



**Durchführung von Elutionsversuchen zur Bestimmung der
Emission schwerlöslicher organischer Schadstoffe aus
kontaminiertem Erdreich**

Abschlußbericht

Studie im Auftrag der

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

Projekt: Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen
durch Altlasten und Schadensfälle

Projektleiter: PD Dr. P. Grathwohl
Prof. Dr. G. Teutsch

Wissenschaftlicher Bearbeiter: Dipl. Geol. H. Weiß

Datum: 1.2.1996

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung.....	1
2. Ausgewählte Standorte/Proben.....	3
2.1 Sichtung vorhandenen Datenmaterials.....	3
2.2 Beschreibung der Standorte/Proben.....	3
2.2.1 Gießereisande (Standort 1)	3
2.2.1.1 Gießereisand A	3
2.2.1.2 Gießereisand B.....	4
2.2.2 Gaswerk Geislingen (Standort 2).....	4
2.2.3 Gaswerk Tübingen (Standort 3).....	6
2.2.4 Gaswerk Karlsruhe (Standort 4, 5).....	9
2.2.4.1 Karlsruhe-1 (Standort 4: bindiges Material).....	9
2.2.4.2 Karlsruhe-2 (Standort 5: durchlässiges Material).....	10
3. Durchgeführte Laboruntersuchungen.....	12
3.1 Proben.....	12
3.1.1 Probenahme und Lagerung.....	12
3.1.2 Probenaufbereitung.....	12
3.1.3 Probencharakterisierung	13
3.2 Säulenexperimente.....	14
3.2.1 Versuchsaufbau.....	14
3.2.2 Versuchsdurchführung	14
3.2.3 Eluat.....	15
3.2.3.1 16 PAK-Extraktion.....	15
3.2.3.2 Trübungsmessungen.....	16
3.2.3.3 pH-Wert, Leitfähigkeitsmessungen, Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs.....	16
3.2.3.4 Tracerversuche	17
3.3 PAK Analytik.....	17
3.3.1 PAK-Extraktion.....	17
3.3.2 Nachweisgrenze der 16 PAK.....	20
3.3.3 Wasserlöslichkeit von Einzel-PAK aus verschiedenen Teeren	20
4. Ergebnisse	23
4.1 Charakterisierung des Bodenmaterials.....	23
4.2 Hydraulische Parameter	27
4.3 Säulenexperimente.....	30
5. Vergleich der Ergebnisse aus Säulen- und Batchversuchen (DEV S4); Analyse der Korrelation zwischen beiden Versuchstypen	35

6. Optimierung der Säulenversuche.....	38
6.1 Optimierung der Säulenversuche bei unterschiedlicher Kornzusammensetzung.....	38
6.2 Optimierung der Säulenversuche für späteren Routinebetrieb	38
7. Langzeitprognose des Desorptionsverlaufs durch Modellierung der Desorptionskinetik.....	40
8. Entwicklung eines einfachen Rechenansatzes zur Umrechnung der Frachten aus den Laborversuchen auf den Gesamtstandort bzw. auf einzelne Teilabflüsse aus kontaminierten Bereichen	45
9. Beispielrechnungen zur Ermittlung der Emissions- und Immissionswerte für verschiedene Standorte	54
10. Zusammenfassung.....	62

Anhang 1-18

Anhang

1. Geologische Profile der Bohrungen (I-V); festgestellte Kontaminationen (fett) und Probenahmebereiche für die Säulenexperimente (Raster)
2. Verwendete Materialien, Chemikalien und Geräte
3. Sieblinien-Diagramme der verwendeten Bodenproben
4. Tracer-Durchgangskurven
5. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen, Freisetzungsraten und der relativen Sättigung bei der Elution (Werte siehe Tabelle Anhang 17)
6. Zeitlicher Verlauf der Konzentrationen der 16 PAK, DOC, pH-Wert und Leitfähigkeit
- 7-A. Trübe und Konzentrationen einzelner PAK im Eluat
 - Nap, Ace, Phe, Fth, BbF-BkF, PAK(16)-Summe
 - 16 Einzel-PAK, PAK(16)-Summe
- 7-B. Zeitlicher Verlauf der Trübe und Konzentrationen einzelner PAK im Eluat
 - Nap, Ace, Phe, Fth, BbF-BkF, PAK(16)-Summe
 - 16 Einzel-PAK, PAK(16)-Summe
8. PAK(16)-Gehalte im Boden und Austragsraten zu verschiedenen Zeitpunkten der Elution mit konstanter Flußrate
9. PAK(16)-Gehalte im Boden und im Eluat der DEV S4-Versuche sowie zu Beginn und am Ende der Säulenversuche
10. PAK(16)-Gehalte im Boden und im Eluat der DEV S4-Versuche sowie zu Beginn (obere Datenpunkte) und am Ende (untere Datenpunkte) der Säulenversuche
11. Eluatkonzentrationen der PAK Nap, Ace, Phen, Fth, BbF-BkF. der PAK(16)-Summe sowie der 16 PAK-Nap der DEV S4-Versuche, zu Beginn und am Ende der Säulenversuche

12. Prozentuale Abnahme der PAK-Gehalte im Boden, basierend auf Elution, Aceton/Cyclohexan-Extraktion und SFE-Extraktion
 - Nap, Ace, Phe, Fth, BbF-BkF, PAK(16)-Summe
 - 16 Einzel-PAK, PAK(16)-Summe
13. Verteilungsmuster der 16 PAK im Boden und im Eluat der DEV S4-Versuche sowie zu Beginn und am Ende der Säulenversuche
14. Relative Änderung der Durchflußrate und relative Änderung der durchschnittlichen Austragsrate für die PAK Nap, Ace, Phen, Fth, BbF-BkF sowie der PAK(16)-Summe (alle Proben enthalten residuale Teerphase)
15. PC-Programm auf der Basis einer Tabellenkalkulationssoftware zur Modellierung der Schadstoff-Desorption mit Bedienungsanleitung und Fallbeispiel
16. Laborvorschrift und Versuchsauswertung zur Bestimmung der Elution schwerlöslicher organischer Schadstoffe aus kontaminiertem Erdreich mittels Säulenversuchen
17. Tabellen der gemessenen PAK Konzentrationen [$\mu\text{g/l}$], Freisetzungsraten [$\text{mg}/(\text{kg d})$] und relativen Sättigungen [-]
18. Tabellen der PAK Konzentrationen und ihre prozentualen Anteile im Boden und im Eluat der DEV S4-Versuche sowie zu Beginn und am Ende der Säulenversuche

Legende

(gemäß Leitfaden Erkundungsstrategie Grundwasser, Materialien zur Altlastenbearbeitung, Band 19, 1996)

- A_A Grundwasserquerschnittsfläche im unmittelbaren Abstrom des Gefahren- bzw. Schadensherdes: $A_A = B_A \times h_{GW}$ [m]
- B_A Breite der Grundwasserquerschnittsfläche A_A [m]
- C_A Schadstoffkonzentration im Grundwasserabstrom eines Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g/l}$]
- C_{KGW} Schadstoffkonzentration im Kontaktgrundwasser des Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g/l}$]
- C_{SiWa} Schadstoffkonzentration im Sickerwasser des Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g/l}$]
- C_{SH} Überbegriff für C_{SiWa} und C_{KGW} :
 $C_{SH} = C_{SiWa}$ bei Lage des Gefahren- bzw. Schadensherdes in der ungesättigten Zone
 $C_{SH} = C_{KGW}$ bei Lage des Gefahren- bzw. Schadensherdes in der gesättigten Zone
- $E(A)$ Emission von Schadstoffen aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd in das Grundwasser; berechnet aus der Grundwassererkundung:
 $E(A) = Q_A \times C_A \times 10^{-3}$ [g/d]
- $E(SH)$ Emission von Schadstoffen aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd in das Grundwasser; berechnet aus der Gefahren- bzw. Schadensherderkundung:
 $E(SH) = Q_{SH} \times C_{SH} \times 10^{-3}$ [g/d]
- GWN Grundwasserneubildung [mm/a]
- h_{GW} Grundwasser- bzw. Aquifermächtigkeit [m]
- h_{KGW} Kontaktgrundwassermächtigkeit [m]
- Q_A Grundwasser-Volumenstrom, über die Breite des Gefahren- bzw. Schadensherdes in dessen direktem Abstrom [m^3/d]; Q_A enthält Q_{SH}
- Q_{SH} Sickerwasser-Volumenstrom Q_{SiWa} bzw. Kontaktgrundwasserstrom Q_{KGW} , der nach Durchsickerung von bzw. Kontakt mit kontaminiertem Material dem Grundwasser zufließt [m^3/d]
- Q_{KGW} Kontaktgrundwasser-Volumenstrom über die Breite des Gefahren- bzw. Schadensherdes in dessen direktem Abstrom [m^3/d]
- Q_{SiWa} Sickerwasser-Volumenstrom, der dem Grundwasser nach Durchsickerung von kontaminiertem Material des Gefahren- bzw. Schadensherdes zufließt [m^3/d]

Zusätzliche Abkürzungen für Übertragung der Ergebnisse aus Säulenexperimenten

C_{Eluat} Schadstoffkonzentration im Eluat (Säulenversuch) [$\mu\text{g/l}$]

C_{Sat} Wasserlöslichkeit des Schadstoffs bei Sättigung [$\mu\text{g/l}$]

M_{Probe} Masse der für Säulenversuch verwendeten repräsentativen Probe [kg]

$Q_{\text{Säule}}$ Volumenstrom des durchströmenden Wassers im Säulenexperiment [l/d]

$E(\text{SH})_{\text{Säule}}$ Emission aus Säulenexperimenten normiert auf 1 kg Probe:

$$E(\text{SH})_{\text{Säule}} = Q_{\text{Säule}} \times C_{\text{Eluat}} \times 10^{-3} \text{ [mg/kg d]}$$

M_{kont} Masse des kontaminierten Bereichs, in dem Schadstoffe sorbiert vorliegen [kg]

I. Einleitung

Bei der Bearbeitung von Altlasten und Schadensfällen sind Aussagen und Entscheidungen hinsichtlich der Notwendigkeit einer Sanierung zu treffen.

Dabei kamen in der Vergangenheit Bewertungslisten zur Anwendung, die sich vorrangig an den Schadstoffgehalten im belasteten Bodenmaterial orientierten. Eine von einer Altlast ausgehende Gesamtgefährdung wird jedoch wesentlich von der Schadstoff-Freisetzungsrates aus kontaminiertem Erdreich bestimmt. Bisher basieren Gefährdungsabschätzungen im wesentlichen auf dem Elutionsverfahren nach DIN 38414, DEV S4, das ursprünglich zur Beurteilung der Eluierbarkeit zu deponierenden Materials entwickelt wurde. Generell ergeben sich aus der DEV S4-Versuchsanordnung Probleme bezüglich der Übertragbarkeit auf Feldbedingungen (z.B. durch nachhaltige Störungen des Bodengefüges, dem Wasser-/Feststoff-Verhältnis von 10:1 gegenüber ca. 1:5 unter natürlichen Verhältnissen, Minderbefunde bei schwerlöslichen Bestandteilen durch Sorptionseffekte an Glasapparaturen und Filtermaterialien).

Säulenversuche stellen hierzu eine Alternative dar, die es erlaubt, Schadstoff-Freisetzungsrates unter realitätsnahen Bedingungen zu bestimmen. Hierbei wird davon ausgegangen, daß sich eine Gefährdungsabschätzung nicht in erster Linie auf die Gesamtbelastung des Bodens stützen sollte, sondern vielmehr die tatsächliche (in situ) Emission E_E ins Grundwasser berücksichtigt werden sollte. Diese hängt im wesentlichen von der Mobilität der jeweiligen Verbindung innerhalb der teil- oder vollgesättigten Bodenmatrix ab. Die Mobilität selbst wird zum einen durch die Lösungskinetik aus **residualer Phase** und zum anderen durch die **intrapartikuläre Desorptionskinetik** (retardierte Diffusion) bestimmt. Somit sind die Freisetzungsrates (Emission E_E) nicht nur von den chemischen Eigenschaften des Kontaminanten (z.B. K_{ow} -Wert) und bei Anwesenheit von residualer Phase von deren Verteilung innerhalb des porösen Mediums abhängig, sondern werden auch deutlich durch bodenspezifische Eigenschaften (Korngrößenverteilung, Gehalt an organischem Kohlenstoff) bestimmt. Aufgrund des komplexen Zusammenspiels dieser verschiedenen Faktoren können auch in Säulenversuchen die in situ-Bedingungen nicht exakt nachgebildet werden. Jedoch bieten Säulenversuche bei repräsentativer Probenahme und ausreichend langen Versuchszeiten (>7 Tage) die Möglichkeit, standortnahe Bedingungen herzustellen und somit aussagekräftige Ergebnisse zu erzielen.

Auf Einladung des Ministeriums für Umwelt, Baden-Württemberg fand am 12.10.1993 eine Besprechung mit den zuständigen Behördenvertretern, insbesondere aus der Landesanstalt

für Umweltschutz Karlsruhe, sowie Vertretern des Lehrstuhls für Angewandte Geologie, Geologisches Institut der Universität Tübingen statt. Es wurde vereinbart, daß versucht werden sollte, die zu diesem Zeitpunkt bereits vorliegenden Erkenntnisse der Tübinger Arbeitsgruppe über das Transportverhalten schwerlöslicher Bestandteile für die Entwicklung eines neuen Säulenelutionsverfahrens zu nutzen. Gleichzeitig sollte durch eine zweite Arbeitsgruppe aus dem DVGW (inzwischen TZW) versucht werden den, DEV S4-Versuch auf die Anwendbarkeit für schwerlösliche Bestandteile zu überprüfen und gegebenenfalls zu verbessern.

Aufgabe der Arbeitsgruppe in Tübingen war es, die Anwendbarkeit von Säulenexperimenten als Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen insbesondere durch die Schadstoffgruppe der PAK zu prüfen. Dies sollte an Proben ausgewählter Standorte erfolgen. Die Tübinger Arbeitsgruppe war für die Sichtung der Standortgutachten, die Bohrüberwachung, die Probenahme vor Ort sowie die Laborarbeiten und deren Auswertung verantwortlich. Bodenproben, die einen weiten Bereich sowohl verschiedener Bodenmaterialien (bindig: Schluffe, durchlässig: Sande und Kiese) als auch Schadstoffkonzentrationen und -Verteilungen (sorbierte und in residualer Phase vorkommende Schadstoffe) abdecken, wurden an drei ehemaligen Gaswerksstandorten in Süddeutschland entnommen. Zusätzlich wurde der Einfluß hydraulischer (effektive Porosität, Dispersivität, Abstandsgeschwindigkeit), bodenphysikalischer (Korngrößenverteilung, Wassergehalt, organischer Kohlenstoffgehalt) und hydrochemisch-physikalischer (pH-Wert, Leitfähigkeit, gelöster organischer Kohlenstoff, Trübe) Parameter auf die PAK-Konzentrationen im Eluat untersucht. Darüber hinaus sollte untersucht werden, inwieweit Langzeitprognosen der Freisetzungsraten mittels einfacher Modellansätze erstellt werden können. Für die routinemäßige Anwendung der Säulenexperimente sollte eine Laborvorschrift ausgearbeitet werden und anhand einfacher Rechenbeispiele die Bestimmung der Emission (Frachten E_E und Konzentrationen C_E) dargestellt werden.

2. Ausgewählte Standorte/Proben

2.1 Sichtung vorhandenen Datenmaterials

Die in dieser Untersuchung verwendeten Bodenproben sollten repräsentativ sein für die Bandbreite der verschiedenen Bodentypen und Kontaminationsgrade, die insbesondere an ehemaligen Gaswerksstandorten zu erwarten sind. Daher wurden in Absprache mit den zuständigen Behördenvertretern der LfU Gutachten zu mehreren möglichen Probenahmestandorten gesichtet und unter den obengenannten Gesichtspunkten bewertet.

In der engeren Auswahl befanden sich die Standorte ehemaliger Holzimprägnierungen Sinsheim und Bad Krotzingen sowie die ehemaligen Gaswerksstandorte Blaubeuren, Buchen, Geislingen, Tübingen und Karlsruhe. Die Sichtung des Datenmaterials, die Gespräche mit den zuständigen Ingenieurbüros und auch der Besuch vor Ort ließen die Wahl auf die ehemaligen Gaswerksstandorte Geislingen, Tübingen und Karlsruhe als geeignete Probenahmestandorte fallen.

2.2 Beschreibung der Standorte/Proben

2.2.1 Gießereisande (Standort I)

In Geislingen konnten an zwei Stellen Bodenproben aus einer Auffüllung entnommen werden, die Gießereisande enthält. Die erste Bodenprobe (Gießereisand A) stammt aus der Bohrung I (Abb. 1.1 sowie Anhang I), die im Rahmen dieses Projektes auf dem ehemaligen Gaswerksgelände in Geislingen niedergebracht wurde. Die zweite Bodenprobe (Gießereisand B) stammt von einem nahegelegenen Gelände (MAG-Gelände), auf dem während früherer Baggerarbeiten Gießereisande zutage traten.

2.2.1.1 Gießereisand A

Die Bohrung I befindet sich im Bereich des ehemaligen Teerverladeplatzes im unmittelbaren Abstrom einer punktuellen Eintragstelle von Teeröl (Abb. 1.1). Das Bodenmaterial stammt aus der 1,1 m mächtigen Auffüllung, die keine Teerölkontaminationen aufweist. Bei der verwendeten Bodenprobe handelt es sich um stark differenziertes Auffüllungsmaterial, das vor allem aus dunkelbraunem-schwarzem, trockenen Gießereisand besteht, in welchem neben Ziegelresten noch Asche-, Kohle- und Schlackenreste aus der Verkokung sowie Brauneisenschlacken aus der Gasreinigung als Nebenbestandteile auftreten.

2.2.1.2 Gießereisand B

Auf dem sich in der näheren Umgebung befindlichen MAG-Gelände wurden in mehreren Baugruben bis zu ca. 2m mächtige schwarze Gießereisandablagerungen angetroffen. Das verwendete Bodenmaterial stammt von der Basis einer ca. 1,5 m tiefen Baugrube.

2.2.2 Gaswerk Geislingen (Standort 2)

Das Ausmaß der Teerölverunreinigungen ist aus den umfangreichen Untersuchungen des ehemaligen LfU-Modellstandorts ausreichend bekannt. Daraus ist ersichtlich, daß im Bereich des Teerverladeplatzes ein punktueller und vermutlich über mehrere Jahrzehnte andauernder Eintrag von Teeröl erfolgte.

Der Untergrund des 0.7 ha großen Gaswerksgeländes besteht aus einer 1-3 m mächtigen, stark differenzierten Auffüllung, die dem dort 6-8 m mächtigen Malm-Hangschutt auflagert. Der Hangschutt besteht aus schwach sandigen, schluffigen Kiesen mit Einschaltungen dm-mächtiger Ton-/Schlufflagen und wird von dichten Tonen des Braunjura g unterlagert. In 6-7,5 m Tiefe u. GOK befindet sich eine freie Grundwasseroberfläche, deren Gefälle zwischen 3 und 7 % beträgt. Die Grundwasserfließrichtung variiert in Abhängigkeit vom Wasserstand in nördlicher bis nordwestlicher Richtung. Das Teeröl durchwanderte die ungesättigte Zone und breitete sich im Grundwasserschwankungsbereich unter dem Einfluß der Grundwasserfließrichtung in Form einer langgestreckten Fahne aus.

Die Lage der im Rahmen dieses Projektes niedergebrachten Bohrung I (Abb. 1.1) wurde nach Sichtung des vorhandenen Datenmaterials und Rücksprache mit dem zuständigen Ingenieurbüro im Abstrom der Eintragsstelle in einem Bereich plaziert. Dort waren sowohl hochkontaminiertes als auch niedrig kontaminiertes Bodenmaterial zu erwarten.

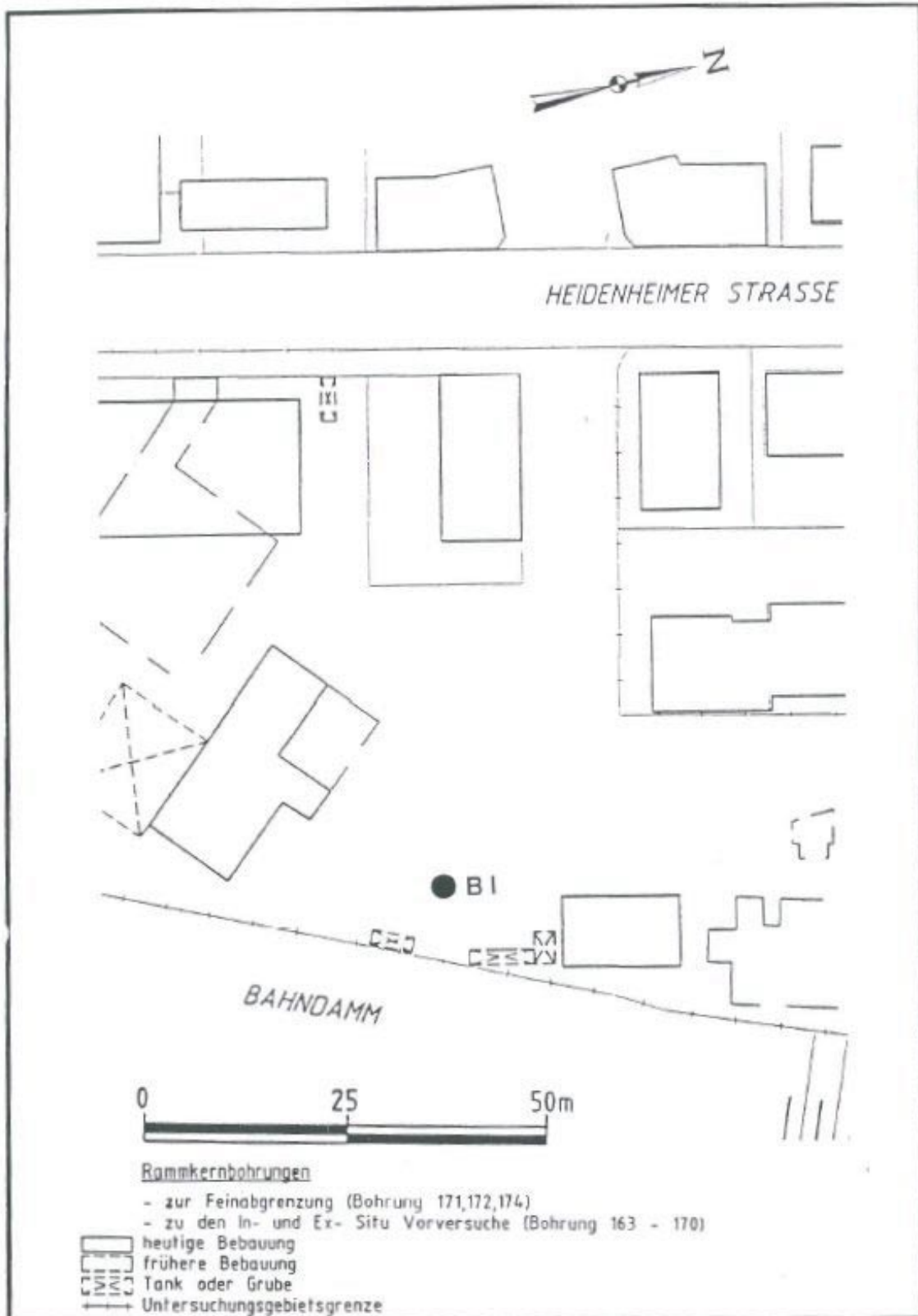


Abb. 1.1: Lage der Bohrung B I auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerkstandorts in Geislingen

Die Bohrarbeiten fanden in der Zeit vom 22.09. bis 23.09.1994 statt. Die Bohrung wurde als 311 mm (6") Lockergesteinsbohrung im Rammkernbohrverfahren bis auf eine Tiefe von 10,65 m u. GOK durchgeführt. Das Bohrprofil (Anhang I) wurde vor Ort aufgenommen und photographisch dokumentiert. Bis in 4,8 m u. GOK konnten weder in der Auffüllung noch in dem darunterliegenden Hangschutt Anzeichen für eine Teerölverunreinigung festgestellt werden. Darunter traten schwarze Verfärbungen des Hangschutts und ein zunehmend starker Geruch nach Teeröl auf. Im Bereich von 5,3-6,2 m u. GOK wurde eine ungestörte Bodenprobe entnommen und ebenfalls für Elutionsuntersuchungen verwendet. Im Schwankungsbereich des Grundwasserspiegels, der bei 6,62 m u. GOK lag, war Teeröl in Phase vorhanden. Unterhalb 7,2 m u. GOK nahm die Teerölbelastung wieder ab und konnte ab 9,0 m u. GOK bis an die Aquiferbasis in 9,8 m u. GOK weder visuell noch durch Geruch nachgewiesen werden.

