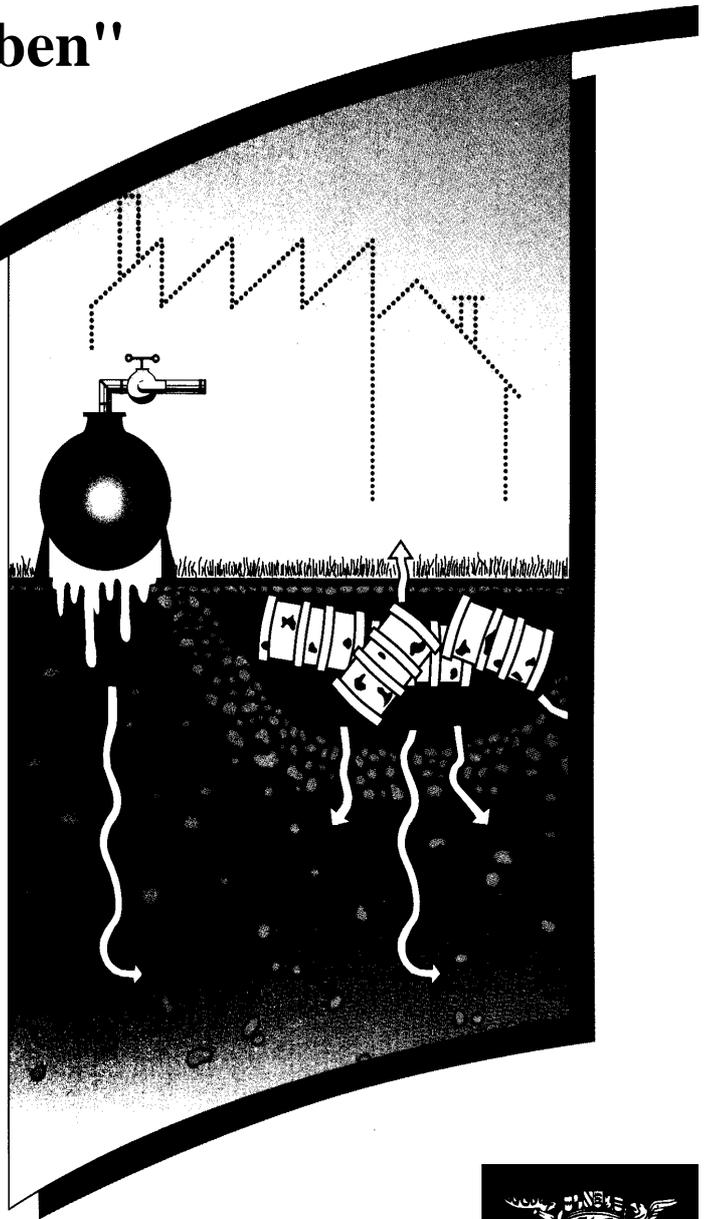


Zentraler Fachdienst Wasser - Boden - Abfall - Altlasten bei  
der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

**Handbuch Altlasten  
und Grundwasserschadensfälle**

# Literaturstudie "Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben"

Texte und Berichte zur Altlastenbearbeitung

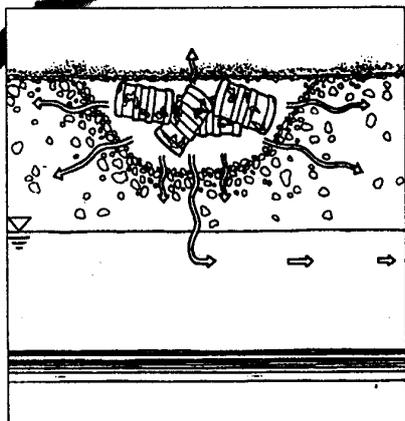


**BODEN  
ABFALL  
ALLASTEN**



**MINISTERIUM  
FÜR UMWELT  
UND VERKEHR**

# Literaturstudie "Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe in Boden- und Abfallproben"



Herausgegeben von der  
Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
1. Auflage

Karlsruhe 1994



Altlastenfachinformation im WWW

## **Impressum**

**Herausgeber:** Landesanstalt für Umweltschutz  
Baden-Württemberg  
Griesbachstr. 1  
76185 Karlsruhe

**Redaktion:** Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg  
Abteilung Boden, Abfall, Altlasten  
Referat 54 – Altlastensanierung  
Dr. Iris Blankenhorn

**Verfasser:** G. Süßkraut  
Dr.-Ing. M. Röhrich  
B. Pfeifer  
J. Steketee  
TAUW Umwelt GmbH  
Ingenieurbüro Mannheim  
P7, 20-21 (Planken)  
68161 Mannheim

Karlsruhe, Juli 1994

**Bei diesem Ausdruck handelt es sich um eine Adobe Acrobat Druckvorlage. Abweichungen im Layout vom Original sind rein technisch bedingt. Der Ausdruck sowie Veröffentlichungen sind -auch auszugsweise- nur für eigene Zwecke und unter Quellenangabe des Herausgebers gestattet.**

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>ALLGEMEINE LITERATURAUSWERTUNG .....</b>	<b>2</b>
2.1	GRUNDLAGEN UND AUFGABENSTELLUNG .....	2
2.2	MIESS, R. (1993): MOBILITÄTSERMITTLUNG VON SCHADSTOFFEN IN BÖDEN MIT HILFE VON LYSIMETERN .....	3
2.3	HERBERT, M. ET AL (1992): SORPTION POLYCYCLISCHER AROMATISCHER KOHLENWASSERSTOFFE (PAK) BEI DER FILTRATION VON WASSERPROBEN .....	4
2.4	TSCHISTOWSKAJA, I. ET AL (1994): LEUCHTBAKTERIENTEST BEI HERBIZIDKONTAMINIERTEN FLÄCHEN ...	5
2.5	HADACHER, J. (1993): ZUR BESTIMMUNG DER ELUIERBARKEIT UND DES AUSLAUGVERHALTENS VON BÖDEN, SCHLACKEN UND DEPONIEGUT .....	6
2.6	GRATHWOHL, P. ET AL (1993): UNTERSUCHUNGEN ZUR BESTIMMUNG DER SCHADSTOFFFREISETZUNGSRATEN AUS KONTAMINIERTEM AQUIFERMATERIAL .....	7
2.7	GRATHWOHL, P. ET AL (1994): DESORPTION OF ORGANIC POLLUTANTS (PAH) FROM CONTAMINATED AQUIFER MATERIAL .....	8
2.8	FRIGGE, J. (1990): WELCHE KRITERIEN LASSEN SICH AUS UNTERSCHIEDLICHEN ELUTIONSTESTS ABLEITEN? .....	9
2.9	LFU BADEN-WÜRTTEMBERG (1993): GRUNDWASSERÜBERWACHUNGSPROGRAMM .....	9
<b>3</b>	<b>LITERATURAUSWERTUNG ÜBER DIE ENTWICKLUNG VON ELUTIONSVERFAHREN IN DEN NIEDERLANDEN.....</b>	<b>10</b>
3.1	BISHERIGE ENTWICKLUNGEN BEI ELUTIONSVERFAHREN FÜR SCHWER LÖSLICHE ORGANISCHE SCHADSTOFFE.....	10
3.2	GENORMTE NIEDERLÄNDISCHE ELUTIONSVERFAHREN.....	10
3.2.1	<i>Allgemeine Anweisungen für Elutionsverfahren (NEN 7340).....</i>	<i>11</i>
3.2.2	<i>Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit) (NEN 7341).....</i>	<i>12</i>
3.2.3	<i>Säulen- und Kaskadentest (NEN 7343).....</i>	<i>13</i>
3.2.4	<i>Diffusionstest (Standtest) (NEN 7345).....</i>	<i>14</i>
3.3	ALLGEMEINE EINFLUßGRÖßEN BEI ELUTIONSVERFAHREN .....	15
3.4	WICHTIGE EINFLUßGRÖßEN BEI DER AUSLAUGUNG ORGANISCHER STOFFE .....	15
3.5	UNTERSUCHUNGEN DURCH RIVM.....	16
3.5.1	<i>Elution nicht-flüchtiger organischer Stoffe .....</i>	<i>17</i>
3.5.2	<i>Elution flüchtiger organischer Stoffe.....</i>	<i>19</i>
3.6	UNTERSUCHUNGEN DURCH ECN. ....	20
3.7	UNTERSUCHUNGEN DURCH TAUW. ....	20
3.7.1	<i>Adsorptionsverluste beim Filtrieren. ....</i>	<i>20</i>
3.7.2	<i>Adsorptionsverluste beim Zentrifugieren.....</i>	<i>25</i>
3.7.3	<i>Verdampfungsverluste beim Diffusionstest und bei der Druckfiltration.....</i>	<i>26</i>
3.7.4	<i>Zusammensetzung des Elutionsmittels.....</i>	<i>28</i>
3.8	ZUSAMMENFASSUNG.....	29
<b>4</b>	<b>LITERATURAUSWERTUNG ÜBER DIE ENTWICKLUNG VON ELUTIONSVERFAHREN IN DEN USA.....</b>	<b>31</b>
4.1	BISHERIGE ENTWICKLUNGEN BEI ELUTIONSVERFAHREN FÜR SCHWER LÖSLICHE ORGANISCHE SCHADSTOFFE .....	31
4.2	GENORMTE AMERIKANISCHE ELUTIONSVERFAHREN .....	31
4.2.1	<i>Methode 1311 (TCLP).....</i>	<i>31</i>
4.2.2	<i>Methode 1312.....</i>	<i>32</i>
4.3	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)(1989): STABILIZATION/SOLIDIFICATION OF CERCLA AND RCRA WASTES .....	33
4.4	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)(1986): HANDBOOK FOR STABILIZATION/SOLIDIFICATION OF HAZARDOUS WASTES .....	33

4.5	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA)(1986): PERFORMANCE TESTING OF METHOD 1312. QUALITY ASSURANCE (QA) SUPPORT FOR RESOURCE CONSERVATION AND RECOVERY ACT (RCRA) .....	34
4.6	UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA) (1991): LEACHABILITY PHENOMENA...	40
4.7	HAM, R.K. ET. AL (1979): COMPARISON OF THREE WASTE LEACHING TESTS .....	41
4.8	HOLMES, T.T.; BRICKA, R.M. (1990): REPRODUCIBILITY OF TOXICITY CHARACTERISTICS LEACHING PROCEDURE .....	43
4.9	MYERS, T.E. ET AL (1992): RECENT DEVELOPMENTS IN LEACHATE TESTING AND EVALUATION .....	44
4.10	WARNER, J.S. ET AL. (1981): DEVELOPMENT OF A METHOD FOR DETERMINING THE LEACHABILITY OF ORGANIC COMPOUNDS FROM SOLID WASTES .....	47
<b>5</b>	<b>LITERATURAUSWERTUNG ÜBER DIE ENTWICKLUNG VON ELUTIONSVERFAHREN IN KANADA.....</b>	<b>56</b>
5.1	BISHERIGE ENTWICKLUNGEN BEI ELUTIONSVERFAHREN FÜR SCHWER LÖSLICHE ORGANISCHE SCHADSTOFFE .....	56
5.2	WASTEWATER TECHNOLOGY CENTRE ENVIRONMENT CANADA (1990): COMPENDIUM OF WASTE LEACHING TESTS.....	56
5.2.1	<i>Klassifizierung von Elutionsverfahren.....</i>	<i>58</i>
5.2.2	<i>Wichtige Elutionsvariablen.....</i>	<i>61</i>
5.2.3	<i>Beschleunigte Verfahren.....</i>	<i>64</i>
5.2.4	<i>Interpretation von Ergebnissen .....</i>	<i>65</i>
<b>6</b>	<b>RESÜMEE.....</b>	<b>72</b>
6.1	ZUSAMMENFASSUNG.....	72
6.2	VORSCHLÄGE ZUR WEITEREN VORGEHENSWEISE.....	73
<b>7</b>	<b>LITERATUR.....</b>	<b>75</b>
	<b>ABBILDUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>78</b>
	<b>TABELLENVERZEICHNIS.....</b>	<b>79</b>
	<b>INDEXVERZEICHNIS.....</b>	<b>81</b>

# 1 Einleitung

In der gemeinsamen Verwaltungsvorschrift des Umweltministeriums und des Sozialministeriums über Orientierungswerte für die Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen vom 16.09.1993 (GABl. S. 1115, 1993) werden zur Beurteilung der Gefährdung von Schutzgütern sowie zur Festlegung von Sanierungszielen Konzentrationswerte genannt. Diese sind in drei Belastungsstufen unterteilt, nämlich Hintergrundwerte (H-Werte, als grundsätzliche Anforderung), Prüfwerte (P-Werte, als allgemeine Mindestanforderung) und maximal zulässige Emissionswerte (eM-Werte, als einzelfallbezogene Mindestanforderung).

Die P-Werte zum Schutze des Grundwassers beziehen sich auf den durch Sickerwasser oder Grundwasser eluierbaren Anteil der Schadstoffe im kontaminierten Boden. Zur Abschätzung der eluierbaren Anteile werden derzeit in-vitro-Eluate nach dem DEV-S4-Verfahren herangezogen, wobei allerdings bekannt ist, daß bei lipophilen organischen Stoffen (z.B. PAK) die labormäßig ermittelte Eluatbelastung (z.B. durch Adsorption an Laborgefäßen) Teile der Schadstoffbelastung u.U. nicht widerspiegelt.

Um Grundwassergefährdungen durch auslaugbare Schadstoffe besser beurteilen zu können, ist es notwendig, neue oder modifizierte Elutionsverfahren zu entwickeln, insbesondere um die Auslaugbarkeit schwer löslicher organischer Schadstoffe möglichst realitätsnah abbilden zu können.

Die bestehenden Elutionsverfahren wurden in der Regel entwickelt, um die Auslaugbarkeit von anorganischen Stoffen aus Böden, Abfallablagerungen, verfestigten Abfällen und Baustoffen zu bestimmen.

## 2 Allgemeine Literaturlauswertung

### 2.1 Grundlagen und Aufgabenstellung

In einem ersten Schritt waren von Tauw in einer Datenbankrecherche und Literaturlauswertung mehr als 210 Titel mit Bezug auf Elutionsverfahren ermittelt worden. Auf Grundlage dieser Datenbankrecherche wurden relevante Titel auf Informationen über Elutionsverfahren für organische Schadstoffe ausgewertet. Aufgabe der vorliegenden Literaturstudie ist es, anhand von Recherchen und Auswertung eigener Erfahrungen den aktuellen Kenntnisstand über die Entwicklung und Anwendung von Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe darzustellen. Insbesondere werden dabei neben den Entwicklungen an deutschen Institutionen die Entwicklungen in den Niederlanden, den USA und Kanada betrachtet.

In der vorliegenden Literaturstudie werden nur die Titel besprochen, die spezielle Informationen über Elutionsverfahren für organische Schadstoffe lieferten oder grundsätzliche Informationen für die Entwicklung von Elutionsverfahren.

Die aus der Literatur gewonnenen Daten sind so aufbereitet, daß nach einer kurzen Inhaltsangabe relevante Ergebnisse (z.B. Labordaten) und relevante Informationen (z.B. verwendete Geräte) zur Entwicklung von Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Stoffe aufgelistet werden. In einem weiteren Schritt werden einzelne Verfahren beschrieben, hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit auf organische Schadstoffe bewertet und ggf. Ansätze für weitere Entwicklungen vorgeschlagen. Um der Bedingung der möglichst realitätsnahen Simulierung der in situ auftretenden wäßrigen Elution weitgehend Rechnung zu tragen, sind insbesondere die Erfahrungen mit Elutionsverfahren berücksichtigt, die wäßrige Lösungen als Elutionsmittel verwenden. Das Elutionsverfahren soll in erster Linie die Beurteilung der Sickerwasserbelastung nach Passage eines kontaminierten Bereiches ermöglichen. Zu worst-case-Betrachtungen kann es außerdem in Einzelfällen hilfreich sein, die maximale Auslaugbarkeit zu kennen.

Um Elutionsverfahren zu bewerten und ggf. Vorschläge zur Modifikation zu entwickeln ist es notwendig, sämtliche die Auslaugung beeinflussende Parameter zu kennen. Die wäßrige **Elution** wird beeinflusst durch:

- Boden- bzw. Abfallstruktur
- Temperatur
- Niederschlagsmenge
- pH-Wert
- Redoxpotential
- Ionenaustauschkapazität
- Säure-/ Basekapazität
- Sickergeschwindigkeit
- Mikroorganismen
- Wechselwirkungen der Substanzen untereinander

Hinzu kommen weitere verfahrensabhängige Faktoren:

- Probenvorbereitung
- Zusammensetzung des Eluenten
- L/S (liquid/solid) - Verhältnis
- Aggregatgröße des Materials (zerkleinert oder unzerkleinert)
- Kontakt der Flüssigkeit mit der Feststoffprobe
- Bewegung bei der Elution
- Zeitdauer der Elution
- Verluste durch Adsorption an Apparaturen und Filtern, Verflüchtigungen, biologischer Abbau, fotochemischer Abbau

In der Literatur [18], [26] werden eine Fülle von verschiedenen Elutionsverfahren, die Art ihrer Durchführung und die speziellen Einsatzbereiche beschrieben. Fast alle diese Verfahren wurden für anorganische Schadstoffe entwickelt. Sie dienen in der Regel zur Klassifizierung von festen Abfällen bzw. Sondermüll.

Für schwer lösliche organische Schadstoffe gibt es derzeit kein speziell entwickeltes Elutionsverfahren.

Trotzdem bzw. mangels Alternativen werden standardisierte Verfahren, wie die TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) der US EPA oder die DIN 38414-S4 auch zur Bestimmung der Eluierbarkeit von schwer löslichen bis hin zu flüchtigen organischen Schadstoffen mit herangezogen. Die damit erzielten Ergebnisse sind aufgrund der ungelösten Probleme bei der Eluatherstellung und Analyse jedoch zweifelhaft.

## **2.2 Miess, R. (1993): Mobilitätsermittlung von Schadstoffen in Böden mit Hilfe von Lysimetern**

### **Inhalt:**

Im Rahmen eines Forschungsvorhabens wurde eine Methode zur Ermittlung von Schadstoffen in Böden von Altlasten erarbeitet. Dazu wurde ein Laborlysimeter entwickelt, um eine möglichst naturnahe Simulation von Bodenvorgängen unter den klimatischen Bedingungen des jeweiligen Standortes zu ermöglichen. Untersucht wurde die Auslaugung von Quecksilber aus Böden eines Überschwemmungsgebietes und eines Holzimprägnierbetriebes [1].

### **Relevante Informationen:**

In der Beschreibung zur Untersuchungsmethode wird u.a. darauf hingewiesen, daß Elutionsverfahren die in der Natur ablaufenden Auslaugprozesse nicht repräsentativ wiedergeben. Die Autorin bezeichnet insbesondere das Elutionsverfahren nach DEV S4 als nicht geeignet, um reproduzierbare Eluatkonzentrationen zu erreichen. Als Grund dafür werden vor allem ein unnatürliches L/S-Verhältnis ( $L/S = \text{Liquid/Solid} = \text{Flüssigkeit/Feststoff}$ ) und die von der Natur abweichende pH/Eh-Bedingungen angeführt.

Die Autorin bemängelt an diesem Verfahren weiterhin, daß die Kenngrößen des zu untersuchenden Materials nicht ausreichend definiert sind sowie daß beim Vergleich von Elution nach DEV S4 und Lysimeterversuchen im Labor und im Feld bei der Elution nach DEV S4 unrealistisch hohe Schadstoffkonzentrationen ermittelt wurden. Bezüglich organischer Schadstoffe erwähnt sie allgemein, daß für CKW- und BTX-Untersuchungen die Temperatur des Eluenten, die Umdrehungszahl des Elutionsbehälters und die Art der Filtration nach DEV S4 nicht vorgegeben sind [1].

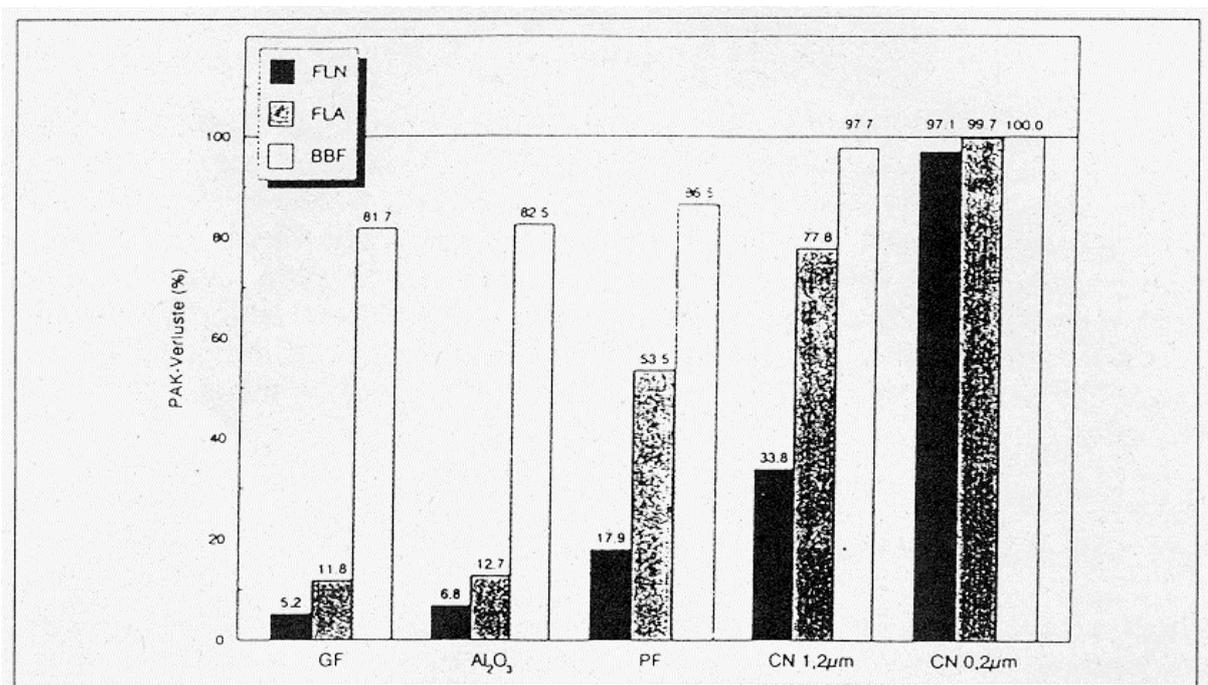
## 2.3 Herbert, M. et al (1992): Sorption polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Filtration von Wasserproben

### Inhalt:

Bei Versuchen zur Filtration von mit PAK belasteten Wasserproben wurde festgestellt, daß insbesondere mit organischen Filtermaterialien erhebliche Verfälschungen der Meßergebnisse auftreten können [2].

### Relevante Ergebnisse:

Aus Abbildung 1 lassen sich drei Abhängigkeiten erkennen:



**Abb.1: Prozentuale Abnahme der PAK-Konzentration nach der Filtration von je 250 ml Testlösung mit fünf verschiedenen Filtern**

FLN = Fluoren, FLA = Fluoranthen, BBF = Benz(b)fluoranthen  
GF = Glasfaserfilter, PF = Papierfilter, CN = Cellulose-Nitrat

- Je höher der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient ( $K_{OW}$ ) und damit die Hydrophobizität der PAK, desto größer der Gesamtverlust.
- Die Gesamtverluste bei organischen Filtermaterialien sind größer als bei anorganischen Filtermaterialien.
- Bei gleicher Apparatur und Filtermaterial nehmen mit abnehmender Porengröße die Gesamtverluste zu.

Der Fehler wächst mit zunehmendem  $K_{OW}$ -Wert, so daß ab Fluoranthen eine Filtration auch mit anorganischen Filtermaterialien als problematisch anzunehmen ist. Infolge des stark hydrophoben Charakters dieser Verbindungen ist daher mit Sorptionsverlusten auch an anorganischen Materialoberflächen zu rechnen.

## 2.4 Tschistowskaja, I. et al (1994): Leuchtbakterientest bei herbizidkontaminierten Flächen

### Inhalt:

In der vorliegenden Arbeit wurde der Leuchtbakterientest zur Bewertung von Eluaten aus chlororganisch kontaminierten Bodenproben eingesetzt. Die Böden waren stark mit **DDT- und HCH-Derivaten** belastet. Als Vergleich zum Leuchtbakterientest wurden analytisch-chemische Bestimmungen von chlororganischen Pestiziden im Original und im Eluat durchgeführt. Als Elutionsmittel wurden unterschiedliche Lösungen eingesetzt. Als Elutionsverfahren diente das DEV S4 Verfahren (100g Boden mit 1 l Elutionsmittel). Abbildung 2 zeigt im Vergleich die Konzentrationen im Original und mit drei verschiedenen Elutionsmitteln [3].

### Relevante Ergebnisse:

Die DDT-Derivate waren unter allen angewandten Bedingungen schwer eluierbar, während HCH-Derivate besser von der festen in die flüssige Phase übergangen. Insbesondere war eine wäßrige Elution im sauren pH-Bereich (5% HCl) am geeignetsten.

Organochlorpestizide	Boden ( $\mu\text{g}/100 \text{ g TR}$ )	Elutionsmittel <sup>1</sup>					
		I <sup>2</sup>	% <sup>3</sup>	II <sup>2</sup>	% <sup>3</sup>	III <sup>2</sup>	% <sup>3</sup>
Aldrin	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
p,p'-DDD	722	3,82	0,5	7,42	1	3,46	0,5
p,p'-DDE	127	0,34	0,3	0,64	0,5	0,26	0,2
o,p'-DDT	643	0,34	0,05	1,48	0,2	0,05	0,008
p,p'-DDT	1640	4,60	0,3	11,3	0,7	6,66	0,4
Dieldrin	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
alpha-	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
Endosulfat							
beta-	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
Endosulfat							
Endosulfan-	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
sulfat							
Endrin	16	< 0,03		< 0,03		< 0,03	
$\alpha$ -HCH	20,2	4,08	20,2	5,57	27,5	2,87	14,2
$\beta$ -HCH	8,9	0,46	5,2	0,48	5,4	0,79	8,9
$\gamma$ -HCH	4	0,99	24,7	1,70	42,5	0,38	9,5
$\delta$ -HCH	1,3	0,06	15,3	0,08	6,1	0,08	6,1
Heptachlor	1,3	0,1	7,7	0,04	40	0,03	30
Isodrin	< 5	< 0,03		< 0,03		< 0,03	

1 als Elutionsmittel fanden Verwendung: I Wasser, II wäßrige Lösung mit 5% Dimethylsulfoxid, III Wasser mit 5% Salzsäure.  
2 in  $\mu\text{g}$   
3 gibt an, wieviel Prozent der im Boden vorliegenden Menge der entsprechenden Verbindung unter den dargestellten Bedingungen in das Eluat überging

Abb.2: Elution von Organochlorpestiziden aus einer Bodenprobe mit unterschiedlichen Elutionsmitteln. GC-ECD-Bestimmung entweder im Original (Soxhlet-Extraktion) oder nach Standardelution (DEV S4)

## 2.5 Haidacher, J. (1993): Zur Bestimmung der Eluierbarkeit und des Auslaugverhaltens von Böden, Schlacken und Deponiegut

### Inhalt:

Zur Bestimmung des Auslaugverhaltens von Feststoffen wurden **mehrere Elutionsverfahren** diskutiert. Extraktionsverfahren mit Salzlösungen, Komplexbildnern und Säuren wurden ausgeschlossen, da diese Methoden keiner Simulation der natürlichen Vorgänge entsprechen (ausgenommen Säure- und Salzgehalte des Regenwassers).

U.a. wurden die Eluierbarkeit nach DIN 38141-S4 (Schütteln in einer Weithalsflasche), Beschallung der Probe mit Ultraschall in einem Erlenmeyerkolben, Perkulationsuntersuchung in einer Säule und eine Sättigungswasserextraktion ebenfalls in einer Säule näher erläutert und die Vor- und Nachteile verifiziert. Auf weitere Elutionsverfahren wird nur kurz eingegangen. Speziell auf organische Parameter und Probleme bei der Elution wird nicht eingegangen [4].

**Relevante Ergebnisse:**

- Perkolationsuntersuchungen und die Sättigungswasserextraktion entsprechen derzeit den natürlichen Vorgängen bei der Auslaugung am ehesten.
- Es ist nicht sinnvoll, eine gesamte Eluierbarkeit anzugeben, da dieser Wert keinerlei Aussagen über die zeitliche Verteilung der Auslaugung ergibt.

## 2.6 Grathwohl, P. et al (1993): Untersuchungen zur Bestimmung der Schadstofffreisetzungsraten aus kontaminiertem Aquifermaterial

**Inhalt:**

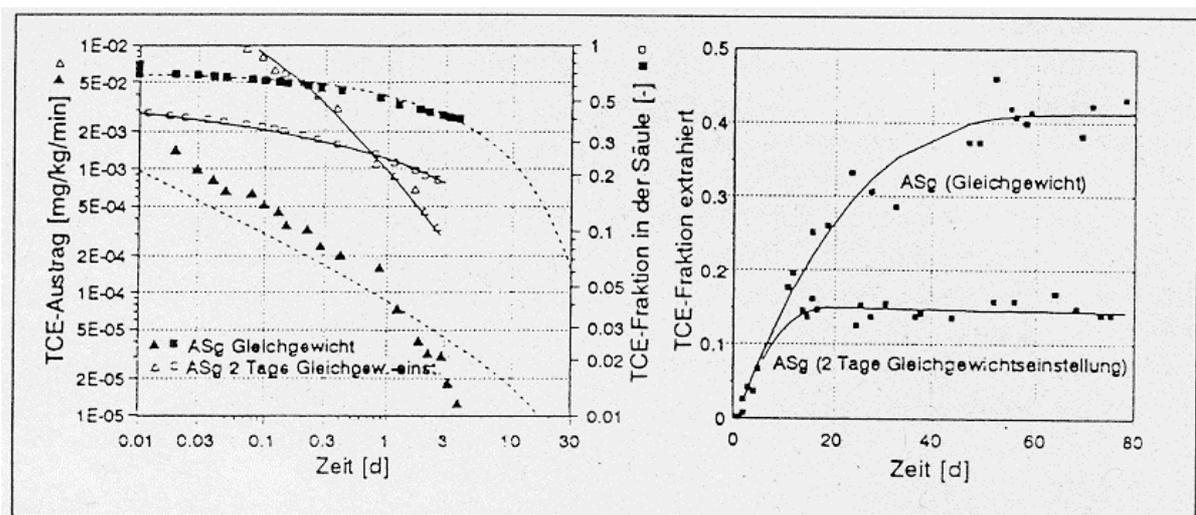
In Säulenexperimenten wurde die **Elution von Trichlorethen** (CKW, sorbiert), **Fluoranthen und Benzo(a)athracen** (PAK, Lösung aus residualer Phase, Teeröl) aus wassergesättigtem Aquifermaterial untersucht [5].

