



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

Schwerflüchtige Kohlenwasserstoffe (PCB)

Versuchs- und Ergebnisprotokoll

Studie im Auftrag der

Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg

Griesbachstraße 1

76185 Karlsruhe

Projekt: Elutionsverfahren zur Beurteilung von
Grundwasserbelastungen durch Altlasten und Schadensfälle

Projektleiter:	Prof. Dr. P. Grathwohl
Wissenschaftlicher Bearbeiterin:	Dipl. Geol. Ch. Eberhardt
Datum:	06.5.1997

Inhaltsverzeichnis

Schwerflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (PCB)

1. Aufgabe und Problemstellung	1
2. Materialauswahl und Versuchsdurchführung.....	1
2.1 Auswahl der Proben.....	1
2.2 Befüllung der Säulen.....	2
2.3 Probenahme.....	3
3. Durchgeführte Laboruntersuchungen - Analytik	4
3.1 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC).....	4
3.2 Trübe-Messung	4
3.3 Analysebedingungen für die PCB-Messung	4
3.4 Extraktion der Bodenproben mittels SFE.....	4
4. Ergebnisse der Säulenversuche.....	5
4.1 DOC-Gehalte.....	5
4.2 Trübe.....	6
4.3 PCB-Konzentrationen im Säuleneluat.....	9
4.4 Vergleich der PCB-Konzentrationen im DEV-S4- und Säuleneluat.....	11
4.5 Zusammenhang zwischen PCB-Konzentrationen im Eluat und Trübe.....	12
4.6 PCB-Konzentrationen des Bodens vor und nach der Elution.....	15
5. Zusammenfassung.....	18
Anhang: PCB-Konzentrationen im Säuleneluat.....	19

1. Aufgabe und Problemstellung

Die für PAK entwickelten Säulenversuche sollen auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung der Emission schwerflüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe (z.B.: PCB, HCH, Chlorbenzole) aus kontaminierten Böden untersucht werden.

Vorgesehen waren folgende Untersuchungen:

- Einbau von 5 Bodenproben in Glassäulen, Bestimmung der Porosität (gravimetrisch). Sofern geeignet, sollten kontaminierte Proben aus dem Raum Bitterfeld oder Rückstellproben des TZW verwendet werden.
- Durchführung der Säulenelution mit Trinkwasser (nach Ausstrippen des Sauerstoffs) über einen Zeitraum von ca. 15 Tagen.
- GC-MS-Analytik auf Schadstoffe im Säuleneluat- Extraktion und Analyse der Schadstoffe aus den Bodenproben nach Versuchsdurchführung (SFE mit CO₂).
- Anfertigung eines Versuchs- und Ergebnisprotokolls.

Wie bei den PAK- bzw. MKW-kontaminierten Bodenproben liegt die Problematik bei der Anwendung des DEV-S4 in der hohen Trübe des Eluats (auch nach Zentrifugation) und der damit verbundenen Fehlerquellen (Höherbefunde durch Trübe oder Minderbefunde durch Sorption an Filtern). In Säulenversuchen geht die Trübe nach kurzer Zeit auf realitätsnahe Werte zurück. Um den Einfluß der Trübe möglichst gering zu halten, wurde bei den Säulenversuchen ein 3 cm dicker gestufter Quarzsandfilter über die Proben geschichtet.

In diesem Bericht werden auch DEV-S4 (Zentrifugation und Filtration des Eluats) - Ergebnisse mit den im Säuleneluat gemessenen Konzentrationen verglichen. Insbesondere wird der Einfluß der Trübe auf die PCB-Konzentrationen im Eluat herausgestellt.

2. Materialauswahl und Versuchsdurchführung

2.1 Auswahl der Proben und PCB

Es wurden 5 Böden mit unterschiedlichen PCB-Belastungen untersucht. Es handelt sich dabei um Rückstellproben des TZW Karlsruhe, die bis auf eine Probe nach DEV-S4 eluiert und mittels GC-ECD (2 Säulenteknik) analysiert wurden. Parallel zu diesen fünf mit kontaminiertem Boden gefüllten Säulen wurde eine Säule zur Kontrolle von Hintergrundkonzentrationen gefahren.

Tab. 2. 1: Originalgehalte der zur Elution verwendeten Bodenproben in mg/kg Trockensubstanz (Angaben vom TZW Karlsruhe; die Probe Cont. 3, Probe 2 wurde vom TZW nicht untersucht.)

PCB (Ballschmitter Zahl)	Cont. 1, Probe 2 (mg/kg TS)	Cont. 3, Probe 1 (mg/kg TS)	Cont. 3, Probe 2 (mg/kg TS)	Cont. 1+3 (mg/kg TS)	Cont.7, Probe 1 (mg/kg TS)
28	<1	<1	keine Angaben	<1	<1
52	530	27	keine Angaben	8,7	2,2
101	970	70	keine Angaben	18	4,2
138	740	79	keine Angaben	20	4,7
153	860	61	keine Angaben	16	3,9
180	530	37	keine Angaben	9,6	2,2
Summe 6 PCB	3630	274	keine Angaben	72,3	17,2

In Tab. 2.1 sind die vom TZW bestimmten Originalgehalte der verwendeten Bodenproben aufgelistet. Vom TZW Karlsruhe wurden 9 PCB bestimmt. Von diesen 9 PCB wurden die 6 charakteristischen Ballschmitter PCB 28, 52, 101, 138, 153 und 180 ausgewählt und in den Säulenversuchen quantifiziert.

