



## **"Optimierung von Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstoffemission aus kontaminierten Böden"**

### **Mineralölkohlenwasserstoffe**

Versuchs- und Ergebnisprotokoll

Studie im Auftrag der

**Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg**  
**Griesbachstraße 1**  
**76185 Karlsruhe**

Projekt: Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen  
durch Altlasten und Schadensfälle

Projektleiter: Prof. Dr. P. Grathwohl

Wissenschaftlicher Bearbeiter: Dipl. Geol. Ch. Eberhardt

Datum: 20.02.1997

# Inhaltsverzeichnis

## Mineralölkohlenwasserstoffe

1. Aufgabe und Problemstellung .....	1
2. Materialauswahl und Versuchsdurchführung.....	2
2.1 Befüllung der Säulen.....	2
2.2 Mineralölauswahl.....	3
2.3 Künstliche Einstellung der Residualsättigung mit Diesel und Benzin.....	3
2.4 Probenahme.....	4
3. Durchgeführte Laboruntersuchungen - Analytik .....	4
3.1 Bestimmung der Dichte der verwendeten Mineralöle.....	4
3.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC).....	4
3.3 Trübe-Messung.....	4
3.4 Bestimmung der MKW-Gleichgewichtskonzentrationen.....	5
3.5 Analysebedingungen für die MKW- und BTEX-Messung.....	5
3.5.1 FT-IR-Spektrometer.....	5
3.5.2 GC-FID Headspace.....	5
3.6 Hintergrundbelastung.....	6
4. Ergebnisse der Säulenversuche .....	7
4.1 Dichte der verwendeten Mineralöle .....	7
4.2 DOC-Gehalte.....	7
4.3 Trübe .....	8
4.4 Gleichgewichtskonzentrationen der MKW.....	9
4.5 Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im Säuleneluat.....	9
4.5.1 Dieselöl-kontaminierte Säulen .....	9
4.5.2 Benzin-kontaminierte Säulen .....	10
4.5.3 Vergleich der ausgetragenen Menge Öl mit der Gesamtmenge Öl .....	13
4.5.4 Vergleich Löslichkeit der MKW und Konzentrationen im Säuleneluat.....	13
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	14
Anlage: Anleitung zur Bestimmung der Elution von Mineralölkohlenwasserstoffen aus kontaminierten Bodenproben in Säulenversuchen (Entwurf)	

## I. Aufgabe und Problemstellung

Bei der Durchführung von Eluatbestimmungen an mineralölkontaminierten Bodenproben nach DEV-S4 treten infolge Emulsionsbildung Probleme bei der Aufbereitung des wässrigen Eluats auf. Im Rahmen dieser Studie sollte überprüft werden, ob Säulenversuche mit Mineralöl in unterschiedlicher Residualsättigung geeignet sind, die Löslichkeit und damit die Emission von Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) aus mineralölkontaminierten Proben zu bestimmen. Dazu sollten Säulenversuche, die zuvor für die Elution von PAK entwickelt wurden, für die Bestimmung der Löslichkeit von MKW aus kontaminierten Böden optimiert werden.

Im einzelnen war folgende Vorgehensweise vorgesehen:

- Einbau von 5 Bodenproben in Glassäulen, Bestimmung der Porosität (gravimetrisch). Sollten keine geeigneten Proben zur Verfügung stehen, werden künstlich kontaminierte Proben verwendet ("gealtertes" Mineralöl von einem Schadensfall liegt vor).
- Durchführung der Säulenelution mit Trinkwasser (nach Ausstrippen des Sauerstoffs) über einen Zeitraum von ca. 10 Tagen.
- FTIR(H18)-Analytik auf Kohlenwasserstoffe im Säuleneluat. Zur Überprüfung der H18 zusätzlich GC-FID-Analysen im Eluat (Headspace). Extraktion und Analyse der Kohlenwasserstoffe aus den Bodenproben nach Versuchsdurchführung (Headspace und H18, KW-IR).
- Anfertigung eines Entwurfs einer Handlungsanweisung.

Die Unterschiede zwischen den Säulenversuchen und den sonst üblichen DEV-S4-Versuchen in Durchführung und Aussagefähigkeit sind in Tab. 1.1 dargestellt.

Tab. 1.1: Vergleich DEV-S4 und Säulenversuch

	DEV S4 Versuch	Säulen-Versuch
Probenmenge (Trockengewicht)	100g	400-500 g
Wasser-/ Feststoff-Verhältnis	10:1	1 :5
Porosität (Natur ca. 0,4)	ca. 0,95	0,25-0,45
Versuchsdauer	24h	24 h - 4 Wochen
Minderbefund Höherbefund	<i>Sorption an Filter</i> Emulsionsbildung, hohe Trübewerte	<i>keine (Glas und Stahl)</i> nur zu Beginn, nach 10 d Trübewerte wie im GW
Konzentrationsverlauf	keine Angaben	Änderung der Konzentration über die Zeit → Modellierung/Prognose
Übertragung auf "in situ-Eluat"	Phase: Sättigung, Übersättigung nicht Phase: ?	Phase: Sättigung direkt meßbar bzw berechenbar nicht Phase: bei Desorption max. Frachten -> Konzentration ergibt sich durch Fließgeschw. des GW

Das Problem der Anwendung der DEV-S4-Versuche bei mineralölkontaminierten Bodenproben ist die Emulsionsbildung, die durch das intensive Schütteln hervorgerufen wird. Stabile Emulsionen können nur schwer oder nicht gebrochen werden. Die Extraktion von Wasser, das emulgierte Öl enthält, führt zwangsläufig zu Höherbefunden. Die Bildung einer Emulsion ist nur zu Beginn des Säulenversuchs zu erwarten (bedingt durch den Einbau der Probe in die Säule).

## 2. Materialauswahl und Versuchsdurchführung

### 2.1 Befüllung der Säulen

Da keine mineralölkontaminierten Bodenproben von Original-Standorten vorlagen, wurden künstlich kontaminierte Proben verwendet.

Zur Bestimmung der Löslichkeit von MKW aus residualer Ölphase wurden Säulenversuche mit unterschiedlicher residualer Sättigung hergestellt. Dazu wurden 2 Säulen mit einem Einkornmisch aus Quarzkies und drei weitere Säulen mit Gemischen aus Quarzkies und Quarzsand gefüllt.

