch die Kombination von Zentrifugation und Filtration die Adsorptionsverluste der PAK der Gruppe 2 nicht verringerten sondern zum Teil erhöhten. Wie die Spalten 4 und 5 der Tabellen A3, A4, A5, A6 und A10 im Anhang zeigen, traten höhere Adsorptionsverluste besonders bei den Verbindungen Benzo(a)anthracen, Chrysen sowie bei den fünf- und sechskernigen PAK auf. Da nach den beiden Techniken zur Trübstoffabtrennung nahezu die gleiche Resttrübung im Eluat zurückblieb, waren die Differenzen der Eluatkonzentrationen einer Bodenprobe ausschließlich auf PAK-Adsorptionsverluste unterschiedlichen Ausmaßes zurückzuführen.

1.2.4 Bodenproben der Gaswerksstandorte Geislingen, Tübingen und Karlsruhe

Sämtliche Bodenproben, die an der Universität Tübingen im Rahmen von Säulenversuchen verwendet wurden, wurden nach der eingangs aufgeführten Verfahrensempfehlung eluiert. Die ermittelten PAK-Eluatkonzentrationen sind im Anhang in den Tabellen A14 bis A19 angegeben. Die Bewertung dieser vergleichenden Untersuchungen zwischen Säulen- und Schüttelversuch wird wie abgesprochen gemeinsam mit der Tübinger Arbeitsgruppe im Januar 1996 vorgenommen werden.

1.2.4.1 Toxizität und Gentoxizität einzelner Eluate

Von den 34 Eluaten aus Gaswerksbodenproben der Standorte Geislingen, Karlsruhe und Tübingen wurden 14 ausgewählt, um mit dem Leuchtbakterienhemmtest die akute Toxizität und mit dem *umu*-Gentoxizitätstest die Gentoxizität der Eluatinhaltstoffe zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Tabellen 8 und 9 dargestellt, die Einzelstoffkonzentrationen der Eluate sind im Anhang in den Tabellen A 14 bis A 19 aufgeführt.

Tabelle 8: Bestimmung der Toxizität ausgewählter Eluate aus Gaswerksböden der Standorte Geislingen, Karlsruhe und Tübingen mit dem Leuchtbakterienhemmtest (nach DIN 38 412, Teil 34)

Probenbezeichnung	Max. Hemmwirk. in %	G _L -Wert	PAK-Summe im Eluat in µg/L
Geisl. Gieß.	24,7	3	17,5
Geisl. 0,2-0,8 m	< 20	< 2	3,4
Geisl. I 5,0-5,1 m	55,3	7	159
Geisl. I 6,7-6,9 m	72,9	15	1090
Geisl. I 8,2-8,9 m	58,9	-8	660
Geisl. I 9,1-9,4 m	35,8	4	156
Tüb. III 3,3-4 m	97,8	127	30940
Tüb. III 4-4,3 m	97,9	87	12100
Tüb. III 4,9-5,8 m	64,1	7	680
Tüb. II 6,7-7,5 m	< 20	< 2	2,1
KA IV 3,0-4,0 m	nn	--	2,9
KA IV 4,2-6,0 m	nn	--	0,65
KA V 8,8-10,5 m	nn	--	1,8
KA V 15-16,3 m	25,4	3	1,7

G_L-Wert = Faktor, um den die Probe zu verdünnen ist, um eine Hemmung der Biolumineszenz von < 20 % zu erhalten

Wie aus Tabelle 8 hervorgeht, zeigten einige Eluate aus den Tübinger und Geislinger Gaswerksbodenproben eine hohe bis sehr hohe akute Toxizität im Leuchtbakterienhemmtest. Um diese Werte näher zu interpretieren, bietet es sich an, den PAK-Gehalt (Summenwert) der Eluate mit

heranzuziehen. Aus grundlegenden Untersuchungen des TZW und anderer Institutionen ist bereits seit längerem bekannt, daß die im Leuchtbakterienhemmtest nachweisbare Toxizität direkt von der eingesetzten PAK-Konzentration abhängt. Allerdings reagieren die Leuchtbakterien sehr unterschiedlich auf einzelne PAK. So ist z.B. die Empfindlichkeit gegenüber Naphthalin etwa um den Faktor 10 geringer als gegenüber Phenanthren. Die PAK-Summe kann deshalb nur als Näherung zur Erklärung der Toxizität herangezogen werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß neben den PAK auch andere Substanzen aus den Gaswerksbodenproben eluiert wurden, die die Toxizitätswerte mitbestimmen können.

Bei einem Vergleich der bestimmten max. Hemmwirkungen bzw. der G_L -Werte mit den PAK-Gehalten der Eluate wird deutlich, daß sich ein direkter Zusammenhang zwischen der Höhe der Toxizität und PAK-Summe abzeichnet. PAK-Konzentrationen von $< 5 \mu\text{g/L}$ in der Summe führten zu Hemmwerten im Bereich der Bestimmungsgrenze von 20 %. Eine Ausnahme bildete das Eluat des Geislinger Gießereisandes, wo bei einem PAK-Gehalt von $17,5 \mu\text{g/L}$ ein Hemmwert von 24,7 % bestimmt wurde. Dies läßt sich darauf zurückführen, daß bei dieser Probe in die PAK-Summe $13 \mu\text{g/L}$ Naphthalin eingehen, auf das Leuchtbakterien, wie bereits erwähnt, deutlich unempfindlicher reagieren. Mit zunehmender PAK-Summenkonzentration der Eluate nahm auch die Toxizität deutlich zu, bei PAK-Gehalten im Bereich von 10 bis 30 mg/L (Tübinger Proben) betrug die max. Hemmung rund 100 %. Dabei wurden G_L -Werte von 87 bis 127 bestimmt, d.h. um die Toxizität bis zur Bestimmungsgrenze von 20 % Hemmung zu senken, war eine 87- bis 127-fache Verdünnung notwendig.

Insgesamt geht aus den Daten des Leuchtbakterienhemmtest hervor, daß die Toxizität i.d.R. annähernd mit der PAK-Belastung der Eluate korrelierte. Bei PAK-Gehalten im Bereich der P-W-Werte von $2 \mu\text{g/L}$ für Naphthalin bzw. $0,15 \mu\text{g/L}$ für die anderen 15 EPA-PAK zeigen die Leuchtbakterien allerdings keine Reaktion mehr, d.h. die Bestimmungsgrenze des Leuchtbakterienhemmtests ist deutlich unterschritten.

Tabelle 9: Bestimmung der Gentoxizität ausgewählter Eluate aus Gaswerksböden der Standorte Geislingen, Karlsruhe und Tübingen mit dem umu-Gentoxizitätstest (nach DIN-Entwurf Gelbdruck Stand 7/94); diese Untersuchungen wurden von Herrn Dr. J. Zipperle, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, durchgeführt

Proben	umu- Test ohne metabolische Aktivierung			umu- Test mit metabolischer Aktivierung			Gentoxizität
	IR bei G=1	WF bei G=1	G _{EU}	IR bei G=1	WF bei G=1	G _{EU}	
Kontrolle	1,00	1,00	1	1,00	1,00	1	-
Geisl. Gieß.	1,03	0,95	1	0,94	1,08	1	-
Geisl. 0,2-0,8 m	1,09	0,89	1	0,87	1,15	1	-
Geisl. I 5,0-5,1 m	0,97	1,02	1	0,85	1,19	1	-
Geisl. I 6,7-6,9 m	1,10	1,00	1	1,04	1,01	1	-
Geisl. I 8,2-8,9 m	0,92	1,18	1	1,03	0,99	1	-
Geisl. I 9,1-9,4 m	1,07	1,00	1	1,03	0,98	1	-
Tüb. II 6,7-7,5 m	1,02	1,04	1	0,98	1,04	1	-
Tüb. III 3,3-4 m	1,64	0,70	3	1,25	0,90	1	+
Tüb. III 4-4,3 m	1,22	0,91	1	1,15	1,04	1	-
Tüb. III 4,9-5,8 m	1,13	0,92	1	1,09	0,92	1	-
KA IV 3,0-4,0 m	1,06	1,03	1	0,97	1,04	1	-
KA IV 4,2-6,0 m	1,09	1,02	1	1,00	1,03	1	-
KA V 8,8-10,5 m	1,01	1,14	1	1,03	1,03	1	-
KA V 15-16,3 m	1,05	0,94	1	1,00	0,98	1	-

IR = Induktionsrate; WF = Wachstumsfaktor; G = Verdünnungsstufe (1 = unverdünnte Probe); G_{EU} = Verdünnungsstufe bei der keine erbgutverändernde Wirkung des Testmaterials (IR < 1,5) mehr festgestellt wurde

Die in Tabelle 9 dargestellten Ergebnisse des *umu*-Gentoxizitätstests zeigen, daß nur bei der Probe Tübingen III, 3,3-4 m (PAK-Summe 30,9 mg/L) eine signifikante Gentoxizität nachgewiesen wurde. Bei der Probe Tübingen III, 4-4,3 m, deren Eluat mit 12,1 mg/L ebenfalls einen sehr hohen PAK-Gehalt zeigte, deutete sich mit einer Induktionsrate von 1,22 eine gentoxische Wirkung an. Da aber laut Definition erst bei Induktionsraten $\geq 1,5$ von einer erbgutverändernden Wirkung gesprochen wird, ist diese Probe als nicht gentoxisch einzustufen. Bei allen anderen untersuchten Proben waren die Ergebnisse eindeutig negativ.

1.2.5 Schlußfolgerungen

Die Untersuchungen des im Mai 1995 abgeschlossenen ersten Teilprojektes zeigten, daß bei den zur Trübstoffabtrennung im Eluat eingesetzten Verfahrenstechniken der Zentrifugation und Filtration auch nach deren Optimierung erhebliche Adsorptionsverluste bei den vier- bis sechskernigen PAK auftraten. Dabei waren im Verlauf einer Zentrifugation geringere Substanzverluste zu verzeichnen als

bei einer Filtration, bei der die Adsorptionsverluste sowohl von dem Filtermaterial als auch von der Filterfläche abhängen. Durch eine Zentrifugation des Eluats verblieben allerdings auch unter Verwendung einer Hochleistungszentrifuge i.d.R. noch Resttrübungen zwischen 2 und 20 FNU. Da im Grundwasser im allgemeinen Trübungswerte < 1 vorgefunden werden, wurde anhand umfangreicher Versuche untersucht, inwiefern Resttrübungen in der genannten Höhe zu Mehrbefunden durch trübstoffsorbierte PAK und somit zu Ergebnisverfälschungen führen.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Eluatkonzentrationen der PAK Naphthalin, Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren und Phenanthren von den Eluatresttrübungen weitgehend unabhängig sind. Die Eluatkonzentrationen der Verbindungen Anthracen, Fluoranthen, Pyren und insbesondere der Substanzen Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Dibenz(a,h)anthracen, Benzo(g,h,i)perylene und Indeno(1,2,3-c,d)pyren sind signifikant von dem Ausmaß der Resttrübung im Eluat abhängig. Diese Abhängigkeit wurde auch in dem besonders interessierenden Trübungsbereich von 2 bis 20 FNU festgestellt.

Um eine einheitliche Beurteilung des Gefährdungspotentials PAK-kontaminierter Böden zu ermöglichen, ist die Standardisierbarkeit des Verfahrens und damit die Gewährleistung reproduzierbarer Ergebnisse als grundsätzliches Ziel anzusehen. Da die Eluatresttrübungen durch Zentrifugation nicht weit genug und nicht auf einen einheitlichen Wert reduziert wurden, war die erforderliche Standardisierbarkeit nicht gewährleistet.

Die durchgeführten Untersuchungen belegen, daß nur mit einer Membranfiltration ($0,45 \mu\text{m}$) eine weitgehend einheitliche Resttrübung im Eluat im Bereich von Grundwassertrübungen erreicht werden. Durch den Einsatz einer Druckfiltrationsapparatur mit einer relativ großen Filtrationsfläche von 158 cm^2 ($d = 142 \text{ mm}$) und die Verwendung eines über die Membran gelegten Vorfilters gelingt eine Eluatfiltration in weniger als einer Stunde ohne Filterwechsel. Vergleichende Untersuchungen zeigten, daß die von der Filterfläche abhängigen Adsorptionsverluste der höher kondensierten PAK bei der Kombination aus Zentrifugation und Filtration über einer Fläche von 17 cm^2 ($d = 47 \text{ mm}$) größer sind als bei einer Direktfiltration über einer Fläche von 158 cm^2 ($d = 142 \text{ mm}$).

Daraus folgt, daß die Direktfiltration unter hinsichtlich der Adsorptionsverluste optimierten Bedingungen die Methode der Wahl zur Abtrennung der Trübstoffe in PAK-haltigen Eluaten ist. Zur Vermeidung unnötiger Adsorptionsverluste sollte eine Druckfiltrationsapparatur aus Teflon, mit einem Vorfilter aus Glasfasern ohne Bindemittel und einer Membran aus regenerierter Cellulose verwendet werden.

Teil 2: Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 für die Anwendung auf MKW kontaminierte Böden

2.1 Experimentelle Durchführung

2.1.1 Elution der Bodenprobe

Die Elution der MKW-haltigen Bodenproben wurde wie unter Pkt. 1.1.1, Teil 1 dieses Berichtes beschrieben, durchgeführt.

2.1.2 Abtrennung der Trübstoffe

Die Trübstoffabtrennung der MKW-haltigen Bodeneluatn erfolgte analog zu Pkt. 1.1.2.1 und 1.1.2.2, Teil 1 des vorliegenden Berichtes.

2.1.3 Analysenverfahren

In den nach 2.1.2 aufbereiteten Eluatn wurde die Resttrübung, der pH-Wert, die elektrische Leitfähigkeit, der DOC-Gehalt und die Konzentration der Kohlenwasserstoffe ermittelt.

Die Bestimmung der Resttrübung erfolgte photometrisch nach DIN 38404 bzw. ISO 7027. Die Messung des pH-Wertes wurde nach DIN 38404-C5 durchgeführt, die elektrische Leitfähigkeit wurde nach EN 27888 ermittelt. Der DOC-Gehalt der Eluate wurde nach DIN 38409 H 3-1 bestimmt.

2.1.3.1 Bestimmung der Konzentration der Mineralölkohlenwasserstoffe in Modellösungen und Bodeneluatn

Die Bestimmung der KW-Konzentrationen in wäßrigen Lösungen und Eluatn erfolgte summarisch nach DEV H18. Parallel zu der Bestimmung dieses Summenparameters wurde eine Einzelstoffanalytik durchgeführt. Zur Einzelstoffbestimmung wurden 100 mL der wäßrigen Lösung mit 500 µL Hexan versetzt und anschließend 30 min überkopf geschüttelt. Nach beendeter Phasentrennung wurden 100 µL der Hexanphase abgenommen und in ein Autosamplervial gegeben. Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie und Flammenionisationsdetektor. In Einzelfällen wurden die Extrakte mittels GC/MS untersucht.

