

Ergebnisbericht

**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

April 1995

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

D. Bethmann

Dr. H.-J. Brauch

N. Ihrig

M. Lucas

Dr. M. Stieber

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Durchführung	2
2.1	Elution	2
2.2	Zentrifugation	3
2.2.1	Zentrifugation feststoffhaltiger Suspensionen	3
2.2.2	Zentrifugation feststofffreier Modellwässer	4
2.2.3	Überführung des Zentrifugats in Behältnisse zur Trübungsmessung bzw. PAK-Analytik	5
2.3	Filtration	5
2.3.1	Filtration feststoffhaltiger Suspensionen	6
2.3.2	Filtration feststofffreier Modellwässer	6
2.4	Herstellen des PAK-haltigen Modellwassers	7
2.5	Kontamination des Modellbodens	8
2.6	Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen	11
2.6.1	Steilbrustflaschen	11
2.6.2	Edelstahlbehälter	11
2.6.3	Druckfiltrationsapparaturen	11
2.6.4	Reinigung der Vorfilter	11
2.7	PAK-Analytik	11
3	Ergebnisse und Diskussion	13
3.1	Zentrifugation	13
3.1.1	Einfluß der g-Zahl, Absetzzeit und Zentrifugierzeit auf die Trübung	13
3.1.2	Einfluß der Behältergeometrie bzw. der Füllhöhe auf die Trübung	19
3.1.3	Experimentelle Reproduzierbarkeit der Trübungswerte	21
3.1.4	Einfluß der Rotorart	23
3.2	Filtration	24
3.2.1	Trübungsentfernung durch unterschiedliche Filter	24
3.3	PAK-Minderbefunde durch Adsorption der Zielsubstanzen an Filter- bzw. Gefäßmaterialien	26

3.3.1 PAK-Verluste im Standversuch bei Verwendung verschiedener Gefäßwerkstoffe	26
3.3.2 PAK-Verluste bei der Zentrifugation	28
3.3.3 PAK-Verluste bei der Filtration	30
3.4 Einfluß der Resttrübung im Eluat auf dessen PAK-Gehalt	38
4 Zusammenfassung	41
5 Literatur	43
6 Anhang	

Verwendete Abkürzungen

F_A	Filterfläche
FNU	Formacin number of units
Gf	Glasfaser
MP	Millipore
PAK	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe
Qf	Quarzfaser
RZB	radiale Zentrifugalbeschleunigung
RC	regenerierte Cellulose
S & S	Schleicher und Schüll
T_Z	Temperatur in der Zentrifuge während der Zentrifugation
t_A	Absetzzeit
t_Z	Zentrifugierzeit
$V_{0,F}$	filtriertes Flüssigkeitsvolumen
$V_{0,S}$	Flüssigkeitsvolumen beim Standversuch
$V_{0,Z}$	zentrifugiertes Flüssigkeitsvolumen
WF	Wiederfindung
z.A.	zur Analyse
Δp	Druckdifferenz

1 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 PAK 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 werden. Bei Anwendung des Elutionsverfahrens auf PAK belastete Böden kann jedoch schon die Verwendung von Filtern 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 überprüft, Fehlerquellen aufgezeigt und durch Verfahrensverbesserungen bzw. Verfahrensspezifizierung weitgehend ausgeschlossen werden.

Das Ziel besteht darin, ein Elutionsverfahren zu entwickeln, bei dem die einzelnen Verfahrensschritte so weit wie möglich detailliert festgelegt werden. Insbesondere die während des Verfahrens auftretenden Substanzverluste müssen minimiert werden und für den Fall, daß sie nicht vollständig eliminiert werden können, muß deren Ausmaß bekannt sein.

2 Experimentelle Durchführung

2.1 Elution

Der erste Verfahrensschritt zur Durchführung des Elutionsverfahren nach DEV S4 ist die Behandlung der Bodenprobe mit Wasser, um in der Bodenmatrix gebundene Schadstoffe zu eluieren. Die einzuhaltenden 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, lediglich die Absetzzeit wurde variiert.

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 Upm überkopf geschüttelt. Die dargestellten Elutionsbedingungen wurden für die meisten der durchgeführten Versuche eingehalten. Abweichungen sind an entsprechender Stelle des vorliegenden Berichtes aufgeführt.

2.2 Zentrifugation

Zur Zentrifugation wurden zwei verschiedene Zentrifugen eingesetzt. Zu Beginn des Projektes stand mit der Varifuge 3.2 von Heraeus eine temperierbare Becherzentrifuge zur Verfügung. Das maximal einsetzbare Behältervolumen betrug 700 mL, die maximal einstellbare g-Zahl 5700. Im November 94 stand dem Auftragnehmer für 2 Wochen eine Vorfürzentrifuge der Firma Sigma mit der Bezeichnung 8 K 10 zu Verfügung. In Tabelle 2 sind die relevanten Angaben zu den Zentrifugen zusammengestellt.

Tabelle 2: Zentrifugendaten

	Heraeus 3.2 RS	Sigma 8 K 10
Temperierung	0 °C - + 40 °C	- 10 °C - + 40 °C
Rotor	Ausschwingrotor	Ausschwingrotor / Festwinkelrotor
Zentrifugenbecher	Edelstahl, nicht verschleißbar	Edelstahl, verschleißbar
max. einsetzbares Behältervolumen	700 mL,	1000 mL,
RZB max.	5700 x g	8500 x g / 12000 x g

2.2.1 Zentrifugation feststoffhaltiger Suspensionen

2.2.1.1 Versuche mit der Kühlzentrifuge 3.2 RS von Heraeus

Mit dieser Zentrifuge wurden systematische Untersuchungen zu der im Zentrifugat erreichbaren Trübung in Abhängigkeit verschiedener Randbedingungen durchgeführt. Variiert wurde zum einen die Absetzzeit, d.h. die Standzeit der Steilbrustflasche nach der Elution im Überkopfschüttler, zum anderen wurde der Einfluß der Zentrifugierzeit und der g-Zahl untersucht.

Als Feststoff wurden drei verschiedene unkontaminierte Böden, die uns der Auftraggeber zur Verfügung gestellt hat, verwendet. Im folgenden werden diese Böden als Boden 1, 2 und 3 bezeichnet. Bei 1 und 2 handelte es sich um sandige Böden, Boden 3 bestand überwiegend aus schluffigen Anteilen.

Für jede der gewählten Absetzzeiten bzw. g-Zahlen wurden sechs Zentrifugationszeiten eingestellt: $t_z = 0 / 5 / 15 / 30 / 60$ und 120 min. Nach beendeter Absetzzeit der Probe wurden etwa 700 mL des wäßrigen Überstandes in die entsprechenden Zentrifugenbehälter eingefüllt und anschließend dessen Trübung bestimmt ($t_z = 0$ min). Dazu wurden dem Behälter mit einer Pipette 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche etwa 10 mL Probe entnommen und in die Küvette des Trübungsmeßgerätes eingefüllt. Nach der Messung wurde die entnommene Probe zurückgegeben und 5 min lang zentrifugiert. Wiederum wurden etwa 10 mL des Zentrifugats mittels Pipette entnommen, die Trübung gemessen und die Probe in den Zentrifugenbecher zurückgegeben und weitere 10 min zentrifugiert. Daraus resultiert eine $t_{z,ges}$ von 15 min. Dieses Verfahren wurde fortgeführt bis der Trübungswert für eine Zentrifugierzeit von 120 min bestimmt werden konnte.

Die Trübung wurde nach DIN 38404 bzw. ISO 7027 mit einem Photometer der Fa. Dr. Lange bestimmt. Das Photometer ermittelt die Trübung per 90 °C Streulichtmessung. Die Meßwellenlänge beträgt 860 nm. Der Abgleich wurde von der Fa. Dr. Lange mit Formazin Standards durchgeführt.

2.2.1.2 Versuche mit der Kühlzentrifuge 8 K 10 von Sigma

Mit der leihweise zur Verfügung stehenden Zentrifuge 8 K 10 von Sigma, die im Vergleich zu der am Institut vorhandenen weitaus leistungsstärker ist, wurden weitere Untersuchungen zur Entfernung von Trübstoffen durchgeführt. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurden ebenfalls die oben genannten Böden verwendet. Zu einem späteren Zeitpunkt wurden mit der Zentrifuge 8 K 10 real und selbst kontaminierte Böden zentrifugiert. Aufgrund der höheren Leistung der Sigma Zentrifuge wurde erneut die g-Zahl variiert sowie der Einfluß unterschiedlicher Rotoren auf die erreichbare Resttrübung untersucht.

Nach beendeter Elution im Überkopfschüttler und definierter Absetzzeit wurden etwa 850 mL des wäßrigen Überstandes in die Zentrifugenbehälter gegeben. Im Gegensatz zu der Vorgehensweise in Abschnitt 2.2.1.1 wurde für jede Zentrifugierzeit ein separater Ansatz zentrifugiert und der wäßrige Überstand vor der Trübungsmessung dekantiert.

2.2.2 Zentrifugation feststofffreier Modellwässer

Anhand der Zentrifugation feststofffreier Modellwässer erfolgte die Bestimmung der PAK-Adsorptionsverluste an der Oberfläche der verwendeten Zentrifugenbecher. Die Zusammensetzung der Modellwässer ist nachfolgend unter 2.4 erläutert. Die Zentrifugation der Modellwässer erfolgte in verschlossenen Edelstahlbehältern mit der Zentrifuge 8 K 10 von Sigma. Anschließend wurden die Behälterinhalte mit Hilfe eines

Glastrichters mit Schliffkern in 1 L - Steilbrustflaschen überführt und zur Analyse bereitgestellt.

2.2.3 Überführung des Zentrifugats in Behältnisse zur Trübungsmessung bzw. PAK-Analytik

Es wurden drei verschiedene Techniken angewandt, um das wäßrige Eluat nach beendeter Zentrifugation zur Trübungsmessung zu erhalten.

Im Rahmen der Untersuchungen mit der Heraeus-Zentrifuge wurde die zur Messung benötigte Flüssigkeitsmenge mit einer Pipette 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche entnommen.

Bei den Experimenten mit der Sigma-Zentrifuge wurde der betreffende Überstand manuell dekantiert. Dabei wurden die Proben in einem ersten Schritt "halb dekantiert", d.h. die entnommene Menge betrug anfangs nur etwa 500 mL. Nach der Trübungsmessung wurden anschließend dieselben Proben "vollständig dekantiert", d.h. es wurden dem Zentrifugenbecher weitere 350 mL entnommen. Daraus ergab sich ein dekantiertes Gesamtvolumen von 850 mL. Nach vollständigem Dekantieren verbleiben etwa 150 mL im Zentrifugenbehälter, die nicht entnommen werden konnten, ohne dabei beträchtliche Feststoffanteile zu überführen.

Die dritte angewandte Technik bestand in einem Absaugen des Überstandes mit einer Glasapparatur. Das Tauchrohr der Apparatur war so konzipiert, daß ein Volumen von 700 mL abgezogen werden konnte.

2.3 Filtration

Zur Filtration wurden drei verschiedene Druckfiltrationsapparaturen verwendet. Es standen zwei Filtrationsapparaturen aus Edelstahl bzw. Teflon mit einem Zylinderdurchmesser von 47 mm, entsprechend einer Filtrationsfläche von 17 cm² und einem Füllvolumen von etwa 200 mL zur Verfügung. Seit Februar 95 konnte eine Apparatur aus Teflon mit einem Durchmesser von 142 mm, einer Filterfläche von 158 cm² und einem Füllvolumen von 1500 mL eingesetzt werden, die die Fa. Schleicher & Schüll leihweise zur Verfügung stellte. Bei den kleinen Apparaturen wurden die zu filtrierenden wäßrigen Lösungen mit Hilfe eines Glastrichters eingefüllt, in die größere Apparatur konnten sie direkt eingefüllt werden. Sämtliche verwendete Filter sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Verwendete Filtermaterialien und deren Spezifikationen

Bezeichnung	Bindemittel	Abscheideleistung bzw. Porendurch- messer	Hersteller
Glasfaserfilter Gf 51	ohne	99,999 %	Schleicher & Schüll
Glasfaserfilter AP 15	organische	keine Angabe	Schleicher & Schüll
Quarzfaserfilter Qf 20	ohne	> 99,999 %	Schleicher & Schüll
Teflonmembranfilter FHUP 04700	-	0,5 µm	Millipore
Membranfilter aus re- generierter Cellulose RC 55	-	0,45 µm	Schleicher & Schüll
Polycarbonatmembran	-	0,4 µm	Nuclepore

2.3.1 Filtration feststoffhaltiger Suspensionen

Filtrationen von feststoffhaltigen Eluaten wurden ausschließlich mit der großen Apparatur durchgeführt.

Nach der unter 2.1 beschriebenen Behandlung der Böden wurde der wässrige Überstand manuell in die Filtrationsapparatur dekantiert. Anschließend erfolgte die Filtration mit einer Druckdifferenz von 3 bar. Das Filtrat wurde in einem Erlenmeyerkolben aufgefangen und die Trübung nach DIN 38404 bestimmt. Wie bei den Zentrifugationsversuchen wurden bei der Filtration verschiedene Böden verwendet. Daneben wurden mehrere Filter bzw. Filterkombinationen getestet. Es sind Vorfilter aus Glas- bzw. Quarzfasern und Membranfilter aus regenerierter Cellulose verwendet worden.

2.3.2 Filtration feststofffreier Modellwässer

Die Filtrationen feststofffreier PAK-haltiger Modellwässer wurden durchgeführt, um Adsorptionseffekte an Filtermedien und Gefäßmaterialien zu untersuchen. Bei der Mehrzahl der Versuche wurde die unter 2.3 beschriebene Druckfiltrationsapparatur aus Teflon mit einer Filterfläche von 17 cm² eingesetzt.

1 Liter des nach Kap. 2.4 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 aufgefangen und anschließend zur Analyse bereit gestellt.

2.4 Herstellen des PAK-haltigen Modellwassers

Für das Ansetzen der Modellwässer bzw. der definierten Kontamination eines Quarzsandes wurde eine PAK-Stammlösung hergestellt, aus der die zur Kontamination benötigten Substanzmengen entnommen wurden.

Unter Verwendung von handelsüblichen PAK der Qualität p.a. wurde in einem 100 mL Meßkolben eine Stammlösung I in Aceton mit einer PAK-Gesamtkonzentration von 10 g/L hergestellt. Um eine zweite Stammlösung der PAK-Konzentration von 100 mg/L zu erhalten, wurde die Stammlösung I mit Aceton 1:100 verdünnt. Stammlösung II wurde zur Herstellung der Modellösungen, Stammlösung I zur Kontamination des Quarzsandes (Modellboden) verwendet.

Die Aufbewahrung der genannten Lösungen erfolgte lichtgeschützt im Kühlschrank bei 4 °C. Vor der Entnahme definierter Volumina mittels gasdichter Spritze wurden die Stammlösungen auf Raumtemperatur gebracht.

Zur Herstellung der Stammlösung wurden die 16 EPA-PAK verwendet. Die Konzentrationsverteilung der einzelnen PAK wurde in Anlehnung an real belastete Gaswerksproben und nach Absprache mit dem Auftraggeber festgelegt. Die prozentuale Zusammensetzung der Stammlösungen sind in Tabelle 4 aufgelistet.

Zur Herstellung eines PAK-haltigen Modellwassers wurde 1 L demineralisiertes Wasser in eine braune 1 L Steilbrustflasche mit Vollstopfen gefüllt. Um eventuelle Adsorptionseffekte durch zerkratzte Glasflaschen auszuschließen, wurden neue Flaschen eingesetzt, die nur im Rahmen dieses Projektes Verwendung fanden. Nachfolgend wurde die benötigte Menge der Stammlösung II mittels gasdichter Spritze dotiert. Um eine vollständige Auflösung und eine gleichmäßige Verteilung der PAK im Wasser zu gewährleisten, wurde die Lösung 1 h überkopf geschüttelt.

Tabelle 4: Prozentuale Zusammensetzung der PAK-Stammlösungen

Substanz	Massenprozent
Naphthalin	10
Acenaphthylen	10
Acenaphthen	10
Fluoren	3
Phenanthren	10
Anthracen	5
Fluoranthen	14
Pyren	10
Benzo(a)anthracen	5
Chrysen	5
Benzo(b)fluoranthen	3
Benzo(k)fluoranthen	3
Benzo(a)pyren	3
Dibenzo(a,h)anthracen	3
Benzo(g,h,i)perylen	3
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	3

2.5 Kontamination des Modellbodens

Zur Durchführung systematischer Untersuchungen mit einem weitgehend homogenen, PAK belasteten Feststoff wurde ein Quarzsand mit der unter 2.4 beschriebenen PAK-Stammlösung kontaminiert. Dieser geglähte Sand besteht zu > 99 % aus Quarzmineral mit Partikeldurchmessern von 0,2 bis 0,8 mm. Die Kontaminationsmenge wurde in Absprache mit dem Auftraggeber auf ca. 10 mg/kg EPA-PAK festgelegt. Im folgenden wird die experimentelle Vorgehensweise bei der Kontamination kurz beschrieben.

Die gewünschte Masse des Quarzsandes wurde in ein Becherglas entsprechender Größe eingefüllt. Anhand eines Vorversuches war die Menge an Aceton bestimmt worden, die auf diesen Boden gegeben werden muß, um diesen gerade noch mit einer Flüssigkeitsschicht zu bedecken. Dem so ermittelten Acetonvolumen wurden anhand der Stammlösung I die zur Kontamination des Sandes benötigte Menge an PAK zugefügt. Da bei einem Vorversuch beobachtet worden war, daß nach beendeter Kontamination im Cyclohexanextrakt des Bodens lediglich 50 % der eingesetzten Substanzen wiedergefunden wurden, wurden PAK Mengen für eine theoretische Beladung von 30 mg/kg zugegeben. Nach intensiver Homogenisierung mit einem Löffelspatel aus Edelstahl wurde das Gemisch in einen Exsikkator gegeben, um den Lösungsvermittler Aceton mittels Kühlfalle im Vakuum zu entfernen. Nach etwa 6 Stunden waren die eingesetzten 5 kg Quarzsand trocken. Zur Bestimmung der PAK Konzentrationen im Sand, wurde dieser mittels Cyclohexan während 24 Stunden im Überkopfschüttler extrahiert. Die PAK-Analyse erfolgte anschließend wie unter 2.7 beschrieben. Die gemessene Konzentrationsverteilung der einzelnen PAK ist in Tabelle 5 dargestellt. In der Summe betrug die Konzentration an EPA-PAK etwa 16 mg/kg.