Säule A:	Gemisch aus 75% Quarzkies, 2,5 – 3mm und 25% Quarzsand 0,6 - 1,2 mm Korngröße
Säule B:	Gemisch aus 75% Quarzkies, 2,5 – 3mm und 25% Quarzsand 0,6 - 1,2 mm Korngröße
Säule C:	Quarzkies, 2,5 - 3,0 mm Korngröße
Säule D:	Quarzkies, 2,5 - 3,0 mm Korngröße
Säule E:	Gemisch aus 50% Quarzkies, 2,5 –3mm und 50% Quarzsand 0,6 – 1,2 mm

Quarzsand/-Kies wurde ausgewählt, da sich dieser relativ inert gegenüber Schadstoffen verhält. Unterschiedliche Korngrößen wurden ausgewählt, um porengrößebedingte unterschiedliche residuale Sättigungsgrade mit Öl zu erhalten.

Die Säulen wurden jeweils unter Wassersättigung mit Quarzsand/-Kies befüllt. Anschließend wurden die Säulen mit entgastem O<sub>2</sub> freiem Trinkwasser (um Bioabbau zu verhindern) von oben nach unten durchströmt. Der Versuchsaufbau ist schematisch in Abb. 2.1 dargestellt.

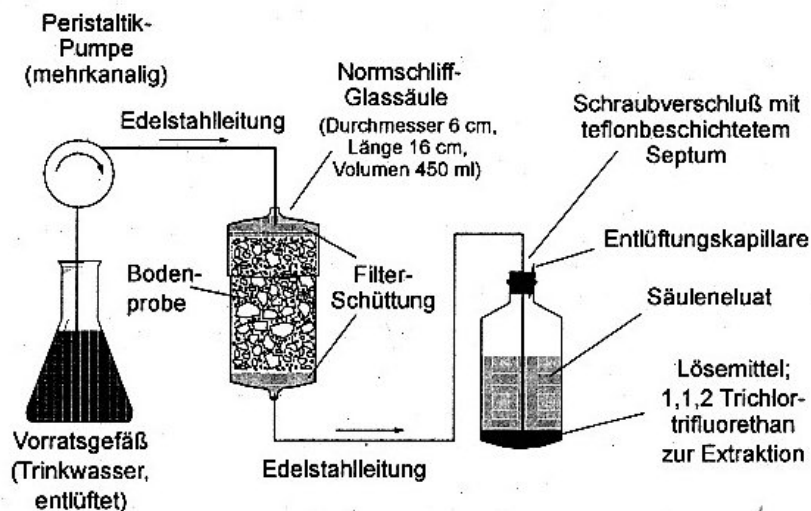


Abb. 2.1: Aufbau der Säulenversuche (schematisiert)

## 2.2 Mineralölauswahl

Zur Kontamination der befüllten Säulen wurden 2 verschiedene Mineralöle ausgewählt:

- a) Dieselöl
- b) Vergaserkraftstoff: Benzin (bleifrei)
- c) Schmieröl (nur für Vorversuche)

Dieselöl gehört zu der Gruppe der Mitteldestillate von C10-C22, Benzin gehört zu der Gruppe der Benzine mit C5-C10. Bei umfangreichen Voruntersuchungen (4 Wochen Säulenversuche) mit gealtertem Öl (Schmieröl C19-C90) aus einem aktuellen Schadensfall wurde festgestellt, daß die Wasserlöslichkeit der MKW bei diesem Öl in der Größenordnung des derzeitigen Prüfwertes von 50 µg/l und zum Teil im Bereich der Nachweisgrenze (FT-IR) liegt. Daher wurde dieses Öl nicht für weitergehende Säulenversuche verwendet.

## 2.3 Künstliche Einstellung der Residualsättigung mit Diesel und Benzin

Die Säulen wurden von oben nach unten mit Öl gesättigt. Als die Ölfront den unteren Säulenauslauf erreicht hatte, wurde das nicht residual vorliegende Öl mit entgastem Trinkwasser in entgegengesetzter Fließrichtung (von unten nach oben) aus der Säule entfernt. Aus der Differenz zwischen eingepumptem und entferntem Öl ergibt sich die Residual Sättigung.

Die Säulen A,C,E wurden jeweils mit Diesel und die Säulen B und D mit Benzin versetzt.

**Tab 2.1: Charakterisierung der Säulen und Angaben zur Residualsättigung mit Öl (S<sup>0</sup>: Sättigungsgrad des Porenraumes)**

Säule	kontaminiert mit	Füllung		Säulenvol. cm <sup>3</sup>	Porenvol. cm <sup>3</sup>	%	Öl Residual		S <sup>0</sup> [%PV]	MKW [g/kg]
		Korngröße	Menge [g]				[g]	[ml]		
A	Diesel	Quarzsand		440.3	158.80	36.1	28.73	33.41	21.0	39.2
		gesamt	732.9							
		0,6-1,2 mm	183.2							
		2,0-3,5 mm	549.6							
B	Benzin	Quarzsand		439.8	159.30	36.2	24.29	31.14	19.5	32.6
		gesamt	744.4							
		0,6-1,2 mm	186.1							
		2,0-3,5 mm	558.3							
C	Diesel	Quarzkies		431.1	167.20	38.8	27.83	32.36	19.4	40.0
		2-3,5 mm	694.90							
D	Benzin	Quarzkies		432.9	169.20	39.1	16.75	21.47	12.7	25.3
		2-3,5 mm	661.80							
E	Diesel	Quarzsand		437.8	157.20	35.9	29.16	33.91	21.6	39.1
		gesamt	744.9							
		0,6-1,2 mm	372.5							
		2,0-3,5 mm	372.4							

## 2.4 Probenahme

Als Elutionsmittel wurde Trinkwasser verwendet. Um den Bioabbau von MKW während der Versuchszeit zu minimieren, wurde das Wasser in einem Vorratsgefäß mit technischem Stickstoff gestrippt, so daß der Sauerstoff weitestgehend entfernt war. Das Wasser hatte während der Versuchsdurchführung einen durchschnittlichen O<sub>2</sub>-Gehalt < 1,5 mg/l.