**Relevante Ergebnisse:**

Die Desorptionsrate von Trichlorethen hängt ab von:

- der Sorptionskapazität (bzw. dem Gehalt an organischem Material),
- der Lithologie,
- der Korngröße,
- dem vor der Desorption erreichten Grad der Gleichgewichtseinstellung.

In Abbildung 3 ist die Abhängigkeit der Desorption vom Grad der Gleichgewichtseinstellung für Trichlorethylen dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen analytische Lösungen.



**Abb.3: Abhängigkeit der Desorption vom Grad der Gleichgewichtseinstellung, Links: Säuleneelution, Rechts: Toluol-Extraktion**

Die Lösungsraten einzelner PAK aus residualer Teerölphase hängen u.a. von der Verteilung der Phase im porösen Medium und damit ebenfalls von der Korngröße und der Korngrößenverteilung des untersuchten Aquifermaterials ab. Die gestrichelten Linien zeigen die Höhe der berechneten Gleichgewichtsbedingungen. Der Autor beschreibt die Vorgänge in der Bodenmatrix selbst. Ein Hinweis auf Elutionsverfahren erfolgt nur dahingehend, daß das Verfahren nach DIN 38414-S4 weder den Einfluß der unter natürlichen Bedingungen höheren Feststoff/Wasser - Verhältnisse, noch den zeitlichen Verlauf der Schadstofffreisetzung bzw. Schadstofflösung erfaßt. Abbildung 4 zeigt die zur Untersuchung verwendete Apparatur [5].

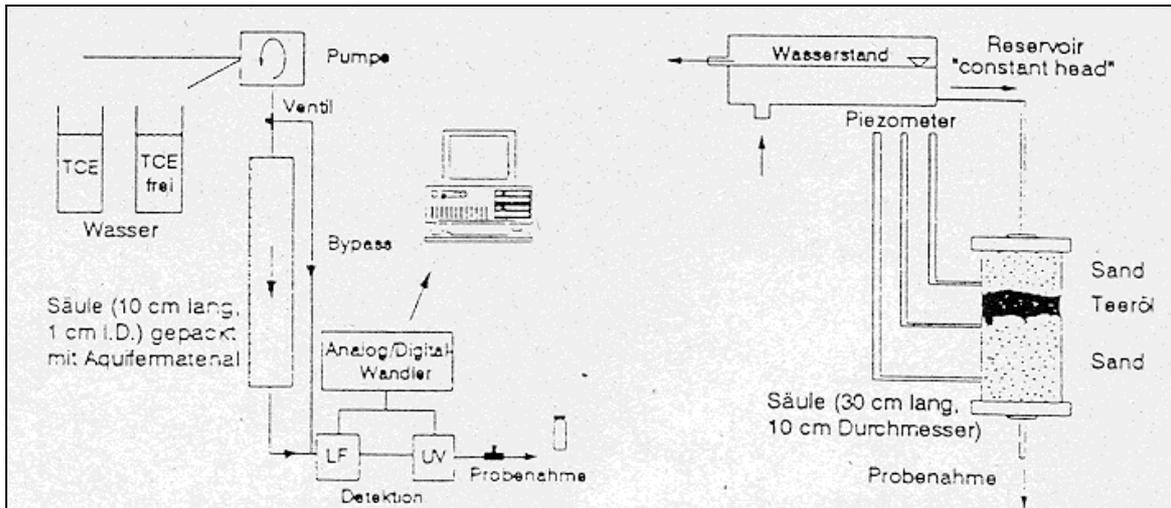


Abb.4: Aufbau der Säulenexperimente zur Simulation des Schadstoffaustrages aus Aquifersanden; Links: Desorption, Rechts: Lösung von PAK aus Teeröl

## 2.7 Grathwohl, P. et al (1994): Desorption of organic pollutants (PAH) from contaminated aquifer material

### Inhalt:

Durchführung von Säulen- und Batchversuchen zur Auslaugung ausgewählter PAK aus Material eines Grundwasserleiters [6].

### Relevante Ergebnisse:

- Die Desorption (Elution) von PAK aus Material eines Grundwasserleiters ist diffusionslimitiert, d.h. die Diffusion der PAK aus den Poren stellt den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt dar.

### Relevante Informationen:

- Bei der Entwicklung und Bewertung von Elutionsverfahren ist einer eventuell durch Diffusionsprozesse verzögerten Elution Rechnung zu tragen.

## 2.8 Frigge, J. (1990): Welche Kriterien lassen sich aus unterschiedlichen Elutionstests ableiten?

### Inhalt:

Vergleich von Lysimetertest und Schütteltest nach DIN 38414-S4. Keine Hinweise auf spezifische Stoffe [7].

### Relevante Ergebnisse:

- Wegen der geringen Aussagekraft von Eluat-Schnelltests sollten diese nicht für die Erstellung von Entsorgungsrichtlinien herangezogen werden. Vielmehr sind hierzu praxisnahe Lysimetertests geeignet, die zwar eine wesentlich längere Versuchsdauer beanspruchen, aber in Zusammenhang mit anderen Versuchen aussagekräftiger hinsichtlich des Langzeitverhaltens von Deponien sind.

## 2.9 LfU Baden-Württemberg (1993): Grundwasserüberwachungsprogramm

### Inhalt:

Literaturstudie über mögliche Fehlerquellen bei der Grundwasserprobenahme.

### Relevante Informationen:

In Kapitel 3.2 "Materialien" und Kapitel 4 "Probengefäße" wird ausführlich auf das Problem der Adsorption/Desorption von Schadstoffen an verschiedenen Materialien eingegangen:

- Aus PVC Schöpfgeräten entweichen im Elutionsversuch mehrere organische Verbindungen (z.B. Weichmacher).
- Edelstahl und Teflon erscheinen als das am besten geeignete Pumpenmaterial.
- Als Schlauchmaterial ist ebenfalls Teflon am besten geeignet; Silicon, Gummi und PVC sind ungeeignet.
- Bei Untersuchungen mit Pestiziden zeigten nur Quarzglas und Teflongefäße keine Sorption der Wirkstoffe.
- bei Kunststoffflaschen besteht die Gefahr, daß besonders organische Stoffe sorbiert werden.

## 3 Literaturlauswertung über die Entwicklung von Elutionsverfahren in den Niederlanden

### 3.1 Bisherige Entwicklungen bei Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe

Im Jahre 1986 wurde in den Niederlanden die erste Untersuchung über die Entwicklung eines Elutionsverfahrens für organische Schadstoffe in Abfällen veröffentlicht [8].

1988 wurde von Tauw eine Untersuchung über die Entwicklung eines Elutionsverfahrens für die Maximale Auslaugbarkeit von PAK durchgeführt [9].

In der Folge wurden von Tauw in Eigeninitiative Untersuchungen zur Modifizierung von Standardelutionsverfahren durchgeführt, so daß diese für die Auslaugung von PAK, Ölen, HCH und Cyaniden angewandt werden können [10], [11].

Seit Mitte 1989 ist beim RIVM (**Rijks Institut voor Volksgezondheit en Milieu**) eine umfangreiche Untersuchung mit dem Ziel im Gange, normierte Elutionsverfahren für organische Schadstoffe zu entwickeln. Schwerpunkt dieses Programmes ist die Entwicklung von zwei modifizierten Verfahren, einmal für nichtflüchtige und zum anderen für flüchtige organische Schadstoffe. Ausgegangen wird von den als Vornorm vorliegenden Verfahren für anorganische Schadstoffe.

### 3.2 Genormte niederländische Elutionsverfahren

Zur Zeit liegen in den Niederlanden mehrere Normentwürfe für Elutionsverfahren für anorganische Stoffe vor (Tabelle 1) [10]. Der Anwendungsbereich dieser Elutionsverfahren erstreckt sich auf die Untersuchung der Auslaugbarkeit von Baustoffen und stabilisierten oder verfestigten Abfällen. Drei Typen von Verfahren können unterschieden werden:

1) **Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit)**

Dieser Test versucht, die unter worst-case-Bedingungen maximal auslaugbaren Stoffgehalte zu ermitteln. Durch diese extremen Auslaugbedingungen werden keine natürlichen Verhältnisse nachgebildet.

2) **Auslaugtests** für zerkleinerte Materialien (< 4 mm)

Es gibt zwei Tests, den **Säulentest** und den **Kaskaden-Schütteltest**. Beide Tests versuchen, die Auslaugung beim konvektiven Transport zu simulieren. Der wichtigste Unterschied zwischen Säulen- und Kaskaden-Schütteltest besteht darin, daß beim letzteren ein viel höheres L/S-Verhältnis benutzt wird.

### 3) Auslaugtest für Formkörper (Baustoffe, verfestigte Abfälle)

Der Zweck dieses Tests besteht darin, die Auslaugung infolge Diffusion zu bestimmen (Diffusions- oder auch Standtest).

**Tabelle 1: Übersicht genormter niederländischer Elutionsverfahren**

	Verfügbarkeits- test (NEN 7341)	Säulentest (NEN 7343)	Kaskaden- Schütteltest (NEN 7343)	Diffusionstest (NEN 7345)
<b>Bestimmung</b>	Maximale Auslaugbarkeit	Auslaugbarkeit körniger Materialien	Auslaugbarkeit körniger Materialien	Auslaugbarkeit intakter Körper
		kurzfristig	langfristig	
<b>Korngröße</b>	$\varnothing < 0,125$ mm	$\varnothing < 4$ mm	$\varnothing < 4$ mm	$\varnothing \geq 40$ mm
<b>L/S-Wert</b>	100	10	100	$8 * L/S=5$
<b>Fraktionen</b>	$2 * L/S=50$	L/S=0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0, 10,0	$5 * L/S=20$	t=0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36, 64 d
<b>pH-Wert</b>	7/4 (gesteuert)	Anfang pH=4	Anfang pH=4	Anfang pH=4
<b>Dauer</b>	6 h	$\approx 20$ d	5 d	64 d

In allen Verfahren wird demineralisiertes Wasser als Eluent verwendet, meistens mit  $\text{HNO}_3$  auf pH=4 angesäuert, im allgemeinen herrschen aerobe Bedingungen.

Alle Entwicklungen von Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe bauen auf den Normentwürfen der Verfahren für anorganische Schadstoffe auf. Daher sollen im folgenden diese Verfahren kurz beschrieben werden.

### 3.2.1 Allgemeine Anweisungen für Elutionsverfahren (NEN 7340)

#### Status

Normentwurf.

#### Ziel

NEN 7340 beschreibt wann, auf welche Weise und für welche Matrices welches genormte Elutionsverfahren verwendet werden kann, um die Auslaugung von Baustoffen und festen Abfällen zu bestimmen.

#### Vorgehensweise

Zur Bestimmung der Auslaugbarkeit sind eine Reihe von Schritten notwendig: Probenahme, Probenvorbehandlung, Aufschluß, Auslaugung, Analyse und Übertragung der Laborergebnisse auf die reale Situation. In NEN 7340 sind die zur Durchführung von Elutionstests notwendigen Vorinformationen beschrieben:

- Materialeigenschaften;

- Abmessungen bzw. Teilchengröße des Materials;
- anorganische und organische Bestandteile;
- Grad der Aussagegenauigkeit (schnelles oder vollständiges Screening).

Als Elutionsverfahren stehen zur Verfügung: Verfügbarkeitstest, Säulentest, Kaskadentest und Diffusionstest.

Für Materialien mit reduzierendem Charakter und Materialien mit organischen Inhaltstoffen befinden sich Elutionsverfahren in der Entwicklung.

### **3.2.2 Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit) (NEN 7341)**

#### **Status**

Normentwurf.

#### **Ziel**

NEN 7341 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Verfügbarkeit anorganischer Stoffe zur Auslaugung aus Baumaterialien und festen Abfällen überwiegend anorganischer Art, durchgeführt in einem aeroben Milieu unter Laborbedingungen.

#### **Vorgehensweise**

Die Verfügbarkeit zur Auslaugung wird bestimmt, indem eine Teilprobe des fein gemahlene Materials zweimal mit demineralisiertem Wasser, angesäuert durch Salpetersäure, bei einem L/S-Verhältnis von 50 l/kg und pH-Werten von 7 und 4 eluiert wird.

Dieses Verfahren liefert als Ergebnis die gesamte (mg/kg TS) und die relative Verfügbarkeit (%) der anwesenden anorganischen Stoffe sowie das Vermögen des Materials zur Säureneutralisierung (mol HNO<sub>3</sub>/kg TS).

#### **Zusammenfassung**

Stufe 1:

- eine Teilprobe von ca. 16 g (bei 40° C vorgetrocknet), wovon mindestens 95% der Teilchen < 125 µm sind, wird mit demineralisiertem Wasser mit L/S=50 vermengt; Messung des pH-Wertes nach 1 und 10 min;
- falls pH > 7 Zugabe von 1 N HNO<sub>3</sub> bis pH=7; drei Stunden bei pH=7 halten;
- 15 min absetzen lassen; filtrieren über Membranfilter (0,45 µm).

Stufe 2:

- Vermengen von Rückstand und Membranfilter mit demineralisiertem Wasser (L/S=50);
- falls pH > 4 Zugabe von 5 N HNO<sub>3</sub> bis pH=4; drei Stunden bei pH=4 halten;
- 15 min absetzen lassen; filtrieren über Membranfilter (0,45 µm).

### 3.2.3 Säulen- und Kaskadentest (NEN 7343)

#### Status

Normentwurf (entwickelt aus NVN 2508).

#### Ziel

NEN 7343 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Auslaugung anorganischer Stoffe aus staubförmigen und körnigen Baumaterialien und Abfällen überwiegend anorganischer Art, durchgeführt in einem aeroben Milieu unter Laborbedingungen.

#### Vorgehensweise

Das Auslaugverhalten wird simuliert über die Durchführung eines **Säulentests** und eines **Kaskadentests**. Hierbei wird das Verhältnis zwischen Flüssigkeit und Feststoff als relative Zeitskala für reale Situationen benutzt. Diese Verfahren liefern als Ergebnis die kumulative bzw. relative Auslaugung pro Stoff (mg/kg TS und/oder %).

#### Zusammenfassung

##### Allgemein:

- Probemenge (nicht vorgetrocknet) minimal 1 kg TS; die Probe wird zerkleinert bis 95 % aller Teilchen < 4 mm; eventuell Sieben der Probe;
- Spül- und Elutionsmittel: demineralisiertes Wasser, angesäuert mit HNO<sub>3</sub> auf pH=4;
- Messen von pH-Wert und Leitfähigkeit der abgeschiedenen Fraktionen.

##### Säulentest:

- Säule (z.B. aus Polyethylen (PE)): Innendurchmesser 5 cm, minimale Höhe 20 cm, Betthöhe viermal Innendurchmesser der Säule;
- Oberseite der Säule mit Membranfilter verschließen (0,45 µm);
- Aufstrom (abhängig von Probenmenge und Materialkoeffizient) von max. 2 cm/h;
- Insgesamt durchströmtes Volumen: 10 \* Menge der Trockensubstanz (l/kg);
- Auffangen von sieben Fraktionen nach kumulativem L/S-Verhältnis von 0,1, 0,2, 0,5, 1,0, 2,0, 5,0 und 10,0.

##### Kaskadentest:

- Zugabe von 40 g Probe (TS) in Elutionsmittel in eine PE-Flasche (1 l) mit (L/S=20);
- Rollen oder Schütteln der verschlossenen Flasche über 23 h;
- Absetzen oder Zentrifugieren des Materials über 15 min und Filtration über Membranfilter (0,45 µm);
- Wiederholung der Auslaugung insgesamt fünfmal, jede bei L/S=20, kumulativer L/S-Wert=100.

### 3.2.4 Diffusionstest (Standtest) (NEN 7345)

#### Status

Normentwurf.

#### Ziel

NEN 7345 beschreibt ein Verfahren zur Bestimmung der Auslaugbarkeit von anorganischen Stoffen aus geformten (nicht zerkleinerten) Baumaterialien und monolithischen und stabilisierten Abfällen überwiegend anorganischer Art, durchgeführt in aerobem Milieu unter Laborbedingungen.

#### Vorgehensweise

Das Auslaugverhalten wird simuliert über die Durchführung eines Diffusionstests, indem Prüfkörper unter Wasser getaucht werden. Zu festgesetzten Zeiten werden die Konzentrationen der emittierten Stoffe im Wasser bestimmt. Dieses Verfahren liefert als Ergebnis die kumulative Emission (in  $\text{mg}/\text{m}^2$ ) (Stoffkonzentration/Oberfläche) als Funktion der Zeit. Die Prüfkörper müssen einen Mindestdurchmesser von 40 mm haben, damit nicht durch zu schnelles Lösen der Stoffe eine vorzeitige Abnahme der Emissionen erfolgt.

#### Zusammenfassung

##### Allgemein:

- Einsetzen eines Prüfkörpers in einen Behälter aus Polyethylen mit angesäuertem Wasser ( $\text{HNO}_3$  bis  $\text{pH}=4$ ), mindestens 5 cm unter Flüssigkeitsoberfläche;
- Achtmaliges Wechseln des Wassers ( $n=8$ ) in Zeitstufen von  $t=0,25, 1, 2,25, 4, 9, 16, 36$  und 64 Tagen;
- Filtration des Eluates über Membranfilter ( $0,45 \mu\text{m}$ ), Messen von pH-Wert und Leitfähigkeit nach jedem Wechsel.

##### Diffusionstest:

- gemessene Emission pro Stoff, Flächeneinheit und Periode in  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;
- gemessene und berechnete kumulative Emission pro Stoff über alle ( $n$ ) Perioden in  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;
- Bewertung der Diffusion;
- Ermittlung des Diffusionskoeffizienten in  $\text{m}^2/\text{s}$ ;
- Vergleich der Mobilität eines Stoffes in einem intakten Prüfkörper mit der freien Mobilität in Wasser;
- Quantifizierung der Emission durch Oberflächenabspüleffekt in  $\text{mg}/\text{m}^2$ ;
- Emission über 64 Tage;
- insgesamt ausgelaugte Menge in  $\text{mg}/\text{kg}$  und %.

### 3.3 Allgemeine Einflußgrößen bei Elutionsverfahren

Die Auslaugbarkeit eines Schadstoffes, welche in einem bestimmten Verfahren ermittelt wird, ist abhängig von einer Reihe von Faktoren:

- Verhältnis Flüssigkeit/Feststoff (L/S)
- Austausch des Elutionsmittels
- Kontakt mit dem Elutionsmittel
- Zusammensetzung des Elutionsmittels
- pH-Wert
- Redoxpotential
- Temperatur
- Zerkleinerung des Materials
- Dauer
- Verluste:
  - Adsorption an Apparaten, Filtern usw.
  - Verdampfung flüchtiger Stoffe
  - Fotochemischen Abbau
  - Biologischen Abbau
- Reproduzierbarkeit

### 3.4 Wichtige Einflußgrößen bei der Auslaugung organischer Stoffe

Die zuvor genannten Faktoren gelten im Prinzip für jeden Stoff. Falls jedoch organische Stoffe untersucht werden, müssen bei einigen folgende Gesichtspunkte besonders beachtet werden:

#### 1) Zusammensetzung des Elutionsmittels

Die Löslichkeit von organischen Verbindungen wird beeinflusst durch die Anwesenheit von Huminstoffen, oberflächenaktiven Substanzen und ähnlichem. In der Praxis können solche Stoffe im Oberflächen-, Grund- und Sickerwasser vorkommen. Speziell für die Entwicklung eines Verfahrens zur Maximalen Auslaugbarkeit ist es von großer Bedeutung, den Einfluß von organischen Makromolekülen und die Löslichkeit von schwer löslichen Mikroverunreinigungen zu beachten.

#### 2) Verluste

Speziell bei schlecht wasserlöslichen (hydrophoben) organischen Stoffen kommt es leicht zu Adsorptionsverlusten. Kein Material ist vollkommen inert und vor allem der Gebrauch von Kunststoffen sollte sehr kritisch geprüft werden.

Kunststoffe sind oft in Säulen und Filtern enthalten. Das RIVM ist bei der Entwicklung eines Auslaugtests für PAK zu der Einsicht gelangt, daß nur Fluorpolymere wie PTFE, PCTFE und FEP akzeptabel sind [17].

Adsorption bei der Filtration des Eluates kann große Verluste verursachen, auch wenn relativ inerte Materialien wie Glasfaser verwendet werden. Ein spezielles Problem besteht darin, daß der Betrag der Adsorption pro Stoff unterschiedlich ist.

Teflon z.B. ist für die meisten organischen Verbindungen hinsichtlich der Adsorptionsverluste ein geeignetes Material für Elutionsapparaturen und Filter (gilt für PCB nur beschränkt).

Für die Entwicklung eines Elutionsverfahrens speziell für schwer lösliche organische Schadstoffe ist es wichtig, daß die eingesetzten Materialien, sorgfältig auf Adsorptionsverluste hin untersucht werden müssen.

Verdampfungsverluste werden vor allem bei flüchtigen Verbindungen wie Benzol, Tri usw. auftreten. Auch niedermolekulare PAK wie Naphthalin können in bestimmten Situationen in größerem Maße verdampfen. Um solche Verluste zu vermeiden, sollen die Auslaugversuche in vollständig geschlossenen Behältern ohne Dampfraum ausgeführt werden.

Biologischer Abbau kann bei leicht abbaubaren Verbindungen in langwierigen Tests (z.B. Säulentest, Diffusionstest) vorkommen. In der Praxis wird dieses Problem begrenzt sein, da bei Säulentests on-line Filtration durchgeführt werden kann (hierbei können auch Bakterien entfernt werden). Außerdem sind Eluate von verfestigten Abfällen oder Baumaterialien in Diffusionstests meistens stark basisch, da es sich beim Elutionsmittel um eine ungepufferte Lösung handelt; dadurch ist mikrobieller Abbau nicht möglich.

Fotochemischer Abbau von z.B. PAK ist leicht zu eliminieren durch Verwendung von gefärbtem Glas oder Aufstellen von Lichtschutzschirmen.

### 3.5 Untersuchungen durch RIVM.

Die Zeitplanung des RIVM (Rijks Instituut voor Volksgezondheit en Milieu) zu genormten Vorschriften für die Beurteilung der Auslaugbarkeit organischer Stoffe zu gelangen, wird in der folgenden Tabelle zusammengefaßt.

	<b>Nicht-flüchtige Schadstoffe</b>	<b>Flüchtige Schadstoffe</b>
<b>Säulen- und Kaskadentest</b>	1994	1995/1996
<b>Verfügbarkeitstest</b>	1995	1996
<b>Diffusionstest</b>	1995	1996

Analog zur Entwicklung von Verfahren für nicht-flüchtige sollen zeitversetzt auch Verfahren für flüchtige organische Stoffe entwickelt werden.

Die Entwicklung dieser Elutionsverfahren geschieht primär zu dem Zweck, die Eigenschaften von Baumaterialien besser beurteilen zu können. Die Tests sollen aber auch allgemein an-

wendbar sein, z.B. zur Beurteilung der Auslaugbarkeit von Abfällen und verunreinigtem Boden.

Aus den Untersuchungen über Eignung und Anpaßbarkeit der als Vornorm vorliegenden Elutionsverfahren für anorganische Stoffe ergaben sich für die einzelnen Elutionsverfahren die im folgenden beschriebenen Erkenntnisse.

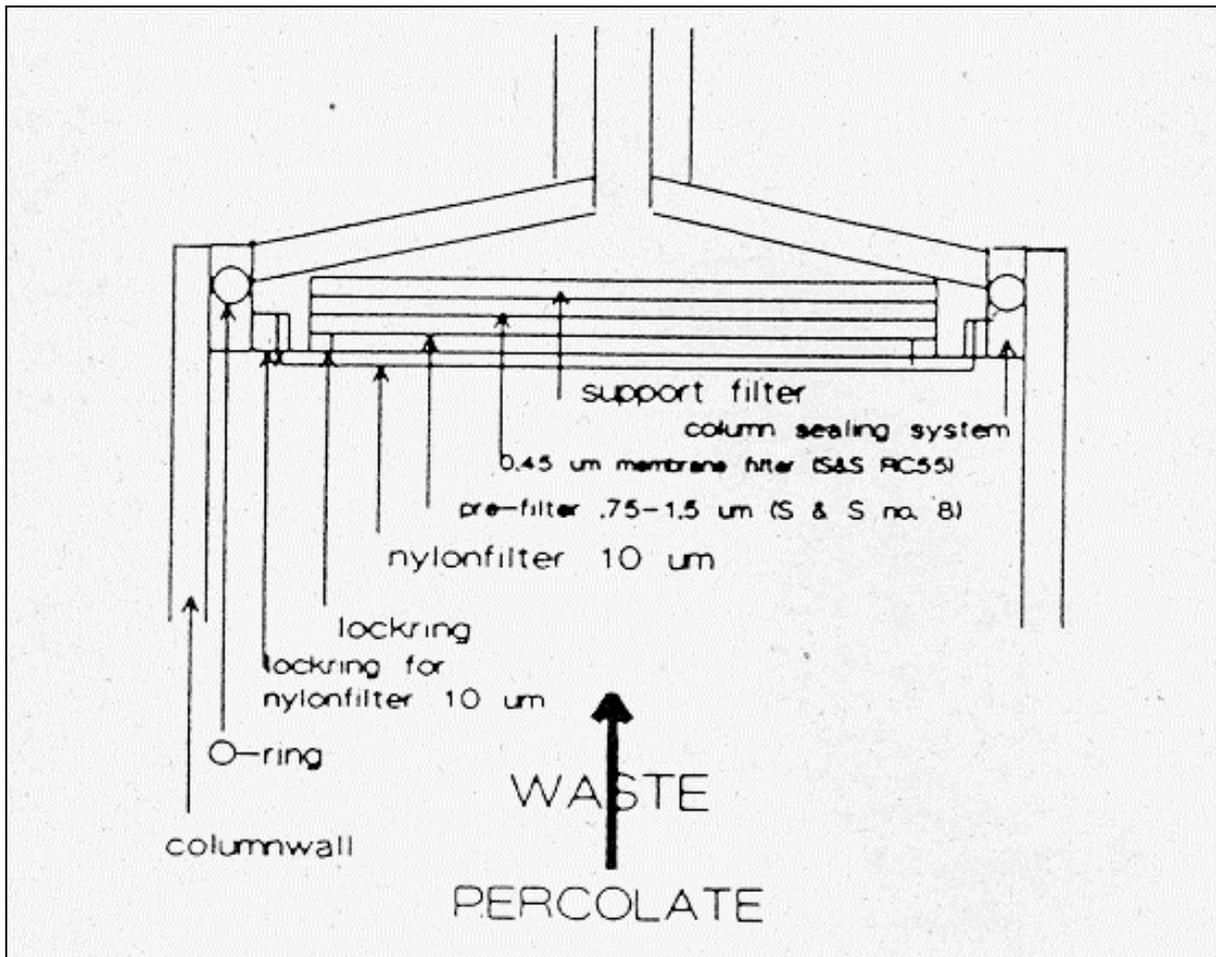
### **3.5.1 Elution nicht-flüchtiger organischer Stoffe**

#### **3.5.1.1 Säulentest (NEN 7343)**

Der erste Schritt bei der Entwicklung neuer Elutionsverfahren für nicht-flüchtige organische Stoffe war die Untersuchung der Anpaßbarkeit des bestehenden Säulen- sowie Kaskaden-Schütteltests. Speziell für PAK wurden ausführliche Untersuchungen über die Adsorptionseigenschaften von Säulen- und Filtermaterialien durchgeführt. Die wichtigsten Erkenntnisse sind im folgenden zusammengefaßt.

#### **Untersuchungen über Adsorptionseigenschaften von Säulenmaterial und Filtern bei Auslaugung von PAK [17]:**

- die Säulen (Innenmantel, Kolben) und die Auslaufschläuche sollen nach Möglichkeit aus Teflon bestehen.
- Als Vorfilter in der Säule eigneten sich am besten die Glasfaserfilter Nummer 8 der Firma Schleicher & Schüll, die Membranfilter sollten aus regenerierter Zellulose (0,45 µm Schleicher & Schüll, RC) bestehen (siehe auch Abb. 5).
- Bei Experimenten mit Standardlösungen blieben die Verluste unter 10%.



**Abb.5: Filtration beim Säulentest für PAK**

Auf Grundlage dieser Untersuchung wurden eine Vorschrift für den Säulentest formuliert und ein Ringversuch durchgeführt, an dem auch Tauw teilgenommen hat. Die Resultate werden im Laufe des Jahres 1994 publiziert bzw. auf dem Wascon-Kongreß (Juni 94, Maastricht) präsentiert werden [16].

#### **Untersuchungen über Adsorptionseigenschaften von Säulenmaterial und Filtern bei Auslaugung von PCB und EOX:**

- Die ausgewählten Filter waren nicht in jeder Hinsicht zufriedenstellend.
- Es wird schwierig sein, einen für alle Stoffe geeigneten Filter zu finden.
- Ersetzen der Filtration durch Zentrifugation in gläsernen Zentrifugenbechern (90 min. bei 3740 g).
- Verwendung gläserner Säulen mit einem Glaswollefilter, der das Ausspülen von Teilchen verhindern soll.

Momentan läuft ein Ringversuch zum Auslaugverhalten von Boden, der mit

PCB und EOX verunreinigt ist.