Tabelle 5: PAK-Verteilung im künstlich kontaminierten Quarzsand; n = 3;

Substanz	Mittelwerte aus drei Ansätzen [µg/kg]	Standardabweichung [µg/kg]
Naphthalin	1275	63
Acenaphthylen	1899	173
Acenaphthen	2091	157
Fluoren	699	57
Phenanthren	1568	117
Anthracen	744	34
Fluoranthren	2030	148
Pyren	1710	131
Benzo(a)anthracen	849	61
Chrysen	821	55
Benzo(b)fluoranthren	443	34
Benzo(k)fluoranthren	459	33
Benzo(a)pyren	476	36
Dibenzo(a,h)anthracen	270	44
Benzo(g,h,i)perylen	417	43
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	326	34

2.6 Reinigung der verwendeten Gefäße und Apparaturen

2.6.1 Steilbrustflaschen

Die Reinigung von Steilbrustflaschen, in denen PAK-haltige Modellwässer bzw. Eluate aufbewahrt wurden, erfolgte folgendermaßen: Nach einer gründlichen Vorreinigung mit Leitungs- und demineralisiertem Wasser wurden die Flaschen samt Stopfen mit 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.

2.6.2 Edelstahlbehälter

Nach der Zentrifugation feststofffreier Lösungen mit einer PAK-Gesamtkonzentration von 3 µg/L wurden die Zentrifugenbehälter mit Aceton ausgeschwenkt und anschließend gründlich mit demin. Wasser gespült. Blindversuche ergaben, daß nach dieser Reinigung keine PAK-Rückstände in den Edelstahlbehältern verblieben. Es zeigte sich jedoch, daß diese Reinigungsschritte nach der Zentrifugation von Eluaten mit deutlich höheren PAK-Konzentrationen, wie sie aus dem kontaminierten Quarzsand bzw. aus real belasteten Boden erhalten wurden, nicht mehr ausreichend waren. Eine einfache und dennoch wirksame Reinigungsmethode zu entwickeln ist Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

2.6.3 Druckfiltrationsapparaturen

Die Filtrationsapparaturen wurden zuerst mit demin. Wasser und anschließend mit Aceton p.a. gereinigt. Getrocknet wurden die Apparaturen im Stickstoffstrom. Blindversuche ergaben keine nachzuweisenden Verunreinigungen der Filtrationsapparaturen.

2.6.4 Reinigung der Vorfilter

Bei der Verwendung von Vorfiltern aus Glasfasern zur Filtration PAK-haltiger Lösungen zeigte sich die Notwendigkeit, eventuell vorhandene Bindemittel durch eine Vorreinigung zu entfernen.

Die durchgeführte Reinigung der Vorfilter läßt sich in zwei Schritte einteilen. Nach dreimaligem Aufschwemmen der Filter in demin. Wasser, wurden sie 24 h bei 105 °C im Trockenschrank aufbewahrt.

2.7 PAK-Analytik

Die Bestimmung der PAK-Konzentrationen erfolgte nach Extraktion mit Cyclohexan, Eindampfen bis zur Trockne und Aufnahme in Methanol mit der Hochleistungsflüs-

sigkeitschromatographie mit Dioden-Array und Fluoreszenzdetektor. Einzelheiten zur eingesetzten Analytik finden sich in dem Abschlußbericht von S. Schullerer /1/. Dieser Bericht liegt dem Auftraggeber vor.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Zentrifugation

3.1.1 Einfluß der g-Zahl, Absetzzeit und Zentrifugierzeit auf die Trübung

In den Abbildungen 1 und 2 sind für Boden 1 beispielhaft Ergebnisse dargestellt, die bei der Variation der Einflußgrößen g-Zahl, Absetzzeit und Zentrifugierzeit erhalten wurden. Im Anhang sind sämtliche Ergebnisse tabellarisch aufgeführt.

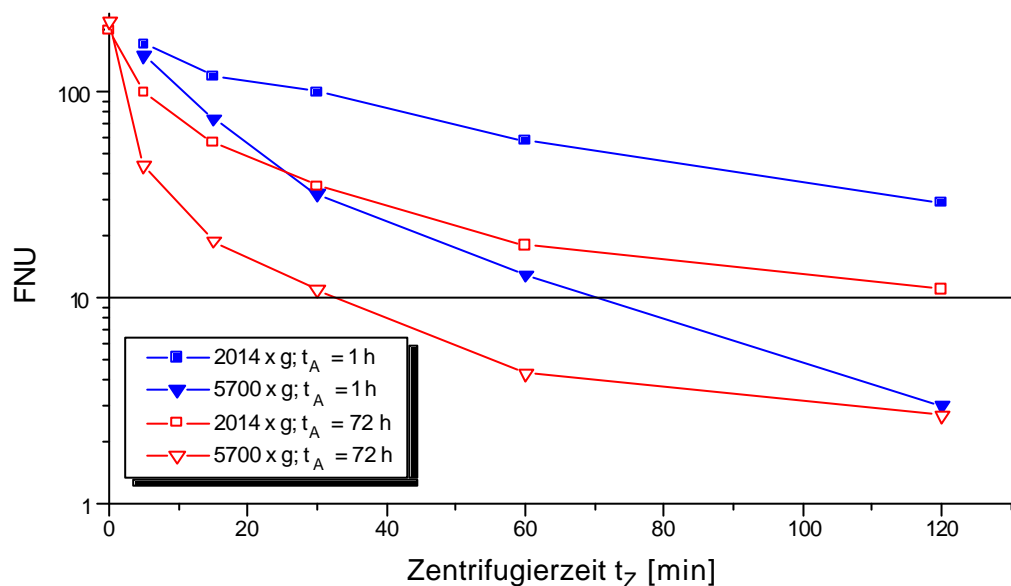


Abbildung 1: Boden 1; Trübung in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

In Abbildung 1 ist zu erkennen, daß die im Zentrifugat zurückbleibende Trübung von der g-Zahl und der Zentrifugationszeit t_z abhängt. Eine Verlängerung der Absetzzeit t_A bewirkte bei allen Zentrifugierzeiten eine Verringerung der Trübung, wobei dieser Einfluß bei zunehmender Zentrifugationsdauer kleiner wurde. Die Kurven, die die Ergebnisse bei einer radialen Zentrifugalbeschleunigung (RZB) von 2014 x g darstellen, verlaufen in der halblogarithmischen Darstellung nahezu parallel.

Einen ähnlichen Verlauf zeigen die bei einer g-Zahl von 5700 erhaltenen Kurven. Bei Zentrifugierzeiten von 5 bis 60 min war die erreichbare Trübung abhängig von der Absetzzeit. So konnten bei $t_A = 72$ h bereits nach 30-minütiger Zentrifugation FNU-

Werte erreicht werden, wie sie bei 1-stündiger Absetzzeit erst nach einer Zentrifugationsdauer von 60 min erzielt wurden. Sobald man diese auf 120 min verlängerte, war kein Einfluß der Absetzzeit mehr feststellbar.

Weiterhin läßt sich der Abb. 1 entnehmen, daß sich ein FNU-Wert von ca. 10 bei 5700 x g bereits nach 30-minütiger Zentrifugation bei einer RZB von 2014 x g jedoch erst bei $t_z = 120$ min erreichen ließ.

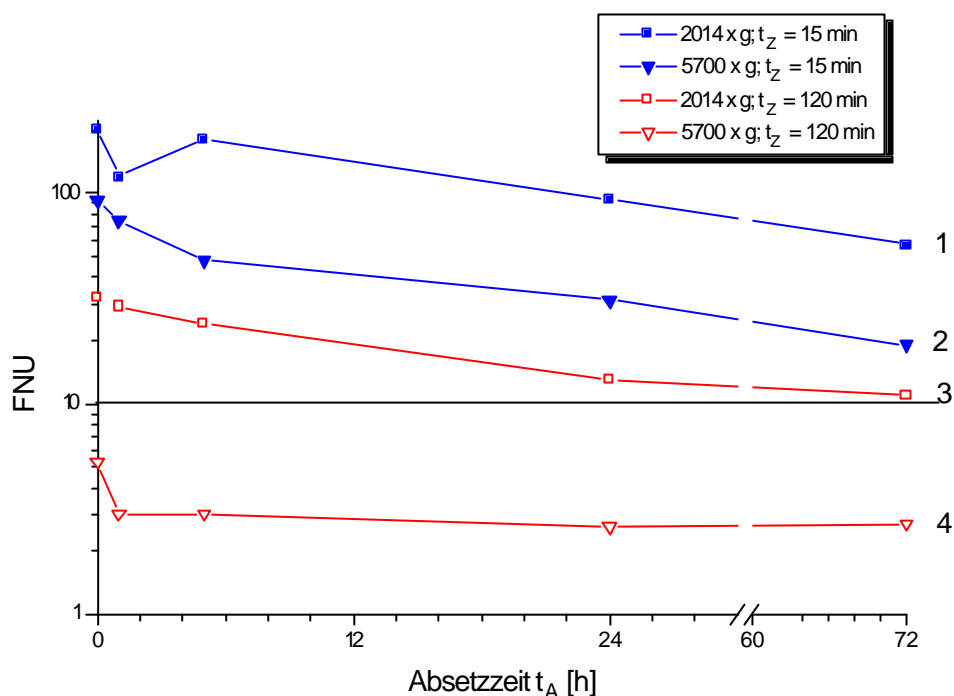


Abbildung 2: Boden 1; Trübung in Abhängigkeit der Absetzzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

In Abbildung 2 sind die Trübungswerte über der Absetzzeit aufgetragen. Bei Betrachtung der Kurven 1-3 ist die Verringerung der Trübung durch längeres Absetzen der Probe bei sonst gleichen Bedingungen erkennbar. Lediglich bei einer g-Zahl von 5700 und $t_z = 120$ min (Kurve 4) hatte die Absetzzeit keinen Einfluß auf die FNU-Werte. Wie schon oben erwähnt wird anhand Abb. 2 deutlich, daß bei diesen Bedingungen eine Verlängerung der Zentrifugierzeit eine geringere g-Zahl teilweise kompensieren konnte. So wurden für jede Absetzzeit niedrigere FNU-Werte bei 2014 x g und $t_z = 120$ min als bei einer g-Zahl von 5700 und einer Zentrifugierzeit von 15 min erreicht.

In den Abbildungen 3 und 4 werden auszugsweise Ergebnisse dargestellt, die bei der Verwendung des Boden 2 erhalten worden sind.

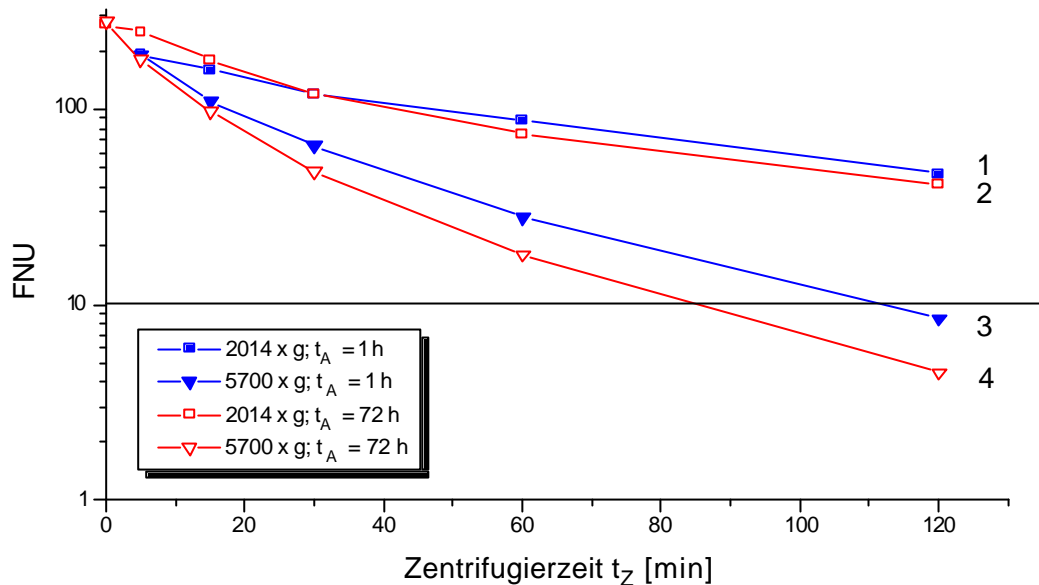


Abbildung 3: Boden 2; Trübung in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

Der in Abb. 3 dargestellte Kurvenverlauf weicht deutlich von dem in Abb. 1 ab. Eine Übereinstimmung besteht lediglich darin, daß eine Verlängerung der Absetzzeit bei sonst gleichen Bedingungen zu einer Reduzierung der Resttrübung führte. Bei den aus Boden 2 gewonnenen Eluaten war der Einfluß der Absetzzeit auf die FNU-Werte erheblich kleiner, ferner ist zu erkennen, daß sich FNU-Werte < 10 lediglich mit einer Zentrifugierzeit von 120 min und einer RZB von 5700 x g realisieren ließen. Im Gegensatz zu Boden 1 hatte die Absetzzeit bei 120-minütiger Zentrifugation und 5700 x g noch einen geringen Einfluß auf den erreichbaren Trübungswert. In diesem Fall führte nur eine Zentrifugation mit einer RZB von 5700 x g zu FNU-Werten < 10 .

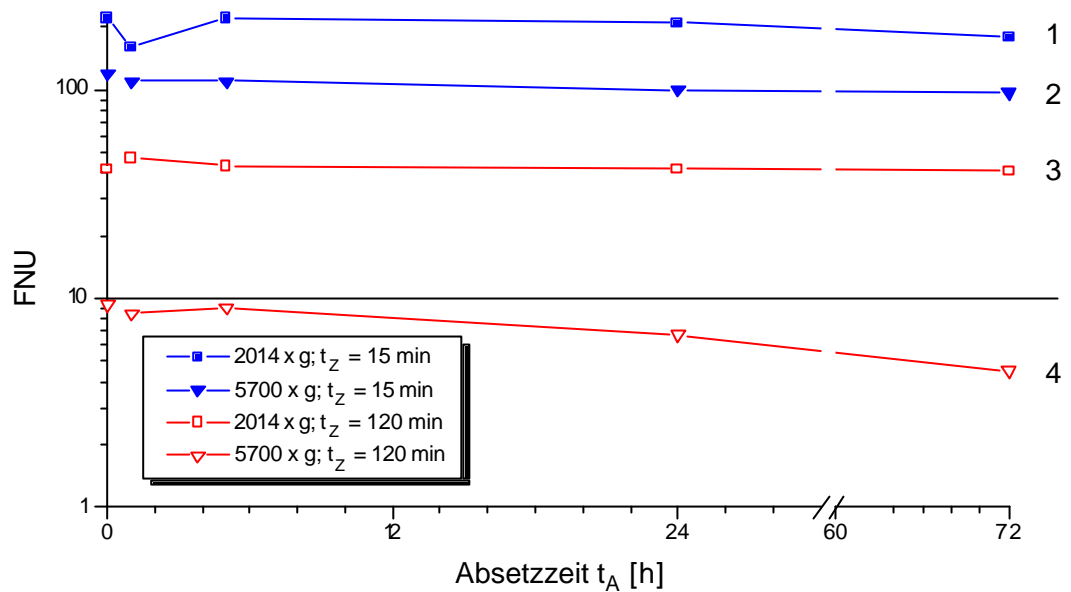


Abbildung 4: Boden 2; Trübung in Abhängigkeit der Absetzzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

Anhand der Kurven 2 und 3 in Abbildung 4 wird deutlich, daß auch bei Boden 2 eine Verlängerung der Zentrifugierzeit eine geringere g-Zahl zum Teil kompensieren konnte. Wenn jedoch Trübungswerte < 10 angestrebt wurden, so war sowohl eine hohe g-Zahl als auch eine lange Zentrifugierzeit erforderlich.

Im Vergleich zu Boden 1 und 2 ließ sich die Trübung aus den Eluaten des Bodens 3 vergleichsweise leicht entfernen.

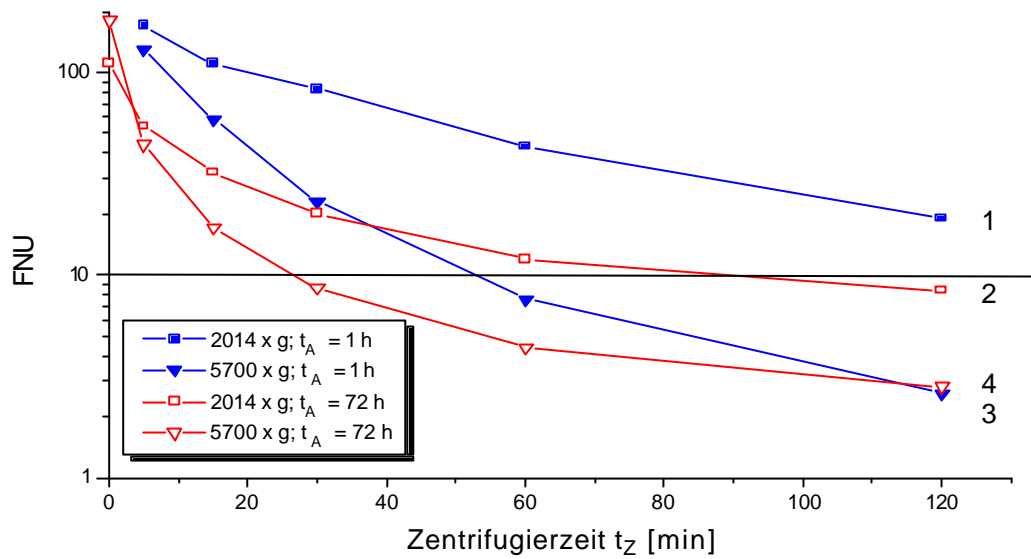


Abbildung 5: Boden 3; Trübung in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

Abbildung 5 zeigt einen zu Abb. 1 nahezu identischen Kurvenverlauf mit einer geringen Verschiebung zu kleineren Trübungswerten. Dies ist bemerkenswert, da sich Boden 1 und 3 bei optischer Betrachtung hinsichtlich des Schluffanteils deutlich unterscheiden. Hervorzuheben ist, daß hier bereits nach 30-minütiger Zentrifugation ($t_A = 72$ h) FNU-Werte < 10 erzielt wurden. Im Gegensatz zu Boden 1 gelang dies auch bei einer Zentrifugierzeit von 60 min und einer Absetzzeit von einer Stunde.