Zur Interpretation der Versuchsergebnisse mußten die Wasserlöslichkeiten der PCB herangezogen werden. Die Löslichkeit der PCB nimmt mit zunehmendem Chlorierungsgrad ab. Da PCB z.B. in Transformatorenöl als Mischung vorliegen, ist die Löslichkeit niedriger als bei der Einzelsubstanz (Raoult'sches Gesetz). Die maximale Löslichkeit der PCB kann im Säulenversuch nur zu Versuchsbeginn bei hohen Trübe- oder DOC-Werten überschritten werden. Danach sollten die PCB-Konzentrationen im Eluat immer unter den in Tab. 2.2 angegebenen Literaturdaten für die reine Wasserlöslichkeit liegen.

Tab. 2.2: Wasserlöslichkeit der PCB

PCB	Formel	Name	C _{w, sat}	logK _{ow}
28	C ₁₂ H ₇ Cl ₃	2,4-4'-Trichlorobiphenyl	66.1**	5,6 - 6, 1 [#]
52	C ₁₂ H ₆ Cl ₄	2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	15.3**	3,91 ^{##}
101	C ₁₂ H ₅ Cl ₅	2,2',4,5,6'-Pentachlorobiphenyl	4.2 [#]	6,4 - 7 [#]
138	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	0-44-0,91 [#]	7,1 - 8,3 [#]
153	C ₁₂ H ₄ Cl ₆	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	0,95**	6,72 ^{##}
180	C ₁₂ H ₃ Cl ₇	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorobiphenyl	0,46-2,17 [#]	7,9 [#]

([#] keine Angaben für die jeweilige Substanz, Angaben gelten für alle Biphenyle der jeweiligen Gruppe; ** Angaben aus Opperhulzen et. al.. 1988. ES&T, 22, 638; ^{##} z.B. Chiou et al., 1977, ES&T, 11, 475-478)

2.2 Befüllung der Säulen

In Tab. 2.3 sind die wichtigsten Säulen-Charakteristika aufgeführt. In die Säulen wurde unter Wassersättigung eine ca. 2 cm dicke untere Filterschicht mit Quarzsand der Korngröße 0,6 mm - 1,2 mm eingebaut. Danach wurde die Bodenprobe ebenfalls unter Wassersättigung eingebaut und schließlich mit zwei Filterschichten (1-2 cm Quarzsand 0,1 mm - 0,4 mm und 2 cm Quarzsand 0,6 mm -1,2 mm) abgedeckt. Die Kontroll-Säule wurde mit etwa der gleichen Menge Quarzsand wie der Filtersand der anderen Säulen befüllt.

Tab. 2.3: Parameter der mit PCB-kontaminiertem Boden befüllten Säulen und der Kontroll-Säule

Bodenprobe		Cont. 1, Probe 2	Cont. 3, Probe 1	Cont. 3, Probe 2	Cont. 1+3	Cont. 7, Probe 1	Kontroll- Säule
Säulenvolumen [ml]		403,8	428,5	430,5	420,2	443,2	424,3
Filterkies [g]							
unten	0,6-1,2 mm	103,5	118,2	113,2	100,1	110,7	94,1
	0,1-0,4 mm	118,7	141,4	125,9	140,8	156,3	58,0
oben	0,6-1,2 mm	118,4	109,7	94,9	75,1	90,9	103,7
gesamt		340,6	369,3	334,0	316,0	357,9	255,8
Einwaage Boden[g]							
	feucht	388,9	395,6	427,3	446,5	409,0	-
	trocken	355,8	369,3	407,0	405,9	374,5	-
Wassergehalt [%]							
	TZW	9,3	7,1	-	10	9,2	-
	eigene Werte	9,5	-	5	11,85	7,4	-
Porenvolumen [%]		38,2	35,5	32,4	34,6	35,5	
Gehalt 6 PCB [mg/kg TS]							
	TZW	3630	274	-	72,3	17,2	
	eigene Werte*	2058	344	45,2	85,7	16,4	

* siehe Tab. (4.5)

2.3 Probenahme

Als Elutionsmittel wurde Trinkwasser verwendet. Um einen Bioabbau von PCB während der Versuchszeit zu minimieren, wurde das Wasser in einem Vorratsgefäß mit technischem Stickstoff gestrippt, so daß der Sauerstoff weitestgehend entfernt war. Das Wasser hatte während der Versuchsdurchführung einen durchschnittlichen O₂-Gehalt von ca. 1 mg/l - 2 mg/l.

Die Durchströmung der Säulen erfolgte von unten nach oben über einen Zeitraum von 15 Tagen mit einem Fluß von 2 ml/min (2,8 m/d - 3 m/d). Zur Extraktion des Wassers für die GC-MS-Analysen wurden 11-Braunglasflaschen verwendet.