Die Durchströmung der Säulen erfolgte von oben nach unten über einen Zeitraum von 8 Tagen. Zur Extraktion des Wassers für die FT-IR-Spektroskopie wurden 1l-Braunglasflaschen verwendet, die mit 50 ml Wasser aus dem Vorratsgefäß befüllt wurden. Anschließend wurden 40 ml 1,1,2 Trichlortrifluorethan (Frigen) als Extraktionsmittel unter das Wasser geschichtet, um das Verdampfen des Frigens vor und während der Probenahme zu verhindern.

Das Eluat wurde aus der Säule über eine Edelstahlleitung direkt in die Frigenphase eingeleitet. Zur Bestimmung der Kohlenwasserstoffkonzentration wurden jeweils 500 ml - 700 ml Säuleneluat extrahiert. Die weitere Aufbereitung, Messung und Auswertung erfolgte nach DIN 38 409 H18. Die Frigenextrakte wurden nach der Abtrennung der polaren Verbindungen durch Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) gemessen.

Da die DIN 38 409 H18 nur Summenparameter liefert, relativ empfindlich und anfällig gegen laborübliche Hintergrundbelastungen (z.B. andere organische Lösemittel) ist, wurde zusätzlich eine einzelstoffbezogene GC/FID -Analytik durchgeführt. Dabei wurden neben der rein qualitativen Auswertungen die BTEX-Aromaten quantifiziert.

Die Probenahme für die GC/FID-Analytik erfolgte mit 20 ml Headspace-Gläsern. 10 ml Eluat wurden über die Stahlkapillare in die verschlossenen Gläser eingeleitet. Nach der Probenahme wurde der Deckel mit dem durchstochenen Septum gegen einen neuen ausgewechselt.

Die Quantifizierung der BTEX-Aromaten erfolgt mit einem externen Standard. Quantifiziert wurden die fünf BTEX-Aromaten Benzol, Toluol, Ethylbenzol, p-Xylol und o-Xylol.

## 3. Durchgeführte Laboruntersuchungen - Analytik

### 3.1 Bestimmung der Dichte der verwendeten Mineralöle

Die Dichte der Mineralöle wurde durch Wiegen von 1 ml Öl bestimmt. Die Dichte ist zur Berechnung der Residualsättigung erforderlich.

### 3.2 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

Die Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) im Säuleneluat wurde mit einem highTOC Analysator der Firma Elementar Analysensysteme GmbH bestimmt.

### 3.3 Trübe-Messung

Die Trübe-Bestimmung wurde mit einem Turbidimeter/Nephelometer der Firma Hach (2100N) durchgeführt. Mit diesem Gerät werden Trübungen zwischen 0 und 4000 FNU ( formazin nephelometric unit, DIN 38 404: Trübungseinheit Formazin == TF/E) erfaßt. Die Wasserproben wurden direkt nach der Probenahme gemessen. Der erste Meßwert wurde notiert. Eventuell auftretende Emulsionen wären durch höhere Trübungswerte feststellbar.

### 3.4 Bestimmung der MKW-Gleichgewichtskonzentrationen ( $C_{Sat}$ )

Die Bestimmung der Löslichkeit von MKW in Wasser durch Equilibrieren der beiden Phasen durch Schütteln führt zur Bildung von Emulsionen, die sich nur sehr langsam und unvollständig trennen lassen (ähnlich wie dies beim DEV-S4 mit Bodenproben geschieht). Deshalb wurden Dialyse-Versuche zur Löslichkeitsermittlung der MKW durchgeführt. Mit dieser Methode sollen einerseits die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen überprüft werden, und andererseits die unerwünschte Emulsions- und Tröpfchenbildung beim Schütteln verhindert werden.

In Dialyse-Schläuche aus Celluloseester werden einige ml Öl eingefüllt, verschlossen und in eine mit Wasser gefüllte 1l-Braunglasflasche gegeben. Die Flaschen werden einige Tage leicht geschüttelt und das Wasser für die FT-IR-Analytik nach DIN 38 409 H18 extrahiert bzw. für die GC/FID Headspace-Messung abgefüllt.

### 3.5 Analysebedingungen für die MKW- und BTEX-Messung

#### 3.5.1 FT-IR-Spektrometer

Die Aufnahme der IR-Spektren und die Auswertung nach DIN 38409 H18 erfolgte mit einem FT-IR Spektrometer Spektrum 1000 der Firma Perkin Elmer. Die Anzahl der Scans betrug 16. Frigenextrakte der Säuleneluate wurden mit der 5 cm Rundküvette, hochkonzentrierte Proben mit der 1 cm Rechteck-Küvette gemessen.

#### 3.5.2 GC-FID Headspace

Die quantitative Bestimmung der BTEX-Aromaten erfolgte mit einem Gaschromatograph Carlo Erba HRGC Mega 5160. Weitere Angaben zu den Analysenbedingungen sind in Tab. 3.1 aufgelistet.

Es wurde folgendes Temperaturprogramm angewendet:

T1 = 45°C	(tl = 5 min)	R1 = 11 °C/min
T2 = 100°C	(tl = 2 min)	R2 = 10 °C/min
T3 = 180°C	(tl = 3 min)	R3 = 10 °C/min
T4 = 270°C	(tl = 4 min)	

Tab. 3.1: Gerät und Analysenbedingungen für die GC-FID Messung der BTEX

Gaschromatograph	Carlo Erba HRGC Mega 5160
Trennsäule	„fused silica“
Länge, Durchmesser	50 m, 0,32 mm i.D.
stationäre Phase	1 µm OV1 (SE30)
Trägergas	Stickstoff 5.0
Injektor	200°C; Split/Splitlos
Detektorbasis	240°C
Trägergasvordruck	170 kPa
Split	25 ml/min
Make up	140 kPa
FID	
H <sub>2</sub>	70 kPa
synthetische Luft	140 kPa

### 3.6 Hintergrundbelastung

Um eine mögliche Hintergrundbelastung zu minimieren, wurden die für die Extraktion verwendeten 11-Braunglasflaschen nach dem normalen Spülen mit Wasserstoffperoxid ausgeschwenkt, mit Trinkwasser ausgespült und bei 120 °C ausgeheizt.