Ab dem ersten Auftreten von Teeröl in einer Tiefe von 5,0 m u. GOK bis hinunter zur Aquiferbasis wurden insgesamt 8 Bodenproben für die Säulenexperimente entnommen und somit die gesamte gesättigte Zone und Bereiche der ungesättigten Zone beprobt (Probenahmebereiche siehe Anlage I).

2.2.3 Gaswerk Tübingen (Standort 3)

Das Schadensbild im Bereich des „Ehemaligen Gaswerks Reutlinger Straße“ ist durch umfangreiche Erkundungs- und Überwachungsmaßnahmen, die seit dem Jahre 1989 durchgeführt werden, im Detail bekannt. Die massivsten Verunreinigungen durch Teeröl wurden auf dem sogenannten „Müh-Gelände“ im Bereich der dort lokalisierten Teergrube festgestellt.

Das ehemalige Gaswerk wurde auf den quartären Ablagerungen des Neckars errichtet. Die in diesem Bereich 6-10 m mächtigen, schluffig-sandigen Neckarkiese werden von den tonigen Mergeln des Gipskeupers unterlagert. Oberhalb der Neckarkiese folgen stellenweise bis zu 4 m mächtige Hochflutlehme (Auelehme) des Neckars, die stellenweise durch anthropogenes Auffüllmaterial ersetzt wurden. Der Aquifer wird von den wassererfüllten Bereichen der Neckarkiese gebildet und ist nach unten von den Schichten des Gipskeupers begrenzt. Der freie Grundwasserspiegel, dessen Gefälle nach Osten gerichtet ist und im Mittel 0,2 % beträgt, wird in 3,5 bis 4,4 m u. GOK angetroffen.

Die Teergrube wurde auf einer Fläche von ca. 3 m x 7,5 m bis auf die Neckarkiese in ca. 3,0 m Tiefe ausgehoben und diente in der Zeit der Gasproduktion als Versickerungsgrube

für Teeröl. Nach der Einstellung der Gasproduktion wurde die Teergrube mit einer Mischung aus Kalkschottern, Schluff, Sand, Ziegel- und Holzresten verfüllt.

Um Bodenproben zu erhalten, die ein breites Kontaminationsspektrum durch Teeröl aufweisen, sollte eine Bohrung im Bereich der Eintragstelle und eine zweite in deren Abstrom plaziert werden. Wegen der Bebauung vor Ort konnte die Bohrung II nicht im direkten Abstrom der Teergrube (Bohrung III) niedergebracht werden, sondern mußte in südliche Richtung verschoben werden (Abb. 1.2.). Die Bohrprofile (Anhang I) wurden vor Ort aufgenommen und photographisch dokumentiert.

Die Bohrarbeiten fanden in der Zeit vom 18.01 bis 24.01.1995 statt. Die Bohrung II (Anhang I) wurde als 311 mm Lockergesteinsbohrung im Rammkernbohrverfahren bis auf eine Tiefe von 10,2 m u. GOK durchgeführt. Über das gesamte Profil konnten organoleptisch keine Verunreinigungen durch Teeröl festgestellt werden. Aus Bereichen der gesättigten Zone, die einen hohen Kiesanteil hatten, wurden 3 Bodenproben entnommen, da hier die Wahrscheinlichkeit der Kontamination durch teerölbekanntes Wasser am höchsten war.

Die Bohrung III (Anhang I) wurde aufgrund der örtlichen Gegebenheiten (Überdachung) als 270 mm Lockergesteinsbohrung im Drehbohrverfahren bis auf eine Tiefe von 10,6 m u. GOK durchgeführt. Die 2,9 m mächtige Auffüllung der Teergrube bestand im wesentlichen aus abwechselnden Lagen von groben Kalkschottern und sandigem Schluff und wies ab 1,4 m u. GOK stellenweise Teeröl in Phase auf. Darunter folgten bis in eine Tiefe von 10,2 m Neckarkiese mit unterschiedlich hohen Schluff- und Sandgehalten. Im Bereich des in 3,5 m u. GOK angetroffenen Grundwasserspiegels traten hohe Gehalte an Teeröl in Phase auf. In einer Tiefe von 4,0m u. GOK wurde eine 0,8m mächtige Schlufflinse angetroffen, die im oberen sandig-kiesigen Bereich hohe Teerölkontaminationen zeigte. Innerhalb der Schlufflinse verringerte sich die Teerölbelastung mit der Tiefe und war in den darunterfolgenden Kiesen bis 9,1 m u. GOK nur noch stellenweise in Phase zu beobachten. Bis zum anstehenden Gipskeuper in 10,2 m Tiefe und der Endtiefe von 10,6 m konnten keine sichtbaren Teerölverunreinigungen festgestellt werden.

Für die Säulenexperimente wurde mit insgesamt 8 Bodenproben der gesättigten Zone beprobt.

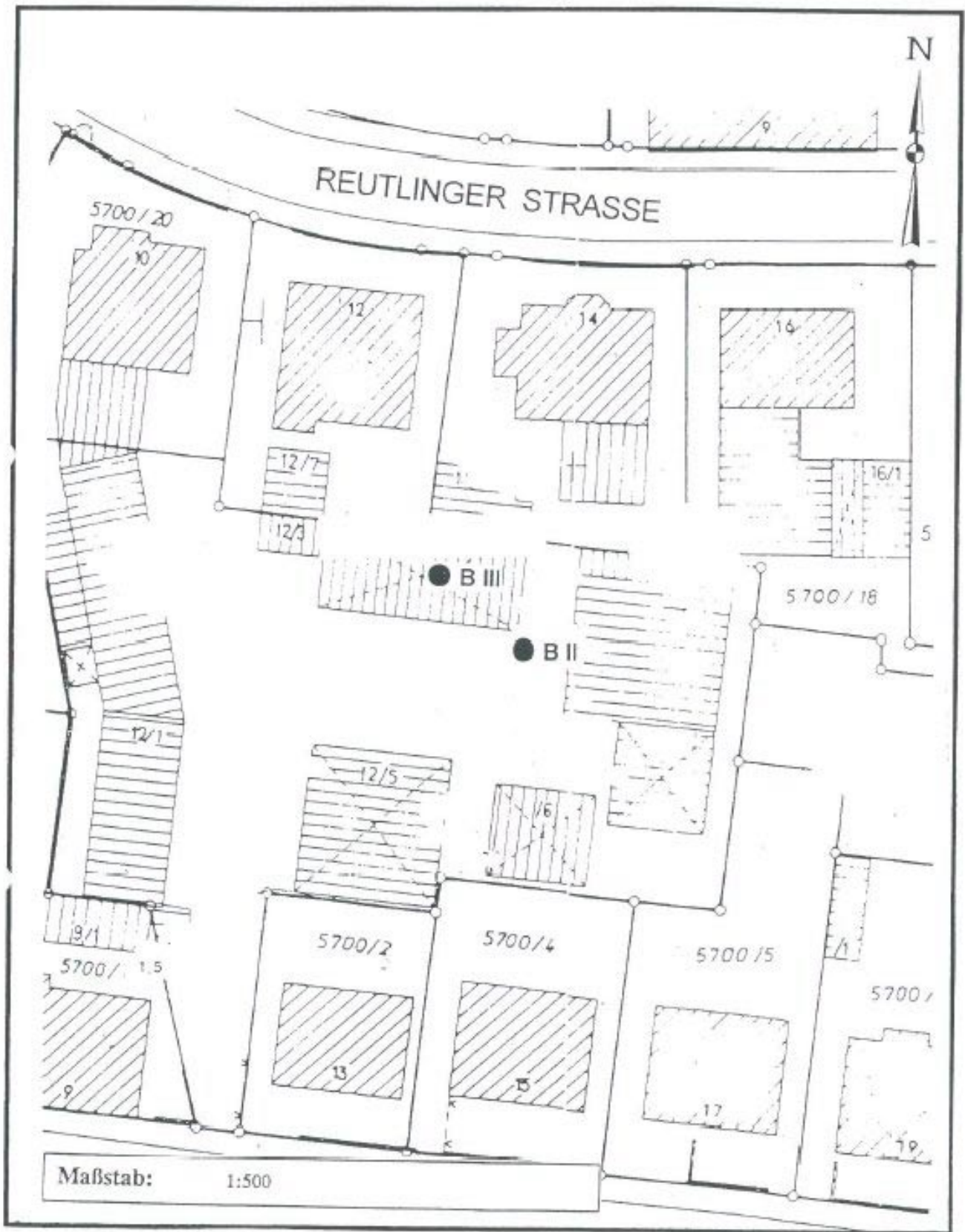


Abb. 1.2: Lage der Bohrungen II und III auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerkstandorts in Tübingen

2.2.4 Gaswerk Karlsruhe (Standort 4, 5)

Bei der eingehenden Erkundung des ehemaligen Gaswerks Ost der Stadt Karlsruhe wurden Untergrundverunreinigungen durch Teeröl festgestellt, die bis in den Grundwasserbereich reichen. Aus den Ergebnissen der bisher durchgeführten Erkundungsmaßnahmen lassen sich grob drei Kontaminationsbereiche definieren. Nach Rücksprache mit Vertretern des zuständigen Standortbüros sollten zwei Bohrungen in den unmittelbaren Kontaminationsbereich plaziert werden (Abb. 1.3).

Das gesamte ehemalige Gaswerksareal wird von einer unterschiedlich mächtigen sandig kiesigen Auffüllung überdeckt, die stellenweise bis zu 4 m erreichen kann. Darunter können ca. 1-3 m mächtige schluffig, tonige, häufig torfige Lagen angetroffen werden, die den 11 bis 13 m mächtigen Sand- und Kiesabfolgen des Aquifers auflagern. Die Basis des Aquifers in 15 bis 17 m Tiefe wird von tonigen Folgen aus dem Pliozän gebildet.

Die generelle Grundwasserfließrichtung ist nach Nordwesten gerichtet. Die Flurabstände des bei undurchbrochener Tonfolge gespannten Grundwasserspiegels liegen im Mittel bei 2,2 bis 3,2 m.

Um bindiges und gut durchlässiges Bodenmaterial zu erhalten, das ein breites Kontaminationsspektrum durch Teeröl aufweist, sollte eine Bohrung (IV) im Abstrombereich und eine (V) in die Nähe der Eintragstelle (Zelt und Versuchsfeld) plaziert werden (Abb. 1.3). Die Bohrprofile (Anhang 1) wurden vor Ort aufgenommen und photographisch dokumentiert.

Die Bohrarbeiten fanden in der Zeit vom 13.03. bis 18.03.1995 statt. Beide Bohrungen wurden als 311 mm Lockergesteinsbohrungen im Rammkernbohrverfahren durchgeführt.

2.2.4.1 Karlsruhe-1 (Standort 4: bindiges Material)

Unterhalb einer sandig, kiesigen Auffüllung konnte in beiden Bohrungen IV und V bindiges Material gewonnen werden.

In Bohrung IV (Anhang 1) wurde in 1,9m Tiefe ein 1,3m mächtiger Schluff angetroffen, der im oberen Bereich schwach sandig und nach unten zunehmend kiesig ausgebildet war sowie einen hohen Anteil an Pflanzenresten aufwies. Am Übergang zu den darunterfolgenden Sand- und Kiesablagerungen konnten schwarze Verfärbungen und

stellenweise Teeröl in Phase festgestellt werden. Aus diesem Übergangsbereich wurde eine Probe für die Säulenexperimente entnommen.

In der Bohrung V (Anhang I) wurde innerhalb der Auffüllung ab einer Tiefe von 1,8 m Teeröl in Phase angetroffen. Der darunter anstehende, 1,3 m mächtige stark sandig, kiesige Schluffhorizont wies einen hohen Gehalt an Pflanzenresten auf und war durchgehend mit Teeröl kontaminiert. Der gesamte Schluffbereich wurde mit zwei Probennahmen erfaßt.

2.2.4.2 Karlsruhe-2 (Standort 5: durchlässiges Material)

Unterhalb des Schluffhorizonts folgten Ablagerungen gut gerundeter Kiese und Grobsande mit jeweils wechselnden Hauptanteilen. Die gesamte Abfolge liegt im gesättigten Bereich. Zum Teil herrschten gespannte Grundwasserverhältnisse.

In Bohrung IV reichten diese Ablagerungen bis in 16,1 m Tiefe und wurden dann von einer Folge sandiger Schluffe, die die Aquiferbasis bilden, abgelöst. Teeröl in Phase trat bis in eine Tiefe von 4,1 m nur stellenweise und dabei in Form fein verteilter Tröpfchen auf. In den darunter folgenden Ablagerungen konnten Verunreinigungen bis in 5,0 m Tiefe durch einen schwachen Teerölgeruch festgestellt werden.

In Bohrung V erreichten die Kies- und Sandabfolgen eine Mächtigkeit von 13,0 m bevor sie von sandigen Schluffen abgelöst wurden. Unterhalb der Schlufflage traten bis in eine Tiefe von 5,8 m massive Teerölverunreinigungen auf. Im Bereich von 5,7-6,5 m u. GOK wurde eine ungestörte Bodenprobe entnommen, so daß hier vor Ort der Kontaminationsgrad nicht bestimmbar war. Teeröl konnte bis in 7,0 m Tiefe nur durch einen schwachen Geruch nachgewiesen werden. In den tieferliegenden Schichten wurden keine Anzeichen von Teerölverunreinigungen festgestellt.

Für die Säulenexperimente wurden je Bohrung 4 Bodenproben in regelmäßigen Abständen und aus Gründen der Vergleichbarkeit ähnlichen Tiefenhorizonten entnommen.

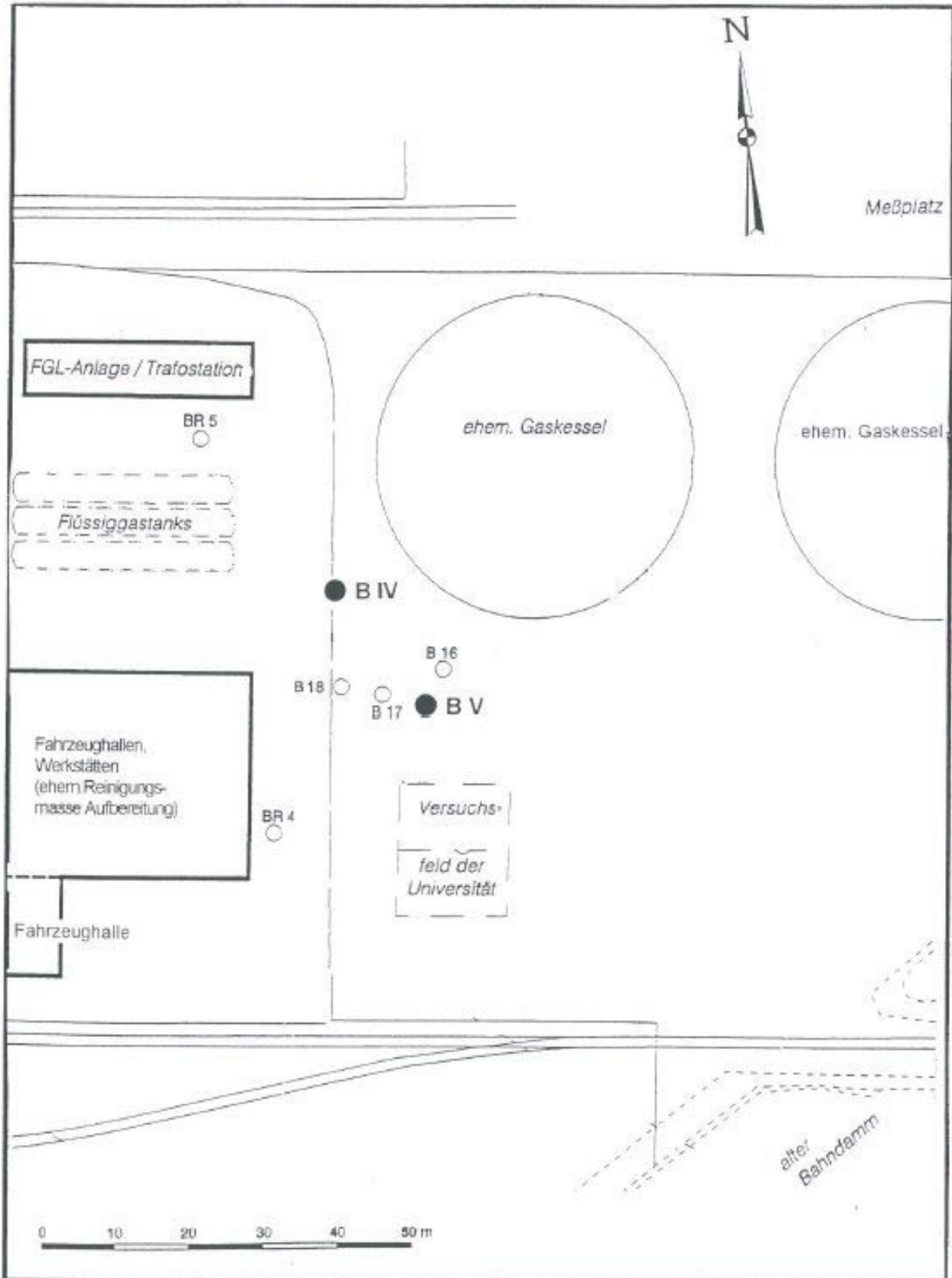


Abb. 1.3: Lage der Bohrungen IV und V auf dem Gelände des ehemaligen Gaswerkstandorts in Karlsruhe

3. Durchgeführte Laboruntersuchungen

3.1 Proben

3.1.1 Probenahme und Lagerung

Die Bodenproben wurden in Form ca. 1 m langer Bohrkerns (ca. 20 cm im Durchmesser) mit dem Rammkernbohrverfahren gewonnen. Die Beprobung erfolgte sofort nach der Profilaufnahme, um eventuelle Verluste von Wasser und leichtflüchtigen PAK zu verhindern. Generell wurde das gesamte Bohrprofil beprobt und die kontaminierten und bindigen Bereiche möglichst vollständig bearbeitet, da dieses Bodenmaterial noch für parallel durchgeführte Studien benötigt wurde (TZW-Karlsruhe: DEV-S4; WEBER-ING: Porenwasserzentrifugationsversuche; Uni Hamburg: Espressoversuch).

Die Proben wurden bis zu ihrer Aufbereitung in luftdicht verschließbaren, 12 Liter fassenden Metallbehältern bei 4°C gelagert.

3.1.2 Probenaufbereitung

Das in den Säulenexperimenten verwendete Bodenmaterial sollte möglichst repräsentativ für einen bestimmten Aquiferbereich sein. Vor der Bearbeitung der Proben im Labor wurde die Grobfraction > 20 mm abgetrennt.

Die Abtrennung erfolgte in einem ersten Schritt durch das Auslesen größerer Komponenten per Hand und deren anschließenden Siebung mit einem 20 mm Sieb. Der ausgesiebte Anteil <20 mm wurde der Probe wieder zugeführt.

Um sowohl möglichst homogene Proben zu erhalten als auch repräsentative Teilproben herstellen zu können, wurden ca. 10-15 kg Probenmaterial für die Aufbereitung verwendet. Die Herstellung der Teilproben erfolgte mit einem Riffelteiler (Typ: RT 50; Retsch), der 8 abwechselnd entgegengesetzt angeordnete Durchlässe mit einer Öffnungsweite von je 50 mm besitzt. Mit jedem Teilvergange wird die Probenmenge halbiert. Dies wurde solange fortgeführt, bis die benötigte Untersuchungsmenge von ca. 500-600 g vorlag. Bindige Proben wurden in 1 bis 2 cm große Aggregate zerteilt und zu repräsentativen Proben zusammengefaßt.

3.1.3 Probencharakterisierung

Wassergehalt. Der Wassergehalt wurde, um eine mögliche Freisetzung von PAK in die Laborluft zu vermeiden, nicht durch Ofentrocknung, sondern durch Vakuumtrocknung (Lyophilisierer; Typ Heraeus CIT 2; Leybold) bestimmt. Dazu wurden 3 x 50 g einer repräsentativen Teilprobe bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Korngrößenverteilung. Die Anteile der verschiedenen Korngrößen wurden aus dem im Säulenexperiment verwendeten und anschließend extrahierten Bodenmaterial über Naßsiegung (DIN 18123) bestimmt. Aufgrund der möglichen Lösemittelreste aus der vorhergehenden Extraktion wurde die Siebung unter dem Abzug durchgeführt. Die Siebe mit den Bodenfraktionen wurden anschließend vakuumgetrocknet und der Gewichtsanteil der einzelnen Korngrößen bestimmt. Neben den Fraktionen größer 16, 8, 4, 2, 1, 0,5, 0,125, 0,063 mm wurde auch die Fraktion < 0,0063 mm ermittelt, indem das zur Spülung verwendete Wasser aufgefangen und abgedampft wurde.

Kalkgehalt, Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org}). Nach der Bestimmung der Korngrößenverteilung wurden die Proben mit der Planetenmühle (Fritsch Laborette, Typ 05.102) pulverisiert. Der Kalkgehalt und der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff wurden jeweils über Dreifachproben bestimmt. Die Bestimmung des Kalkgehalts erfolgte naßchemisch durch Lösen mit Salzsäure und Rücktitration mit Natronlauge. Der organisch gebundene Kohlenstoffgehalt wurde über die trockene Veraschung bei 980°C im Sauerstoffstrom bestimmt (Ofen: Rosemount-Dorman, Model 183). Die Quantifizierung erfolgte durch die Messung der freiwerdenden Kohlendioxidmenge mittels Infrarotdetektion. Vor der Messung wurde der anorganisch gebundene Kohlenstoff (z.B. $CaCO_3$) mit Salzsäure entfernt.

3.2 Säulenexperimente

Ziel der Säulenexperimente war es, die Freisetzungsraten von PAK aus kontaminierten Böden ins Grundwasser unter möglichst realitätsnahen Versuchsbedingungen zu ermitteln. Dazu wurde ein Versuchsverfahren angewendet, das möglichst einfach aufgebaut und kostengünstig sein sollte.

3.2.1 Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist schematisiert für eine Säule aus Abb. 3.1 zu ersehen. Die verwendeten Materialien, Chemikalien und Geräte sind in Anhang 2 aufgelistet. In Anhang 16 ist eine definierte Laborvorschrift für die routinemäßige Durchführung von Säulenversuchen erarbeitet worden. Im Labor konnten aufgrund der Verwendung einer 12-kanaligen Peristaltikpumpe insgesamt 12 Säulen parallel eluiert werden. Während des Versuchs kam das Probenmaterial sowie das Säuleneluat nur mit Glas, Quarzsand (2-4 mm Durchmesser) und Edelstahl in Kontakt, um Sorptionseffekte zu minimieren.