### 3.5.1.2 Kaskaden-Schütteltest (NEN 7343)

- Die Anpassung des Kaskaden-Schütteltests zur Untersuchung der Auslaugbarkeit organischer Schadstoffe ist leichter als bei Säulentests.
- Um den fotochemischen Abbau von PAK zu verhindern, werden Buntglasflaschen eingesetzt, verschlossen durch einen Stopfen mit Teflon-Einlage.
- Filtration oder Zentrifugation des Eluates verlaufen analog zum Säulentest (zur Filtration Apparatur mit Teflonauskleidung erwünscht).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mittlerweile eine ganze Reihe von Untersuchungen über die Anpassung von Säulen- und Kaskaden-Schütteltests zur Beurteilung der Auslaugbarkeit nicht-flüchtiger organischer Stoffe durchgeführt wurde. Ende 1994 sollen die Vorschriften durch das NNI (Niederländisches Normierungsinstitut) zur Normung angemeldet werden.

### 3.5.1.3 Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit) (NEN 7341)

- Untersuchungen noch nicht abgeschlossen;
- Der Test zur Maximalen Auslaugung wird vermutlich stark von der bestehenden Norm NEN 7341 abweichen;
- Die Steuerung auf pH 7/pH 4 wird möglicherweise ersetzt durch eine Steuerung auf pH 12, um Huminstoffe in der Probe zu mobilisieren;
- Der Test soll in einem geschlossenen System durchgeführt werden und die Dauer wird eventuell verlängert werden, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen;
- es ist noch unklar, ob der Test ein- oder zweistufig auszuführen ist.

### 3.5.1.4 Diffusionstest (Standtest) (NEN 7345)

- Untersuchungen noch nicht abgeschlossen;
- Es wird erwartet, daß der Diffusionstest mit der bestehenden Norm für anorganische Stoffe übereinstimmen wird.

## 3.5.2 Elution flüchtiger organischer Stoffe

Entsprechend den Elutionstests für nicht-flüchtige organische Stoffe wird beim RIVM eine analoge Serie für flüchtige organische Stoffe entwickelt. Hierbei sollen Benzol, Ethylbenzol, Toluol und Xylole (BETX), Phenole, Kresole und flüchtige Mineralölkomponenten (bis zu C 18) als Modellparameter untersucht werden.

Diese Untersuchungen wurden Anfang 1994 gestartet und sollen Ende 1995 abgeschlossen werden mit dem Entwurf von NEN-Vorschriften für den Säulen- und Kaskaden-Schütteltest und Vorschriften für den Verfügbarkeits- sowie den Diffusionstest.

## 3.6 Untersuchungen durch ECN.

Bei ECN (Energie-Untersuchungs-Centrum Niederlande) läuft zur Zeit im Rahmen der CUR-Arbeitsgruppe D<sub>12</sub> "Immobilisierung" (Centrum voor Uitvoering van Research en Reogeeving) eine umfangreiche Untersuchung über Beurteilungsverfahren für Immobilisierungsprodukte. Ein relevantes Teilprojekt beschäftigt sich mit der Entwicklung eines Verfügbarkeits-tests (für die Gasphase) und eines Elutionstests für flüchtige organische Verbindungen in Immobilisierungsprodukten.

Hintergrund dieser Untersuchung ist, daß flüchtige Verbindungen während der einzelnen Phasen einer Immobilisierung in beträchtlichem Maße über die Gasphase entweichen können. Als Modellparameter wurden Naphthalin, Benzol, Toluol, Pentachlorphenol und Trichlorethylen untersucht.

Beim Verfügbarkeits-test für die Gasphase werden nach dem Kryogenmahlen mit Stickstoffgas die organischen Komponenten des Immobilisierungsproduktes ausgetrieben und auf Tenax adsorbiert.

Beim Elutionstest für flüchtige organische Verbindungen wird über intakte Prüfkörper ein geringer Luftstrom geleitet. Die freiwerdenden Verbindungen werden ebenfalls auf Tenax adsorbiert.

Die Untersuchung begann Ende 1993 und soll Mitte 1994 abgeschlossen werden.

## 3.7 Untersuchungen durch Tauw.

Bei Tauw wurden bisher eine ganze Reihe von Untersuchungen zur Minimierung von Verdampfungs- und Adsorptionsverlusten bei Auslaugtests für organische Schadstoffe durchgeführt. Im nachfolgenden werden die Ergebnisse zusammengefaßt:

### 3.7.1 Adsorptionsverluste beim Filtrieren.

#### 3.7.1.1 PAK

Aus durchgeführten Untersuchungen [11] lassen sich folgende Erkenntnisse zusammenfassen:

- Beim Gebrauch von Membranfiltern aus regenerierter Zellulose (Schleicher & Schüll, RC) treten keine signifikanten Verluste auf.
- Signifikante Verluste von bestimmten PAK (Benzo(a)anthracen und höher) können u.U. bei Verwendung von Teflon-Membranfiltern auftreten (die Versuche erfolgten bei niedrigen Konzentrationen, Größenordnung 0,1 µg/l).
- Große Verluste traten bei Verwendung verschiedener Glasfaserfilter (z.B. Millipore AP20) auf.

In Tabelle 2 sind Untersuchungsergebnisse über Adsorptionsverluste von PAK an verschiedenen Filtern aufgeführt. Die untersuchten Filter waren Filter aus regenerierter Zellulose (0,45 µm Schleicher & Schüll, RC 55) und Teflonfilter (0,5 µm Millipore, FHUP). Weiterhin wur-

den eine Blankoprobe (nur schütteln ohne Filtration) und eine Referenzprobe (Anfangskonzentration) untersucht. Das Eluat mit Gehalten an PAK wurde durch Schütteln von belastetem Mauerbruchgranulat über 23 h bei einem L/S von 5 erzeugt und über ein RC 55-Filter filtriert. Die gesamte Flüssigkeit wurde homogenisiert und auf vier Flaschen verteilt, die vollständig gefüllt wurden. Nach Zugabe der Filter wurden die Flaschen vier Stunden geschüttelt.

**Tabelle 2: Adsorptionsverluste bei niedrigen Konzentrationen von PAK an unterschiedlichen Filtern in [ $\mu\text{g/l}$ ]**

Stoffgruppe	Referenz	RC 55 einfach	RC 55 zweifach	Teflon FHUP	ohne Filter
Summe Acenaphten / Phenanthren	5,6	7,7	6,0	7,8	5,5
Summe Anthracen / Pyren	3,64	3,85	3,34	2,9	2,43
Summe Benz(a)anthracen / Indeno(123cd)pyren	0,40	0,33	0,27	0,21	0,33
Summe 16 PAK EPA *	10	12	10	11	8,3
Summe 6 PAK Borneff (TVO)	2,2	2,4	2,0	1,9	1,7

\* ohne Naphthalin und Acenaphten

Aus den Ergebnissen der Versuchsreihe in Tabelle 2 ist ersichtlich, daß bei Verwendung von RC 55 und FHUP-Filtern keine signifikanten Adsorptionsverluste auftreten. Auch wenn die Unterschiede nicht signifikant sind, entsprechen sie im Trend den Erwartungen. Zwei RC 55-Filter ergeben niedrigere Konzentrationen als 1 RC 55-Filter. Auch das Schütteln der Blankoprobe ohne Filter scheint Verluste zu ergeben; dies läßt sich durch den intensiven Kontakt mit der Gefäßwand erklären im Unterschied zur Referenzprobe, die nicht geschüttelt wurde.

Weitere Versuche zur Beurteilung von Adsorptionsverlusten wurden mit Asphaltproben durchgeführt in einem Schütteltest bei einer Dauer von 23 h und einem L/S-Verhältnis von 20:1 (Tabelle 3). Eine Teilprobe wurde über Millipore AP20 Glasfaserfilter filtriert. Eine zweite Teilprobe wurde zweimal mit den gleichen Filtern filtriert, das zweite Mal mit einem neuen Filter. Die dritte Teilprobe wurde 10 min zentrifugiert bei 3000 rpm. Die Zentrifugenbecher wurden nicht mit einem organischen Lösemittel nachgespült.

**Tabelle 3: Adsorptionsverluste von PAK (Eluat aus einer Asphaltprobe) bei der Filtration über Glasfaserfilter in [ $\mu\text{g/l}$ ]**

Stoffgruppen	Zentrifugieren	1 * Filtrieren	2 * Filtrieren
Summe Naphthalin / Phenanthren	830	800	520
Summe Anthracen / Pyren	29	10	1,3
Benzo(a)anthracen / Indeno(123cd)pyren	4,8	5,1	0,5
Summe 16 PAK EPA	870	820	520
Summe 6 PAK Borneff (TVO)	17	8,1	0,9

Aus Tabelle 3 erkennt man, daß nach einmaliger Filtration geringere PAK-Konzentrationen ermittelt wurden als nach der Zentrifugation. Der Unterschied ist relativ groß bei der Gruppe Anthracen bis Pyren. Die Unterschiede zwischen den anderen beiden Gruppen (nieder- und

höhermolekulare PAK) sind nicht signifikant, was vor allem bemerkenswert hinsichtlich der höhermolekularen PAK ist, für die die größten Adsorptionsverluste erwartet worden waren. Möglicherweise können also auch durch die Zentrifugation (Adsorptions)-Verluste entstehen. Diese Vermutung wird bestätigt, wenn man die Ergebnisse der zweiten Filtration in Beziehung auf die der ersten extrapoliert.

Man unterstellt, daß bei der ersten Filtration der gleiche Verlust aufgetreten ist wie bei der zweiten. Die Differenz zwischen Filtration 1 und 2 wird zu Filtration 1 hinzugezählt, was vermutlich zu einer Unterschätzung der Verluste bei der ersten Filtration führt.

Aus der Extrapolation folgt, daß in der Lösung ursprünglich ungefähr 1100 µg/l an niedermolekularen PAK (Naphthalin - Phenanthren) vorhanden waren, ungefähr 20 µg/l aus der Gruppe Anthracen - Pyren und ungefähr 10 µg/l an höhermolekularen PAK (benzo(a)anthracen - indeno(123cd)pyren).

Bezogen auf diese extrapolierten Konzentrationen sind bei der Zentrifugation Verluste sowohl bei den niedermolekularen als auch bei den höhermolekularen PAK aufgetreten. Aus anderen Untersuchungen ist bereits bekannt, daß Adsorptionsverluste an Glas möglich sind. Verdampfungsverluste sind weniger wahrscheinlich, aber nicht ganz auszuschließen.

Da die Extrapolation der Verluste aus der 2. Filtration wahrscheinlich zu einer Unterschätzung der ursprünglichen Konzentrationen in der Lösung führt, können die tatsächlichen Verluste bei der Zentrifugation größer sein.

### **3.7.1.2 Phenole, Kresole, Ethylphenole, Dimethylphenole**

Im Zusammenhang mit einem Auftrag für Auslaugversuche mit Phenol-haltigem Boden wurde eine Untersuchung über Adsorptionsverluste an Filtern durchgeführt. Hierbei wurden Standardlösungen verwendet, die das Labor normalerweise zur Bestimmung von Wiederfindungsraten verwendet. Als Auslaugverfahren wurde ein Schütteltest über 23 h mit einem verdünnten Standard durchgeführt. Untersucht wurden Filter aus Teflon (0,5 µm Millipore, FHUP)(10 µm Millipore, Mitex LCWP 04700), regenerierte Zellulose und Glasfaser (0,45 µm, Schleicher & Schüll, RC 55 und Schleicher & Schüll Nr. 8). Als Blanko wurde eine Flasche ohne Filter verwendet.

In Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Untersuchungsreihe dargestellt [10].

**Tabelle 4: Wiederfindungsraten für Phenole nach Filtration eines Eluates und Schütteln der Filter mit dem Elutionsmittel in [%]**

	Wäßriger Standard	Blanko ohne Filter	Teflon 10 µm	Teflon 0,5 µm	Regenerierte Zellulose	Glasfaser
Phenol	40	37	38	35	40	40
o-Cresol	90	88	88	88	88	83
m-Cresol	63	78	78	78	92	83
p-Cresol	66	80	80	75	85	80
2,6-dimethylphenol	68	73	92	73	78	78
o-Ethylphenol	87	93	118	88	98	93
m-Ethylphenol	91	91	91	91	105	95
p-ethyl-/3,5-dimethylphenol	79	87	87	87	96	91
2,5-dimethylphenol	86	91	91	91	106	96
2,4-dimethylphenol	70	79	79	79	89	84
2,3-dimethylphenol	75	88	88	88	102	93
3,4-dimethylphenol	86	85	85	85	95	90

Aus den Werten in Tabelle 4 läßt sich erkennen, daß keine signifikanten Verluste beim Gebrauch von Teflonfiltern, Membranfiltern aus regenerierter Zellulose und Glasfaserfiltern auftraten. Im allgemeinen liegen die Wiederfindungsraten bei den Versuchen mit Filtern etwas höher als bei Blanko und wäßrigem Standard, was der Meßgenauigkeit zugerechnet werden kann.

Als Resümee bleibt, daß im Prinzip alle untersuchten Filter für die Filtration Phenol-haltiger Lösungen geeignet sind. Im Hinblick auf eine Standardisierung wird den Filtern aus regenerierter Zellulose der Vorzug gegeben.

### 3.7.1.3 Chlorpestizide und PCB

Im Zusammenhang mit einem Auftrag zu Auslaugversuchen mit PCB-haltigem Boden wurde eine Untersuchung über Adsorptionsverluste von PCB und chlorierten Pestiziden an Filtern durchgeführt. Hierbei wurden Standardlösungen verwendet, die das Labor normalerweise zur Bestimmung von Wiederfindungsraten verwendet. Die Lösungen wurden hergestellt, indem 1 ml Petroläther mit 1 l Wasser verdünnt wurde. Es wurden insgesamt zwei Tests durchgeführt:

1. Filtration von 1 l in einem Millipore-Druckfilter (teflonbeschichtet) über 0,45 µm Membranfilter aus Zellulose-Acetat (Millipore, HA) bzw. regenerierter Zellulose (Schleicher & Schüll, RC 55).
2. Schütteln der Filter in vollständig gefüllten Flaschen von 1 l Inhalt über 23 h. Die Flaschen hatten eine Kappe mit Tefloneinlage. Getestet wurden zwei Teflonfilter (10 µm Millipore, Mitex LCWP 04700) und (0,5 µm Millipore, FHUP) und Filter aus regenerierter Zellulose (0,45 µm Schleicher & Schüll, RC 55). Außerdem wurde als Blanko eine Flasche ohne Filter geschüttelt.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Tabelle 5 wiedergegeben. Man erkennt, daß die Wiederfindungsrate des Blanko der Wiederfindungsrate des wäßrigen Standards annähernd ent-

spricht. Für einige Verbindungen waren die Werte niedriger, die, abgesehen von einigen zufälligen Ausreißern, auf Adsorption an Glas zurückgeführt werden können.

Abgesehen von den verschiedenen HCH waren die Wiederfindungsraten bei den Proben mit Filtern stets erheblich niedriger als in der Blankoprobe. Zwischen den einzelnen Filtern gibt es geringe Unterschiede. Kein einziger Filter liefert gute Ergebnisse.

Bei der Druckfiltration kann man sowohl für Zellulose-Acetat wie auch regenerierte Zellulose sehr hohe Verluste feststellen (70 - 90 %). Beim Schütteltest sind die Verluste etwas geringer (40 - 60 %) aber immer noch unakzeptabel. Der 0,5 µm-Teflonfilter liefert die besten Resultate; die Wiederfindungsrate ist häufig 10 - 20 % höher als bei regenerierter Zellulose. Beim 10 µm-Teflonfilter entsprechen die Wiederfindungsraten denen des Filters aus regenerierter Zellulose oder sind sogar niedriger.

Angesichts der Tatsache, daß beide Filter aus reinem PTFE sind, ist diese Differenz nicht zu erklären. Möglicherweise sind die Unterschiede auf die Meßungenauigkeit zurückzuführen, die bei diesem Konzentrationsniveau 10 - 30 % beträgt.

Als Resümee bleibt festzuhalten, daß Membranfilter aus regenerierter Zellulose und Teflon bei HCH befriedigende Wiederfindungsraten liefern, aber für die meisten anderen Chlorpestizide und PCB die Adsorptionsverluste hoch sind (30-60%) (Tabelle 5)[10].

**Tabelle 5: Wiederfindungsraten für Chlorpestizide und PCB nach Druckfiltration und nach Schütteln der Filter mit dem Elutionsmittel in [%]**

	Wäßriger Standard	Druckfiltration Zellulose	Druckfiltration regenerierte Zellulose	Schütteltest Blanko	Schütteltest Teflon 10 µm	Schütteltest Teflon 0,5 µm	Schütteltest regenerierte Zellulose
alfa-HCH	87	70	66	80	60	60	60
beta-HCH	100	140	140	100	80	80	80
gamma-HCH	81	72	69	100	80	80	80
delta-HCH	100	100	100	80	80	80	80
epsilon-HCH	-	93	89	180	160	180	160
HCB	78	18	21	80	<40	40	40
Heptachlor	81	11	12	80	40	40	40
cis-Heptachlorepoxyd	94	36	35	160	80	100	80
Aldrin	83	5	7	60	20	40	20
Dieldrin	96	27	25	80	30	50	40
Endrin	92	33	31	100	40	47	40
Isodrin	-	-	6	160	60	100	60
Telodrin	88	21	23	80	60	60	40
4,4-DDE	105	4	5	80	30	50	30
2,4-DDD	107	12	12	67	33	53	40
4,4-DDD	101	13	13	67	27	47	33
2,4-DDT	105	5	6	75	40	50	45
4,4-DDT	107	37	34	100	40	50	50
alfa-Endosulfan	85	-	-	80	30	50	30
PCB-28	89	19	18	80	35	60	45
PCB-52	84	16	16	85	45	55	45
PCB-101	102	-	-	85	40	55	45
PCB-118	99	4	5	95	40	55	40
PCB-138	103	-	-	95	35	60	50
PCB-153	103	-	-	109	45	65	45
PCB-180	109	-	3	95	40	55	40

### 3.7.2 Adsorptionsverluste beim Zentrifugieren

Um Aussagen über den Grad von Adsorptionsverlusten organischer Schadstoffe, speziell PAK, an Gefäßwänden bei der Zentrifugation zu erhalten, wurden Versuche mit einer PAK-Standardlösung durchgeführt. Zur Zentrifugation wurden die im Labor üblichen PP-Zentrifugenbecher (Polypropylen) mit 0,5 l Inhalt verwendet. Die Lösung wurde vor und nach der Zentrifugation doppelt analysiert. Aus den Ergebnissen in Tabelle 6 erkennt man, daß die Verluste mit steigendem Molekulargewicht der PAK zunehmen, von 13 % bei Naphthalin bis auf 38 % bei Benzo(g,h,i)perylen. Die Verluste werden daher hauptsächlich durch Adsorption verursacht und nicht durch Verdampfung.

**Tabelle 6: Verluste von PAK als Folge der Zentrifugation in Polypropylenbechern; gemittelt aus einer Doppelanalyse.**

	vor Zentrifugieren [µg/l]	nach Zentrifugieren [µg/l]	Verlust [%]
Naphthalin	35	31	13
Fluoren	8,2	6,3	23
Anthracen	6,6	4,7	29
Pyren	9,5	6,2	35
Chrysen	1,3	0,9	35
Benzo(a)pyren	0,6	0,45	25
Benzo(g,h,i)perylen	0,5	0,3	38

Angesichts der geringen Anzahl durchgeführter Analysen hat eine statistische Auswertung keinen Sinn. Da der Trend der Verluste übereinstimmt mit den chemischen Eigenschaften der PAK (je höhermolekular umso hydrophober und umso stärkere Adsorption), wird angenommen, daß eine reelle Größenordnung der Verluste ermittelt wurde. Aus anderen Versuchen ist bekannt, daß Zentrifugenbecher aus HDPE ebenso hohe Verluste (25 - 40 %) bei PAK, PCB und Ölen ergaben.

Als Resümee bleibt festzuhalten, daß die Verwendung von Zentrifugenbechern aus PP und HDPE bei Analysen auf PAK, PCB und Öle zu vermeiden ist, es sei denn, die Adsorptionsverluste können bestimmt werden, z.B. durch Ausspülen der Becher mit Aceton oder Petroläther und Bestimmung der Konzentrationen.

### 3.7.3 Verdampfungsverluste beim Diffusionstest und bei der Druckfiltration

Während des Auffangens von Säuleneluatn können flüchtige Verbindungen entweichen. Entsprechend der bestehenden Vorschrift für anorganische Stoffe wird die letzte Fraktion (L/S=5 bis L/S=10) in einer Flasche aufgefangen, was bedeutet, daß diese Flasche 10 Tage bei Zimmertemperatur steht.

Tauw hat Verdampfungsverluste bei Standardlösungen in einem Diffusionstest untersucht. Flaschen von 1 l wurden zur Hälfte mit einem angesäuerten PAK-Standard gefüllt und in einen Abzug gestellt. Die Flaschen waren mit einem durchbohrten Stopfen und einem Teflonschlauch verschlossen. Die Verweilzeit betrug einmal 2 Tage und einmal 5 Tage. Pro Standtest wurden drei Lösungen eingesetzt:

1. Blanko (Zugabe von 100 ml Petroläther nach Ablauf des Tests)
2. + Petroläther (Zugabe von 100 ml Petroläther vorab)
3. + Aceton (Zugabe von 10 Volumen-% vorab, nach Ablauf 100 ml Petroläther)

Die Flaschen wurden mit Aluminiumfolie umwickelt. Dieser Versuchsaufbau entspricht zwar nicht der Situation beim Säulentest, wo die Flaschen langsam gefüllt werden, erscheint jedoch als gute Näherung.

**Tabelle 7: Verluste beim Diffusionstest in [ $\mu\text{g/l}$ ]**

	<b>2 Tage Stan- dard</b>	<b>2 Tage Blanko</b>	<b>2 Tage + Pe- troläther</b>	<b>2 Tage + Aceton</b>	<b>5 Tage Blanko</b>	<b>5 Tage + Petrol- äther</b>	<b>5 Tage + Aceton</b>
Naphthalin	35	38	36	41	34	38	38
Fluoranthen	8,5	9,2	7,9	9,5	8,7	8,2	8,6
Benzo(a)anthracen bis Indeno(123cd)pyren	3,0	2,9	2,7	3,0	2,7	2,5	3,0

Die Konzentrationen wurden vor und nach dem Versuch gemessen. Aus den Ergebnissen in Tabelle 7 erkennt man, daß unter den beschriebenen Bedingungen keine signifikanten Verdampfungsverluste auftreten. Es fällt zwar auf, daß die Konzentration der Blankoprobe nach 5 Tagen Standzeit etwa 10 % niedriger ist als nach 2 Tagen Standzeit, doch sind Abweichungen von 10 % nicht signifikant genug, um daraus auf Verdampfungsverluste zu schließen. Aus der Analyse geht hervor, daß die Naphthalin-Konzentration (der flüchtigste PAK) sich in fünf Tagen nicht signifikant ändert.

Nachdem bekannt war, daß Filter aus regenerierter Zellulose kaum PAK adsorbieren, wurden zwei Versuche mit bei Elutionsverfahren gebräuchlichen Druckfiltern (Tabelle 8) durchgeführt. Die Filtriereinheiten sind auf der Innenseite mit Teflon beschichtet und mit einem Teflon-Abfuhrschlauch versehen, so daß in dieser Hinsicht keine Adsorptionsverluste zu erwarten waren.

Mögliche Verluste wurden untersucht, indem Standardlösungen auf die übliche Weise filtriert und die Konzentrationen vor und nach der Filtration bestimmt wurden. Bei Naphthalin wurde kein Verlust festgestellt.

**Tabelle 8: Konzentrationen von PAK vor und nach Druckfiltration in [ $\mu\text{g/l}$ ]**

	<b>Versuch 1 Vor Filtration</b>	<b>Versuch 1 Nach Filtration</b>	<b>Versuch 2 Vor Filtration</b>	<b>Versuch 2 Nach Filtration</b>
Naphthalin	< 0,05	< 0,05	12	13
Fluoren bis Pyren	0,49	0,47	8	7,5
Benzo(a)anthracen bis Indeno(123cd)pyren	0,16	0,12	1,05	0,1

In Versuch 1 unterscheiden sich die Konzentrationen nicht signifikant. Außerdem lassen die niedrigen Konzentrationsniveaus wenig Schlußfolgerungen zu. In Versuch 2 treten besonders bei den höhermolekularen PAK relativ große Verluste auf. Dies weist jedoch als Ursache eher auf Adsorptions- als auf Verdampfungsverluste hin. Angesichts der verwendeten Materialien sind Adsorptionsverluste allerdings nicht wahrscheinlich, so daß die Verluste bei den höhermolekularen PAK (von 1,05 auf 0,1  $\mu\text{g/l}$ ) nicht erklärbar sind.

Als Resümee bleibt festzuhalten, daß Verdampfungsverluste im Falle von PAK keine große Rolle spielen.

Für sehr flüchtige Verbindungen wie Trichlorethylen (Tri) und Perchlorethylen (Per) sind diese Verluste allerdings von Bedeutung. Dieses wurde in Säulenversuchen ermittelt, wobei die Luft, die aus den Auffangflaschen verdrängt wird, über Aktivkohleröhrchen geleitet wird.

### 3.7.4 Zusammensetzung des Elutionsmittels

Im Zusammenhang mit der Entwicklung eines Elutionstests für die Auslaugung von PAK aus Asphalt [9] wurden verschiedene Elutionsmittel getestet, und zwar

- bidest. Wasser,
- bidest. Wasser + 10% Aceton,
- bidest. Wasser + Tween 80 (ein nichtionisches Tensid),
- Mineralöl.

Die Resultate sind in Tabelle 9 wiedergegeben:

**Tabelle 9: Eluatkonzentrationen und -prozentsätze von PAK bei Auslaugung von Asphalt durch verschiedene Elutionsmittel**

	<b>Bidest. Wasser</b>	<b>Bidest. Wasser</b>	<b>+ Tween 80 (50 ppb)</b>	<b>+ Tween 80 (50 ppb)</b>	<b>+ 10% Aceton</b>	<b>+ 10% Aceton</b>	<b>Mineral- öl</b>	<b>Mineral- öl</b>
	<b>x</b>	<b>s</b>	<b>x</b>	<b>s</b>	<b>x</b>	<b>s</b>	<b>x</b>	<b>s</b>
PAK (EPA) [µg/l]	2,0	±0,43	1,7	±0,68	3,8	±0,12	1700 µg/kg Öl	±0,44
Elutionsrate [%]	0,12	±0,03	0,10	±0,04	0,24	±0,02	105*	±28

100 % entsprechen der Standardlabormethode mit Aceton und Petroläther als Elutionsmittel

- bidest. Wasser + 10% Aceton ergibt eine Verdopplung der Auslaugkonzentration im Vergleich zu bidest. Wasser.
- Tween 80 hat keinen Einfluß auf die Eluatkonzentration.
- in Öl wird Asphalt gelöst, so daß die PAK zu 100 % auslaugen.

Das Ausbleiben eines Einflusses von Tween 80 war nicht erwartet worden und steht im Gegensatz zu weiteren Experimenten mit Pulverkohlenflugasche [8]. Als Erklärung wird herangezogen, daß aus dem Asphalt auch viele andere organische Stoffe, die die verfügbaren Plätze in den durch das Tween 80 gebildeten Micellen besetzen, mobilisiert werden.

Tauw hat auch Untersuchungen über die Auslaugbarkeit von Hochofenschlacken in destilliertem Wasser und Sickerwasser einer Deponie durchgeführt:

Gemittelt über 5 Proben ist die Auslaugung der 16 EPA-PAK im Sickerwasser um den Faktor 2, die der mehr hydrophoben Borneff-PAK (TVO) um den Faktor 3,4 höher als bei destilliertem Wasser (Kaskadentest, L/S=100).

Weiterhin wurde eine Untersuchung durchgeführt über den Einfluß der Zugabe von Huminstoffen (30 ppm C) auf die Auslaugbarkeit von PAK aus AVI-Schlacken [14], [15], [16]:

Es wurde kein eindeutiger Einfluß auf die Auslaugung nachgewiesen. Die Ursache liegt wahrscheinlich darin, daß aus den Schlacken selbst schon viele organische Stoffe auslaugten (100 ppm C), so daß der Einfluß der Huminstoffe auf die Zusammensetzung des Elutionsmittels beschränkt war. Aus der Bestimmung von  $K_{OC}$ -Werten in Modellrechnungen ergab sich, daß der Einfluß von Huminstoffen (15 ppm C) bis zu  $K_{OC}$ -Werten von 5 beschränkt ist. Bei hydrophoben PAK wie Perylen mit einem  $K_{OC}$  von 6 können 15 ppm C an Huminstoffen in einer Zunahme der Auslaugbarkeit um einem Faktor 16 resultieren.

### 3.8 Zusammenfassung.

Gegenwärtig liegen in den Niederlanden Entwürfe von NEN-Vorschriften über Elutionsverfahren für anorganische Schadstoffe vor, und zwar für Säulentest, Kaskaden-Schütteltest, Diffusionstest (Standtest) und Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit). Für nicht-flüchtige und für flüchtige organische Schadstoffe werden zur Zeit Verfahren entwickelt.

Zur Entwicklung von Elutionsverfahren für nicht-flüchtige organische Schadstoffe wurde bereits eine Reihe von Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die für anorganische Schadstoffe bestehenden Verfahren zu modifizieren. Dabei wurden speziell für PAK bisher die meisten Erfahrungen gesammelt.

Für Ende 1994 wird die Vorlage von NEN-Entwürfen zu Säulentest und Kaskaden-Schütteltest für nicht-flüchtige organische Schadstoffe erwartet.

Für Diffusionstest (Standtest) und Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit) werden gemäß Zeitplanung ab 1995 Entwürfe von NEN-Vorschriften erwartet.

Die Entwicklung von Elutionsverfahren für flüchtige organische Parameter hat in den Niederlanden gerade begonnen. Entwürfe von NEN-Vorschriften werden 1995/1996 erwartet.