Die bei der Reinigung des Frigenextraktes benötigte Glaswolle wurde vor Gebrauch mit Wasserstoffperoxid gereinigt, mit Wasser gespült und bei 120 °C ausgeheizt.

Der Quarzsand wurde ebenfalls auf Kohlenwasserstoffe hin überprüft. Dazu wurden ca. 10 g Quarzsand mit Frigen extrahiert, aufbereitet und gemessen.

Die Ergebnisse sind in Tab.3.1 zusammengestellt.

**Tab. 3.1: Mittels der FT-IR Spektroskopie (DIN 38409 H18) in Trinkwasser bzw. in den verwendeten Glaswaren ermittelte MKW-Gehalte**

Probenbezeichnung	MKW-Gehalt, FT-IR-Meßwerte [ $\mu\text{g}/\text{l}$ ]
Trinkwasser	0,6 2,1 0,5
Glaswaren und Glaswolle: 11-Flaschen Scheidetrichter Säule + Reagenzglas gereinigte Glaswolle	. <10 <5 <10 <5
Quarzsand [mg/kg TS]	11,9



## 4. Ergebnisse der Säulenversuche

### 4.1 Dichte der verwendeten Mineralöle

Die Dichte der verwendeten Mineralöle wurde gravimetrisch bestimmt. Für Diesel ergab sich eine Dichte von 0,868 g/cm<sup>3</sup>, für Benzin 0,78 g/cm<sup>3</sup>.

### 4.2 DOC-Gehalte

Der Verlauf der Konzentrationen an gelöstem organischen Kohlenstoff im Eluat ist in Tab. 4.1 und Abb. 4.1 dargestellt. Es läßt sich eine leichte Abnahme der DOC-Konzentrationen im Eluat der Säulen feststellen. Nach 2-5 Tagen liegen die Gehalte an gelöstem organischen Kohlenstoff im Bereich der Werte des Trinkwassers. Die Werte für reines Trinkwasser aus dem Labor liegen bei < 2 mg/l DOC. Nach ca. 4 Tagen Versuchszeit treten kleinere Abweichungen vom generellen Verlauf des DOC auf. In dieser Zeit waren die verwendeten Teflonsepten am Säulenaus- / einlauf vom Mineralöl mürbe geworden, so daß die Säulen undicht wurden. Durch das Einsetzen neuer Septen, sowie der Kapillaren kann es zur Mobilisierung einzelner winziger Öltröpfchen kommen, welche die Ergebnisse von DOC, Trübe und MKW beeinflussen.

**Tab. 4.1: Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt DOC [mg/L] im Säuleneluat**

Zeit [h.mm]		DOC in mg/l				
Säule E	Säule A-E	Säule A Diesel	Säule B Benzin	Säule C Diesel	Säule D Benzin	Säule E Diesel
10:15	14:15	2,17	2,07	2,43	2,30	3,26
34:05	36:15	2,16	2,09	2,32	2,11	2,66
58:15	60:05	2,12	2,08	2,12	2,02	2,23
84:55	84:15	2,07	2,04	2,04	2,01	2,18
110:55	110:55	2,75	2,00	1,95	1,90	2,07
130:30	136:55	2,64	2,02	2,06	1,79	1,97
164:30	156:30	2,20	1,95	2,03	1,81	2,13
179:15	205:15	2,28	2,07	2,32	1,89	2,41
202:00	228:00	2,00	1,80	1,91	1,90	2,28
226:00	252:00	1,96	1,82	2,12	1,79	2,34
304:00	330:00	-	1,99	2,23	1,9	2,23
325:00	351:00	2,19	1,63	2,24	1,83	2,31
346:30	372:30	2,18	1,74	2,59	1,72	2,67

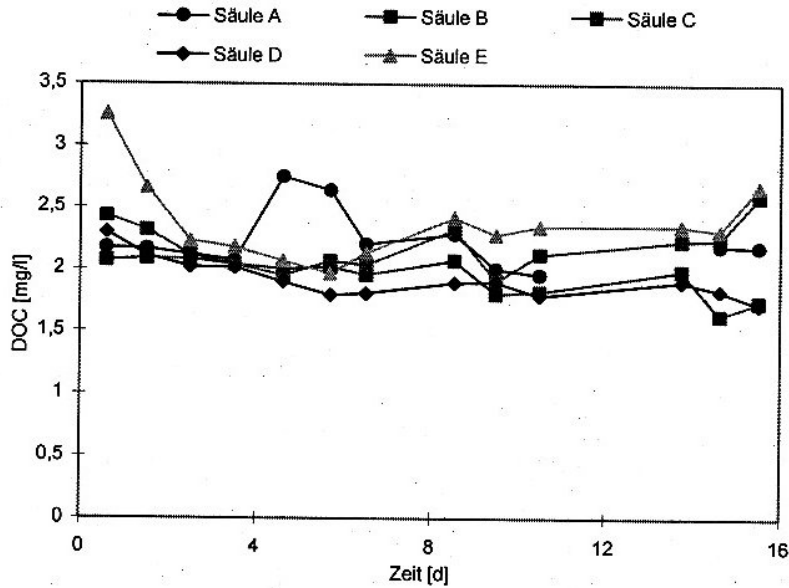


Abb. 4.1: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) im Säuleneluat über die Zeit.

### 4.3 Trübe

Der Verlauf der Trübe während der Elution ist in Tab. 4.2 und Abb. 4.2 dargestellt. Die Trübe zeigt zu Beginn eine geringe Abnahme, bleibt aber im Untersuchungszeitraum von 15 Tagen bis auf wenige Ausnahmen im Bereich von 0,25-0,5 FNU. Eine signifikante Erhöhung der Trübe wie es z.B. durch eine Emulsionsbildung der Fall wäre, ist nicht erkennbar. Allerdings streuen die Werte nach 4 Tagen etwas. Dies kann wie bei 4.2 DOC beschrieben auf die Elution von feinen Öltröpfchen beim Wechsel von Septen und Kapillaren zurückgeführt werden.