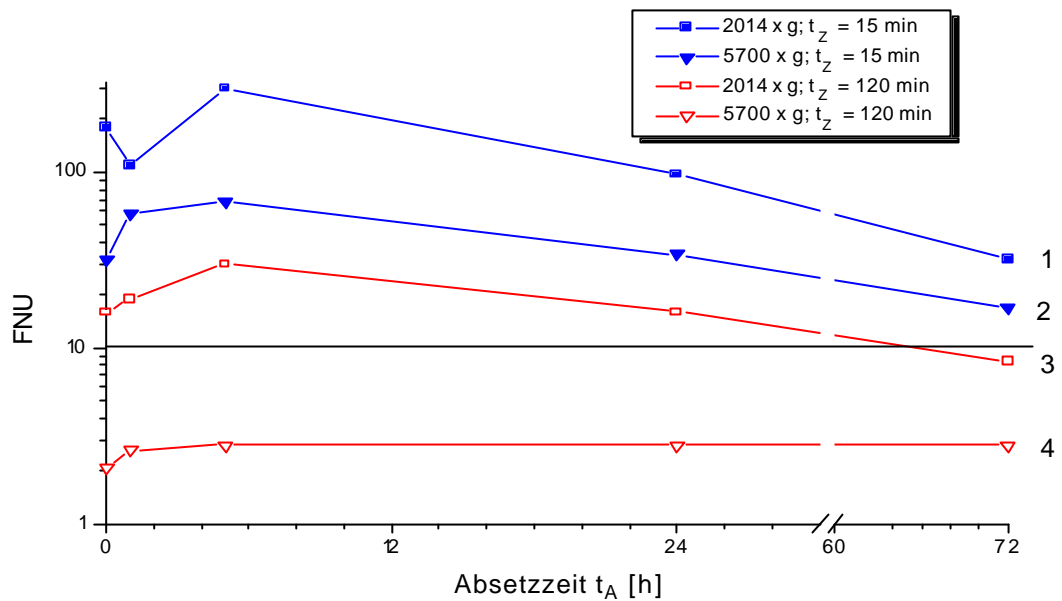


Abbildung 6: Boden 3; Trübung in Abhängigkeit der Absetzzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

Abbildung 6 zeigt im Gegensatz zu den Abbildungen 2 und 4, daß ein Absetzen der Feststoffe nach der Elution zunächst eine Erhöhung der FNU-Werte nach der Zentrifugation bewirkte. Eine Erklärung für dieses Phänomen war im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen nicht zu finden. Erst bei $t_A > 5$ h zeigt sich das gewohnte und erwartete Bild. Wie schon bei Boden 1 nahm der Einfluß der Absetzzeit bei zunehmender g-Zahl und zunehmender Zentrifugierzeit ab.

Anschließend wird anhand Abb. 7 auf Trübungswerte eingegangen, wie sie nach Zentrifugation im Ausschwingrotor mit der Zentrifuge 8 K 10 von Sigma erzielt worden sind.

Versuche mit Boden 2 zeigten, daß durch eine Erhöhung der g-Zahl von 5700 auf 7400 sowohl bei 30- als auch bei 60-minütiger Zentrifugation eine Verringerung der Trübungswerte erreicht wurde. Allein bei $t_z = 120$ min war hinsichtlich der FNU-Werte kein Unterschied feststellbar. Um FNU-Werte < 10 zu erhalten, war bei diesem Boden, bei dem die Trübstoffe im Eluat vergleichsweise schwer zu entfernen waren, eine t_z von 120 min notwendig.

Bei der Verwendung von Boden 3 war es bei einer g-Zahl von 7400 möglich, einen FNU-Wert von 6 bereits nach 15-minütiger Zentrifugation zu erreichen. Durch Erhöhung der g-Zahl wurden hier bei langen Zentrifugierzeiten keine weiteren Verringerungen der FNU-Werte erzielt.

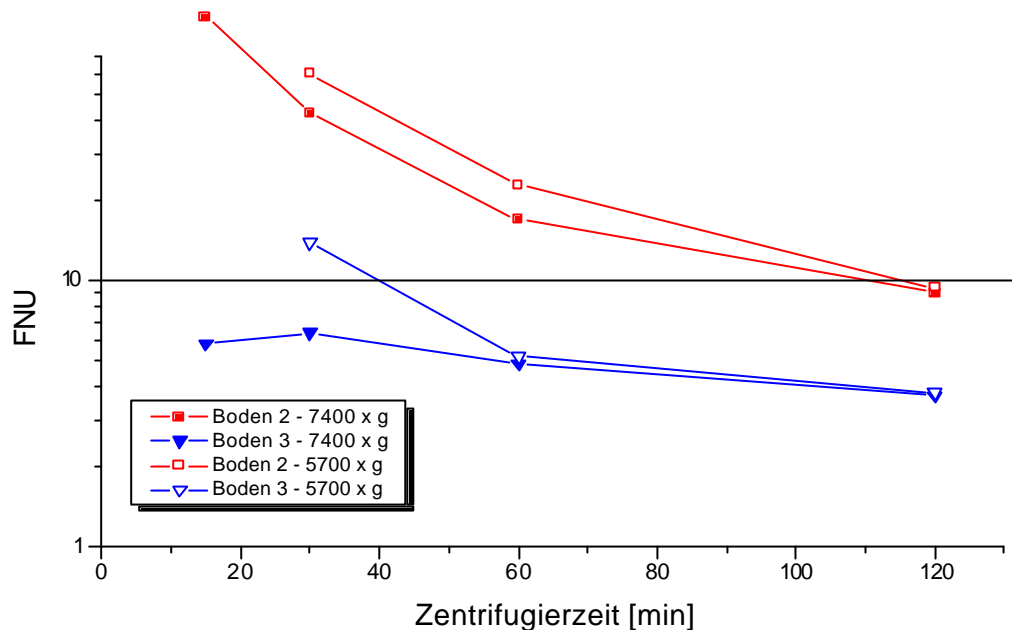


Abbildung 7: Trübung in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit und g-Zahl; Zentrifuge Sigma 8 K 10, Ausschwingrotor, keine Absetzzeit

3.1.2 Einfluß der Behältergeometrie bzw. der Füllhöhe auf die Trübung

Die Kraft, die bei der Zentrifugation auf einzelne Partikel wirkt, setzt sich zusammen aus dem Produkt der Partikelmasse und ihrer Beschleunigung. Die Beschleunigung wird bei der Zentrifugation durch eine Rotation des Rotors, in dem die entsprechenden Behälter eingesetzt werden, erzeugt. Diese Beschleunigung läßt sich durch folgende Formel beschreiben:

$$a = \omega^2 \cdot r$$

mit a [ms^{-2}]: Beschleunigung

ω [s^{-1}]: Kreisfrequenz

r [m]: Radius, d.h. Entfernung des Partikels von der Rotationsachse

Bei definierten Zentrifugationsbedingungen ist die Kreisfrequenz, die sich bei Kenntnis der Umdrehungszahl pro Zeiteinheit bestimmen läßt, für alle Partikel konstant.

$$w = 2\pi \cdot f$$

mit f [Ups] : Umdrehungszahl des Rotors pro Sekunde

Die Entfernung der einzelnen Partikel von der Rotationsachse ist hingegen nicht konstant. Daraus folgt, daß auf Partikel gleicher Größe und Dichte aber unterschiedlicher Position im Behälter nicht die gleiche Kraft wirkt. Auf Partikel, die sich näher am Behälterboden befinden, wirken größere Kräfte als auf solche, die sich nahe der Wasseroberfläche befinden. Die in diesem Bericht angegebenen g-Zahlen beziehen sich ausschließlich auf r_{\max} , d.h. auf den Behälterboden. Aus diesen Überlegungen läßt sich ableiten, daß der ideale Zentrifugationsbehälter einen möglichst großen Durchmesser neben einer geringen Höhe aufweisen sollte. Bei vorgegebener Behältergeometrie besteht die Möglichkeit die Abtrennung von Feststoffen zu verbessern bzw. zu beschleunigen, indem die Behälter nur teilweise befüllt werden. Daraus folgt, daß die Partikel an der Wasseroberfläche zum einen einen kürzeren Weg zum Behälterboden haben, zum anderen wirken auf diese Partikel von Anfang an höhere Kräfte.

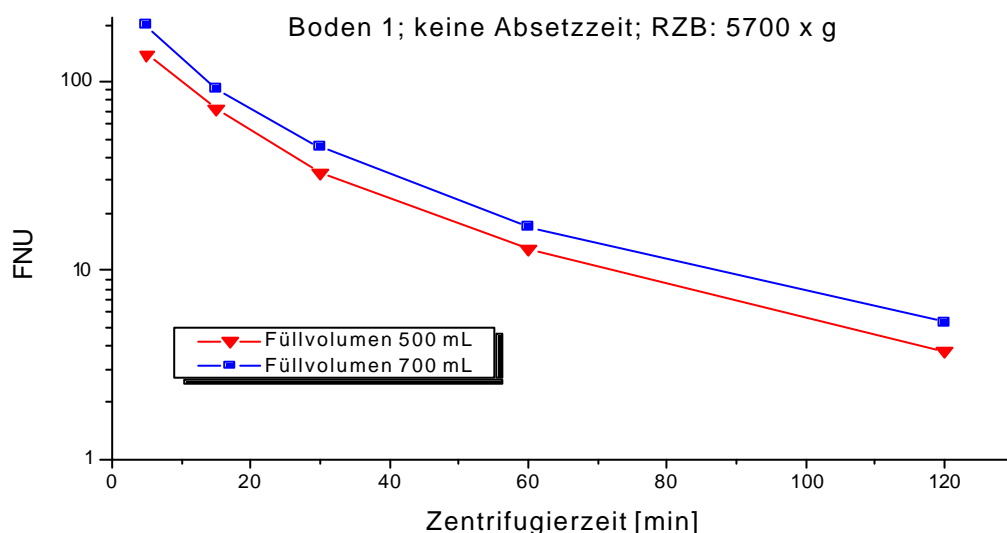


Abbildung 8: Boden 1; Trübung in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit und des Füllvolumens der Zentrifugenbecher, Zentrifuge Heraeus 3.2 RS

In Abbildung 8 ist zu erkennen, daß sich die oben genannte Aussagen experimentell belegen lassen. Beachtet man die halblogarithmische Darstellung, so wird deutlich, daß der Einfluß der Füllhöhe auf die FNU Werte mit zunehmender Zentrifugationszeit abnimmt. Bei der Verwendung der Böden 2 und 3 sind entsprechende Ergebnisse erhalten worden, die Zahlenwerte finden sich im Anhang.

Aus diesen Überlegungen und experimentellen Ergebnissen läßt sich bei Vernachlässigung eventueller Adsorptionsverluste ableiten, daß es bei schwierig abzutrennenden Trübstoffen aus Bodeneluat sinnvoll sein kann, statt einen Behälter vollständig

zwei Behälter zur Hälfte zu füllen, die Volumina anschließend zu vereinigen und zur Analyse bereitzustellen.

3.1.3 Experimentelle Reproduzierbarkeit der Trübungswerte

3.1.3.1 Trübungsmessung 4 cm unterhalb der Wasseroberfläche

Um die Reproduzierbarkeit der Trübungswerte zu überprüfen, wurden für jeden Boden drei Versuche unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 6 aufgeführt.

Tabelle 6: Reproduzierbarkeit der FNU-Werte

t_z [min]	Boden 1			Boden 2			Boden 3		
5	150	170	170	190	200	200	130	160	100
15	74	80	87	110	110	110	56	52	33
30	32	46	43	65	73	72	23	20	15
60	13	18	17	28	32	32	7,6	6,9	5,4
120	3	5,5	5,3	8,5	12	12	2,6	2,1	2,1

Anhand der Ergebnisse aus Tabelle 7 kann von einer guten bis sehr guten Reproduzierbarkeit der FNU-Werte gesprochen werden. In diesem Zusammenhang ist zu beachten, daß die Bodenproben nicht fraktioniert vorlagen, wodurch sich die geringen Differenzen durchaus durch Probeninhomogenitäten erklären lassen.

3.1.3.2 Manuelles Dekantieren des Überstandes

Hier werden Trübungswerte vorgestellt, die nach Zentrifugation und manuellem Dekantieren des Überstandes erhalten worden sind. Einzelheiten zur experimentellen Vorgehensweise wurden unter Punkt 2.2.3 aufgeführt.

*Tabelle 7: Einfluß des Dekantierens bzw. die Reproduzierbarkeit der FNU-Werte;
Zentrifuge Sigma 8 K 10 Ausschwingrotor, 5700 x g*

	$t_z = 30 \text{ min}$ halb / vollständig dekantiert [FNU]	$t_z = 60 \text{ min}$ halb / vollständig dekantiert [FNU]	$t_z = 120 \text{ min}$ halb / vollständig dekantiert [FNU]
Boden 2 a)	57 / 60	22 / 23	8,8 / 9,4
Boden 2 b)	62	29	-
Boden 3 a)	13 / 14	5,1 / 5,2	3,1 / 3,8
Boden 3 b)	30	5,7	-

Aus Tabelle 7 sind zwei wichtige Aspekte zu entnehmen. Einerseits konnte mit einer Ausnahme gezeigt werden, daß die FNU-Werte auch dann reproduzierbar waren, wenn sie nach manuellem Dekantieren des Überstandes gemessen wurden. Andererseits wird deutlich, daß es durch das Dekantieren nur in sehr geringem Maße zu Wiederaufwirbelungen der abgetrennten Feststoffe kam. Die Differenzen der beiden Trübungswerte, nach halben bzw. nach vollständigem Dekantieren, waren sehr klein. Eine weitere Tabelle mit entsprechenden FNU-Werten, wie sie bei einer RZB von 7400 x g erhalten wurden, befindet sich im Anhang. Die Anzahl der eingesetzten Böden ist allerdings zu klein, um von diesen Ergebnissen eine allgemeine Gültigkeit ableiten zu können.

3.1.3.3 Vergleich der Resttrübung in Abhängigkeit der Zentrifugentnahme

Sofern die Fest-Flüssig-Trennung nach der Elution mittels Zentrifugation realisiert wird, muß der Überstand aus dem Zentrifugenbecher entnommen werden, bevor die wäßrige Lösung analysiert werden kann. Üblicherweise wird derzeit dieser wäßrige Überstand manuell dekantiert. Bei diesem Vorgehen ist es denkbar, daß durch nicht rechtzeitiges Beenden des Dekantierens bereits abgetrennte Trübstoffe wieder in die zu analysierende Lösung gelangen. Um diesen Fehler bzw. die Subjektivität im allgemeinen auszuschließen, wurde eine Glasapparatur angefertigt, mit der der wäßrige Überstand abgesaugt werden konnte. In Tabelle 8 werden Ergebnisse gezeigt, anhand derer die beiden genannten Techniken verglichen werden. Als Feststoff wurden der unkontaminierte Quarzsand und Boden 1 verwendet. Nach Elution und Absetzzeit dieser Böden wurde eine Zentrifugierzeit von 60 min bei 8500 x g eingestellt. Dem zur Elution

verwendeten Wasservolumen von 1000 mL wurden in beiden Fällen 700 mL zur Zentrifugation entnommen. Die Versuche wurden jeweils im dreifachen Ansatz durchgeführt.

Tabelle 8: Vergleich der Resttrübung in Abhängigkeit der Zentrifugatabtrennung

Boden	Absaugen mit einem Glasrohr [FNU]	Manuelles Dekantieren [FNU]
Boden 1	3,3	4,0
	3,0	3,3
	3,2	3,5
Quarzsand	10,2	12,3
	12,0	11,7
	10,4	12,1

Tabelle 8 ist zu entnehmen, daß die ermittelten Resttrübungen sowohl innerhalb einer Serie als auch im Vergleich der beiden Entnahmetechniken gut übereinstimmten.

3.1.4 Einfluß der Rotorart

Für die leihweise zu Verfügung stehende Zentrifuge 8 K 10 konnten zwei Rotorarten eingesetzt werden, ein Ausschwingrotor und ein Festwinkelrotor. Aufgrund der unterschiedlichen Konstruktion können in der Regel Proben im Festwinkelrotor mit höheren g-Zahlen beschleunigt werden als im Ausschwingrotor.

Im Ausschwingrotor verändern die Zentrifugenbecher während der Zentrifugation ihre räumliche Ausrichtung. Die zu Beginn stehenden Behälter verlagern sich während der Zentrifugation in die Horizontalebene, wodurch die abzutrennenden Feststoffe ausschließlich in Richtung des Behälterbodens gezwungen werden.

In den Festwinkelrotor werden die Behälter unverrückbar eingebracht. Dadurch stehen diese auch während der Zentrifugation in einem konstanten Winkel zur Rotationsachse. Durch diese Positionierung wandern die Partikel nicht nur zum Behälterboden sondern auch an dessen Wand. Das hat zur Folge, daß die Feststoffe auf eine größere Fläche verteilt werden und gleichzeitig die sich ausbildende Schichtdicke im Vergleich zum Ausschwingrotor abnimmt. Diese beiden Aspekte bewirkten, daß die Trübungswerte derart zentrifugierter Proben nur sehr bedingt reproduzierbar waren. Dadurch wurde der Vorteil der größeren einsetzbaren g-Zahlen hinfällig.