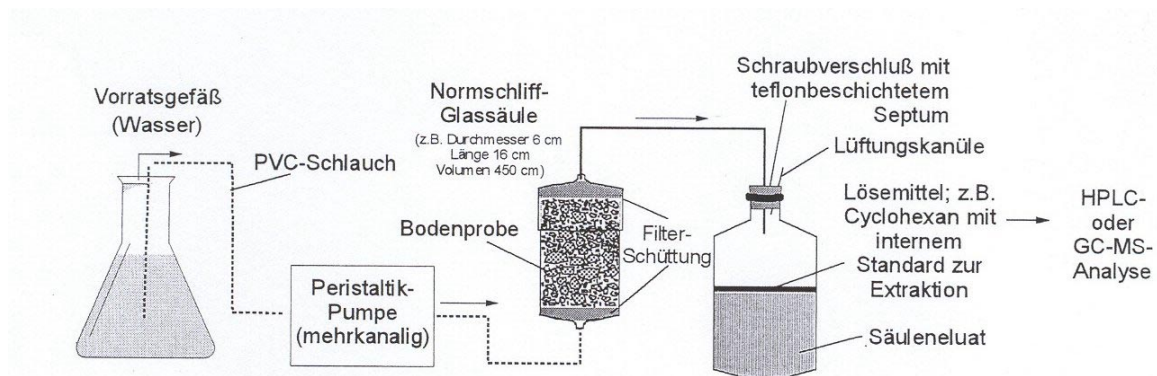


Abb. 3.1: Aufbau der Säulenversuche (schematisiert)

3.2.2 Versuchsdurchführung

Probeneinbau. Das Probenmaterial wurde jeweils in Normschliff-Glassäulen (NS 71/51) in einer möglichst dichten Packung feldfeucht zwischen zwei Filterlagen aus geblühtem Quarzsand eingebaut. Dazu wurde der untere Teil der Säule mit einer Teflondichtung verschlossen und zu einem Drittel mit deionisiertem Wasser gefüllt. In die Zuströmöffnung wurde etwas Glaswolle eingebracht, um ein Verstopfen zu verhindern. Die untere Filterschicht aus Quarzsand sollte eine weitgehend homogene Anströmung der Bodenprobe sicherstellen. Die vorher abgewogene repräsentative Teilprobe wurde unter gesättigten Bedingungen eingefüllt, um Gaseinschlüsse und somit eine unvollständige Umströmung der Bodenprobe zu verhindern. Rollige Böden wurden durch wiederholtes Aufklopfen der Säule auf die Unterlage, bindige Böden durch leichtes Zusammendrücken

mit einem Löffelspatel möglichst dicht bis ca. 1-2 cm unterhalb des oberen Randes der Säule eingebaut. Die obere Filterschicht sollte den Austrag an Feinmaterial, das durch den gestörten Einbau mobilisiert wurde, minimieren und ein Verstopfen der Edelstahlleitung verhindern. Der Anteil des verwendeten Quarzsands in der Säule wurde später bei der Ermittlung der Korngrößenverteilung berücksichtigt. Der Glasschliff wurde mit 3 bis 5 Lagen Teflonband abgedichtet. Die Säule wurde mit deionisiertem Wasser aufgefüllt und mit einer Stativklammer aufrecht befestigt.

Elution. Als Elutionsmittel wurde deionisiertes Wasser verwendet, das aus einem Vorratsgefäß mit Überlauf die Säulen von unten durchströmte. Mittels einer peristaltischen Pumpe konnte über die Wahl der Schläuche und der Drehzahl ein kontinuierlicher Wasserfluß von 1 ml/min angelegt werden. Das Säuleneluat wurde am oberen Ende der Säule über eine Edelstahlleitung in ein geschlossenes Extraktionsgefäß (1 l Braunglasflasche mit Entlüftungskanüle) mit „Lösemittelfalle“ (Cyclohexan) und internem Standard geleitet. Direkt anschließend wurde für die Trübe-, pH-Wert- und Leitfähigkeitsbestimmung sowie der Messung des gelösten organischen Kohlenstoffanteils eine Beprobung (50 ml Braunglasflaschen) durchgeführt. Das Säuleneluat wurde in Abständen von 2-3 Tagen beprobt.

Die Säulen wurden über einen Zeitraum von ca. 4 Wochen mit einer konstanten Flußrate von 1 ml/min eluiert, was für eine Porosität von $n = 0.4$ einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 1 m/d entspricht. Bei den Proben von den Standorten Tübingen und Karlsruhe wurde die Flußrate anschließend um den Faktor 3 verringert und nach 2-3 Beprobungen auf das Doppelte der anfänglichen Flußrate erhöht. Damit sollten die Auswirkungen unterschiedlicher Durchflußraten des Elutionsmittels auf die Austragsraten untersucht werden.

3.2.3 Eluat

3.2.3.1 16 PAK-Extraktion

Zur Bestimmung der PAK-Freisetzungsraten wurde das Säuleneluat in einem Extraktionsgefäß, das 10 ml Cyclohexan als Lösemittel enthielt, aufgefangen. Das Cyclohexan wurde zuvor mit 10 µl einer Mischung von 5 deuterierten Standards dotiert. Nach der Extraktion wurde das Säuleneluat 20 Minuten auf einem Horizontal-Schütteltisch geschüttelt, danach die überstehende Cyclohexanphase durch die Zugabe von deionisiertem Wasser in den Flaschenhals gespült und mit Pasteurpipetten in 20 ml Headspace-Gläser abpipettiert. Das Extrakt gering belasteter Proben wurde unter Stickstoffstrom auf ca. 1 ml

eingeeengt. Für die Analyse am GC/MS wurde das Extrakt in 2 ml Rollrand-Gläser abgefüllt.

3.2.3.2 Trübungsmessungen

Die Messung wurde mit einem Turbidimeter/Nephelometer der Firma Hach (2100N) durchgeführt, das Trübungen zwischen 0 bis 4000 FNU (formazin nephelometric unit, DIN 38404: Trübungseinheit Formazin = TE/F) erfaßt. Die Wasserproben wurden vor der Messung aufgeschüttelt und die Meßküvetten kurz in ein Ultraschallbad gehalten, um Meßungenauigkeiten durch Luftblasen zu verhindern. Der erste Meßwert wurde notiert. Es sei angemerkt, daß die Trübung keine direkte Meßeinheit für die suspendierten Feststoffe im Wasser ist. Sie kann also nicht in direkte Beziehung zur Gewichtskonzentration gesetzt werden, sondern ist ein Maß für den Streueffekt, den diese Partikel auf Licht haben.

3.2.3.3 pH-Wert-, Leitfähigkeitsmessungen, Bestimmung des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)

pH-Wert. Die Messung wurde mit einem pH-Meter der Firma WTW (PH531, Eichlösungen 4.0, 6.9, 9.3) durchgeführt.

Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeit ist ein Maß für die Gesamtionenkonzentration im Wasser und daher ein Parameter für den Ablauf anorganischer Lösungsprozesse. Die Messung erfolgte mit einem Meßgerät der Firma WTW (LF91).

DOC. Der DOC-Gehalt wurde mit einem Kohlenstoffanalysator (Dohrmann DC 90, Model 183) mit einer Infrarot-Detektoreinheit (Horiba PIR 2000) bestimmt. Zur Analyse des TOC- bzw. DOC-Gehalts ist es notwendig, anorganischen Kohlenstoff zu entfernen. Dazu wurde die Probe angesäuert und der anorganische Kohlenstoff als CO₂ mit O₂ ausgestrippt. Zur Messung wird die Probe bei einer Temperatur von 900 °C über ein Verbrennungsrohr geleitet. Dabei wird das Probenwasser im O₂-Strom in Wasserdampf überführt, Kohlenstoffverbindungen werden zu CO₂ oxidiert. Der getrocknete Gasstrom wird anschließend in die Detektoreinheit geleitet. Der CO₂-Gehalt im Gasstrom bewirkt eine Absorption im Infrarotbereich, anhand derer der CO₂-Gehalt über eine Eichlösung mit bekanntem Kohlenstoffgehalt bestimmt werden kann.

3.2.3.4 Tracerversuche

Zur Charakterisierung der Säulenpackung und der säulenspezifischen hydrodynamischen Parameter (Porosität, Abstandsgeschwindigkeit, Dispersivität) wurde nach Beendigung der Experimente ein Tracertest mit einer Natriumchloridlösung als konservativem Tracer durchgeführt. Die Aufzeichnung der Tracerdurchgangskurven erfolgte durch Messung der elektrischen Leitfähigkeit des Säuleneffluenten.

3.3 PAK Analytik

Chemisch physikalische Eigenschaften der 16 PAK: Als repräsentativ für die große Bandbreite an chemisch-physikalischen Eigenschaften von PAK wählte die amerikanische Umweltbehörde (EPA) 16 Verbindungen aus, die bei der Untersuchung und Beurteilung von Wasser- und Feststoffproben zugrunde gelegt werden. Die 16 PAK umfassen Zwei- bis Sechsring-PAK, deren Molekulargewicht von 128 bis 276 g/mol reicht. Für die 16 Verbindungen unterscheidet sich der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) um vier, die Wasserlöslichkeit um fünf und im Sättigungsdampfdruck um acht Größenordnungen.

3.3.1 PAK-Extraktion

PAK-Gehalt im Feststoff (PAK-Gehalt im Eluat, siehe 3.2.3.1). Die Bestimmung der PAK-Konzentrationen im Feststoff erfolgte mittels Aceton und Cyclohexan als Flüssigextraktion in etwas abgewandelter Form der „LfU-Richtlinie zur Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Boden-, Abfall- und Altlastenproben“ (Blankenhorn & Hornung, 1992) und anschließender superkritischer Fluidextraktion (SFE: supercritical fluid extraction).

Flüssigextraktion: Im Falle der Bodenproben aus Geislingen (Gießereisande, Gaswerk) wurde der gesamte Säulinhalt mit 100 ml Aceton und 100 ml Cyclohexan extrahiert und aufgrund des hohen Feststoff-/Lösemittelverhältnisses eine Folgeextraktion angeschlossen. Der hohe Lösemittelaufwand für diese Probenmengen (ca. 500-700 g) und die Handhabbarkeit im Routinebetrieb führten bei den Standorten Tübingen und Karlsruhe zu dem nachfolgenden Analysenverfahren.

Der komplette Säulinhalt wurde nach Beendigung der Säulenversuche in einer Metallschüssel homogenisiert und 3 Proben je 100 g in 1 l Braunglasflaschen (Vierkant, GL45H) überführt, der Rest gewogen und rückgestellt. Die Probe wurde mit 125 ml Aceton

aufgeschlämmt und 20 min mittels Horizontalschütteltisch geschüttelt. Dann wurden 125 ml Cyclohexan und 100 µl interner Standard zugegeben und ca. 24 h auf dem Horizontalschütteltisch geschüttelt. Die Flaschen wurden aufrecht in den Schütteltisch gestellt und die Schüttelintensität wurde so gewählt, daß sich die gesamte Bodenprobe kontinuierlich in Bewegung befand. Anschließend wurden ca. 500 ml deionisiertes Wasser zugegeben und das Ganze 2 h lang geschüttelt. Die überstehende Cyclohexanphase wurde mit deionisiertem Wasser nach oben gespült, abgezogen und ca. 1,5 ml zur Analyse am GC/MS in 2 ml Rollrand-Gläser abpipettiert. Im Fall bindiger und hochkontaminierter Bodenproben kam es häufig zur Bildung einer schaumigen Cyclohexanphase, die durch Zugabe von Na₂SO₄-Pulver (wasserfrei) und vorsichtiges Umrühren größtenteils wieder in eine klare Phase gebracht werden konnte. Zeigte die abpipettierte Cyclohexanphase eine Trübung, wurden ca. 15 ml in 20 ml Rollrandgläser überführt, mit 2 bis 3 Spatelspitzen Na₂SO₄ ausgeschüttelt und bei 1500 U/min ca. 10 min zentrifugiert. Konnte danach visuell noch eine Trübung festgestellt werden, wurde das Extrakt mit einer Glasspritze aufgenommen und über einen Filter mit 0.22 µm Porenweite (Millex-GS) filtriert und dann zur Messung am GC/MS in 2 ml Rollrand Gläser abpipettiert.

SFE (supercritical fluid extraction): Nach der Flüssigextraktion wurde das Probenmaterial gesiebt, vakuumgetrocknet und pulverisiert (siehe Kap. 3.1.3). Die pulverisierten Proben wurden anschließend mittels des Extraktors SFE 7680T der Fa. Hewlett-Packard extrahiert. Durch Pulverisieren der Probe wird eine Verkürzung der Diffusionsstrecken erreicht und somit die Extraktion in die Bodenmatrix hineindiffundierter PAK ermöglicht. Die Extraktion der PAK mit superkritischem CO₂ verläuft in drei Schritten. Im ersten Schritt werden die PAK durch das platziert superkritische CO₂ von der Probenmatrix getrennt und diffusiv in das superkritische Fluid überführt. Im zweiten Extraktionsschritt wird das superkritische CO₂ entspannt und wieder auf Normaldruck gebracht. Die PAK werden in einer Festphasenabsorberfalle konzentriert und von dieser mittels eines Lösemittels (3. Schritt) desorbiert.

SFE-Methode:

Extraktionsdichte, -druck	0,81 g/ml, 379 bar
Extraktionskammertemp.	80 °C
CO ₂ -Flußrate	2,0 ml/min
Extraktionsmittel	CO ₂
Equilibrierungszeit (statisch)	15,0 min
Extraktionszeit (dynamisch)	60 min
Temperatur des Restriktors	45°C
Falltemperatur	10°C
Fallenpackung	ODS
Volumenkompensation	1 ml
Lösungsmittel zur Fallnelution	Cyclohexan

Der PAK-Restgehalt des Bodenmaterials nach der Säulenelektion errechnet sich aus der Summe der Festphasenextraktionen, die ursprünglich im Bodenmaterial vorhandene PAK-Konzentration errechnet sich aus der Summe der PAK-Frachten im Säulenversuch und dem Restgehalt des Probenmaterials.

Die Extrakte aus dem Eluat und aus dem Feststoff wurden bis zur Messung am GC/MS dunkel im Kühlschrank gelagert.

Chemische Analyse. Die Bestimmung der PAK-Gehalte der Wasser- und Bodenextrakte erfolgte mittels eines GC/MS-Systems. Zur Quantifizierung wurde als interner Standard eine Mischung aus 5 deuterierten PAK (Naphthalin-d₈, Acenaphthen-d₁₀, Phenanthren-d₁₀, Chrysen-d₁₂, Perylen-d₁₂; AMCHRO, ASZ-014J-6) dem Cyclohexan zugesetzt. Die Analysenbedingungen gestalteten sich wie folgt:

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Massenspektrometer	HP 5972 A
Autosampler	HP 7673
Trennsäule	XTI-5, 25 m x 0,25 mm; Filmdicke 0,25 µm
Trärgas	Helium 5.0
Injektor	Temperatur- und druckprogrammierbarer split/splittless Injektor
Injektorparameter	Anfangsdruck: 18 Kpa, Temperatur: 250°C
Fluß	30 cm/min, konstanter Fluß
Temperaturprog.	65 °C 4 min, 10°C/min; 270°C 10 min, 10°C/min; 310°C 6.5min
MS-Parameter	EI, 70 eV, 315°C, SIM-Modus
Target-Ionen	128, 152, 154, 166, 178, 202, 228, 252, 276, 278

Tab. 3.1: GC/MS Analysenparameter der 16 PAK und der 5 deuterierten PAK (fett)

SIM-Gruppen	Dwell	Startzeit [min]	m/z
Nap; Nap-dg	100	9.00	128, 64, 102; 136
Any, Ace; Ace-d₁₀	100	13.75	152, 76, 154; 164
Fln	100	16.50	166, 139, 82
Phe, Ant; Phe- d₁₀	100	18.52	178, 89, 152; 188
Fth, Py	50	21.16	202, 101, 88, 256, 176
Chr, BaA; Chr-d₁₂	100	24.58	228, 114, 101; 240
BbF-BkF, BaP;	100	28.21	252, 126, 113; 264
Indeno, DahA, BghiP	80	35.07	278, 276, 138, 139

3.3.2 Nachweisgrenze der 16 PAK

Die Nachweisgrenzen für die 16 PAK gelten für die in 3.2.3.1 beschriebene Methode der Eluatextraktion und sind in der nachfolgenden Tabelle in Response-Werten und den dazugehörigen Konzentrationen angegeben. Die gering belasteten Proben wurden auf ca. 1 ml eingengt, was die Nachweisgrenzen noch um ca. eine Zehnerpotenz hochsetzt.

Tab. 3.2: Responsefaktoren und Konzentrationen der Nachweisgrenze für die 16 PAK

	Nap	Any	Ace	Flu	Phc	Ant	Flh	Py	BaA	Chr	BbF- BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP
Response [FE]	400	350	450	550	350	350	400	400	300	350	400	400	400	400	400
Konz. [ng/l]	2	2	4	5	2	2	2	2	3	3	10	5	12	8	7

3.3.3 PAK(16) -Konzentrationen im Blank

Säulenblank: Parallel zu den Säulenexperimenten mit kontaminiertem Bodenmaterial wurde eine Säule mit Quarzkies und geglühtem Quarzsand befüllt und als Blank-Säule verwendet. Die aus dieser Säule erhaltenen Werte stellten die Hintergrundkontamination dar und wurden von den Ergebnissen der anderen Säulen subtrahiert.

Cyclohexan-Blanks: Bei jeder Probenserie wurden 10 ml des für die Extraktion der Wasserproben verwendeten Cyclohexans den gleichen Extraktions- und Einengabläufen unterzogen, wie das Cyclohexan der Wasserproben.

Flaschen-Blanks: Die für die Extraktion der Wasserproben verwendeten Flaschen wurden stichprobenartig auf mögliche Verschleppungen untersucht. Dazu wurden die Flaschen mit 10 ml Cyclohexan ausgeschüttelt und das Extrakt wie in 3.2.3.1 beschrieben untersucht.

3.3.3 Wasserlöslichkeit von Einzel-PAK aus verschiedenen Teeren

Die Wasserlöslichkeiten wurden den nach dem Raoult'schen Gesetz Gl.(1) berechnet. Zur Bestimmung des Molenbruchs χ_i wird das molare Teergewicht MW_T abgeschätzt.

$$c_{i,W} = f_i \chi_i s_{i,W} \quad (1)$$

$c_{i,W}$: Konzentration der Komponente i in Wasser in [g/l bzw. mol/l]

f_i : Aktivitätskoeffizient

χ_i : [$n_i / \sum n_i$] Molenbruch der Komponente i im Gemisch

$s_{i,W}$: Wasserlöslichkeit der Einzelkomponente i in [g/l bzw. mol/l]

Der Aktivitätskoeffizient f_i beschreibt das Abweichen vom idealen Verhalten. Für ein ideales Gemisch ist $f_i = 1$ und Gleichung (1) vereinfacht sich zu:

$$c_{i,W} = \chi_i s_{i,W} \quad (2)$$

Da der Molenbruch maximal den Wert $\chi_i = 1$ annehmen kann, ist die Wasserlöslichkeit von Komponenten aus Gemischen i.a. geringer als die Wasserlöslichkeit reiner Substanzen.

Obwohl es sich bei Teer um ein fest-flüssig-Gemisch handelt, darf es wie ein flüssig-flüssig-Gemisch behandelt werden, da die Komponenten des Teers im Gemisch aus energetischen Gründen in gelöstem Zustand vorliegen. Bei gelösten Feststoffen muß lediglich beachtet werden, daß die Wasserlöslichkeit $s_{i,W}$ durch die Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit, der sog. "subcooled liquid solubility" $s_{i,W,scf}$ ersetzt werden muß, welche in Abhängigkeit vom Schmelzpunkt der Verbindung deutlich höher liegt als die Wasserlöslichkeit des kristallinen Feststoffs. Nach LANE (1992) berechnet sich $s_{i,W,scf}$ gemäß:

$$\log s_{i,W,scf} = \log s_{i,W} + 0,01 (MP - T) \quad (3)$$

MP : Schmelzpunkt der kristallinen Verbindung

T : Systemtemperatur

Die Experimente zur Bestimmung der Wasserlöslichkeit wurden nach der Gleichgewichts-Dialyse-Methode durchgeführt (CARTER & SUFFET, 1982). Verwendet wurde ein Dialyseschlauch (SPECTRA-POR 6) mit einer flachen Breite von 12 mm und

einem nominalen cut-off von 1000 Dalton. Es wurde jeweils 1 g Teer in ein ca. 8 cm langes Schlauchstück gefüllt, welches an beiden Enden mit Kupferdraht verschlossen wurde. Der so befüllte Dialyseschlauch wurde anschließend in 100 ml Wasser eingelegt und 20 Tage unter Lichtabschluß und bei Raumtemperatur bis zur Gleichgewichtseinstellung dort belassen. Die im Dialyseschlauch befindlichen Zielsubstanzen gehen in dieser Zeit in Lösung und diffundieren durch die Dialysemembran in die Testlösung. In Kontrollversuchen zeigte sich, daß Gleichgewichtsbedingungen nach 7 Tagen erreicht waren. Zur PAK-Bestimmung wurden die wäßrigen Lösungen mit Cyclohexan extrahiert und mit dem GC/MS analysiert.

Für die Darstellung der relativen Sättigung (C/C_0) gegen die Zeit wurden die nach obiger Methode ermittelten oder nach Raoult berechneten Sättigungskonzentrationen (C_0) verwendet (Tab. 3.3, fett).

Tab. 3.3: Wasserlöslichkeit der 16EPA-PAK (berechnet nach dem "Raoult'schen" Gesetz)

	Steinkohlenteer Geislingen		Steinkohlenteer Tübingen berechnet	Rohteer Reutlingen berechnet
	gemessen	berechnet		
	$C_{iw\ exp.in}$ [$\mu\text{g/l}$]	$C_{iw\ ber.in}$ [$\mu\text{g/l}$] ($MW_T = 252\text{g/mol}$)	$C_{iw\ ber.in}$ [$\mu\text{g/l}$] ($MW_T = 252\text{g/mol}$)	$C_{iw\ ber.in}$ [$\mu\text{g/l}$] ($MW_T = 172\text{g/mol}$)
Nap	10600	10600	12500	19050
Any	144	340	823	972
Ace	31,6	21,9	32,8	24,2
Fln	185	219	124	275
Phe	128	195	184	303
Ant	36,4	52,2	31,3	45,7
Fth	14,8	18,1	17,4	28,2
Py	8,7	15,0	16,2	20
BaA	3,34	1,76	0,917	1,6
Chr	2,39	1,83	0,873	1,9
Bbf- BkF	< nn	0,253	0,102	0,2
BaP	< nn	0,323	0,157	0,3
Indeno	< nn	2,58	0,788	1,2
DahA	< nn	0,164	0,0610	0,1
BghiP	< nn	0,0489	0,0212	0,03

Literatur:

CARTER, C.W.; SUFFET, I.H. (1982): Binding of DDT to dissolved humic materials. -Environ. Sci. Technol. 16, 735-740.

LANE, W. F.; LOEHR, R.C. (1992): Estimating the equilibrium aqueous concentration of polynuclear aromatic hydrocarbons in complex mixtures. -Environ. Sci. Technol. 26, 983-990.

4. Ergebnisse

4.1 Charakterisierung des Bodenmaterials

Die Auswahl des verwendeten Probenmaterials erfolgte, unter der Vorgabe, eine möglichst große Variabilität in der Korngrößenverteilung (bindig, durchlässig) und im Kontaminationsgrad durch Teeröl zu abzudecken. Die Ergebnisse der Bodenkennwerte sind in den Tabellen 4.1 und 4.2 für die Bodenproben der fünf Standorte zusammengestellt.