Es zeigte sich, daß die für schwach belastete Oberflächenwässer bzw. Trinkwässer entwickelte Probenaufbereitung zur GC/FID-Analytik nur bedingt geeignet war, um trübstoff- bzw. emulsionshaltige Lösungen zu extrahieren. Bei der Mehrzahl der aufbereiteten Eluate war es nicht möglich, die Hexanphase abzutrennen, so daß eine Entnahme des zur Messung notwendigen Aliquots nicht

durchgeführt werden konnte. Lediglich bei den aufbereiteten Eluaten der Bodenprobe "Öldeponie Neureut OL 1" konnten sämtliche Proben mittels GC/FID analysiert werden.

2.1.3.2 Bestimmung von Mineralölkohlenwasserstoffen aus Bodenproben

Zur Bestimmung der MKW-Originalgehalte im Boden wurden etwa 10 g Boden (TS) in eine 250 mL-Steilbrustglasflasche mit weitem Schliff gefüllt und solange unter Rühren mit Natriumsulfat versetzt bis sich der Boden pulvertrocken von der Glaswandung ablöste. Nach der Zugabe von 100 mL 1,1,2-Trifluortrichlorethan wurde der Flascheninhalt eine Stunde lang mittels Magnetührer gerührt. Anschließend erfolgte die Analyse nach DEV H18 gegen eine bis auf die Zugabe des Bodens auf gleiche Weise angesetzte Blindprobe.

2.1.4 MKW-haltige Modellösungen

Zur Durchführung modellhafter Untersuchungen zu MKW-Adsorptionsverlusten an Gefäß- bzw. Filtermaterialien wurden zwei verschiedene feststofffreie Modellwässer hergestellt. Im folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise zum Ansatz der beiden Standards erläutert.

2.1.4.1 Einzelstoffstandard

Zur Nachbildung eines realen Mineralölkohlenwasserstoffgemisches wurde eine Stammlösung von 17 aliphatischen Kohlenwasserstoffen, einer langkettigen Carbonsäure und eines langkettigen Alkohols in Schwefelkohlenstoff hergestellt. In Tabelle 10 sind die resultierenden Einzelstoffkonzentrationen der Stammlösung in $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ aufgeführt.

Tabelle 10: Auflistung der in der Modellösung verwendeten Einzelstoffe

Substanz	Konzentration in $\mu\text{g}/\mu\text{L}$
iso-Octan (C8)	0,60
n-Decan (C10)	0,39
n-Undecan (C11)	0,39
n-Dodecan (C12)	0,39
n-Tridecan (C13)	0,39
n-Tetradecan (C14)	0,39
n-Pentadecan (C15)	0,39
n-Hexadecan (C16)	0,39
n-Heptadecan (C17)	0,39
n-Octadecan (C18)	0,39
n-Eicosan (C20)	0,39
n-Tetracosan (C24)	0,39
n-Octacosan (C28)	0,39
n-Dotriacontan (C32)	0,39
n-Hexatriacontan (C36)	0,39
n-Tetradecan (C40)	0,39
n-Tetratetradecan (C44)	0,39
Pentadecanol (C15-OH)	0,49
Pentadecansäure (C15-OOH)	0,50

Im Anhang ist im Bild B1 ein mittels GC/FID erhaltenes Chromatogramm dargestellt, in dem die einzelnen Peaks den entsprechenden Verbindungen zugeordnet wurden. Mit Ausnahme von Isooctan wurden alle eingesetzten Verbindungen eindeutig identifiziert. Es zeigte sich, daß Isooctan kurz nach dem zur Extraktion der Zielsubstanzen verwendeten Hexan eluierte, so daß der entsprechende Isooctanpeak von dem des Hexans überdeckt wird und somit nicht ausgewertet werden konnte.

Neben dem definierten Einzelstoffstandard wurden in Hexan verdünnte Proben eines handelsüblichen Dieselkraftstoffes und eines schweren Heizoels mittels GC/FID analysiert. Die erhaltenen Chromatogramme in den Bildern B2 und B3 im Anhang verdeutlichen, daß die Komponenten des

realen Kohlenwasserstoffgemisches durch die Verwendung des Einzelstoffstandards qualitativ sehr gut erfaßt werden.

Zur Herstellung der Modellösungen wurden 1000 mL demin. Wasser in eine 1L-Steilbrustflasche gegeben und 100 µL der Stammlösung eingespritzt. Daraus resultierte ein Gesamtgehalt an Kohlenwasserstoffen von 780 µg/L, was einer Einzelstoffkonzentration an aliphatischen Kohlenwasserstoffen von 39 µg/L entsprach. Anschließend wurde die Lösung 1 h überkopf geschüttelt, um eine Homogenisierung der Lösung zu erreichen. Die Ausgangskonzentration der Modellösung wurde nach Absprache mit dem Auftraggeber in der genannten Höhe gewählt, um eine Einzelstoffbestimmung mittels GC/FID zu ermöglichen, deren Bestimmungsgrenze derzeit noch bei 5 µg/L liegt. Da bei Untersuchungen zu Adsorptionsverlusten anhand von Modellösungen mit hohen Substanzverlusten zu rechnen war, wurde eine Modellösungskonzentration der acht- bis zehnfachen Bestimmungsgrenze erforderlich. Dabei ist allerdings zu beachten, daß die Einzelstoffkonzentrationen der Aliphaten in der beschriebenen wäßrigen Modellösung deutlich über der in der Literatur angegebenen Wasserlöslichkeit lagen. In Tabelle 11 wurde die Wasserlöslichkeit einiger Substanzen aufgeführt.

Tabelle 11: Löslichkeiten von ausgesuchten Kohlenwasserstoffen bei 25 °C in demineralisiertem Wasser (nach McAuliffe, 1966; Sutton und Calder, 1974; National Academy of Science, 1975; Eganhouse und Calder, 1976)

Substanz	Löslichkeit in demineralisiertem Wasser in µg/L
n-Decan	52
n-Undecan	4,1
n-Dodecan	3,7
n-Tetradecan	2,2
n-Hexadecan	0,9
n-Octadecan	2,1
n-Eicosan	1,9
n-Hexacosan	1,7

Bei visueller Betrachtung der Lösung war keine Emulsions- bzw. Phasenbildung festzustellen. Trotz dieser Beobachtungen blieben Zweifel bezüglich der vollständigen Lösung der Aliphaten in Wasser bestehen, denn Öl/Wasser-Gemische bilden vergleichsweise leicht Emulsionen aus, die, wenn sie als Mikroemulsionen vorliegen, mit dem menschlichen Auge nicht erkennbar sind. Durch das zur Herstellung der Modellösung unerläßliche Einspritzen der Stammlösung in die wäßrige Phase und das zur Homogenisierung nachfolgende Schütteln der Lösung erfolgte eine Energieeintrag in die Lösung. Es ist denkbar, daß dieser Energieeintrag zur Ausbildung einer Öl/Wasser-Mikroemulsion ausreichte.

2.1.4.2 Dieselstandard

Aufgrund der oben diskutierten Bedenken bezüglich der vollständigen Auflösung der aliphatischen Kohlenwasserstoffe bzw. eines Emulgierens der Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Modelllösung wurde ein zweiter Standard für die Modelluntersuchungen herangezogen. Zur Herstellung dieses Standards wurden in einem Glasgefäß, Inhalt 25 L, 18 L demin. Wasser eingefüllt und anschließend mit 40 mL eines handelsüblichen Dieselkraftstoffes überschichtet. In der Wasserphase befand sich in der Nähe des Behälterbodens, an dem ein Auslaßhahn angebracht wurde, ein Rührer. Nach dem Befüllen des Behälters wurde der Inhalt 24 h gerührt, so daß die Dieselphase bewegt wurde, jedoch keine Emulsionsbildung zu erwarten war. Nach 24 h wurde der Rührer abgeschaltet. Nach einstündiger Wartezeit wurden der wäßrigen Phase sämtliche für die Modelluntersuchungen benötigten Proben mittels Auslaßhahn entnommen.

Aufgrund der vorstehend beschriebenen Vorgehensweise zur Herstellung des Dieselstandards wurde untersucht, ob über der Höhe des Behälterinhalts ein KW-Konzentrationsgradient vorlag oder ob die KW gleichmäßig verteilt waren. In einer Versuchsreihe wurden dem Behälter innerhalb von 5 bis 10 min zehn Proben zu je einem Liter entnommen, von denen die zuerst und zuletzt entnommenen Proben direkt analysiert wurde. Die KW-Summe nach DEV H18 betrug im Mittel 2,1 mg/L, die Konzentrationsdifferenz der beiden analysierten Proben war kleiner 10 %. Daraus folgte, daß die im Wasser gelösten KW unterhalb der Dieselphase gleichmäßig verteilt waren und die Lösung zu modellhaften Untersuchungen herangezogen werden konnte.

In Bild B4 ist ein Chromatogramm dargestellt, das mittels GC/FID-Analyse einer dem oben beschriebenen Behälter entnommenen Wasserprobe erhalten wurde. Ein Vergleich der vorliegenden Retentionszeiten mit denen des Einzelstoffstandards ergab, daß es sich bei keiner der detektierten Substanzen um aliphatische Verbindungen handelte. Die Spektren der IR-Spektrometrie wiesen ebenfalls auf eine Dominanz der aromatischen Verbindungen hin. Anhand einer GC/MS-Analyse wurden die Inhaltsstoffe der im Standard gelösten Kohlenwasserstoffe identifiziert. Es handelte sich im wesentlichen um folgende Substanzen:

- 1,2,3-Trimethylbenzol
- 1,2,4-Trimethylbenzol
- Naphthalin
- 1-Methylnaphthalin
- 2-Methylnaphthalin
- Toluol
- o-Xylol
- m + p-Xylol
- Ethylbenzol
- 1-Methyl-3-ethylbenzol

1-Methyl-4-ethylbenzol

1,3,5-Trimethylbenzol

1-Methyl-2-ethylbenzol

Der GC/MS-Analyse war ebenfalls kein Hinweis auf aliphatische Substanzen zu entnehmen. Obwohl der verwendete Dieseldieselkraftstoff - wie Bild B2 des Anhangs eindeutig zeigt - im wesentlichen aus Aliphaten unterschiedlicher Kettenlänge bestand, wurden in der wäßrigen Phase nach dem Rührversuch ausschließlich Aromaten nachgewiesen. Aufgrund der vergleichsweise guten Wasserlöslichkeit der genannten Aromaten im Bereich von einigen mg/L konnte abgeleitet werden, daß in diesem Fall keine Öl/Wasser-Emulsion vorlag.

Um eine Aussage zur Emulsionsbildung durch Schütteln zu ermöglichen, wurde neben dem beschriebenen Rührversuch eine 1 L Steilbrustflasche mit 1000 mL demineralisiertem Wasser und 2,2 mL des Dieseldieselkraftstoffes befüllt. Die Flasche wurde in einen Überkopfschüttler gegeben und 1 h mit 5 Upm geschüttelt. Nach dem Schütteln wurde die Flasche eine Stunde stehen gelassen. Um eine Entnahme der auf dem Wasser schwimmenden Dieseldieselphase zu vermeiden, wurden der Lösung anschließend auf mittlerer Höhe des Flüssigkeitsstandes 100 mL mittels Vollpipette entnommen und nach Probenvorbereitung mittels GC/FID analysiert. Im Gegensatz zum Rührversuch wurden sämtliche in Originaldiesel enthaltenen aliphatischen Kohlenwasserstoffe mit Konzentrationen bis zu 800 µg/L und somit mit hoher Sicherheit in emulgierter Form nachgewiesen. Ein Chromatogramm mit qualitativen Angaben befindet sich im Anhang in Bild B5. Da das eingesetzte Massenverhältnis zwischen Diesel und Wasser bei dem Rührversuch und dem Schüttelversuch gleich war, folgt daraus, daß durch das Überkopfschütteln eine Öl/Wasser-Emulsion hervorgerufen wurde, bei dem Rührversuch hingegen nicht.

2.1.5 Filtration feststofffreier Lösungen

Die Filtrationen feststofffreier MKW-haltiger Modellwässer wurden durchgeführt, um Adsorptionseffekte an Filtermedien und Gefäßmaterialien zu untersuchen. Im Rahmen dieser Versuche wurden zwei Teflonfiltrationsapparaturen unterschiedlicher Größe eingesetzt. Zum einen wurde eine Druckfiltrationsapparatur mit einer Filterfläche von 158 cm² (d = 142 mm) und einem Füllvolumen von 1,5 Litern verwendet, zum anderen erfolgte die Filtration in einer Druckfiltrationsapparatur mit einer Filterfläche von 17 cm² (d = 47 mm) und einem Füllvolumen von etwa 200 mL.

1 Liter des nach Kap. 2.1.4.1 bzw 2.1.4.2 bereiteten Modellwassers wurde in die entsprechende Filtrationsapparatur gefüllt. Bei der Apparatur mit einem Füllvolumen von etwa 200 mL war es notwendig, die Filtration chargenweise durchzuführen, was ein wiederholtes Befüllen der Apparatur zur Folge hatte. Nach Verschließen der Apparatur ist eine Druckdifferenz von etwa 3 bar angelegt worden. Das Filtrat wurde in 1 L Steilbrustflaschen bzw. in 100 mL Meßkolben aufgefangen und anschließend zur Analyse bereit gestellt.

2.1.6 Zentrifugation feststofffreier Modellwässer

Anhand der Zentrifugation feststofffreier Modellwässer erfolgte die Bestimmung der MKW-Adsorptionsverluste an der Oberfläche der verwendeten Zentrifugenbecher. Die Zentrifugation der Modellwässer erfolgte in verschließbaren Edelstahlbehältern mit der Zentrifuge 8 K 10 von Sigma bei einer Beschleunigung von $8500 \times g$ und bei einer Temperatur von $10 \text{ }^\circ\text{C}$. Weitere Zentrifugendaten wurden unter Pkt. 1.1.2.1 des Berichtes angegeben. Anschließend wurden die Behälterinhalte mit Hilfe eines Glastrichters mit Schliffkern in 1 L - Steilbrustflaschen überführt und zur Analyse bereitgestellt.