Tab. 4.2: Trübe [FNU] bei fortschreitender Elution der mit Öl residual gesättigten Säulen

Zeit [h:mm]		Trübe in FNU				
Säule E	Säule A-D	Säule A Diesel	Säule B Benzin	Säule C Diesel	Säule D Benzin	Säule E Diesel
10:15	14:15	0,24	0,494	0,436	0,401	
34:05	36:15	0,169	0,269	0,257	0,224	0,151
58:15	60:05	0,185	0,085	0,17	0,103	0,089
84:55	84:15	0,171	0,356	0,113	0,124	0,145
110:55	110:55	1,3	0,223	0,253	0,184	0,153
130:30	136:55	0,303	0,095	0,399	0,212	0,196
164:30	156:30	0,242	0,106	0,209	0,12	0,152
179:15	205:15	0,335	0,115	0,391	0,184	0,305
202:00	228:00	0,246	0,122	0,269	0,385	0,467
226:00	252:00	0,339	0,447	0,172	1,07	0,837
304:00	330:00	0,367	0,274	0,548	0,402	0,438
325:00	351:00	0,372	0,229	0,509	0,444	0,425
346:30	372:30	0,152	0,228	0,47	0,422	0,24

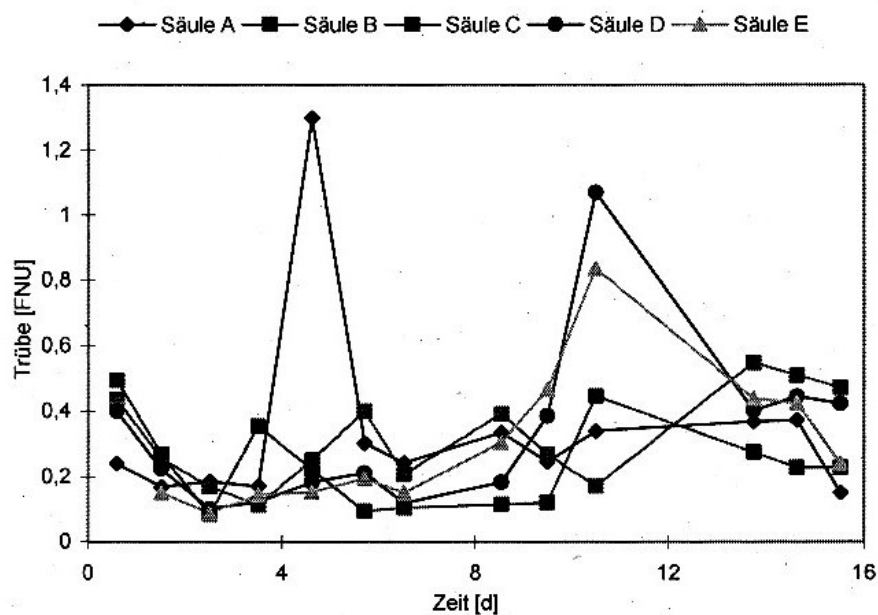


Abb. 4.2: Entwicklung der Trübe im Eluat über die Zeit.

#### 4.4 Gleichgewichtskonzentration der MKW

Die Löslichkeit der MKW in Wasser wurde wie bei 3.4 (Dialyse) beschrieben, ermittelt. Es ergaben sich Gleichgewichtskonzentrationen  $[C_{sat}]$  von 200  $\mu\text{g/l}$  - 300  $\mu\text{g/l}$  MKW-gesamt für Diesel und 14  $\text{mg/l}$  - 33  $\text{mg/l}$  MKW-gesamt für Benzin (nach Abtrennung der polaren Verbindungen mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

#### 4.5 Kohlenwasserstoff-Konzentrationen im Säuleneluat

Das Säuleneluat wurde über einen Zeitraum von 15 Tagen (FT-IR) bzw. 17 Tagen (GC-FID) beprobt. Der Fluß wurde anschließend gestoppt und die Säulen verschlossen. Nach weiteren 24 Tagen wurden die Säulen wieder geflutet und sofort beprobt. Die Flußrate beträgt 1,9  $\text{ml/min}$  - 2,0  $\text{ml/min}$ , was einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 2,3  $\text{m/d}$  - 2,6  $\text{m/d}$  entspricht.

In Tabelle 2.1 sind die Säulencharakteristika und die Menge an residualem Mineralöl aufgelistet. Die Residualsättigung beträgt für fast alle Säulen 19-21% des Porenvolumens. Nur die mit Quarzkies gefüllte und mit Benzin kontaminierte Säule D hat eine niedrigere Residualsättigung von 12%.

##### 4.5.1 Dieselöl-kontaminierte Säulen

Die MKW-Konzentrationen (Abb. 4.3; Tab. 4.3) (FT-IR, ohne polare Verbindungen) im Säuleneluat der mit Diesel kontaminierten Säulen A, C und E lagen einen Tag nach Einstellung der Residualsättigung bei ca. 500  $\mu\text{g/l}$  und gehen bis zum 4. Tag auf 260  $\mu\text{g/l}$  zurück. Die MKW-Konzentrationen für alle drei mit Diesel kontaminierten Säulen bleiben bis zum 15. Tag im Bereich von 200 bis 300  $\mu\text{g/l}$ . Einzelne höhere Konzentrationen z.B Säule E (6. Tag) und Säule A (14. Tag) sind nachweislich auf Dichtigkeitsprobleme an der betreffenden Säule zurückzuführen (siehe Abb. 4.1). Vom 5.-6. Tag stimmen die Konzentrationen im Säuleneluat sehr gut überein, nach dem 7. Tag kommt es zu einer stärkeren Streuung der Werte infolge von Dichtproblemen (Veränderung des Septenmaterials durch das MKW-haltige Wasser).

Betrachtet man die Summe der BTEX-Konzentrationen für die mit Diesel kontaminierten Säulen, so ist in den ersten 2-4 Tagen eine starke Abnahme der Konzentrationen von ca. 3000  $\mu\text{g/l}$  auf ca. 200  $\mu\text{g/l}$ , danach mehr oder weniger gleichbleibende Konzentrationen von 600-200  $\mu\text{g/l}$  zu beobachten. Diese Daten bestätigen die Analysen nach DIN 38 409 H18.

In Abb. 4.5 ist der Konzentrationsverlauf während der Elution der einzelnen BTEX jeder Säule dargestellt. Die Konzentrationen der einzelnen Stoffe gehen innerhalb der ersten Tage sehr stark auf einen mehr oder

weniger konstanten Wert zurück. Ausnahme bleibt aber Benzol, das schon nach wenigen Tagen nicht mehr nachzuweisen ist.