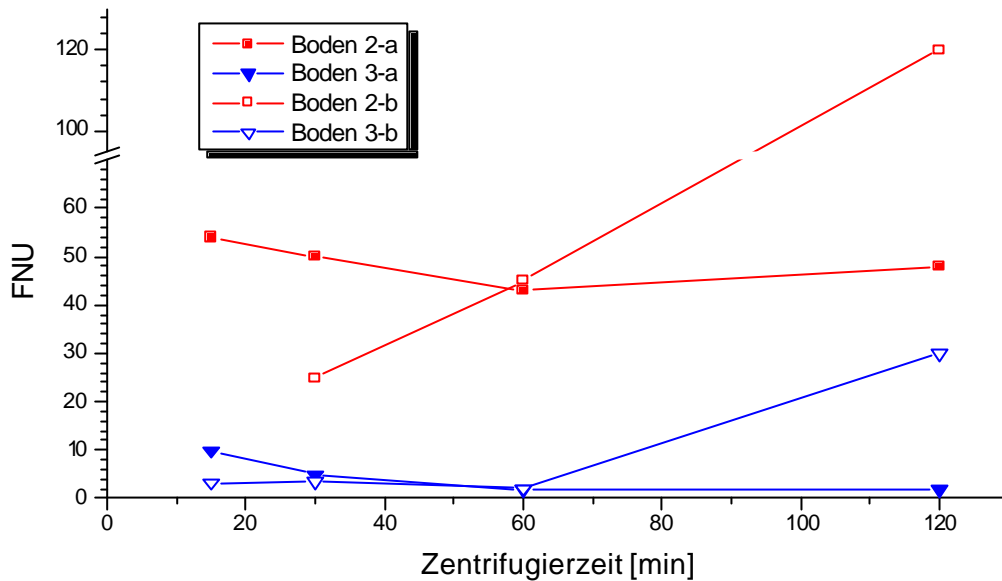


Abbildung 9: Zentrifuge Sigma 8 K 10; Festwinkelrotor, Reproduzierbarkeit der FNU-Werte; 10400 x g; keine Absetzzeit

Abbildung 9 verdeutlicht die Probleme, die beim Dekantieren des wäßrigen Überstandes unter Verwendung des Festwinkelrotors entstehen können. Ein Vergleich mit den in Tabelle 8 aufgeführten Werten zeigt, daß diese Schwankungen nicht akzeptabel waren. Aufgrund dieser Ergebnisse kann daher der Einsatz eines Festwinkelrotors zur Trübstoffentfernung aus Bodeneluaten nicht empfohlen werden.

3.2 Filtration

3.2.1 Trübungsentfernung durch unterschiedliche Filter

Grundsätzlich stellt die Filtration zur Entfernung von Trübstoffen eine Alternative zur Zentrifugation dar.

Wie in Abschnitt 2.3.1 bereits angedeutet, wurde zur Filtration des wäßrigen Überstandes nach durchgeführter Bodenelution ohne vorausgehende Zentrifugation ausschließlich die größere Druckfiltrationsapparatur ($\varnothing = 142$ mm, $V = 1500$ mL) eingesetzt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 9 dargestellt.

Durch die gewählte Bodenmenge von 100 g Trockensubstanz bei der Elution ist eine alleinige Filtration anhand einer Apparatur mit einer Filterfläche von 17 cm² nicht praktikabel. Erfahrungen bei der Eluatherstellungen zeigten, daß unter diesen

Umständen aufgrund von Verstopfungen ein häufiges Auswechseln der eingesetzten Membranfilter notwendig war. Durch diese Filterwechsel und die damit verbundenen Probleme wurde eine Reproduzierung der Ergebnisse deutlich eingeschränkt.

Tabelle 9: Resttrübung nach Filtration in einer Druckfiltrationsapparatur mit Durchmesser von 142 mm; $D_p = 3$ bar, Filtrationsdauer: 15 bis 40 min.

Filtrationsbedingungen	Boden 1 [FNU]	Boden 3 [FNU]
Glasfaserfilter	36	-
Glasfaser- + Membranfilter aus regenerierter Cellulose (Sandwich)	1,0	0,6
Quarzfaser- + Membranfilter aus regenerierter Cellulose (Sandwich)	0,8	0,4
Quarzfaser- + Glasfaserfilter (Sandwich)	9,0	11,1

Die Auswahl der hier verwendeten Filter erfolgte anhand von Ergebnissen aus PAK-Adsorptionsversuchen, die später dargestellt und erläutert werden.

Bei Betrachtung der Filtrationsergebnisse zeigt sich, daß eine alleinige Filtration mit einem normalerweise als Vorfilter eingesetzten Glasfaserfilter keine befriedigende Trübstoffentfernung bewirkte. Durch Kombination dieses Vorfilters mit einem Membranfilter (Sandwichfiltration), konnten mit den verwendeten Böden FNU-Werte < 2 erreicht werden. Im Vergleich wurde bei der Zentrifugation der Eluate aus Boden 3 auch bei einer g-Zahl von 7400 und einer Zentrifugierzeit von 120 min. lediglich eine Resttrübung von etwa 4 FNU erhalten. Daraus folgt, daß zur Gewährleistung einer Resttrübung < 2 FNU eine Membranfiltration (Porendurchmesser = $0,45 \mu\text{m}$) durchgeführt werden sollte.

Der Einsatz von zwei Vorfiltern als Sandwich zeigt auf den ersten Blick überraschende Ergebnisse. Hier stellte sich die Frage, warum Partikel, die ein Filter passieren von einem zweiten Filter gleicher Art zurückgehalten werden. Offenbar greift hier neben der Oberflächenfiltration auch die Tiefenfiltration als weiterer Abscheidungsmechanismus. Vorfilter sind im Gegensatz zu Membranfilter relativ dick und bestehen aus Fasergeflechten. Partikel, die aufgrund ihrer geringer Größe die "Maschen" von

Vorfiltern passieren könnten, bleiben bei Berührung dieser Fasern zum Teil an diesen hängen und werden somit abgeschieden. Diesen Mechanismus macht man sich u.a. in der Luftreinigung zunutze. Dort finden Tiefenfilter umfangreiche Anwendung.

Ein Vergleich der Resttrübungen nach Zentrifugation bzw. Filtration zeigt, daß durch eine Filtration mit einer Kombination aus Vor- und Membranfilter die niedrigere FNU-Werte, mit einer Kombination aus zwei Vorfiltern hingegen höhere Werte als nach Zentrifugation erzielt wurden

3.3 PAK-Minderbefunde durch Adsorption der Zielsubstanzen an Filter- bzw. Gefäßmaterialien

3.3.1 PAK-Verluste im Standversuch bei Verwendung verschiedener Gefäßwerkstoffe

Im Rahmen der nachfolgend dargestellten Versuchsreihen sollten zum einen die Zeitabhängigkeit der PAK-Adsorption und zum anderen der Einfluß verschiedener Gefäßmaterialien bestimmt werden. Vorversuche hatten gezeigt, daß ein Umfüllen PAK-haltiger Modellwasser von Glas- zu Glasflasche lediglich Verluste im Bereich von 5 bis 10 % verursachte. Daraus läßt sich ableiten, daß ein Umfüllen PAK-haltiger Lösungen während des Analyseverfahrens zwar zu keinen gravierenden Substanzverlusten führt, jedoch möglichst vermieden werden sollte.

Im Hinblick auf Adsorptionseffekte an Glasoberflächen war aus der Phthalat-Analytik /2/ bekannt, daß ein Benetzen von Glasflaschen mit iso-Octan Phthalatadsorptionen an Glaswänden vermeiden bzw. verringern kann. Versuche, bei denen Glasflaschen vor Befüllung mit PAK-haltigen Lösungen mit iso-Octan ausgeschwenkt wurden, zeigten jedoch, daß ein Benetzen der Glasoberfläche mit iso-Octan PAK-Adsorptionen an Glaswänden nicht entgegenwirken konnte.

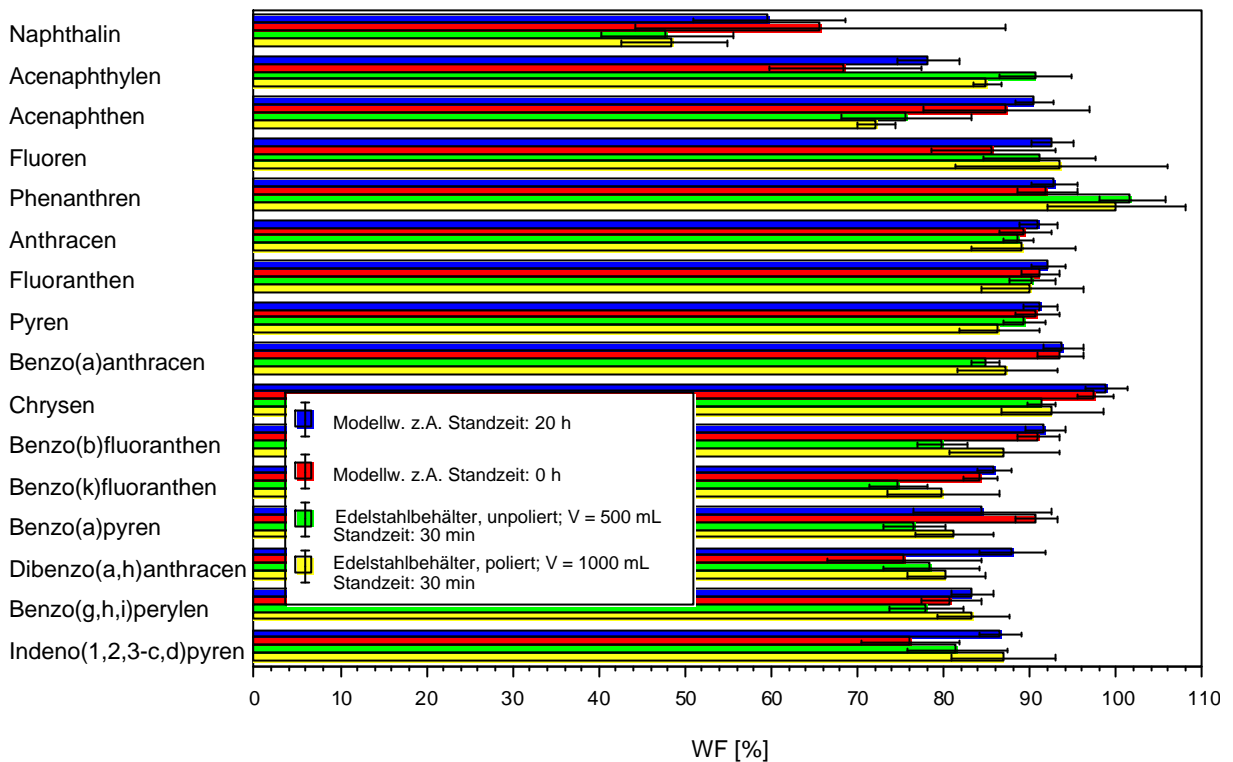


Abbildung 10: PAK-Adsorption an verschiedenen Gefäßmaterialien im Standversuch; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L}$ PAK; $V_{0,S} = 1000 \text{ mL}$

Abbildung 10 zeigt den Einfluß verschiedener Gefäßmaterialien auf die PAK-Adsorption. Hierzu wurden die mittels des eingesetzten Analyseverfahrens (vgl. 2.7) erzielten Wiederfindungen der einzelnen PAK bezogen auf die Direkteinspritzung prozentual aufgetragen. Die dargestellten Balken geben die Mittelwerte aus jeweils drei identischen Ansätzen an, zusätzlich sind die berechneten Standardabweichungen in Form von dünnen Balken eingetragen. Die Bezeichnung "Modellwasser zur Analyse" (Modellw. z.A.) bedeutet, daß die wäßrigen PAK-Lösungen direkt bzw. nach einer Standzeit von 20 h nach der PAK-Dotierung zur Analyse bereit gestellt wurden. Die bei diesen Ansätzen auftretenden Differenzen der Wiederfindungen im Vergleich zu der Direkteinspritzung werden durch das angewandte Anreicherungsverfahren hervorgerufen.

Sowohl in Abbildung 10 als auch in den nachfolgenden Abbildungen fällt zunächst auf, daß bereits bei den Modellwässern zur Analyse die Wiederfindungen von Naphthalin relativ niedrig lagen. Diese Minderbefunde sind darauf zurückzuführen, daß bei der PAK-Anreicherung das Cyclohexan nach beendeter Extraktion der Wasserprobe bis zur Trockene eingedampft wird, bevor die Aufnahme des Rückstandes in Methanol erfolgt. Da Naphthalin, aber auch Acenaphthylen und Acenaphthen deutlich flüchtiger sind als die höher kondensierten PAK, erklären sich die Verluste dieser Verbindungen durch

den Verfahrensschritt des Einengens. (vgl. Abschnitt 2.7). Aus diesem Grund unterliegen die Wiederfindungen der genannten drei Verbindungen auch höheren Schwankungen.

Die in Abb. 10 dargestellten Ergebnisse zeigen, daß die durch Adsorption an der Glaswand auftretenden PAK-Verluste durch unterschiedlich lange Standzeiten im Bereich von 20 h nicht beeinflußt wurden. Dieses Ergebnis war für die experimentelle Durchführung der Versuche von Bedeutung, da identische Standzeiten der Modellwässer im Labor nur unter großem Aufwand zu gewährleisten sind.

Da bei der Zentrifugation Glasgefäße nur sehr begrenzt verwendet werden können, bestehen Zentrifugenbecher der Wahl aus Edelstahl.

Zur Klärung der Adsorptionsfrage an Edelstahloberflächen standen zwei verschiedene Edelstahlbehältertypen zur Verfügung. Die einen Behälter waren innen unpoliert und hatten ein Füllvolumen von 500 mL, die anderen waren innen mechanisch poliert und wiesen ein Volumen von 1000 mL auf. Beide Behältertypen waren verschließbar, die kleinen mit einem Kunststoffdeckel die großen mit einem Deckel aus Edelstahl. Aus den ebenfalls in Abb. 10 dargestellten Ergebnissen wird deutlich, daß in Standversuchen kein entscheidender Unterschied zwischen polierten und unpolierten Behältern hinsichtlich der PAK-Adsorption festzustellen war. Aus den Ergebnissen geht weiter hervor, daß bezüglich der adsorptionsbedingten PAK-Verluste auch zwischen Glas- und Edelstahlbehältern kein signifikanter Unterschied auftrat.

3.3.2 PAK-Verluste bei der Zentrifugation

Zur Bestimmung von PAK-Verlusten bei der Zentrifugation der Modellwässer wurden die beiden unter 3.3.1 beschriebenen Edelstahlbehälter eingesetzt.

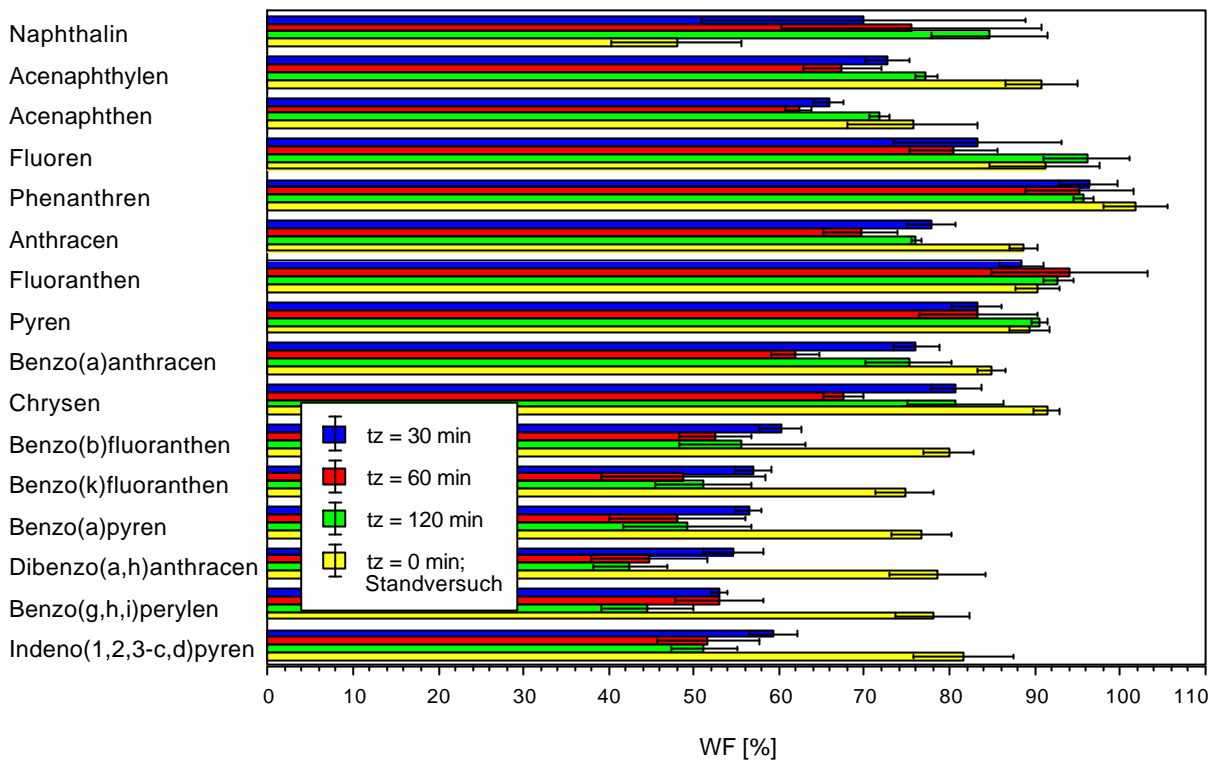


Abbildung 11: Zentrifugation feststofffreier Modellwässer; $RZB = 8500 \times g$,
 $T_Z = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; Edelstahlbehälter, $V_B = 500 \text{ mL}$, unpoliert; $c_{0,ges} = 3 \text{ } \mu\text{g/L}$
 PAK ; $V_{0,Z} = 1000 \text{ mL}$

In Abb. 11 sind die mit den unpolierten Behältern erhaltenen Ergebnisse dargestellt. Vergleichend zu den Werten der drei Zentrifugationszeiten von 30 / 60 und 120 min sind erneut die Ergebnisse des Standversuches (vgl. Abb.10) aufgetragen. Aus diesen Werten geht deutlich hervor, daß nach einer Zentrifugation der Modellwässer hohe Adsorptionsverluste bei den höher kondensierten PAK auftraten. Im Vergleich zu den Ergebnissen des Standversuchs waren Minderbefunde bis zu 40 % zu verzeichnen. Auffällig ist dabei, daß keine klare Abhängigkeit der Verluste von der Zentrifugationszeit zu erkennen ist.