Tab. 4.1: Charakterisierung der in den Säulenversuchen verwendeten Bodenproben:

Standort + Entnahmestelle (Bohrung: Entnahmetiefe [m u. GOK])	Probenmenge trocken [g]	Wassergehalt [%]	Kalkgehalt [%]	C _{org} [g/kg]	Klassifizierung nach DIN 4022
1. Gießereisande					
Gießereisand A I: 0,2-0,8	312,73	10,7	12,2	325	S, g, u'
Gießereisand B MAG-Gelände	413,20	17,4	0,7	35,5	S, u'
2. Gaswerk Geislingen					
I: 5,0-5,1	453,45	9,3	66,5	0,63	G, s, u
I: 5,1-5,3	450,75	9,9	63,6	0,96	G, s, u
I: 6,2-6,7	446,15	10,8	66,8	1,36	G, u, s
I: 6,7-6,9	455,80	8,8	61,7	0,87	G, u, s
I: 6,9-7,1	437,80	12,4	61,8	1,27	G, u, s
I: 7,2-7,7	536,82	10,5	66,6	0,92	G, u, s
I: 7,7-8,0	521,10	13,2	67,5	1,33	G, s, u
I: 8,2-8,9	447,30	10,5	61,2	0,98	G, u, s
I: 9,1-9,4	534,96	10,8	59,7	0,77	G, s
3. Gaswerk Tübingen					
II: 5,8-6,2	441,70	11,7	62,4	0,65	G, s, u
II: 6,7-7,5	557,82	7,0	64,5	2,39	G, s, u'
II: 8,2-8,8	544,32	9,3	52,0	0,56	G, s, u'
III: 3,3-4,0	425,45	14,9	46,7	55,5	G, s, u
III: 4,0-4,3	459,10	8,2	48,3	42,1	U, g, s
III: 4,3-4,9	433,15	13,4	42,6	4,44	U, s, g
III: 4,9-5,9	532,08	11,3	68,2	0,99	U, g, s'
III: 6,5-7,5	546,72	8,9	55,0	0,55	G, s, u'
III: 7,5-8,0	549,84	8,4	57,1	0,50	G, s, u'
III: 8,0-9,0	540,78	9,9	54,9	0,69	G, s, u'
III: 9,2-10,2	539,64	10,1	56,7	0,59	G, s, u
4. Gaswerk Karlsruhe - I					
IV: 2,5-3,0	348,8	22,5	3,9	6,45	U, s, g'
V: 2,2-2,5	341,1	24,2	2,7	4,35	U, s, g
V: 2,5-3,0	362,1	19,5	13,2	5,90	U, s, g

24Standort + Entnahmestelle (Bohrung: Entnahmetiefe [m u. GOK])	Probenmenge trocken [g]	Wassergehalt [%]	Kalkgehalt [%]	C _{org} [g/kg]	Klassifizierung nach DIN 4022
5. Gaswerk Karlsruhe – 2					
IV: 3,0- 4,0	425,48	14,9	2,5	4,86	G, s, u
IV: 4,2- 6,0	459,33	8,1	5,8 –	0,23	G, s, u'
IV: 8,8-10,5	509,08	15,2	7,2	0,41	G/S, u'
IV: 15,2-16,1	530,18	11,6	4,1	0,20	G, s, u'
V: 3,0- 4,0	444,91	11,0	3,4	7,51	G, s, u'
V: 4,2- 5,8	456,46	8,7	4,1	0,62	G, s, u'
V: 8,8-10,5	468,03	6,4	3,7	0,15	G/S
V: 15,0-16,3	468,45	6,3	5,8	0,10	G, s, u'

Kalkgehalt. Da in Gießereien v.a. Quarzsande verwendet wurden und eventuell vorhandenes Karbonat bei den eingesetzten Herstellungstemperaturen größtenteils in CO₂ umgewandelt sein dürfte, zeigte die Probe mit reinem Gießereisand (B) erwartungsgemäß die niedrigsten Kalkgehalte. Die Bodenproben aus den Malm-Hangschuttablagerungen am Gaswerk Geislingen wiesen alle Kalkgehalte zwischen 60 % und 68 % auf. Die fluviatilen, sandigkiesigen Ablagerungen des Neckars mit ihren hohen Anteilen an jurassischen und triassischen Kalken zeigten durchschnittliche Kalkgehalte um 50 %. Die rhenanischen Ablagerungen, die v.a. Quarzen, Feldspat und nur untergeordnet Calcit enthalten, erreichten Kalkgehalte zwischen 2,5 % und 7,2 %.

Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff. Da das Sorptionsvermögen des Bodenmaterials bei PAK in erster Linie vom Gehalt an organischem Kohlenstoff gesteuert wird, spielt dieser Parameter bei der Charakterisierung des Probenmaterials eine wichtige Rolle. Die Gießereisande wiesen mit 3,5 % und 32,5 % sehr hohe C_{org}-Gehalte auf, die im Fall des Gießereisands A v.a. auf die Schlackenreste und beim Gießereisand B auf den hohen Anteil unlöslicher Rußpartikeln zurückgeführt werden kann. Die von Pflanzenmaterial durchsetzten Schluffe aus Karlsruhe-1 zeigten Gehalte zwischen 0,4 % und 5,5 %. Der Großteil der Bodenproben wies C_{org}-Gehalte unter 0,1 % auf. Das hoch kontaminierte Bodenmaterial der Proben I:6,2-6,7, 6,9-7,1, 7,7-8,0 und V:3,0-4,0 zeigte zum Teil C_{org}-Gehalte größer 0,1 %. Für diese Bodenproben muß jedoch angenommen werden, daß die nach 3.2.3.1 bestimmten C_{org}-Gehalte zu hoch liegen, da bei der Extraktion mit Aceton und Cyclohexan nicht von einer hundert-prozentigen Entfernung der Teerkontamination ausgegangen werden kann.

Korngrößenverteilung. Die Klassifizierung der Korngrößenverteilung nach DIN 4022 wurde nach den erstellten Siebliniendiagrammen vorgenommen (siehe Anhang 3).

Die nachfolgende Tabelle (Tab. 4.2) zeigt die Ergebnisse der nach 3.3.1 durchgeführten Boden- und nach 3.2.3.1 durchgeführten Eluatextraktionen. In kursiver Schrift sind die

prozentualen Anteile der Elution, der Flüssig- und SFE-Extraktion am PAK(16)-Gesamtgehalt im Boden aufgeführt.

Tab. 4.2: Ergebnisse der Eluat- und Bodenextraktionen; Angaben in mg/kg entsprechend der Summe der 16 PAK

Standort + Entnahmestelle (Bohrung: Entnahmetiefe [m u. GOK])	eluierte Masse PAK		Flüssig- Extraktion		SFE- Extraktion		Gesamtgehalt (eluierte+ extrahierte Masse)	nach der Elution im Boden verbleibender Rest	
	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]	[mg/kg]	[%]		[mg/kg]	[%]
I. Gießereisande									
Gießereisand A I: 0,2-0,8	0,579	0,1	818,9	95,8	35,61	4,1	855,1	99,9	
Gießereisand B MAG-Gelände	0,009	0,1	23,74	94,7	1,24	5,2	23,75	99,9	
2. Gaswerk Geislingen									
I: 5,0-5,1	36,61	46,1	42,72	53,3	0,476	0,6	79,33	53,9	
I: 5,1-5,3	90,12	40,2	134,1	59,6	0,538	0,2	224,2	59,8	
I: 6,2-6,7	270,3	17,1	1309,4	82,8	1,37	0,1	1579,7	82,9	
I: 6,7-6,9	82,96	23,8	265,8	75,3	3,24	0,9	348,8	76,2	
I: 6,9-7,1	169,4	26,5	470,5	73,3	1,56	0,2	639,9	73,4	
I: 7,2-7,7	46,64	9,9	425,5	87,5	12,33	2,6	472,1	90,1	
I: 7,7-8,0	26,58	4,2	602,6	92,9	17,85	2,9	629,2	95,7	
I: 8,2-8,9	88,62	22,9	298,5	74,1	11,48	3,0	387,1	77,1	
I: 9,1-9,4	8,01	21,1	29,94	73,4	2,06	5,5	37,95	78,9	
3. Gaswerk Tübingen									
II: 5,8-6,2	,007	2,0	0,0009	0,3	0,341	97,7	0,349	98,0	
II: 6,7-7,5	0,003	54,9	0,002	45,1	-	-	0,006	45,1	
II: 8,2-8,8	0,019	4,8	0	0	0,385	95,2	0,404	95,2	
III: 3,3-4,0	776,5	6,8	7872,2	68,9	2770,8	24,3	8648,7	91,0	
III: 4,0-4,3	219,3	2,8	7079,2	90,2	546,5	7,0	7298,5	97,0	
III: 4,3-4,9	60,31	8,3	614,7	84,0	56,39	7,7	731,4	91,8	
III: 4,9-5,9	44,56	10,6	372,9	88,7	2,78	0,7	420,3	89,4	
III: 6,5-7,5	0,347	7,6	4,03	88,9	0,157	3,5	4,54	92,3	
III: 7,5-8,0	0,374	10,1	2,74	74,0	0,590	15,9	3,71	89,9	
III: 8,0-9,0	0,084	1,8	2,70	58,5	1,83	39,7	4,62	98,2	
III: 9,2-10,2	3,40	40,4	3,82	45,3	1,20	14,3	8,42	59,6	
4. Gaswerk Karlsruhe - 1									
IV: 2,5-3,0	0,022	12,0	0,087	48,0	0,072	39,9	0,181	88,0	
V: 2,2-2,5	91,90	31,1	168,1	56,8	35,93	12,1	295,9	68,9	
V: 2,5-3,0	99,03	69,0	26,9	18,8	17,51	12,2	143,5	31,0	
5. Gaswerk Karlsruhe - 2									
IV: 3,0-4,0	0,175	39,1	0,119	26,5	0,154	34,4	0,448	60,9	
IV: 4,2-6,0	0,002	1,4	0,007	6,1	0,115	92,4	0,124	98,6	
IV: 8,8-10,5	0,004	3,0	0,007	5,3	0,120	91,7	0,130	97,0	
IV: 15,2-16,1	0,011	8,2	0,001	1,2	0,116	90,6	0,128	91,8	
V: 3,0-4,0	430,1	89,8	37,95	7,9	10,70	2,3	478,8	10,2	
V: 4,2-5,8	53,73	72,1	17,31	23,2	3,43	4,6	74,47	27,9	
V: 8,8-10,5	0,015	15,7	0,026	27,1	0,056	57,2	0,097	84,3	
V: 15,0-16,3	0,004	10,6	0,005	12,5	0,032	76,9	0,042	89,4	

Die Gießereisande zeigten trotz des hohen Unterschieds im PAK(16)-Gesamtgehalt einen gleich hohen Prozentanteil der im Boden zurückbleibenden Restmenge von mehr als 99 % des Ausgangsgehalts. Gegenüber teerölkontaminierten Bodenproben, die ähnlich hohe Belastungen aufwiesen, waren die prozentualen Anteile im Eluat der Gießereisande, mit Ausnahme der Probe II:6,7-7,5 geringer.

Die Bodenproben aus Geislingen variierten in den Gesamtgehalten zwischen 37,95 mg/kg und 1579,7 mg/kg und wiesen Restgehalte auf, die nach der Elution alle über 50 % der Ausgangsgehalte lagen.

Die Bodenproben aus Tübingen wiesen in den Gesamtgehalten eine sehr hohe Bandbreite auf, die von sehr niedrig belasteten (Bohrung II) bis sehr hoch belasteten Proben (Bohrung III) mit über 8 g/kg reichten.

Mit den schluffigen Bodenproben aus Karlsruhe-1 konnte ebenfalls ein Kontaminationsspektrum von 0,18 mg/kg bis 296 mg/kg PAK(16)-Gesamtgehalt abgedeckt werden.

Das sandig-kiesige Bodenmaterial aus Karlsruhe-2 bestand aus sehr niedrig belasteten Proben mit 0,1 mg/kg und hoch belasteten Proben mit 480 mg/kg. Im Gegensatz zu den anderen Standorten wiesen die hoch belasteten Proben aus Karlsruhe-2 gegenüber den geringer belasteten Proben die geringsten prozentuellen Restgehalte auf.

Allgemein war keine Korrelation zwischen dem Kontaminationsgrad durch Teeröl und der Konzentration im Eluat sowie der prozentualen Restmenge im Boden erkennbar.

Die nach der Elution im Boden verbliebene prozentuale Restmenge war vielmehr abhängig vom Standort. So zeigten die Tübinger Bodenproben der Bohrung III die weitaus höchsten PAK-Restgehalte [%]. Geringer fielen die prozentualen Restgehalte für die Bodenproben aus Geislingen aus. Das Probenmaterial aus Karlsruhe wies in drei Proben Restgehalte kleiner 40 % der Anfangsgehalte auf.

Die prozentualen Anteile der Elution, Flüssigextraktion und SFE-Extraktion am Gesamtgehalt sind aus Tab. 4.2 sowie Anhang 18 zu ersehen. Das Probenmaterial aus Geislingen zeigte im Vergleich mit den anderen Standorten die niedrigsten Anteile der SFE-Extraktion am PAK(16)-Gesamtgehalt. Dies könnte zum Einen auf die gute Eluierbarkeit der PAK aus diesem Bodenmaterial und zum Anderen auf die 2-malige Flüssigextraktion der gesamten Probenmenge (Kap. 3.1.1) zurückgeführt werden. Bei den Standorten Tübingen und Karlsruhe konnte aus den niedrig belasteten Proben mittels der SFE-Extraktion die prozentual höchsten Anteile extrahiert werden. Es waren v.a. die Proben aus dem Abstrom von Tübingen

(II) und Karlsruhe (IV), deren PAK(16)-Gesamtgehalt zu mehr als 90% auf die SFE-Extraktion zurückging. Dieses Bodenmaterial war nicht, wie in den Schadenszentren direkt durch Teeröl kontaminiert, sondern wurde über mehrere Jahrzehnte von PAK-haltigem Wasser um- und durchströmt. Die wasserlöslichen Bestandteile des Teeröls konnten durch molekulare Diffusion in die Poren der porösen Bodenmatrix eindringen und dort sorbiert werden. Diese intrapartikulär sorbierte PAK-Masse kann nur sehr langsam wieder desorbiert werden, so daß sowohl die Elution mit Wasser, als auch die Flüssigextraktion nur einen Bruchteil der Gesamtmasse lieferten. Da superkritisches CO₂ die Lösungseigenschaften von Flüssigkeiten besitzt und aufgrund seiner geringen Viskosität und fehlender Oberflächenspannung auch in kleinste Poren eindringen kann, wurden ein hoher Anteil der SFE-Extraktion am PAK-Gesamtgehalt bestimmt. Allgemein zeigten sich beim Vergleich der eluierten Massen zwischen den Standorten, trotz vergleichbarer Belastungen des Probenmaterials, deutliche Unterschiede in den prozentualen Anteilen im Eluat. So konnte beispielsweise in der Probe 1:7,2-7,7 mit 472 [mg/kg] im Boden 10 [%] und in der Probe V:3,0-4,0 mit 479 [mg/kg] 90 [%] des PAK(16)-Gesamtgehalts im Säulenversuch eluiert werden (Tab. 4.2). Bei hoch belasteten Proben werden die Konzentrationen im Eluat weniger von der molekularen Diffusion der Schadstoffe aus Bodenaggregaten als vielmehr von ihrer Verteilung (residuale Phase) innerhalb des Bodenmaterials bestimmt.

4.2 Hydraulische Parameter

Säulenversuche erlauben durch Auswertung von Tracerdurchgängen die Bestimmung der säulenspezifischen hydrodynamischen Parameter wie Porosität, Abstandsgeschwindigkeit und Dispersivität. Sigmoidale, nahezu symmetrische Durchgangskurven für den konservativen Tracer Natriumchlorid lassen auf homogene Säulenpackungen und damit strömungsdynamisch ideale Verhältnisse schließen. Im Gegensatz dazu weisen stark asymmetrische Durchgangskurven auf Säulenpackungen hin, die keine gleichmäßige Durchströmung zulassen (tailing). Dies trifft v.a. für Bodenproben zu, die stark heterogen sind und neben größeren Fraktionen einen hohen Schluff- und Feinsandanteil aufweisen.

Die Durchbruchkurven der Tracerversuche sind aus Anhang 4 zu ersehen. Mit Ausnahme von 4 Proben vom Standort Tübingen wurden an allen Säulen Tracerversuche durchgeführt.

Deutlich asymmetrische Durchbruchkurven zeigten der Gießereisand B, der einen hohen Feinsandanteil aufwies sowie die schluffigen Malmkiese aus Geislingen und die Schluffe aus Karlsruhe-1. Für diese Durchbruchkurven wurde die Ausgangskonzentration innerhalb des Versuchszeitraums oft nicht mehr erreicht. Bei den Sanden und Kiesen aus

Tübingen und Karlsruhe-2 konnten dagegen annähernd symmetrische Durchbruchkurven aufgenommen werden, die nahezu alle auf die Ausgangskonzentration zurückgehen.

Die Tabelle 4.3 zeigt eine Zusammenstellung der aus den Tracerversuchen ermittelten hydrodynamischen Parameter.

Die Säulenexperimente für die Gießereisande und das Bodenmaterial aus Tübingen wurden über den gesamten Versuchszeitraum mit annähernd konstanter Flußrate durchgeführt. Im Fall der Säulenexperimente mit Bodenmaterial aus Tübingen und Karlsruhe wurden die Flußraten nach einem Versuchszeitraum von ca. 30 Tagen auf ein Drittel reduziert, nach 2 bis 3 Probenahmen auf das Doppelte der ursprünglichen Flußrate gesteigert und nach weiteren 2 bis 3 Probenahmen wieder auf die ursprüngliche Flußrate eingestellt. Damit konnten Abstandsgeschwindigkeiten, wie sie von der Bandbreite auch in der Natur vorkommen von ca. 0,4 - 3,0 m/d erreicht werden. Die ermittelten effektiven Porositäten zeigten für die schluffigen Kiese aus Geislingen erwartungsgemäß die niedrigsten und für die Sande und Kiese aus Karlsruhe die höchsten Werte. Die sandigen Kiese aus Tübingen zeigen effektive Porositäten, die zwischen diesen Werten liegen.

Tab. 4.3: Hydrodynamische Parameter aus den Tracerversuchen

Standort + (Bohrung:	Entnahmestelle Entnahmetiefe [m u. GOK])	Flußrate [ml/min]	Abstands- Geschwindig- keit [m/d]	Säulen- volumen [cm ³]	effektive Porosität (aus Tracer - Versuch) [-]	Dispersivität [cm]
1. Gießereisande						
Gießereisand A	I; 0,2-0,8	0,85	0,84	483,9	0,482	0,35
Gießereisand B	MAG- Gelände	0,86	1,74	476,8	0,239	2,66
2. Gaswerk Geislingen						
	I: 5,0-5,1	0,9	1,11	499,0	0,375	0,97
	I: 5,1-5,3	0,9	1,11	496,8	0,377	0,52
	I: 6,2-6,7	0,92	1,12	515,5	0,368	0,45
	I: 6,7-6,9	0,86	1,07	481,1	0,386	0,49
	I: 6,9-7,1	0,89	1,06	498,7	0,386	0,32
	I: 7,2-7,7	0,9	1,56	504,0	0,263	0,42
	I: 7,7-8,0	0,85	1,56	487,3	0,258	0,37
	I: 8,2-8,9	0,87	1,23	482,9	0,368	0,27
	I: 9,1-9,4	0,86	1,64	494,2	0,245	0,11

Standort + (Bohrung:	Entnahmestelle Entnahmetiefe [m u. GOK])	Flußrate		Abstands- Geschwindig- keit		Säulen- volumen [cm ³]	effektive Porosität (aus Tracer - Versuch) [-]	Dispersivität [cm]
		[ml/min]		[m/d]				
3. Gaswerk Tübingen								
	II: 5,8-6,2	0,99	0,34	1,20	0,40	448,0	0,424	0,35
		1,96	0,96	2,37	1,16			
	II: 8,2-8,8	0,99	0,34	1,46	0,50	456,2	0,343	0,29
		1,94	0,97	2,86	1,43			
	III: 4,0-4,3	0,98	0,33	1,59	0,54	451,4	0,313	0,62
		1,86	0,95	3,03	1,55			
	III: 4,3-4,9	0,95	0,32	1,34	0,45	459,8	0,355	0,62
		1,85	0,93	2,61	1,31			
	III: 6,5-7,5	0,96	0,33	1,33	0,46	439,9	0,377	0,45
		1,87	0,95	2,61	1,31			
	III: 7,5-8,0	0,98	0,34	1,32	0,46	431,6	0,377	0,68
		1,93	0,97	2,61	1,31			
	III: 9,2-10,2	0,99	0,34	1,33	0,46	448,1	0,384	0,42
		1,91	0,97	2,56	1,30			
4. Gaswerk Karlsruhe -1								
	IV: 2,5-3,0	0,91	0,31	1,24	0,41	444,7	0,393	1,73
		1,8	0,9	2,39	1,19			
	V: 2,2-2,5	0,95	0,33	1,33	0,46	450,7	0,364	0,31
		1,85	0,93	2,59	1,31			
	V: 2,5-3,0	0,94	0,33	1,12	0,39	459,8	0,420	1,35
		1,86	0,93	2,22	1,11			
5. Gaswerk Karlsruhe -2								
	IV: 3,0- 4,0	0,97	0,34	1,10	0,39	448,5	0,452	0,91
		1,91	0,95	2,17	1,08			
	IV: 4,2- 6,0	0,98	0,33	1,10	0,38	450,4	0,454	0,04
		1,87	0,93	2,18	1,03			
	IV: 8,8-10,5	0,96	0,33	1,02	0,35	459,4	0,473	0,04
		1,87	0,93	1,98	0,99			
	IV: 15,2-16,1	1,00	0,35	1,11	0,39	456,4	0,455	0,13
		1,96	0,98	2,18	1,09			
	V: 3,0- 4,0	0,92	0,32	1,09	0,38	457,7	0,426	1,78
		1,82	0,91	2,15	1,08			
	V: 4,2- 5,8	0,91	0,32	1,01	0,35	447,0	0,464	0,12
		1,81	0,91	2,01	1,01			
	V: 8,8-10,5	0,95	0,33	1,09	0,38	451,1	0,442	0,06
		1,86	0,93	2,05	1,08			
	V: 15,0-16,3	0,96	0,33	1,11	0,38	455,1	0,439	0,06
		1,88	0,93	2,17	1,07			

4.3 Säulenexperimente

Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen, der Freisetzungsraten und der relativen Sättigungen sind für die einzelnen Säulenexperimente in Anhang 5 zusammengestellt. Der Übersichtlichkeit wegen wurden die 16 PAK in Gruppen gleicher Ringzahl farblich unterschieden (blau: 2-, grün: 3-, violett: 4-, rot: 5- und 6-Ring PAK).

Alle Säulenexperimente wurden während der ersten 30 Tage mit konstanter Flußrate durchgeführt, so daß in diesem Versuchszeitraum der Verlauf der Konzentrationen [$\mu\text{g l}^{-1}$] und Frachten [$\text{mg kg}^{-1} \text{d}^{-1}$] identisch ist. Die Änderung der Flußraten wirkte sich in Abhängigkeit von den Freisetzungsprozessen unterschiedlich auf die Konzentrationen und Frachten aus.

Wie in 3.3.3 erwähnt, wurden von allen Säulen eines Versuchsdurchgangs die in der Blanksäule erhaltenen Werte als Hintergrundkontaminationen abgezogen. In allen drei Blanksäulen war Naphthalin fast durchgehend das PAK mit den höchsten Konzentrationen, während sich die höheren PAK im Bereich der Nachweisgrenze (siehe 3.3.2) befanden. Mit Ausnahme einzelner höherer Konzentrationen in der Blanksäule von Standort 1 und 2 lagen die Naphthalinhintergrundkonzentrationen im Mittel bei $0,1 \mu\text{g/l}$.

Elutionskurven: Im Falle des Gießereisand B und den Proben aus der Bohrung II sowie 7 Proben vom Standort Karlsruhe (IV:2,5-3,0; 3,0-4,0; 4,2-6,0; 8,8-10,5; 15,2-16,1; V:8,8-10,5 und 15,0-16,3) wurden Konzentrationen im Eluat gemessen, die nahe an der Nachweisgrenze lagen und bei der Elution keine signifikanten Konzentrationsänderungen zeigten. Die Mehrzahl der anderen Säulen wies innerhalb der ersten 10 bis 20 Tage einen Rückgang der Konzentrationen um mehrere Größenordnungen auf. Die Konzentrationen änderten sich ab dem 20. Tag bis zum Ende des bei konstanter Flußrate durchgeführten Versuchszeitraums nur noch geringfügig.

Bei einer Betrachtung der Einzel-PAK war in den meisten Fällen erwartungsgemäß ein stärkerer Konzentrationsrückgang der PAK mit höherer Wasserlöslichkeit zu beobachten, so daß bei fortschreitender Elution der im Wasser gelöste PAK-Gesamtgehalt zunehmend von geringer wasserlöslichen Verbindungen dominiert wurde. Wie die Säulen I:5,0-5,1, 6,2-6,7, 6,7-6,9, 6,9-7,1, 8,2-8,9 aus Geislingen sowie die Säule V:4,2-5,8 aus Karlsruhe zeigten, wurde die PAK-Summe in den ersten Tagen durch Naphthalin bestimmt und später von den 3-Ring PAK Acenaphthen und Fluoren abgelöst. Acenaphthen und Fluoren blieben in diesen Säulen während des restlichen Versuchszeitraums die dominierenden PAK.

Im Fall der Säulen I:5,1-5,3, 7,2-7,7, 7,7-8,0 wurden Acenaphthen und Fluoren nach ca. 20 Tagen und bei I:9,1-9,4, III:9,2-10,2, IV:2,5-3,0, 15,2-16,1 bereits innerhalb der ersten 10 Tage von den 4-Ring PAK Fluoranthen und Pyren abgelöst. Für die Säulen III:6,5-7,5, 7,5-8,0, 8,0-9,0, IV:3,0-4,0, V:8,8-10,5, 15,0-16,3 bestimmten Fluoranthen und Pyren von Beginn an die PAK-Summe.