2.1.7 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen

2.1.7.1 Steilbrustflaschen

Die Reinigung von Steilbrustflaschen, in denen MKW-haltige Eluate aufbewahrt wurden, erfolgte folgendermaßen: Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungswasser wurde in die Flaschen etwas Chromschwefelsäure gegeben. Nachdem durch Schwenken der Flasche ein Benetzen der gesamten Glasoberfläche mit Chromschwefelsäure erreicht wurde, wurden die Flaschen einige Minuten stehen gelassen. Anschließend wurden die Flaschen entleert und mit reichlich Leitungswasser und abschließend mit demineralisiertem Wasser gespült. Nach diesen Reinigungsschritten waren in Blindversuchen keine MKW mehr in den Flaschen nachzuweisen.

2.1.7.2 Zentrifugenbecher aus Edelstahl

Die Zentrifugenbecher wurden nach Gebrauch mit einer Mucosol-haltigen Lösung befüllt und über Nacht stehen gelassen. Nachdem die Becher mit heißem Wasser und Spülbürste gründlich ausgespült wurden, erfolgte noch eine Reinigung mit Aceton. Abschließend wurden die Flaschen mit demineralisiertem Wasser gespült. Aus Extraktionen der Becheroberflächen mit Frigen und der anschließenden Analyse nach DEV H18 resultierten Blindwerte im Bereich der Bestimmungsgrenze.

2.1.7.3 Druckfiltrationsapparaturen

Bei der Filtration wäßriger MKW-haltiger Lösungen traten Substanzverluste durch Adsorption an Filtermaterialien bzw. an Filtrationsapparaturen auf. Zur Entfernung der an den Apparaturen adsorbierten MKW wurde folgende Reinigungsprozedur eingesetzt.

Nach Zerlegung der Filtrationsapparatur wurde deren Korpus und die Filterunterlage mit warmen Leitungswasser und einer weichen Bürste mit Kunststoffstiel gründlich gereinigt. Bei der Verwendung einer Bürste mit Metallstiel besteht die Gefahr, daß Bestandteile der Filtrationsapparatur zerkratzt werden. Anschließend wurden die beiden Teile mit Hexan p.a. mittels Spritzflasche abgespült und

zusätzlich mit einem Hexan getränkten Tuch manuell abgerieben. Die Teflondichtungen und die Olive des Filtratauslaufs wurden ebenfalls gründlich mit Hexan gereinigt. Abschließend wurden sämtliche Teile der Filtrationsapparatur mit demineralisiertem Wasser nachgespült, die Apparatur zusammengesetzt und mittels Stickstoff getrocknet. Diese Reinigung erfolgte grundsätzlich nach jeder durchgeführten Filtration. Blindversuche bestätigten, daß diese Reinigung in der Regel ausreichte. In Einzelfällen, in denen hoch kontaminierte Eluate filtriert wurden, erfolgte die Reinigung der Filtrationsapparatur mit Chromschwefelsäure, da andernfalls Blindwerte nicht ausgeschlossen werden können.

2.1.7.4 Vorfilter

Untersuchungen zu durch Filtermaterialien verursachten Blindwerten zeigten, daß eine Reinigung der verwendeten Glasfaserfilter GF 51 notwendig war. Bei ungereinigten Filtern traten nach dem Analysenverfahren DEV H18 Blindwerte im Bereich von 100 µg absolut auf. Ein mittels GC/FID erhaltenes Chromatogramm wies drei signifikante Peaks auf, die nicht identifiziert werden konnten. Nach Rücksprache mit dem Hersteller handelte es sich um sogenannte Vernetzungsmittel, dessen Verwendung zur Herstellung von bindemittelfreien Glasfaser unerlässlich sei. Durch die nachfolgend beschriebene Reinigung der Glasfaserfilter wurden die Blindwerte vermieden.

Die Glasfaserfilter wurden dreimal in demin. Wasser aufgeschwemmt. Anschließend wurden sie 24 h bei 105 °C im Trockenschrank aufbewahrt.

2.2 Ergebnisse und Diskussion

2.2.1 Adsorptionsverluste bei Verwendung des Einzelstoffstandards

Es erfolgte die Bestimmung der MKW-Adsorptionsverluste an Glasflaschen, während der Zentrifugation in Edelstahlbechern und im Verlauf einer Filtration. Die durchgeführten Untersuchungen zu Adsorptionsverlusten an Gefäß- bzw. Filtermaterialien mit dem Einzelstoffstandard zeigten, daß sowohl an Gefäßen als auch an Filtermaterialien hohe Adsorptionsverluste bezüglich der aliphatischen Einzelstoffe auftreten. In Tabelle 12 sind die anhand einer Dreifachbestimmung ermittelten Wiederfindungen aufgeführt. Die KW-Konzentrationen wurden mittels IR-Spektrometrie nach DEV H18 bestimmt.

Tabelle 12: Wiederfindungen nach verschiedenen Untersuchungen mit dem Einzelstoffstandard; Ausgangskonzentration: 780 µg/L +/- 5 % nach DEV H18

	Mittelwert \bar{x}	Standardabweichung σ n-1
einmaliges Umfüllen in eine zweite Steilbrustglasflasche	67 %	+/- 4 %
30-minütige Zentrifugation im verschlossenen Edelstahlbecher bei 8500 g	16 %	+/- 7 %
Druckfiltration über Glasfaserfilter Gf 51 + Membran aus regenerierter Cellulose RC 55; Filterfläche = 158 cm ²	8 %	+/- 2 %

Tabelle 12 verdeutlicht, daß bereits nach einmaligem Umfüllen der Modellösung in ein zweites Glasgefäß erhebliche Substanzverluste von 30 bis 35 % auftraten. Die im Rahmen der PAK-Untersuchungen beobachtete Tendenz der weiter ansteigenden Verluste nach Zentrifugation bzw. nach Filtration wurde auch bei den Untersuchungen mit MKW-haltigen Modellösungen festgestellt. Die auf die Ausgangskonzentration bezogenen MKW-Adsorptionsverluste überstiegen die PAK-Minderbefunde allerdings erheblich. So wurden, wie Tabelle 3 zeigt, nach 30 minütiger Zentrifugation lediglich 16 %, nach Filtration nur noch 8 % der eingesetzten Kohlenwasserstoffe wiedergefunden.

Parallel zur summarischen KW-Bestimmung sollten auftretende Minderbefunde einzelner Substanzen durch Einzelstoffanalytik mittels GC/FID bestimmt werden. In Bild 3 wurde die entsprechende

graphische Auftragung vorgenommen. Die über alle Einzelsubstanzen gemittelten Wiederfindungen entsprachen in etwa den in Tabelle 12 mittels IR-Spektrometrie erhaltenen Werten.

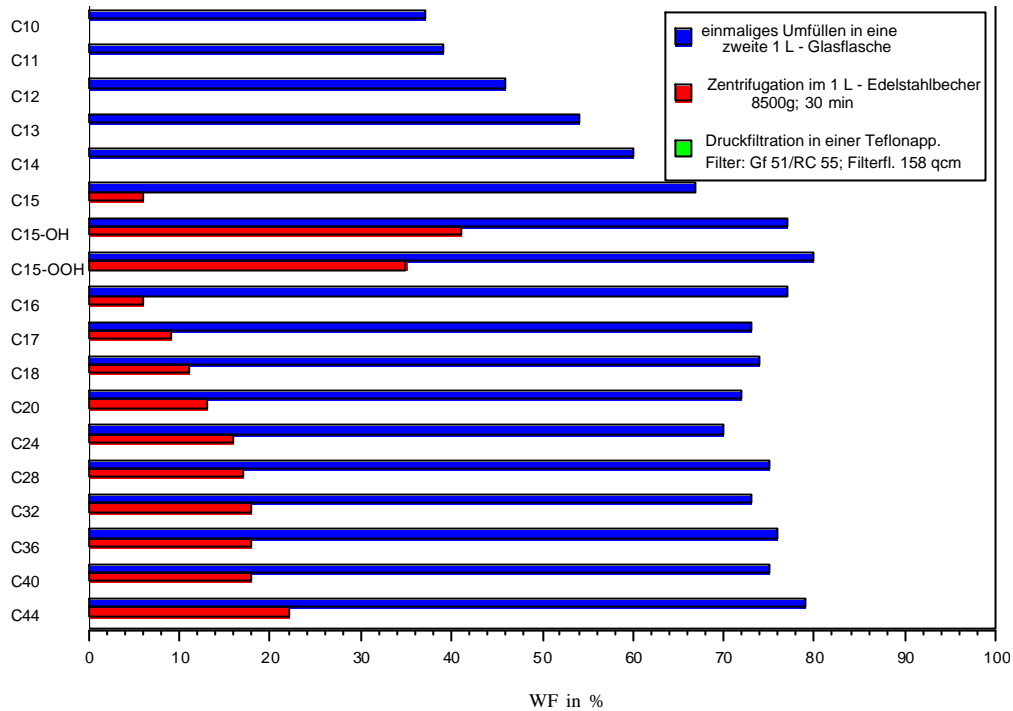


Bild 3: Wiederfindungen nach verschiedenen Untersuchungen mit dem Einzelstoffstandard bezogen auf die Kalibration aus Wasser; $c_{0,ges} = 780 \mu\text{g/L MKW}$

Bild 3 zeigt ein unerwartetes Verteilungsmuster der Minderbefunde bezüglich der verwendeten Einzelsubstanzen. Sowohl nach einmaligem Umfüllen als auch nach Zentrifugation der Modelllösung traten bei den vergleichsweise kurzkettigen Aliphaten wie C10 bis C14 höhere Verluste auf als bei den längerkettigen Kohlenwasserstoffen. Durch die mit geringerer Kettenlänge verbundene schwächer ausgeprägte Hydrophobizität hätten die Adsorptionsverluste mit zunehmender Kettenlänge ansteigen müssen. Die Ergebnisse zeigen, daß vermutlich nicht nur die Hydrophobizität die Adsorption der Aliphaten an Oberflächen beeinflusste, sondern weitere Substanzeigenschaften von Bedeutung waren. Welche Mechanismen den höheren Adsorptionsverlusten der Verbindungen C10 bis C14 zugrunde lagen, war im Rahmen dieses Projektes nicht zu klären. Ein plausibler Erklärungsansatz besteht darin, daß die kleineren Moleküle wie C10 aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten in wäßrigen Lösungen beweglicher sind, wodurch pro Zeiteinheit mehr Kontakte zwischen Molekül und Glaswand stattfinden und somit mehr Adsorptionsvorgänge ablaufen können.

Die höchsten Wiederfindungen bzw. die geringsten Verluste nach Zentrifugation wurden bei den oxidierten Kohlenwasserstoffen erhalten. Das oxidierte Kettenende des Alkohols bzw. der Carbonsäure vermindert die hydrophoben Eigenschaften des Moleküls im Vergleich zu dem reinen Kohlenwasserstoff gleicher Kettenlänge, so daß die Adsorptionsverluste an der Behälteroberfläche geringer ausfielen. Mit Wiederfindungen um 40 % waren die Verluste dennoch relativ hoch.

Die detektierten Einzelstoffkonzentrationen der filtrierten Modellösungen bewegten sich unterhalb von 10 % der eingesetzten Stoffmengen, wodurch eine Quantifizierung aufgrund der unter 2.1.4.1 angesprochenen Bestimmungsgrenze des Analysenverfahrens nicht mehr möglich war.

Im ersten Teil des vorliegenden Berichtes wurde ausgeführt, daß die Direktfiltration in einer Filtrationsapparatur mit einer Filtrationsfläche von 158 cm² (d = 142 mm) mit eingelegtem Glasfaser- und Membranfilter die Methode der Wahl zur Trübstoffentfernung aus PAK-haltigen Bodeneluat ist. Aufgrund der sehr hohen Verluste bei der Anwendung dieser Verfahrenstechnik auf MKW-haltige Modellösungen, wurden Optimierungsversuche hinsichtlich des zu verwendenden Membranfilters durchgeführt. Diese vergleichenden Versuche wurden in einer "kleinen" Druckfiltrationsapparatur aus Teflon, in die lediglich die entsprechenden Membranfilter eingelegt wurden, durchgeführt. Im Rahmen dieser Filtrationen wurden folgende in Tabelle 13 angegebenen Membranfilter verwendet:

Tabelle 13: Zu Optimierungsversuchen verwendete Membranfilter und deren Spezifikationen

Bezeichnung	Porendurchmesser	Hersteller
Teflonmembran FHUP 04700	0,5 µm	Millipore
Membran aus regenerierter Cellulose RC 55	0,45 µm	Schleicher & Schüll
Polycarbonatmembran	0,4 µm	Nuclepore

Die Auswertung der Versuche zeigte, daß kein Zusammenhang zwischen Art des Membranfilters und Ausmaß der MKW-Adsorptionsverluste festzustellen war. Die Verluste an Aliphaten betragen in jedem Fall mehr als 90 % der Ausgangskonzentration, lediglich der Alkohol und die Carbonsäure wurden oberhalb der Bestimmungsgrenze in geringen Mengen wiedergefunden. In Tabelle 14 sind die Wiederfindungen der partiell oxidierten Kohlenwasserstoffe angegeben.

Tabelle 14: Wiederfindung nach Filtration der Modellösung; Angaben in Prozent

Substanz	Membran aus regenerierter Cellulose	Polycarbonat	Teflonmembran
C15-OH	14	14	16
C15-OOH	16	23	18

Da weder mit der Polycarbonat- noch mit der Teflonmembran höhere Wiederfindungen als mit der Membran aus regenerierter Cellulose erzielt wurden, wurden zur Filtration der MKW-haltigen Eluate

die hinsichtlich der Aufbereitung PAK-haltiger Eluate bewährten Membranfilter aus regenerierter Cellulose verwendet.

2.2.2 Adsorptionsverluste bei Verwendung des Dieselstandards

Mit dem Dieselstandard (2.1.4.2) wurden verschiedene Filtrationsversuche durchgeführt. Es erfolgte die Bestimmung der Wiederfindung bei der Verwendung einer großen Druckfiltrationsapparatur aus Teflon (Filterfläche = 158 cm²; d = 142 mm) mit einer Filterkombination aus einem Glasfaser- und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose. Daneben wurden in einer zweiten Druckfiltrationsapparatur aus Teflon (Filterfläche = 17 cm²; d = 47 mm) vergleichende Untersuchungen mit verschiedenen Membranen durchgeführt. Wie unter 2.1.4.2 beschrieben, gingen bei der Herstellung des Modellwassers überwiegend aromatische KW in Lösung. Da bei der Extraktreinigung über Al₂O₃, wie sie nach DEV H18 vorgeschrieben ist, Verluste an Aromaten auftreten, wurde dieser Schritt bei der KW-Bestimmung ausgelassen. In Tabelle 15 sind die resultierenden Wiederfindungen mit Standardabweichung angegeben.