Das Eluat wurde aus der Säule über eine Edelstahlleitung direkt in verschlossene Braunglasflaschen eingeleitet. 600 ml - 800 ml Säuleneluat wurden gesammelt. Davon wurden 100 ml für die Trübe- und DOC -Bestimmung entnommen. Das restliche Wasser wurde anschließend mit 10 ml Cyclohexan extrahiert.

3. Durchgeführte Laboruntersuchungen - Analytik

3.1 Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC)

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

3.2 Trübe-Messung

Die Trübe-Bestimmung wurde mit einem Turbidimeter/Nephelometer der Firma Hach (2100N) durchgeführt. Mit diesem Gerät werden Trübungen zwischen 0 und 4000 FNU (Formazin Nephelometric Unit, DIN 38 404: Trübungseinheit Formazin = TF/E) erfasst. Die Wasserproben wurden kurz ins Ultraschallbad gehalten, um Gasbläschen zu entfernen und danach gemessen. Der erste Meßwert wurde notiert.

3.3 Analysenbedingungen für die PCB-Messung

Die Cyclohexan-Extrakte wurden mit einem GC-MS HP 6890 gemessen. Die Quantifizierung erfolgte mit externem Standard. Die Analysenbedingungen gestalteten sich wie folgt:

Trennsäule: HP 5, Länge 50 m, Durchmesser 250 µm. Filmdicke 0,25 µm
Trägergas: Helium
Fluß: 1 ml/min, konstanter Fluß
Temperaturprogramm: 65 °C 4 min, 20 °C/min bis 250 °C, 5 °C/min bis 310 °C, 310 °C 12mm
MS-Parameter EI, SIM-Modus
Target-Ionen: 256, 292, 326, 360, 394

3.4 Extraktion der Bodenproben mittels SFE (Supercritical Fluid Extraction)

Die Bestimmung der PCB-Konzentrationen im Boden vor und nach der Säulenelution erfolgte mittels Extraktion mit überkritischem CO₂. Extrahiert wurde der Originalboden und der in den Säulenversuchen eluierte Boden, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse aufgrund gleicher Extraktionsbedingungen zu gewährleisten. Die Cyclohexan-Extrakte wurden wie in 3.3 beschrieben mit dem GC-MS gemessen.

Die Extraktion erfolgte mit einem SFE Modell 7680 T der Firma Hewlett Packard. 0,5 g - 1,5 g Boden wurden mit den unten angegebenen Extraktionsbedingungen extrahiert. Nach dem Extraktionsschritt wurde die Adsorberfalle zweimal mit Cyclohexan gespült. Von jedem Boden wurden 3 - fach-Proben extrahiert und gemessen, um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen. Im folgenden sind die Bedingungen für die Extraktion des Bodens und der Falle aufgelistet:

Extraktionsbedingungen

Dichte	0,81	g/ml
Druck	379	bar
Temperatur	80	°C
Flußrate	0,8	ml/min
Extraktionsmittel	CO ₂	
Gleichgewichtsbedingungen	15	min
Extraktionszeit	15	min
Ausgetauschte Thimble-Volumina	2	

Extraktionsbedingungen der Falle

Restriktor-Temperatur	45	°C
Temperatur der Adsorberfalle	25	°C
Füllung der Adsorberfalle	Hypersil ODS	
Gasvolumen Kompensation	1,0	ml

4. Ergebnisse der Säulenversuche

4.1 DOC-Gehalte

Der Verlauf der Konzentrationen an gelöstem organischen Kohlenstoff im Eluat ist in Tab. 4.1 und Abb. 4.1 dargestellt.

Es läßt sich eine deutliche Abnahme der DOC-Konzentrationen im Eluat der Säulen in den ersten 5 Tagen feststellen. Nach 5 Tagen bleiben die Gehalte an gelöstem organischen Kohlenstoff bis zum Versuchsende ungefähr konstant im Bereich der Werte des verwendeten Trinkwassers (< 2 mg/l DOC).

Tab. 4.1: Gelöster organischer Kohlenstoffgehalt DOC (mg/l) im Säuleneluat

Zeit (h: mm)	Cont.1, Probe2	Cont.3, Probe 1	Cont.3, Probe2	Cont.1+3	Cont.7, Probe 1	Kontroll-Säule
6:14	30,8	8,1	8,3	5,7	5,7	5,0
11:33	5,2	4,4	3,7	3,7	3,3	4,5
17:35	3,4	4,2	3,2	3,1	2,6	1,7
23:36	3,3	4,1	3,1	3,0	2,1	2,1
44:16	2,9	3,7	2,5	2,3	1,8	1,7
68:06	2,6	3,0	2,3	2,1	1,6	1,3
143:15	2,2	2,3	1,8	1,7	1,7	1,1
165:10	2,2	2,5	1,7	1,7	1,6	1,0
189:12	2,1	2,4	1,7	1,6	1,6	1,2
211:00	2,1	2,0	1,6	1,6	1,6	-
238:33	2,0	2,1	1,6	1,6	1,5	1,2
312:50	1,8	2,0	1,5	1,6	1,5	1,3
358:10	1,8	1,9	1,5	1,7	1,6	1,2