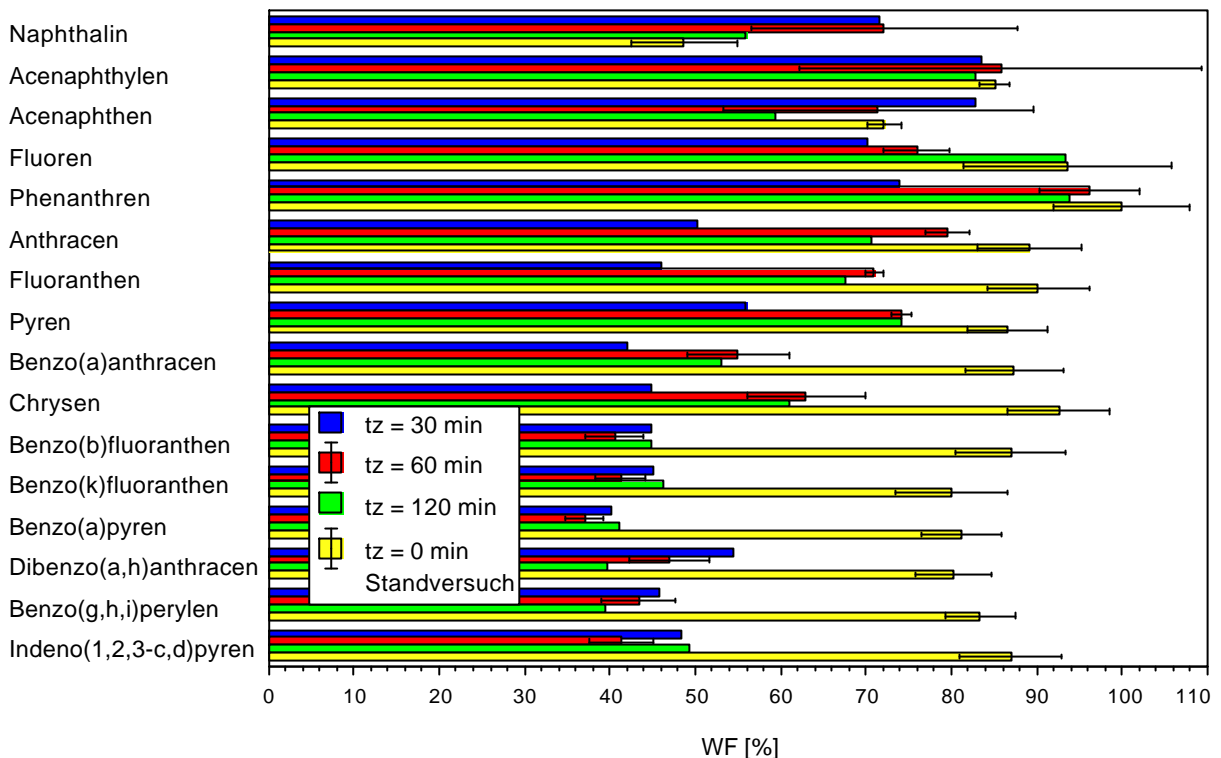


Abbildung 12 : Zentrifugation feststofffreier Modellwässer; $RZB = 8500 \times g$,
 $T_Z = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; Edelstahlbehälter, $V_B = 1000 \text{ mL}$, poliert;
 $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_{0,Z} = 1000 \text{ mL}$

Abb.12 zeigt die Ergebnisse, die mit den polierten 1000 mL Edelstahlbehälter erzielt wurden. Daraus geht hervor, daß auch die polierten Behälter während der Zentrifugation in erheblichem Umfang PAK adsorbierten. Das Ausmaß und die Verteilung der PAK-Verluste ist in etwa vergleichbar mit denen der unpolierten Behälter.

3.3.3 PAK-Verluste bei der Filtration

In diesem Abschnitt werden vorwiegend Ergebnisse zu PAK-Adsorptionsverlusten dargestellt, wie sie bei Verwendung von Druckfiltrationsapparaturen mit einem Innendurchmesser von 47 mm und einem Füllvolumen von etwa 200 mL erhalten wurden. Anschließend werden entsprechende Ergebnisse aufgeführt wie sie bei Verwendung der deutlich größeren Druckfiltrationsapparatur (\varnothing : 142 mm, $V = 1500 \text{ mL}$) erzielt wurden. Die experimentelle Vorgehensweise ist unter 2.3.2 erläutert. An dieser Stelle wird nochmals darauf hingewiesen, daß bei dem Untersuchen der Adsorptionseffekte an Filtrationsapparaturen und Filtermaterialien feststofffreie PAK-haltige Modellwässer verwendet wurden. Durch diese Vorgehensweise wurden systematische Untersuchungen möglich, die Adsorptionsverluste bei realen Filtrationen werden jedoch aufgrund der längeren Kontaktzeit zwischen wäßriger Lösung und Filter bzw. Gefäßwand eher höher sein.

3.3.3.1 Einfluß der Filtrationsapparatur auf die PAK-Adsorption

Zu Beginn der oben genannten Versuchsreihen wurde geklärt, ob es aufgrund geringerer Substanzverluste sinnvoll ist, eine Druckfiltrationsapparatur aus Teflon zu verwenden oder ob die gebräuchlichen Apparaturen aus Edelstahl einsetzbar sind. In Abbildung 13 sind die erhaltenen Ergebnisse graphisch dargestellt. Sämtliche Zahlenwerte finden sich im Anhang.

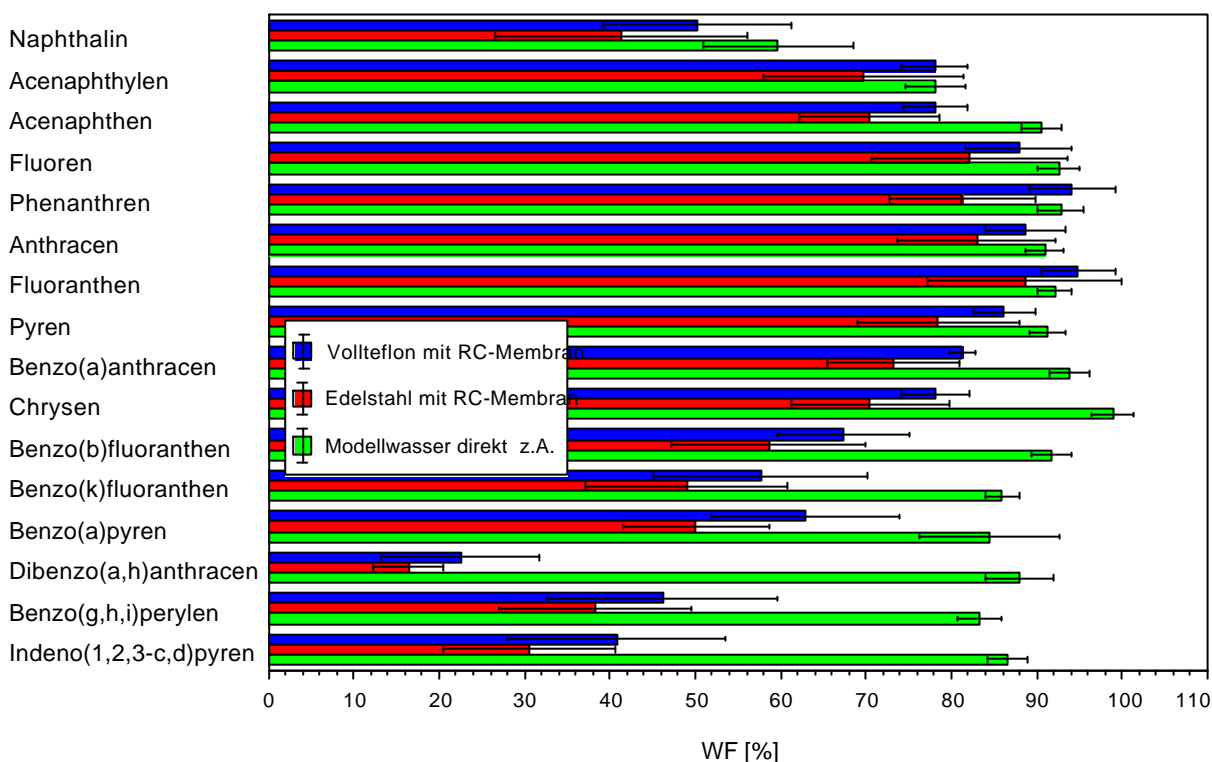


Abbildung 13: Filtrationen feststofffreier Lösungen in Apparaturen unterschiedlichen Werkstoffes; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$; $D_p = 3 \text{ bar}$

Bei einem Vergleich der Filtrationsergebnisse ist zu erkennen, daß aufgrund der relativ hohen Standardabweichungen bei den Filtrationen mit der Edelstahlapparatur nicht von signifikanten Unterschieden bezüglich der Wiederfindung gesprochen werden kann. Bei ausschließlicher Betrachtung der Mittelwerte wird jedoch deutlich, daß die Verluste bei dem Einsatz der Edelstahlapparatur tendentiell höher waren als bei den Versuchen mit der Teflonapparatur. In beiden Filtrationsapparaturen wurden Membranfilter aus regenerierter Cellulose verwendet. Anhand dieser Ergebnisse wurden alle weiteren Filtrationen mit Druckfiltrationsapparaturen aus Teflon durchgeführt.

3.3.3.2 PAK-Adsorption an verschiedenen Filtertypen

Zur Filtration werden eine Vielzahl Membranfilter unterschiedlichen Materials und Porendurchmessers angeboten. Aufgrund früherer Untersuchungen des Auftraggebers und im Zusammenhang mit Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen wurde eine Auswahl an Membranfiltern getroffen, die erneut hinsichtlich ihrer Eigenschaft PAK zu adsorbieren untersucht werden sollten. Zum Teil werden in der Praxis bei Filtrationen sogenannte Vorfilter verwendet, um ein verfrühtes Verstopfen von Membranfiltern zu vermeiden. Die Vorfilter bestehen in der Regel aus Glasfasern. Eine Auflistung aller untersuchten Filter findet sich in Tabelle 3. Ein von Seiten des Auftraggebers empfohlener, mit Aluminiumoxid beschichteter Filter wurde in diesem Rahmen nicht getestet, da derartige Filter nur bis zu einem Durchmesser von 20 mm erhältlich sind. Bei zu filtrierenden Volumina von 500 mL und mehr ist eine Filtration in einer entsprechend kleinen Apparatur nicht praktikabel.

Ein Vergleich der in Abbildung 14 dargestellten Filtrationsergebnisse mit denen des Modellwassers direkt zur Analyse gibt einen ersten Hinweis auf das Ausmaß der Substanzverluste bei der Filtration, worauf später noch ausführlich eingegangen wird.

Abbildung 14 ist zu entnehmen, daß an allen getesteten Membranfiltern erhebliche Anteile der eingesetzten PAK adsorbierten. Die besten Ergebnisse wurden mit dem Membranfilter aus regenerierter Cellulose erzielt. Bei der Verwendung dieser Membran betrugen die Verluste der PAK mit 3 und 4 Ringen bezogen auf die Direkteinspritzung bis zu 25 %. Ab Benzo(b)fluoranthen wuchsen die Verluste auf Werte von 35 % bishin zu 75 % beim Dibenzo(a,h)anthracen stark an.

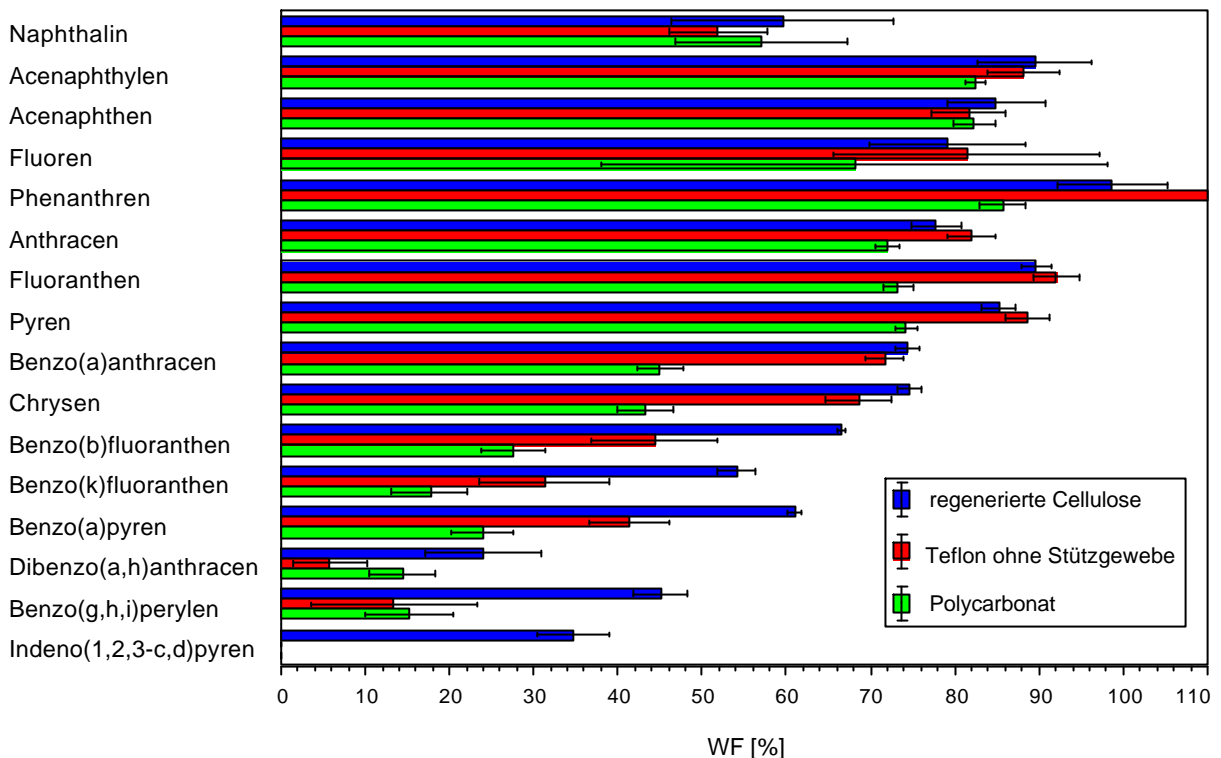


Abbildung 14: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Membranfilter; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L}$ PAK, $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$

Mit dem Membranfilter aus Teflon ohne Stützgewebe wurden im Hinblick auf die 3 und 4 ringigen PAK ähnliche Ergebnisse wie bei dem Filter aus regenerierte Cellulose erhalten. Bei Betrachtung der Wiederfindungen der 5 und 6-ringigen PAK fällt auf, daß hier die Verluste im Vergleich zu der Cellulosemembran deutlich größer waren. Die Substanz Indeno(1,2,3-c,d)pyren wurde vollständig am Membranfilter aus Teflon adsorbiert.

Versuche mit der in der Praxis häufig eingesetzten Membran aus Polycarbonat zeigten die schlechtesten Ergebnisse. Hier wurden bereits die 4-ringigen PAK merklich adsorbiert, sodaß nach der Filtration und Analytik von den Substanzen Benzo(a)anthracen und Chrysen nur noch etwa 45 % der eingesetzten Menge wiedergefunden wurden. Mit zunehmender Molekülgröße der PAK nahmen die Verluste weiter zu. Die Substanz Indeno(1,2,3-c,d)pyren ging auch hier vollständig verloren.

Anhand dieser dargestellten und diskutierten Ergebnisse läßt sich festhalten, daß von den eingesetzten Membranfiltern derjenige aus regenerierter Cellulose der Membranfilter der Wahl ist. Die PAK-Verluste sind bei Molekülen bis zu einer Ringzahl von vier akzeptabel, bei höher kondensierten Molekülen sind sie hingegen auch in diesem Fall relativ hoch.

In Abbildung 15 werden Ergebnisse dargestellt, wie sie bei Verwendung von Vorfiltern aus Glas- bzw. Quarzfasern erzielt wurden.