Der Gießereisand A zeigte über den gesamten Versuchszeitraum keine signifikanten Änderungen der PAK-Verteilung im Eluat. Hier waren es v.a. die 4-, 5-, und 6-Ring PAK, die den höchsten Anteil an der PAK-Summe bildeten.

Bei den Proben III:3,3-4,0, 4,0-4,3, 4,3-4,9 und 4,9-5,9 aus Tübingen und V:3,0-4,0 aus Karlsruhe wurde die PAK-Summe während der gesamten Elution vom Naphthalin bestimmt. Mit Ausnahme der Probe III:4,3-4,9 folgten die 3-Ring PAK dem Kurvenverlauf des Naphthalins, während die 4-, 5- und 6-Ring PAK geringfügige Konzentrationsänderungen während der Elution zeigten. Für die höher belasteten Proben änderte sich die Konzentration der 4-, 5- und 6-Ring PAK während der Säulenversuche nur unwesentlich, da sie häufig mit maximaler Wasserlöslichkeit eluiert wurden.

Bei den Elutionsversuchen zeigten die 4-Ring PAK Fluoranthen-Pyren über den gesamten Elutionszeitraum einen nahezu deckungsgleichen Kurvenverlauf. Dies gilt ebenso für Benz(a)antracen/Chrysen sowie in der Mehrzahl der Fälle für Acenaphthen/Fluoren und Benzo(b;k)fluoranthen/Benz(a)pyren bis Benzo(g,h,i)perylen. Aufgrund des ähnlichen Elutionsverhaltens und aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die 5 PAK: Naphthalin, Acenaphthen (oder Fluoren), Phenanthren, Fluoranthen (oder Pyren), Benzo(b;k)fluoranthen stellvertretend für die 16 PAK ausgewählt und sind im Anhang zusätzlich dargestellt.

Relative Sättigung C/Co: Die Diagramme der relativen Sättigung (C/C_0) (Anhang 5) zeigten für die Elution der Proben aus Geislingen und Tübingen, daß die PAK geringerer Wasserlöslichkeit in den meisten Fällen und häufig über den gesamten Versuchszeitraum hinweg im Bereich der Sättigung ($C/C_0 = 1$) lagen. Für diese PAK reichte die Säulenlänge als Sättigungsstrecke aus. Naphthalin und die PAK höherer Wasserlöslichkeiten befanden sich oft schon nach wenigen Tagen unterhalb der Sättigung (schnelle Elution). Die hochkontaminierte Probe III:3,3-4,0 (8600 mg kg^{-1}) zeigte über den gesamten Elutionszeitraum relative Sättigungen um 1. Die PAK wurden hier unabhängig von Dauer und Durchflußrate immer mit maximaler Rate gelöst.

Prozentuale Reduktion im Boden: Besonders deutlich wurde die bevorzugte Elution einzelner PAK mit zunehmender Wasserlöslichkeit bei der Darstellung der prozentualen

Konzentrationsabnahme der Einzel-PAK bezogen auf den Anfangsgehalt im Boden (Anhang 12). So wiesen die teerölkontaminierten Proben aus Geislingen sowie die höher belasteten Proben aus Tübingen und Karlsruhe ein ähnliches Bild bei der Reduktion der Einzel-PAK im Boden auf. Das Naphthalin zeigte in diesen Fällen die stärkste Reduktion und war am Ende der Säulenversuche häufig bis zu 80% aus dem Boden entfernt. Die 3-Ring sowie die 4-Ring PAK Fluoranthen und Pyren wurden noch um einige 10er Prozent aus dem Boden eluiert, während die höhermolekularen PAK oft nur um wenige Prozent abgereichert wurden. Die Mehrzahl der PAK wurde innerhalb der ersten 10 Tage auf einen nahezu konstanten Wert im Boden reduziert. Einzelne PAK zeigten jedoch über den gesamten Elutionszeitraum eine kontinuierliche Entfernung aus dem Probenmaterial.

Das Elutionsverhalten der Tübinger Proben mit Schluffgehalten zwischen 60 % und 80 % (III:4,0-4-3; 4,3-4,9; 4,9-5,9) zeigte gegenüber den sandig, kiesigen Proben aus Karlsruhe einen deutlich geringeren Rückgang der PAK höherer Wasserlöslichkeit im Verlauf der Elution. Beim Vergleich der prozentualen Reduktion in der Säule V:3,0-4,0 (PAK16-Gesamtgehalt: 480 [mg kg⁻¹]) mit der Säule I:7,7-8,0 (PAK(16)-Gesamtgehalt: 630 [mg kg⁻¹]) kommt zum Ausdruck, wie stark sich der Anteil der Feinfraktion einer Probe auf das Elutionsverhalten auswirken kann. Die Reduktion aller Einzel-PAK lag in der Säule V:3,0-4,0, die einen Sand-/Kies-Anteil größer 90 % aufwies, gegenüber der Säule I:7,7-8,0 mit einem Schluffanteil von ca. 20 % um den Faktor 3 bis 10 höher.

Verteilungsmuster der 16 PAK: Das Verteilungsmuster der 16 PAK zeigte sowohl im Eluat, als auch im Boden unterschiedliche Ausprägungen. Aus Anhang 13 sind die Verteilungsmuster der 16 PAK im Eluat des DEV S4-Versuchs sowie des Säulenversuchanfangs und -endes (bei konstanter Durchflußrate) der Ausgangsverteilung im Boden gegenübergestellt. Mit dieser Art der Darstellung läßt sich nochmal die Verschiebung der prozentualen Anteile im Säuleneluat in Richtung der höhermolekularen PAK mit fortschreitender Elution verdeutlichen. **Beim Vergleich der prozentualen Verteilung der Einzel-PAK im DEV S4-Eluat und im Eluat zu Beginn des Säulenversuchs konnte in den meisten Fällen eine gute Übereinstimmung festgestellt werden.** Dies dürfte v.a. in den vergleichbaren Versuchsbedingungen: Störung des Korngefüges beim Einbau bzw. kontinuierliches Schütteln im Elutionsgefäß begründet sein. **Die Konzentrationsverhältnisse zum Ende des Säulenversuchs zeigte v.a. für die 4-, 5- und 6-Ring PAK häufig ein ähnliches Muster wie Gesamtgehaltsverhältnisse im Bodenmaterial.**

Das Verteilungsmuster der PAK im Boden wurde in den Proben: I:5,1-5,3, 6,7-6,9, 6,9-7,1, III:3,3-4,0, 4,0-4,3, 4,9-5,9, 9,2-10,2, IV:2,5-3,0, V:2,2-2,5, 2,5-3,0 und 3,0-4,0 vom Naphthalin dominiert. Diese Proben zeichneten sich entweder durch hohe Schluffgehalte (Anhang 3) oder durch hohe Gesamtgehalte (Tab. 4.2) im Boden aus. Bei den übrigen Proben

war das Maximum der Verteilungsmuster in Richtung höhermolekularer PAK verschoben. Dies ist charakteristisch für einen im Untergrund durch Lösungsvorgänge veränderten Teer.

Änderung der Flußraten [$ml\ min^{-1}$]: Im Falle der Säulenexperimente mit Probenmaterial aus Tübingen und Karlsruhe wirkte sich eine Änderung der Flußrate unterschiedlich stark auf die Konzentrationen im Eluat und die Freisetzungsraten aus (im Säulenversuch Geislingen wurde die Durchflußrate nicht geändert). Legt man für die beobachteten Elutionskurven den Freisetzungsprozeß der Lösung aus residualer Phase zugrunde, müßte sich ein Wechsel der Flußrate in gleicher Weise auf die Freisetzungsraten auswirken.

Im Fall der Elutionskurven (Anhang 5) III:4,0-4,3, 4,3-4,9, 4,9-5,9, V:2,2-2,5 und 2,5-3,0 zeigte sich mit einem Wechsel der Durchflußrate bei allen PAK eine deutliche Änderung im Verlauf der Konzentrationen und Freisetzungsraten. Für die Säulen III:6,5-7,5, 7,5-8,0, 8,0-9,0, 9,2-10,2, IV:2,5-3,0, 3,0-4,0, 4,2-6,0, 8,8-10,5, 15,2-16,1, V:8,8-10,5 und 15,0-16,3 wirkte sich die Änderung in der Flußrate auf die Freisetzungsraten vor allem auf die gering löslichen PAK aus. Für diese Proben machte sich ein Flußratenwechsel auf den Konzentrationsverlauf nur unwesentlich oder gar nicht bemerkbar. In Anhang 14 sind die Säulenversuche dargestellt, die eine relative Änderung der Austragsraten durch die Änderung der Durchflußrate ($F/F_0 = 1/3, 1, 2$) zeigten. In den Proben III:4,3-4,9, IV:3,0-4,0 und V:3,0-4,0 änderten sich die Austragsraten nahezu aller Einzel-PAK proportional mit der Durchflußrate.

Für die sehr hoch kontaminierte Probe III:3,3-4,0, bei der sich alle PAK über den gesamten Versuchszeitraum im Bereich maximaler Wasserlöslichkeit befanden (Anhang 5; C/C_0 ca. 1), konnte mit einem Wechsel in den Durchflußraten keine signifikante Änderung der Konzentrationen festgestellt werden, während die Freisetzungsraten in ihrem Verlauf den Durchflußänderungen folgten. Ein ähnliches Verhalten zeigten die Säulen V:3,0-4,0 und 4,2-5,8. Wurden die Flußraten am Ende wieder auf die Ausgangsrate eingestellt, konnten für die Mehrzahl der Säulen ähnlich hohe Werte der Eluatkonzentrationen und Freisetzungsraten beobachtet werden wie vor Beginn des Flußratenwechsels.

pH-Wert, Leitfähigkeit und Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC): In Anhang 6 sind der zeitliche Verlauf der pH-Werte, der Leitfähigkeit, der DOC sowie die Elutionskurve der PAK(16)-Summe für die Standorte Tübingen und Karlsruhe dargestellt. DOC-Gehalte und Leitfähigkeiten für den Standort Geislingen wurden nicht ermittelt. Die Leitfähigkeit zeichnete in ihrem Verlauf die Verweilzeiten des Elutionsmittels in der Säule

nach, so daß sich mit der Flußrate die Leitfähigkeit in gleicher Weise änderte. Zwischen den pH-Werten und den anderen Elutionsparametern konnten keine Korrelationen beobachtet werden. Die DOC-Werte wurden nicht durchgehend bestimmt, da selbst für hochbelastete Bodenproben nach relativ kurzen Zeiten die Gehalte unterhalb der Nachweisgrenze lagen.

Trübe: Für die Säulenexperimente aus Geislingen und bis zum 14. Tag der Elution aus Tübingen konnten keine Trübungsmessungen durchgeführt werden. In Anhang 7-A sind die Trübungswerte [FNU] den Eluatkonzentrationen [$\mu\text{g/l}$] einzelner PAK gegenübergestellt. Anhang 7-B zeigt für jede Säule den Konzentrationsverlauf einzelner PAK und der Trübe mit fortschreitender Elution. Während die Trübung der Tübinger Proben Werte zwischen 0,1 bis 10 [FNU] erreichte, wurden für die Karlsruher Proben, v. a. zu Anfang der Säulenversuche und bei Flußratenänderungen Trübungswerte größer 10 [FNU] gemessen. Die Tübinger Proben ließen keine Korrelation zwischen den PAK-Konzentrationen und der Trübe erkennen. Die Karlsruher Proben zeigten zu Beginn die höchsten Trübungswerte auf, was ähnlich wie für die PAK-Konzentrationen auf den gestörten Einbau des Probenmaterials zurückgeführt werden kann. Mit fortschreitender Elution verringerte sich im allgemeinen auch die Trübung im Eluat. Flußratenänderungen wirkten sich ebenfalls auf die Trübung aus, wobei in einigen Fällen eine Erniedrigung der Durchflußrate zu einer Erhöhung der Trübung führte (IV:3,0-4,0, 8,8-10,5, 15,2-16,1, V:2,5-3,0). **Eine eindeutige Korrelation zwischen dem Konzentrationsverlauf einzelner PAK und der Trübe konnte nicht festgestellt werden.** Lediglich das 5-Ring PAK Benzo(b;k)fluoranthen der hochkontaminierten Proben V:2,2-2,5, 2,5-3,0, 3,0-4,0 und 4,2-5,8 zeigte eine Korrelation zwischen dem Verlauf der Trübe und Konzentration. **Niedermolekulare PAK wurden durch die Trübe in ihrer Konzentration nicht beeinflusst.**

5. Vergleich der Ergebnisse aus Säulen- und Batchversuchen (DEV S4); Analyse der Korrelation zwischen beiden Versuchstypen

Zwischen der Elution im DEV S4-Versuch und dem Säulenversuch bestehen grundsätzliche chemisch-physikalische und hydrodynamische Unterschiede, die einen Vergleich der Ergebnisse nur bedingt ermöglichen. Die Mobilisierung der Schadstoffe aus dicht gepacktem Bodenmaterial unterscheidet sich stark von der Schadstoffmobilisierung in einer Suspension. Die Schadstoff-Freisetzung wird von der Desorptionskinetik oder von der Lösungskinetik aus residualer Phase und damit ihrer Verteilung in der Bodenmatrix kontrolliert. **Nur bei mit residualer Phase stark kontaminierten Proben sind sowohl im Säulenversuch als auch im DEV S4-Versuch gleiche Konzentrationen (Wasserlöslichkeit) zu erwarten** (Abb.5. 1).

Bei der Desorption von Schadstoffen hängt die Kontamination im Eluat vom Feststoff-Wasser-Verhältnis und im Säulenexperiment zusätzlich auch von der Strömungsgeschwindigkeit des Wassers ab. Sollen die Ergebnisse des DEV S4-Versuchs mit den Säulenversuchen unter Berücksichtigung des Feststoff-Wasser-Verhältnisses (F/W) verglichen werden, entspricht ein F/W von 1:10 im DEV S4 im Säulenversuch dem Eluatwert (kumulativ) nach 2,8 Tagen (Beispiel: Trockengewicht 400g, Porosität 40 %, Durchflußrate 1 ml/min, d.h. 4 l auf 400 g). **Der dementsprechend durchgeführte Vergleich zwischen den Werten des Säulenversuchanfangs und des DEV S4-Versuchs zeigte jedoch keine Übereinstimmung.** In vielen Fällen sind die leicht mobilisierbaren PAK-Anteile in den ersten 2 bis 3 Porenvolumina (ca. 1 l Wasser) des Säuleneluats enthalten, was dann zu geringeren Konzentrationen des relativ dazu verdünnten DEV S4-Versuchs führt. In Anhang 9 sind die PAK(16)-Gehalte im Eluat des DEV S4-Versuchs sowie die Mittelwerte zu Beginn und Ende des Säulenversuchs (SV) (konstante Durchflußrate) den Gehalten des Bodenmaterials gegenübergestellt. Während in den Geislinger Proben die Werte des SV-Anfangs gegenüber dem DEV S4-Versuch in den meisten Fällen höher lagen, zeigten die Proben aus Tübingen und Karlsruhe häufig höhere Gehalte im DEV S4-Versuch. Ohne Berücksichtigung des leicht mobilisierbaren Naphthalins (16 PAK-Nap) rücken die Eluatwerte des DEV S4-Versuchs und des SV-Anfangs näher zusammen (Anhang 9, unten).

Die Eluatgehalte am SV-Ende zeigten generell niedrigere Werte. Anhang 10 stellt die PAK(16)-Eluatkonzentration des DEV S4-Versuchs den Werten am SV-Anfang (obere Datenpunkte) und SV-Ende (untere Datenpunkte) gegenüber. **Im Vergleich zum DEV S4-Versuch liegen die Werte am Ende des Säulenversuchs in fast allen Fällen um ca. Faktor 30 niedriger.** Im Konzentrationsbereich von ca. 10 µg/l bis 2000 µg/l fallen die Eluatkonzentrationen des DEV S4 zwischen die Werte von SV-Anfang und -Ende

(=Winkelhalbierende). **Oberhalb Eluatkonzentrationen von 10000 µg/l wurden im Vergleich zum Eluat des SV-Anfangs deutlich höhere Konzentrationen im DEV S4-Versuch festgestellt.** In diesem Fall wurden bei der DEV S4-Elution vermutlich PAK in Phase mit erfaßt (siehe untere Abbildung 5.1; vgl. Wasserlöslichkeiten Tab. 3.3).

Bei der Extraktion des DEV S4-Eluats mit Konzentrationen kleiner 10 µg/l (II:5,8-6,2, 6,7-7,5, 8,2-8,8, III:6,5-7,5, IV:4,2-6,0, 8,8-10,5, 15,2-16,1, V:15,0-16,3) wurden v.a. die PAK vom Naphthalin bis zum Pyren festgestellt, während die höhermolekularen ab dem Benz(a)anthracen weniger als ein Prozent an der Summe ausmachten. Die Säuleneluat in diesen niedrigkonzentrierten Eluaten zeigten im Vergleich dazu ein PAK-Verteilungsmuster, das von höhermolekularen PAK dominiert wurde.

In Anhang 11 sind die Eluatkonzentrationen des DEV S4-Versuchs gegen die Werte des SV-Anfangs und SV-Ende für die PAK: Nap, Ace, Phen, Fth und BbF-BkF, die repräsentativ für die 16 PAK ausgewählt wurden sowie die 16 PAK Summe und 16 PAK-Nap dargestellt (siehe auch Tabelle Anhang 18). Aufgrund ihrer unterschiedlichen Wasserlöslichkeiten zeigte das am besten lösliche Nap die höchsten und Fth sowie BbF-BkF die geringsten Konzentrationsunterschiede zwischen SV-Anfang (obere Datenpunkte) und -Ende (untere Datenpunkte). **Bei stark kontaminierten Proben, die hohe Anteile an residualer Phase aufweisen und die PAK im Eluat nahe der Sättigung liegen, zeigt sich generell eine gute Übereinstimmung zwischen DEV S4-Versuch und Säulenversuchsende (siehe Abbildung 5.1).**

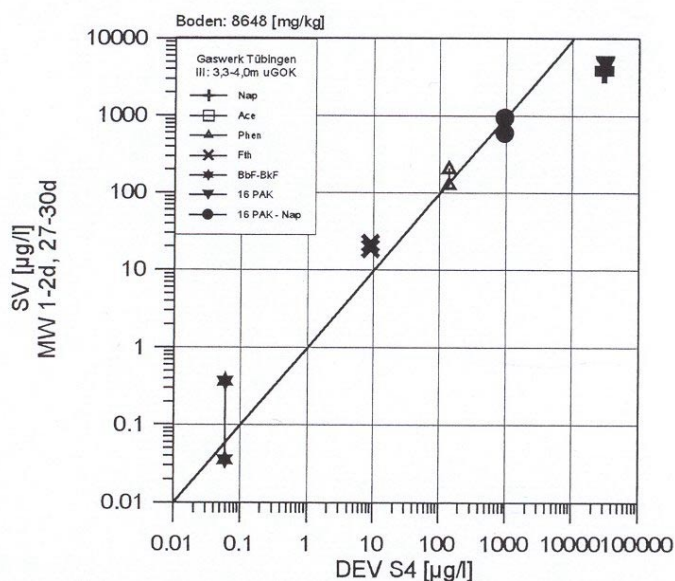


Abb. 5. 1: Vergleich der Konzentration einzelner PAK im Säuleneluat und DEV S4

Höhere Trübungswerte sind in den Säulen V: 2,2-2,5, 2,5-3,0, 3,0-4,0 und 4,2-5,8 zu beobachten. Wie aus Abbildung 5.1 ersichtlich ist, wirkten sich die hohen Trübungswerte zu

Beginn des Säulenversuchs lediglich auf die höhermolekularen PAK ab dem Bbf-BkF aus. Die niedermolekularen PAK zeigten erwartungsgemäß keine Abhängigkeit von der Trübe.

Anhang 13 zeigt die prozentualen Anteile der einzelnen PAK in den Eluatn vom SV-Anfang, -Ende, DEV S4 und im Probenmaterial (siehe auch Anhang 18). **In der Mehrzahl der Fälle zeigte das 16 PAK-Verteilungsmuster vom SV-Ende eine bessere Übereinstimmung mit dem Verteilungsmuster des Bodens als der DEV S4-Versuch.** Dies ist besonders deutlich in den Proben: Gießereisand A, B, I:6,9-7,1, 7,7-8,0, 9,1-9,4, II:5,8-6,2, III:4,3-4,9, 4,9-5,9, 6,5-7,5, 7,8-8,0, 8,0-9,0. IV:2,2-2,5, 2,5-3,0, 3,0-4,0, V:4,2-5,8, 8,8-10,5, 15,0-16,3 festzustellen. **Es sind im wesentlichen die 4-, 5-, und 6-Ring PAK-Konzentrationsverhältnisse im Eluat am Säulenversuchsende, die ähnliche prozentuale Anteile an der PAK-Summe aufweisen wie im Probenmaterial. Die Verteilungsmuster des DEV S4-Versuchs decken sich häufig mit denen des Säulenversuchanfangs** (Gießereisand B, I:6,9-7,1, 7,7-8,0, III:4,3-4,9, 4,9-5,9, 7,5-8,0, IV: 15,2-16,1), was im wesentlichen in den vergleichbaren Einflüssen auf das Probenmaterial zu Säulenversuchsbeginn begründet sein dürfte.

Die Ergebnisse belegen, daß Säulenversuche und Schütteltests nur bei stark kontaminierten Proben vergleichbar sind. Bei gering kontaminierten Proben treten aufgrund der unterschiedlichen Versuchsbedingungen und deren Auswirkung auf die Schadstoff-Freisetzung erhebliche Abweichungen auf. Die Unterschiede im Versuchsaufbau sind in der nachfolgenden Tabelle gegenübergestellt.

	DEV S4-Versuch	Säulenversuch
Probenmenge (Trockengewicht)	100g	400-500 g
Wasser-/ Feststoff Verhältnis	10: 1	1 :5
Porosität (Natur ca. 0,4)	ca. 0,95	0,25 - 0,45
<i>Minderbefund</i> <i>Höherbefund</i>	<i>Sorption an Filter</i> <i>Schwebstoffe</i>	<i>keine (Glas und Stahl)</i> nur zu Beginn, nach 10d FNU <i>wie im GW</i>
Konzentrationsverlauf	keine Angaben	Änderung der Konzentration über die Zeit =>Prognose/Trend
Übertragung auf "in situ-Eluat"	Phase: Sättigung, Übersättigung keine Phase: ?	Phase: Sättigung direkt meßbar bzw. berechenbar (Csat) keine Phase: bei Desorption max. Frachten => Konzentration ergibt sich abhängig vom Durchfluß

Auch in den Säulenversuchen können die in situ-Bedingungen nicht exakt nachgebildet werden, da v.a. durch den gestörten Einbau die effektive Porosität verändert

und eventuell zusätzliche Wasserwegbarkeiten geschaffen werden können. **Erst nach einer gewissen Laufzeit (> 7 Tage) entsprechen die Säulenversuche feldähnlichen Bedingungen und liefern die maximal möglichen Emissionen.**

6. Optimierung der Säulenversuche

6.1 Optimierung der Säulenversuche bei unterschiedlicher Kornzusammensetzung

Der Einbau rolliger, d.h. gut durchlässiger Proben (Sande, Kiese) in die Säulen sowie die Versuchsdurchführung und -auswertung kann wie in Kap. 3.2.2 und 6.2 beschrieben relativ einfach durchgeführt werden. Gering durchlässiges, bindiges Material (Tone, Schluffe) kann allerdings nur stückig, d.h. in Einzelaggregaten in die Säulen eingebaut werden. Die Schadstoff-Freisetzung hängt dann von deren Diffusion aus den porösen Aggregaten ab. Auch unter natürlichen Bedingungen oder nach der Ablagerung von bindigem Material ist ein Grund- bzw. Sickerwassertransport an Klüfte oder Wegsamkeiten zwischen den Aggregaten gebunden.