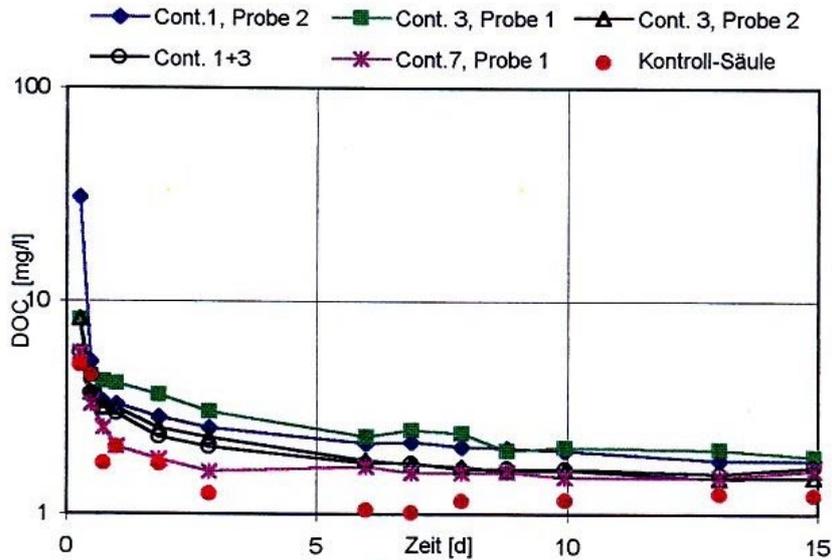


Abb. 4.1: Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) im Säuleneluat über die Zeit.

Zum Vergleich zeigt Abb. 4.2 die DOC-Werte aus dem DEV-S4 nach den verschiedenen Clean-Up-Schritten. Die DOC-Konzentrationen der Säulenversuche sind schon nach einem Tag niedriger als die zentrifugierten Proben und mit einer Ausnahme auch niedriger als die filtrierte Proben aus dem DEV-

S4. Der DOC im Säuleneluat der Probe Cont.1+3 liegt erst nach 5 Tagen Elution im Bereich der druckfiltrierten Proben aus dem DEV-S4.

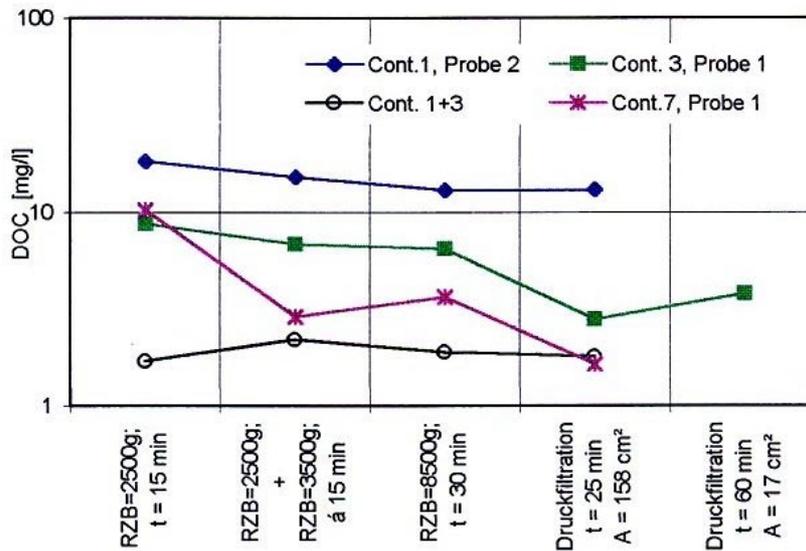


Abb. 4.2: DOC-Gehalte der Eluate vom DEV-S4 nach verschiedenen Clean-Ups.

4.2 Trübe

Der Verlauf der Trübe während der Elution ist in Tab. 4.2 und Abb. 4.3 dargestellt. Die Trübe nimmt in den ersten Stunden rasch ab und erreicht dann mit Ausnahme von Cont. 3, Probe 1 (FNU < 1 erst nach 8 Tagen) Werte < 1 FNU.

Trübe-Werte < 1 sind im DEV S4 nur mittels Druckfiltration erreicht worden (Abb. 4.4).

Tab.4.2: Trübe-Werte FNU im Säuleneluat über die Zeit.

Zeit(h:mm)	Cont.1,Probe2	Cont. 3, Probe1	Cont. 3, Probe2	Cont.1+3	Cont.7, Probe1	Kontroll-Säule
6:14	11,6	0,85	1,16	0,28	1,22	0,89
11:33	2,35	0,62	0,543	0,20	0,16	0,21
17:35	1,33	0,78	0,19	0,19	0,17	0,52
23:36	1,41	1,29	0,78	0,17	0,14	0,14
44:16	0,70	2,14	0,88	0,25	0,20	0,25
68:06	0,92	3,06	2,12	1,29	0,32	0,40
143:15	0,58	2,54	0,57	0,14	0,13	0,24
165:10	0,47	1,64	0,47	0,16	0,09	0,12
189:12	0,46	1,03	0,39	0,12	0,12	0,15
211:00	0,46	0,90	0,47	0,23	0,27	0,14
238:33	0,41	0,82	0,40	0,26	0,11	0,23
312:50	0,48	0,67	0,50	0,25	0,12	0,29
358:10	0,38	0,57	0,33	0,29	0,14	0,27