Tabelle 15: Filtrationen mit einem feststofffreien Dieselstandard, $V_0 = 1 \text{ L}$; $c_{0,ges} = 2,1 \text{ mg/L}$, $n = 3$

	Wiederfindung in %	Standardabweichung σ_{n-1} in %
Glasfaser + Membran aus regenerierter Cellulose, Fläche 158 cm ²	80,5	3,8
Membran aus regenerierter Cellulose, Fläche = 17 cm ²	89,5	4,2
Polycarbonatmembran, Fläche = 17 cm ²	87,0	1,9
Teflonmembran, Fläche = 17 cm ²	76,6	34,3

Die Ergebnisse in Tabelle 15 zeigen, daß die Wiederfindungen bei den Filtrationsversuchen vergleichsweise hoch und i.d.R. gut reproduzierbar sind. Der Membranvergleich verdeutlicht, daß auch in diesem Fall die Membran aus regenerierter Cellulose der Filter der Wahl ist. Bei der Verwendung der Polycarbonatmembran resultierten ähnliche Werte, lediglich die Wiederfindungen bei den Filtrationen mit der Teflonmembran waren etwas geringer. Die Tabelle 15 zeigt ferner, daß die Wiederfindung hier nur unwesentlich von der Filtrationsfläche abhängt. Nachdem bei der Filtration vergleichsweise geringe Minderbefunde zu verzeichnen waren, wurde von einer Bestimmung der Substanzverluste durch Zentrifugation abgesehen.

Grundsätzlich lassen sich die geringen Substanzverluste bei der Filtration dieser Modelllösung auf den darin enthaltenen hohen Anteil an relativ gut wasserlöslichen Aromaten zurückführen.

2.2.3 Zusammenhang zwischen Resttrübung und KW-Gehalt in Bodeneluaten

Zur experimentellen Überprüfung der Frage, inwieweit bei KW-haltigen Eluaten ein Zusammenhang zwischen Eluatresttrübung und KW-Konzentration vorliegt, wurde in gleicher Weise vorgegangen wie bei den PAK-Untersuchungen, die in Teil 1 des vorliegenden Berichtes dargestellt sind. Es wurden acht Eluate pro Bodenprobe hergestellt, von denen sechs zur Realisierung unterschiedlicher Resttrübungen unter drei verschiedenen Bedingungen zentrifugiert wurden. Es wurden für die Untersuchungen fünf real kontaminierte Bodenproben unterschiedlicher Herkunft verwendet.

Nach den im ersten Teil des vorliegenden Berichtes dargestellten und diskutierten Ergebnissen war im Hinblick auf die langkettigen Aliphaten aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit wie bei den vier- bis sechskernigen PAK ein Zusammenhang zwischen Resttrübung und Konzentration in Bodeneluaten zu erwarten. In Bild 4 wurden die mittels IR-Spektrometrie erhaltenen KW-Eluatkonzentrationen über der Eluatresttrübung dargestellt. Aufgrund der vergleichsweise hohen Streuung bei den Doppelbestimmungen wurde anstatt eines Mittelwertes jedes Einzelergebnis dargestellt.

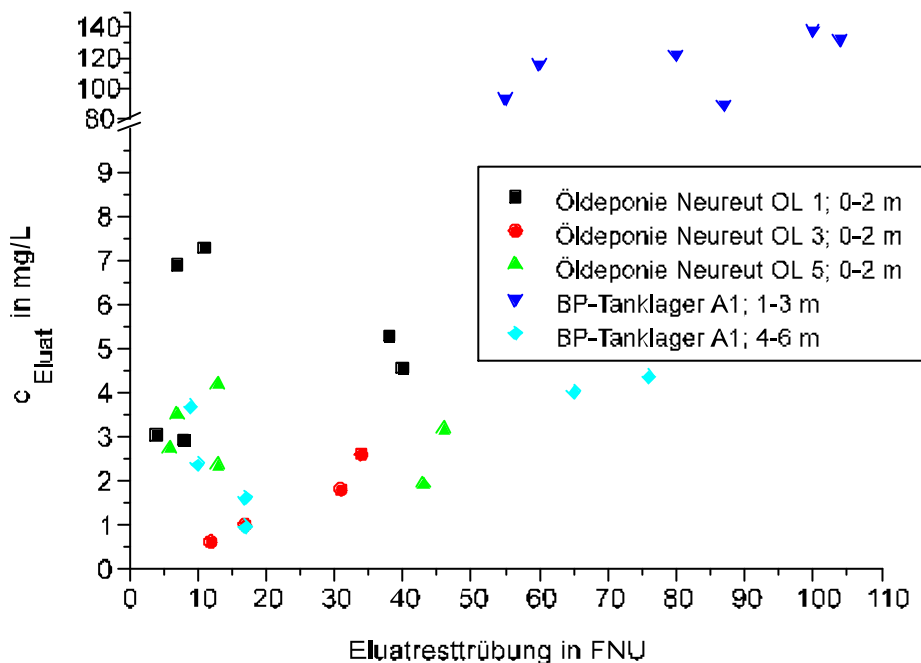


Bild 4: Zusammenhang zwischen MKW-Eluatkonzentration und Eluatresttrübung in zentrifugierten Bodeneluaten

Die Ergebnisse in Bild 4 zeigen, daß keine Abhängigkeit zwischen Eluatkonzentration und Eluatresttrübung festzustellen war. Es wurden weder mit zunehmender Resttrübung steigende MKW-Konzentrationen beobachtet, noch bei gleicher Resttrübung vergleichbare MKW-Gehalte im Eluat ermittelt. Die Vermutung, daß vorwiegend Inhomogenitäten der verwendeten Bodenproben für die mangelhafte Reproduzierbarkeit der Eluatkonzentrationen verantwortlich waren, wurde anhand der

Originalgehaltbestimmung der Proben nach 1.3.2 weitgehend widerlegt. Die Tabellen B1 bis B5 zeigen, daß die Differenzen bei den erfolgten Doppelbestimmungen der Bodengehalte 10 bis 20 % des entsprechenden Mittelwertes nicht überschritten, was auf eine ausreichende Homogenität der Bodenproben hinwies.

Den IR-Spektren der Zentrifugatextrakte war zu entnehmen, daß nur sehr geringe Anteile der nachgewiesenen Kohlenwasserstoffe auf aromatische Verbindungen entfielen, der deutlich überwiegende Anteil war aliphatischer Natur. Ferner zeigten die mittels Einzelstoffbestimmung erhaltenen Chromatogramme (siehe Anhang 3.2, Bild B6) der zentrifugierten Eluate der Bodenprobe "Öldeponie Neureut 1", daß nicht etwa ein Mix aus mehreren hundert Einzelstoffen vorlag, sondern daß im wesentlichen die 15 bis 20 Inhaltsstoffe eines Dieselmotorkraftstoffes im Extrakt enthalten waren. Bei einer Wasserlöslichkeit von 1-2 µg/L je aliphatischem Kohlenwasserstoff deuteten die MKW-Konzentrationen der Zentrifugate von 2 bis 5 mg/L daher darauf hin, daß die detektierten Kohlenwasserstoffe größtenteils ungelöst vorlagen. Da kein Trübungseinfluß auf die MKW-Eluatkonzentration nachzuweisen war und die detektierten aliphatischen KW mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht gelöst vorlagen, waren vermutlich weitere Einflüsse von Bedeutung.

Bei den Eluaten der Bodenproben "Öldeponie Neureut 1 und 5" bzw. "BP-Tanklager A1 1 - 3 und 4 - 6 m" wurde nach der Zentrifugation eine auf der Wasseroberfläche schwimmende Phase beobachtet. Bei der Bodenprobe "BP Tanklager A1 1-3 m" handelte es sich eindeutig um eine Ölphase. Bei der Betrachtung der Flüssigkeitsoberfläche waren die bekannten Farbeffekte, die durch die verschiedenen Brechungsindices der Phasen Wasser, Öl und Luft hervorgerufen werden, zu beobachten. Bei den zentrifugierten Eluaten der Bodenproben "Öldeponie Neureut 1 und 5" und "BP Tanklager 4 - 6 m" waren Schlieren aber keine eindeutigen Farbeffekte auf der Flüssigkeitsoberfläche zu beobachten. Neben den Schlieren wurde eine Anreicherung von feinsten Trübstoffteilchen auf der Wasseroberfläche festgestellt, was ebenfalls auf ein Vorliegen einer organischen Phase hinwies. Wenn in einer wäßrigen Lösung eine MKW-haltige Phase vorliegt, kann es durch den Energieeintrag des Überkopfschüttelns zu einer Öl/Wasser-Emulsion kommen, wie unter 2.1.4.2 gezeigt wurde. Es ist anzunehmen, daß durch Phasen- bzw. Emulsionsbildung die vergleichsweise mangelhafte Reproduzierbarkeit der MKW-Konzentrationen im Zentrifugat hervorgerufen wurden und ferner der aufgrund der ausgeprägten Hydrophobizität der aliphatischen MKW zu erwartende Einfluß von an Trübstoffen sorbierten MKW überlagert wurde.

Im folgenden Bild wurden die MKW-Zentrifugatkonzentrationen über den Bodengehalten dargestellt. Für die Werte nach Zentrifugation wurde der Mittelwert aus sechs Versuchen gebildet, zur Bestimmung des Originalgehaltes wurde eine Doppelbestimmung durchgeführt.

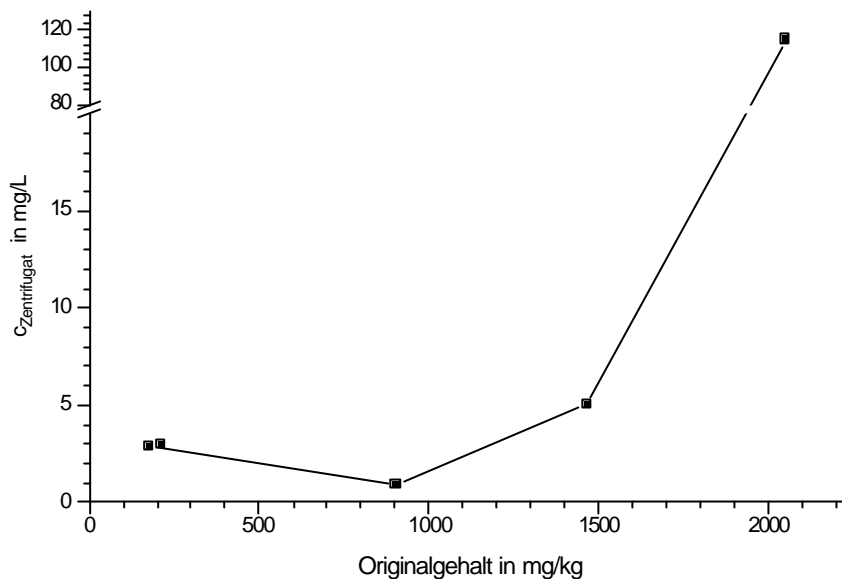


Bild 5: Zusammenhang zwischen KW-Konzentration im Zentrifugat und dem Bodengehalt

Die graphische Darstellung zeigt, daß bei den untersuchten Bodenproben kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Eluatkonzentration nach Zentrifugation und dem Originalgehalt des Bodens bestand. Bild 5 ist zu entnehmen, daß MKW-Konzentrationen im Zentrifugat nahezu unabhängig vom Originalgehalt zwischen 1 und 5 mg/L gemessen wurden. Bei einer Bodenprobe stieg die KW-Zentrifugatkonzentration sprunghaft auf etwa 120 mg/L an.

Die in diesem Abschnitt dargestellten Ergebnisse zeigen, daß eine Zentrifugation zur Trübstoffabtrennung von MKW-haltigen Bodeneluatn mit erheblichen Nachteilen verbunden ist und daher als Verfahrenstechnik zur Fest-Flüssig-Trennung nicht herangezogen werden sollte. Zum einen waren die MWK-Eluatkonzentrationen nach Zentrifugation unter gleichen Versuchsbedingungen nicht reproduzierbar, zum anderen wurden mit hoher Wahrscheinlichkeit quantitativ bedeutende Anteile an Mineralölkohlenwasserstoffen in ungelöster Form nicht abgetrennt. Im folgenden Abschnitt wird anhand eines Vergleiches zwischen Zentrifugation und Direktfiltration untersucht, ob nach der Direktfiltration ebenfalls zum Teil ungelöst vorliegende KW erfaßt wurden.

2.2.4 Vergleich von Zentrifugation und Direktfiltration

Wie für PAK-haltige Eluate wurde anhand systematischer Untersuchungen zur Feststoffabtrennung in trübstoffhaltigen Eluatn ermittelt, welche Methode der Fest-Flüssig-Trennung bei MKW-haltigen Eluatn einzusetzen ist. Analog zu den Untersuchungen mit PAK-belasteten Bodenproben wurden neben den sechs Eluatn, die zentrifugiert wurden, zwei weitere Eluate pro Bodenprobe hergestellt, deren Feststoffgehalt durch eine Filtration in einer Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filtrationsfläche von 158 cm² unter Verwendung von einer Kombination aus Glasfaser- und Membranfilter abgetrennt wurden. In Tabelle 16 sind die erhaltenen Ergebnisse aufgeführt. Da keine Abhängigkeit zwischen Resttrübung und MKW-Konzentration im Eluat festgestellt wurde, erfolgte in

der Spalte "zentrifugiertes Eluat" die Angabe des Mittelwertes aller Eluatgehalte nach Zentrifugation. Die Werte in der Spalte "filtriertes Eluat" stellen Mittelwerte aus Doppelbestimmungen dar.

Tabelle 16: Vergleich der MKW-Konzentrationen nach DEV H18 von verschiedenen Bodeneluat nach Zentrifugation und Filtration; Angaben in mg/L

Bodenprobe	zentrifugiertes Eluat		filtriertes Eluat	
	ohne Al ₂ O ₃	mit Al ₂ O ₃	ohne Al ₂ O ₃	mit Al ₂ O ₃
Öldeponie Neureut 1	5,6	5,0	0,63	0,37
Öldeponie Neureut 3	1,4	0,9	0,30	0,13
Öldeponie Neureut 5	3,7	3,0	0,31	0,05
BP-Tanklager A1 1-3 m	122	115	0,72	0,17
BP-Tanklager A1 4-6 m	3,0	2,8	0,28	0,05

Die Ergebnisse in Tabelle 16 zeigen, daß nach einer Direktfiltration deutlich geringere Kohlenwasserstoffkonzentrationen gemessen wurden als im zentrifugierten Eluat. Die vergleichsweise niedrigen KW-Konzentrationen im Filtrat wurden durch eine Überlagerung mehrerer Einflüsse hervorgerufen. Bei der Filtration wurden im Gegensatz zur Zentrifugation sowohl an Trübstoffen sorbierte als auch in Phase bzw. emulgiert vorliegende Mineralölkohlenwasserstoffe abgetrennt. Daneben war aufgrund der unter Pkt. 2.2.1 dargestellten Ergebnisse bei der Filtration mit höheren Adsorptionsverlusten an gelösten aliphatischen KW zu rechnen als bei der Zentrifugation.