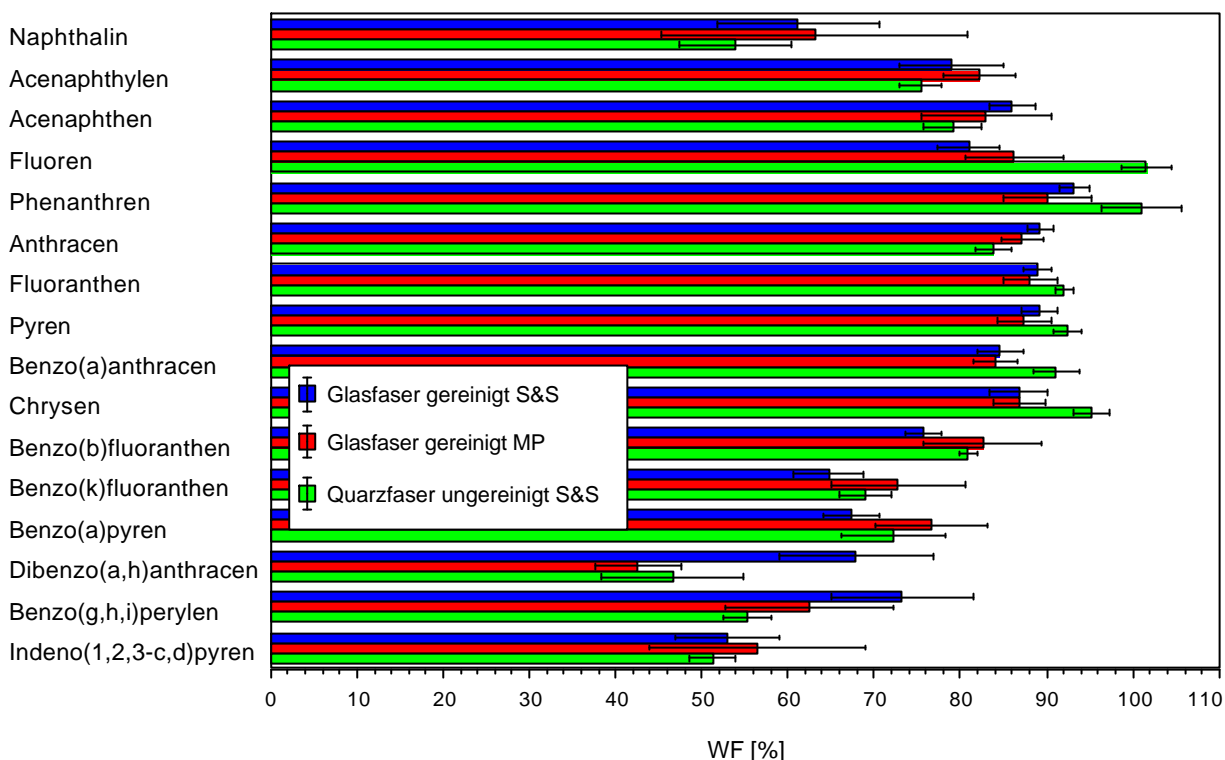


Abbildung 15: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Vorfilter; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L}$ PAK; $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$; $D_p = 3 \text{ bar}$

Die Wiederfindungen zeigen, daß sich die verwendeten Vorfilter hinsichtlich der Adsorption von PAK vergleichsweise wenig unterschieden. Lediglich bei der Substanz Dibenzo(a,h)anthracen traten deutliche Differenzen bei den Wiederfindungen auf. Diese Verbindung adsorbierte am gereinigten Glasfaserfilter von Schleicher & Schüll in geringerem Ausmaß als an dem Quarzfaserfilter des gleichen Herstellers und dem gereinigten Glasfaserfilter von Millipore. Die beiden Vorfilter von Schleicher und Schüll enthielten weder organische noch anorganische Bindemittel. Ergebnisse aus Versuchen mit ungereinigten Glasfaserfiltern von S & S zeigten jedoch ebenfalls einen Einbruch bei der Wiederfindung des Dibenzo(a,h)anthracen. Das legte die Vermutung nahe, daß eine Reinigung des Quarzfaserfilters eine Erhöhung der Wiederfindung der genannten Verbindung bewirken könnte. Bei dem Vorfilter mit organischen Bindemittel war eine Reinigung hingegen unverzichtbar. Hier nicht aufgeführte Ergebnisse mit dem ungereinigten Glasfaserfilter des Herstellers Millipore zeigten, daß in diesem Fall eine

Vielzahl der PAK vollständig verloren gehen. Auf die Vorgehensweise bei die Reinigung der Filter wurde unter 2.6.4 näher eingegangen.

Grundsätzlich läßt sich sagen, daß sich die Verluste unter Verwendung von Vorfiltern bei den 3- und 4-ringigen PAK in Grenzen hielten. Sie betruhen bezogen auf die Direkteinspritzung etwa 10 bis 20 %. Bei den höher molekularen Verbindungen wuchsen die Verluste auf Werte bis zu 50 % an, ohne jedoch das bei den Membranfiltern gezeigte Ausmaß zu erreichen.

Anhand der Abbildung 16 wird noch einmal ausführlich auf die PAK-Verluste bei der Filtration unter Verwendung des besten Membran- und Vorfilters eingegangen.

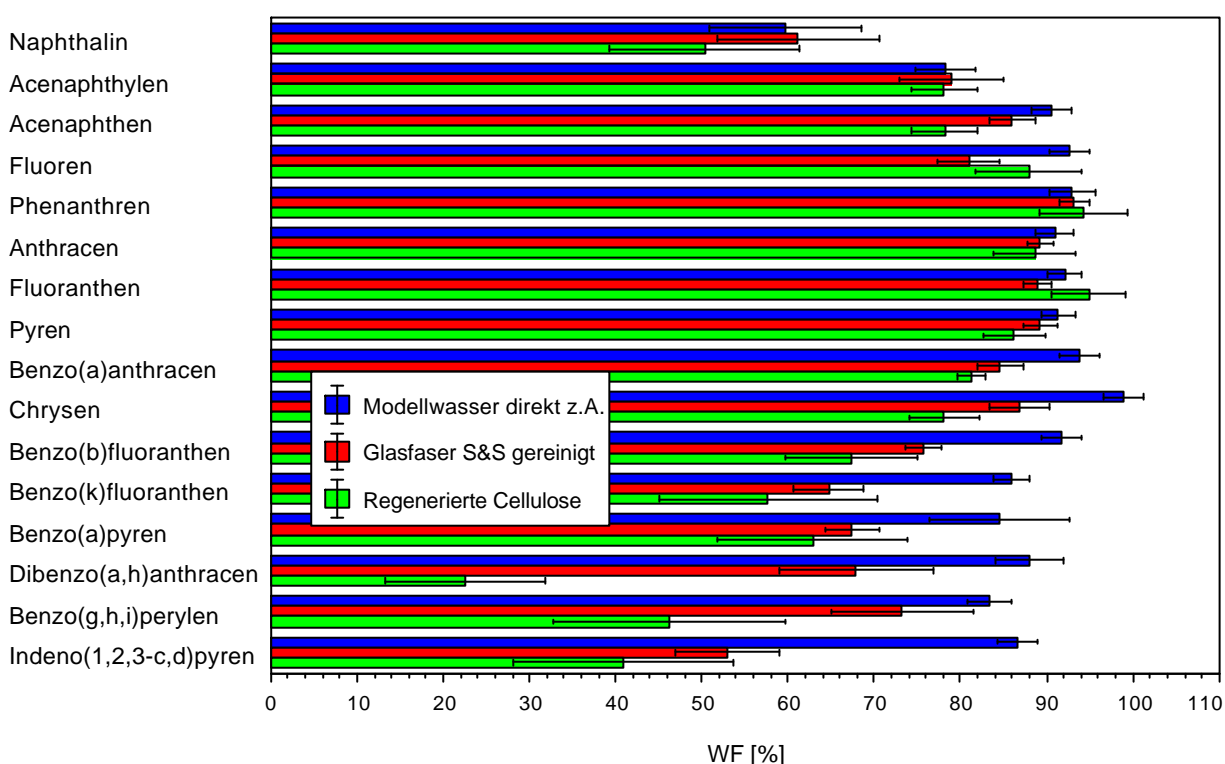


Abbildung 16: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Filter; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$

Ein Vergleich der Filtrationsergebnisse mit den Wiederfindung des Modellwassers direkt zur Analyse zeigt, daß bei beiden Filtern ab der Verbindung Benzo(a)anthracen signifikante Verluste auftreten, aber auch Fluoren adsorbierte in geringem Maße am Glasfaserfilter, jedoch nicht an dem Membranfilter aus regenerierter Cellulose. Mit Ausnahme der Substanzen Dibenzo(a,h)anthracen und Benzo(g,h,i)perylen waren keine

eindeutigen Unterschiede zwischen den Filtern festzustellen. Die mittleren Wiederfindungen lagen allerdings bei der Verwendung des RC-Membranfilters in der Regel niedriger, sodaß davon auszugehen ist, daß polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe an Filtern aus regenerierter Cellulose in höherem Maß adsorbiert wurden als an Glasfasern.

Die größten Verluste bei Verwendung des Glasfaserfilters waren beim Indeno(1,2,3-c,d)pyren zu beobachten, sie betragen hier 35 % im Vergleich zu der Wiederfindung beim Modellwasser direkt zur Analyse. Ansonsten bewegten sich die Verluste mit diesem Filter bei 10 bis 20 %. Bei den Filtrationen mit RC-Membranfiltern hingegen betragen die Verluste in der Regel 20 bis 30 %, der Spitzenwert wurde beim Dibenzo(a,h)anthracen mit etwa 65 % erreicht.

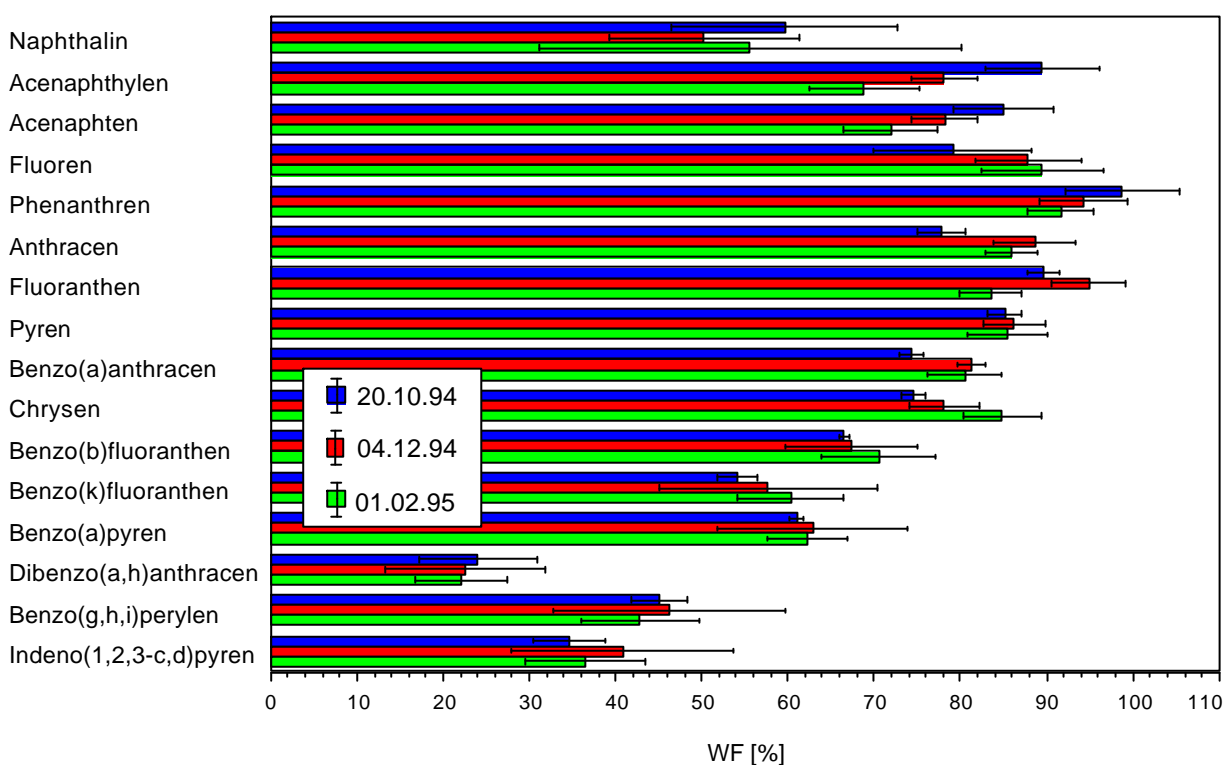


Abbildung 17: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Verwendung von RC-Membranen; Versuche zur Reproduzierbarkeit in größeren Zeitabständen; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$

Analysenergebnisse PAK-haltiger Lösungen lassen sich in der Regel innerhalb eines Tages bzw. innerhalb einer Analysenserie relativ gut reproduzieren. Um sicherzustellen, daß auch eine Ergebnisreproduzierung über längere Zeiträume hinweg gelingt, wurden innerhalb von vier Monaten drei Versuchsreihen durchgeführt. Die in Abbildung 17

dargestellten Ergebnisse zeigen, daß bei den Filtrationen feststofffreier Modellwässer mit dem RC-Membranfilter eine gute Reproduzierbarkeit über längere Zeiträume gelang.

Im folgenden wird auf PAK-Adsorptionsverluste eingegangen, wie sie bei Verwendung einer großen Teflonfiltrationsapparatur ($F_A = 158 \text{ cm}^2$) auftraten. In Kap 3.2.1 wurde gezeigt, daß es möglich ist, die Resttrübung von Eluaten durch eine Filtration ohne vorherige Zentrifugation auf FNU-Werte < 2 zu verringern. Bei den durchgeführten Filtrationen wurden zwei Filter "im Sandwich" kombiniert, zum einen ein Vorfilter und ein Membranfilter zum anderen zwei Vorfilter. Es stellte sich die Frage, ob eine Addition der oben diskutierten Verluste zur Abschätzung der Adsorptionsverluste bei den geänderten Filtrationsbedingungen ausreichend ist. In diesem Fall wäre die Filterfläche, die im Vergleich zu der kleinen bei der großen Apparatur etwa neunmal größer ist ohne Einfluß auf das Ausmaß der Adsorptionsverluste.

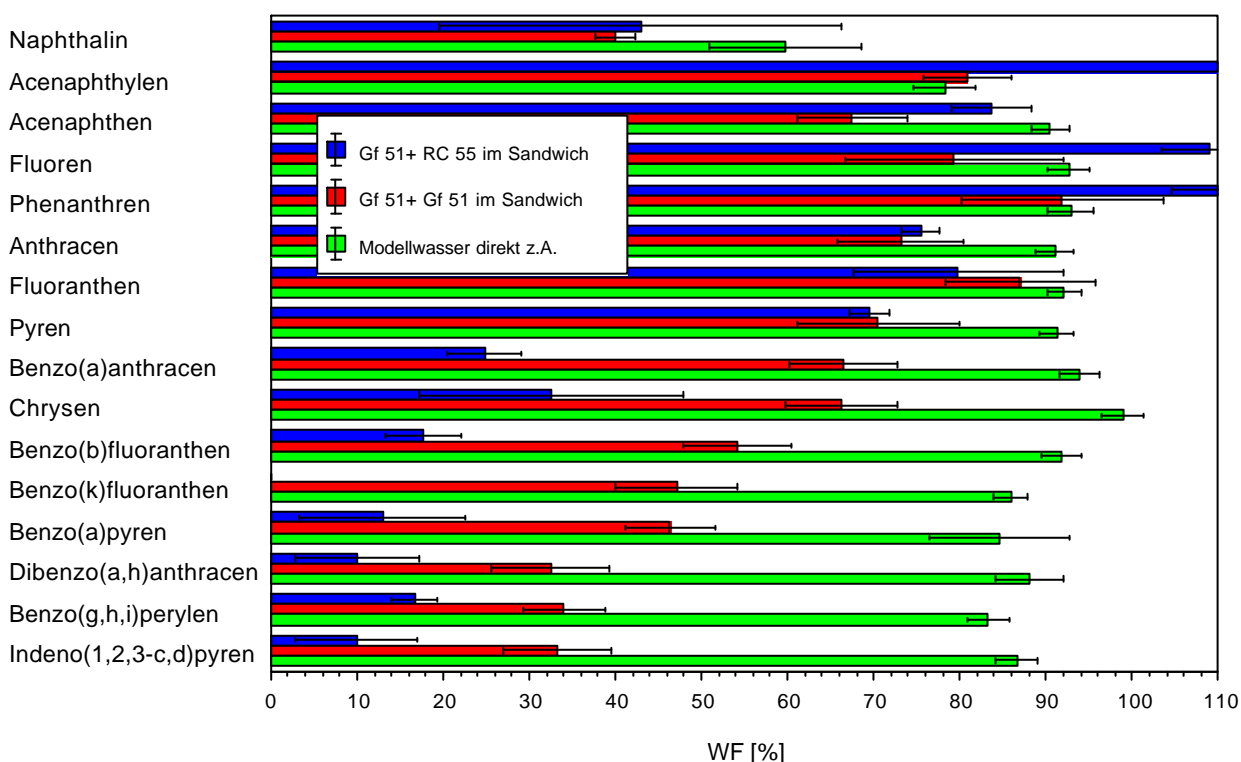


Abbildung 18: Druckfiltrationen feststofffreie Modellwässer in einer Teflonapparatur, $F_A = 158 \text{ cm}^2$; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_{0,F} = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$

Der Abbildung 18 ist zu entnehmen, daß die Verluste deutlich höher waren als eine entsprechende Berechnung ergeben hätte. Bei der Kombination von Vor- und Membranfilter traten bei Benzo(a)anthracen und allen höher molekularen PAK Minderbefunde von 70 bis 100 % auf. Diese Ergebnisse verdeutlichen, daß neben dem verwendeten

Filtermaterial auch die Filterfläche die Adsorption erheblich beeinflußten. Ferner wurde bestätigt, daß die Adsorptionsproblematik in der Substanzgruppe der EPA-PAK bei der Verbindung Benzo(a)anthracen einsetzt und mit zunehmender Molekülgröße an Gewicht gewinnt.

Die WF > 100 % in Abbildung 18 sind nicht durch eventuelle Verschleppungseffekte erklärbar, da die verwendete Apparatur während dieser Versuche zum erstenmal mit PAK in Berührung gekommen sind. Vor und zwischen den Filtrationen ist die Filtrationsapparatur mit Aceton p.a. gereinigt worden.

Abbildung 18 zeigt ferner, daß bei der Kombination zweier Glasfaserfilter geringere Minderbefunde auftraten. Ab Anthracen traten hier signifikante Verluste auf, die schließlich bei Dibenzo(a,h)anthracen und den beiden 6-Ringen Werte bis etwa 55 % im Vergleich zum Modellwasser direkt zur Analyse annahmen.

3.4 Einfluß der Resttrübung im Eluat auf dessen PAK-Gehalt

Zur Herstellung der Eluate, deren analysierte PAK-Konzentrationen nachfolgend diskutiert werden, wurde eine kontaminierte Bodenprobe eines Gaswerkgeländes in Tübingen mit der Bezeichnung III 4,3-4,9 m eingesetzt. Aufgrund der begrenzten zur Verfügung stehenden Menge an Bodenmaterial wurde entgegen der bisherigen Vorgehensweise lediglich ein doppelter Ansatz pro Versuchsbedingung durchgeführt.

Die Ansätze 1 und 2 wurden nach beendeter Elution (siehe 2.1) 30 min bei 8500 x g zentrifugiert, bei den Ansätzen 3 und 4 erfolgte eine 120-minütige Zentrifugation bei 8500 x g. Anschließend wurden 700 mL der Zentrifugate manuell dekantiert, deren Trübung bestimmt und zur Analyse bereitgestellt. Die erhaltenen PAK-Konzentrationen mit den zugehörigen FNU-Werten der Zentrifugate sind in Tabelle 10 dargestellt.