Als große Linie ist mittlerweile erkennbar, wie Säulen-, Kaskaden- und Diffusionstest modifiziert werden müssen, um die Eluierbarkeit nicht-flüchtiger organischer Schadstoffe beurteilen zu können. Eine geeignete Modifizierung des Verfügbarkeitstests ist noch nicht erkennbar. Als Option kommen zum einen die Durchführung bei hohen pH-Werten (Mobilisierung von Huminstoffen) und zum anderen der Zusatz organischer Komponenten in Frage.

Hinsichtlich der Methodik bestehen Probleme bei der Trennung der Fest-/Flüssigphasen im Verlauf der Elutionstests. Anfänglich führte man die Filtration über 0,45  $\mu\text{m}$ -Membranfilter aus, wie es für anorganische Parameter üblich ist. Für eine bestimmte Zahl von Parametern (PAK, Öle, HCH, Phenole) ist diese Vorgehensweise ohne besondere Adsorptionsverluste ausführbar (z.B. 0,45  $\mu\text{m}$

Schleicher & Schüll, RC 55). Bei PCB und einigen Chlorpestiziden allerdings bestätigte sich dies nicht; hier sucht man noch nach geeigneten Filtern.

Anstelle der Filtration werden daher die Eluate zentrifugiert. Ein Nachteil besteht darin, daß die Zentrifugation großer Volumina sehr zeitraubend ist. Außerdem ist eine Abtrennung aller Teilchen nicht garantiert, besonders wenn die Dichte der Teilchen um 1  $\text{kg}/\text{dm}^3$  beträgt.

Filtration kann daher, was die praktische Ausführung angeht, trotzdem in bestimmten Fällen die geeignetere Technik sein.

Ein wichtiger Gesichtspunkt in der weiteren Entwicklung von Tests ist das Zufügen von organischen Stoffen zum Elutionsmittel. Dieser organische Stoff soll als Modellstoff für Huminstoffe fungieren, da diese in der Natur häufig vorkommen und die Löslichkeit hydrophober organischer Verunreinigungen erhöhen. Die Zugabe eines solchen Modellstoffes erscheint sinnvoll beim Verfügbarkeitstest und bei Tests zur Vorhersage der Auslaugung vermischter Ablagerungen organisch/anorganischer Abfälle [17].

### **Ansprechpartner:**

#### **RIVM**

Theo Albers  
Tel.: 0031-30-742303

Fr. Dr. G.A. Rood  
Tel.: 0031-30-743862

#### **ECN**

H.A. van der Sloot  
Tel.: 0031-2246-4949

A.A.C. Veldkamp  
Tel.: 0031-2246-4251

#### **Tauw**

Tauw Milieu B.V.  
Jaap Steketee  
Tel.: 0031-5700-99564

Tauw Umwelt GmbH  
Dr. Markus Röhrich  
Tel.: 0621 - 24 621

## 4 Literaturlauswertung über die Entwicklung von Elutionsverfahren in den USA

### 4.1 Bisherige Entwicklungen bei Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe

Das Thema Auslaugung von Schadstoffen nimmt in den USA einen großen Stellenwert ein. Innerhalb der Unites States Enviromental Protection Agency (EPA) wurde eine eigene Arbeitsgruppe geschaffen mit dem Ziel, die Vorgänge und Mechanismen bei der Elution von Schadstoffen aufzuklären (Leachability Subcommittee).

Schwerpunkt der Arbeiten waren Untersuchungen des Auslaugverhaltens von Deponien und verfestigten Abfällen. Besonderen Wert legte die EPA auf die wissenschaftliche Erforschung von Grundlagen, die bei der Elution eine Rolle spielen. Ziel war es, Auslaugmodelle zu erarbeiten, mit denen Risikoanalysen erstellt oder neue Elutionsverfahren entwickelt werden können [18], [19], [20], [21].

Spezielle Untersuchungen über Elutionsverfahren für organische Schadstoffe gibt es jedoch nicht. Auch in naher Zukunft soll dieses Thema nicht speziell untersucht werden. Die EPA wies darauf hin, daß zur Zeit nur aus den Niederlanden relevante Entwicklungen bekannt sind.

### 4.2 Genormte amerikanische Elutionsverfahren

#### 4.2.1 Methode 1311 (TCLP)

1986 entwickelte die EPA als Ersatz für das Standardelutionsverfahren EP Tox (Extraction Procedure, Methode 1310) das TCLP-Verfahren (Toxicity Characteristic Leaching Procedure, Methode 1311).

Dieser Test wurde entwickelt, um das **Auslaugpotential von anorganischen und organischen Schadstoffen in Abfällen** zu bestimmen. Es wurde von Auslaugbedingungen ausgegangen, die eine gemeinsame Ablagerung von Industriemüll (5%) und Hausmüll (95%) simulieren sollten. Hausmüll bildet innerhalb von Deponien Essigsäure, weshalb für diese Methode Essigsäure als Elutionsmittel gewählt wurde.

Die ersten Untersuchungen mit dem TCLP-Verfahren zeigten, daß die Wahl der Elutionsflüssigkeit die Auslaugung von organischen Stoffen weniger beeinflusste als die von Schwermetallen. Mit destilliertem Wasser gab es für flüchtige organische Parameter ähnliche Resultate wie bei der Auslaugung durch Essigsäurelösung. Im Gegensatz dazu wurden Metalle jedoch sehr stark durch die Wahl des Eluenten beeinflusst.

## 4.2.2 Methode 1312

Aufbauend auf dem TCLP-Verfahren wurde mit der **Methode 1312 ein Elutionsverfahren für kontaminierte Böden** entwickelt. Mit diesem modifizierten Elutionsverfahren sollten die Ergebnisse von Bodensanierungen überprüft werden. Als Randbedingung für die Entwicklung des Verfahrens wurde eine Monodeponie mit belastetem Boden angenommen, die saurem Regen ausgesetzt ist (vergleiche auch 4.5).

Um diesen Verhältnissen nahe zu kommen, wurde als Elutionsmittel eine schwache, ungepufferte Lösung aus Salpeter- und Schwefelsäure gewählt, die je nach Anwendungsfall einen pH-Wert von 4,2 - 5 haben soll. Ziel war es herauszufinden, welche Stoffe unter bestimmten gegebenen Umständen ausgelaugt werden.

Anders als das TCLP-Verfahren wird die Methode 1312 nicht offiziell für Regelwerke verwendet, da noch Bewertungsmaßstäbe und ausführliche Ringversuche zur Validierung fehlen. Aufgrund der knappen Haushaltsmittel der EPA ruhen die Untersuchungen schon seit einiger Zeit.

**Tabelle 10: Methodenübersicht der US EPA**

	<b>Methode 1310 (EP Tox)</b>	<b>Methode 1311 (TCLP)</b>	<b>Methode 1312</b>
Bestimmung	Standardtest zur Klassifizierung fester Abfälle	Standardtest zur Klassifizierung fester Abfälle (ersetzt Methode 1310)	Bestimmung der Mobilität von organischen und anorganischen Schadstoffen in Abfällen und Böden
Korngröße	nicht definiert	< 9,5 mm oder Oberfläche > 3,1 cm <sup>2</sup> /g	< 9,5 mm oder Oberfläche > 3,1 cm <sup>2</sup> /g
Probemenge	100 g	100 g	100 g
L/S-Wert	20 : 1	20 : 1	20 : 1
Filter	0,45 µm	0,6 - 0,8 µm Glasfaser	0,6 - 0,8 µm Glasfaser
Elutionsmittel	deionisiertes Wasser, 0,5 N Essigsäure (max. 2 meq H <sup>+</sup> /g)	gepufferte Essigsäure 1) pH = 4,93 2) pH = 2,88 bei stark alkalischen Abfällen	ungepufferte Salpeter-Schwefelsäurelösung pH = 4,2 - 5
Dauer	24 - 28 h	18 h	18 h
Bewegung	kontinuierlich Bewegungsart nicht definiert	über Kopf schütteln mit 30 ± 2 U/min	über Kopf schütteln mit 30 ± 2 U/min

### Ansprechpartner:

**Dr. K. Jack Kooyoomijian**

US EPA / Designed Federal Official

401 M Street, S.W.

Washington, D. C. 20460

Tel. 001-202-260 6552

Fax.260 7118

**Gail Hansen**

US EPA / Office of Solid Waste  
401 M Street, S.W.  
Washington, D. C. 20460

Tel. 001-202-260 4797

Fax.260 1381

**Dr. C. H. Ward**

(Chairman Leachability Subcommittee)  
Dept. of Environmental Science & Engineering  
Rice University  
P.O. Box 1882, Houston, Texas 77251

Tel. 001-713-527 4086

Fax.285-5998

**Paul de Percin**

US EPA / Risk Reduction Engineering Laboratory  
Cincinnati, Ohio 45268

Tel. 001-513-569 7797

Fax.569 7620

### **4.3 United States Environmental Protection Agency (EPA)(1989): Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes**

**Inhalt:**

Handbuch für die Stabilisierung/Verfestigung von Abfällen. Beschrieben werden u.a. die Durchführung zahlreicher Elutionsverfahren, die in den USA verwendet werden. Bezüglich schwer löslicher organischer Schadstoffe und ihrer Elution werden keine speziellen Angaben gemacht [18].

### **4.4 United States Environmental Protection Agency (EPA)(1986): Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Wastes**

**Inhalt:**

Handbuch für die Stabilisierung/Verfestigung von Sonderabfällen. Keine Informationen über Versuche zur Auslaugung von schwer löslichen organischen Schadstoffen. Allgemeine Hinweise zu Elutionsverfahren, die bei der Untersuchung von Sonderabfällen angewendet werden sollen [19].

## 4.5 United States Environmental Protection Agency (EPA)(1986): Performance Testing of Method 1312. Quality Assurance (QA) Support for Resource Conservation and Recovery act (RCRA)

### Inhalt:

Bezogen auf **leicht- und schwerflüchtige organische und anorganische Stoffe** wurde die Methode 1312 der US EPA auf ihre Durchführbarkeit hin überprüft. Die Untersuchungen umfaßten die Genauigkeit der Meßergebnisse sowie die Reproduzierbarkeit der Methode [20].

Im Gegensatz zur Methode 1311 (TCLP), die in erster Linie für die Klassifizierung von festen Abfällen entwickelt wurde, aber auch für die Elution von flüssigen und mehrphasigen Abfällen genutzt wird, wurde die **Methode 1312** zur Untersuchung der Auslaugbarkeit von organischen und anorganischen Stoffen in Böden und Abfällen entwickelt.

Methode 1312 unterscheidet sich von der TCLP darin, daß die Essigsäurelösung der TCLP durch eine schwache Salpeter-Schwefelsäurelösung ersetzt wird. Diese Lösung soll die natürlichen Bedingungen simulieren, aus der die Proben entnommen wurden.

Die Elution erfolgte bei vier verschiedenen pH-Werten (3,2/4,0/5,0/6,0) an zwei verschiedenen, zunächst unbelasteten Bodentypen:

- einem tonigen Boden mit starkem Gehalt an organischem Material (Eastern-Typ, Tabelle 11) und
- einem sandigen Boden mit weniger organischem Material (Western-Typ, Tabelle 12).

Beide Bodentypen wurden mit organischen Schadstoffen und das Elutionsmittel mit organischen Zusatzstoffen versetzt. Die gewonnenen Ergebnisse wurden anschließend mit denen der Methode 1311 (TCLP) verglichen. Die Genauigkeit von Methode 1312 wurde über die Wiederholbarkeit der Wiederfindungsraten von 14 mittelflüchtigen Stoffen, Blei und Cadmium bestimmt. Tabelle 11 zeigt die Ergebnisse für den tonigen Boden (Eastern-Typ) und Tabelle 12 für den sandigen Boden (Western-Typ).

Die dem Elutionsmittel zugegebenen organischen Zusatzstoffe hatten Wiederfindungsraten von über 60% und Standardabweichungen von unter 9%.

Die Wiederfindungsraten der mittelflüchtigen organischen Schadstoffe variierten von 0.1 bis 80% und die Standardabweichungen von 5 bis 12 %.

Die Standardabweichungen der Wiederfindungsraten in Tabelle 11 lagen unter 10 %. Die Genauigkeit der Wiederfindungsraten von Methode 1312 ist für die meisten untersuchten Stoffe bei allen vier eingestellten pH-Werten größer als bei Methode 1311 (TCLP).

Größere Standardabweichungen (>15%) fand man bei vier Stoffen:

- 1,2-Dichlorbenzol,
- 2,4 Dimethylphenol,
- 2,4-Dinitrophenol,
- Hexachlorbenzol (sehr geringe Wiederfindungsrate, hohe Standardabweichung)

Generell ist anzumerken, daß beim sandigen Boden (Tabelle 12) die Wiederfindungsraten mittelflüchtiger Schadstoffe niedriger und die Standardabweichungen höher waren als beim tonigen Boden (Tabelle 11).

In einer Studie zur Genauigkeit der Methode 1311 (TCLP) lagen die Standardabweichungen für vergleichbare Auslaugversuche in der Regel unter 30%. Die Ergebnisse der Methode 1312 für den tonigen Boden sind somit wesentlich besser als die der Methode 1311.

	Extraction Fluid pH								Method 1311	
	3.2		4.0		5.0		6.0		Avg.	%RSD
	% Rec.	%RSD	% Rec.	%RSD	% Rec.	%RSD	% Rec.	%RSD		
FORTIFIED ANALYTES										
Bis(2-chloroethyl)-ether	75.6	9.5	80.2	12.5	69.4	5.7	71.1	6.0	56.6	14.7
2-Chlorophenol	61.4	8.8	62.5	6.8	52.1	9.1	57.2	9.5	42.5	15.5
1,4-Dichlorobenzene	15.8	5.3	17.2	12.3	16.0	10.1	15.3	12.3	7.9	11.7
1,2-Dichlorobenzene	11.5	20.2	11.3	8.0	9.9	12.1	11.0	21.5	8.2	5.8
2-Methylphenol	47.6	9.9	47.3	7.7	40.4	7.6	43.5	12.6	40.8	14.4
Nitrobenzene	72.9	2.3	80.4	10.0	66.9	4.3	65.5	4.3	45.2	12.8
2,4-Dimethylphenol	12.3	9.1	13.7	18.4	8.4 <sup>b</sup>	0.4	7.8	3.8	3.8	27.5
Hexachlorbutadiene	1.2	3.5	1.5	12.9	1.2	5.8	1.2	13.4	0.3	22.4
Acenaphthene	4.9	1.0	5.7	8.1	5.2	6.6	4.7	10.5	1.7	10.9
2,4-Dinitrophenol	60.4	16.3	68.9 <sup>b</sup>	6.1	56.7	10.4	46.8	13.1	20.8	70.9
2,4-Dinitrotoluene	57.5	3.9	60.4	5.4	52.7	5.6	49.8	3.3	27.7	10.8
Hexachlorobenzene	0.1	42.5	0.2	12.0	0.1	43.3	0.1	0.0	0.0	
γ-BHC	3.4 <sup>b</sup>	9.4	3.1	16.3	3.6	17.7	2.8 <sup>b</sup>	12.1	5.0	22.3
β-BHC	5.3	8.5	5.4	13.3	5.5	2.9	4.8	2.4	4.0	18.2
METALS										
Lead	3.2 <sup>b</sup>	3.6	1.4	4.3	1.3	31.4	1.5	16.1	6.3 <sup>b</sup>	0.0
Cadmium	55.7	1.5	38.7	2.3	33.5	18.8	30.3	16.8	37.4	7.5
SURROGATES (In Leachate)										
2-Fluorophenol	62.0	5.3	65.8	6.5	58.2	2.5	59.3	4.1		
d <sub>5</sub> -Phenol	77.0	6.2	83.3	5.4	71.7	1.5	70.1	2.9		
d <sub>5</sub> -Nitrobenzene	64.5	3.2	71.8	8.3	65.5	4.4	62.5	1.5		
2-Fluorobiphenyl	62.0	3.7	70.1	8.4	59.1	4.0	60.5	6.9		
2,4,5-Trifluorophenol	68.8	7.6	71.6	5.1	58.1	6.6	56.4	3.2		
d <sub>14</sub> -p-Terphenyl	89.3	8.6	97.9	6.7	80.5	2.8	77.1	6.8		

a Triplicate Analyses.  
b Duplicate Analyses; one value was rejected as an outlier at the 90% confidence level using the Dixon Q test.<sup>15</sup>

**Tabelle 11: Wiederfindungsrate und Standardabweichung von Methode 1312 bei einem tonigen Boden im Vergleich zur Methode 1311 (TCLP) in [%]**

FORTIFIED ANALYTES	Amount Spiked (µg)	pH = 4.2 High Spiking Level		pH = 5.0 Low Spiking Level <sup>c</sup>	
		Avg. % Rec. <sup>a</sup>	% RSD	Avg. % Rec. <sup>a</sup>	% RSD
bis(2-chloroethyl)-ether	1040	45.1	13.7	59.2	14.2
2-Chlorophenol	1620	58.9	28.6	32.4	54.9
1,4-Dichlorobenzene	2000	12.8	11.8	13.6	34.6
1,2-Dichlorobenzene	8920	15.0	6.0	17.0	28.4
2-Methylphenol	3940	40.5	12.2	28.6	32.6
Nitrobenzene	1010	36.1	14.6	45.2	21.3
2,4-Dimethylphenol	1460	3.6	23.3	1.2	87.6
Hexachlorobutadiene	6300	2.5	17.0	4.5	22.8
Acenaphthene	3640	22.2	20.6	8.4 <sup>b</sup>	7.7
2,4-Dinitrophenol	1300	20.5	-	1.8 <sup>b</sup>	15.7
2,4-Dinitrotoluene	1900	61.6	30.1	30.8	54.4
Hexachlorobenzene	1840	0.2	41.8	0.8	173.2
γ-BHC	7440	21.2	23.8 <sup>b</sup>	16.6	55.2
β-BHC	640	13.2	33.7	10.2	51.7
METALS					
Lead	5000	0.3	27.0	0.2	51.7
Cadmium	1000	4.4	63.0	9.1	71.3
SURROGATES (in Leachate)					
2-Fluorophenol	200	65.1	7.5	34.4	60.6
d <sub>5</sub> -Phenol	200	93.5	10.4	51.7	62.7
d <sub>5</sub> -Nitrobenzene	100	41.4	52.4	46.4	10.6
2-Fluorobiphenyl	100	44.0	42.1	36.8	15.6
2,4,5-Tribromophenol	200	68.0	10.3	50.7	57.1
d <sub>14</sub> -p-Terphenyl	100	100.1	8.1	87.7	13.6

a Triplicate Analyses.  
b Duplicate analyses; one value was rejected as an outlier at the 90% confidence level using the Dixon Q test.<sup>15</sup>  
c The low spiking level was 0.20 times the high spiking level.

**Tabelle 12: Wiederfindungsrate und Standardabweichung von Methode 1312 bei einem sandigen Boden im Vergleich zur Methode 1311 (TCLP) in [%]**

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit (Ruggedness) wurden insgesamt 8 Tests mit Variation verschiedener Verfahrensparameter mit dem sandigen Boden durchgeführt. Die variierten Verfahrensparameter waren pH-Wert, Elutionsdauer, Korngröße, Elutionsgefäß, L/S-Verhältnis, Temperatur und Anzahl der Filter. Tabelle 13 zeigt die Variationen der einzelnen Tests.

Tabelle 14 zeigt die Wiederfindungsraten der Einzelsubstanzen für die 8 Testreihen.

Tabelle 15 zeigt die Differenzen der Wiederfindungsraten der mittelflüchtigen Schadstoffe bezogen auf die gemäß Tabelle 13 variierten Verfahrensparameter.

Die meisten Werte in Spalte Va sind negativ, was bedeutet, daß die eluierten Stoffe bei pH 5 eine größere Wiederfindungsrate hatten als bei pH 4. Da jedoch alle Differenzen in Tabelle 15 geringer als die zweifache Standardabweichung gemäß Tabelle 12 (sandiger Boden) sind, gelten sie als nicht signifikant. Der pH-Wert ist somit kein kritischer Parameter für Methode 1312.

Die Betrachtung der geringen Differenzen in den Spalten Vc und Vd in Tabelle 15 führt zu dem gleichen Schluß für die Parameter Korngröße und Elutionsgefäß.

Die übrigen vier Parameter, Elutionsdauer, L/S-Verhältnis, Temperatur und Anzahl der Filter bei der Filtration des Eluates scheinen ebenfalls keinen Einfluß auf die Aussagekraft der Methode 1312 zu haben.

Da keiner der sieben variierten Parameter als kritisch für Methode 1312 bewertet werden muß, kann Methode 1312 als zuverlässig für die Elution mittelflüchtiger Stoffe und bestimmter Metalle angesehen werden.

Parameter	Type	Rug 1	Rug 2	Rug 3	Rug 4	Rug 5	Rug 6	Rug 7	Rug 8
pH	A, a	A	A	A	A	a	a	a	a
Extraction time	B, b	B	B	b	b	B	B	b	b
Particle size	C, c	C	c	C	c	C	c	C	c
Extractor	D, d	D	D	d	d	d	d	D	D
Liquid/Solid Ratio	E, e	E	e	E	e	e	E	e	E
Temperature	F, f	F	f	f	F	F	f	f	F
Filter	G, g	G	g	g	G	g	G	G	g

A = 4.2 pH	E = ratio = 20 (2000 mL H <sub>2</sub> O/100g)
a = 5.0 pH	e = ratio = 16 (1600 mL H <sub>2</sub> O/100g)
B = 18 hr.	F = Ambient approx. 77°F (25° C)
b = 16 hr.	f = 60 - 65°F (16-18° C)
C = not reduced	G = one filter
c = reduced (grinded)	g = two filters
D = standard vessel	
d = bottle	

**Tabelle 13:** Variation von Verfahrensparametern zur Untersuchung der Zuverlässigkeit von Methode 1312 für mittelflüchtige organische Stoffe

	Amount Spiked (µg)	Percent Recovery							
		Rug. 1	Rug. 2	Rug. 3	Rug. 4	Rug. 5	Rug. 6	Rug. 7	Rug. 8
<b>FORTIFIED ANALYTES</b>									
bis(2-Chloroethyl)-ether	1040.0	95.0	96.2	85.5	89.4	93.2	45.3	93.4	99.7
2-Chlorophenol	1620.0	55.3	70.9	61.5	73.8	69.6	39.0	80.8	76.8
1,4-Dichlorobenzene	2000.0	25.1	30.7	22.3	20.2	26.2	12.5	27.6	29.7
1,2-Dichlorobenzene	8920.0	25.9	35.3	25.6	22.2	30.7	29.7	30.2	36.0
2-Methylphenol	3940.0	66.4	71.7	63.5	69.9	66.0	75.7	68.2	78.4
Nitrobenzene	1010.0	79.5	81.1	72.0	74.4	76.8	39.4	76.1	82.2
2,4-Dimethylphenol	1460.0	10.4	12.2	7.6	12.6	8.0	5.4	7.7	12.4
Hexachlorobutadiene	6300.0	3.0		0.8	1.4	4.2	0.6	3.1	5.6
Acenaphthene	3640.0	31.1	32.0	18.5	25.9	32.1	12.1	29.1	36.8
2,4-Dinitrophenol	1300.0	7.9	49.7	3.3	54.8	41.3	49.2	58.5	56.1
2,4-Dinitrotoluene	1900.0	75.8	77.2	74.5	74.4	81.7	38.9	74.2	87.8
Hexachlorobenzene	1840.0	0.5	0.2	0.3	0.4	0.5	0.2	0.3	0.3
γ-BHC	7440.0	18.0	12.5	14.2	14.7	17.5	8.5	17.1	26.5
β-BHC	640.0	20.1		26.8	17.2	18.1	8.7	16.0	21.1
<b>METALS</b>									
Lead	5000.0	0.2	0.3	0.7	0.8	0.5	0.2	0.2	0.3
Cadmium	1000.0	0.9	7.3	9.7	2.9	15.8	2.3	12.8	4.2
<b>SURROGATES (In Leachate)</b>									
2-Fluorophenol	200.0	30.0	54.5	43.8	62.2	56.7	32.1	62.8	64.5
d <sub>5</sub> -Phenol	200.0	86.0	86.6	89.3	98.4	90.3	49.7	98.7	90.4
d <sub>5</sub> -Nitrobenzene	100.0	69.8	53.2	63.4	66.3	69.3	34.2	67.3	72.7
2-Fluorobiphenyl	100.0	61.1	65.7	59.2	60.0	61.8	29.8	67.0	61.5
2,4,6-Tribromophenol	200.0	48.1	64.0	35.6	68.1	59.9	33.6	62.3	74.5
d <sub>14</sub> -p-Terphenyl	100.0	104.9	90.8	96.8	96.4	104.0	51.4	39.3	107.1

**Tabelle 14: Wiederfindungsraten mittelflüchtiger organischer Stoffe und einiger Metalle in 8 Testreihen mit einem sandigen Boden und Variation von Verfahrensparametern in [%]**

FORTIFIED ANALYTES	Va	Vb	Vc	Vd	Ve	Vf	Vg
bis(2-Chloroethyl)- ether	-2.70	1.75	-2.20	6.40	-0.35	2.90	-1.55
2-Chlorophenol	-10.92	-4.77	-8.08	0.23	-5.88	-3.93	2.27
1,4-Dichlorobenzene	-2.52	1.77	-1.07	4.88	-0.67	-1.08	-2.77
1,2-Dichlorobenzene	-4.40	1.90	-2.70	4.80	-0.30	-1.50	-4.90
2-Methylphenol	-4.20	-0.05	-7.90	2.40	2.05	0.40	0.15
Nitrobenzene	-1.72	2.87	-3.03	4.22	1.03	1.23	-0.82
2,4-Dimethylphenol	1.00	0.25	-3.55	0.95	0.15	1.30	0.30
Hexachlorobutadiene	-2.25	-0.60	0.70	1.00	0.50	2.25	-0.45
Acenaphthene	-3.70	2.30	-2.05	7.05	-2.10	5.50	-2.25
2,4-Dinitrophenol	-22.35	-6.15	-24.70	5.90	-21.95	-0.15	5.00
2,4-Dinitrotoluene	-4.90	0.40	-2.75	1.65	2.10	4.00	-4.75
Hexachlorobenzene	0.00	0.05	0.10	-0.05	-0.00	0.15	0.05
$\gamma$ -BHC	-4.68	-1.88	-0.97	2.68	3.47	3.97	-0.97
$\beta$ -BHC	-2.15	-6.35	6.30	-5.60	8.55	4.05	1.20
Lead	0.20	-0.20	0.0	-0.55	-0.10	0.10	-0.10
Cadmium	-3.6	-0.80	7.7	-1.85	-5.42	-2.08	-3.30

**Tabelle 15: Differenzen der Wiederfindungsraten mittelflüchtiger Stoffe bei Variation von Verfahrensparametern**

## 4.6 United States Environmental Protection Agency (EPA) (1991): Leachability Phenomena

### Inhalt:

Das Leachability Subcommittee (LS) des Environmental Engineering Committee (EEC) der EPA Science Advisory Board (SAB) hat in dieser Abhandlung einige Empfehlungen für die Entwicklung von Elutionsverfahren gegeben. Bekannte Elutionsverfahren sind hinsichtlich ihrer Spezifikationen in tabellarischer Form beschrieben [21]. Derzeit liegt eine Reihe von Elutionsverfahren vor, die generell als statisch oder dynamisch charakterisiert sind. In allen Fällen wurden wäßrige Lösungen als Elutionsmittel verwendet. Die L/S-Verhältnisse reichen von 2:1 bis 20:1. Die Kontaktzeit reicht von 18 Std. bis mehrere Tage, in manchen Tests sogar Jahre.

Für die meisten Tests gilt aber, daß ihre Anwendbarkeit nicht ausreichend untersucht ist. Nur die EP (Extraction Procedure) und die TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Genauigkeit ausreichend untersucht.

Der erste Schritt zur Entwicklung oder Modifikation eines Elutionsverfahrens ist die Spezifizierung aller wichtigen Mechanismen, die eine Auswirkung auf die Auslaugung haben. Um speziell die Auslaugung von organischen Stoffen zu verstehen, ist es vor allem wichtig, deren spezifische Eigenschaften (z.B. Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit etc.) zu kennen. Sind alle Anforderungen an einen Test geklärt, sind Überlegungen hinsichtlich der Testbedingungen anzustellen. Hierzu zählen:

- Probenahme
- Probenvorbereitung (z.B. Zerkleinerung ja/nein, ggf. Art der Zerkleinerung, Trocknung)
- Zusammensetzung des Elutionsmittels (pH-Wert, Pufferkapazität)
- Versuchstemperatur
- L/S-Verhältnis
- Anzahl und Zeitpunkt von Elutionsschritten
- Kontaktzeit
- Bewegung (z.B. Schütteln)
- Biologische Aktivitäten
- Gefrier-/Auftauverhalten u. Feucht-/Trockenverhalten

Bevor Elutionsverfahren eine breite Anwendung finden, sollten sie vor allem hinsichtlich ihrer Übereinstimmung mit den Umweltbedingungen, ihrer Richtigkeit und Genauigkeit hin überprüft werden.<sup>1</sup>

---

<sup>1</sup> Die zu den verschiedenen Punkten gemachten Ausführungen sind weitgehend mit den in Kapitel 5.1 (Compendium of waste leaching tests der EP Canada) vergleichbar und sollen an dieser Stelle nicht näher beschrieben werden.

## 4.7 Ham, R.K. et. Al (1979): Comparison of Three Waste Leaching Tests

### Inhalt:

In der vorliegenden Untersuchung werden 3 Elutionsverfahren (SLT, IUCS und Minnesota-Test) verglichen. Untersucht wurden 14 zum Teil sehr verschiedene Industrieabfälle. Es handelte sich um flüssige und feste Abfälle, die unterschiedlich kontaminiert waren. Die Untersuchungen dienten zu Ermittlung der Tauglichkeit bzw. der Vorteile einzelner Verfahren im Hinblick auf ein in der Entwicklung stehendes Standardelutionsverfahren in den USA [22].