Die Extrakte der untersuchten Eluate wurden vor und nach einer Reinigung über Aluminiumoxid vermessen. Durch die nach DEV H18 vorgeschriebene Extraktreinigung über Aluminiumoxid wird eine Abtrennung relativ polarer Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Alkohole oder Carbonsäuren erreicht. Es ist jedoch bekannt, daß es durch diese Reinigung auch zu Minderbefunden an aromatischen KW kommt. Die Daten in Tabelle 16 zeigen, daß die KW-Konzentrationen in den Filtraten nach einer Extraktreinigung deutlich abnahmen, in den Zentrifugaten hingegen war die relative Abnahme der KW-Konzentration vergleichsweise gering. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß der Anteil an partiell oxidierten und aromatischen KW im Filtrat höher war als im Zentrifugat.

Grundsätzlich waren die Filtratkonzentrationen, wie die Spalte 4 der Tabelle B1 bis B5 im Anhang zeigen, besser zu reproduzieren als die KW-Konzentrationen im Zentrifugat. Die Höhe der ermittelten Filtratkonzentrationen bestärkte unter Berücksichtigung der Literaturdaten zur Wasserlöslichkeit der aliphatischen KW die Annahme, daß die detektierten Substanzen ausschließlich in Wasser gelöst vorlagen.

2.2.5 Schlußfolgerungen

Aus den Modelluntersuchungen zu Substanzverlusten bei der Eluataufbereitung mit zwei verschiedenen Modellösungen resultierten sehr unterschiedliche Ergebnisse. Bei der Verwendung des ausschließlich aus aliphatischen Kohlenwasserstoffen bestehenden Einzelstoffstandards zeigte es sich, daß die Adsorptionsneigung dieser Substanzen an verschiedenen Gefäß- bzw. Filtermaterialien sehr ausgeprägt war. Bei einer Direktfiltration mit Glasfaservor- und Membranfilter aus regenerierter Cellulose waren die Adsorptionsverluste deutlich höher als bei einer Zentrifugation in Edelstahlbechern. Inwiefern eine Öl/Wasser-Emulsion im Modellwasser zu den hohen Verlusten beigetragen hat, war im Rahmen dieses Projektes nicht zu klären.

Der zur Herstellung des zweiten Modellwassers herangezogene handelsübliche Dieseldieselkraftstoff enthielt neben aliphatischen KW einen geringen Anteil an aromatischen KW. Die Analyse des resultierenden Modellwassers (siehe Bild A5) verdeutlichte jedoch die Relevanz der Aromaten, sobald Dieseldieselkraftstoff mit Wasser in Kontakt kommt und gleichzeitig ein Emulgieren aliphatischer KW weitgehend auszuschließen ist. Bei der Verwendung dieser Modelllösung traten sehr viel geringere Substanzverluste durch eine Filtration auf, was auf die relativ gute Wasserlöslichkeit der vorliegenden organischen Substanzen zurückzuführen ist.

Aus diesen Ergebnissen folgt, daß bei einem durch Dieseldieselkraftstoff oder leichtem Heizoel kontaminiertem Boden anfangs im wesentlichen mit einer Mobilisierung und somit einer Grundwassergefährdung durch Aromaten zu rechnen sein wird, sofern eine Ölphase nicht direkt in den Grundwasserleiter gelangt.

Wenn sich eine Ölphase auf einem Aquifer ausbildet, wird sich höchstwahrscheinlich keine Öl/Wasser Emulsion ausbilden, da die zum Emulgieren notwendige Energie nicht eingetragen wird. Die durchgeführten Rührversuche (Pkt. 2.1.4.2) zeigten, daß moderates Rühren eines Öl/Wasser Gemisches kein Emulgieren zur Folge hat. Wird der Rührversuch als Modell eines i.d.R. sehr langsam fließendes Grundwasserleiters mit aufschwimmender Ölphase herangezogen, folgt daraus, daß auch in diesem Fall in der wäßrigen Phase KW nur gelöst vorliegen.

Vergleichende Untersuchungen zur Trübstoffentfernung zeigten, daß bei einer Eluatanalyse nach Zentrifugation mit hoher Wahrscheinlichkeit ungelöste KW erfaßt wurden. Aliphatische KW neigen aufgrund ihrer physikalisch chemischen Eigenschaften in wäßrigen Lösungen zum emulgieren, sobald die notwendige Energie beispielsweise durch Schütteln in das Gemisch eingetragen wird. Die durchgeführten Elutionsversuche realer MKW belasteter Bodenproben deuteten darauf hin, daß es in den Eluaten während des 24-stündigen Schüttelns zu einer Phasen- bzw. Emulsionsbildung kam, die durch eine nachfolgende Zentrifugation nicht abgetrennt wurden. Das hatte zur Folge, daß die MKW-Konzentrationen im Zentrifugat nur mangelhaft reproduzierbar waren. Wurden die entsprechenden Eluate filtriert, kam es sowohl zu einer Abtrennung vorliegender Ölphasen bzw. Öl/Wasser Emulsionen als auch zu einer weitgehenden Trübstoffabtrennung, wodurch überwiegend

gelöste KW erfaßt wurden und die KW-Konzentrationen entsprechend abnahmen. Die KW-Konzentrationen im Filtrat waren im Vergleich zu denen im Zentrifugat gut reproduzierbar.

Als Konsequenz aus diesen Untersuchungsergebnissen ergibt sich, daß zur Trübstoffabtrennung in MKW-haltigen Eluaten die Direktfiltration über Glasfaser- und Membranfilter aus regenerierter Cellulose das Verfahren der Wahl ist, obwohl zu erwarten ist, daß durch die Direktfiltration höhere Adsorptionsverluste an aliphatischen KW verursacht werden als durch die Zentrifugation. Nur die Direktfiltration kann gewährleisten, daß nicht reproduzierbare Mehrbefunde durch ungelöst vorliegende KW vermieden werden.

3 Anhang

3.1 Teil A: PAK-Bodeneeluete

Tabelle A1: **Boden: GW Tübingen III 4,3 - 4,9 m; Wassergehalt: 15,7 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 0,1 µg/L**

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		94	55	5,0	2,8	< 1
Gruppe 1	Naphthalin	4300	3400	4000	4100	1000
	Acenaphthylen	310	280	270	350	130
	Acenaphthen	570	510	510	650	nn
	Fluoren	440	390	340	450	17
	Phenanthren	270	220	190	250	13
Gruppe 2	Anthracen	43	33	27	37	1,5
	Fluoranthren	56	36	24	33	2,5
	Pyren	53	34	24	31	0,5
	Benzo(a)anthracen	10	4,3	1,9	1,4	nn
	Chrysen	10	2,9	1,7	1,4	nn
	Benzo(b)fluoranthren	13	5,7	2,6	2,1	nn
	Benzo(k)fluoranthren	2,9	1,4	0,7	0,6	nn
	Benzo(a)pyren	8,6	4,3	2,1	1,9	nn
	Dibenzo(a,h)anthracen	2,9	1,4	0,4	0,4	nn
	Benzo(g,h,i)perylene	2,9	1,4	0,7	0,7	nn
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	7,2	2,9	1,6	1,3	nn
	Summe der 16 EPA-PAK	6100	4930	5400	5900	1160

Versuche 1,2:

RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

Versuche 3,4:

RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

Versuch 5:

Druckfiltration in einer Teflonapparatur mit einer Kombination aus einem Glasfaserfilter und einem Membranfilter aus regenerierter Cellulose; Filterfläche: 158 cm²; Filtrationsdauer etwa 10 bis 15 h

Tabelle A2

Boden GW Geislingen, Probe 6; Wassergehalt: 8,5 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 0,1 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		1,2	1,6	0,95	0,87	0,62
Gruppe 1	Naphthalin	15	19	13	15	13
	Acenaphthylen	38	47	42	42	35
	Acenaphthen	310	414	398	385	193
	Fluoren	92	94	101	104	320
	Phenanthren	66	69	78	79	62
Gruppe 2	Anthracen	22	21	25	24	13
	Fluoranthren	nn	nn	nn	nn	nn
	Pyren	nn	nn	nn	nn	2
	Benzo(a)anthracen	0,12	0,24	0,12	0,24	nn
	Chrysen	0,24	0,35	0,47	0,59	nn
	Benzo(b)fluoranthren	0,12	0,24	0,24	0,12	nn
	Benzo(k)fluoranthren	nn	nn	nn	nn	nn
	Benzo(a)pyren	nn	nn	nn	nn	nn
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn	nn	nn	nn	nn
	Benzo(g,h,i)perylene	nn	nn	nn	nn	nn
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn	nn	nn	nn	nn	
	Summe der 16 EPA-PAK	544	665	658	650	638

Versuche 1,2: RZB = 8500 x g; t_Z = 60 minVersuche 3,4: RZB = 8500 x g; t_Z = 120 minVersuch 5: Filtration, Filterfläche 158 cm², Glasfaservorfilter + Membranfilter 0,45 µm aus regenerierter Cellulose

Tabelle A3

Boden BIO 1; sandig; Wassergehalt: 6,3 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		42 (40)	10,5 (9,1)	5,5 (5,6)	1,0 (0,9)	0,76 / 1,8
pH-Wert		9,5 (9,5)	9,6 (9,6)	9,5 (9,2)	10,0 (10,0)	11,2 / 10,2
Leitfähigkeit [µS/cm]		2210 (2150)	2240 (2200)	2180 (2100)	2190 (2050)	2400 / 2520
DOC [mg/L]		49,3 (50,9)	46,2 (52,3)	50,8 (48,7)	56,1 (47,6)	45,1 / 49,6
Gruppe 1	Naphthalin	59 (52)	71 (84)	37 (19)	44 (65)	6 / 4
	Acenaphthylen	57 (42)	51 (54)	50 (48)	26 (48)	33 / 36
	Acenaphthen	140 (99)	68 (100)	120 (96)	91 (78)	47 / 56
	Fluoren	110 (78)	91 (78)	86 (74)	60 (56)	63 / 79
	Phenanthren	250 (220)	210 (190)	170 (180)	120 (120)	110 / 140
Gruppe 2	Anthracen	64 (51)	50 (41)	40 (39)	21 (22)	21 / 26
	Fluoranthen	150 (110)	87 (68)	61 (56)	20 (21)	25 / 32
	Pyren	110 (81)	64 (53)	46 (43)	11 (17)	14 / 19
	Benzo(a)anthracen	31 (24)	14 (13)	7 (10)	3,1 (nn)	1,1 / 1,8
	Chrysen	27 (17)	11 (10)	4 (9)	2,0 (nn)	0,75 / 1,2
	Benzo(b)fluoranthen	13 (16)	7 (7)	4 (6)	2,0 (nn)	0,43 / 0,96
	Benzo(k)fluoranthen	7 (8)	4 (4)	1 (3)	1,0 (nn)	0,22 / 0,48
	Benzo(a)pyren	11 (16)	10 (10)	4 (6)	1,9 (nn)	0,43 / 0,96
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn (nn)	nn (nn)	0,5 (nn)	0,14 (nn)	nn / nn
	Benzo(g,h,i)perylene	4 (7)	4 (4)	2,1 (nn)	1,4 (nn)	0,27 / 0,56
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3 (6)	1 (nn)	2,0 (nn)	0,28 (nn)	0,07 / 0,014	
	Summe der 16 EPA-PAK	1036 (827)	743 (716)	635 (589)	405 (427)	322 (398)

(): PAK-Analyse ohne clean up; **grüne Ziffern**: Analyse unverdünnter Extrakte, siehe Abschnitt 1.1.31: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min2: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 60 min3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

5: Kombination von Zentrifugation und Filtration

Tabelle A4

Boden: GWB 1/92 AT; kiesig; Wassergehalt: 0,7 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		19,4 (19,2)	15,7 (15,3)	4,3 (3,7)	0,80 (0,78)	0,34 (0,36)
pH-Wert		9,6 (9,6)	9,6 (9,6)	9,5 (9,6)	9,5 (9,6)	9,5 (9,4)
Leitfähigkeit [µS/cm]		210 (210)	210 (220)	220 (210)	230 (210)	210 (210)
DOC [mg/L]		28,8 (30,9)	30,0 (29,1)	29,5 (31,5)	28,7 (35,9)	26,8 (35,6)
Gruppe 1	Naphthalin	8200 (9600)	9100 (11000)	9500 (9900)	7900 (9300)	5500 / 5200
	Acenaphthylen	990 (980)	1100 (1200)	1100 (1200)	940 (1000)	640 / 630
	Acenaphthen	1400 (1600)	1400 (1500)	1600 (1700)	1400 (1300)	710 / 570
	Fluoren	220 (200)	260 (240)	250 (250)	200 (190)	200 / 180
	Phenanthren	260 (230)	300 (280)	280 (270)	210 (200)	200 / 230
Gruppe 2	Anthracen	45 (38)	52 (47)	47 (42)	31 (27)	25 / 27
	Fluoranthen	54 (40)	60 (47)	45 (37)	24 (16)	30 / 26
	Pyren	32 (28)	36 (31)	27 (28)	14 (13)	16 / 14
	Benzo(a)anthracen	8 (8)	10 (10)	6 (6)	1 (nn)	0,8 / 0,7
	Chrysen	nn (nn)	10 (nn)	5,2 (nn)	1,1 (nn)	0,64 / 0,5
	Benzo(b)fluoranthen	4 (3)	5,2 (nn)	2,6 (nn)	0,27 (nn)	0,12 / 0,09
	Benzo(k)fluoranthen	7 (7)	2,6 (nn)	1,3 (nn)	0,15 (nn)	0,05 / 0,04
	Benzo(a)pyren	nn (nn)	5,2 (nn)	2,6 (nn)	0,28 (nn)	0,12 / 0,09
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn (nn)	0,6 (nn)	0,3 (nn)	nn (nn)	nn / nn
	Benzo(g,h,i)perylene	nn (nn)	2,6 (nn)	1,3 (nn)	0,16 (nn)	0,06 / 0,04
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn (nn)	2,6 (nn)	1,0 (nn)	0,07 (nn)	nn / nn	
	Summe der 16 EPA-PAK	11220 (12730)	12350 (14355)	12870 (13430)	10720 (12050)	7320 (6880)