Bei Betrachtung der FNU-Werte der Versuche 1 und 2 ist eine vergleichsweise schlechte Reproduzierung der Resttrübung zu erkennen. Dieses Resultat läßt sich auf Inhomogenitäten der vorliegenden Bodenprobe zurückführen, die bereits bei der Einwaage der Proben beobachtet wurden. Die entsprechenden Werte der Versuche 3 und 4 zeigten, daß der Einfluß der Inhomogenitäten mit zunehmender Zentrifugierzeit abnahmen. Den hohen Trübungswerten der Zentrifugate 1 und 2 ist zu entnehmen, daß es bei diesem Boden mit den angegebenen Zentrifugationsbedingungen nicht gelang, die Trübstoffe des Eluates weitgehend zu entfernen. Erst bei einer Verlängerung der Zentrifugierzeit auf 120 min wurden Resttrübungen < 10 FNU erhalten. Zur Interpretation der gemessenen PAK-Konzentrationen im Zentrifugat wurden die 16 EPA-PAK in zwei Gruppen eingeteilt. Aufgrund der unterschiedlichen Resttrübungen wurden aus den Ergebnissen der doppelten Ansätze nicht die Mittelwerte der PAK-Konzentrationen errechnet, sondern es wurden die Ergebnisse einzeln betrachtet und bewertet.

Tabelle 10: PAK-Konzentrationen in vier Eluaten einer Bodenprobe aus einem kontaminierten Gaswerkgeländes in µg/L.

		RZB = 8500 x g; t _z = 30 min		RZB = 8500 x g; t _z = 120 min	
Versuchsnr.		1	2	3	4
Trübung [FNU]		94	55	5,0	2,8
Gruppe 1	Naphthalin	4290	3432	4034	4147
	Acenaphthylen	309	276	269	352
	Acenaphthen	565	513	513	648
	Fluoren	443	388	337	448
	Phenanthren	272	216	186	253
	Anthracen	43	33	27	37
	Fluoranthren	56	36	24	33
	Pyren	53	34	24	31
Gruppe 2	Benzo(a)anthracen	10	4,3	1,9	1,4
	Chrysen	10	2,9	1,7	1,4
	Benzo(b)fluoranthren	13	5,7	2,6	2,1
	Benzo(k)fluoranthren	2,9	1,4	0,7	0,6
	Benzo(a)pyren	8,6	4,3	2,1	1,9
	Dibenzo(a,h)anthracen	2,9	1,4	0,4	0,4
	Benzo(g,h,i)perylen	2,9	1,4	0,7	0,7
	Indeno(1,2,3-c,d)pyren	7,2	2,9	1,6	1,3

Anhand der gezeigten Ergebnisse wird ersichtlich, daß die PAK-Gehalte im Zentrifugat 1 im Vergleich zu Zentrifugat 2 deutlich höher waren. Da die betreffenden Lösungen unter identischen Versuchsbedingungen erhalten wurden, sollten die Differenzen trotz fehlender statistischer Absicherung auf die unterschiedlichen Trübstoffgehalte der analysierten Lösungen zurückzuführen sein. Der Einfluß der Trübstoffe bei der

Eluatanalytik wurde ferner an den gemessenen Werten der fünf- und sechsringigen PAK deutlich, deren ermittelten Konzentrationen zum Teil um mehrere Größenordnungen über den aus der Literatur bekannten Wasserlöslichkeiten lagen. Daraus folgt, daß die detektierten PAK nicht nur in der wäßrigen Phase gelöst sondern auch an den Trübstoffen sorbiert vorlagen und somit durch den Cyclohexanextrakt beim Analysenverfahren mit erfaßt wurden.

Bei Betrachtung der vier durchgeführten Ansätze zeigt sich, daß sich aus den erhaltenen PAK-Konzentrationen der Gruppe 1 kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Resttrübung und detektierter PAK-Menge herleiten ließ. Aus den Ergebnissen der Verbindungen der Gruppe 2 wurde hingegen eine Abhängigkeit zwischen Trübstoffgehalt und gemessener PAK-Konzentration im Zentrifugat deutlich. Hier sanken die PAK-Gehalte bei einem Vergleich der Versuche 1 und 4 mit abnehmender Trübung im Zentrifugat um den Faktor 4 bis 6. Die PAK-Konzentrationen in den Zentrifugaten der Versuche 3 und 4 lagen jetzt größtenteils unterhalb der entsprechenden Wasserlöslichkeit. Die Untersuchungen in 3.3.2 (Abb. 12) zeigten, daß eine Verlängerung der Zentrifugationszeit von 30 auf 120 min nicht zu signifikanten Adsorptionserhöhungen der PAK an dem verwendeten Edelstahlbehälter führte. Daher kann davon ausgegangen werden, daß die hier beobachtete Abnahme der gemessenen PAK nicht durch die Verlängerung der Zentrifugierzeit zustande kam sondern hauptsächlich in der Verringerung der Resttrübung begründet war. Ein Vergleich der Ansätze 3 und 4 zeigt keine eindeutige Korrelation zwischen PAK-Gehalt und Resttrübung. Inwiefern unterschiedliche Resttrübungen wie 2 und 5 FNU einen Einfluß auf das PAK-Analysenergebnis haben, muß anhand weiterer Untersuchungen geklärt werden.

4 Zusammenfassung

Zur Optimierung der einzelnen Verfahrensschritte des Elutionsverfahrens nach DEV S4 wurden Untersuchungen zur Entfernung der Bodentrübstoffe durchgeführt, die nach erfolgter Elution zunächst im wäßrigen Überstand zurückbleiben. Zu diesem Zweck wurde sowohl die Zentrifugation als auch die Filtration eingesetzt.

Ferner wurden in umfangreichen Experimenten die verfahrensbedingten Minderbefunde bei gering wasserlöslichen Substanzen am Beispiel der 16 EPA-PAK untersucht. Es wurden hierfür in erster Linie die durch Adsorptionseffekte an den prinzipiell zur Eluatherstellung einsetzbaren Materialien, wie Filtrationsapparaturen, Filtermedien und Zentrifugenbehältnissen, verursachten Substanzverluste ermittelt.

Im Rahmen der Zentrifugationsversuche zur Trübstoffabtrennung wurde mit zwei Zentrifugentypen gearbeitet, die aufgrund der einsetzbaren Behältergrößen die Zentrifugation der zur Analytik der PAK benötigten Eluatvolumina von ca. 1000 mL in einem bzw. zwei Behältern erlauben und daher auch in der Praxis eingesetzt werden können. Randbedingungen wie g-Zahl, Zentrifugierzeit und Rotortyp wurden hinsichtlich eines möglichst trübstofffreien Zentrifugats optimiert. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, daß zur weitestgehenden Entfernung der Trübstoffe aus dem Bodeneluat g-Zahlen von > 5000 und Zentrifugierzeiten von ≥ 60 min eingestellt werden sollten. Unter diesen Bedingungen war es möglich, die Trübstoffe aus den Eluaten der eingesetzten Böden so weit zu entfernen, daß FNU-Werte < 10 erreicht wurden.

Für die Untersuchungen zur Trübstoffabtrennung mittels Filtration wurden zwei Druckfiltrationsapparaturen unterschiedlicher Größe eingesetzt; eine mit einer Filterfläche von 17 cm^2 ($d = 47 \text{ mm}$) sowie eine mit einer Filterfläche von 158 cm^2 ($d = 142 \text{ mm}$). Dabei zeigte sich, daß lediglich mit der größeren Apparatur eine Filtration des wäßrigen Eluats direkt im Anschluß an die Elution praktikabel ist, da sich Filter mit einer Filterfläche von 17 cm^2 sehr schnell zusetzten, wodurch zur Filtration eines Flüssigkeitsvolumens von einem Liter ein mehrfacher Filterwechsel notwendig wird. Unter Einsatz einer Filterkombination bestehend aus Vor- und Membranfilter konnten bei einer Filterfläche von 158 cm^2 Resttrübungen < 2 FNU ohne Filterwechsel erzielt werden.

Die Ermittlung der Adsorptionsverluste erfolgte anhand von Experimenten mit PAK-haltigen Modellwässern. Durch diese Vorgehensweise konnten systematische Untersuchungen unter Ausschluß des Einflusses von Bodentrübstoffen durchgeführt werden. Die aus den Untersuchungen zum Einfluß einer Filtration des wäßrigen Eluates auf das Ergebnis der PAK-Analysen gewonnenen Erkenntnisse zeigen, daß adsorptionsbedingte Substanzverluste nicht zu vermeiden sind. Um diese Verluste

möglichst gering zu halten, sollte die Druckfiltrationsapparatur aus Teflon bestehen. Bei den Filtermaterialien ergaben sich die geringsten Verluste bei Glas bzw. Quarzfaserfiltern ohne Bindemittel, die als Vorfilter einsetzbar sind. Hinsichtlich einer Membranfiltration erwiesen sich Membranfilter aus regenerierter Cellulose als am besten geeignet. Insgesamt muß allerdings berücksichtigt werden, daß auch durch den Einsatz dieser Materialien bei der Filtration zum Teil erhebliche Substanzverluste auftreten, die auch von der eingesetzten Filterfläche abhängen. Bei den aus Sicht der Praxis zur Filtration von Bodeneluaten geeigneten Filtergrößen von 158 cm² traten im Vergleich zu den Filtern mit einer Filterfläche von 17 cm² bei einzelnen PAK deutlich höhere Verluste auf.

Die Untersuchungen zur Ermittlung der PAK-Adsorptionsverluste an den Zentrifugenbechern nach durchgeführter Zentrifugation der PAK-haltigen Modellwässer zeigen, daß unter Verwendung von Edelstahlbehältern bei den eingesetzten PAK-Konzentrationen Substanzverluste bis zu 50 % auftreten können. Zentrifugenbehälter aus Glas, bei denen nach allgemeiner Einschätzung deutlich geringere Substanzverluste zu erwarten wären, konnten nicht eingesetzt werden, da sie bei der erforderlichen g-Zahl auftretenden Belastung nicht standhalten.

Im Rahmen der zur Verfahrensoptimierung durchgeführte Untersuchungen nahm der Aspekt der Reproduzierbarkeit der einzelnen Ergebnisse einen hohen Stellenwert ein. So wurde in der Regel bei den unterschiedlichen experimentellen Bedingungen mit drei identischen Ansätzen gearbeitet, und teilweise wurden komplette Versuchsserien wiederholt. Dabei konnte deutlich gezeigt werden, daß sowohl bezüglich der Trübstoffwerte als auch der PAK-Gehalte der Filtrate und Zentrifugate prinzipiell eine gute Reproduzierbarkeit zu erzielen ist.

Insgesamt weisen die bisher durchgeführten Untersuchungen darauf hin, daß im Rahmen der Optimierung des Elutionsverfahrens nach DEV S4 zur Bestimmung der PAK-Eluierbarkeit aus kontaminierten Bodenproben ein Kompromiß zwischen der maximalen Entfernung der Bodentrübstoffe aus dem wäßrigen Eluat und den im Zusammenhang mit der Trübstoffentfernung zu akzeptierenden adsorptionsbedingten Substanzverlusten gefunden werden muß. Um unter Bedingungen, die in der Laborpraxis anwendbar sind, Resttrübungen von < 2 zu erzielen, ist eine Membranfiltration erforderlich, wodurch zum Teil erhebliche PAK-Minderbefunde in Kauf genommen werden müssen. Sofern die PAK-Gehalte im Eluat bei Trübungswerten im Bereich von 10 FNU, die mittels Zentrifugation erreichbar sind, bestimmt werden, besteht die Gefahr von Mehrbefunden durch an Trübstoffen sorbierte PAK. Dieser Aspekt ist zur Zeit noch Gegenstand laufender Untersuchungen. Gleichzeitig finden auch in den zur Zentrifugation eingesetzten Edelstahlbehältnissen Adsorptionsprozesse statt,

wodurch bei einzelnen PAK erhebliche Minderbefunde verursacht werden. Versuche, diese adsorptionsbedingten Minderbefunde zu verringern, werden in Kürze durch den Einsatz von teflonausgekleideten Edelstahlgefäßen unternommen, bei denen es sich um Sonderanfertigungen handelt und die sich zur Zeit noch in der Produktion befinden.

Beim derzeitigen Stand der Projektarbeiten ist die eindeutige Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Herstellung von Eluaten aus PAK-kontaminierten Böden nicht möglich. Allerdings kann bereits generell festgestellt werden, daß im Verlauf der Aufbereitung der Bodenproben Verluste bei einzelnen PAK nicht vollständig zu vermeiden sind.

Zusammenfassend wird für die in der Praxis zur Zeit durchzuführenden PAK-Elutionen folgendes empfohlen:

Zur Zentrifugation sollte eine Kühlzentrifuge eingesetzt werden, um eine Erwärmung der Proben während der Zentrifugation zu vermeiden, ferner sollte in die Zentrifuge ein Ausschwingrotor eingesetzt werden. Es sollten verschließbare Zentrifugenbecher aus Edelstahl mit einem Mindestvolumen von 500 mL verwendet werden. Die Zentrifugalbeschleunigung sollte die 5000 bis 6000 - fache Erdbeschleunigung (5000 - 6000 x g) nicht unterschreiten, die Zentrifugierzeit sollte bei diesen Randbedingungen mindestens eine Stunde betragen.

Wird aufgrund der vollständigeren Trübstoffentfernung im Anschluß an die Zentrifugation eine Filtration durchgeführt, sollte eine Druckfiltrationsapparatur aus Teflon verwendet werden. Als Filtermedium sollten Membranfilter aus regenerierte Cellulose mit einem Porendurchmesser von 0,45 µm eingesetzt werden. Sofern zusätzlich ein Vorfilter benötigt wird, sollte dieser aus Glas- bzw. Quarzfasern ohne Bindemittel bestehen.

5 Literatur

- /1/ Phthalate in der aquatischen Umwelt; Landesamt für Wasser und Abfall Nordrhein-Westfalen, LWA-Materialien Nr. 6/93
- /2/ S. Schullerer: Abschlußbericht für die Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg zu Untersuchungen zur analytischen Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in Wasser und Bodenproben

6 Anhang

Ergänzend zu den Abbildungen 1 und 2 des Ergebnisberichtes wurden hier sämtliche erhaltenen Ergebnisse aus den Zentrifugationsversuchen mit Eluaten des Bodens 1 tabellarisch dargestellt.

Tabelle A1: Boden 1; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 0 h

Zentrifugierzeit (t _z) [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000	> 1000
5	> 1000	260	200
15	> 1000	200	92
30	245	120	45
60	280	68	17
120	225	32	5,3

Tabelle A2: Boden 1; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit; Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 1 h

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	170	150
15	120	74
30	100	32
60	58	13
120	29	3

*Tabelle A3: Boden 1; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 5 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	290	120
15	180	48
30	110	22
60	55	9
120	24	3

*Tabelle A4: Boden 1; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 24 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	290
5	180	74
15	94	31
30	54	13
60	27	6
120	13	2,6

*Tabelle A5: Boden 1; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 72 h*

Zentrifugierzeit [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	230	200	220
5	220	100	44
15	180	57	19
30	140	35	11
60	120	18	4,3
120	98	11	2,7

Ergänzend zu den Abbildungen 3 und 4 des Ergebnisberichtes wurden hier sämtliche erhaltenen Ergebnisse aus den Zentrifugationsversuchen mit Eluaten des Bodens 2 tabellarisch dargestellt.

*Tabelle A6: Boden 2; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 0 h*

Zentrifugierzeit [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000	> 1000
5	> 1000	280	230
15	> 1000	220	120
30	270	140	70
60	290	84	31
120	240	42	9,4

*Tabelle A7: Boden 2; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 1 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	190	190
15	160	110
30	120	65
60	88	28
120	47	8,5

*Tabelle A8: Boden 2; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 5 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	290	200
15	220	110
30	150	68
60	88	28
120	43	9

*Tabelle A9: Boden 2; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 24 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	290	180
15	210	100
30	140	58
60	85	22
120	42	6,7

*Tabelle A10: Boden 2; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 72 h*

Zentrifugierzeit [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	240	270	280
5	280	250	180
15	280	180	97
30	260	120	48
60	260	75	18
120	220	41	4,5

Ergänzend zu den Abbildungen 5 und 6 des Ergebnisberichtes wurden hier sämtliche erhaltenen Ergebnisse aus den Zentrifugationsversuchen mit Eluatens des Bodens 3 tabellarisch dargestellt.