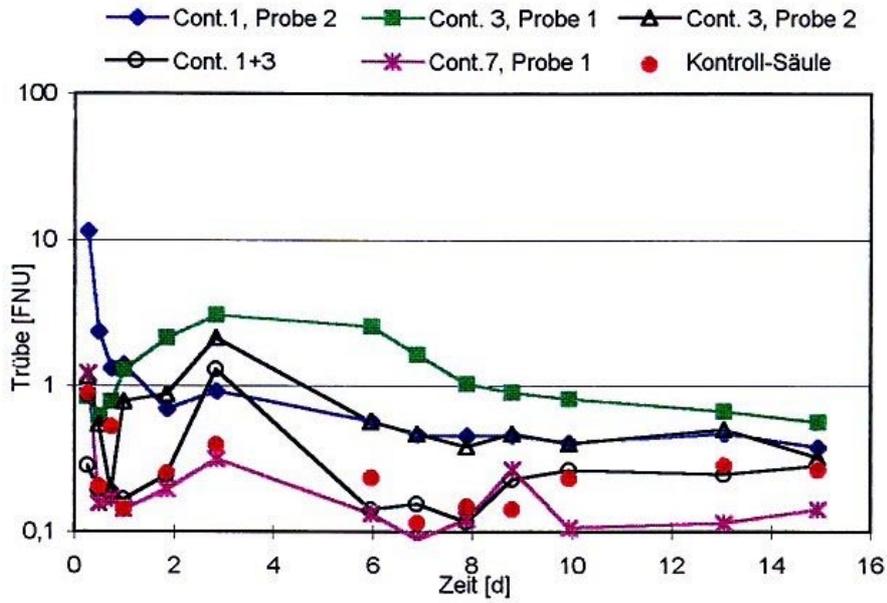


Abb. 4.3: Entwicklung der Trübe im Säulen-Eluat über die Zeit.

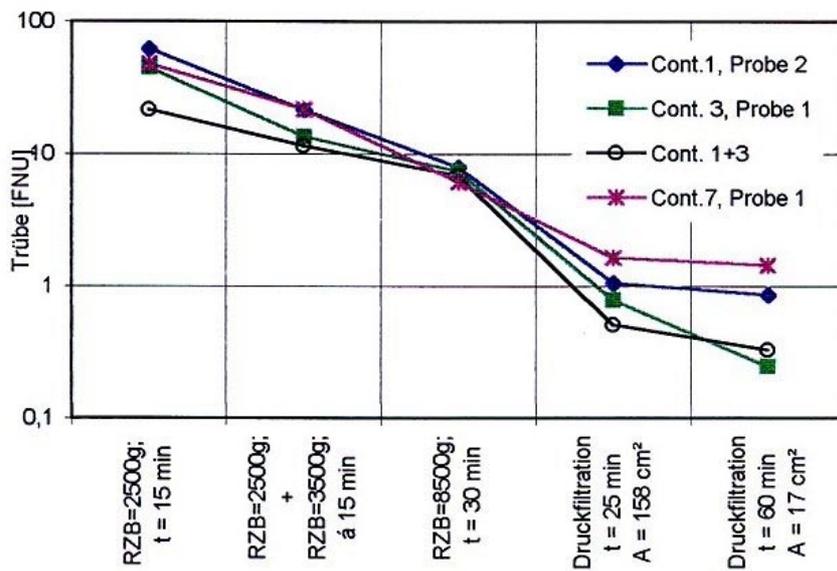


Abb. 4.4: Trübe-Werte der Eluate vom DEV-S4 nach verschiedenen Clean-Ups.

Die in Abb. 4.4 gezeigten Trübe-Werte aus dem DEV-S4 sind im Falle der Druckfiltrationen z.T. niedriger und bei Zentrifugation deutlich höher als die in den Säulenversuchen erreichten Werte. Abb. 4.5 zeigt den direkten Vergleich zwischen DOC und Trübe aus den DEV-S4 und den Säulenversuchen.