### Relevante Ergebnisse:

- Bei den Untersuchungen wurden in einigen Abfalltypen nicht näher identifizierte organische Stoffe gefunden. Lediglich im Kohlenteeabfall und Abfällen mit Farbrückständen wurden einige Stoffe näher bezeichnet.
- Die Auslaugraten von polaren Komponenten (Cyclohexanon, Phenole, Kresole) sind ähnlich und folgen der generellen Elutionsrate von sehr löslichen Bestandteilen.
- Saure Elutionsmittel führten zu keiner effektiveren Lösung dieser Stoffe als die Elution mit Wasser.
- Im Falle von Cyclohexanon waren saure Eluenten sogar weniger effektiv.
- Naphthalin wurde in beiden Elutionsmitteln in etwa gleicher Konzentration gelöst. Diese Konzentrationen waren insgesamt niedriger und folgten unterschiedlicheren Auslaugkurven als bei polaren Komponenten.
- Chinolin zeigte unterschiedliches Verhalten in Wasser und saurem Elutionsmittel und ist in saurem Medium löslicher als in neutralem.

Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse der verschiedenen Elutionstests im Vergleich. [22]

Waste Parameter	Concentration, mg/l							Release, mg/kg				
	SLT				IUCS	MINN.		SLT		IUCS	MINN.	
	SL* Proc C	SL* Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc C	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	Acet <sup>‡</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	SL* Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	Acet <sup>‡</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>
<b>Ink &amp; Paint Waste:</b>												
Na					190	455		35		2410	2862	1400
x		24.5			10	30.5	9	2.5	505	169	274	360
Mg		23			5.5	18	1.9	1.3	292	83	137	72
Zn		36			0.27	1.17	38	0	681	2.7	5.8	1520
Pb		4.2			0	0.24	10.2	0	85.5	0	0	406
Cu		0.20			0.34	1.15	0.14	0.09	3.8	3.9	5.3	5.6
Cd		0.28			0	0	0.11	0	4.2	0	0	4.4
Cyclohexanone		176			260	435	54	115	2580	3750	4120	2170
Naphtalene		0.31			0.65	1.3	1.64		6.9	6.6	4.0	52
COD					41,500					480,000		65
<b>Coal Tar Waste:</b>												
Naphtalene	12.7	21.9	20.1	20.9	5.7	2.8	2.4	624	578	81.2	112	96
Phenol	193	96	193	112	679	2.6	2.7	1644	1949	472	104	108
Cresol	138	58.5	80.2	58.1	36.5	1.4	1.3	1290	1338	288	56	52
Quinoline	307	93.5	64.0	620	26	0	0	2176	1726	333	0	0
COD			2250	730					15,390	4492		4560
<b>Health &amp; Beauty Care Waste:</b>												
Zn	25.0	12.8	11.0	5.9	11.5	2.9	1.4	174	73	67	116	56
Cd	0.92	0.39		0.14				6.0	1.4			
Fe			122	37.0	81.0	52	11		543	440	2080	440
Cu	5.60	1.55	14.0	5.9	10.0	9.6	1.5	38	112	79.2	384	60
Pb	0.86	0.69	0	0	0	0.40	0.21	18.8	0	0	16	8.4
COD			93,600	12,670	33,600				149,000	186,000		

SLT = Standard Leaching Test  
 IUCS = I.U. Conversion System (Firmen-Testverfahren)  
 MINN. = Minnesota Test

Tabelle 16: Zusammenfassung der Testergebnisse für ausgewählte Parameter von unterschiedlichen Abfällen

Waste Parameter	Concentration, mg/l							Release, mg/kg				
	SLT				IUCS	MINN.		SLT		IUCS	MINN.	
	SL* Proc C	SL* Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc C	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	Acet <sup>‡</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	SL* Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup> Proc R	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>	Acet <sup>‡</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>†</sup>
<b>Food Industry:</b>												
Zn	1.8	2.0	0	0	0	1.5	0	51	0	0	60	0
Pb	0.95	3.8	0	0	0	6.5	0	56	0	0	260	0
COD			340	190	128		4		3340	1800		160
<b>Marble Wash:</b>												
Pb	0.60	0.63	0	0	0	3.5	0	16.6	0	0	140	0
COD			142	128	116		72		2230	1576		2880
<b>CuO-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Sludge</b>												
Na			42,000	9,740	23,000		4970		220,000	170,000		207,000
K	32.4	5.2	39	4.30	24	4.4	3.5	171	90	140	185	150
Mg	3781	1970	153	132	6.4	380	12	43,200	6734	104	15,300	616
Cu	2916	3120	0.57	0.38	0.27	1450	0.18	104,000	6.9	2.0	74,200	13.6
Zn	7.65	6.84	0.20	0	0.12	3.7	0	155	0.6	0.7	155	2
F			1.55	0.1	0.31	120	0.13		3.8	2.2	5,100	18
<b>Electroplating Sludge</b>												
Zn	45	160	0	0	0	210	0	6,570	0	0	9,540	0
Cd	7.50	19.9	0	0	0	7.4	0	943	0	0	344	0
<b>Wastewater Treatment Sludge</b>												
Zn	2.0	18.0	1.0	1.0		11	0	460	23		800	0
Cu	300	290	0	0		85	28	5,800	0		6,050	350
COD			5,500	1,800					23,000			

\* SL - synthetic municipal landfill leachate.  
 † H<sub>2</sub>O - distilled, deionized water.  
 ‡ Acet - acetate buffer, pH 4.5.

SLT = Standard Leaching Test  
 IUCS = I.U. Conversion System (Firmen-Testverfahren)  
 MINN. = Minnesota Test

Tabelle 16a: Zusammenfassung der Testergebnisse für ausgewählte Parameter von unterschiedlichen Abfällen (Fortsetzung)

## 4.8 Holmes, T.T.; Bricka, R.M. (1990): Reproducibility of Toxicity Characteristics Leaching Procedure

### Inhalt:

In der vorliegenden Arbeit wird die **Reproduzierbarkeit der Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)** an fünf verschiedenen Abfällen untersucht.

Die Methode wurde dahingehend modifiziert, daß für die Filtration in Salpetersäure gewaschene 0,45 µm Membranfilter aus Zellulose verwendet wurden. Flüchtige organische Schadstoffe wurden nicht in die Liste der zu untersuchenden Parameter aufgenommen. Für die Untersuchungen war es daher nicht notwendig, den ZHE (Zero Headspace-Extractor)<sup>2</sup> (Abbildung 6) zu verwenden. Die Elution konnte in 4 Liter-Polytetrafluorethylen(PTFE)-Flaschen durchgeführt werden. Diese Elutionsgefäße sind für nichtflüchtige organische Parameter und für anorganische Schadstoffe gleichermaßen geeignet.

Die Untersuchungen wurden von 3 verschiedenen Labors vorgenommen. Ein Vergleich der Ergebnisse erfolgte zunächst innerhalb der einzelnen Labors. Später wurden die Labors untereinander verglichen, um signifikante Unterschiede festzustellen [23].

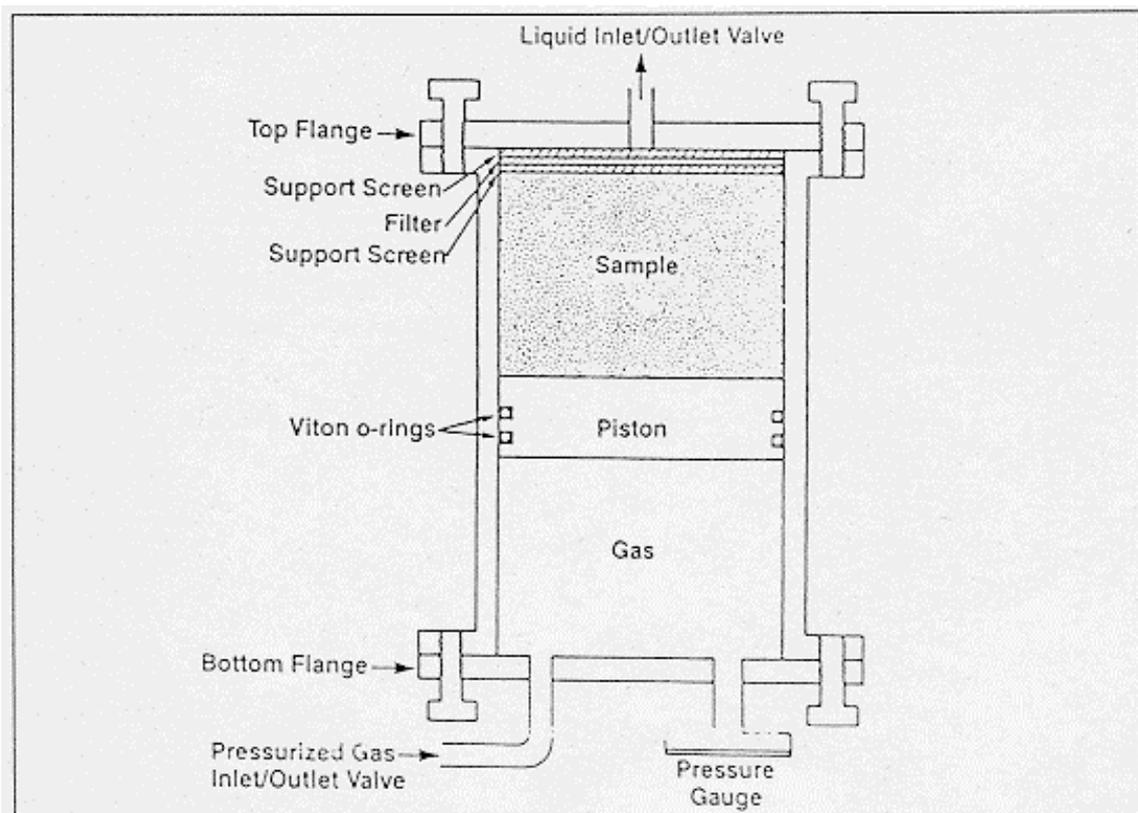


Abb.6: Zero-headspace extractor [20]

<sup>2</sup> Der Zero Headspace Extractor erlaubt eine Trennung von Fest/Flüssigphase durch Filtration ohne die Apparatur zu öffnen. Seine Anwendung erfolgt bei flüchtigen organischen Parametern.

### Relevante Ergebnisse:

Der Vergleich der Ergebnisse von organischen Stoffen (**PAK, PCB, PCP**) ergab, daß die Reproduzierbarkeit

- von **PCB** nicht aussagekräftig ist, da die Meßwerte sehr niedrig bzw. unter der Nachweisgrenze lagen,
- von **PCP** nur in einem Labor gut war. Positiv war aber ein Vergleich der Laborergebnisse untereinander.
- von **PAK** nur in einem Labor erreicht wurde. Der Vergleich der Laborergebnisse untereinander ergab jedoch keine Reproduzierbarkeit [23].

### Relevante Informationen:

- Als Extraktionsgefäße wurden 4 l Glasflaschen mit Deckeln aus Polytetrafluorethylen (PTFE) benutzt. Diese Gefäße sollen für die Bestimmung der Mobilität von nichtflüchtigen organischen und anorganischen Stoffen besonders geeignet sein.
- Werden nur geringe Mengen eines Stoffes eluiert, kann die Auswertung des Elutionsverfahrens durch eine zu hohe analytische Nachweisgrenze unmöglich gemacht werden. Bei Konzentrationen nahe der Nachweisgrenze sind die Aussagen stark mit Fehlern belastet.

## 4.9 Myers, T.E. et al (1992): Recent Developments in Leachate Testing and Evaluation

### Inhalt:

Untersucht wurde die **Auslaugung von Schwermetallen und PCB** aus Süßwassersedimenten aus einem Hafenbecken in Indiana und Flußmündungs-sedimente aus der Everttbay (USA) [24].

Um die Auslaugung in der wassergesättigten, anaeroben Zone von Deponien für Erdaushub zu simulieren, wurden ein **sequentieller Elutionstest unter Stickstoff-Atmosphäre** und ein Säulentest durchgeführt.

Für die sequentielle Elution wurden die Bodenproben in einem L/S-Verhältnis von 1:4 in Zentrifugenbecher gegeben. Als Elutionsmittel diente sauerstofffreies destilliertes Wasser. Für organische Stoffe wurden Edelstahlbecher verwendet. Die Becher wurden mit wasser- und luftdichten Stopfen verschlossen. Alle Arbeiten wurden in einer Handschuhbox unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

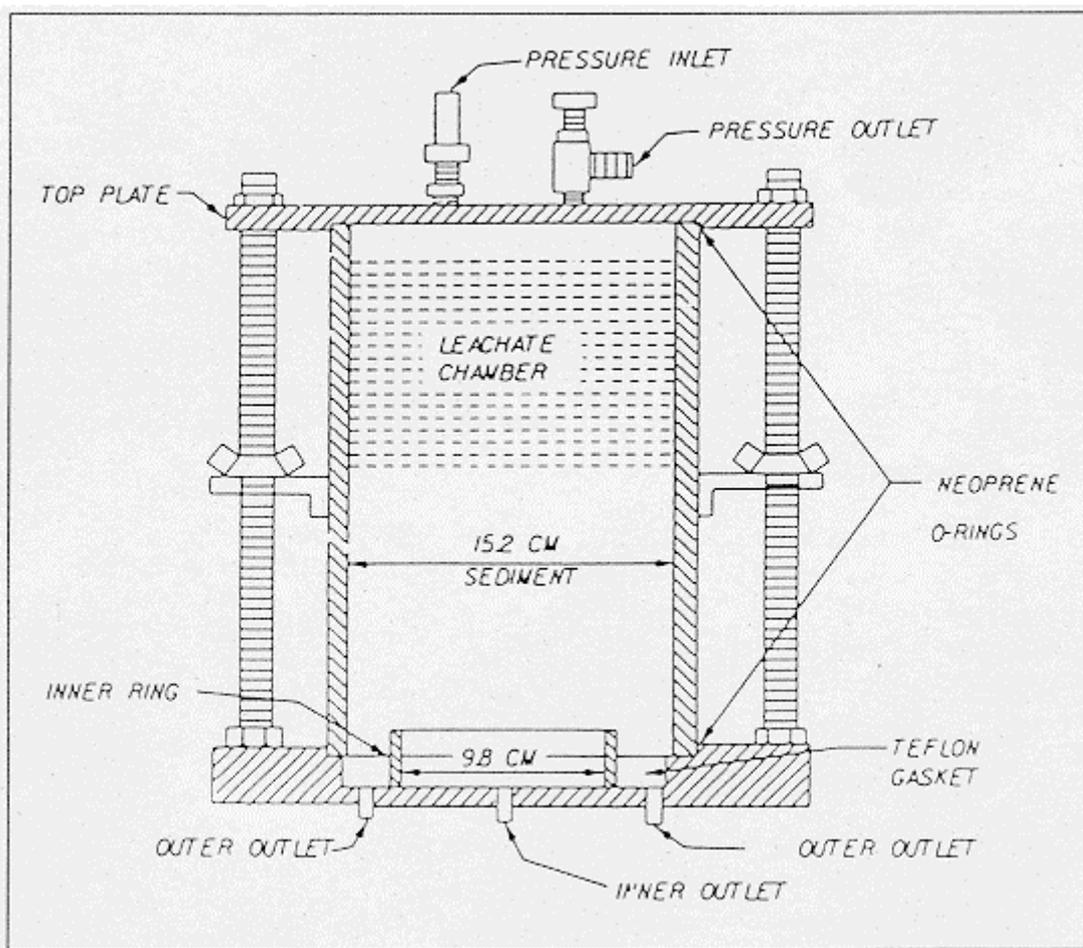
Die Proben für organische Schadstoffe wurden in einem Rotationsrüttler mit 40 U/min 24 Std. lang bewegt und anschließend zentrifugiert. Das Eluat (Metalle) wurde mit einem 0,45 µm Membranfilter abfiltriert. Für die organischen Schadstoffe wurde ein Whatmann GD/F Glasfaser-Vorfilter gefolgt von einem 1 µm Gelmann AE Glasfaserfilter verwendet.

Die Filter wurden mit sauerstofffreiem, destilliertem Wasser gereinigt, die Probe mit einem L/S-Verhältnis von 1:4 neu angesetzt und wie zuvor weiter eluiert.

**Relevante Ergebnisse<sup>3</sup>:**

- Untersuchungen der Flußmündungssedimente ergaben keine konstanten  $K_d$ -Werte für PCB. Verantwortlich sind Auswaschung durch Salze und nachfolgende Flockung von kolloidalen, organischen Kohlenstoffen im Sediment.
- Die Konzentrationsspitzen finden sich nach den ersten vier Elutionsvorgängen; das wurde auch durch andere Experimente bestätigt.
- Vergleichbarkeit von Säulen und Batch-Tests ist nicht möglich, wegen unterschiedlicher Elutionsbedingungen seitens der Zeitdauer und des Zerstörens von Aggregaten (Probenzustand).
- Wegen langer Zeitdauer bei Säulentests ergeben sich Probleme mit Adsorption an Apparaturen.

Die folgenden Abbildungen zeigen einen älteren (Abb. 7) und einen verbesserten (Abb. 8) Säulentyp.



**Abb. 7: Apparatur für Auslaugversuche von Sedimenten**

<sup>3</sup>  $K_d$  = dimensionsloser Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (equilibrium distribution coefficient).  $K_d = (M_{CS}:M_S):(M_{CW}:M_W) = (\text{Masse der Schadstoffe im Feststoff} : \text{Masse des Feststoffes}) : (\text{Masse der Schadstoffe in Wasser} : \text{Masse des Wassers})$ .

Im verbesserten Säulentyp wurde die Säulenhöhe auf 4 cm reduziert, um die Anzahl der zu eluierenden Porenvolumina in einem vorgegeben Zeitraum zu erhöhen und die Wandeffekte zu minimieren.

Ein Pumpen der Elutionsflüssigkeit von unten nach oben ermöglicht einen gleichmäßigeren und besser kontrollierten Durchfluß durch die Säule. Nach Ende der Elution wird das Eluat gefiltert und für die Analyse der organischen Stoffe bei 4°C in braunen Glasflaschen gelagert [24].

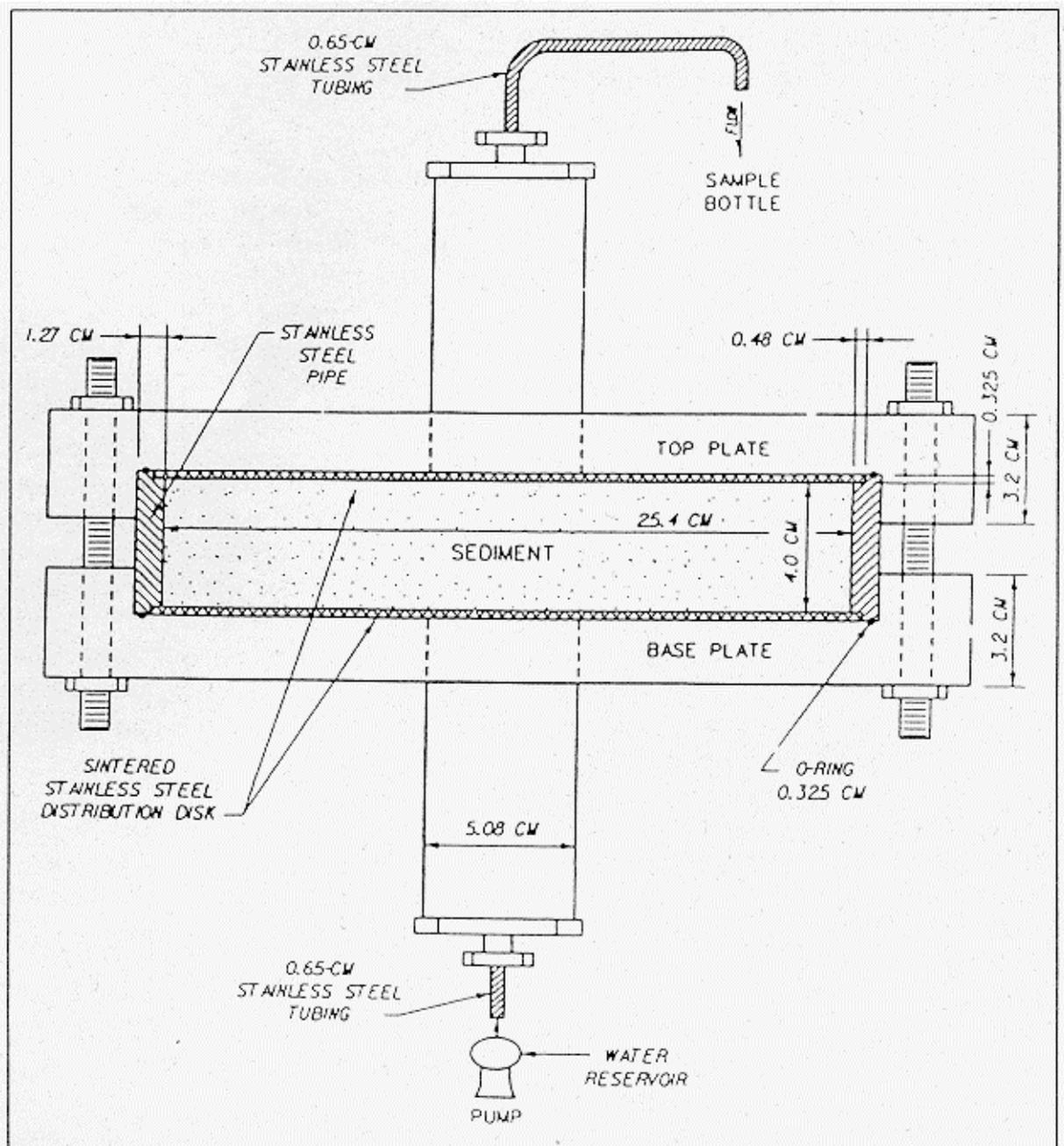


Abb. 8: Verbesserte Apparatur zur Auslaugung von Sedimenten

**Relevante Informationen:**

- Verwendung von Edelstahlgefäßen bei organischen Parametern
- Filtration der organischen Proben über Glasfaserfilter
- Als Auffangflaschen dienten acetongespülte Glasflaschen

#### **4.10 Warner, J.S. et al. (1981): Development of a Method for Determining the Leachability of Organic Compounds from solid Wastes**

Die vorliegende Arbeit ist eine Studie zur Entwicklung einer Methode für die Abschätzung der Auslaugbarkeit von organischen Stoffen (Tabelle 16) aus festen Abfällen. An fünf ausgewählten Abfällen wurden die Mischtechnik, die Zusammensetzung des Auslaugmediums und die Zusammensetzung der Abfälle hinsichtlich ihres Einflusses auf das Eluat untersucht. Andere Parameter wie das L/S-Verhältnis und die Elutionszeit wurden von der EP-Tox (EPA Methode 1310) übernommen. Mituntersucht wurde auch das Verhalten von Metallen [25].

Die Tests mit verschiedenen Mischtechniken (Rühren und Überkopfschütteln) ergaben, mit Ausnahme der Werte für flüchtigere organische Komponenten, gleiche Ergebnisse für beide Methoden (Tabelle 17). Die höheren Konzentrationen von Toluol, Chlorbenzolen und Ethylbenzol bei der Verwendung eines Überkopf-Schüttlers erklären sich dadurch, daß das Elutionsgefäß beim Rühren während der gesamten Elutionszeit offen war, während das Gefäß im Überkopf-Schüttler mit einer Kappe verschlossen war und lediglich zur pH-Einstellung geöffnet wurde. Der Überkopf-Schüttler wurde daher für alle weiteren Untersuchungen verwendet.

In der nächsten Phase wurde ein Abfall (POTW-sludge = Schlamm einer öffentlichen Abwassereraufbereitungsanlage) für die Auslaugung mit verschiedenen Elutionsmitteln ausgewählt. Die Referenzelution erfolgte mit destilliertem Wasser. Aus Tabelle 19 gehen die verschiedenen Elutionsmittel hervor.

Die Auslaugung der untersuchten organischen Schadstoffe (Chlorbenzol, p-Dichlorbenzol, 1,2,4-Trichlorbenzol, Naphthalin und Phenanthren) wurde durch die verwendeten Elutionsmittel nur wenig beeinflusst (Tabelle 20).

Zitronensäure hatte insgesamt einen steigernden Auslaugeffekt, der unter Zugabe des nichtionischen Zusatzstoffes Igepal CO-630 noch verstärkt wurde.

Im nächsten Untersuchungsschritt wurden sechs verschiedene Elutionsmittel an vier weiteren Abfallproben (Tabellen 21-24) getestet. Die ausgewählten Elutionsmittel waren destilliertes Wasser und das Standardelutionsmittel nach EP (Extraction Procedure) (0,5 N Essigsäure) als Referenz. Weiterhin wurden verwendet:

- 0,1 M Natriumacetatlösung, pH 4,0
- 0,05 M Natriumcitratlösung, pH 5,0 mit und ohne Igepal CO-630
- 0,05 M Natriumcitratlösung, pH 5,0 mit und ohne Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- 0,02 M Citratlösung, pH 5,0

Die Vergleiche zeigen, daß die Elution mit destilliertem Wasser annähernd die gleichen Ergebnisse liefert wie alle anderen Elutionsmittel. Die Verwendung sowohl von Essig- bzw. Zitronensäurelösung als auch die Verwendung von Igepal CO-630 steigerte die Aggressivität des Elutionsmittels gegenüber den untersuchten Stoffen nicht in signifikanter Weise.

In einer weiteren Untersuchungsphase wurden 2 Laboratorien ausgesucht, um vorläufige Vergleichsdaten zu erhalten. Als Elutionsmittel wurde eine 0,1 M gepufferte Essigsäure-Lösung (pH 4,0) gewählt, deren Ergebnisse in der vorhergehenden Untersuchungsphase mit denen der EP-Methode übereinstimmten.

Tabelle 25 zeigt die vergleichenden Ergebnisse für 2 Abfälle. Die in der Tabelle 26 angegebene Auslaueffizienz (LE) wurde wie folgt berechnet.

$$LE [\%] = (\text{Eluatgehalt } [\mu\text{g/l}] / 50 \text{ g Probe/l}) * (100 / \text{Schadstoffgehalt Probe } [\mu\text{g/g}])$$

Die Auslaueffizienz ergibt sich aus dem prozentualen Anteil ausgelaugter Stoffe aus einer bestimmten Probenmasse bezogen auf den relativen Gehalt der Stoffe in der Originalsubstanz.

Die Auslaueffizienz der untersuchten Stoffe schwankte erheblich. Für flüchtige organische Stoffe betrug sie annähernd 200% und sinkt rapide mit dem Anstieg des Siedepunkts des speziellen Stoffes. Die extrem hohe rechnerische Auslaueffizienz für flüchtige Stoffe ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß für die Bestimmung der Gehalte in der Originalsubstanz nur 1-5 g abgewogen wurden und dabei auftretende Verluste zu einer rechnerischen Auslaueffizienz von bis zu 200 % führten.

Die Auslaueffizienz für hydrophobe Stoffe lag zwischen 1 und 16 %, während etwa für Phenol, einen sehr hydrophilen Stoff, eine Auslaueffizienz von 100 % erreicht wurde.

Die Wiederfindungsraten und Standardabweichungen für Lösungen, die mit organischen Stoffen versetzt waren, gehen aus den Tabellen 26 und 27 hervor. Die Wiederfindungsrate für flüchtige Stoffe lag zwischen 50 und 100 %, die für mittelflüchtige zwischen 20 und 100 %, wobei einige der mehr polaren Phenole und nitroaromatischen Verbindungen nicht nachgewiesen wurden.

### **Relevante Ergebnisse:**

- Die verwendeten Elutionsmittel sollten die Bedingungen in einer Hausmülldeponie simulieren. Der Grad der Reproduzierbarkeit bei der Auslaugung von organischen Stoffen ist unbekannt.
- Destilliertes Wasser ist für die Auslaugung von organischen Stoffen genauso effektiv wie die anderen Elutionsmittel, die in dieser Studie verwendet wurden.
- Die mit 0,1M Natriumacetat gepufferte Lösung (pH 4) ergab für Metalle die gleichen Ergebnisse wie die Standardlösung der EP-Methode.