(): PAK-Analyse ohne clean up; **grüne Ziffern**: Analyse unverdünnter Extrakte, siehe Abschnitt 1.1.3

1: Zentrifugation RZB = 3000 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45min

5: Kombination von Zentrifugation und Filtration

Tabelle A5

Boden: Reste GWB B < 6,2 mm; kiesig; Wassergehalt: 26,0 %; Angaben der PAK-Gehalte in ng/L: BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		18,1 (17,7)	4,0 (3,9)	2,1 (2,1)	0,19 (0,14)	0,25 / 0,34
pH-Wert		7,5 (7,5)	7,4 (7,5)	7,5 (7,5)	7,3 (7,3)	7,9 / 8,0
Leitfähigkeit [µS/cm]		1540 (1760)	1700 (1700)	1620 (1680)	1850 (1760)	1830 / 1840
DOC [mg/L]		7,4 (8,7)	8,5 (9,4)	7,9 (7,9)	12,5 (11,6)	8,1 / 7,1
Gruppe 1	Naphthalin	300 (280)	7600 (530)	310 (440)	510 (1100)	970 / 440
	Acenaphthylen	950 (1700)	1600 (1400)	1300 (1500)	1900 (2700)	230 / 250
	Acenaphthen	1800 (2600)	2100 (1800)	1700 (1400)	1900 (1700)	330 / 280
	Fluoren	680 (510)	1100 (800)	620 (550)	980 (970)	220 / 170
	Phenanthren	500 (550)	860 (570)	370 (250)	810 (940)	360 / 230
Gruppe 2	Anthracen	740 (380)	1000 (810)	650 (410)	360 (400)	150 / 110
	Fluoranthren	5000 (3700)	3300 (2600)	2100 (1800)	1240 (1100)	440 / 290
	Pyren	3800 (2800)	2600 (1900)	1600 (1400)	840 (530)	430 / 280
	Benzo(a)anthracen	1100 (1000)	480 (500)	280 (220)	120 (110)	11 / nn
	Chrysen	920 (730)	390 (380)	310 (290)	110 (110)	17 / 11
	Benzo(b)fluoranthren	1800 (1100)	650 (570)	340 (300)	190 (110)	nn / nn
	Benzo(k)fluoranthren	770 (530)	270 (240)	120 (120)	70 (50)	nn / nn
	Benzo(a)pyren	1600 (1200)	620 (530)	310 (250)	80 (50)	nn / nn
	Dibenzo(a,h)anthracen	150 (110)	nn (nn)	nn (nn)	nn (nn)	nn / nn
	Benzo(g,h,i)perylen	150 (910)	570 (450)	310 (220)	120 (80)	nn / nn
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	890 (330)	300 (nn)	nn (nn)	10 (nn)	nn / nn	
	Summe der 16 EPA-PAK	21150 (18430)	23440 (13080)	10320 (9150)	9240 (9950)	3160 (2061)

(): PAK-Analyse ohne clean up; **grüne Ziffern**: Analyse unverdünnter Extrakte, siehe Abschnitt 1.1.3

1: Zentrifugation RZB = 500 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

5: Kombination von Zentrifugation und Filtration

Tabelle A6

Boden: GW Karlsruhe A III 3,50 - 4,00 m; schluffig, sandig; Wassergehalt: 13,7 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L: BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		32,7 (24,4)	12,1 (10,0)	6,2 (5,2)	0,37 (0,28)	0,39 / 0,30
pH-Wert		11,1 (11,1)	11,1 (11,1)	11,0 (11,0)	11,1 (11,1)	11,0 / 10,9
Leitfähigkeit [µS/cm]		410 (430)	410 (410)	400 (410)	410 (420)	380 / 370
DOC [mg/L]		50,1 (51,0)	51,0 (49,8)	64,7 (55,1)	49,7 (57,8)	54,4 / 57,3
Gruppe 1	Naphthalin	6400 (9900)	9700 (10800)	7500 (8700)	8700 (9000)	5700 / 5800
	Acenaphthylen	510 (560)	530 (600)	390 (500)	500 (520)	370 / 400
	Acenaphthen	880 (1100)	670 (680)	790 (930)	880 (890)	330 / 360
	Fluoren	190 (150)	180 (150)	160 (140)	190 (140)	130 / 135
	Phenanthren	260 (210)	280 (200)	220 (190)	190 (140)	170 / 180
Gruppe 2	Anthracen	45 (34)	46 (30)	39 (28)	25 (16)	23 / 23
	Fluoranthren	47 (35)	43 (26)	36 (24)	16 (10)	15 / 15
	Pyren	29 (23)	29 (16)	22 (15)	8 (3)	9 / 9
	Benzo(a)anthracen	6 (7)	6 (4)	4 (4)	1,1 (nn)	0,41 / 0,43
	Chrysen	3 (4)	3 (nn)	2 (nn)	0,39 (nn)	0,31 / 0,30
	Benzo(b)fluoranthren	1 (3)	1 (nn)	1 (nn)	0,038 (nn)	0,02 / 0,03
	Benzo(k)fluoranthren	nn (nn)	1,3 (nn)	1,2 (nn)	nn (nn)	nn / 0,01
	Benzo(a)pyren	1 (4)	3 (1)	1 (nn)	0,06 (nn)	0,016 / 0,025
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn (nn)	0,1 (nn)	0,2 (nn)	nn (nn)	nn / nn
	Benzo(g,h,i)perylene	nn (nn)	1,3 (nn)	1,2 (nn)	nn (nn)	nn / nn
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn (nn)	1,3 (nn)	1,0 (nn)	nn (nn)	nn / nn	
	Summe der 16 EPA-PAK	8370 (12030)	11500 (12510)	9170 (10530)	10510 (10720)	6750 (6930)

(): PAK-Analyse ohne clean up; **grüne Ziffern**: Analyse unverdünnter Extrakte, siehe Abschnitt 1.1.3

1: Zentrifugation RZB = 1000 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

5: Kombination von Zentrifugation und Filtration

Tabelle A7

Boden: GW Karlsruhe A III 6-7 m; schluffig, sandig; Wassergehalt: 6,1 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 1 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4
Trübung [FNU]		69 (73,3)	38,2 (34,6)	19,8 (18,7)	(3,15)
pH-Wert		8,8 (8,6)	8,7 (8,7)	8,6 (8,7)	(8,7)
Leitfähigkeit [µS/cm]		160 (190)	160 (170)	170 (150)	(180)
DOC [mg/L]		52,7 (54,7)	50,0 (47,2)	46,2 (45,7)	(45,2)
Gruppe 1	Naphthalin	240 (51)	45 (62)	71 (55)	(72)
	Acenaphthylen	980 (790)	900 (950)	900 (990)	(440)
	Acenaphthen	250 (160)	230 (180)	220 (190)	(72)
	Fluoren	240 (170)	240 (200)	230 (210)	(100)
	Phenanthren	410 (300)	390 (330)	360 (330)	(79)
Gruppe 2	Anthracen	110 (70)	88 (69)	68 (55)	(12)
	Fluoranthren	260 (170)	190 (140)	120 (110)	(10)
	Pyren	180 (120)	130 (100)	86 (76)	(7)
	Benzo(a)anthracen	77 (56)	53 (37)	33 (31)	(3)
	Chrysen	36 (28)	24 (18)	14 (15)	(nn)
	Benzo(b)fluoranthren	37 (28)	28 (16)	16 (16)	(nn)
	Benzo(k)fluoranthren	19 (15)	14 (8)	8 (9)	(nn)
	Benzo(a)pyren	39 (31)	28 (17)	18 (17)	(nn)
	Dibenzo(a,h)anthracen	1 (1)	1 (1)	nn (nn)	(nn)
	Benzo(g,h,i)perylen	8 (6)	8 (4)	4 (nn)	(nn)
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	9 (8)	5 (3)	3 (nn)	(nn)
	Summe der 16 EPA-PAK	2900 (2000)	2730 (2140)	2150 (2100)	(795)

(): PAK-Analyse ohne clean up

1: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 45 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

2: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 75 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

Tabelle A8

Boden: GWB Reste A < 6,2 mm; kiesig; Wassergehalt: 25,6 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 1 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4
Trübung [FNU]		23,9 (29,2)	4,1 (4,6)	3,0 (3,5)	0,10 (0,11)
pH-Wert		7,5 (7,6)	7,4 (7,5)	7,4 (7,4)	7,4 (7,3)
Leitfähigkeit [µS/cm]		1870 (1920)	2040 (2010)	1980 (2060)	1860 (1790)
DOC [mg/L]		47,7 (50,4)	77,1 (47,7)	46,3 (46,0)	59,3 (54,2)
Gruppe 1	Naphthalin	4 (11)	nn (4)	1 (nn)	7 (17)
	Acenaphthylen	25 (31)	17 (28)	14 (25)	15 (61)
	Acenaphthen	52 (44)	22 (27)	33 (20)	35 (39)
	Fluoren	17 (11)	7 (8)	10 (7)	20 (25)
	Phenanthren	18 (16)	6(11)	13 (11)	17 (18)
Gruppe 2	Anthracen	17 (18)	6 (7)	9 (8)	7 (11)
	Fluoranthren	110 (120)	42 (66)	56 (49)	23 (31)
	Pyren	80 (110)	33 (56)	43 (43)	15 (23)
	Benzo(a)anthracen	27 (46)	8 (20)	13 (15)	2 (nn)
	Chrysen	25 (43)	7 (17)	13 (15)	nn (nn)
	Benzo(b)fluoranthren	46 (87)	14 (25)	17 (27)	2 (nn)
	Benzo(k)fluoranthren	21 (48)	6 (14)	9 (14)	1 (nn)
	Benzo(a)pyren	43 (94)	13 (28)	17 (20)	2 (nn)
	Dibenzo(a,h)anthracen	6 (21)	nn (4)	nn (4)	nn (nn)
	Benzo(g,h,i)perylen	42 (60)	11 (15)	11 (15)	nn (nn)
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	43 (43)	11 (11)	7 (13)	nn (nn)
	Summe der 16 EPA-PAK	576 (803)	203 (341)	266 (286)	146 (225)

(): PAK-Analyse ohne clean up

1: Zentrifugation RZB = 500 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_Z = 15 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45min

Tabelle A9

Boden: Rückstellprobe 23.6 EBI; sandig, kiesig; Wassergehalt: 10,0 %; Angaben der PAK-Gehalte in ng/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4
Trübung [FNU]		25,2 (38,2)	11,7 (11,7)	3,0 (2,7)	0,32 (0,35)
pH-Wert		8,8 (8,8)	8,8 (8,8)	8,8 (8,8)	8,9 (8,9)
Leitfähigkeit [µS/cm]		220 (200)	200 (210)	210 (210)	210 (190)
DOC [mg/L]		12,8 (17,0)	12,4 (15,6)	13,0 (13,5)	21,4 (6,9)
Gruppe 1	Naphthalin	19 (47)	33 (74)	41 (59)	610 (700)
	Acenaphthylen	nn (nn)	nn (nn)	nn (nn)	190 (340)
	Acenaphthen	12 (21)	13 (41)	nn (18)	63 (70)
	Fluoren	18 (nn)	16 (32)	15 (13)	120 (170)
	Phenanthren	65 (29)	61 (44)	48 (25)	130 (350)
Gruppe 2	Anthracen	15 (nn)	11 (nn)	nn (nn)	17 (62)
	Fluoranthren	99 (38)	110 (47)	66 (46)	83 (380)
	Pyren	70 (33)	85 (44)	66 (39)	46 (260)
	Benzo(a)anthracen	33 (14)	30 (19)	33 (29)	22 (130)
	Chrysen	19 (11)	21 (14)	25 (28)	nn (66)
	Benzo(b)fluoranthren	28 (15)	30 (19)	34 (31)	27 (83)
	Benzo(k)fluoranthren	12 (nn)	13 (nn)	18 (25)	nn (44)
	Benzo(a)pyren	22 (15)	21 (14)	21 (21)	15 (87)
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn (nn)	nn (nn)	nn (22)	nn (nn)
	Benzo(g,h,i)perylen	18 (nn)	21 (12)	23 (28)	17 (53)
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	18 (11)	17 (14)	21 (25)	15 (66)
	Summe der 16 EPA-PAK	448 (234)	482 (374)	411 (409)	1360 (2860)

(): PAK-Analyse ohne clean up

1: Zentrifugation RZB = 3500 x g; t_Z = 30 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 7000 x g; t_Z = 15 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 60 min

Tabelle A10

Boden: Gaswerk KA AIII 2-3,5 m; sandig; Wassergehalt: 5,4 %; Angaben der PAK-Gehalte in µg/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4	5
Trübung [FNU]		37,5 (30,4)	13,2 (13,1)	3,0 (3,3)	1,3 (1,2)	1,24 / 1,18
pH-Wert		9,5 (9,5)	9,4 (9,4)	9,4 (9,5)	9,5 (9,5)	9,5 / 9,5
Leitfähigkeit [µS/cm]		150 (170)	150 (150)	160 (150)	170 (170)	150 / 160
DOC [mg/L]		13,0 (15,9)	12,6 (12,6)	13,6 (12,7)	17,8 (21,8)	18,9 / 19,7
Gruppe 1	Naphthalin	nn (55)	nn (26)	13 (28)	47 (nn)	10 / 9
	Acenaphthylen	850 (1100)	830 (530)	650 (830)	820 (690)	370 / 370
	Acenaphthen	140 (140)	140 (120)	130 (140)	120 (110)	150 / 150
	Fluoren	420 (410)	410 (260)	390 (280)	230 (340)	150 / 170
	Phenanthren	700 (550)	550 (400)	520 (420)	350 (340)	230 / 240
Gruppe 2	Anthracen	140 (82)	83 (40)	65 (56)	35 (46)	27 / 30
	Fluoranthen	140 (110)	110 (66)	65 (70)	23 (34)	33 / 34
	Pyren	140 (82)	69 (39)	52 (56)	12 (23)	17 / 18
	Benzo(a)anthracen	28 (28)	22 (13)	11 (14)	9,3 (nn)	2,9 / 3,0
	Chrysen	7 (10)	18 (9)	10 (14)	5,5 (nn)	1,9 / 2,1
	Benzo(b)fluoranthen	nn (14)	13 (nn)	6,0 (nn)	5,1 (nn)	1,7 / 1,6
	Benzo(k)fluoranthen	nn (nn)	6,4 (nn)	3,6 (nn)	2,9 (nn)	0,9 / 0,83
	Benzo(a)pyren	nn (14)	13 (nn)	6,0 (nn)	5,1 (nn)	1,4 / 1,5
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn (nn)	0,6 (nn)	0,4 (nn)	0,4 (nn)	0,19 / 0,19
	Benzo(g,h,i)perylene	nn (nn)	5,1 (nn)	3,6 (nn)	2,1 (nn)	1,0 / 1,0
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn (nn)	5,1 (nn)	3,6 (nn)	1,5 (nn)	0,24 / 0,25	
	Summe der 16 EPA-PAK	2565 (2595)	2275 (1503)	1930 (1908)	1670 (1583)	997 (1030)