6.2 Optimierung der Säulenversuche für späteren Routinebetrieb

Während der Durchführung des Projektes wurden die Säulenversuche dahingehend laufend optimiert, einen reibungslosen Betrieb in der Praxis zu gewährleisten. Daraus resultieren die im folgenden aufgelisteten 10 Punkte, die bei der Durchführung der Säulenelutionsversuche beachtet werden sollten:

1. Bei Entnahme großer Probenmengen (> 12 kg) können Teilproben durch Homogenisierung und Riffelteilung gewonnen werden. Dadurch ist es möglich, quasi identische Teilproben für andere Untersuchungen zurückzustellen
2. Materialien, die mit Probe und Perkolat während des Versuchs in Kontakt kommen, sind nur Glas, Quarzsand und Edelstahl, die eine geringe Beeinflussung (Sorption) für die untersuchte Schadstoffgruppe aufweisen. Als Elutionsmittel kann deionisiertes Wasser oder Leitungswasser verwendet werden, das vor der Verwendung unbedingt auf Spurengehalte an PAK überprüft werden sollte.
3. Eine untere Filterschicht aus Quarzsand garantiert für alle Bodenmaterialien unterschiedlicher Kornzusammensetzung eine homogene Anströmung der Probe.
4. Der Einbau unter wassergesättigten Bedingungen verhindert Lufteinschlüsse in den Filterschichten sowie dem Probenmaterial und garantiert so ein vollständiges Umströmen der Bodenpartikel.

5. Eine obere Filterschicht vermindert den anfänglichen Austrag an Feinmaterial, was (v.a. bei bindigen Proben) auch ein Verstopfen der Edelstahlleitung verhindert,
6. Eine möglichst hohe Positionierung des Endes der Auslaß-Stahlleitung verhindert einen Unterdruck, der zur Entgasung des Wassers führen könnte.
7. Bei Verwendung mehrkanaliger Peristaltikpumpen können mehrere Säulenversuche parallel durchgeführt werden. Über die Wahl der geeigneten Umdrehungszahl können Durchflußraten bzw. Abstandsgeschwindigkeiten eingestellt werden, die den natürlichen Verhältnissen nahekommen.
8. Die Durchflußrate sollte bei jeder Beprobung berechnet und kontrolliert (Alterung der Peristaltikschläuche) sowie gegebenenfalls korrigiert werden.
9. Das direkte Einleiten des Eluats in eine „Lösemittelfalle“ schließt mögliche Verluste durch Sorptionseffekte an der Glaswand oder biologischen Abbau weitgehend aus. Durch die Verwendung von Braunglasflaschen werden photochemische Umsetzungsprozesse der PAK ausgeschlossen.
10. Die Verwendung eines internen Standards verhindert mögliche Verluste, die bei den Extraktionsabläufen und der Messung auftreten können. Ein Standard mit 5 deuterierten PAK ermöglicht eine optimale Eichung innerhalb der Reihe der 16 PAK.

Die in den Säulenversuchen ermittelten PAK-Frachten entsprechen einer „worst-case“ Betrachtung - enthalten also einen gewissen Sicherheitszuschlag. Mit dem gestörten Einbau der Proben in die Säulen konnte, abgesehen von den reinen Schluffproben, eine weitgehend homogene Durchströmung des Probenmaterials gewährleistet werden (Kap. 4.2). Unter natürlichen Bedingungen dürften höhere Anteile an Feinmaterial im Untergrund häufig zu einer Umströmung dieser Bereiche führen und damit im allgemeinen geringere als die im Säulenversuch beobachteten Frachten die Folge sein.

Die Versuche wurden bei einer Temperatur von ca. 25°C durchgeführt. Setzt man eine Grundwassertemperatur von 10°C an, ist mit einer Reduzierung der Frachten um ca. Faktor 2 zu rechnen. Dabei verhalten sich die einzelnen PAK unterschiedlich. Aus der Berechnung der Wasserlöslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur nach der empirischen Beziehung von May et al. (1978) ergibt sich für Naphthalin eine Erniedrigung der Löslichkeit um Faktor 1,7, für Fluoranthren sogar um Faktor 4.

Literatur:

MAY, W.E.; WASSIK, S.P; FREEMAN, R.H. (1978): Determination of the solubility behaviour of some aromatic hydrocarbons in water.- Anal. Chem. 50 (7), 997-1000.

7. Langzeitprognose des Desorptionsverlaufs durch Modellierung der Desorptionskinetik

Diffusionslimitierte Desorption. Eine Modellierung wie nachfolgend beschrieben ist nur dann sinnvoll, wenn in der Probe keine residuale Phase vorhanden ist, und wenn die Abnahme der Schadstoff-Frachten über lange Zeiträume abgeschätzt werden soll. Ansonsten erfolgt die Berechnung der Emission aus der nach ca. 7 Tagen bestimmten Konzentration im Säulenexperiment ($C_{E,S\ddot{a}ule}$)

Die Langzeitdesorption hängt von der Diffusion der Schadstoffe aus den Aquifer- und Bodenpartikeln heraus ab. Die Modellierung beruht daher auf dem zweiten Fick'schen Gesetz. Unter der Annahme, daß Aquiferpartikel durch eine Kugel mit dem Radius a angeglichen werden können, reduziert sich aus Symmetriegründen die mathematische Beschreibung auf ein 1-dimensionales Problem. Die Änderung der Konzentration C eines gelösten Stoffes mit der Zeit t wird beschrieben durch:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \frac{1}{a^2} \frac{\partial}{\partial a} \left(a^2 \frac{\partial c}{\partial a} \right) \quad (7-1)$$

wobei D_a den scheinbaren Diffusionskoeffizienten [cm^2/s] und a den radialen Abstand vom Kornmittelpunkt [cm] darstellen. Für die im Säulenversuch geltenden Anfangs- (Sorptionsgleichgewicht vor Beginn der Desorption - alte Kontamination) und Randbedingungen stehen einfache analytische Lösungen zur Verfügung. Als Randbedingung wird angenommen, daß die Schadstoffkonzentration im Wasser während des Versuchs konstant auf einen Wert nahe null reduziert wird ($C_{E,S\ddot{a}ule} = C_{SAT}$).

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \quad (7-2)$$

$$F = M_0 \frac{6 D_a}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \quad (7-3)$$

F und M_0 bezeichnen die Desorptionsraten [$\text{mg}/(\text{kg d})$] bzw. die Schadstoff-Anfangskonzentrationen in der Probe [mg/kg]. Für dimensionslose Zeiten ($= D_a t/a^2$) größer 0,15 und kleiner 0,10 können auch Näherungslösungen verwendet werden.

Langzeitapproximation ($D_a t/a^2 \geq 0,05$):

$$\frac{M}{M_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad (7-4)$$

$$F = M_0 6 \frac{D_a}{a^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad (7-5)$$

Kurzzeitapproximation ($D_a t/a^2 \leq 0,05$):

$$\frac{M}{M_0} = 6 \sqrt{\frac{D_a t}{\pi a^2}} \quad (7-6)$$

$$F = M_0 3 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (7-7)$$

Wie die Gl. 7-6 und 7-7 zeigen, nehmen die desorbierten Schadstoffmengen und die Desorptionsraten zu Beginn der Desorption ($>7d < 100 d$) mit der Wurzel der Zeit zu- bzw. ab. In doppeltlogarithmischer Darstellung erhält daher man Geraden mit Steigungen von 1/2 bzw. -1/2, wodurch auch eine einfache graphische Auswertung der Daten möglich ist.

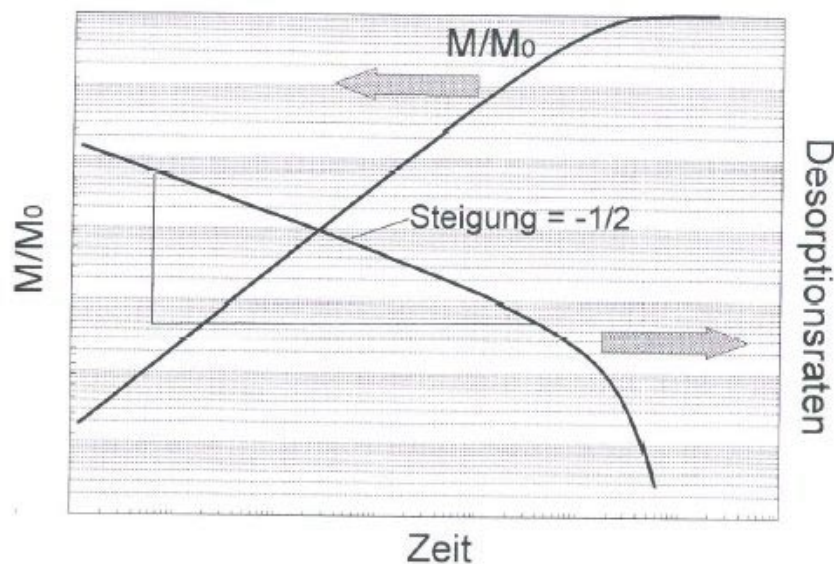


Abb. 7.1: Typischer Verlauf der Diffusion einer Substanz aus einer Kugel mit der typischen Steigung von -1/2 bzw. 1/2 im log-log Diagramm.

Das beschriebene Modell gilt strenggenommen nur für eine Einzelverbindung bzw. für einen repräsentativen Vertreter der vorhandenen Schadstoffe und eine sowohl bezüglich ihrer Korngröße als auch ihrer Diffusionsratenkonstanten homogen zusammengesetzten Probe.

Desorption in natürlichen heterogenen Systemen. In der Regel sind Informationen zur vollständigen Beschreibung komplexer natürlicher Systeme nicht vorhanden. Bei einer Anwendung des Modells auf natürliche heterogene Proben oder die Summe aus mehreren Schadstoffen ergibt sich bezüglich der prognostizierten Freisetzungsraten eine konservative Abschätzung. Die Freisetzungsraten nehmen schneller ab als mit dem Modell prognostiziert wird (d.h. die Freisetzungsraten haben in einem log-log Plot gegen die Zeit ein Gefälle von größer 1/2). Der Heterogenität der Proben wird dadurch Rechnung getragen, daß man zwei Phasen der Desorption unterscheidet: Eine schnell desorbierende Fraktion (Desorption innerhalb 1-7 Tagen) und eine langsam desorbierende Sorption (diffusionskontrolliert). Liegen mehrere Schadstoffe in einem Gemisch vor, kann entweder ein repräsentativer Vertreter gewählt werden oder die Summe von Schadstoffen, die sich physikalisch-chemisch ähnlich verhalten, verwendet werden. Im letzteren Fall ergibt sich wie oben erwähnt eine konservative Abschätzung der Emission, da Verbindungen mit relativ geringer Sorptionsneigung schneller desorbieren als Verbindungen mit höherer Sorptionsneigung, was letztendlich in der Summe zu einer geringeren Emission führt als nach der Modellierung zu erwarten wäre.

Erfahrungsgemäß lassen sich während der Desorption meistens zwei unterschiedliche Phasen des Schadstoffaustrags unterscheiden. Für die Modellierung verwendet man daher zwei verschiedene Prozesse, denen unterschiedliche Ratenkonstanten zugewiesen werden. Der schnell desorbierende Schadstoffanteil (< 7 Tage) wird über eine Kinetik erster Ordnung beschrieben. Die Langzeitdesorption wird durch die Diffusion bestimmt. Beide Prozesse können mit den Gleichungen 7-8 bzw. 7-9 modelliert werden. Abb. 7.2 zeigt an einem Anwendungsbeispiel die Modellierung der Desorption von Fluoranthren aus einem Mittelsand.

$$\frac{M}{M_0} = (1 - X_i) \left(1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \right) + X_i (1 - \exp[-k_i t]) \quad (7-8)$$

$$\frac{F}{M_0} = (1 - X_i) \left(6 \frac{D_a}{a^2} \sum_{n=1}^{\infty} \exp \left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t \right] \right) + X_i k_i (1 - \exp[-k_i t]) \quad (7-9)$$

X_i : Anteil der schnell desorbierenden Schadstoff-Fraktion mit Ratenkonstante k_i [1/sec]

$(1-X_i)$: Anteil der langsam desorbierenden, diffusionskontrollierten Schadstoff-Fraktion mit Diffusionsratenkonstante D_a/a^2 [1/sec]

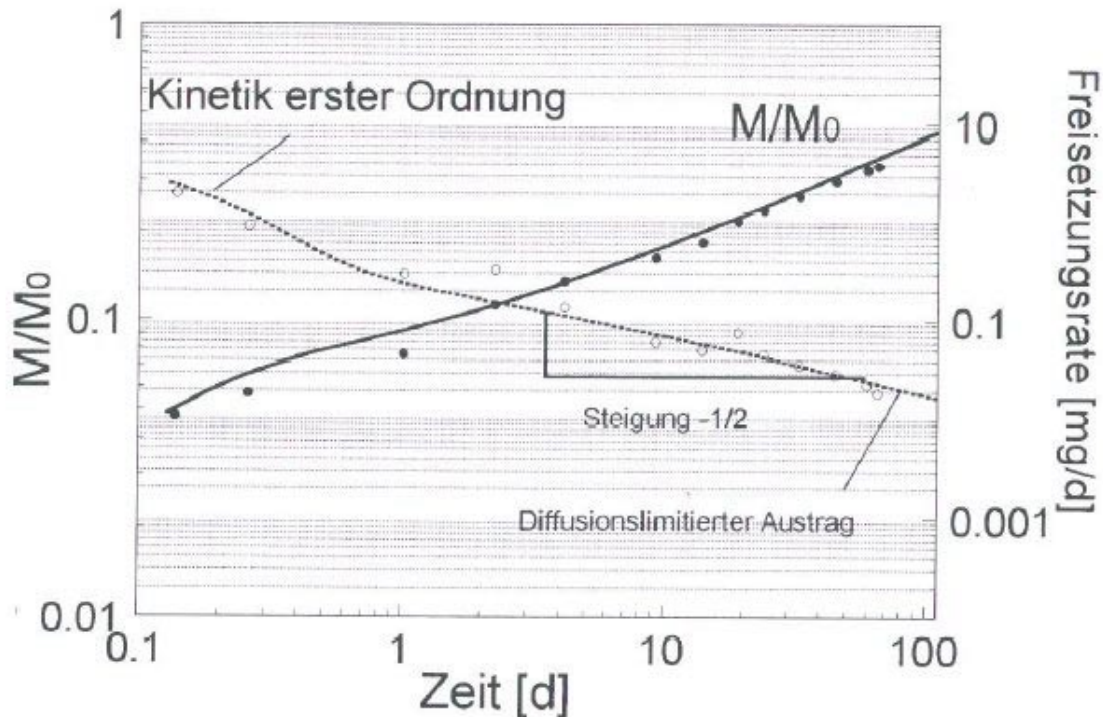


Abb. 7.2: Desorption von Fluoranthren aus einem Mittelsand modelliert mit den Gleichungen 7-8 und 7-9. Die schnellere Fraktion folgt der Kinetik erster Ordnung (< 2 Tage). Der anschließende Verlauf der Desorption folgt dem Diffusionsmodell, das zur Prognose des Langzeitdesorptionsverhaltens verwendet werden kann.

Anhang 15 beschreibt die praktische Anwendung des Diffusionsmodells mit Hilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms anhand eines Beispiels.

Vereinfachte graphische Auswertung - Langzeitprognose. Die Kurzzeittlösung ermöglicht eine einfache graphische Auswertung und Langzeitprognose der Desorptionsraten. Dazu wird z.B. die nach 7 Tagen ermittelte Emission im Säulenversuch ($E_{E,S\ddot{a}ule}$) in ein doppelt-logarithmisches Diagramm eingetragen und eine Gerade mit einem Gefälle von $-1/2$ (minus einhalb) durch den Datenpunkt gelegt. Für die Langzeitprognose wird die Gerade bis zur gewünschten Zeit verlängert. Die prognostizierte Emissionsrate halbiert sich jeweils nach Vervierfachung der Zeit (die für den zehnten Tag bestimmte Emissionsrate geht nach 1000 Tagen auf $1/10$ und nach 100 000 Tagen auf $1/100$ zurück). Diese Prognose ist dahingehend konservativ, daß sie die langsamstmögliche Abnahme der Emission beschreibt - nach der Desorption von mehr als 50 % der Schadstoffe nimmt die Desorptionsrate schneller (exponentiell) ab als nach der Wurzel der Zeit zu erwarten wäre. Abb. 7.3 zeigt die hier beschriebene einfache graphische Auswertung des in Abb. 7.2 gezeigten Beispiels.

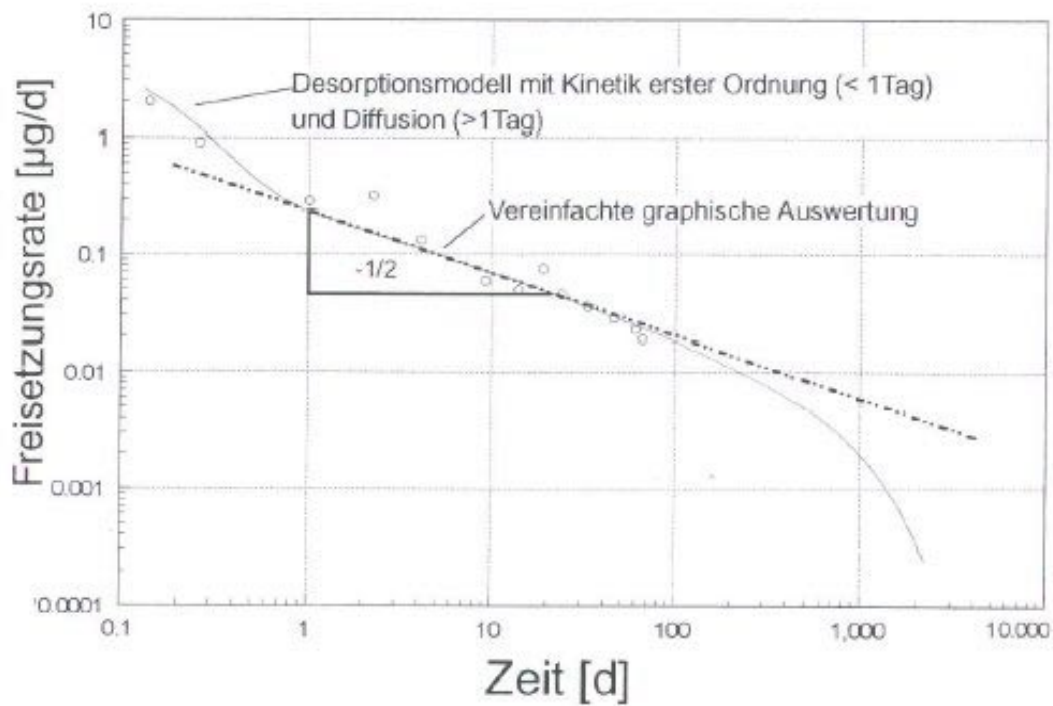


Abb. 7.3: Vereinfachte graphische Auswertung der bereits in Abb.7.2 gezeigten Daten mit Langzeitprognose. Darin wird eine Gerade mit einer Steigung von $-1/2$ durch die nach etwa einer Woche bestimmten Freisetzungsrates gelegt.

8. Entwicklung eines einfachen Rechenansatzes zur Umrechnung der Frachten aus den Laborversuchen auf den Gesamtstandort bzw. auf einzelne Teilabflüsse aus kontaminierten Bereichen

Bei der Auswertung der Säulen-Elutionsversuche muß zwischen zwei grundsätzlichen Fällen unterschieden werden:

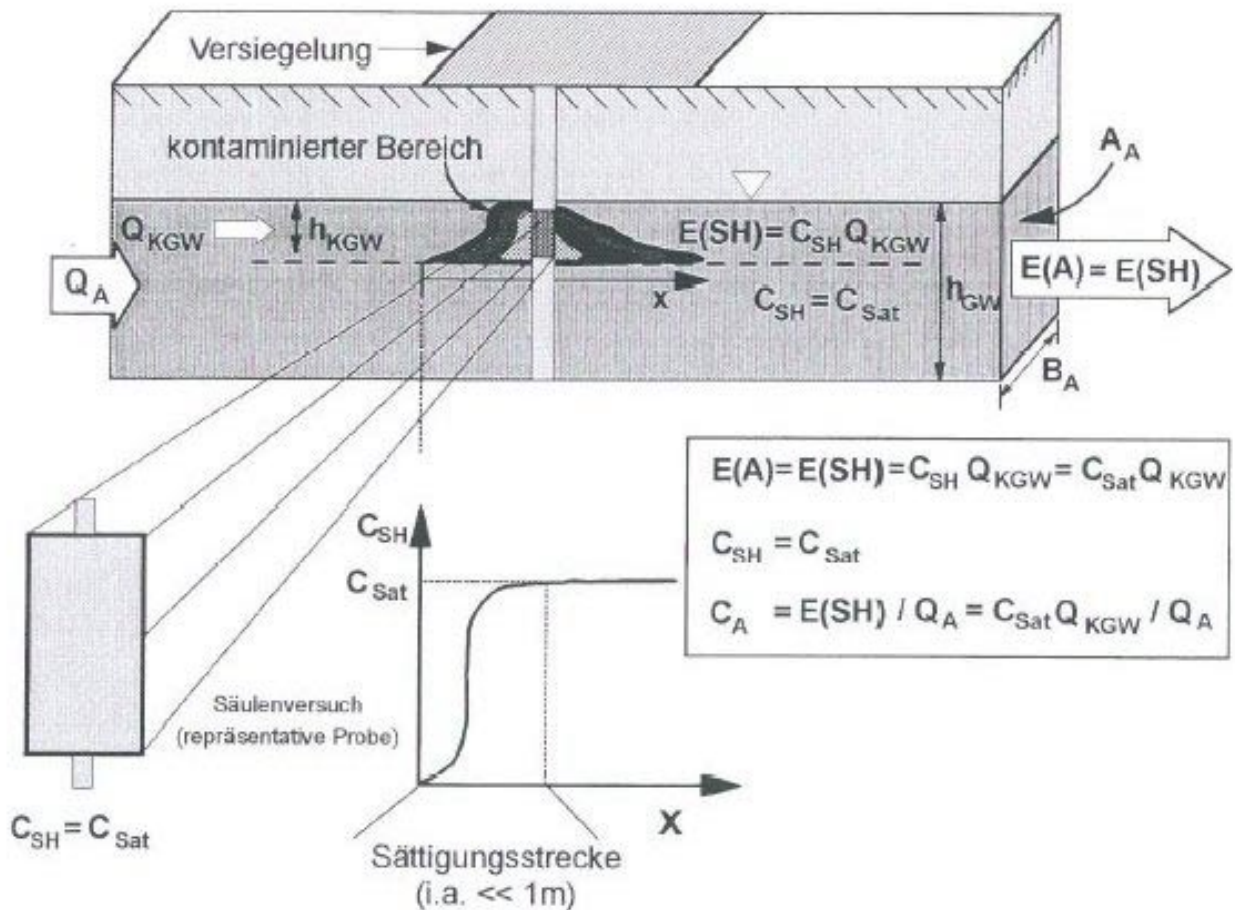
A: Residuale Phase:

Falls bei der Probenahme im Gelände oder beim Einbau in die Säulenapparatur residuale Phase (z.B. Teeröl oder Teerklumpen) beobachtet werden, so kann i.a. davon ausgegangen werden, daß die im Säulenversuch bestimmten Eluatkonzentrationen den komponent- bzw. gemischspezifischen Sättigungskonzentrationen (C_{Sat}) nahekommen. Da die Sättigungsstrecken, d.h. die Fließstrecke, die ein Wasserteilchen in Kontakt mit residualer Phase zurücklegen muß, bis C_{Sat} erreicht ist, im cm- bis dm-Bereich liegt, kann bei Vorliegen residualer Phase davon ausgegangen werden, daß im Gelände immer C_{Sat} erreicht wird. Grundsätzlich gilt dann:

$$E(SH) = C_{Sat} * Q$$

In den nachstehend dargestellten Szenarien 1-3 ist die Berechnungsvorschrift für einen Schadensherd in der gesättigten Zone (Szenario 1), in der ungesättigten Zone (Szenario 2) sowie für einen aus mehreren Schadensherden zusammengesetzten Fall (Szenario 3) detailliert beschrieben. Darüberhinaus wird jeweils ein konkretes Zahlenbeispiel vorgestellt.