Identification	pH	Solids Content, %
Dewatered POTW sludge	9.7	25.2
Organic still bottoms	3.6	35.9
Ink pigment waste	11.3	14.8
Baghouse dust	6.3	99.3
Pharmaceutical waste	6.5	19.0

Tabelle 17: Übersicht der untersuchten Abfälle

Analyte	Amount of Compound Found Using Given Extractor, $\mu\text{g}/\text{l}$	
	ADMCO Stirrer	NBS Tumbler
ORGANIC COMPOUNDS		
Toluene	$1.5 \pm 0.3$	$61 \pm 7$
Chlorobenzene	$0.4 \pm 0.1$	$29 \pm 4$
Ethylbenzene	$1.5 \pm 0.4$	$34 \pm 7$
1,4-dichlorobenzene	$4 \pm 1$	$34 \pm 24$
1,2,4-trichlorobenzene	$100 \pm 33$	$180 \pm 18$
Naphthalene	$10 \pm 3$	$25 \pm 3$
Acenaphthene	$3 \pm 1$	$2 \pm 1$
Phenanthrene	$13 \pm 4$	$16 \pm 2$
Dibutyl phthalate	$230 \pm 40$	$250 \pm 63$
Bis(2-ethylhexyl) phthalate	$12 \pm 7$	$20 \pm 6$
METALS		
B	$210 \pm 54$	$390 \pm 100$
Ba	$930 \pm 450$	$1200 \pm 170$
Cd	$42 \pm 18$	$63 \pm 15$
Co	$57 \pm 24$	$71 \pm 11$
Cr	$94 \pm 26$	$120 \pm 54$
Cu	$37 \pm 11$	$66 \pm 24$
Pb	$110 \pm 62$	$170 \pm 71$
Mn	$3200 \pm 1700$	$4100 \pm 580$
Mo	$47 \pm 26$	$36 \pm 4$
Ni	$580 \pm 300$	$670 \pm 130$
Sn	$120 \pm 22$	$130 \pm 16$
V	$44 \pm 10$	$47 \pm 6$
Zn	$2300 \pm 1200$	$3300 \pm 910$

Tabelle 18: Vergleich zweier Elutionsapparaturen, links Rührer, rechts Über-Kopf-Schüttler, zur Erzeugung von Eluaten nach EP-Methode aus POTW-Schlamm

Anion	Molarity	pH	Cation	Additive
Distilled water	...	...	...	...
Acetate EP	0 to 0.1	5.0	...	...
Acetate	0.1	4.0	Na	...
Acetate (U. Wisc.)	0.3	4.5	Na	0.24 M FeSO <sub>4</sub> ; 0.05 M glycine 0.008 M pyrogallol
Citrate	0.1	4.0	Na	...
Citrate	0.05	4.0	Na	...
Citrate	0.1	4.0	NH <sub>4</sub>	...
Citrate	0.1	5.0	Na	...
Citrate	0.1	5.0	Na	0.02 M FeSO <sub>4</sub>
Citrate	0.1	5.0	Na	0.05 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Citrate	0.1	5.0	Na	0.01% Igepal CO-630
Citrate	0.05	5.0	Na	...
Citrate	0.05	5.0	Na	0.05 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Citrate	0.05	5.0	Na	0.01% Igepal CO-630
Citrate	0.02	5.0	Na	...
Butyrate	0.1	4.0	Na	...
Distilled water	...	...	...	0.05 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
Distilled water	...	...	...	0.01% Igepal CO-630

Tabelle 19: Übersicht der verwendeten Elutionsmittel

Leaching Medium	Relative Amount <sup>a</sup> of Given Compound <sup>b</sup> Found				
	CIBz	p-DCBz	TCBz	Naph	Phen
EP	0.9	1.7	1.0	0.9	1.1
0.1 M Acetate, 4.0	0.8	1.0	1.0	0.9	1.0
Univ. Wisc.	NA <sup>c</sup>	1.1	1.2	0.7	0.9
0.1 M Citrate, 4.0	0.6	1.5	2.4	1.2	3.5
0.05 M Citrate, 4.0	0.5	1.4	2.8	1.1	4.4
0.1 M Citrate, 4.0, NH <sub>4</sub>	NA	1.3	2.2	1.0	3.3
0.1 M Citrate, 5.0	NA	1.6	2.8	1.2	4.0
0.1 M Citrate, 5.0, FeSO <sub>4</sub>	NA	1.3	1.9	0.9	2.4
0.1 M Citrate, 5.0, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NA	0.7	1.2	0.4	2.1
0.1 M Citrate, 5.0, Igepal	NA	2.9	5.6	2.4	10
0.05 M Citrate, 5.0	NA	2.2	2.8	1.4	3.7
0.05 M Citrate, 5.0, Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NA	2.7	6.3	0.8	2.5
0.05 M Citrate, 5.0, Igepal	NA	1.3	2.4	0.4	0.8
0.02 M Citrate, 5.0	NA	1.0	1.1	0.4	0.2
0.05 M Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	NA	0.9	0.8	0.9	0.7
0.01% Igepal	NA	1.2	1.0	1.0	0.9
Amount found using distilled water, µg/l					
	33	20	180	27	15

<sup>a</sup> Relative to the amount found using distilled water.  
<sup>b</sup> CIBz = Chlorobenzene; p-DCBz = p-Dichlorobenzene; TCBz = 1,2,4-Trichlorobenzene; Naph = naphthalene; Phen = phenanthrene.  
<sup>c</sup> Not analyzed.

**Tabelle 20: Relative Gehalte an organischen Stoffen in unterschiedlichen Elutionsmitteln aus einem POTW-Schlamm bezogen auf die Elution mit destilliertem Wasser**

Analyte	Amount of Analyte Found in Leachate from Given Solid Waste, µg/l									
	POTW		Baghouse Dust		Still Bottoms		Ink Pigment		Pharmaceutical	
	EP	H <sub>2</sub> O	EP	H <sub>2</sub> O	EP	H <sub>2</sub> O	EP	H <sub>2</sub> O	EP	H <sub>2</sub> O
p-dichlorobenzene	35	20	ND	ND	35	35	220	310	ND	ND
1,2,4-trichlorobenzene	170	180	ND	ND	29	29	ND	ND	ND	ND
Naphthalene	24	27	ND	ND	ND	ND	490	810	ND	ND
Phenanthrene	17	15	5	18	6	6	280	290	ND	ND
Phenol	ND <sup>a</sup>	ND	7	8	340	340	1 900	2 100	220	410
Mn	4 100	35	160 000	68	2 700	2 700	840	110	270	20
Fe	6 700	2 000	610	210	250 000	250 000	1 000	3 900	99	72
Al	860	480	620	560	2 600	2 600	3 200	11 000	< 100	< 100
Pb	170	88	260	74	< 500	< 500	3 400	5 700	< 500	< 500
Cu	46	53	< 10	< 10	170 000	170 000	56	380	< 100	< 100
Cr	120	29	230	1 000	< 100	< 100	560	1 100	< 100	< 100
Ba	1 200	70	180	11	1 100	1 100	2 400	570	< 100	790
Zn	3 300	97	1 600	12	3 600	3 600	1 600	110	15	810
Final pH	(5.2)	(9.0)	(6.6)	(9.1)	(2.5)	(2.5)	(5.1)	(12.2)	(4.9)	(6.3)

<sup>a</sup>Not detected.

**Tabelle 21: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode (0,5 M Essigsäure) und mit destilliertem Wasser**

Analyte	Amount of Analyte Found in Leachate from Given Solid Waste, µg/l									
	POTW		Baghouse Dust		Still Bottoms		Ink Pigment		Pharmaceutical	
	EP	Acetate	EP	Acetate	EP	Acetate	EP	Acetate	EP	Acetate
p-dichlorobenzene	35	20	ND	ND	35	55	220	190	ND	ND
1,2,4-trichlorobenzene	170	180	ND	ND	29	25	ND	ND	ND	ND
Naphthalene	24	25	ND	ND	ND	4	490	560	ND	ND
Phenanthrene	17	15	5	5	6	ND	280	750	ND	ND
Phenol	ND <sup>b</sup>	ND	7	4	340	410	1 900	4 400	220	NA <sup>c</sup>
Mn	4 100	3 800	160 000	130 000	2 700	2 600	840	1 100	270	480
Fe	6 700	4 700	610	1 300	250 000	250 000	1 000	1 300	99	160
Al	860	290	620	830	2 600	4 200	3 100	5 000	< 100	220
Pb	170	82	260	230	< 500	< 500	3 400	4 300	< 500	< 500
Cu	46	25	< 10	20	170 000	220 000	36	27	< 100	< 100
Cr	120	90	230	130	< 100	< 100	560	730	< 100	< 100
Ba	1 200	1 200	180	300	1 100	100	2 400	2 100	< 100	< 100
Zn	3 300	2 300	1 550	1 200	3 600	3 400	1 600	1 500	15	240
Final pH	(5.2)	(5.5)	(6.6)	(8.2)	(2.5)	(3.8)	(5.1)	(4.9)	(4.9)	(4.2)

<sup>a</sup>0.1 M sodium acetate, pH 4.0 was used.  
<sup>b</sup>Not detected.  
<sup>c</sup>Not analyzed.

**Tabelle 22: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode und mit 0,1 M Acetat-Lösung**

Analyte	Amount of Analyte Found in Leachate from Given Solid Waste, µg/l									
	POTW		Baghouse Dust		Still Bottoms		Ink Pigment		Pharmaceutical	
	EP	Citrate	EP	Citrate	EP	Citrate	EP	Citrate	EP	Citrate
p-dichlorobenzene	35	44	ND	ND	35	32	220	250	ND	ND
1,2,4-trichlorobenzene	170	510	ND	ND	29	9	ND	ND	ND	ND
Naphthalene	24	38	ND	ND	ND	ND	490	650	ND	ND
Phenanthrene	17	56	5	7	6	2	280	1 700	ND	ND
Phenol	ND <sup>b</sup>	ND	7	3	340	1 300	1 900	2 100	220	250
Mn	4 100	4 100	160 000	240 000	2 700	2 700	840	1 200	268	740
Fe	6 700	350 000	610	98 000	250 000	370 000	1 000	7 100	99	3 300
Al	860	34 000	620	3 700	2 600	13 000	3 100	16 000	< 100	600
Pb	170	2 100	260	1 600	< 500	712	3 400	7 500	< 500	< 500
Cu	46	360	< 100	3 400	170 000	22 000	36	15	< 100	< 100
Cr	120	1 100	230	3 400	< 100	790	560	1 300	< 100	< 100
Ba	1 200	1 600	180	850	1 100	2 100	2 400	3 400	59	660
Zn	3 300	1 100	1 600	630 000	3 600	6 000	1 600	1 600	15	1 900
Final pH	(5.2)	(8.1)	(6.6)	(9.7)	(2.5)	(4.7)	(5.1)	(6.3)	(4.9)	(5.2)

<sup>a</sup>0.05 M sodium citrate, pH 5.0 was used.  
<sup>b</sup>Not detected.

**Tabelle 23: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode und mit 0,05 M Citrat-Lösung**

Analyte <sup>b</sup>	Amount of Analyte Found in Leachate From Given Solid Waste, µg/l									
	POTW		Baghouse Dust		Still Bottoms		Ink Pigment		Pharmaceutical	
	W/O	W	W/O	W	W/O	W	W/O	W	W/O	W
p-dichlorobenzene	44	58	ND	ND	32	42	250	220	ND	ND
1,2,4-trichlorobenzene	510	1 000	ND	ND	9	15	ND	ND	ND	ND
Naphthalene	38	65	ND	ND	ND	ND	650	570	ND	ND
Phenanthrene	56	150	7	11	2	ND	1 700	410	ND	ND
Phenol	ND <sup>c</sup>	ND	3	5	1 300	310	2 100	2 200	250	210

<sup>a</sup>0.05 M sodium citrate, pH 5.0 was used with (w) and without (w/o) 0.1% Igepal CO-630.  
<sup>b</sup>Metals were not determined.  
<sup>c</sup>Not detected.

**Tabelle 24: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle mit 0,05 M Citratlösung mit und ohne Zusatzstoff Igepal CO-630**

Compound	Leachate Content Found by Given Laboratory, $\mu\text{g}/\text{l}^a$		Average Total Content, $\mu\text{g}/\text{g}^b$	Average Leaching Efficiency, %
	Battelle	Southern		
INK PIGMENT				
Benzene	490	430	5	184
Trichloroethylene	740	760	9	167
Toluene	4 300	3 200	64	117
Tetrachloroethylene	330	530	8	108
Ethylbenzene	2 700	1 700	73	61
STILL BOTTOMS				
1,1-dichloroethane	160 000	170 000	1 500	226
1,2-dichloroethane	99 000	97 000	1 100	173
1,1,1-Trichloroethane	15 000	24 000	320	123
Trichloroethylene	190 000	150 000	5 800	59
1,1,2-trichloroethane	360 000	270 000	7 400	85
Toluene	94	490	25	23
Tetrachloroethylene	150 000	140 000	26 000	11

<sup>a</sup>The values given are the averages of five replicate leachings.  
<sup>b</sup>The values given are the averages of ten replicate analyses, five by each laboratory.

**Tabelle 25: Vergleich von Analyseergebnissen zweier Labors für Eluatgehalte flüchtiger organischer Schadstoffe aus zwei verschiedenen Abfällen**

Compound	Leachate Content Found by Given Laboratory, $\mu\text{g}/\text{l}^a$		Average Total Content, $\mu\text{g}/\text{g}^b$	Average Leaching Efficiency, %
	Battelle	Southern		
INK PIGMENT				
1,4-dichlorobenzene	92	79	21	8.2
1,2-dichlorobenzene	260	250	32	15.9
Naphthalene	320	560	61	14.4
Acenaphthylene	9	45	12	4.5
Acenaphthene	5	14	8	2.5
Fluorene	3	13	16	1.0
Di-n-octyl phthalate	18	52	41	1.7
Phenol	2 700	3 100	57	102
STILL BOTTOMS				
Phenol	280	200	5	95.2

<sup>a</sup>The values given are the averages of five replicate leachings.  
<sup>b</sup>The values given are the averages of ten replicate analyses, five by each laboratory.

**Tabelle 26: Vergleich von Analyseergebnissen zweier Labors für Eluatgehalte flüchtiger organischer Schadstoffe aus zwei verschiedenen Abfällen**

Compound	Amount Spiked, $\mu\text{g/l}$	Percent Recovery <sup>b</sup>	RSD <sup>c</sup> of Amount Found
Trans-1,2-dichloroethene	2 500	40	23
1,2-dichloroethane	2 500	52	10
1,1,1-trichloroethane	500	94	50
Benzene	2 500	76	3
Carbon tetrachloride	2 500	68	15
Trichloroethylene	2 500	90	4
1,1,1-trichloroethane	500	82	12
Toluene	2 500	64	3
Tetrachloroethylene	2 500	104	2
Ethylbenzene	2 500	96	6

<sup>a</sup>Spiked into an ink pigment acetate buffer leachate and analyzed by gas chromatography using a flame ionization detector (GC-FID).

<sup>b</sup>Average from five replicate leachings.

<sup>c</sup>Percent relative standard deviation from five replicate leachings.

**Tabelle 27: Wiederfindungsraten flüchtiger organischer Stoffe<sup>a</sup>**

Compound	Amount Spiked, $\mu\text{g/l}$	Percent Recovery <sup>b</sup>	RSD <sup>c</sup> of Amount Found
Bis(2-chloroethyl)ether	100	105	25
1,2-dichlorobenzene	100	57	15
N-nitrosodipropylamine	100	61	45
Nitrobenzene	100	58	15
1,2,4-trichlorobenzene	100	51	13
Isophorone	500	95	22
Hexachlorocyclopentadiene	100	135	53
Acenaphthylene	100	47	7
Dimethyl phthalate	100	37	8
4-Chlorophenyl phenyl ether	100	38	20
2,4-dinitrotoluene	500	87	31
Dibutyl phthalate	100	45	16
Pyrene	100	53	12
3,3'-dichlorobenzidine	500	24	61
Benzo(k)fluoranthene	100	47	22
Hexachlorobiphenyl	100	59	15
4,4'-DDD	100	66	23
2-chlorophenol	500	74	17
Phenol	1 000	71	26
2,4-dimethylphenol	100	39	14
2,4-dichlorophenol	100	61	20
2,4,6-trichlorophenol	500	58	11
2,4-dinitrophenol	500	0	...
Pentachlorophenol	100	36	41
4-nitrophenol	100	0	...

<sup>a</sup> Spiked into a still bottoms acetate buffer leachate and analyzed by GC-MS.  
<sup>b</sup> Average from five replicate leachings.  
<sup>c</sup> Percent relative standard deviation from five replicate leachings.

Tabelle 28: Wiederfindungsraten mittelflüchtiger organischer Stoffe a

## **5 Literaturlauswertung über die Entwicklung von Elutionsverfahren in Kanada**

### **5.1 Bisherige Entwicklungen bei Elutionsverfahren für schwer lösliche organische Schadstoffe**

In Kanada laufen zur Zeit und in naher Zukunft keine Untersuchungen über Elutionsverfahren. Mitte bis Ende der 80er Jahre war jedoch die Beurteilung verfestigter Abfälle durch Elutionsverfahren ein wichtiges Thema. Von Environment Canada wurden, häufig in enger Abstimmung mit der US EPA, Untersuchungen über verfestigte Abfälle durchgeführt. Schwerpunkt waren anorganische Parameter wie Schwermetalle und radioaktive Substanzen. Aus dieser Zeit stammen die drei wichtigsten Veröffentlichungen in der Environmental Protection Series:

- Compendium of Waste Leaching Tests, Report EPS 3/HA/7, May 1990
- Investigation of Test Methodes for Solidified Waste Evaluation, Report EPS 3/HA/8, January 1991
- Proposed Evaluation Protocol for Cement-based Solidified Wastes, Report EPS 3/HA/9, December 1991

Zur Beurteilung der Gefahren durch Auslaugung von Schadstoffen bei Deponien oder verfestigten Abfällen wird in Kanada häufig der US-amerikanische TCLP-Test herangezogen.

#### **Ansprechpartner:**

Julia Stegemann  
Senior Process Engineer, Waste Containment  
Wastewater Technology Centre  
Ontario, Canada L7R 4L7

Tel. 001-905-336 4738  
Fax.336 4756

### **5.2 Wastewater Technology Centre Environment Canada (1990): Compendium of Waste Leaching Tests**

#### **Inhalt:**

Das Handbuch beschreibt zunächst allgemein die Vorgänge bei der Elution. Es geht auf die Punkte Probenvorbereitung, Zusammensetzung des Elutionsmittels, Kontakt der Probe mit der Flüssigkeit, Zeitdauer, Temperatur und Abtrennung des Eluates von den Schwebstoffen ein [26].

Grundsätzlich besteht ein Elutionstest darin, Abfälle bzw. Boden mit einem Elutionsmittel in Kontakt zu bringen, um die Stoffe zu bestimmen, die in der Flüssigkeit gelöst werden können.

Bei den Tests gibt es sehr viele Varianten hinsichtlich der Zusammensetzung des Elutionsmittels, der Kontaktmethode (in Säulen oder Flaschen), dem Verhältnis von Flüssigkeit und Feststoff (L/S-Verhältnis) der Kontaktzeit (Stunden bis Tage, bei Lysimetertests sogar Monate bis Jahre) und der Temperatur, um das Phänomen der Elution zu untersuchen und die Elutionsrate zu bestimmen.

Elutionsverfahren werden entwickelt, um im Labor die Umweltbedingungen in Deponien zu simulieren, wo Abfälle nach der Ablagerung mit einem Elutionsmittel in Berührung kommen. Sie müssen den oft sehr unterschiedlichen Abfällen, z.B. Hausmüll, Schlämme, Aschen, Filterkuchen, radioakt. Abfälle bis hin zu kontaminierten Böden, gerecht werden. Das Verhalten dieser Abfälle ist u.a. abhängig von deren Wassergehalt, Porosität, Homogenität, Durchlässigkeit sowie dem Vermögen, mit dem den Abfall umgebenden Material zu korrespondieren.

Die Auslaugung umfaßt die chemischen und physikalischen Reaktionen und Vorgänge, die einen Schadstoff mobilisieren ebenso wie den Transport des Schadstoffes vom Abfall weg. Bei nichtporösen Abfällen wie z.B. Gläser oder Keramik erfolgt der Austausch zwischen Fest- und Flüssigphase nur an der Oberfläche, in porösen Abfällen erfolgt ein Austausch an der Oberfläche der einzelnen Partikel.

Bei feuchten, porösen Materialien können mehrere unterschiedliche Phasen gegenwärtig sein: feste Phase, wäßrige Phase, nichtwäßrige Phase und Gasphase.

Normalerweise befinden sich Abfälle in ihrer speziellen Phase in einem chemischen Gleichgewicht. Der Kontakt mit dem Elutionsmittel unterbricht dieses Gleichgewicht und initiiert die Auslaugung. Die Auslaugung ist daher das Resultat von chemischen Reaktionen an den einzelnen Partikeln, gekoppelt mit Transportprozessen.

### **Relevante Ergebnisse:**

- Organische Stoffe betreffend wird darauf hingewiesen, daß die Adsorption/Desorption vom pH-Wert des Elutionsmittels abhängt.
- Für die Abtrennung des Eluates von Schwebstoffen wird auf 0,45 µm Filter hingewiesen. Filter mit kleinerer Porengröße werden nur empfohlen, wenn auch Kolloide aus der Elution gefiltert werden sollen.
- Bei hydrophoben, schwer löslichen organischen Stoffen sind Glasfaserfilter zu benutzen, da diese Stoffe eine hohe Affinität gegenüber Filtern aus organischen Polymeren haben.
- Die zu erwartenden Stoffe im Eluat bestimmen die Auswahl der Elutionsgefäße (Flasche, Säule).

Im folgenden wird eine Zusammenfassung des Compendiums gegeben, da viele Aussagen grundlegenden Charakter haben und in dieser Literaturstelle sehr systematisch dargestellt sind.

## 5.2.1 Klassifizierung von Elutionsverfahren

Elutionsverfahren lassen sich in zwei Klassen einteilen:

- I Statische Tests
- II Dynamische Tests

### 5.2.1.1 Statische Tests

Unter statischen Tests werden alle Elutionsverfahren verstanden, bei denen eine definierte Menge Feststoff mit einer bestimmten Menge Elutionsmittel für eine bestimmte Zeit in Kontakt gebracht wird. Diese Definition beinhaltet jedoch nicht die Verfahren zur analytischen Extraktion, die das Ziel haben, die totale Konzentration im Abfall oder Boden zu ermitteln.

Die Elutionsflüssigkeit wird nicht ausgetauscht. Die Flüssigphase wird von der Festphase abgetrennt und in den meisten Fällen am Ende des Elutionsverfahrens analysiert.

Die Informationsbeschaffung während der Elution ist bei diesen Verfahren schwierig, da sie ohne Beeinflussung der Vorgänge zwischen Probe und Flüssigkeit durchgeführt werden muß. Es bestehen drei Möglichkeiten:

1. bei der Elution von unzerkleinerten Proben die Messung von pH-Wert, Leitfähigkeit und/oder speziellen Ionen im Eluat;
2. Abtrennung kleiner Mengen Eluats, die gegenüber der Gesamtmenge unbedeutend sind;
3. Vorbereitung mehrerer Tests und Analyse in unterschiedlichen Zeiträumen nacheinander.

Die statischen Tests können in vier weitere Gruppen aufgeteilt werden:

1. **Schütteltest (bewegt)**
2. **Standtest (unbewegt)**
3. **Sequentielle Extraktion**
4. **Sättigungstest**

In **Schütteltests** sollen die Gleichgewichtszustände zwischen Eluat und Probe so schnell wie möglich erreicht werden. Die Bewegung stellt eine homogene Mischung aus Feststoff und Flüssigkeit her und gewährleistet einen guten Kontakt zwischen Probe und Elutionsmittel. Die Zerkleinerung der Probe soll die Kontaktfläche vergrößern und Verluste beim Massentransport verhindern.

Das Zerkleinern reduziert die Testdauer, da der Gleichgewichtszustand schneller erreicht wird, hat aber den Nachteil, daß die Auslaugung der Stoffe überschätzt werden kann.

**Standtests** haben den Vorteil, daß die physikalischen Eigenschaften der Probenmatrix während der Untersuchung beibehalten werden und diese Mechanismen in die Berechnungen mitgehen können. Der Nachteil besteht darin, daß ein Standtest zur Erreichung des Gleichgewichts eine wesentlich längere Versuchsdauer in Anspruch nimmt als ein Schütteltest.

Die **sequentiellen Extraktionsverfahren** bestehen aus mehreren einzelnen Schütteltests, bei denen kleine Probemengen parallel unterschiedlichen, immer aggressiveren Elutionsmitteln ausgesetzt werden. Diese Verfahren sind so angelegt, daß bei jedem Elutionsschritt die ausgelagten Stoffe in der Summe die Summe des vorherigen Schrittes überschreiten. Das Verfahren kann auch mit einer Probe durchgeführt werden. Diese wird dann nacheinander verschiedenen Elutionsmitteln ausgesetzt. Jeder Elutionsschritt hat dann die Auslaugung von ganz bestimmten Stoffen zur Folge.

Der **Sättigungstest** wird mit kleinen L/S-Verhältnissen durchgeführt. Kleine Probemengen werden mit derselben Elutionsflüssigkeit in Kontakt gebracht und somit das Eluat immer weiter aufkonzentriert. Diese Art der Elution stellt ein Modell dar, bei dem dieselbe Flüssigkeit durch einen großen Abfallkörper strömt und mit vielen Schadstoffen in Berührung kommt. Es werden keine Informationen über Stoffbewegungen gewonnen, sondern es wird festgestellt, welche Stoffe in welcher Menge sich im Eluat lösen können. In manchen Fällen wird damit auch die Zusammensetzung von Poren- bzw. Sickerwässern simuliert.

### 5.2.1.2 Dynamische Tests

Unter **dynamischen Tests** versteht man alle Tests, bei denen die Elutionsflüssigkeit kontinuierlich oder stufenweise erneuert wird (Flaschen, Säulen, Lysimeter). Die stufenweise bzw. kontinuierliche Erneuerung kann die Effekte des Austrocknens und der Wiederbefeuchtung bzw. der Fließbedingungen im ungesättigten Bereich widerspiegeln. Dynamische Tests liefern Informationen über die Stoffmobilisierung. Diese Informationen sind Funktionen der Zeit. Versuche werden oft so entworfen, daß die Beschaffenheit und der Aufbau der Probe erhalten bleiben. Dynamische Tests können in vier Untergruppen unterteilt werden:

1. **Serieller Flaschentest (serial batch test)**
2. **Umströmungstest (flow around test)**
3. **Durchströmungstest (flow through test)**
4. **Soxhlet Test**

In **Flaschentests** werden meist körnige oder gemahlene Abfallproben verwendet, die in einem bestimmten Verhältnis mit dem Elutionsmittel gemischt werden. Die Kontaktzeit ist ebenfalls definiert. Nach der Elution werden Probe und Eluat getrennt und die Probe anschließend mit neuer Elutionsflüssigkeit versetzt. Dieser Vorgang wird so lange wiederholt, bis die Anzahl der vorgegebenen Schritte erreicht ist. Normalerweise werden die Proben bei der Elution geschüttelt. Die aus seriellen Flaschentests gewonnenen Informationen geben einen Hinweis auf die zeitliche Auslaugung von löslichen Bestandteilen. Die Informationen werden durch die Analyse jeder einzelnen Elutionsstufe gewonnen.

In den **Umströmungstests** wird gewöhnlich ein größerer Brocken Probenmaterial in einem Elutionsgefäß von ständig neuem Elutionsmittel umströmt. Das L/S-Verhältnis wird bestimmt durch das Volumen des Elutionsmittels bezogen auf die Oberfläche der Probe. Zerkleinerte Proben können u.U. auch verwendet werden, wenn sie in geeigneten Behältern festgehalten werden. Eine Bewegung (schütteln, rühren etc.) ist generell nicht vorgesehen. Das Elutionsmittel strömt kontinuierlich durch einen Behälter oder die Probe wird stufenweise neuem Elutionsmittel ausgesetzt. Das Eluat kann somit periodisch untersucht werden.

Zum **Durchströmungstest** werden Behälter mit durchlässigem Probenmaterial gefüllt. Das Elutionsmittel durchströmt die Probe kontinuierlich oder stufenweise. Das Eluat wird gesammelt und kann periodisch analysiert werden. Es gibt zwei Grundtypen von Durchströmungstests, die sich hauptsächlich durch die Größe und die Form der Behälter unterscheiden:

1. Säulentests (kleinere zylindrische Körper)
2. Lysimetertests (große zylindrische oder prismatische Körper)

Je größer der Probenkörper ist, je geringer sind die Einflüsse von Inhomogenitäten und Wandeffekten. Säulen können entweder von oben nach unten, oder von unten nach oben durchströmt werden. Der Durchfluß hängt von der Durchlässigkeit der Probe und dem hydraulischen Gradienten ab. Bei Säulen von geringer Größe erfolgt der Durchbruch der Elutionsflüssigkeit durch die Probe relativ schnell. Die Versuchsdurchführung erfolgt meist unter Druck mit einer konstanten Durchflußrate. Die Vorteile liegen darin:

- daß das L/S-Verhältnis ähnlich dem von natürlichen Auslaugsituationen ist,
- eine bekannte und einfach zu variierende Durchflußgeschwindigkeit gegeben ist,
- eine vernachlässigbare axiale Ausbreitung oder Streuung der Löslichkeit vorliegt,
- eine einfache Beurteilung von Gleichgewicht und kinetischen Koeffizienten möglich ist,
- Automation die schnelle Ausgabe von Daten möglich macht.

Vorsicht ist jedoch geboten, wenn unnatürliche Kanäle für Wasser oder Verstopfungen durch sehr feinkörniges Material vorliegen.

Auch ist der biologische Bewuchs z.B. bei Lysimeterversuchen zu beachten. In Lysimetertests sind jedoch Kanäle für Wasser nicht zu vermeiden. Dies ist ein Faktor, der in der Natur vorkommt und sein Einfluß sollte im Labor mit geeigneten Methoden simuliert werden. Der biologische Abbau von organischen Stoffen kann ebenfalls ein Problem bei der Säulenelution sein. In manchen Fällen wird deshalb der Einfluß biologischer Aktivitäten gesondert gemessen.

Durchflußtests können modifiziert werden, um ortsspezifische Einflüsse genauer zu untersuchen. z.B. der Einfluß der Vegetation auf der Oberfläche der Säulen.

Der **Soxhlet Test** wird ebenfalls unter kontinuierlichen Durchflußbedingungen durchgeführt. Abweichend zu den üblichen Tests jedoch wird das Eluat nach dem Durchfluß verdampft und nach dem Kondensieren der Probe wieder zugeführt. Für die Elution sind möglichst niedrigsiedende Flüssigkeiten zu verwenden. Bei dieser Form der Elution werden keine kinetischen Informationen gewonnen, sondern es wird die maximale Auslaugbarkeit bestimmt. Bei der Untersuchung sind hohe L/S-Verhältnisse möglich. Die hohen Schadstoffkonzentrationen verringern die Fehler bei der Bestimmung, da die Nachweisgrenzen in der Regel erheblich niedriger liegen. Für flüchtige Stoffe ist diese Methode ungeeignet.

## 5.2.2 Wichtige Elutionsvariablen

Für die Elution wichtige Variablen sind:

- Probenvorbereitung
- Zusammensetzung des Elutionsmittels
- Kontaktmethode
- L/S-Verhältnis
- Kontaktzeit
- Temperatur
- Eluatabtrennung

### Probenvorbereitung

Die Probenvorbereitung erfolgt in Abhängigkeit von Material und Untersuchungszweck. Sie kann folgendermaßen aussehen:

- Abtrennung Fest/Flüssigphase (z.B. Trocknung)
- Probenteilung
- Zerkleinerung (mahlen)
- Verdichtung
- Probensicherung
- Verfestigung (z.B. mit Zement)
- Alterung (Untersuchung der Rückstellprobe nach längerer Zeit)

### Zusammensetzung des Elutionsmittels

Die Lösung von Schadstoffen aus Abfall- bzw. Bodenproben hängt stark von der Höhe des L/S-Verhältnisses und von der Aggressivität der Lösung ab. In der Regel werden Wasser, Sickerwasser oder chemische Lösungen zur Elution verwendet.