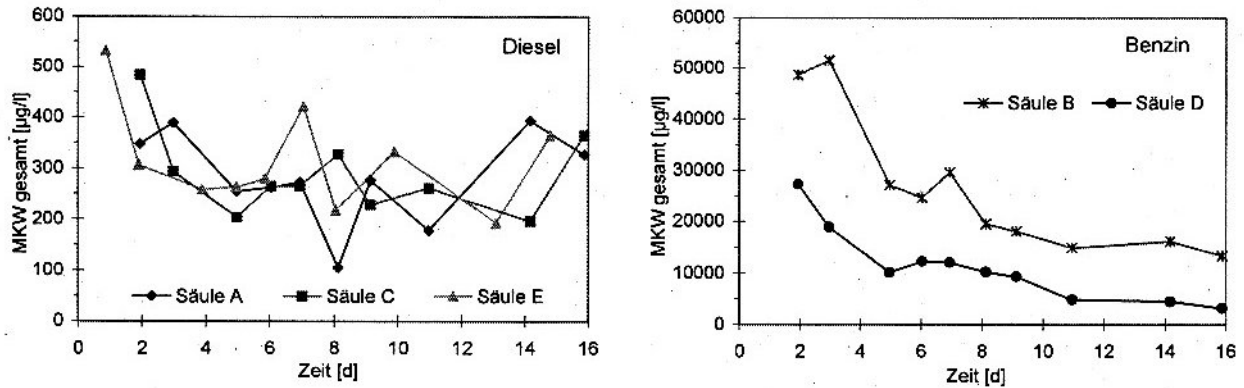


Abb. 4.3: MKW-Konzentrationen im Säuleneluat (FT-IR, ohne polare Verbindungen) für die mit Diesel (links) und Benzin (rechts) kontaminierten Säulen gegen die Zeit (Diesel: infolge von Dicht-Problemen stärkere Streuung der Werte nach dem 7. Tag).

#### 4.5.2 Benzin-kontaminierte Säulen

Die MKW-Konzentrationen (FT-IR, ohne polare Verbindungen) im Säuleneluat der mit Benzin kontaminierten Säulen B und D liegen im Vergleich zu den Eluat-Konzentrationen der mit Diesel kontaminierten Säulen um den Faktor 10-100 höher. Die MKW-Gehalte im Eluat nehmen in den ersten 5 Tagen stark, danach nur noch leicht ab, erreichen aber im Gegensatz zu den Dieselvesuchen im Versuchszeitraum keinen konstanten Wertebereich. Die Konzentrationsabnahme der beiden Säulen B und D verläuft über die Zeit in etwa parallel, unterscheiden sich aber ungefähr um den Faktor 2. Säule D mit nur 12% Residualsättigung zeigt zu Beginn der Elution 27 mg/l, nach 15 Tagen 3,18 mg/l, Säule B mit einer Residualsättigung von 19-21% bei der 1. Beprobung 48 mg/l und nach 15 Tagen 13,3 mg/l. Die erhöhte Konzentration der Probe 5 von Säule B läßt sich eindeutig dem teilweisen Leerlaufen der Säule während der Probenahme zuordnen. Die Unterschiede im MKW-Konzentrationsverlauf zwischen Säule B und D könnten auf eine unterschiedliche Residualsättigung in Säule B zurückgeführt werden.

Die BTEX-Konzentrationen (Summenparameter) für die mit Benzin kontaminierten Säulen gehen in den ersten 4 Tagen um bis zu 3 Größenordnungen (Säule D) zurück. Während sich die Konzentrationen bei Säule B danach zu stabilisieren scheinen, nehmen sie bei Säule D weiter langsam ab. Nach 15 Tagen Elution beträgt die Eluatkonzentration von Säule B 7,1 mg/l und Säule D 2,3 mg/l.

Verständlich wird diese Verhalten, wenn man den Konzentrationsverlauf der einzelnen Stoffe betrachtet (siehe Abb. 4.5). Während Ethylbenzol, p- und o- Xylol nach 4 Tagen bei beiden mit Benzin kontaminierten Säulen einen relativ konstanten Wert erreichen, gehen die Konzentrationen von Benzol gegen Null. Ähnlich sieht es mit dem Toluol aus, das etwas verzögert ebenfalls gegen Null strebt- Das bedeutet, daß die gut wasserlöslichen BTEX wie Benzol und Toluol aus solchen Proben relativ schnell (innerhalb von 10-15 Tagen) ausgewaschen werden.

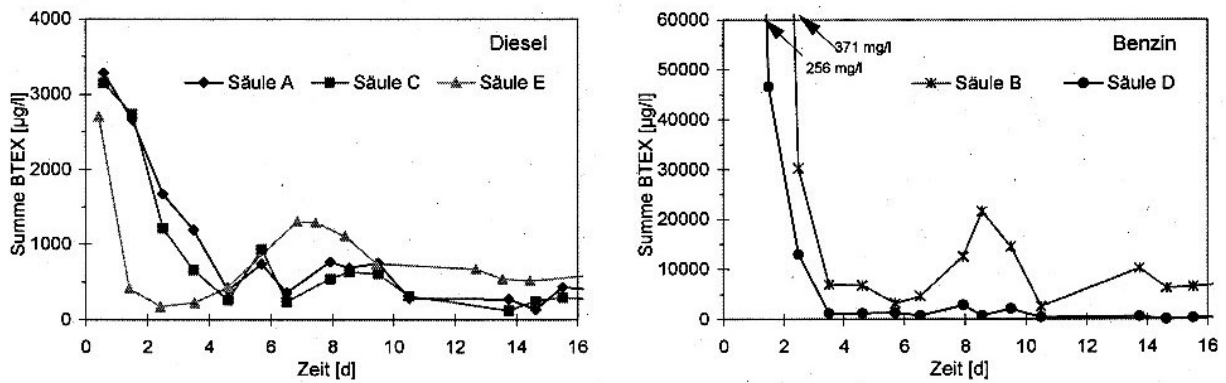


Abb. 4.4: Summe der BTEX-Konzentrationen im Säuleneluat (GC-FID) für die mit Diesel (links) und Benzin (rechts) kontaminierten Säulen mit der Zeit.