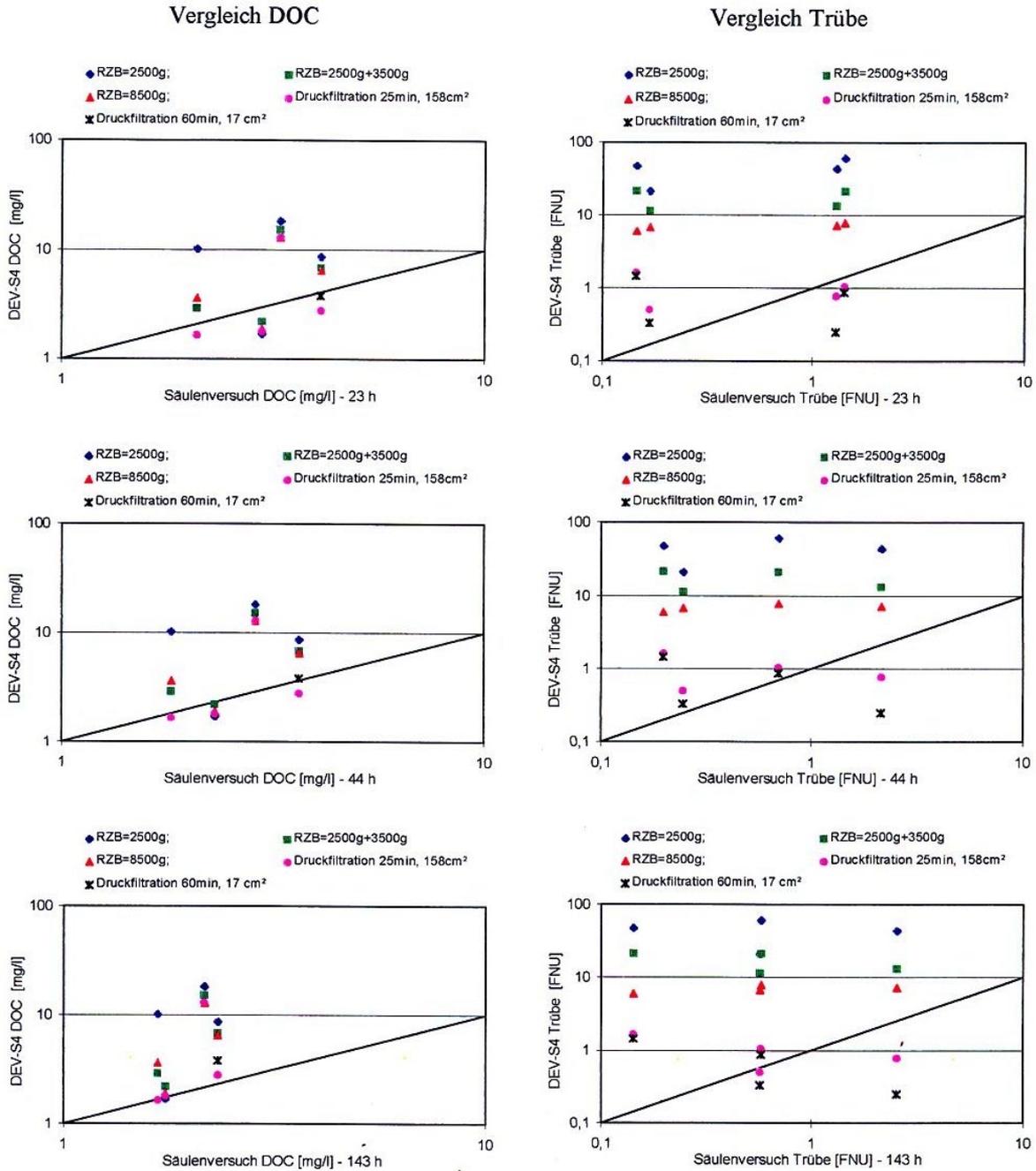


Abb. 4.5: Vergleich DOC und Trübe im Säuleneluat (nach 1, 2 und 5 Tagen) und DEV-S4 (vgl. Abb. 4.1-4.4)

4.3 PCB-Konzentrationen im Säuleneluat

Das Säuleneluat wurde über einen Zeitraum von 15 Tagen beprobt (13 Proben). Die Durchflußrate des Wassers lag bei 1,9 ml/min - 2,1 ml/min, was einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 2,8 m/d - 3 m/d entspricht. Abb. 4.6 zeigt den Verlauf der im Säuleneluat bestimmten PCB-Konzentrationen.

In Tab. 2.3 sind die Säulencharakteristika und in Tab. 4.5 die Originalkonzentrationen der verwendeten Bodenproben aufgelistet.