(): PAK-Analyse ohne clean up; **grüne Ziffern**: Analyse unverdünnter Extrakte, siehe Abschnitt 1.1.3

1: Zentrifugation RZB = 7000 x g; t_Z = 15 min

2: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 75 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

5: Kombination von Zentrifugation und Filtration

Tabelle A11

Boden: Luzenberg IB1 0-1 m; sandig; Wassergehalt: 9,3 %; Angaben der PAK-Gehalte in ng/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3	4
Trübung [FNU]		34,5 (38,2)	16,5 (16,2)	2,1 (2,5)	1,1 (1,5)
pH-Wert		9,0 (9,0)	8,8 (8,9)	8,9 (8,9)	8,9 (8,9)
Leitfähigkeit [µS/cm]		89 (100)	88 (86)	89 (88)	94 (90)
DOC [mg/L]		3,0 (18,1)	2,7 (1,8)	2,4 (2,2)	3,6 (34,2)
Gruppe 1	Naphthalin	36 (32)	nn (52)	23 (50)	36 (120)
	Acenaphthylen	61 (330)	220 (140)	45 (130)	180 (700)
	Acenaphthen	130 (210)	42 (43)	51 (60)	39 (45)
	Fluoren	55 (60)	60 (38)	33 (32)	100 (160)
	Phenanthren	79 (nn)	77 (190)	140 (14)	140 (60)
Gruppe 2	Anthracen	43 (150)	28 (130)	170 (80)	nn (20)
	Fluoranthren	290 (1200)	250 (900)	1400 (680)	38 (26)
	Pyren	300 (1100)	280 (850)	1400 (680)	27 (nn)
	Benzo(a)anthracen	270 (960)	240 (600)	1000 (600)	nn (nn)
	Chrysen	270 (760)	230 (540)	1300 (510)	nn (nn)
	Benzo(b)fluoranthren	310 (1200)	300 (620)	1100 (630)	nn (nn)
	Benzo(k)fluoranthren	140 (600)	140 (290)	410 (270)	nn (nn)
	Benzo(a)pyren	310 (1300)	310 (30)	30 (31)	nn (nn)
	Dibenzo(a,h)anthracen	18 (130)	14 (89)	110 (90)	nn (nn)
	Benzo(g,h,i)perylene	300 (1200)	300 (780)	1100 (750)	nn (nn)
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	240 (650)	220 (220)	1100 (390)	nn (nn)
	Summe der 16 EPA-PAK	2852 (9882)	2711 (5512)	9412 (4997)	434 (1131)

(): PAK-Analyse ohne clean up

1: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 120 min

2: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 30 min

4: Filtration: 3 bar Überdruck; t_F < 45 min

Tabelle A12

Boden Luzenberg IB1 1-2 m; sandig; Wassergehalt: 16,0 %; Angaben in ng/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3
Trübung [FNU]		19,0	4,2	1,1
pH-Wert		8,0	8,1	8,0
Leitfähigkeit [µS/cm]		470	640	740
DOC [mg/L]		5,1	1,8	2,2
Gruppe 1	Naphthalin	nn	nn	190
	Acenaphthylen	460	nn	nn
	Acenaphthen	87	91	91
	Fluoren	33	300	50
	Phenanthren	33	26	80
Gruppe 2	Anthracen	49	nn	nn
	Fluoranthren	35	59	160
	Pyren	nn	nn	103
	Benzo(a)anthracen	nn	17	35
	Chrysen	23	nn	16
	Benzo(b)fluoranthren	nn	40	73
	Benzo(k)fluoranthren	29	nn	20
	Benzo(a)pyren	nn	56	83
	Dibenzo(a,h)anthracen	55	nn	nn
	Benzo(g,h,i)perylen	nn	73	89
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn	nn	nn
	Summe der 16 EPA-PAK	804	662	990

1: Zentrifugation RZB = 1500 x g; t_Z = 15 min2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_Z = 15 min3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_Z = 15 min

Tabelle A13

Boden Luzenberg IB1 3-3,5 m; sandig; Wassergehalt: 20,5 %; Angaben in ng/L; BG: 0,01 µg/L

Versuchsnr.		1	2	3
Trübung [FNU]		27,7	13,2	4,2
pH-Wert		7,9	8,0	7,9
Leitfähigkeit [µS/cm]		500	490	530
DOC [mg/L]		24,5	26,2	28,3
Gruppe 1	Naphthalin	8600	6900	5100
	Acenaphthylen	260	240	260
	Acenaphthen	770	840	840
	Fluoren	56	65	66
	Phenanthren	320	340	350
Gruppe 2	Anthracen	nn	nn	nn
	Fluoranthren	nn	nn	nn
	Pyren	nn	nn	nn
	Benzo(a)anthracen	nn	nn	nn
	Chrysen	nn	nn	nn
	Benzo(b)fluoranthren	nn	nn	nn
	Benzo(k)fluoranthren	nn	nn	nn
	Benzo(a)pyren	nn	nn	nn
	Dibenzo(a,h)anthracen	nn	nn	nn
	Benzo(g,h,i)perylen	nn	nn	nn
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	nn	nn	nn	
	Summe der 16 EPA-PAK	10006	8385	6616

1: Zentrifugation RZB = 2500 x g; t_z = 15 min2: Zentrifugation RZB = 4000 x g; t_z = 15 min3: Zentrifugation RZB = 8500 x g; t_z = 15 min