Tab. 4.3: MKW- Konzentrationen µg/l (FT-IR, ohne polare Verbindungen) im Säuleneluat über die Versuchszeit

Zeit [h:mm]		Mineralöl-Kohlenwasserstoffe (FT-IR) in µg/l				
Säule E	Säule A-D	Säule A Diesel	Säule B Benzin	Säule C Diesel	Säule D Benzin	Säule E Diesel
20:37	46:37	347,1	48613	483,2	27265	531,2
45:30	71:30	388,2	51500	293,6	18910	305,5
93:15	119:15	253,4	27121	202,7	10170	257,8
119:00	145:00	261,7	24576	263,6	12279	262
140:30	166:30	272,1	29566	264,4	12102	278,9
169:17	195:17	104,9	19531	326,1	10260	420,4
193:21	219:21	275,7	18053	227,2	9359	217
237:11	263:11	177,2	14937	260,7	4837	331,9
314:00	340:00	393,2	16106	195,7	4533	192,1
355:03	381:03	326,4	13356	364,2	3185	363,4

Tab. 4.4: Summe der BTEX-Konzentrationen ug/l (GC-FID) im Säuleneluat über die Versuchszeit

Zeit [h:mm]		Summe der BTEX-Konzentrationen				
Säule E	Säule A-D	Säule A [µg/l]	Säule C [µg/l]	Säule E [µg/l]	Säule B [µg/l]	Säule D [µg/l]
10:15	14:15	3283,4	3144,9	6429,3	371765	255681
34:05	36:15	2656,7	2736,4	5396,1	243605	46605
58:15	60:05	1671,5	1215,2	2891,6	30234	12926
84:55	84:15	1191,2	659,3	1857,5	6888	1233
110:55	110:55	389,1	261,5	659,9	6776	1233
130:30	136:55	735,3	931,2		3170	1312
164:30	156:30	353,3	237,0	603,7	4605	786
179:15	190:30	765,5	538,5	1319,4	12470	2815
202:00	205:15	685,8	636,5	1339,3	21651	837
226:00	228:00	748,1	607,2	1374,3	14472	2122
304:00	252:00	276,2	311,7	611,1	2589	448
325:00	330:00	270,2	123,2	420,7	10191	608
346:30	351:00	133,6	250,8	413,5	6272	73
403:00	372:30	430,0	298,6	760,9	6491	376
981:00	429:00	342,9	231,5	633,2	7832	258
	1007:00	432,2	213,2		7101	2438

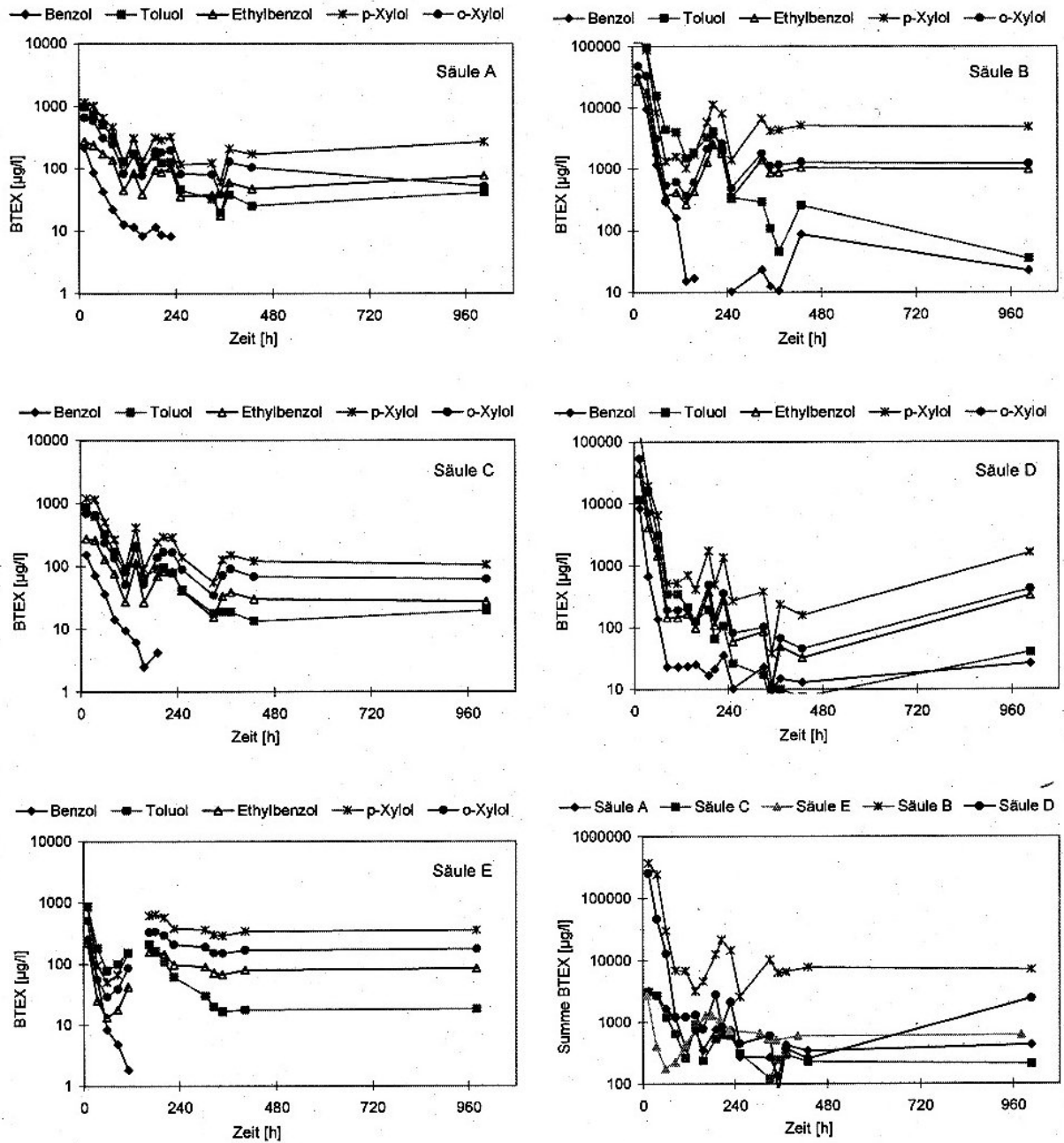


Abb. 4.5: BTEX-Konzentrationen im Säuleneluat (Einzelkonzentrationen und Summenparameter). Die Elution wurde nach 15 Tagen gestoppt, die Säulen verschlossen und nach 24 Tagen Standzeit noch einmal eluiert.