1. Szenario: Residuale Phase (keine Grundwasserneubildung)



Rechenbeispiel:

Standort:

$$Q_A = 40 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{KGW} = 2 \text{ m}^3/\text{d}$$

Analyse:

$$C_{Sat(Nap)} = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ g/m}^3$$

$$C_{Sat(EPA-1)} = 0,8 \text{ mg/l} = 0,8 \text{ g/m}^3$$

$$E(A)_{(Nap)} = C_{Sat(Nap)} Q_{KGW} = 20 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(Nap)} = C_{Sat(Nap)} = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ g/m}^3$$

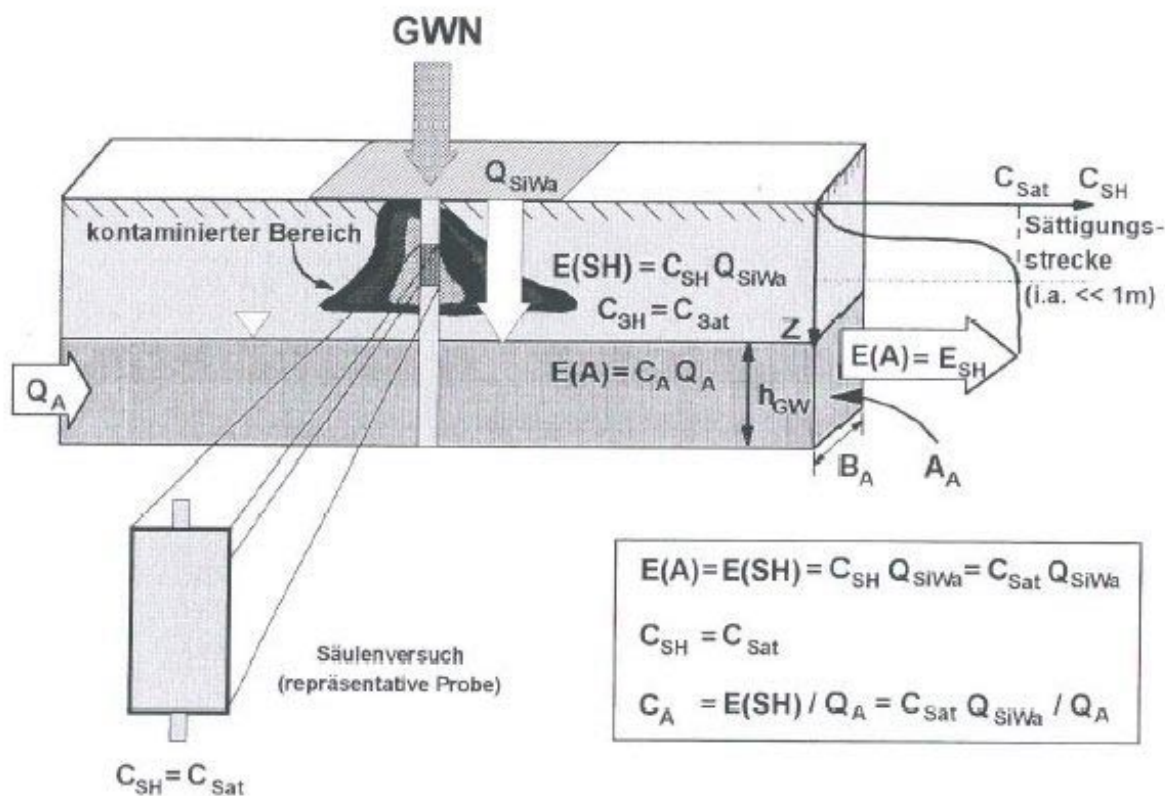
$$C_A(Nap) = C_{Sat(Nap)} Q_{KGW} / Q_A = 0,5 \text{ mg/l} = 0,5 \text{ g/m}^3$$

$$E(A)_{(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} Q_{KGW} = 1,6 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} = 0,8 \text{ mg/l} = 0,8 \text{ g/m}^3$$

$$C_A(EPA-1) = C_{Sat(EPA-1)} Q_{KGW} / Q_A = 0,04 \text{ mg/l} = 0,04 \text{ g/m}^3$$

2. Szenario: Residuale Phase (nur Grundwasserneubildung)



Rechenbeispiel:

Standort:

$$Q_A = 40 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{SIWa} = 0,1 \text{ m}^3/\text{d}$$

Analyse:

$$C_{Sat(Nap)} = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ g/m}^3$$

$$C_{Sat(EPA-1)} = 0,8 \text{ mg/l} = 0,8 \text{ g/m}^3$$

$$E_{A(Nap)} = C_{Sat(Nap)} Q_{SIWa} = 1 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(Nap)} = C_{Sat(Nap)} = 10 \text{ mg/l} = 10 \text{ g/m}^3$$

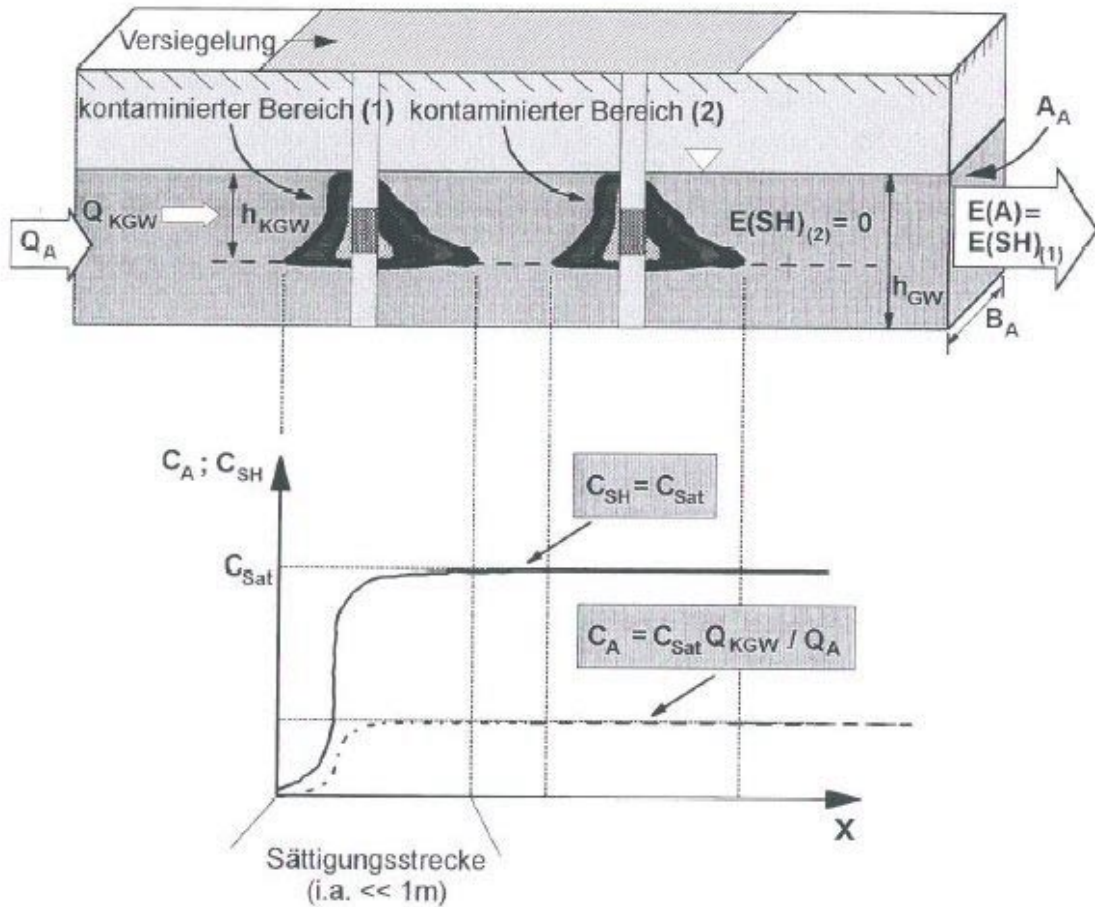
$$C_{A(Nap)} = C_{Sat(Nap)} Q_{SIWa} / Q_A = 0,025 \text{ mg/l} = 0,025 \text{ g/m}^3$$

$$E_{A(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} Q_{SIWa} = 0,08 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} = 0,8 \text{ mg/l} = 0,8 \text{ g/m}^3$$

$$C_{A(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} Q_{SIWa} / Q_A = 0,002 \text{ mg/l} = 0,002 \text{ g/m}^3$$

3. Szenario: Zusammengesetzte Schadensherde - residuale Phase



Anmerkung: Nach Durchströmung des kontaminierten Bereichs (1) und Erreichen der maximal möglichen Schadstoffkonzentration C_{Sat} erfolgt keine weitere Aufnahme von Schadstoffen im kontaminierten Bereich (2).

B: Keine residuale Phase - Desorption:

Falls bei der Probenahme bzw. beim Einbau in die Säulenapparatur keine residuale Phase feststellbar ist, so kann i.a. davon ausgegangen werden, daß die Eluatkonzentration durch den in Kapitel 7 beschriebenen Desorptionsprozeß bestimmt wird. Dabei ist die sich aus Säulenversuchen ergebende Fracht

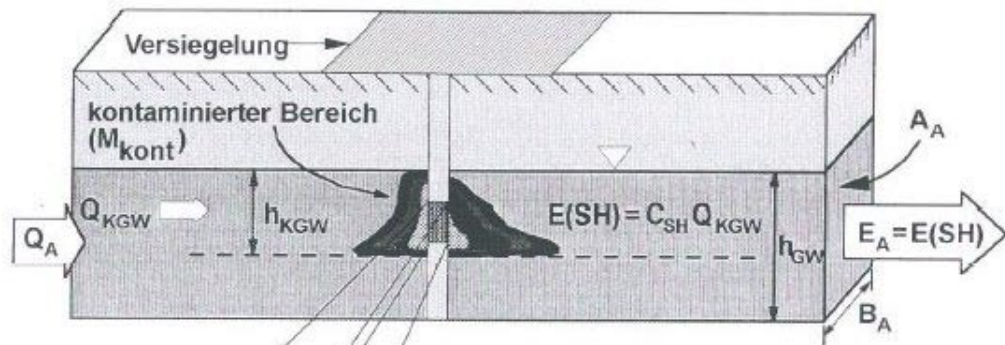
$$E(SH)_{Säule} = C_{Eluat} * Q_{Säule} = \text{const.}$$

eine konstante Größe. Das heißt, daß bei zunehmender Fließgeschwindigkeit bzw. Durchflußrate $Q_{Säule}$ die Eluatkonzentration C_{Eluat} entsprechend abnimmt.

Da in den Säulenversuchen die maximal mögliche Emission $E(SH)_{Säule}$ bestimmt wird, kann es bei sehr weit ausgedehnten kontaminierten Bereichen und/oder sehr geringen Grundwasser- und besonders Sickerwasservolumenströmen (lange Kontaktzeiten, geringe Wassermengen) vorkommen, daß der mit $E(SH)_{Säule}$ und M_{kont} für den Standort berechnete Wert für C_{SH} über der Löslichkeit der betrachteten Schadstoffe (C_{Sat}) liegen würde. In diesem Fall muß $E(SH)$ und C_{SH} mit C_{Sat} berechnet werden (Konzentrationsbegrenzung).

In den nachstehend dargestellten Szenarien 4-7 ist die Berechnungsvorschrift für einen Schadensherd in der gesättigten Zone (Szenario 4), in der ungesättigten Zone (Szenario 5), einen aus mehreren Schadensherden zusammengesetzten Fall (Szenario 6) sowie einen Fall mit auftretender Konzentrationsbegrenzung (Szenario 7) detailliert beschrieben. Darüberhinaus wird jeweils ein konkretes Zahlenbeispiel vorgestellt.

4. Szenario: Keine residuale Phase - Desorption (keine Grundwasserneubildung)



Säulenexperiment (repräsentative Probe):

$$E(SH)_{\text{Säule}} = C_{\text{Eluat}} Q_{\text{Säule}} / M_{\text{Probe}}$$

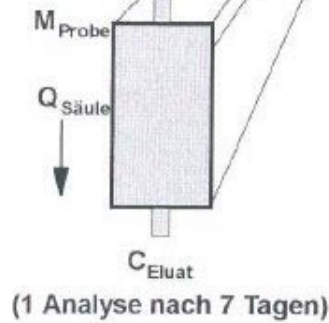
$$E(SH)_{\text{Säule}} = \text{maximale Desorptionsrate [mg/(kg d)]}$$

$$E(A) = E(SH), \text{ unabhängig von } Q_{\text{KGW}} \text{ bzw. } Q_A$$

$$E(A) = E(SH) = E(SH)_{\text{Säule}} M_{\text{kont}}$$

$$C_{\text{SH}} = E(SH) / Q_{\text{KGW}} < C_{\text{Sat}}$$

$$C_A = E(SH) / Q_A = C_{\text{SH}} Q_{\text{KGW}} / Q_A$$



Rechenbeispiel:

Säule:

$$M_{\text{Probe}} = 0,5 \text{ kg}$$

$$Q_{\text{Säule}} = 1 \text{ l/d}$$

$$E(SH)_{\text{Säule (Nap)}} = 0,002 \text{ mg/(kg d)}$$

Standort:

$$Q_A = 40 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{\text{KGW}} = 2 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$M_{\text{kont.}} = 10000 \text{ kg}$$

Analyse:

$$C_{\text{Eluat (Nap)}} = 1 \mu\text{g/l} = 10^{-3} \text{ g/m}^3$$

$$C_{\text{Eluat (EPA-1)}} = 0,1 \mu\text{g/l} = 10^{-4} \text{ g/m}^3$$

$$E(A)_{\text{(Nap)}} = E(SH)_{\text{Säule (Nap)}} M_{\text{kont}} = 20 \text{ mg/d} = 0,02 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH (Nap)}} = E(A)_{\text{(Nap)}} / Q_{\text{KGW}} = 0,01 \text{ mg/l} (< C_{\text{Sat (Nap)}})$$

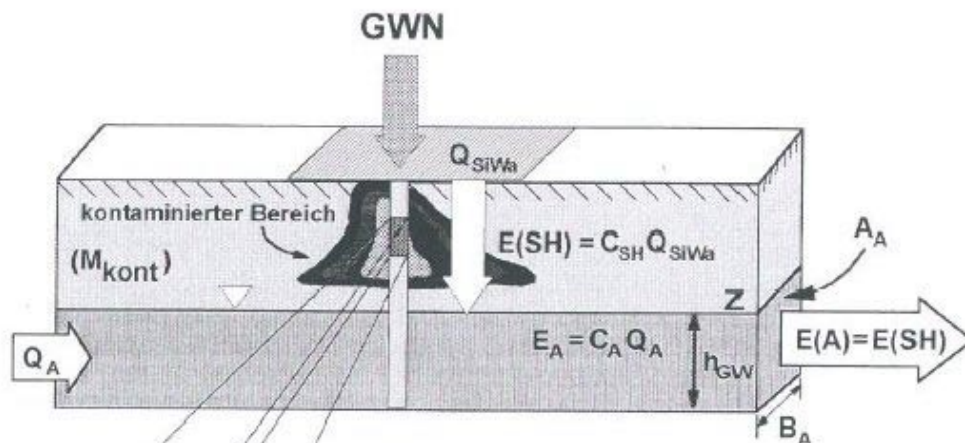
$$C_A_{\text{(Nap)}} = E(A)_{\text{(Nap)}} / Q_A = 0,0005 \text{ mg/l} = 0,0005 \text{ g/m}^3$$

$$E(A)_{\text{(EPA-1)}} = E(SH)_{\text{Säule (EPA-1)}} M_{\text{kont}} = 2 \text{ mg/d} = 0,002 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH (EPA-1)}} = E(A)_{\text{(EPA-1)}} / Q_{\text{KGW}} = 0,001 \text{ mg/l} (< C_{\text{Sat (EPA-1)}})$$

$$C_A_{\text{(EPA-1)}} = E(A)_{\text{(EPA-1)}} / Q_A = 0,00005 \text{ mg/l} = 0,00005 \text{ g/m}^3$$

5.Szenario: Keine residuale Phase – Desorption (nur Grundwasserneubildung)



Säulenexperiment (repräsentative Probe):

$$E(\text{SH})_{\text{Säule}} = C_{\text{Eluat}} Q_{\text{Säule}} / M_{\text{Probe}}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule}} = \text{maximale Desorptionsrate [mg/(kg d)]}$$

$$E(\text{A}) = E(\text{SH}), \text{unabhängig von } Q_{\text{SiWa}} \text{ bzw. } Q_{\text{A}}$$

$$E(\text{A}) = E(\text{SH}) = E(\text{SH})_{\text{Säule}} M_{\text{kont}}$$

$$C_{\text{SH}} = E(\text{SH}) / Q_{\text{SiWa}} < C_{\text{Sat}}$$

$$C_{\text{A}} = E(\text{SH}) / Q_{\text{A}} = C_{\text{SH}} Q_{\text{SiWa}} / Q_{\text{A}}$$

(1 Analyse nach 7 Tagen)

* Da die Sickergeschwindigkeit viel geringer ist als die Grundwasserfließgeschwindigkeit, können die hier (im Säulenversuch) ermittelten Frachten höher sein als es in der ungesättigten Zone im Feld tatsächlich der Fall ist (konservative Schätzung).

Rechenbeispiel:

Säule:

$$M_{\text{Probe}} = 0,5 \text{ kg}$$

$$Q_{\text{Säule}} = 1 \text{ l/d}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule (Nap)}} = 0,002 \text{ mg/(kg d)}$$

Standort:

$$Q_{\text{A}} = 40 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$Q_{\text{SiWa}} = 0,1 \text{ m}^3/\text{d}$$

$$M_{\text{kont.}} = 10000 \text{ kg}$$

Analyse:

$$C_{\text{Eluat (Nap)}} = 1 \mu\text{g/l} = 10^{-3} \text{ g/m}^3$$

$$C_{\text{Eluat (EPA-1)}} = 0,1 \mu\text{g/l} = 10^{-4} \text{ g/m}^3$$

$$E(\text{A})_{\text{(Nap)}} = E(\text{SH})_{\text{Säule (Nap)}} M_{\text{kont}} = 20 \text{ mg/d} = 0,02 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH (Nap)}} = E(\text{A})_{\text{(Nap)}} / Q_{\text{SW}} = 0,01 \text{ mg/l} (< C_{\text{Sat (Nap)}})$$

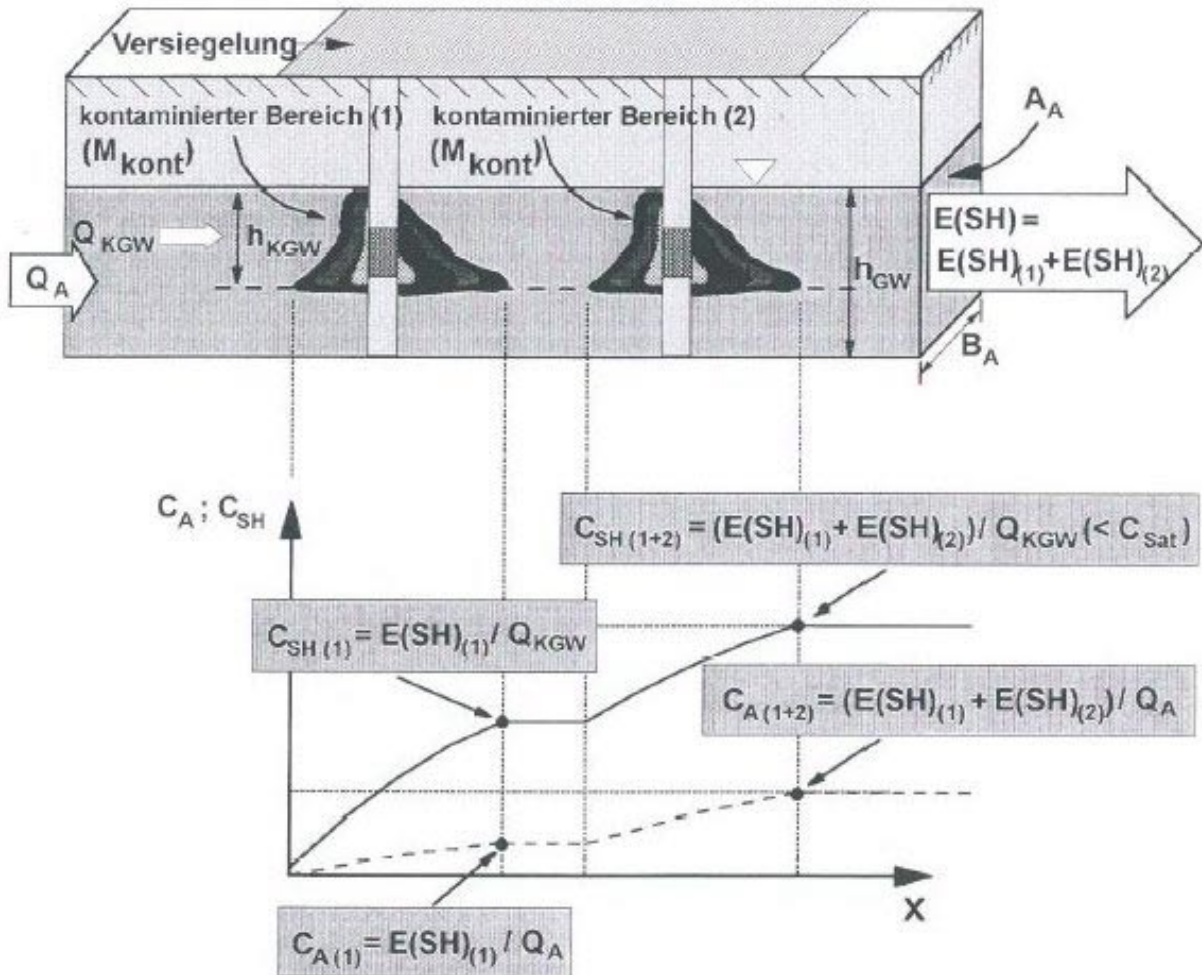
$$C_{\text{A (Nap)}} = E(\text{A})_{\text{(Nap)}} / Q_{\text{A}} = 0,0005 \text{ mg/l} = 0,0005 \text{ g/m}^3$$

$$E(\text{A})_{\text{(EPA-1)}} = E(\text{SH})_{\text{Säule (EPA-1)}} M_{\text{kont}} = 2 \text{ mg/d} = 0,002 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH (EPA-1)}} = E(\text{A})_{\text{(EPA-1)}} / Q_{\text{SW}} = 0,001 \text{ mg/l} (< C_{\text{Sat (EPA-1)}})$$

$$C_{\text{A (EPA-1)}} = E(\text{A})_{\text{(EPA-1)}} / Q_{\text{GW}} = 0,00005 \text{ mg/l} = 0,00005 \text{ g/m}^3$$

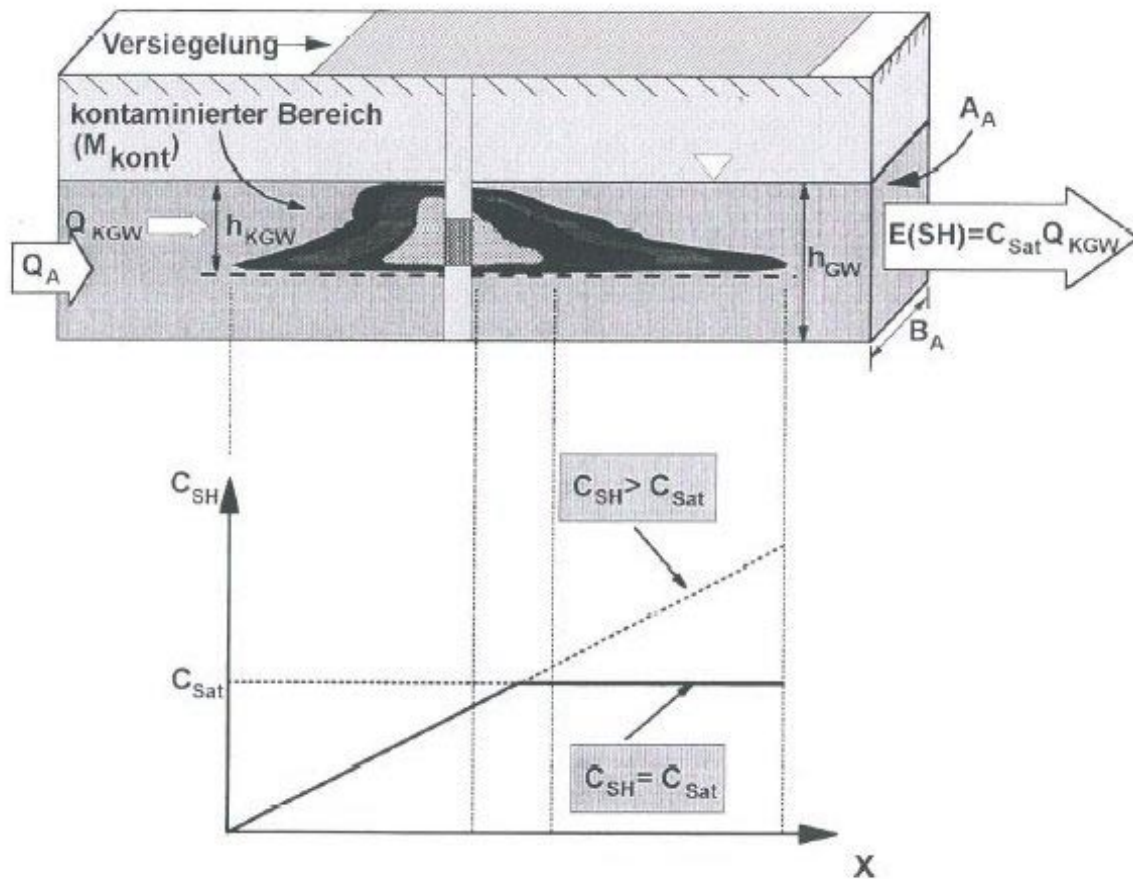
6. Szenario: Zusammengesetzte Schadensherde - Desorption



Anmerkung: Solange $C_{\text{SH}} < C_{\text{Sat}}$ erhöht sich die Schadstoffkonzentration C_{SH} sukzessive beim Durchströmen weiterer kontaminierter Bereiche.