**Tabelle 29: Wichtige Faktoren und ihr Einfluß bei der Elution**

<b>Faktor</b>	<b>Beeinflussung</b>
Eh, Redoxpotential	Oxidation/Reduktion von anorganischen Stoffen
Ionenaustauschkapazität	Ionenaustausch von Metallen, speziellen chemischen Verbindungen und löslichen Produkten
Komplexbildner	Löslichkeit von Metallen
Pufferkapazität	Alle oben angeführten Vorgänge
pH-Wert	Lösung/Fällung von Metallen, speziellen anorganischen Stoffen, Adsorption/Desorption von organischen Parametern

**Tabelle 30: Übliche Elutionsmittel**

Art der Flüssigkeit	Verwendung	Beispiel	Vorteile	Nachteile
Wasser	nichtaggressive Basislösung ohne Pufferkapazität	destilliertes, deionisiertes Wasser,	Zuverlässig, einfacher Standard, der Abfall (Probe) bestimmt das chem. Umfeld	Fehlende Hintergrundzusammensetzung. Liefert ein Auslaugergebnis nur bei gewöhnlichen Ionen.
Sickerwasser bzw. Wasser aus den zu untersuchenden Örtlichkeiten	simuliert ortsspezifische Auslaugbedingungen	Regenwasser, Grundwasser, Deponiesickerwasser,	beste Umweltbezogene Flüssigkeit, viele synthetische Variationen möglich	erfordert genaue Untersuchung der Flüssigkeit, um zu genauen Daten bei der Elution zu gelangen.
		Seewasser		Ergebnisse sind nicht mit anderen Elutionsverfahren vergleichbar. Laborintensiv
chemische Lösungen	Untersuchung von Metallen	starke chem. Lösungen (sauer, basisch, reduzierend, oxidierend, komplexbildend, lösend usw.)	Erlauben die Untersuchung des Chemismus von Abfällen	Schwer mit Umgebungsbedingungen in Beziehung zu setzen

### Kontaktmethode

Elutionstests sind in erster Linie Systeme, mit denen der Transport von Schadstoffen aus Abfällen in Flüssigkeiten untersucht wird. Es ist daher wichtig, die Bedingungen der Tests wie z.B. Bewegungen, die einen Massentransport fördern, genauer zu betrachten. Weiterhin ist der Massenaustausch mit den Elutionsgefäßen und der Atmosphäre in die Berechnungen miteinzubeziehen.

Bewegung in der Mischung aus Elutionsflüssigkeit und Probe ermöglicht, die Gleichgewichtszustände zwischen Flüssigkeit und Probe schneller zu erreichen.

Es gibt verschiedene Bewegungsmethoden bei der Elution:

- Schütteln
- Rühren
- Aufschäumen mit Gas

In statischen oder unbewegten Tests ist die Berührungsfläche von Probe und Flüssigkeit gewöhnlich durch die Oberfläche der Probe gegeben.

Es besteht kein Bedarf, die Probe mit der Elutionsflüssigkeit zu vermischen, da anzunehmen ist, daß die Diffusion von löslichen Bestandteilen wesentlich schneller abläuft als z.B. die

Lösung von der Oberfläche oder dem Probeninneren. Wichtig ist, daß vor der Analyse das Eluat gut gemischt wird.

Austausch von Stoffen zwischen Eluat und Elutionsgefäß ist in der Regel unerwünscht. Um die Austauschverluste an Elutionsgefäßen zu minimieren, nimmt man für organische Stoffe Glas- oder Stahlbehälter, für Metalle Kunststoffgefäße. Gefäße aus Polytetrafluorethylen sind für beide Stoffe akzeptabel. Um die Verluste festzustellen, kann das benutzte Gefäß mit einer starken chemischen Lösung gespült (vergleiche Tab. 30) und anschließend die Lösung analysiert werden.

Tests können in offenen oder geschlossenen Systemen durchgeführt werden. Das System ist abhängig von der Art der Stoffe bzw. von den zu simulierenden Umweltbedingungen. Eine Elution, die eine Auslaugung in der wassergesättigten Grundwasserzone darstellen soll, wird man eher in einem geschlossenen System durchführen. Offene Systeme dagegen simulieren eher die Bedingungen des wasserungesättigten Bereiches einer Deponie.

Die Gefahr von offenen Apparaturen liegt vor allem im Entweichen von flüchtigen Stoffen. Es gibt viele Geräte, die ein Entweichen der flüchtigen Komponenten verhindern (z.B. ZHE siehe Abb. 6). Ist kein Dampfraum vorhanden, bleiben die Stoffe entweder in der festen Phase (Probe) oder im Eluat. Gibt es dagegen einen Dampfraum in der Apparatur, gehen die flüchtigen Stoffe in die Gasphase über. Will man diese Verluste quantifizieren, ist die Luft im Gefäß zu analysieren.

### **Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis**

Das L/S-Verhältnis kann ausgedrückt werden als :

- Volumen der Elutionsflüssigkeit/Masse der Probe
- Masse der Elutionsflüssigkeit/Masse der Probe
- Volumen der Elutionsflüssigkeit/Oberfläche der Probe (bei monolithischen Proben)

Die Probenmasse kann in feuchtem Zustand oder getrocknet gewogen werden. Bei einer feuchten Einwaage gibt es drei verschiedene Möglichkeiten der Definition:

- Das Porenwasser wird dem Feststoff zugeordnet
- Das Porenwasser wird der Elutionsflüssigkeit zugeordnet
- Die Flüssigphase (Porenwasser) wird beim L/S-Verhältnis nicht berücksichtigt.

### **Kontaktzeit**

Unter Kontaktzeit versteht man die absolute Zeit, die die Elutionsflüssigkeit mit der Probe in Kontakt ist. In den statischen Tests ist die Kontaktzeit äquivalent zur Dauer des Tests. In dynamischen Tests ist die Kontaktzeit eine Funktion der Durchflußrate oder der Anzahl der Elutionen. Die Kontaktzeiten sollten je nach Schadstoffart ausreichend bemessen sein. Für monolithische Proben kann die Kontaktzeit Wochen bis Monate betragen.

## Temperatur

Die Temperatur beeinflusst die Resultate von statischen und dynamischen Tests. Die Durchführung der meisten Tests erfolgt bei Raumtemperaturen. Höhere Temperaturen können die Auslaugung beschleunigen.

**Tabelle 31: Durchschnittliche Temperaturen von unterschiedlichen Ablagerungen**

Ablagerungsbedingungen	Temperaturbereich
Oberflächenablagerung	Umgebungstemperatur (ober und unterhalb des Gefrierpunktes)
Hausmülldeponie, verfestigt	10 - 45°C
Sondermülldeponie/Monodeponie	oberhalb des Gefrierpunktes
Wiederverwerteter Abfall	Umgebungstemperatur

## Eluatabtrennung

Eluate aus Schütteltests mit zerkleinertem Probenmaterial werden üblicherweise durch Filtration mit einem 0,45 µm Membranfilter von den Feststoffen abgetrennt. Für Kolloide können auch Filter mit kleineren Porendurchmesser verwendet werden.

Für hydrophobe organische Parameter sind Glasfaserfilter zu verwenden. Diese Schadstoffe haben eine sehr große Affinität gegenüber Filtermaterialien aus organischen Polymeren.

Membranfilter aus Zellulose-Acetat eignen sich besser für die Filtration von Eluaten mit gelösten Metallen als Glasfaserfilter. Die Elutionsgefäße sind, wie die Filter, nach den gleichen Kriterien auszuwählen.

Das Eluat von monolithischen Proben z.B. aus Standtests braucht nicht gefiltert zu werden, wenn sichergestellt ist, daß sich nur gelöste Stoffe darin befinden. Ansonsten gilt die Auswahl des Filtermaterials wie oben.

### 5.2.3 Beschleunigte Verfahren

Unter idealen Bedingungen kann die Langzeit-Auslaugung von Abfällen mit mathematischen Modellen, die durch kurzzeitige Labortests geeicht wurden, vorherberechnet werden. Leider ist es unmöglich, alle Beziehungen der komplexen chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Auslaugung herzuleiten.

Beschleunigte Verfahren sollen den Auslaugungsprozeß im Hinblick auf die Feldbedingungen verkürzen, ohne, so die Theorie, die Mechanismen der Auslaugung zu verändern. Hierfür werden die Zeiträume, in denen die Messungen erfolgen, verkürzt. Beide Testarten, statische Tests und dynamische Tests, können durch kontrolliertes Verändern von Kontaktoberfläche, L/S-Verhältnis, Bewegung, Durchflußrate und Temperatur, beschleunigt werden.

In statischen Tests sind beschleunigende Methoden wie Zerkleinerung und Bewegung bei der Elution Mittel, die Gleichgewichtsbedingungen unter Ausschaltung der Massentransporte

schneller zu erreichen. Andere Variablen können ebenfalls geändert werden (höheres L/S-Verhältnis und die Verwendung einer stärkeren Lösung), um Vorgänge bei der Änderung der chemischen Umgebung zu untersuchen.

In dynamischen Tests kann durch Veränderung von Temperatur, Durchflußrate und Zusammensetzung der Elutionsflüssigkeit eine Auslaugung beschleunigt werden.

Es gibt keine feste Regel, wie Elutionsverfahren beschleunigt werden können. Ein Test, der eine beschleunigende Variable enthält, läuft unter den Voraussetzungen, daß die Auslaugungsmechanismen unverändert bleiben.

Folgende Beschränkungen sollten beachtet werden, bevor ein beschleunigtes Verfahren ausgewählt wird:

- Zunehmende Durchflußraten können die Ursache für eine Erosion der Probenmatrix sein.
- Zunehmende Temperaturen können einen Phasenwechsel (z.B. Dehydritisierung von Zement) oder andere chemische Reaktionen auslösen.
- Viele chemische, biologische und photolytische Umwandlungen können durch keine Methode beschleunigt werden.

## 5.2.4 Interpretation von Ergebnissen

Die **Ergebnisse** von Elutionstests sind Laborergebnisse, die manchmal direkt oder erst nach einer Umwandlung auf reale Bedingungen übertragen werden können. Die im Labor gewonnenen Konzentrationen von Schadstoffen sind eine Funktion der Testbedingungen. Sie können nicht als Auslaugkonzentrationen unter Feldbedingungen interpretiert werden. Ergebnisse, die aus statischen Tests gewonnen werden, sind als relatives Kriterium für folgende Ziele geeignet:

- Identifikation auslaugbarer Bestandteile
- Klassifizierung von Sonderabfällen
- Abschätzung von Verfahrensänderungen in Prozessen mit Abfallerzeugung
- Vergleich von Abfallverwertungsmethoden

Die Abschätzung von Auslaugkonzentrationen im Feld kann am besten von dynamischen Tests (z.B. Säulen- oder Lysimetertests) abgeleitet werden, wenn die hydraulischen Bedingungen im Labor mit den Bedingungen im Feld übereinstimmen. Diese Daten sind schwierig und kostenintensiv zu gewinnen, aber sie allein sind für folgende Ziele geeignet:

- Entwurf von Elutionsverfahren und
- Abschätzung von Auslaugkonzentrationen im Feld

Die in Auslaugtests gewonnen Konzentrationen von Schadstoffen werden oft für die Berechnung von anderen Parametern wie Lösung, Auslaugrate und Schadstoffstrom aus Deponien genutzt. Sie erlauben einen Vergleich unter Testbedingungen (z.B. unterschiedliches L/S-Verhältnis, Bestimmung der auslaugbaren Schadstoffmenge bezogen auf die Abfallmenge) oder sie dienen als Daten für mathematische Modelle.

Qualitätssicherung ist bei der Entwicklung von Elutionsverfahren ein entscheidendes Kriterium. Bevor die Elutionsdaten hinsichtlich der Ziele des Testprogrammes interpretiert werden können, sind eine Vielzahl von Routineprüfschritten auszuführen:

- Bestimmung der Genauigkeit der Methode durch Vergleich von Doppelproben, Prüfung der Ergebnisse von unbelasteten Proben und von Proben, die künstlich mit Schadstoffen versetzt wurden, Vergleich der Messungen bis zur Nachweisgrenze.
- Vergleich der Ergebnisse mit bereits veröffentlichten, gleichen oder ähnlichen Daten.
- Prüfung der chemischen Zusammensetzung des Eluats. Bestandteile sind nicht notwendigerweise Schadstoffe. Stoffe wie z.B. Chlorid können Einblicke in die Natur von verfestigten Abfällen und in die Mechanismen der Auslaugung geben.
- Versuche zur Bestimmung der Faktoren, welche die beobachteten Konzentrationen oder Auslaugraten bestimmen. Überlegungen hinsichtlich pH-Wert, Redoxpotential. Die Konzentrationen können die Löslichkeit von einfachen Komponenten wie Hydroxide oder Sulfide bestätigen. Bei komplexeren Situationen können chemische Gleichgewichtsmodelle des Eluates entwickelt werden.
- Wenn eine komplette Charakterisierung der Auslaugung möglich ist, erfolgt ein Vergleich der Summe der Massen von einzelnen gemessenen Bestandteilen mit den gesamten löslichen Feststoffen und die Bestimmung der Elektroneutralität anhand des Ladungsgleichgewichtes von Kationen und Anionen. Dies kann ergeben, daß Hauptbestandteile im Eluat nicht analysiert wurden.

Die Ergebnisse von Elutionstests werden aus den im Eluat ermittelten Konzentrationen bestimmt. Reduzierung und Umwandlung dieser Daten ist notwendig, um die Ergebnisse interpretieren zu können. Unterschiedliche Methoden die Ergebnisse darzustellen sind nachfolgend aufgeführt. Für beide, statische und dynamische Tests können die Ergebnisse in folgender Weise dargestellt werden

Konzentration:	Masse der Stoffe im Eluat bezogen auf die Masse oder das Volumen des Eluates.
Auslaugung:	Masse der Stoffe im Eluat bezogen auf die Gesamtmasse der Probe (zu definieren ob Feucht-oder Trockeneinwaage).
ausgelaugte Fraktion:	Masse der Stoffe im Eluat bezogen auf die Masse der Stoffe in der Probe.

Nur für dynamische Tests gilt folgendes:

Auslaugungsrate:	Masse der Stoffe bezogen auf die Zeit.
Durchfluß:	Masse der Stoffe bezogen auf die Oberfläche und die Zeit.
kumulative Auslaugung:	Kumulative Masse der Stoffe im Eluat bezogen auf die Gesamtmasse der Probe (zu definieren ob Feucht- oder Trockeneinwaage)
kumulative ausge- laugte Fraktion:	kummulative ausge- laugte Masse der Stoffe im Eluat bezogen auf die Masse der Stoffe in der Probe.

Die Darstellung der Ergebnisse, z.B. die ausge- laugte Fraktion, setzt voraus, daß die Konzentrationen in den Originalproben bekannt sind. Ebenso muß bei den Durchflußmessungen die Kontakt- oberfläche zwischen der Elutionsflüssigkeit und der Probe bekannt sein. Eine Methode die Auslaugung zu berechnen ist z.B. der Vergleich der Auslaugung von Abfällen vor und nach der Stabilisierung/Verfestigung.

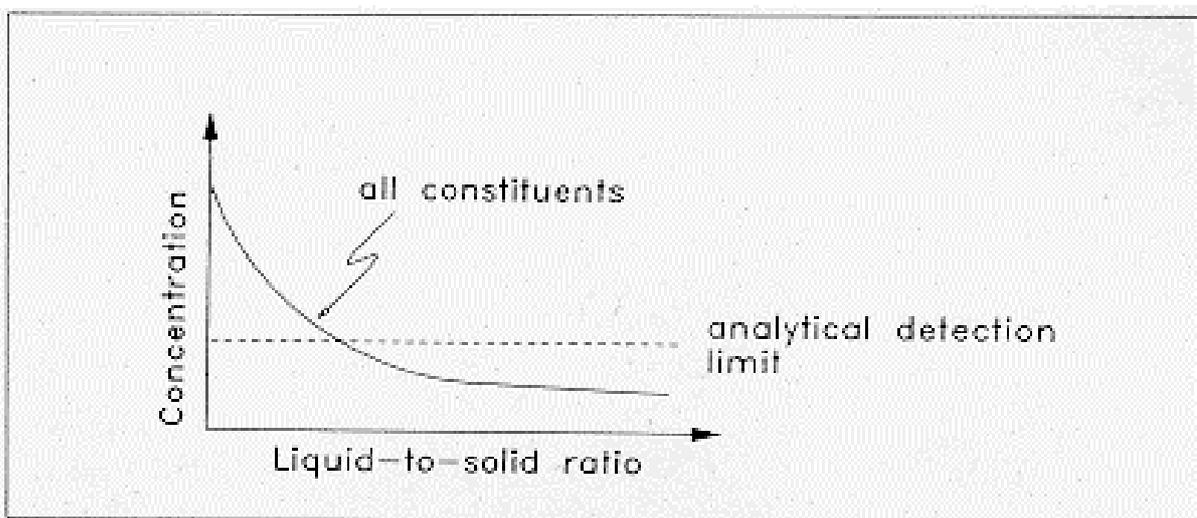
### 5.2.4.1 Zeitunabhängige Analyse

Auf Grund der Tatsache, daß Labortests normalerweise nicht die Feldbedingungen simulieren, kann es wünschenswert sein, Ergebnisse zu erzielen, die die worst-case-Situation widerspiegeln. Diesbezüglich sind zwei Randbedingungen von Interesse:

- Maximale Konzentration im Eluat
- Maximale Auslaugbarkeit der Probe

Die maximale Konzentration und die maximale Auslaugbarkeit werden je nach der Methode bewertet, nach der sie erzielt wurden (statischer o. dynamischer Test). Normalerweise erfolgt die Bestimmung jedoch nicht unter denselben Testbedingungen. Beide Parameter sollen in Tests ermittelt werden, in denen Hindernisse für einen Massentransport reduziert bzw. völlig eliminiert sind (z.B. Reduktion der Partikelgröße). Der Chemismus des Abfall-Eluent-Systems und das Volumen des Eluenten sind wichtiger als kinetische Betrachtungen hinsichtlich der Bestimmung der maximal möglichen Konzentration und Auslaugbarkeit. Abbildung 9 zeigt typische Kurven für Eluatkonzentrationen als Funktion des L/S-Verhältnisses für statische und dynamische Tests.

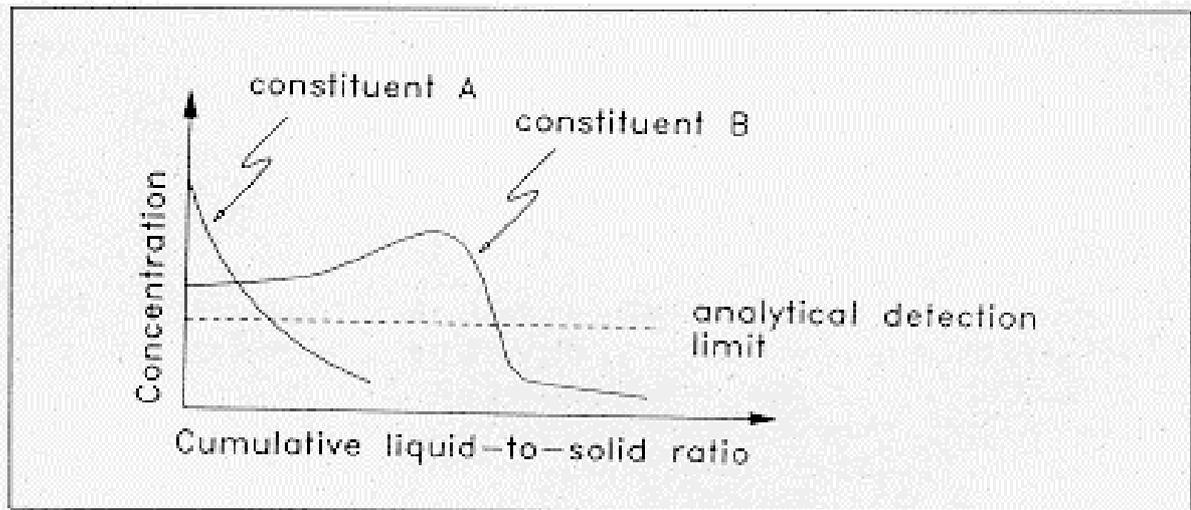
Für statische Tests ist die Konzentration bei niedrigen L/S-Verhältnissen am höchsten (z.B. Konzentration in Porenwässern) und sinkt mit steigendem L/S-Verhältnis. Für sehr hohe L/S-Verhältnisse fällt die Konzentrationskurve unter die Nachweisgrenze, eine Tatsache die vermieden werden muß. Niedrige Eluatkonzentrationen bei niedrigen L/S-Verhältnissen zeigen, daß die Schadstoffe gut in den Proben gebunden sind.



**Abb.9: Typische Konzentrationskurven aus statischen Elutionstests**

In dynamischen Tests fällt die Konzentration im Eluat mit dem Steigen des kumulativen L/S-Verhältnisses. Sind die ausgelaugten Stoffe aus dem Elutionsgefäß entfernt, fällt die Konzentration normalerweise früher unter die Nachweisgrenze als in statischen Tests.

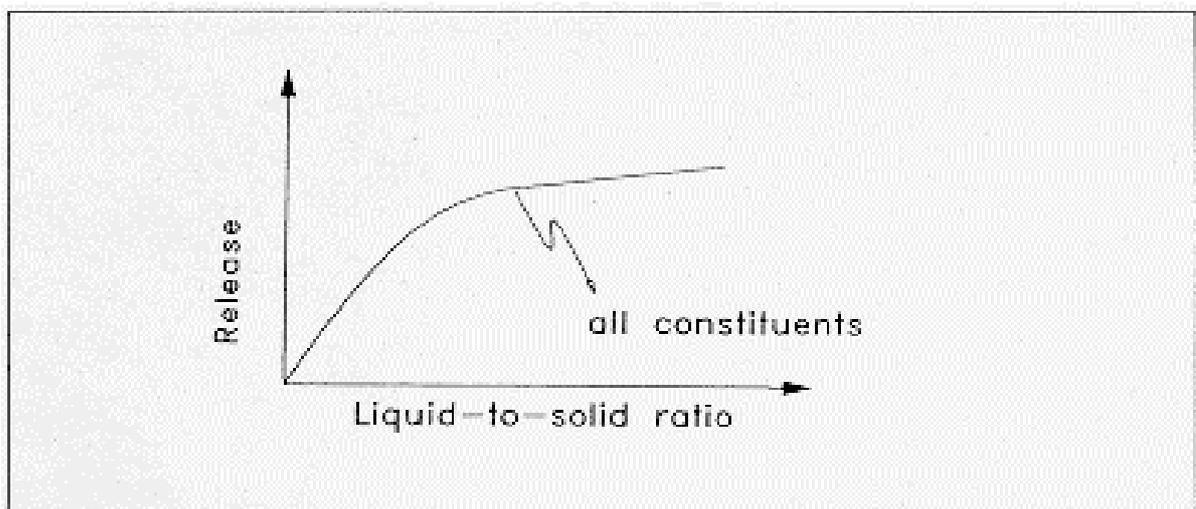
Bevorzugte Auslaugung eines Stoffes vor einem anderen wird oft in dynamischen Tests beobachtet. Diesen Vorgang zeigt die Abbildung 10. Ein Bestandteil B wird dann ausgelaugt, wenn ein Bestandteil A bereits aus der Probe gelöst ist. In dieser Situation wird ein Konzentrationsmaximum in einem verhältnismäßig hohen kumulativen L/S-Verhältnis beobachtet.



**Abb.10: Typische Konzentrationskurve für dynamische Tests**

Typische Kurven der maximalen Auslaugbarkeit als Funktion zum L/S-Verhältnis gehen aus Abbildung 11 hervor.

Die maximale Auslaugbarkeit steigt mit der Erhöhung des L/S-Verhältnisses asymptotisch an. Es kann unpraktisch sein, die maximale Auslaugbarkeit in einem statischen Test zu beobachten, denn die Verdünnung kann Resultate in Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze ergeben. Dieses Problem kann in dynamischen Test verringert werden, wenn die Daten in bezug auf das kumulative L/S-Verhältnis betrachtet werden.



**Abb.11: Typische Kurven zur maximalen Auslaugbarkeit aus statischen Tests**

Eine bevorzugte Auslaugung ist in Abbildung 12 erläutert. Ein plötzlicher Anstieg der kumulativen Auslaugung eines Stoffes B erfolgt dann, wenn ein Stoff A fast vollständig ausgelaugt ist.

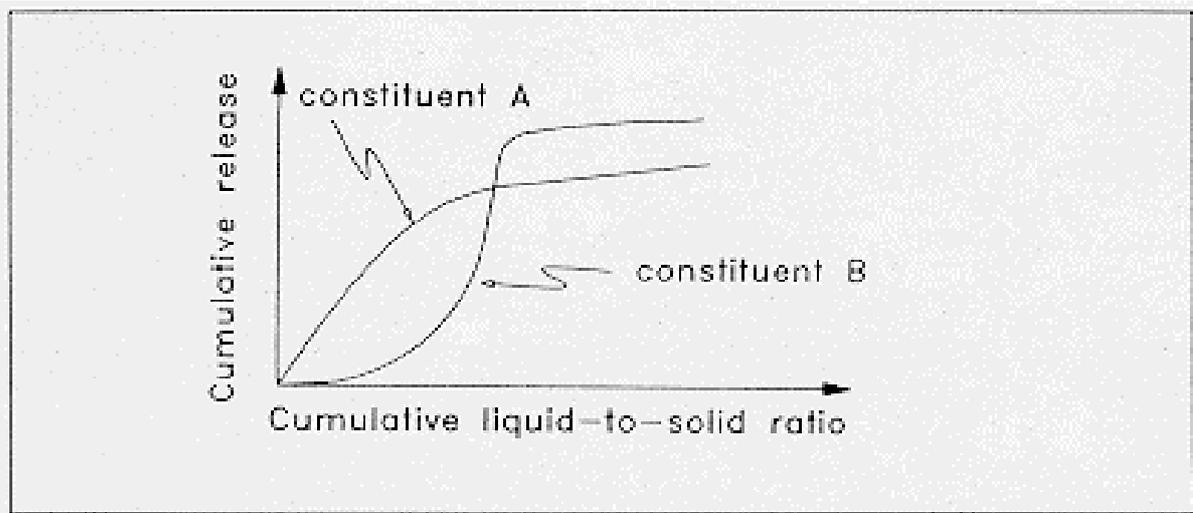


Abb.12: Typische kumulative Auslaugkurve aus dynamischen Elutionstests

Beide, Konzentration und Auslaugbarkeit, sind stark an die Natur der Elutionsflüssigkeit gebunden. Generell gilt, daß bei schwachen Elutionsflüssigkeiten die chemische Zusammensetzung des Eluates durch die Probe bestimmt wird, bei aggressiven Elutionsflüssigkeiten und/oder einem hohen L/S-Verhältnis die chemische Zusammensetzung des Eluates durch die Elutionsflüssigkeit bestimmt wird und schließlich zur chemischen Extraktion wird (Abbildung 13).

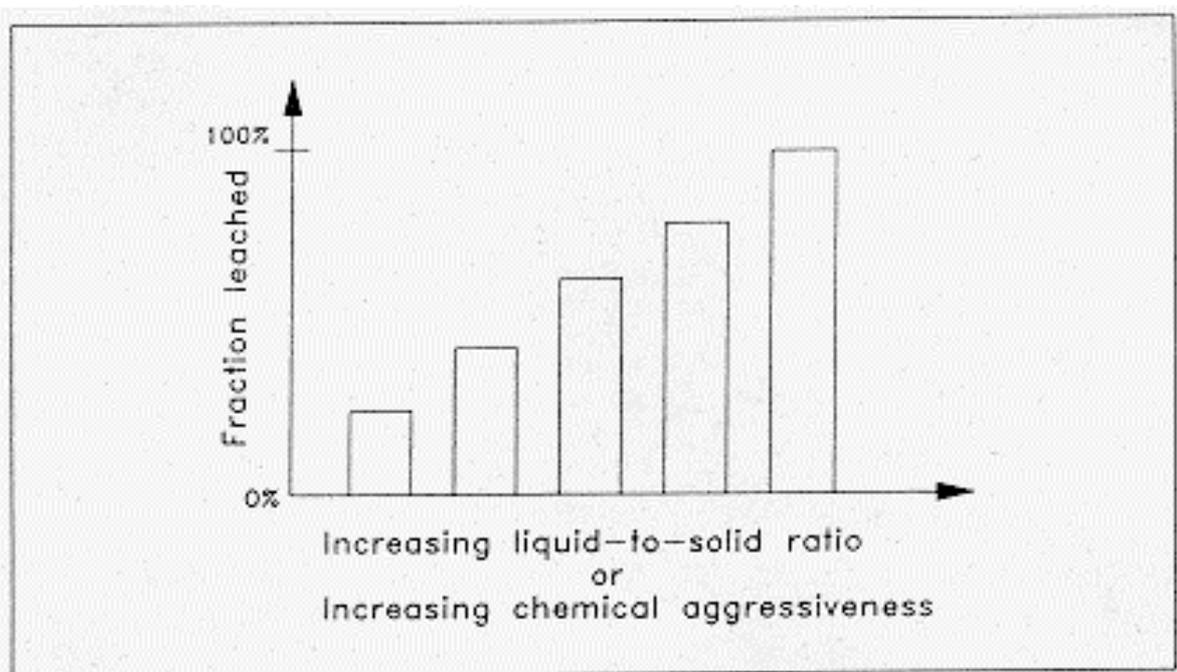


Abb.13: Fraktionelle Elution in Abhängigkeit vom L/S-Verhältnis bzw. der chemischen Aggressivität der Elutionsflüssigkeiten

Aggressive Eluenten werden gewöhnlich zur Neutralisierung von Proben verwendet, um eine bevorzugte Auslaugung zu verhindern. Üblicherweise werden saure Eluenten verwendet, um Proben zu neutralisieren und die Auslaugung von bestimmten Stoffen (z.B. einige Metalle) durch niedrige pH-Werte zu beschleunigen.