### 4.5.3 Vergleich der ausgetragenen Menge Öl mit der Gesamtmenge Öl

Wird die gesamte in der Säule residual vorliegende Ölmenge mit Kohlenwasserstoffen gleichgesetzt, kann über die Konzentrationen und der Flußrate die durch Lösung ausgetragene Ölmenge in % vom Ausgangsölgehalt berechnet werden. In Abb. 4.6 sind die so berechneten Prozente dargestellt. Bei den mit Diesel kontaminierten Säulen sind in 15 Tagen 0,02%-0,03% des residual vorliegenden Diesels ausgetragen worden, bei den mit Benzin kontaminierten Säulen 2%-3 %.

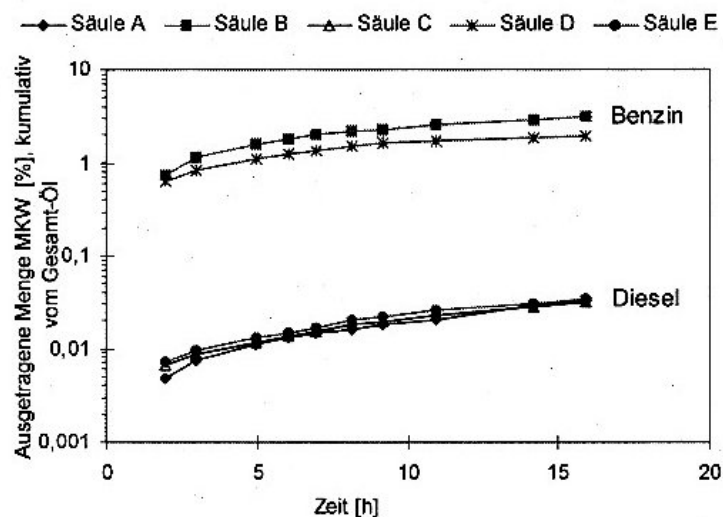


Abb. 4.6: Ausgetragene Menge Mineralöl in % vom residual vorliegenden Öl

### 4.5.4 Vergleich Löslichkeit der MKW und Konzentrationen im Säuleneluat

Vergleicht man die MKW (gesamt)-Konzentrationen im Säuleneluat mit denen der durchgeführten Dialyseversuche, so läßt sich feststellen, daß die MKW-Konzentrationen im Säuleneluat der mit Diesel kontaminierten Säulen von 260 µg/l auch nach 15 Tagen Elution im Bereich der im Dialyseversuch bestimmten Werte von 200 µg/l- 300 µg/l liegen. Die über die GC-FID-Messungen bestimmten Summenparameter der BTEX lagen ebenfalls im Bereich von 200 µg/l- 600 µg/l im Säuleneluat.

Tab. 4.5: Gleichgewichtskonzentrationen der MKW von Dieselöl und Benzin im Wasser bestimmt durch die Dialysemethode. Bestimmt wurden mit dem GC-FID die Einzelkomponenten der BTEX und mit dem FT-IR die Summenparameter MKW.

	GC-FID						FT-IR [µg/l]
	Benzol [µg/l]	Toluol [µg/l]	Ethylbenzol [µg/l]	p-Xylol [µg/l]	o-Xylol [µg/l]	Σ BTEX [µg/l]	
<b>Diesel</b>	10,4	75,7	27,0	83,9	55,1	252,2	101
	19,8	136,8	35,5	110,7	69,8	372,6	297,8
	6,6	90,7	18,3	56,8	40,4	212,8	307
							268
							262
<b>Benzin</b>	1096	5649	1320,4	5841,3	1872,7	15 780	14 194
	2123	5416	453,2	1722,3	644,5	10 359	33 690
							26 600
							32 935

Bei den mit Benzin kontaminierten Säulen liegen die MKW(gesamt)-Konzentrationen der Dialysemethode bei ca. 14 mg/l - 33 mg/l. Die MKW-Gehalte gemessen nach DIN 38 409 H18 erreichen nach 15 Tagen

Elution in Säule B 13,3 mg/l und in Säule D 3,2 mg/l- Die Summen der BTEX lag am Versuchsende bei 7,1 mg/l für Säule B und 2,4 mg/l für Säule D.

## 5. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Löslichkeit von MKW aus residualer Sättigung, wurden **5** Säulenversuche durchgeführt. Die mit Sanden verschiedener Korngrößen gefüllten Säulen wurden mit Dieselöl, bzw. Benzin (bleifrei) residual gesättigt. Die Durchströmung der Säulen mit Wasser erfolgte von **oben nach unten**. Die Säuleneluate wurden mit 1,1,2-Trichlortrifluoethan extrahiert und mit einem Infrarotspektrometer gemessen. Zusätzlich wurden die Eluatkonzentrationen auf die 6 BTEX hin untersucht. Die Gleichgewichtskonzentration Mineralöl/Wasser wurde in Dialyseversuchen ermittelt.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- **Die MKW-Konzentrationen im Eluat nehmen über einen Zeitraum von 2-4 Tagen ab und erreichen dann ein mehr oder weniger stabiles Plateau.**
- **Benzol wird relativ schnell ausgewaschen (unter Umständen innerhalb einer Woche)(Konzentrationen nehmen permanent ab).**
- **Die Durchströmung der Säulen muß bei hoher Residualsättigung von oben nach unten erfolgen, um die Elution von eventuell mobilisiertem Mineralöl durch Erschütterungen zu verhindern.**
- **Beprobung des Eluats: nach 2-5 Tagen Elution. Die Sättigungskonzentration im Säuleneluat kann i.a. bestimmt werden. Bei einer Quantifizierung der Sättigungskonzentration mit den BTEX-Aromaten ist zu beachten, daß Benzol relativ schnell ausgewaschen wird und deshalb die Versuchslaufzeit kurz gehalten werden muß (1-3 Tage).**