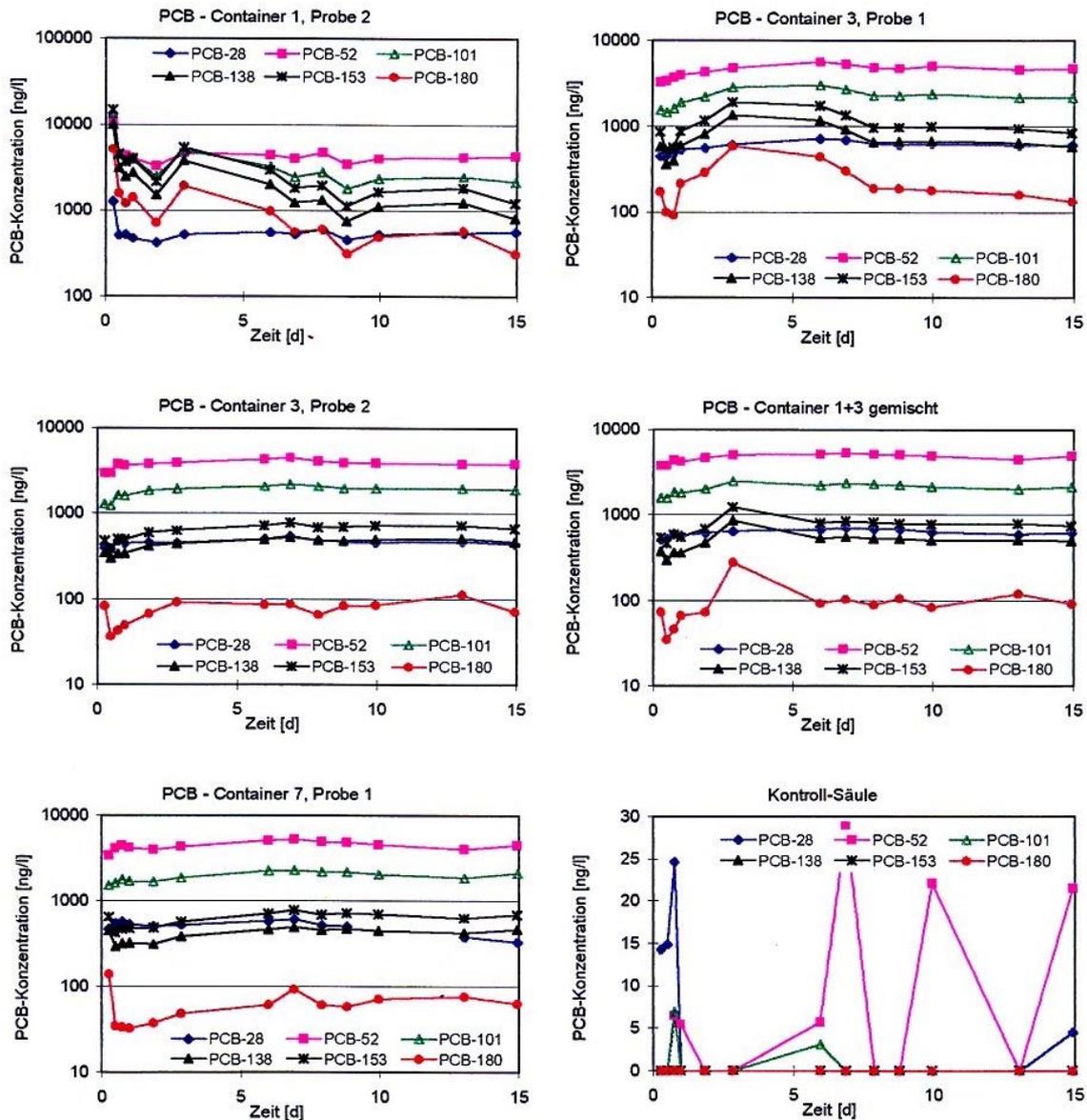


Abb. 4.6: Konzentrationen der 6 ausgewählten PCB im Säuleneluat in 15 Tagen Versuchszeit.

Zu Versuchsbeginn ist bei der hochkontaminierten Probe Cont. 1, Probe 2 ein steiler Konzentrationsabfall zu beobachten, der vermutlich auf einen trübebedingten Austrag von PCB oder eine Emulsion zurückzuführen ist. Dieser erhöhte Austrag überlagert bei dieser Probe den bei den anderen Proben zu beobachtenden Anstieg der Konzentrationen zu Versuchsbeginn, der auf die anfängliche Sorption/Retardation der PCB in der verhältnismäßig dicken oberen Filterschicht zurückgeht. Die PCB-Konzentrationen erreichen bei den gering belasteten Proben bereits nach kurzer

Zeit (2-3 Tage) für alle 6 PCB ein stabiles Konzentrationsplateau. Bei den hochkontaminierten Proben Cont. 1, Probe 2 und Cont. 3, Probe 1 stellt sich bei den niederchlorierten PCB 28 und 52 ebenfalls ein stabiles Konzentrationsplateau nach 2-3 Tagen ein, die höherchlorierten PCB (101, 138, 153) gehen erst nach ca. 7 Tagen auf eine etwa gleichbleibende Konzentration zurück, während die Werte von PCB 180 auch nach 15 Tagen noch abzunehmen scheinen. Anhand der Kontroll-Säule läßt sich die Nachweisgrenze für die PCB-Konzentrationen in diesen Versuchen auf ca. 10 - 20 ng/l festlegen.

Die Konzentrationen der PCB im Säuleneluat bleiben nach 7 Tagen nahezu konstant und sind unabhängig von der PCB-Belastung der Bodenproben ähnlich hoch (Abb. 4.7). Dies läßt den Schluß zu, daß hier vermutlich Transformatoröl in Phase vorliegt.