*Tabelle A11: Boden 3; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 0 h*

Zentrifugierzeit [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000	> 1000
5	> 1000	400	140
15	> 1000	180	32
30	340	97	15
60	440	46	5,6
120	390	16	2,1

*Tabelle A12: Boden 3; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 1 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	170	130
15	110	58
30	83	23
60	43	7,6
120	19	2,6

*Tabelle A13: Boden 3; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 5 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	> 1000	> 1000
5	450	180
15	300	68
30	160	27
60	76	8,7
120	30	2,8

*Tabelle A14: Boden 3; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 24 h*

Zentrifugierzeit [min]	2014 x g	5700 x g
0	460	520
5	170	110
15	97	34
30	57	16
60	29	7,1
120	16	2,8

*Tabelle A15: Boden 3; Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Absetzzeit;
Zentrifuge Heraeus 3.2 RS; Absetzzeit = 72 h*

Zentrifugierzeit [min]	224 x g	2014 x g	5700 x g
0	100	110	180
5	90	54	44
15	93	32	17
30	87	20	8,6
60	67	12	4,4
120	50	8,4	2,8

zu Abbildung 7

*Tabelle A16: Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit und g-Zahl;
Zentrifuge Sigma 8 K 10, Ausschwingrotor, keine Absetzzeit*

Zentrifugierzeit [min]	Boden 2; 5700g	Boden 3; 5700g	Boden 2; 7400g	Boden 3; 7400g
15	-	-	98	5,8
30	60	14	43	6,4
60	23	5,2	17	4,9
120	9,4	3,8	9	3,7

zu Abbildung 8

*Tabelle A17: Trübungswerte [FNU] in Abhängigkeit der Zentrifugierzeit und des
Füllvolumens der Zentrifugenbecher, Zentrifuge Heraeus 3.2 RS*

t_z [min]	Boden 1		Boden 2		Boden 3	
	V = 500 mL	V = 700 mL	V = 500 mL	V = 700 mL	V = 500 mL	V = 700 mL
5	140	200	170	230	100	140
15	72	92	90	120	37	32
30	33	45	56	70	13	15
60	13	17	23	31	3,9	5,6
120	3,7	5,3	7,4	9,4	1,1	2,1

Ergänzung zu Tabelle 8

Tabelle A18: Zentrifuge Sigma 8 K 10; Einfluß des Dekantierens bzw. die Reproduzierbarkeit der FNU-Werte; Ausschwingrotor, 7400 x g

	$t_z = 30$ min halb / vollständig dekantiert [FNU]	$t_z = 60$ min halb / vollständig dekantiert [FNU]	$t_z = 120$ min vollständig dekan- tiert
Boden 2	40 / 43	15 / 17	7,4 / 9,0
Boden 2	- / 33	- / 17	- / -
Boden 3	5,9 / 6,4	3,5 / 4,9	3,0 / 3,7
Boden 3	- / 16	- / 5,7	- / -

zu Abbildung 9

Tabelle A19: Zentrifuge Sigma 8 K 10; Festwinkelrotor, Reproduzierbarkeit der FNU-Werte; 10400 x g; keine Absetzzeit

t_z [min]	Boden 2 a	Boden 3 a	Boden 2 b	Boden 3 b
15	54	9,8	-	3,2
30	50	5	25	3,4
60	43	1,6	45	1,9
120	48	1,8	120	30

zu Abbildung 10

Tabelle A20: PAK-Adsorptionen an verschiedenen Gefäßmaterialien im Standversuch; $c_{0,ges} = 3\mu\text{g/L}$ PAK; $V_0 = 1000\text{ mL}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3	4	σ_4
Naphthalin	59,7	8,8	65,7	21,5	48,0	7,7	48,7	6,2
Acenaphthylen	78,2	3,5	68,6	8,8	90,7	4,2	85,1	1,7
Acenaphthen	90,5	2,3	87,3	9,7	75,7	7,6	72,2	2,1
Fluoren	92,6	2,4	85,7	7,2	91,2	6,5	93,6	12,3
Phenanthren	92,9	2,7	92,0	3,5	101,8	3,8	100,0	8,0
Anthracen	91,0	2,2	89,4	3,0	88,7	1,7	89,2	6,1
Fluoranthren	92,1	2,0	91,2	2,3	90,3	2,6	90,2	5,9
Pyren	91,3	2,0	90,9	2,6	89,4	2,4	86,5	4,7
Benzo(a)anthracen	93,9	2,3	93,5	2,7	84,9	1,6	87,4	5,8
Chrysen	98,9	2,4	97,6	2,1	91,4	1,6	92,6	5,9
Benzo(b)fluoranthren	91,7	2,3	91,0	2,5	79,9	2,9	87,0	6,4
Benzo(k)fluoranthren	85,9	2,0	84,3	2,0	74,8	3,4	80,0	6,5
Benzo(a)pyren	84,5	8,1	90,7	2,5	76,7	3,6	81,2	4,6
Dibenzo(a,h)anthracen	88,0	3,9	75,5	8,9	78,5	5,6	80,3	4,5
Benzo(g,h,i)perylen	83,3	2,5	80,8	3,5	78,0	4,3	83,4	4,2
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	86,6	2,4	76,2	5,7	81,6	5,8	87,0	6,0

1: Modellwasser zur Analyse, Standzeit = 20 h

2: Modellwasser zur Analyse, Standzeit = 0 h

3: Edelstahlbehälter, unpoliert $V = 500\text{ mL}$; Standzeit = 30 min

4: Edelstahlbehälter, poliert $V = 1000\text{ mL}$; Standzeit = 30 min

zu Abbildung 11

Tabelle A21: Zentrifugation feststofffreier Modellwässer; RZB = 8500g, $T_Z = 10\text{ °C}$; Edelstahlbehälter, $V_B = 500\text{ mL}$, unpoliert; $c_{0,ges} = 3\text{ }\mu\text{g/L PAK}$; $V_0 = 1000\text{ mL}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3	4	σ_4
Naphthalin	70,0	19,0	75,5	15,2	84,6	6,8	48,0	7,7
Acenaphthylen	72,7	2,6	67,4	4,6	77,2	1,3	90,7	4,2
Acenaphthen	65,8	1,8	62,3	1,6	71,8	1,2	75,7	7,6
Fluoren	83,3	9,8	80,4	5,2	96,1	5,1	91,2	6,5
Phenanthren	96,4	3,4	95,2	6,4	95,7	1,1	101,8	3,8
Anthracen	77,8	2,8	69,6	4,3	76,1	0,6	88,7	1,7
Fluoranthren	88,4	2,5	94,1	9,1	92,7	1,7	90,3	2,6
Pyren	83,2	2,9	83,4	6,9	90,5	0,9	89,4	2,4
Benzo(a)anthracen	76,1	2,7	61,9	2,8	75,2	5,1	84,9	1,6
Chrysen	80,8	3,0	67,5	2,4	80,6	5,6	91,4	1,6
Benzo(b)fluoranthren	60,2	2,5	52,5	4,2	55,7	7,3	79,9	2,9
Benzo(k)fluoranthren	57,0	2,1	48,8	9,6	51,1	5,6	74,8	3,4
Benzo(a)pyren	56,4	1,5	48,0	8,0	49,2	7,6	76,7	3,6
Dibenzo(a,h)anthracen	54,7	3,5	44,8	6,9	42,5	4,4	78,5	5,6
Benzo(g,h,i)perylen	53,0	0,9	53,0	5,2	44,6	5,4	78,0	4,3
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	59,3	2,9	51,7	6,0	51,2	3,9	81,6	5,8

- 1: Edelstahlbehälter, $V = 500\text{ mL}$; $t_Z = 30\text{ min}$
- 2: Edelstahlbehälter, $V = 500\text{ mL}$; $t_Z = 60\text{ min}$
- 3: Edelstahlbehälter, $V = 500\text{ mL}$; $t_Z = 120\text{ min}$
- 4: Edelstahlbehälter, $V = 500\text{ mL}$; $t_Z = 0\text{ min}$

zu Abbildung 12

Tabelle A22: Zentrifugation feststofffreier Modellwässer; RZB = 8500g, $T_Z = 10\text{ °C}$; Edelstahlbehälter, $V_B = 1000\text{ mL}$, poliert; $c_{0,ges} = 3\text{ µg/L PAK}$, $V_0 = 1000\text{ mL}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	σ_2	3	σ_3	4	σ_4
Naphthalin	71,6	-	72,1 15,6	56,0	-	48,7	6,2
Acenaphthylen	83,6	-	85,8 23,6	82,8	-	85,1	1,7
Acenaphthen	82,8	-	71,4 18,2	59,4	-	72,2	2,1
Fluoren	70,2	-	76,0 3,9	93,3	-	93,6	12,3
Phenanthren	74,0	-	96,2 5,8	93,8	-	100,0	8,0
Anthracen	50,3	-	79,6 2,6	70,7	-	89,2	6,1
Fluoranthren	46,0	-	71,0 1,0	67,6	-	90,2	5,9
Pyren	56,0	-	74,2 1,2	74,2	-	86,5	4,7
Benzo(a)anthracen	42,0	-	55,0 6,0	53,0	-	87,4	5,8
Chrysen	44,8	-	63,0 6,9	61,0	-	92,6	5,9
Benzo(b)fluoranthren	44,8	-	40,6 3,4	44,8	-	87,0	6,4
Benzo(k)fluoranthren	45,2	-	41,3 2,9	46,2	-	80,0	6,5
Benzo(a)pyren	40,2	-	37,1 2,2	41,2	-	81,2	4,6
Dibenzo(a,h)anthracen	54,6	-	47,0 4,7	39,8	-	80,3	4,5
Benzo(g,h,i)perylen	45,8	-	43,4 4,3	39,6	-	83,4	4,2
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	48,3	-	41,4 3,8	49,4	-	87,0	6,0

1: Edelstahlbehälter, $V = 1000\text{ mL}$; $t_Z = 30\text{ min}$; $n = 2$; σ : keine Standardabweichung

2: Edelstahlbehälter, $V = 1000\text{ mL}$; $t_Z = 60\text{ min}$

3: Edelstahlbehälter, $V = 1000\text{ mL}$; $t_Z = 120\text{ min}$; $n = 2$; σ : keine Standardabweichung

4: Edelstahlbehälter, $V = 1000\text{ mL}$; $t_Z = 0\text{ min}$

zu Abbildung 13

Tabelle A23: Filtrationen feststofffreier Lösungen in Apparaturen unterschiedlichen Werkstoffes; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direktein-spritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	50,3	11,0	41,3	14,7	59,7	8,8
Acenaphthylen	78,1	3,8	69,8	11,7	78,2	3,5
Acenaphthen	78,2	3,8	70,5	8,2	90,5	2,3
Fluoren	87,9	6,2	82,1	11,5	92,6	2,4
Phenanthren	94,2	5,1	81,3	8,6	92,9	2,7
Anthracen	88,6	4,7	83,0	9,2	91,0	2,2
Fluoranthren	94,9	4,3	88,6	11,3	92,1	2,0
Pyren	86,2	3,6	78,5	9,4	91,3	2,0
Benzo(a)anthracen	81,3	1,6	73,2	7,8	93,9	2,3
Chrysen	78,1	4,0	70,5	9,2	98,9	2,4
Benzo(b)fluoranthren	67,3	7,7	58,6	11,4	91,7	2,3
Benzo(k)fluoranthren	57,7	12,6	49,0	11,8	85,9	2,0
Benzo(a)pyren	62,9	11,0	50,1	8,5	84,5	8,1
Dibenzo(a,h)anthracen	22,5	9,3	16,4	4,1	88,0	3,9
Benzo(g,h,i)perylen	46,2	13,5	38,3	11,3	83,3	2,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	40,6	12,8	30,6	10,0	86,6	2,4

- 1: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose
- 2: Edelstahlfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose
- 3: Modellwasser zur Analyse

zu Abbildung 14

Tabelle A24: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Membranfilter; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	59,6	13,2	51,9	5,8	57,1	10,2
Acenaphthylen	89,5	6,7	88,2	4,3	82,5	1,2
Acenaphthen	84,9	5,8	81,7	4,4	82,3	2,5
Fluoren	79,1	9,2	81,5	15,8	68,1	30,0
Phenanthren	98,7	6,6	130,0	10,7	85,7	2,8
Anthracen	77,8	2,9	82,0	2,8	72,0	1,5
Fluoranthren	89,7	1,8	92,1	2,7	73,3	1,8
Pyren	85,2	2,0	88,6	2,6	74,2	1,3
Benzo(a)anthracen	74,4	1,4	71,7	2,2	45,0	2,8
Chrysen	74,6	1,4	68,6	4,0	43,3	3,3
Benzo(b)fluoranthren	66,5	0,5	44,4	7,5	27,6	3,8
Benzo(k)fluoranthren	54,1	2,3	31,3	7,7	17,7	4,5
Benzo(a)pyren	61,0	0,9	41,4	4,8	23,9	3,7
Dibenzo(a,h)anthracen	24,0	6,9	5,8	4,3	14,4	3,9
Benzo(g,h,i)perylen	45,1	3,2	13,4	9,8	15,2	5,3
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	34,7	4,2	0	-	0	-

- 1: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose
- 2: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus Teflon ohne Stützgewebe
- 3: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus Polycarbonat

zu Abbildung 15

Tabelle A25: *Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Vorfilter; $c_{0ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung*

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	61,2	9,4	63,1	17,8	53,8	6,5
Acenaphthylen	79,0	6,0	82,2	4,2	75,4	2,4
Acenaphthen	86,0	2,7	83,0	7,5	79,1	3,4
Fluoren	81,0	3,6	86,2	5,7	101,6	2,9
Phenanthren	93,2	1,7	90,1	5,0	101,0	4,6
Anthracen	89,2	1,5	87,2	2,5	83,8	2,1
Fluoranthren	89,0	1,6	88,1	3,1	92,0	1,1
Pyren	89,2	2,0	87,4	3,1	92,4	1,7
Benzo(a)anthracen	84,6	2,7	84,1	2,6	91,1	2,7
Chrysen	86,8	3,4	86,8	3,1	95,2	2,1
Benzo(b)fluoranthren	75,7	2,1	82,6	6,9	80,9	1,0
Benzo(k)fluoranthren	64,7	4,0	72,8	7,9	68,9	3,0
Benzo(a)pyren	67,4	3,2	76,6	6,5	72,2	6,1
Dibenzo(a,h)anthracen	67,9	8,9	42,6	5,0	46,6	8,3
Benzo(g,h,i)perylen	73,2	8,2	62,5	9,8	55,3	2,7
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	53,0	6,1	56,4	12,5	51,3	2,7

1: Teflonfiltrationsapparatur mit gereinigtem Glasfaserfilter von Schleicher & Schüll

2: Teflonfiltrationsapparatur mit gereinigtem Glasfaserfilter von Millipore

3: Teflonfiltrationsapparatur mit ungereinigtem Quarzfaserfilter von Schleicher & Schüll

zu Abbildung 16

Tabelle A26: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Einsatz verschiedener Filter; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	59,7	8,8	61,2	9,4	50,3	11,0
Acenaphthylen	78,2	3,5	79,0	6,0	78,1	3,8
Acenaphthen	90,5	2,3	86,0	2,7	78,2	3,8
Fluoren	92,6	2,4	81,0	3,6	87,9	6,2
Phenanthren	92,9	2,7	93,2	1,7	94,2	5,1
Anthracen	91,0	2,2	89,2	1,5	88,6	4,7
Fluoranthren	92,1	2,0	89,0	1,6	94,9	4,3
Pyren	91,3	2,0	89,2	2,0	86,2	3,6
Benzo(a)anthracen	93,9	2,3	84,6	2,7	81,3	1,6
Chrysen	98,9	2,4	86,8	3,4	78,1	4,0
Benzo(b)fluoranthren	91,7	2,3	75,7	2,1	67,3	7,7
Benzo(k)fluoranthren	85,9	2,0	64,7	4,0	57,7	12,6
Benzo(a)pyren	84,5	8,1	67,4	3,2	62,9	11,0
Dibenzo(a,h)anthracen	88,0	3,9	67,9	8,9	22,5	9,3
Benzo(g,h,i)perylen	83,3	2,5	73,2	8,2	46,2	13,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	86,6	2,4	53,0	6,1	40,6	12,8

1: Modellwasser zur Analyse

2: Teflonfiltrationsapparatur mit gereinigtem Glasfaserfilter von Schleicher & Schüll

3: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose

zu Abbildung 17

Tabelle A27: Filtrationen feststofffreier Lösungen in einer Teflonfiltrationsapparatur unter Verwendung von RC-Membranen; Versuche zur Reproduzierbarkeit in größeren Zeitabständen; $c_{0,ges} = 3 \mu\text{g/L PAK}$, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	59,6	13,2	50,3	11,0	55,6	24,6
Acenaphthylen	89,5	6,7	78,1	3,8	68,8	6,4
Acenaphthen	84,9	5,8	78,2	3,8	71,9	5,4
Fluoren	79,1	9,2	87,9	6,2	89,5	7,0
Phenanthren	98,7	6,6	94,2	5,1	91,7	3,8
Anthracen	77,8	2,9	88,6	4,7	86,0	3,0
Fluoranthren	89,7	1,8	94,9	4,3	83,5	3,6
Pyren	85,2	2,0	86,2	3,6	85,4	4,6
Benzo(a)anthracen	74,4	1,4	81,3	1,6	80,5	4,3
Chrysen	74,6	1,4	78,1	4,0	84,8	4,5
Benzo(b)fluoranthren	66,5	0,5	67,3	7,7	70,5	6,6
Benzo(k)fluoranthren	54,1	2,3	57,7	12,6	60,3	6,1
Benzo(a)pyren	61,0	0,9	62,9	11,0	62,2	4,6
Dibenzo(a,h)anthracen	24,0	6,9	22,5	9,3	22,1	5,4
Benzo(g,h,i)perylen	45,1	3,2	46,2	13,5	42,8	6,9
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	34,7	4,2	40,6	12,8	36,4	7,0

1: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose, 20.10.94

2: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose, 04.12.94

3: Teflonfiltrationsapparatur mit Membranfilter aus regenerierter Cellulose, 01.02.95

zu Abbildung 18

Tabelle A28: Druckfiltrationen feststofffreie Modellwässer in einer Teflonapparatur, $F_A = 158 \text{ cm}^2$; $c_{0,ges} = 3 \text{ } \mu\text{g/L}$ PAK, $V_0 = 1000 \text{ mL}$; $Dp = 3 \text{ bar}$; Angaben der Mittelwerte und Standardabweichung prozentual zur Direkteinspritzung

Substanz	1	σ_1	2	σ_2	3	σ_3
Naphthalin	42,9	23,3	40,0	2,4	59,7	8,8
Acenaphthylen	150	34,8	80,8	5,1	78,2	3,5
Acenaphthen	83,7	4,7	67,5	6,4	90,5	2,3
Fluoren	109	5,7	79,3	12,6	92,6	2,4
Phenanthren	129	24,1	91,8	11,7	92,9	2,7
Anthracen	75,4	2,2	73,1	7,4	91,0	2,2
Fluoranthen	79,8	12,1	87,0	8,7	92,1	2,0
Pyren	69,5	2,3	70,5	9,5	91,3	2,0
Benzo(a)anthracen	24,8	4,2	66,5	6,3	93,9	2,3
Chrysen	32,6	15,3	66,2	6,5	98,9	2,4
Benzo(b)fluoranthen	17,7	4,5	54,2	6,3	91,7	2,3
Benzo(k)fluoranthen	0	-	47,1	7,1	85,9	2,0
Benzo(a)pyren	13,2	9,7	46,4	5,2	84,5	8,1
Dibenzo(a,h)anthracen	10,0	7,2	32,5	6,9	88,0	3,9
Benzo(g,h,i)perylen	16,7	2,7	34,0	4,8	83,3	2,5
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	10,0	7,1	33,3	6,2	86,6	2,4

1: Teflonfiltrationsapparatur $F_A = 158 \text{ cm}^2$; Glasfaserfilter von S&S + Membranfilter aus regenerierter Cellulose im Sandwich

2: Teflonfiltrationsapparatur $F_A = 158 \text{ cm}^2$; Glasfaserfilter von S&S + Glasfaserfilter von S&S im Sandwich

3: Modellwasser zur Analyse