3.2 Teil B: MKW-Teilprojekt

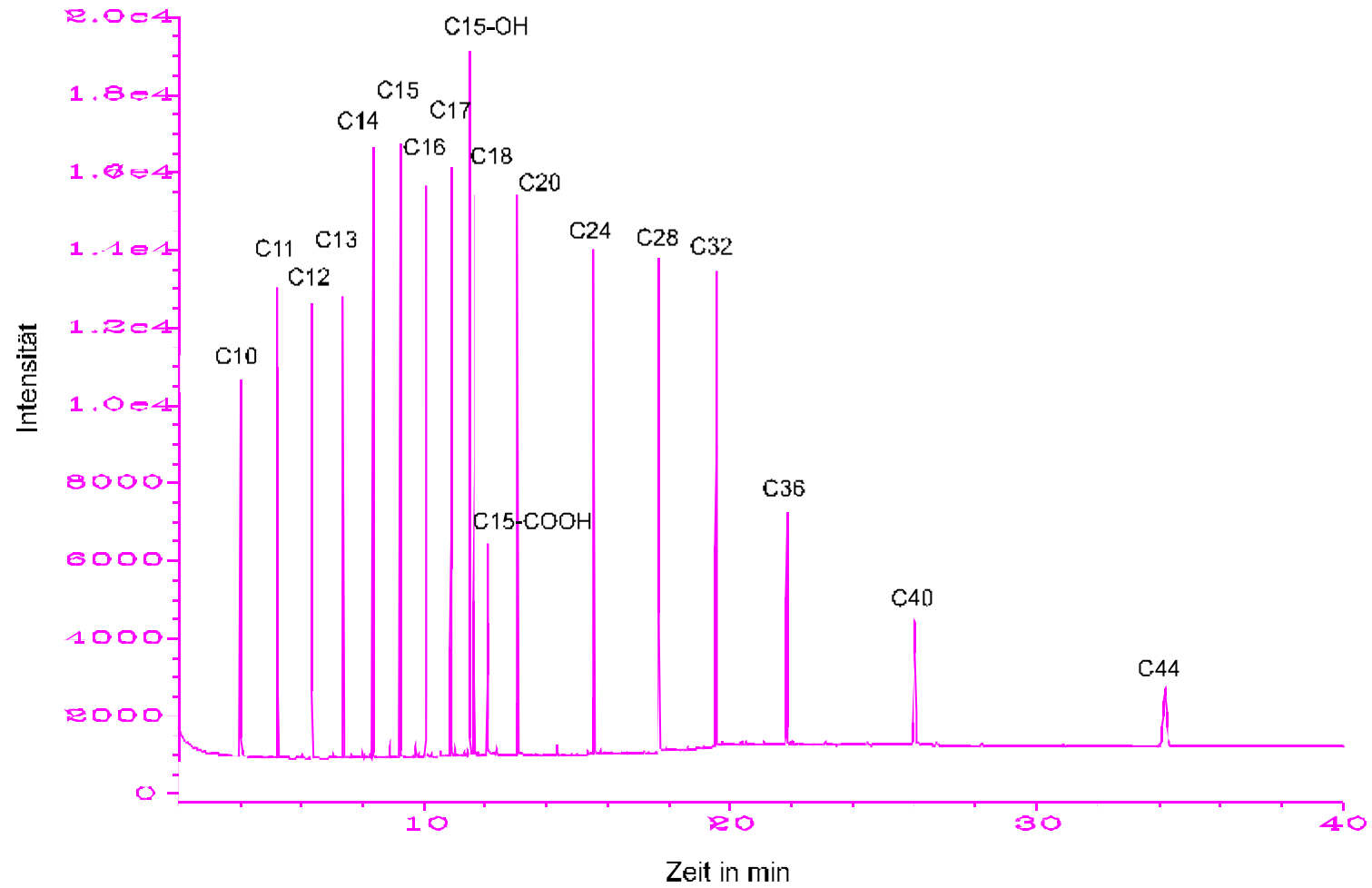


Bild B1: Chromatogramm des Einzelstoffstandards

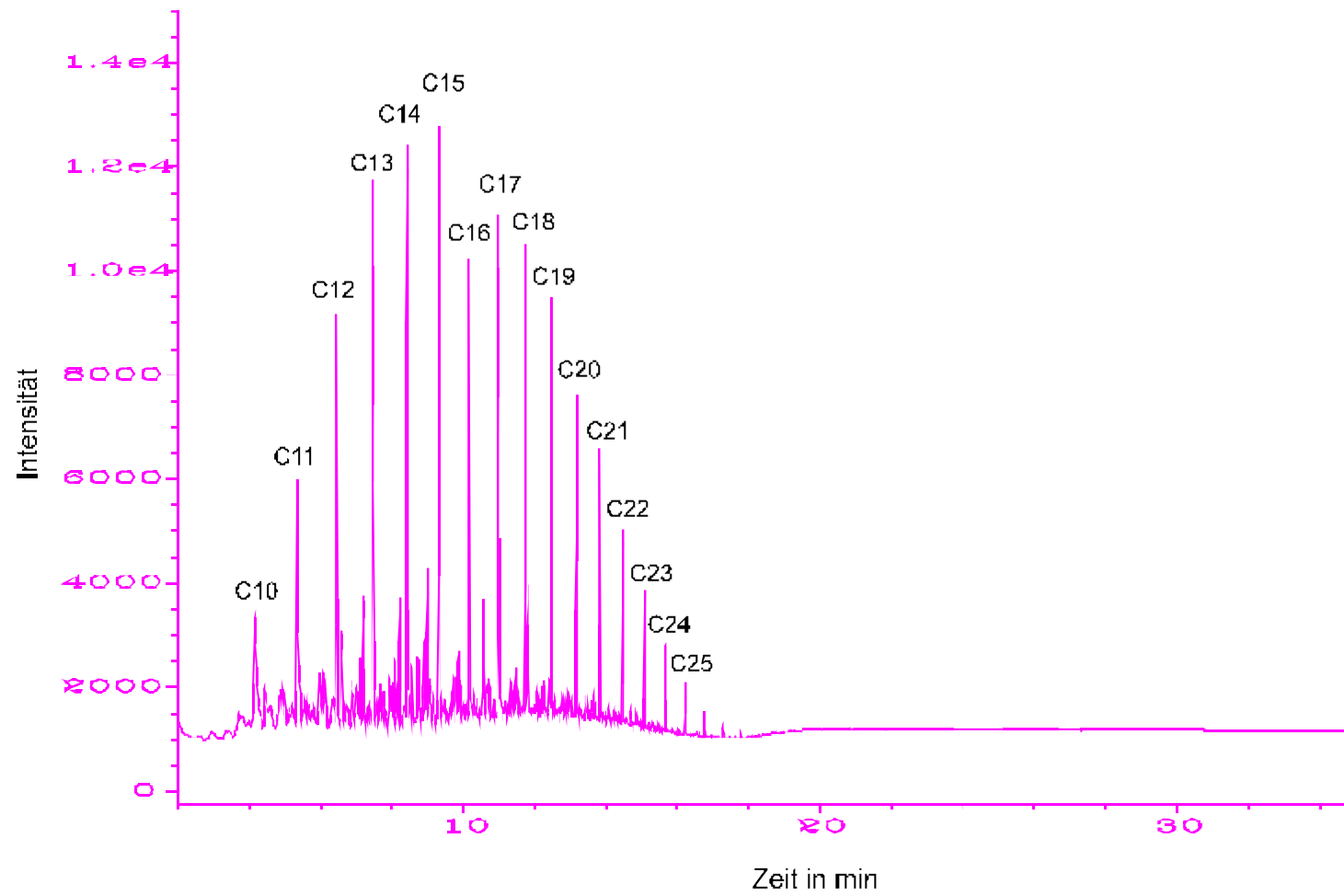


Bild B2: Chromatogramm eines handelsüblichen Dieselkraftstoffes

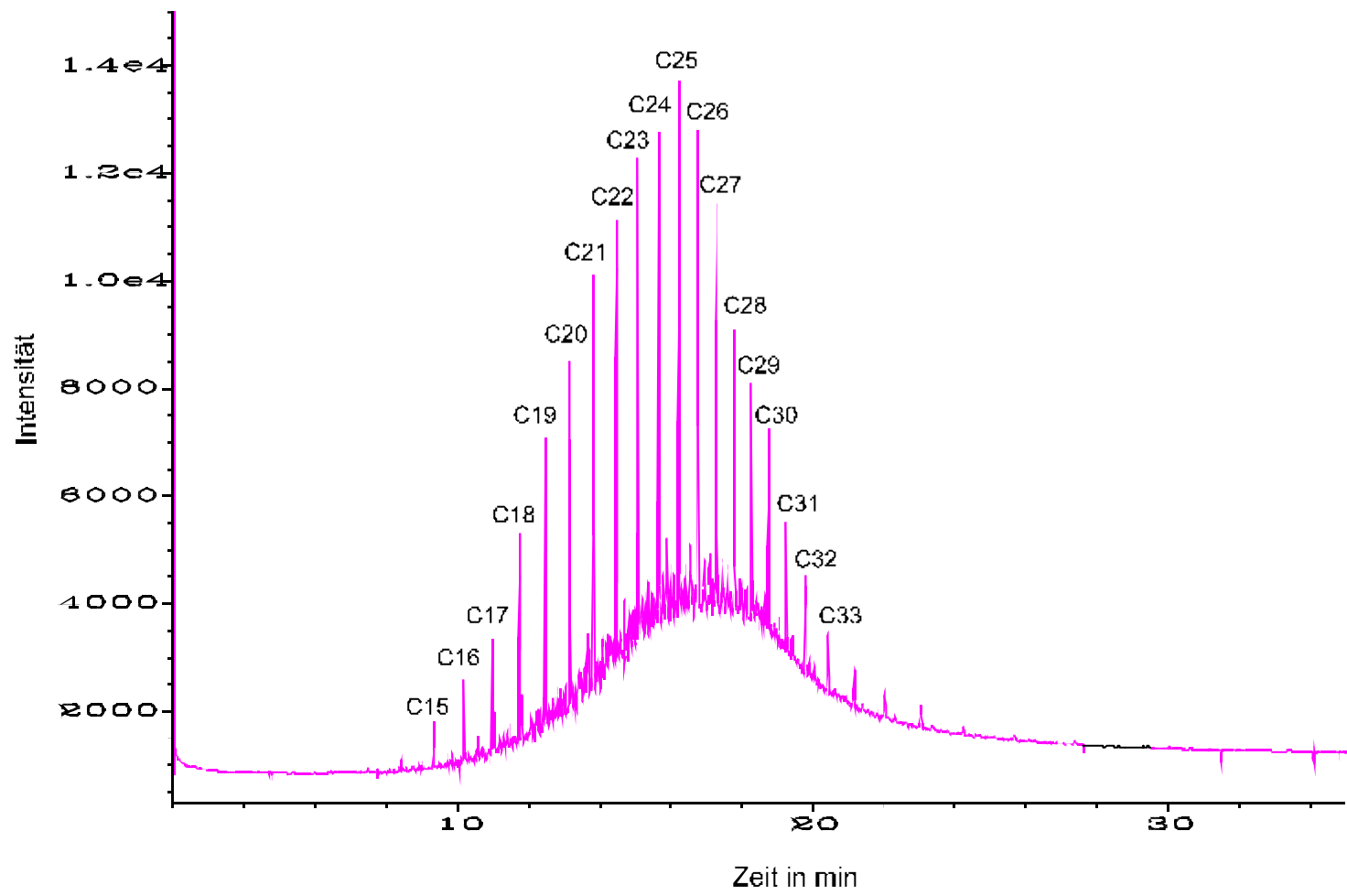


Bild B3: Chromatogramm eines handelsüblichen schweren Heizoels

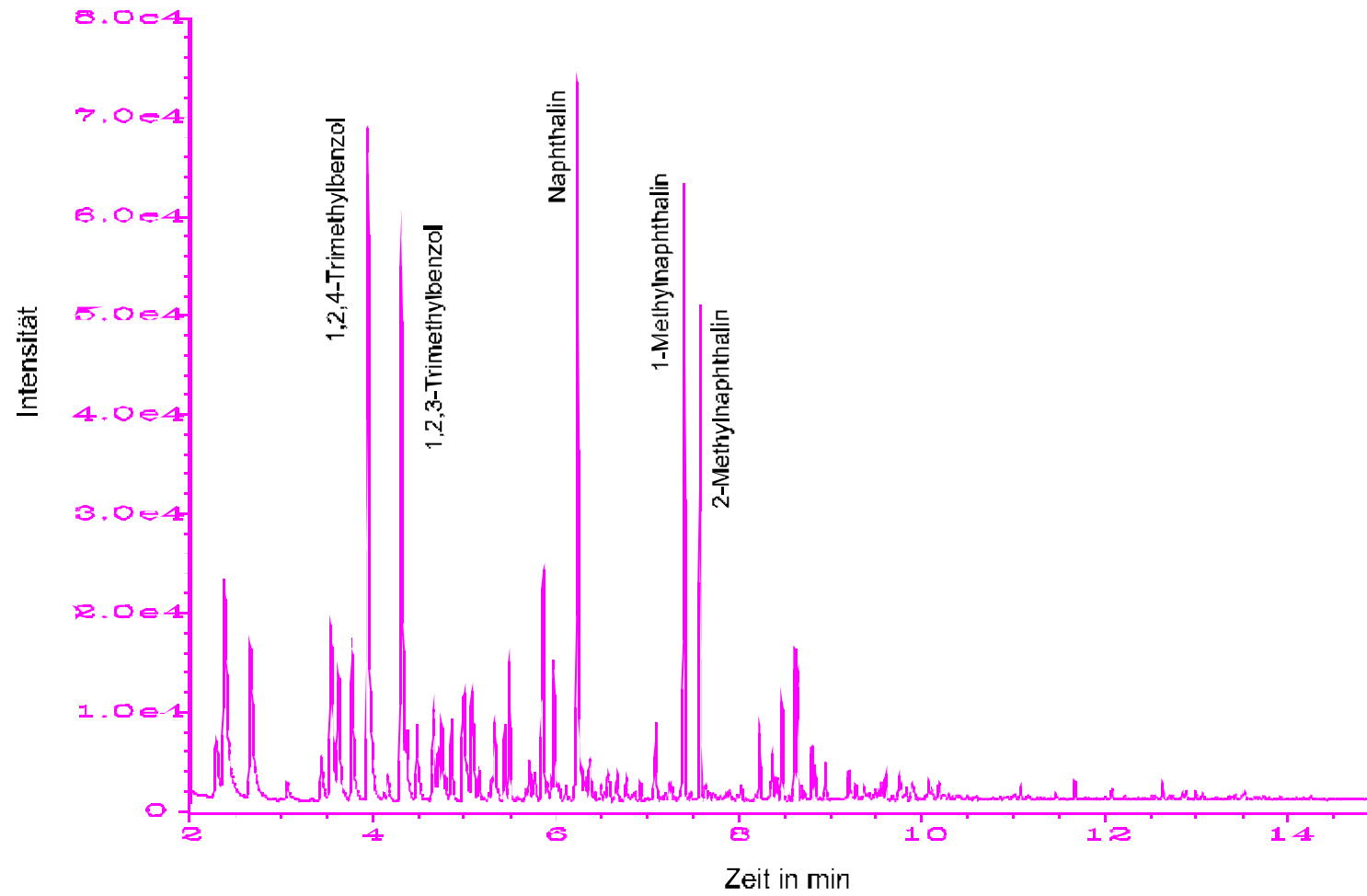


Bild B4: Chromatogramm einer mit Diesel überschichteten Wasserprobe

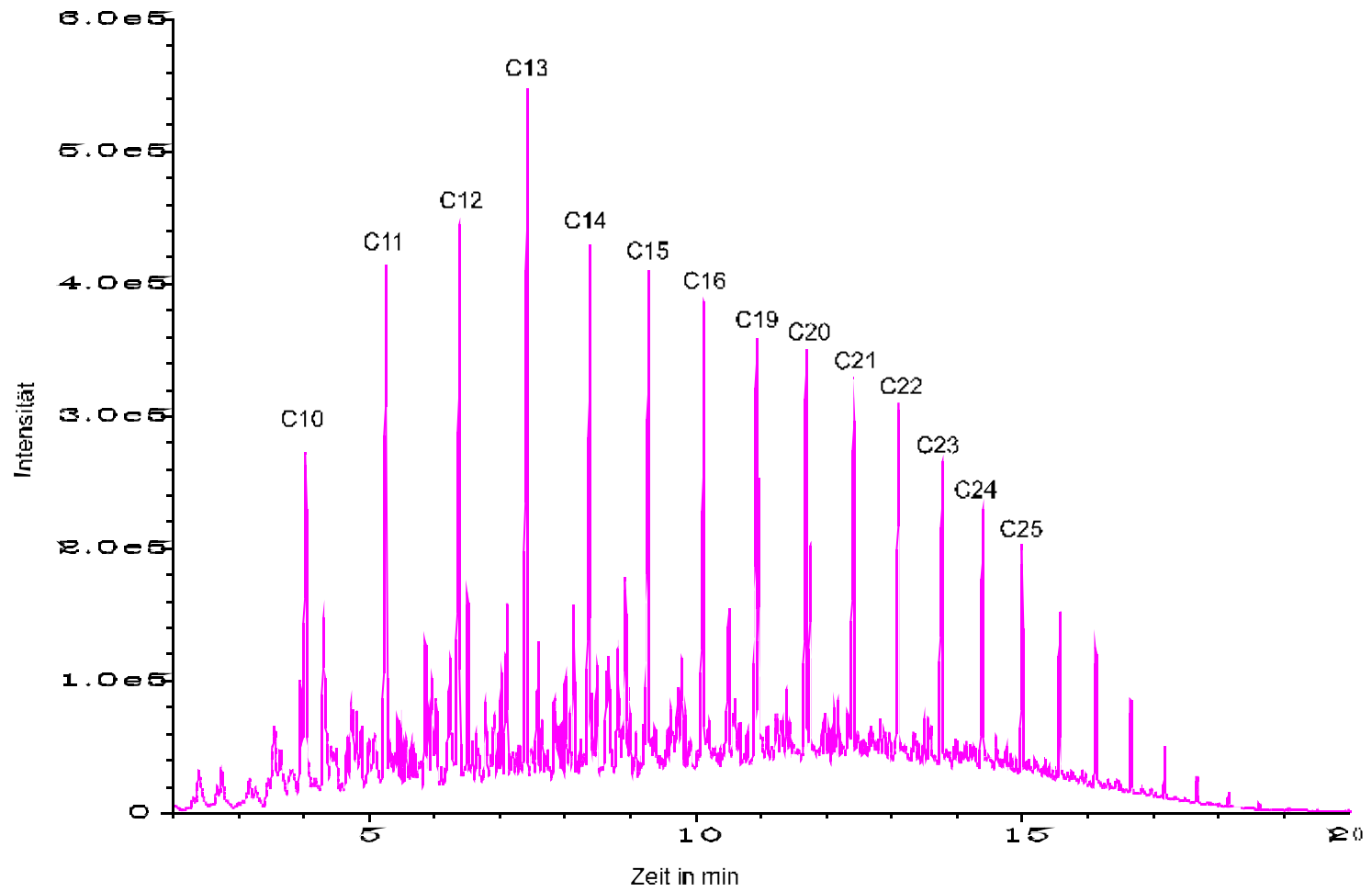


Bild B5: Chromatogramm eines geschüttelten Diesel/Wasser Gemisches

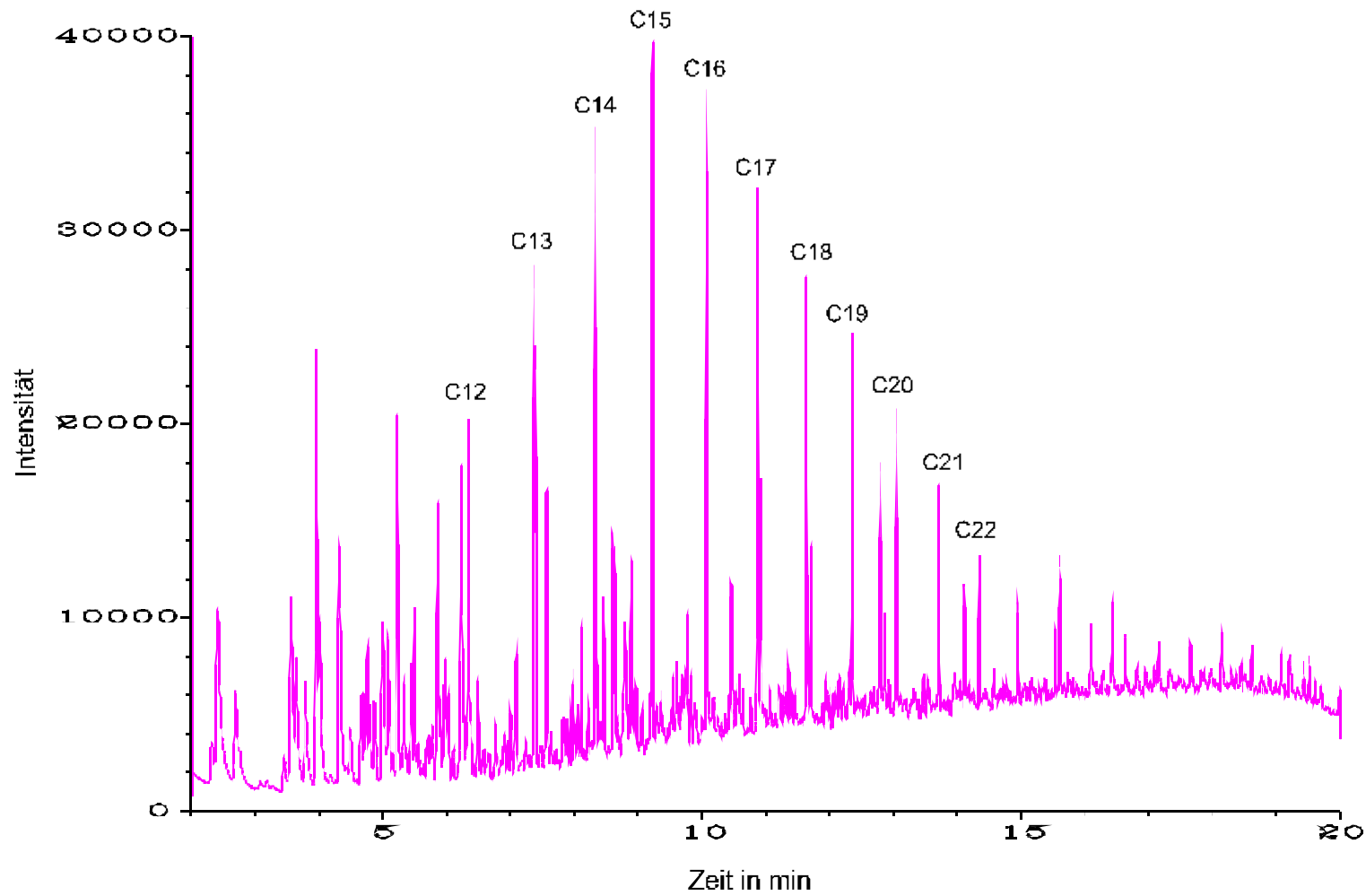


Bild B6: Chromatogramm eines Zentrifugatextraktes der Bodenprobe "Öldeponie Neureut OL 1, 0-2m"; Resttrübung: 38 FNU