7. Szenario: Keine residuale Phase - Desorption

(Überschreitung von C_{Sat} bei großen M_{kont} bzw. kleinen Q_{KGW} , Q_{Siwa})



Anmerkung: Falls $C_{SH} = E(SH)_{Säule} M_{kont} / Q_{KGW} > C_{Sat}$ gilt $E(SH) = C_{Sat} Q_{KGW}$

Dieser Fall kann insbesondere dann eintreten, wenn sehr große kontaminierte Bereiche relativ langsam (geringe Kontaktgrundwasser- bzw. Sickerwassermengen) durchströmt werden.

Für den Fall, daß eine Langzeitprognose der Frachten erfolgen soll, kann das in Kapitel 7 beschriebene Desorptionsmodell gemäß der Anlage 15 beigelegten Beschreibung oder die einfache graphische Auswertung angewendet werden. Die Verwendung der modellierten Langzeitprognosen für $E(\text{SH})_{\text{Säule}}$ erfolgt analog den Werten, die direkt (z.B. nach 7 Tagen) aus den Säulenversuchen bestimmt werden (vgl. Szenario 4-7).

9. Beispielrechnungen zur Ermittlung der Emissions- und Immissionswerte für die 5 untersuchten Feld-Standorte

Im nachfolgenden werden beispielhaft 7 Emissionsberechnungen für die einzelnen Standorte bzw. die kontaminierten Bereiche, an denen Probenahmen für die Säulenversuche stattgefunden haben, vorgestellt. Eine Unterscheidung zwischen sorbierten PAK (eher gering kontaminiert) und residualer Phase (hoch kontaminiert: Schadenszentrum) erfolgte aufgrund der Befunde aus den Säulenversuchen (residuale Phase bei hohen konstanten Eluatkonzentrationen) bzw. bei augenscheinlicher Belastung des Bodematerials mit residualer Teerölphase (schwarze Teerfilme auf Kornoberflächen, Teerklumpen, -aggregate). Sickerwasser- und Grundwasservolumenströme (Q_{SiWa} , Q_A , Q_{KGW} , Q_{SH} ,) wurden über die Grundwasserneubildung (GWN), die Grundwasserquerschnittsfläche im Abstrom des Gefahren- bzw. Schadensherdes (A_A) und aus der Aquifermächtigkeit (h_{GW}) bzw. der Ausdehnung des kontaminierten Bereiches (h_{KGW}) abgeschätzt. Die kontaminierte Masse M_{kont} für die Abschätzung der Emission sorbierter Schadstoffe wurde aus dem Volumen des kontaminierten Bereiches (Trockenraumdichte = 1600 kg/cm^3) berechnet. Die sich aus der Schadstoffdesorption ergebende Emission am Standort bzw. im beprobten Bereich wurde aus den nach 7 Tagen bestimmten Schadstoffkonzentration im Säuleneluat ($C_{\text{E,Säule}}$) bzw. Emission im Säulenversuch ($E(\text{SH})_{\text{Säule}} = C_{\text{SH,Säule}} \times Q_{\text{Säule}}$) berechnet. Die Größe der kontaminierten Bereiche konnte hier nur grob abgeschätzt werden. **Bei einer detaillierten Erkundung ist davon auszugehen, daß eine differenziertere Berechnung der kontaminierten Volumina möglich ist und hier als kontaminiert eingestufte Bereiche noch ausgegrenzt werden können.** C_A bzw. $E(A)$ wären dann entsprechend niedriger.

Beispiel 1: Gießereisand B - MAG-Gelände

Relativ gering kontaminierte Gießereisand-Probe (1,8 mg/kg Nap; 21,95 mg/kg EPA-1), keine Teerreste, niedrige Eluatkonzentrationen unterhalb der Löslichkeit ==> sorbierte Schadstoffe.

Kontaminierter Bereich liegt in der ungesättigten Zone - nur Grundwasserneubildung auf einer Fläche von 50 m (5m breit x 10 m lang).

$$A_A = B_A \times h_{GW} = 5\text{m} \times 4\text{m} = 20\text{m}^2$$

$$Q_{SiWa} = 0,05 \text{ m}^3 / \text{d}; Q_A = 5 \text{ m}^3 / \text{d};$$

$$\text{Volumen des kontaminierten Bereiches} = 100 \text{ m}^3; M_{\text{kont}} = 160\,000 \text{ kg}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(Nap)}} = 0 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{aus Säulenversuch nach 7 Tagen})$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0002 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{aus Säulenversuch nach 7 Tagen})$$

Berechnung ($E(\text{SH})$, C_{SH} , C_A):

$$E(\text{SH})_{(\text{Nap})}, C_{\text{SH}(\text{Nap})}, C_{A(\text{Nap})} = 0$$

$$E(\text{SH})_{(\text{EPA-1})} = 0,0002 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 160\,000 \text{ kg} = 32 \text{ mg/d} = 0,032 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH}(\text{EPA-1})} = 0,032 \text{ g/d} / 0,05 \text{ m}^3/\text{d} = 0,64 \text{ mg/l}$$

!! $C_{\text{SH}(\text{EPA-1})} = C_{\text{Sat}} = 0,6 \text{ mg/l}$; die Emission kann maximal von C_{Sat} ausgehen, daher:

$$E(\text{SH})_{(\text{EPA-1})} = C_{\text{Sat}} \times Q_{\text{SiWa}} = 0,6 \text{ g/m}^3 \times 0,05 \text{ m}^3/\text{d} = 0,03 \text{ g/d}$$

$$C_{A(\text{EPA-1})} = 0,6 \text{ mg/l} \times 0,05/5 = 0,006 \text{ mg/l}$$

Die in den Säulenexperimenten nach 10 Tagen bestimmten maximalen Desorptionsraten ergeben in diesem Fall Konzentrationen im Sickerwasser, welche im Bereich der maximalen Löslichkeit liegen. Es ist offensichtlich, daß eine Überschreitung von C_{Sat} nicht erfolgen kann und somit die Konzentration im Grundwasser (C_A) mit der Maximalkonzentration C_{Sat} berechnet werden muß (vgl. Szenario 7).

Beispiel 2: Gaswerk Geislingen - Residuale Phase

Schadenszentrum - Teeröl in residualer Phase im grundwasserdurchströmten Bereich

Proben für Säulenversuche: I:6,2-6,7; I:6,7-6,9; I:6,9-7,1; I:7,2-7,7; I:7,7-8,0; I:8,2-8,9

$$h_{GW} = 3,5 \text{ m}; h_{KGW} = 2,7 \text{ m}; B_A = 4 \text{ m}$$

$$A_A = 14 \text{ m}^2; Q_{KGW} = 11 \text{ m}^3/\text{d}; Q_A = 12 \text{ m}^3/\text{d}; C_{SH} = C_{Sat}$$

$$C_{SH(Nap)} = 10,6 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

$$C_{SH(EPA-1)} = 0,6 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

Berechnung ($E(SH)$, C_{SH} , C_A):

$$E(SH)_{(Nap)} = 10 \text{ g/m}^3 \times 11 \text{ m}^3 / \text{d} = 110 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(Nap)} = C_{Sat(Nap)} = 10 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(Nap)} = 10 \text{ mg/l} \times 11/12 = 9 \text{ mg/l}$$

$$E(SH)_{(EPA-1)} = 0,6 \text{ g/m}^3 \times 11 \text{ m}^3 / \text{d} = 6,6 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} = 0,6 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(EPA-1)} = 0,6 \text{ mg/l} \times 11/12 = 0,55 \text{ mg/l}$$

Beispiel 3: Gaswerk Geislingen - Sorbierte Schadstoffe

Kontaminierter Bereich unterhalb der Zone mit residualer Phase - nur sorbierte Schadstoffe, Bereich vom Grundwasser durchströmt (Emissionsberechnung für den Fall, daß Schadenszentrum mit residualer Phase entfernt oder eingekapselt wurde). Probe für Säulenversuche: I:9,1-9,4 (0,57 mg/kg Nap, 37,4 mg/kg EPA-1)

$$h_{\text{GW}} = 3,5 \text{ m}; h_{\text{KGW}} = 0,8 \text{ m}; B_{\text{A}} = 4 \text{ m}$$

$$A_{\text{A}} = 14 \text{ m}^2; Q_{\text{KGW}} = 2,75 \text{ m}^3/\text{d}; Q_{\text{A}} = 12 \text{ m}^3/\text{d}; M_{\text{kont}} = 50\,000 \text{ kg}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(Nap)}} = 0 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{aus Säulenversuch nach 20 Tagen})$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} = 0,03 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{aus Säulenversuch nach 20 Tagen})$$

Berechnung ($E(\text{SH})$, C_{SH} , C_{A}):

$$E(\text{SH})_{(\text{Nap})}, C_{\text{SH}(\text{Nap})}, C_{\text{A}(\text{Nap})} = 0$$

$$E(\text{SH})_{(\text{EPA-1})} = 0,03 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 50\,000 \text{ kg} = 1500 \text{ mg/d} = 1,5 \text{ g/d}$$

$$C_{\text{SH}(\text{EPA-1})} = 1,5 \text{ g/d} / 2,75 \text{ m}^3/\text{d} = 0,55 \text{ mg/l}$$

$$C_{\text{A}(\text{EPA-1})} = 0,55 \text{ mg/l} \times 2,75/12 = 0,125 \text{ mg/l}$$

Beispiel 4: Gaswerk Tübingen - Residuale Phase

Schadenszentrum - Teeröl in residualer Phase im grundwasserdurchströmten Bereich.

Proben für Säulenversuche: III:3,3-4,0; III:4,0-4,3; III:4,3-4,9; III:4,9-5,9

$$h_{GW} = 7 \text{ m}; h_{K_{GW}} = 3,2 \text{ m}; B_A = 7,5 \text{ m}$$

$$A_A = 52,5 \text{ m}^2; A_{K_{GW}} = 24 \text{ m}^2; Q_{K_{GW}} = 0,4 \text{ m}^3/\text{d}; Q_A = 0,9 \text{ m}^3/\text{d}; C_{SH} = C_{Sat}$$

$$C_{SH(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

$$C_{SH(EPA-1)} = 1,23 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

Berechnung ($E(SH)$, C_{SH} , C_A):

$$E(SH)_{(Nap)} = 12,5 \text{ g/m}^3 \times 0,4 \text{ m}^3/\text{d} = 5 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(Nap)} = C_{Sat(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l} \times 0,4/0,9 = 5,5 \text{ mg/l}$$

$$E(SH)_{(EPA-1)} = 1,2 \text{ g/m}^3 \times 0,4 \text{ m}^3/\text{d} = 0,5 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} = 1,2 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(EPA-1)} = 1,23 \text{ mg/l} \times 0,4/0,9 = 0,53 \text{ mg/l}$$

Beispiel 5: Gaswerk Tübingen - Sorbierte Schadstoffe

Gering kontaminierter Bereich im Abstrom (Bohrung II: 10 m unterstromig des Schadenszentrums) - nur sorbierte Schadstoffe, Bereich vom Grundwasser durchströmt (Emissionsberechnung für den Fall, daß Schadenszentrum mit residualer Phase entfernt oder eingekapselt wurde und der gesamte Bereich im Abstrom durch gelöste Schadstoffe kontaminiert wurde).

Proben für Säulenversuche: II:5,8-6,2 (0,01 mg/kg Nap; 0,34 mg/kg EPA-1); II:6,7-7,5 (0 mg/kg Nap; 0,006 mg/kg EPA-1); II:8,2-8,8 (0,05 mg/kg Nap; 0,35 mg/kg EPA-1)

$$h_{GW} = 5 \text{ m}; h_{KGW} = 5 \text{ m}; B_A = 7,5 \text{ m}$$

$$A_A = 37,5 \text{ m}^2; A_{KGW} = 37,5 \text{ m}^2; Q_{KGW} = 0,65 \text{ m}^3/\text{d}; Q_A = 0,65 \text{ m}^3/\text{d};$$

$$\text{Für Probe II:5,8-6,2: } M_{\text{kont}} = 240\,000 \text{ kg}$$

$$\text{Für Probe II:6,7-7,5: } M_{\text{kont}} = 140\,000 \text{ kg}$$

$$\text{Für Probe II:8,2-8,8: } M_{\text{kont}} = 96\,000 \text{ kg}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(Nap)}} = 0 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{für alle Säulenversuche nach ca. 7 Tagen})$$

$$\text{Max. mögliche Emission aus Säulenversuchen } E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} \text{ (nach ca. 7 Tagen)}$$

$$\text{Für Probe II:5,8-6,2: } E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe II:6,7-7,5: } E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} = 0,00005 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe II:8,2-8,8: } E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

Berechnung ($E(\text{SH})$, C_{SH} , C_A):

$$E(\text{SH})_{(\text{Nap})}, C_{\text{SH}(\text{Nap})}, C_{A(\text{Nap})} = 0$$

$$E(\text{SH})_{(\text{EPA-1})} = 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 240\,000 \text{ kg} + 0,00005 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 140\,000 \text{ kg} + 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 96\,000 \text{ kg} = 40,6 \text{ mg}/\text{d} = 0,041 \text{ g}/\text{d}$$

$$C_{\text{SH}(\text{EPA-1})} = 0,041 \text{ g}/\text{d} / 0,65 \text{ m}^3/\text{d} = 0,063 \text{ mg}/\text{l}$$

$$C_{A(\text{EPA-1})} = 0,063 \text{ mg}/\text{l} \times 0,65/0,65 = 0,063 \text{ mg}/\text{l}$$

Beispiel 6: Gaswerk Karlsruhe - Residuale Phase

Schadenszentrum - Teeröl in residualer Phase im grundwasserdurchströmten Bereich

Proben für Säulenversuche: V:2,2-2,5; V:2,5-3,0; V:3,0-4,0; V:4,2-5,8

$$h_{GW} = 14 \text{ m}; h_{KGW} = 3,5 \text{ m}; B_A = 55 \text{ m}$$

$$A_A = 770 \text{ m}^2; A_{KGW} = 192,5 \text{ m}^2; Q_{KGW} = 3,4 \text{ m}^3/\text{d}; Q_A = 13,2 \text{ m}^3/\text{d}; C_{SH} = C_{Sat}$$

$$C_{SH(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

$$C_{SH(EPA-1)} = 1,2 \text{ mg/l} (= C_{Sat} \text{ aus Tab. 3.3})$$

Berechnung ($E(SH)$, C_{SH} , C_A):

$$E(SH)_{(Nap)} = 12,5 \text{ g/m}^3 \times 3,4 \text{ m}^3/\text{d} = 42,5 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(Nap)} = C_{Sat(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(Nap)} = 12,5 \text{ mg/l} \times 3,4/13,2 = 3,2 \text{ mg/l}$$

$$E(SH)_{(EPA-1)} = 1,2 \text{ g/m}^3 \times 3,4 \text{ m}^3/\text{d} = 4 \text{ g/d}$$

$$C_{SH(EPA-1)} = C_{Sat(EPA-1)} = 1,2 \text{ mg/l}$$

$$C_{A(EPA-1)} = 1,2 \text{ mg/l} \times 3,4/13,2 = 0,3 \text{ mg/l}$$

Beispiel 7: Gaswerk Karlsruhe - Sorbierte Schadstoffe

Gering kontaminierter Bereich im Abstrom (Bohrung IV: 8 m unterstromig des Schadenszentrums) - nur sorbierte Schadstoffe, Bereich vom Grundwasser durchströmt (Emissionsberechnung nur für den Fall, daß Schadenszentrum mit residualer Phase entfernt oder eingekapselt wurde). Proben für Säulenversuche: IV:2,5-3,0 (0,03 mg/kg Nap, 0,15 mg/kg EPA-1); IV:3,0-4,0 (0,07 mg/kg Nap, 0,37 mg/kg EPA-1); IV:4,2-6,0 (0,01 mg/kg Nap, 0,12 mg/kg EPA-1) IV:8,8-10,5 (0,01 mg/kg Nap, 0,12 mg/kg EPA-1), IV:15,2-16,1 (0,01 mg/kg Nap, 0,12 mg/kg EPA-1)

$$h_{GW} = 14 \text{ m}; h_{KGW} = 14 \text{ m}; B_A = 30 \text{ m}$$

$$A_A = 420 \text{ m}^2; Q_{KGW} = 7,2 \text{ m}^3/\text{d}; Q_A = 7,2 \text{ m}^3/\text{d};$$

$$\text{Für Probe IV: 2,5-3,0: } M_{\text{kont}} = 480 \text{ 000 kg}$$

$$\text{Für Probe IV: 3,0-4,0: } M_{\text{kont}} = 480 \text{ 000 kg}$$

$$\text{Für Probe IV: 4,2-6,0: } M_{\text{kont}} = 960 \text{ 000 kg}$$

$$\text{Für Probe IV: 8,8-10,5: } M_{\text{kont}} = 2 \text{ 400 000 kg}$$

$$\text{Für Probe IV: 15,2-16,1: } M_{\text{kont}} = 2 \text{ 400 000 kg}$$

$$E(\text{SH})_{\text{Säule(Nap)}} = 0 \text{ mg}/(\text{kg d}) \quad (\text{für alle Säulenversuche nach ca. 7 Tagen})$$

Max. mögliche Emission $E(\text{SH})_{\text{Säule(EPA-1)}}$ aus Säulenversuchen nach ca. 7 Tagen

$$\text{Für Probe IV: 2,5-3,0: } E_{E,\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0004 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe IV: 3,0-4,0: } E_{E,\text{Säule(EPA-1)}} = 0,003 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe IV: 4,2-6,0: } E_{E,\text{Säule(EPA-1)}} = 0,00003 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe IV: 8,8-10,5: } E_{E,\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

$$\text{Für Probe IV: 15,2-16,1: } E_{E,\text{Säule(EPA-1)}} = 0,0002 \text{ mg}/(\text{kg d})$$

Berechnung ($E(\text{SH})$, C_{SH} , C_A):

$$E(\text{SH})_{(\text{Nap})}, C_{\text{SH}(\text{Nap})}, C_{A(\text{Nap})} = 0$$

$$E(\text{SH})_{(\text{EPA-1})} = 0,0004 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 480 \text{ 000 kg} + 0,003 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 480 \text{ 000 kg} + 0,00003 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 960 \text{ 000 kg} + 0,0001 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 2 \text{ 400 000 kg} + 0,0002 \text{ mg}/(\text{kg d}) \times 2 \text{ 400 000 kg} \\ = 2400 \text{ mg}/\text{d} = 2,4 \text{ g}/\text{d}$$

$$C_{\text{SH(EPA-1)}} = 2,4 \text{ g}/\text{d} / 7,2 \text{ m}^3/\text{d} = 0,33 \text{ mg}/\text{l}$$

$$C_{A(\text{EPA-1})} = 0,33 \text{ mg}/\text{l} \times 7,2/7,2 = 0,33 \text{ mg}/\text{l}$$

10. Zusammenfassung

Zur Bestimmung der Emission von PAK aus kontaminierten Böden wurden Säulenexperimente durchgeführt. Mit dem verwendeten Probenmaterial konnten sowohl verschiedene Aquifermaterialtypen als auch unterschiedliche Kontaminationsspektren abgedeckt werden.

Der Großteil der untersuchten Proben zeigte eine charakteristische Abnahme der Schadstoff-Freisetzungsraten innerhalb der ersten Tage - häufig um mehrere Größenordnungen - und ein nur langsames Abklingen im weiteren Versuchsverlauf. Die hohen Austragsraten zu Beginn der Elution sind auf die Störung des Korngefüges bei der Probenahme und der damit verbundenen Mobilisierung von Schadstoffen zurückzuführen. Nach dieser Phase stellten sich sehr viel geringere Freisetzungsraten ein, die den natürlichen, ungestörten Verhältnissen nahekommen.

Zu Beginn der Elution wird die PAK-Summe im Eluat v.a. vom Naphthalin und den PAK höherer Wasserlöslichkeit bestimmt. Mit fortschreitender Elution verschiebt sich das prozentuale Verteilungsmuster der 16 PAK im Eluat in Richtung der höhermolekularen Verbindungen. Das Verteilungsmuster der 16 PAK im Bodenmaterial wird bei sehr stark kontaminierten Proben und Proben mit hohen Schluffgehalten häufig von Naphthalin dominiert, während das Maximum der prozentualen Verteilung bei den anderen Proben im Bereich der höhermolekularen PAK liegt: dies entspricht dann dem Verteilungsmuster eines durch Lösungsvorgänge veränderten (gealterten) Teers.

Die Ergebnisse der Trübebestimmungen lassen in fast allen Fällen keine Abhängigkeit von der PAK-Konzentration im Eluat erkennen. Niedermolekulare PAK werden nicht durch die Trübe im Eluat beeinflusst. Nur für hochmolekulare PAK ($\log K_{OW} > 5,5$) konnte eine durch die hohen Trübewerte bei Versuchsbeginn bedingte Erhöhung der Eluatkonzentrationen festgestellt werden.

Die aus den DEV S4-Versuchen ermittelten Eluatkonzentrationen liegen im Vergleich zu den Ergebnissen am Säulenversuchsanfang meistens höher. Gegenüber den generell niedrigeren Eluatkonzentrationen zum Säulenversuchsende (bei konstanter Flußrate

nach ca. 30 Tagen) wiesen die Ergebnisse der DEV S4-Versuche oft Faktor 30 höhere Konzentrationen auf. Bei Proben, die residuale Teerphase enthielten, zeigte sich zwischen den Eluatgehalten im DEV S4 und den Säulenversuchen eine gute Übereinstimmung (siehe Anhang 11). Die Verteilungsmuster der 16 PAK vom DEV S4-Versuch stimmten in den meisten Fällen mit den Werten zu Beginn der Säulenversuche überein. Dies wird auf die vergleichbaren Einflüsse auf das Probenmaterial zurückgeführt.

Zur Berechnung der Grundwasseremission und -immission wurden zwei grundsätzliche Fälle unterschieden:

- A:** Residuale Phase: Falls residuale Phase in den Proben vorgefunden wird, so kann davon ausgegangen werden, daß die schadstoffspezifische Sättigungskonzentration nach sehr kurzer Fließstrecke erreicht wird. Dann gilt $C_E = C_{Sat}$ und damit

$$E_E = C_{Sat} * Q_{KGW}$$

- B:** Keine residuale Phase: Für diesen Fall wird die Emission durch die Desorptionskinetik bestimmt und die sich dann ergebende Fracht ist praktisch unabhängig von der Durchströmungsgeschwindigkeit. Dann gilt

$$E_E = C_{Eluat} * Q_{Säule} = konst.$$

Anhand 7 ausgewählter Szenarien mit Rechenbeispielen sowie 7 Fallbeispielen aus den untersuchten Feldstandorten wurde die Anwendung des Rechenverfahrens demonstriert.

Für die Langzeitprognose im Falle der Desorptionskinetik wurde eine einfache graphische Auswertemethode sowie ein analytisches Modell entwickelt (Kap. 7). Das Modell wurde in Form eines Tabellenkalkulationsprogramms mit Bedienungsanleitung und Beispiel zur Verfügung gestellt (Anlage 15).

Zur Durchführung der Säulenversuche wurde eine detaillierte Laborvorschrift entwickelt, welche die Erfahrungen aus inzwischen mehr als 50 Säulenversuchen mit schwerlöslichen organischen Schadstoffen zusammenfaßt.