Vorsicht ist bei der Auswahl von aggressiven Eluenten geboten, um die Auslaugung unter Feldbedingungen zu simulieren. Je nach Aggressivität kann es zu einer Auslaugung zwischen 0 und 100% eines Stoffes aus der Probe kommen.

### 5.2.4.2 Zeitabhängige Analyse

Wenn die Zeit als Variable interessiert, werden Hindernisse für den Massentransport wichtig. Aus diesem Grund werden Tests entwickelt, die Informationen bezüglich der Zeit liefern, aber die Probenform nicht beeinträchtigen. Dies bezieht sich nicht nur auf Abfälle in Blockform. Körnige oder bodenähnliche Abfälle sind ungestört zu entnehmen, um das hydraulische Regime zu erhalten.

Informationen hinsichtlich der zeitlichen Auslaugung können aus Durch- und Umströmungsversuchen abgeleitet werden. Umströmungstests sind einfacher zu interpretieren und wurden von der Industrie für radioaktive Abfälle als Untersuchungsmethode gewählt. Eine Vielzahl von mathematischen Modellen steht für die Interpretation und Extrapolation der Ergebnisse aus Umströmungstests zur Verfügung.

Durchflußtests sind wichtiger für die Untersuchung von stärker durchlässigen Abfällen wie z.B. Aschen, Schlick und kontaminierten Böden. Die einfachen Bedingungen von Umströmungstests erlauben den Gebrauch von einfachen analytischen Modellen.

Komplexere numerische Lösungen sind für die Interpretation von Durchflußtests notwendig. Daten aus Durchflußtests werden normalerweise als Fluß oder kumulative ausgelaugte Fraktion als Funktion der Zeit angegeben. Die Menge der Eluenterneuerung bestimmt die Konzentration im Elutionsgefäß, bestimmt die Stärke der Elution und den Typus des mathematischen Modells, mit dem die Ergebnisse interpretiert werden können.

Elutionsgeschwindigkeit = (Volumen Eluent/Oberfläche)/Zeit = Weg/Zeit

Abbildung 14 zeigt den Durchfluß im Verhältnis zur Elutionsrate.

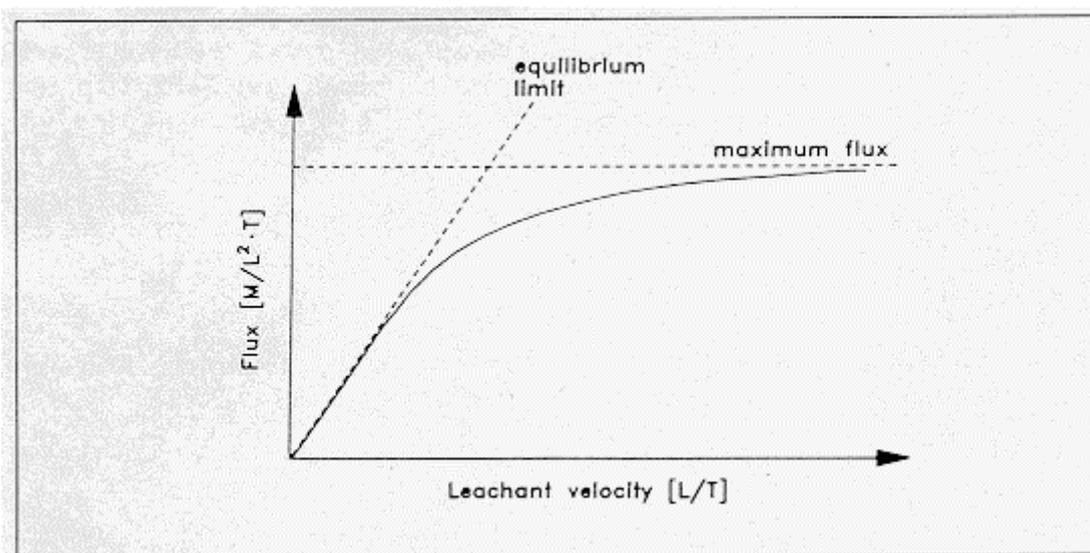


Abb.14: Einfluß der Elutionsgeschwindigkeit auf die Elutionsrate (flux)

Die Steigung der Kurve hat die Dimension einer Konzentration. Der maximale Fluß ist erreicht, wenn die Elutionsgeschwindigkeit nach unendlich geht.

Unter diesen Flußbedingungen besteht keine Anreicherung der ausgelaugten Stoffe im Eluat mehr (die Steigung geht gegen 0). Die Stärke der Auslaugung hat ihr Maximum erreicht.

## 6 Resümee

### 6.1 Zusammenfassung

In der überaus zahlreichen Literatur wird eine Vielzahl verschiedener Elutionsverfahren erwähnt oder beschrieben. Die vorliegende Auswertung zeigte jedoch, daß nur wenige Veröffentlichungen auf Elutionsverfahren für organische Schadstoffe eingehen. Die beschriebenen Verfahren wurden für die unterschiedlichsten Anwendungsgebiete entwickelt. Die Zielsetzungen sind vor allem [26]:

- Identifikation auslaugbarer Stoffe
- Klassifikation von Abfällen
- Beurteilung von Prozeßmodifikationen zur Verringerung der Auslaugbarkeit entstehender Abfälle
- Vergleich von Abfallbehandlungsverfahren
- Qualitätskontrolle bei der Abfallbehandlung
- Erzeugung typischer Eluate zur Entwicklung von Sickerwasserbehandlungssystemen
- Abschätzungen der in-situ-Konzentrationen
- Quantifizierung der Parameter für die Verwendung von Transportmodellen
- Abschätzung des Gefährdungspotentials einer Deponie für die Umwelt

Je nach Fragestellung werden die Testbedingungen angepaßt. In vielen Fällen soll durch die Elution die maximalen Auslaugbarkeit ermittelt werden; dies wird unter extremen Bedingungen simuliert. Hierzu werden oft bestehende Verfahren abgewandelt, ohne daß ihre Übereinstimmung mit den Umweltbedingungen bzw. ihre Reproduzierbarkeit überprüft werden.

In den USA gibt es derzeit nur die EP (Extraction Procedure) und die TCLP-Methode (Toxicity Characteristic Leaching Procedure), die hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit und Genauigkeit hinreichend durch Untersuchungen fundiert sind [21]. Auf der TCLP-Methode aufbauend, wurde die Methode 1312 als Elutionsverfahren für kontaminierte Böden entwickelt. Da für diese Methode jedoch Bewertungsmaßstäbe und ausführliche Ringversuche zur Validierung fehlen, wurde diese Methode nicht in Regelwerken verwendet.

Speziell für organische Schadstoffe existiert derzeit noch kein Elutionsverfahren. Die von der EPA gegründete Arbeitsgruppe befaßt sich zwar mit den

Grundlagen der Auslaugung, auf denen neue Auslaugmodelle erstellt werden,

bzw. neue Elutionsverfahren entwickelt werden können, spezielle Untersuchungen zu schwer löslichen organischen Schadstoffen gibt es derzeit in den USA jedoch nicht.

Die Untersuchungen zu Elutionsverfahren in Kanada wurden häufig in Abstimmung mit der US EPA durchgeführt. Schwerpunkt waren anorganische Stoffe wie Schwermetalle und radioaktive Substanzen. Zur Beurteilung der Gefährdung durch Auslaugung von Schadstoffen

aus Deponien oder verfestigten Abfällen wird in Kanada häufig der US-amerikanische TCLP-Test herangezogen.

Die von uns zur Rate gezogenen Ansprechpartner in den USA wiesen darauf hin, daß die derzeit einzigen Untersuchungen hinsichtlich eines Elutionsverfahrens für organische Parameter in den Niederlanden durchgeführt werden.

Aufbauend auf die Tests für anorganische Stoffe (NEN Entwürfe 7341, 7343 und 7345) laufen diese Untersuchungen derzeit beim RIVM der Niederlande.

Um die bestehenden Tests an die Auslaugung flüchtiger und nicht-flüchtiger Parameter anzupassen, wurden vor allem die Adsorptionseigenschaften an Apparaturen und Filtern sowie die Verdampfungsverluste bei der Elution untersucht. Auch Tauw führte eine ganze Reihe von Untersuchungen an PAK, Phenolen, PCB, Chlorpestiziden u.a. Stoffen bezüglich dieser Fragestellungen durch.

Die aus der Literatur und durch die Untersuchungen bei Tauw gewonnen Erkenntnisse zeigen, daß für die Elution von organischen Schadstoffen stoffspezifische Materialien und Methoden ausgewählt werden müssen, um Verluste speziell durch Adsorption zu minimieren. In Kap. 3.5 und 3.7 werden verfahrensspezifische Hinweise zu einzelnen Stoffgruppen bezüglich der Minimierung von Verlusten bei der Durchführung von Auslaugversuchen gegeben.

Ein wichtiger Punkt bei Elutionsverfahren ist die Zusammensetzung des Elutionsmittels. So ist derzeit eine geeignete Modifizierung des Tests zur maximalen Auslaugbarkeit noch nicht in Sicht. Es wird zum Beispiel daran gedacht, eine Elution bei hohen pH-Werten durchzuführen, um Huminstoffe in der Probe zu mobilisieren. Da Huminstoffe in der Natur sehr häufig vorkommen und die Löslichkeit von hydrophoben organischen Stoffen erhöhen, wird die Zugabe von organischen Komponenten überdacht.

Ein derzeit teilweise noch nicht gelöstes Problem ist die Trennung von Feststoffen und Eluat. Für PAK scheinen Filter aus regenerierter Zellulose hinsichtlich der Adsorptionsverluste geeignet zu sein. Für PCB und Chlorpestizide ist ein geeigneter Filter noch nicht gefunden. Die Methode, das Eluat zu zentrifugieren anstatt zu filtrieren ist sehr zeitraubend und garantiert nicht die Abtrennung aller Teilchen, besonders wenn die Dichte um  $1 \text{ kg/dm}^3$  beträgt.

## 6.2 Vorschläge zur weiteren Vorgehensweise

Die Entwicklung bzw. Modifikation von Elutionsverfahren speziell für schwer lösliche organische Stoffe steht erst am Anfang. Wie die ersten Untersuchungen zeigen, besteht ein wesentliches Problem darin, geeignete Materialien für Filter bzw. Apparaturen zu finden, um die Adsorptionsverluste zu minimieren. Für einige Stoffgruppen (z.B. PAK) konnten aus Testreihen bereits Vorschläge erarbeitet werden, andere Stoffgruppen (z.B. PCB) müssen noch weiter untersucht werden.

Ein weiteres Problem besteht darin, die verschiedenen möglichen Milieubedingungen in einem Elutionsverfahren realitätsnah abzubilden.

Bei der weiteren Entwicklung eines Elutionsverfahrens für schwer lösliche organische Schadstoffe sollten aufgrund der bisherigen Erfahrungen die folgenden Fragestellungen untersucht werden:

- **Einsatzbereich**  
Klärung der Milieubedingungen, auf die das Elutionsverfahren angewandt werden soll. Entwicklung der Testbedingungen, die diesen Milieubedingungen gerecht werden.
- **Vielseitigkeit des Verfahrens**  
Entwicklung **eines** Tests (Säulentest, Schütteltest, Diffusionstest) in einer Basisausführung mit eventuellen Modifikationen für verschiedene Milieubedingungen.
- **Geeignete Methode zur Trennung von Fest/Flüssig - Phase**  
Zur Vermeidung von Verlusten sind für den Test, ggf. differenziert nach einzelnen Stoffgruppen (PAK, PCB), geeignete Methoden (Filtration, Zentrifugation) zur Trennung der Feststoffe vom Eluat zu entwickeln; hierbei kann auf den Ergebnissen schon durchgeführter Untersuchungen aufgebaut werden.
- **Selektieren und Testen von Modellstoffen**  
Zur Untersuchung des Einflusses von natürlichem organischem Material (Huminstoffe) auf die Auslaugbarkeit von schwer löslichen organischen Schadstoffen sind Modellstoffe zu testen, die durch Zugabe zum Elutionsmittel helfen sollen, die natürlichen Vorgänge im Boden realitätsnäher abzubilden.
- **Genauigkeit und Reproduzierbarkeit**  
Anwendung des neu entwickelten Verfahrens nach hinreichender Prüfung der Eignung zur realitätsnahen Abbildung von Elutionsprozessen, Prüfung von Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der Methode.

## 7 Literatur

- [1] Miess, R. (1993):  
Mobilitätsermittlung von Schadstoffen in Böden mit Hilfe von Lysimetern. Terra Tech, 4/1993, S. 70-74
- [2] Herbert, M. et al (1992):  
Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Filtration von Wasserproben. Wasser und Boden, 8-1992, p. 504-506.
- [3] Tschistowskaja, I. et al (1994):  
Leuchtbakterientest bei herbizidkontaminierten Flächen. Terra Tech, 1/1994, S. 32-35
- [4] Haidacher, J. (1993):  
Zur Bestimmung der Eluierbarkeit und des Auslaugverhaltens von Böden, Schlacken und Deponiegut. Wasser, Luft und Boden 10/1993, S. 78-84
- [5] Grathwohl, P. (1993):  
Untersuchungen zur Bestimmung der Schadstofffreisetzungsraten aus kontaminiertem Aquifermaterial. Altlastensanierung '93, S. 173-182
- [6] Grathwohl, P. (1994):  
Desorption of organic pollutants (PAH's) from contaminated material. Vorlage für "International Symposium on Transport and Reactive Processes in Aquifers", Zürich, 11.-15.4.94; 6 S.
- [7] Frigge, J. (1990):  
Welche Beurteilungskriterien lassen sich aus unterschiedlichen Elutionstests ableiten? Gewässerschutz. Wasser. Abwasser. Bd. 120, S.135-144
- [8] Kanij, J. (1986):  
A Preliminary Standard Leaching Test for Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Combustion Residues Into Water. Rapportnummer 50714-SO/DOO 86-1100, KEMA, Arnhem
- [9] TAUW Infra Consult B.V. (1988):  
Ontwikkeling van een uitloogtest voor PAK's. Dienst Weg- en Waterbouwkunde, Rijkswaterstaat, Delft
- [10] TAUW Infra Consult B.V. (1992):  
Onderzoek adsorptionsverliezen PAK, filtratieverliezen PCB's/chloorpesticiden en filtratieverliezen fenolen. Rapportnummer 0031430, TAUW Infra Consult B.V., Deventer (intern onderzoek).
- [11] TAUW Infra Consult B.V. (1991):  
Uitloogtesten voor organische componenten. Rapportnummer 0011433, TAUW Infra Consult B.V., Deventer (intern onderzoek).
- [12] Steketee, J.J. et al (1993):  
Leachate of Waste in Standard Laboratory Tests, in Tests under landfill Conditions and in Landfill. In: F. Arendt et al (eds), Contaminated Soil. Kluwer Ac. Publishers, Dordrecht.

- [13] Bauw, D.H. et al (1991):  
A Standard Leaching Test, Including Solid Phase Extraction, for the Determination of PAH Leachability from Waste Materials. *Chemosphere*, Vol. 22, No. 8, p. 713-722
- [14] TAUW Infra Consult B.V. (1993):  
Rol van drager-gebonden transport bij verspreiding van relatief slecht in water oplosbare componenten. Fase 1: Literatuuronderzoek. Rapportnummer 3154270, TAUW Infra Consult B.V., Deventer. Opdrachtgever: Nederlandse Organisatie voor Energie en Milieu, Utrecht
- [15] TAUW Infra Consult B.V. (1993):  
Rol van facilitated transport bij verspreiding van relatief slecht in water oplosbare componenten. Fase 2: Oriented Laboratoriumonderzoek. Rapportnummer 3198499, TAUW Infra Consult B.V., Deventer. Opdrachtgever: Nederlandse Organisatie voor Energie en Milieu, Utrecht.
- [16] Steketee, J.J. et al (1994):  
Role of Facilitated Transport in the Emissions of Secondary Raw Materials. Proceeding WASCON Congress, in press.
- [17] Verboom, J.H. & P.C.M. van Noort (1989):  
Interacties van organische microverontreinigingen met opgeloste humusstoffen in water. Rapportnummer 718907001, RIVM, Bilthoven.
- [18] United States Environmental Protection Agency (US EPA)(1989):  
Stabilization/Solidification of CERCLA and RCRA Wastes. EPA/625/6-89/022, Cincinnati
- [19] United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1986):  
Handbook for Stabilization/Solidification of Hazardous Waste, Hazardous Waste Engineering Research Laboratory, EPA/540/2-86/001, Cincinnati
- [20] United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1986):  
Performance Testing of Method 1312. Quality Assurance (QA) Support for Resource Conservation and Recovery Act (RCRA). EPA/600/4-89/022, Las Vegas
- [21] United States Environmental Protection Agency (US EPA) (1991):  
Leachability Phenomena. Recommendations and Rationale for Analysis of Contaminant Release by the Environmental Engineering Committee. EPA-SAB-EEC 92-003. Washington
- [22] Ham, R.K. et al (1979):  
Comparison of Three Waste Leaching Tests. Department of Civil and Environmental Engineering University of Wisconsin-Madison, EPA/600/2-79-071, Wisconsin
- [23] Holmes, T.T.; Bricka, R.M. (1990):  
Reproducibility of Toxicity Characteristics Leaching Procedure. Proc. Natl. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater., 7th, p. 72-75
- [24] Myers, T.E. et al (1992):  
Recent Developments in Leachate Testing and Evaluation. U.S. Army Engineer Waterways Experiment Station, Vicksburg

- [25] Warner, J.S., B.J. Hidy, G.A. Jungclaus, M.M. McKown, M.P. Miller, and R.M. Riggin, (1981):  
"Development of a Method for Determining the Leachability of Organic Compounds from Solid Wastes," in Hazardous Solid Waste Testing: First Conference, 14-15 January 1981, Edited by R.A. Conway and B.C. Malloy, American Society for Testing and Materials, ASTM STP 760, 40-60.
- [26] Wastewater Technology Centre Environment Canada (1990):  
Compendium of Waste Leaching Test. Report EPS 3/HA/7, Environment Canada, Ottawa

## Abbildungsverzeichnis

Abb.1: Prozentuale Abnahme der PAK-Konzentration nach der Filtration von je 250 ml Testlösung mit fünf verschiedenen Filtern .....	4
Abb.2: Elution von Organochlorpestiziden aus einer Bodenprobe mit unterschiedlichen Elutionsmitteln. GC-ECD-Bestimmung entweder im Original (Soxhlet-Extraktion) oder nach Standardelution (DEV S4) .....	6
Abb.3: Abhängigkeit der Desorption vom Grad der Gleichgewichtseinstellung, Links: Säulenelution, Rechts: Toluol-Extraktion .....	7
Abb.4: Aufbau der Säulenexperimente zur Simulation des Schadstoffaustrages aus Aquifersanden; Links: Desorption, Rechts:Lösung von PAK aus Teeröl.....	8
Abb.5: Filtration beim Säulentest für PAK .....	18
Abb.6: Zero-headspace extractor [20] .....	43
Abb.7: Apparatur für Auslaugversuche von Sedimenten.....	45
Abb.8: Verbesserte Apparatur zur Auslaugung von Sedimenten.....	46
Abb.9: Typische Konzentrationskurven aus statischen Elutionstests .....	67
Abb.10: Typische Konzentrationskurve für dynamische Tests .....	68
Abb.11: Typische Kurven zur maximalen Auslaugbarkeit aus statischen Tests.....	68
Abb.12: Typische kumulative Auslaugkurve aus dynamischen Elutionstests.....	69
Abb.13: Fraktionelle Elution in Abhängigkeit vom L/S-Verhältnis bzw. der chemischen Aggressivität der Elutionsflüssigkeiten .....	69
Abb.14: Einfluß der Elutionsgeschwindigkeit auf die Elutionsrate (flux) .....	70

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht genormter niederländischer Elutionsverfahren .....	11
Tabelle 2: Adsorptionsverluste bei niedrigen Konzentrationen von PAK an unterschiedlichen Filtern in [ $\mu\text{g/l}$ ] .....	21
Tabelle 3: Adsorptionsverluste von PAK (Eluat aus einer Asphaltprobe) bei der Filtration über Glasfaserfilter in [ $\mu\text{g/l}$ ] .....	21
Tabelle 4: Wiederfindungsraten für Phenole nach Filtration eines Eluates und Schütteln der Filter mit dem Elutionsmittel in [%] .....	23
Tabelle 5: Wiederfindungsraten für Chlorpestizide und PCB nach Druckfiltration und nach Schütteln der Filter mit dem Elutionsmittel in [%] .....	25
Tabelle 6: Verluste von PAK als Folge der Zentrifugation in Polypropylenbechern; gemittelt aus einer Doppelanalyse. ....	26
Tabelle 7: Verluste beim Diffusionstest in [ $\mu\text{g/l}$ ] .....	27
Tabelle 8: Konzentrationen von PAK vor und nach Druckfiltration in [ $\mu\text{g/l}$ ] .....	27
Tabelle 9: Eluatkonzentrationen und -prozentsätze von PAK bei Auslaugung von Asphalt durch verschiedene Elutionsmittel.....	28
Tabelle 10: Methodenübersicht der US EPA.....	32
Tabelle 11: Wiederfindungsrate und Standardabweichung von Methode 1312 bei einem tonigen Boden im Vergleich zur Methode 1311 (TCLP) in [%] .....	35
Tabelle 12: Wiederfindungsrate und Standardabweichung von Methode 1312 bei einem sandigen Boden im Vergleich zur Methode 1311 (TCLP) in [%].....	36
Tabelle 13: Variation von Verfahrensparametern zur Untersuchung der Zuverlässigkeit von Methode 1312 für mittelflüchtige organische Stoffe.....	37
Tabelle 14: Wiederfindungsraten mittelflüchtiger organischer Stoffe und einiger Metalle in 8 Testreihen mit einem sandigen Boden und Variation von Verfahrensparametern in [%] .....	38
Tabelle 15: Differenzen der Wiederfindungsraten mittelflüchtiger Stoffe bei Variation von Verfahrensparametern.....	39
Tabelle 16: Zusammenfassung der Testergebnisse für ausgewählte Parameter von unterschiedlichen Abfällen .....	42
Tabelle 16a: Zusammenfassung der Testergebnisse für ausgewählte Parameter von unterschiedlichen Abfällen (Fortsetzung).....	42
Tabelle 17: Übersicht der untersuchten Abfälle .....	49
Tabelle 18: Vergleich zweier Elutionsapparaturen, links Rührer, rechts Über-Kopf-Schüttler, zur Erzeugung von Eluaten nach EP-Methode aus POTW-Schlamm.....	49
Tabelle 19: Übersicht der verwendeten Elutionsmittel .....	50
Tabelle 20: Relative Gehalte an organischen Stoffen in unterschiedlichen Elutionsmitteln aus einem POTW-Schlamm bezogen auf die Elution mit destilliertem Wasser.....	51
Tabelle 21: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode (0,5 M Essigsäure) und mit destilliertem Wasser.....	51
Tabelle 22: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode und mit 0,1 M Acetat-Lösung.....	51
Tabelle 23: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle gemäß EP-Methode und mit 0,05 M Citrat-Lösung .....	52
Tabelle 24: Vergleich der Eluatgehalte bestimmter Stoffe nach Elution verschiedener Abfälle mit 0,05 M Citratlösung mit und ohne Zusatzstoff Igepal CO-630.....	52

Tabelle 25: Vergleich von Analyseergebnissen zweier Labors für Eluatgehalte flüchtiger organischer Schadstoffe aus zwei verschiedenen Abfällen .....	53
Tabelle 26: Vergleich von Analyseergebnissen zweier Labors für Eluatgehalte flüchtiger organischer Schadstoffe aus zwei verschiedenen Abfällen .....	53
Tabelle 27: Wiederfindungsraten flüchtiger organischer Stoffe.....	54
Tabelle 28: Wiederfindungsraten mittelflüchtiger organischer Stoffe a .....	55
Tabelle 29: Wichtige Faktoren und ihr Einfluß bei der Elution .....	61
Tabelle 30: Übliche Elutionsmittel.....	62
Tabelle 31: Durchschnittliche Temperaturen von unterschiedlichen Ablagerungen.....	64

# Indexverzeichnis

<b>A</b>		EOX .....	18
Auslaugtest		EP-Methode .....	49
Allgemeines .....	10	Ergebnisse .....	65
für Formkörper .....	11	Ethylphenole .....	22
<b>B</b>		Flaschentest.....	59
Böden, Schlacken und Deponiegut		Flüssigkeits-Feststoff-Verhältnis .....	63
Elution .....	6	Grundlagen.....	2
<b>C</b>		IUCS.....	41
Chlorpestizide		Kaskadentest nach NEN 7343.....	10, 19
Elutionsverfahren.....	23	Klassifizierung .....	58
Wiederfindungsrate .....	25	Kontaktmethode.....	62
<b>D</b>		Kontaktzeit.....	63
Diffusionstest nach NEN 7345 .....	14, 19	Kresole .....	22
Dimethylphenole		Leachability Phenomena .....	40
Elutionsverfahren.....	22	Literatur.....	75
Durchströmungstest .....	60	Methode 1311 .....	31
dynamischer Elutions-Test .....	59	Methode 1312 .....	32, 34, 37
<b>E</b>		Methodenübersicht der US EPA .....	32
Elution		Minnesota-Test .....	41
Allgemeines .....	2	Mobilitätsermittlung (Lysimeter).....	3
Aquifermaterial.....	7	nach NEN 7340.....	11
Böden, Schlacken und Deponiegut.....	6	Niederlande .....	10
flüchtige organische Stoffe .....	19	PAK.....	17, 20, 27, 28
nicht-flüchtige organische Stoffe.....	17	PCB .....	18, 23, 44
Organochlorpestizide.....	5	Phenole.....	22
PAK .....	8	Probenvorbereitung.....	61
Zusammensetzung .....	28	Sättigungstest .....	59
Elutionsmittel .....	28	Säulentest (NEN 7343) .....	13, 17
Elutionsverfahren		Säulentest allgemein .....	10
Adsorptionsverlust.....	25	Säulentest für PAK .....	17
allgemeine Einflußgrößen.....	15	Schütteltest.....	58
Auslaugtest .....	10	Schwermetalle.....	44
Auslaugtest für Formkörper.....	11	sequentielle Extraktion.....	59
Auslaugung von Sedimenten .....	45, 46	sequentieller Elutionstest unter	
beschleunigtes Verfahren.....	64	Stickstoff-Atmosphäre .....	44
Chlorpestizide.....	23	SLT.....	41
Diffusionstest.....	26	Soxhlet Test .....	60
Diffusionstest nach NEN 7345 .....	14, 19	Stabilization/Solidification of Hazardous	
Dimethylphenole.....	22	Wastes .....	33
Druckfiltration .....	26	Stabilization/Solidification of CERCLA	
Durchströmungstest .....	60	and RCRA Wastes .....	33
dynamischer Elutions-Test .....	59	Standtest.....	58
Einflußfaktoren .....	61	statische Test.....	58
Eluatabtrennung.....	64	Temperatur .....	64
Elutionsmittel .....	62	Toxicity Characteristic Leaching	
Elutionsvariable .....	61	Procedure (TCLP) .....	43

Umströmungstest .....	59	Entwicklungen bei Elutionsverfahren	10, 31, 56
Verdampfungsverlust.....	26	Mobilitätsermittlung (Lysimeter).....	3
Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit) (NEN 7341)	10, 12, 19	Organochlorpestizide	
Waste Leaching Test.....	56	Elution.....	5
weitere Vorgehensweise .....	73	<b>P</b>	
wichtige Einflußgrößen .....	15	Phenole	
zeitabhängige Analyse .....	70	Elutionsverfahren .....	22
zeitunabhängige Analyse .....	67	polychlorierte Biphenyle (PCB)	
Zentrifugieren .....	25	Elutionsverfahren .....	18, 23, 44
<b>EOX</b>		Wiederfindungsrate.....	25
Elutionsverfahren.....	18	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	
<b>EP-Methode</b> .....	49	Elutionsverfahren.....	17, 20, 27, 28
<b>Ethylphenole</b>		Sorption.....	4
Elutionsverfahren.....	22	<b>S</b>	
<b>F</b>		Sättigungstest .....	59
Flaschentest .....	59	Säulentest	
<b>G</b>		Allgemeines .....	10
genormte niederländische Elutionsverfahren.....	10	für PAK.....	17
Grundwasserüberwachungsprogramm.....	9	NEN 7343 .....	13, 17
<b>H</b>		Schütteltest.....	58
Herbizide .....	5	Schwermetalle	
<b>I</b>		Elutionsverfahren .....	44
IUCS .....	41	sequentielle Extraktion.....	59
<b>K</b>		sequentieller Elutionstest unter Stickstoff- Atmosphäre .....	44
Kaskaden-Schütteltest (NEN 7343)..	10, 19	SLT.....	41
Kresole		Sorption	
Elutionsverfahren.....	22	polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) .....	4
<b>L</b>		Soxhlet Test .....	60
Leachability Phenomena.....	40	Standtest.....	58
Leuchtbakterientest		<b>T</b>	
Allgemeines .....	5	Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) .....	43
Literatur		<b>U</b>	
Elutionsverfahren.....	75	Umströmungstest .....	59
<b>M</b>		<b>V</b>	
Methode 1311 .....	31	Verfügbarkeitstest (Maximale Auslaugbarkeit).....	10, 12, 19
Methode 1312.....	32, 34, 37	<b>W</b>	
Minnesota-Test .....	41	Waste Leaching Test.....	56
<b>N</b>		Wiederfindungsrate	
Niederlande		Chlorpestizide .....	25
Elutionsverfahren.....	10	PCB .....	25
<b>O</b>			
organische Stoffe			