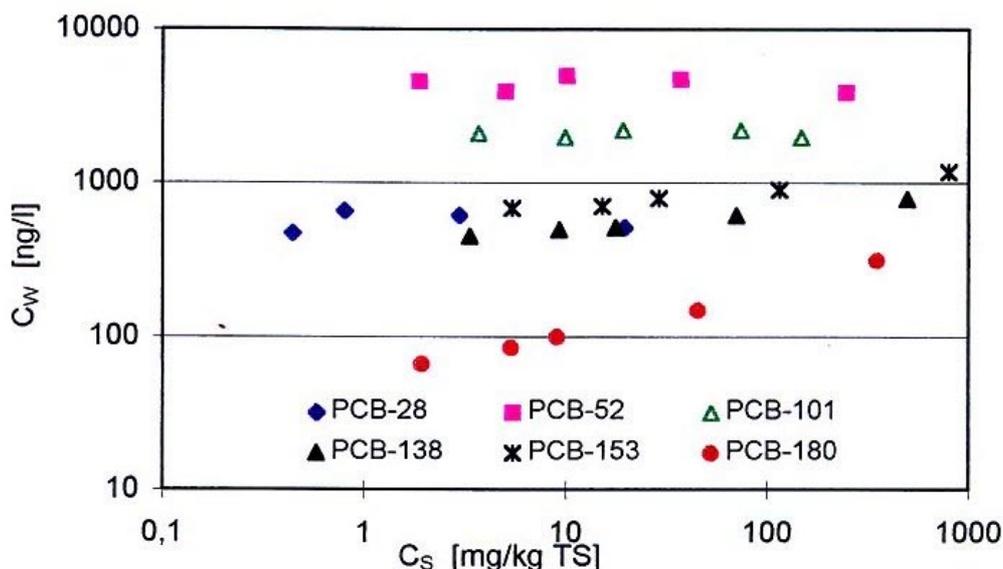


Abb. 4.7: Abhängigkeit der Konzentrationen im Säuleneluat C_w (Mittelwert der letzten 4-5 Beprobungen jeder Säule) von der PCB-Belastung des Originalbodens C_s .

Tab. 4.3: Durchschnitts-Konzentrationen C_w der PCB im Eluat (Mittelwerte der letzten 4-5 Beprobungen des Eluats).

	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
C_w [ng/l]	551.4	4530,3	2163	782	524	106
Standard-Abweichung [%]	18,0	11,1	8,2	14,6	14,8	41,9
C_w [%] von S_w^*	0,8	29,6	51,5	86,6	55,2	23,1
PCB-Anteil [%] vom Gesamt-PCB-Gehalt des Bodens **	0,9	11,4	19,0	34,7	21,3	12,8

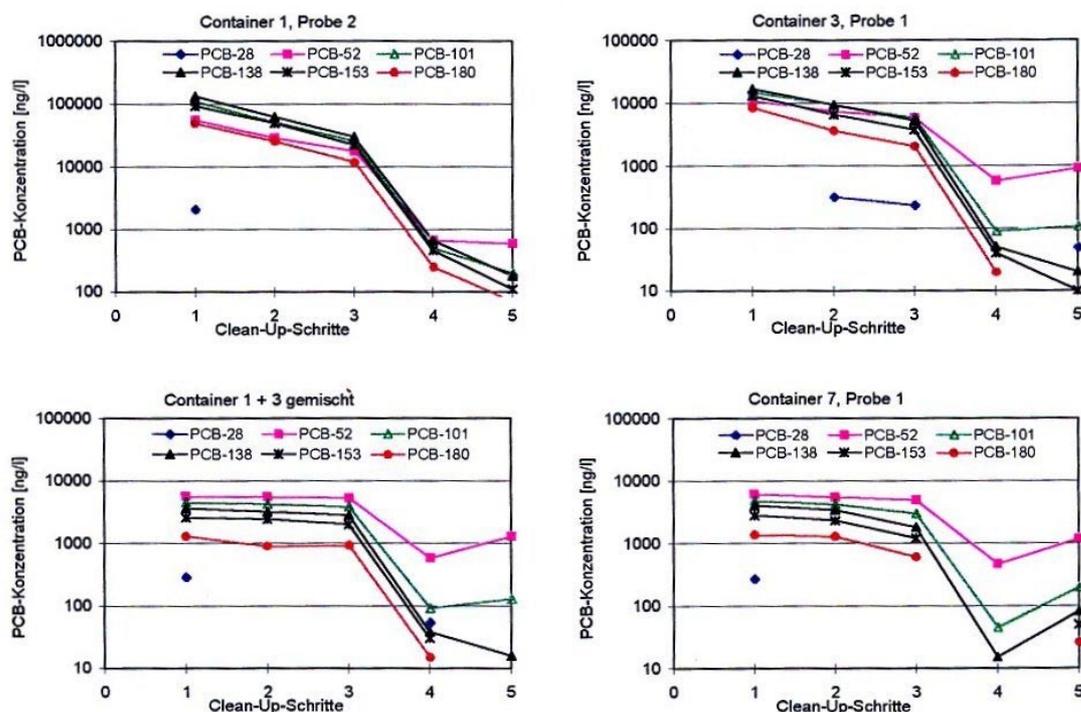
* S_w = Wasserlöslichkeit der Einzelsubstanzen (vgl. Tab. 2.2)

** vgl. Abb. 4.12 b

4.4 Vergleich der PCB-Konzentrationen im DEV-S4- und Säulenuelat

Die nach 10 Tagen im Säulenuelat gemessenen PCB-Konzentrationen wurden mit den DEV-S4 Ergebnissen verglichen.

Abb. 4.8 zeigt die im DEV-S4 vom TZW bestimmten PCB-Konzentrationen nach den unterschiedlichen Aufbereitungsschritten (Clean-Up).



Clean-Up-Schritte	Behandlung	Dauer
1	RZB = 2500g;	15 min
2	RZB = 2500g + RZB = 3500g	15 min + 15 min
3	RZB = 8500g;	30 min
4	Druckfiltration; A= 158 cm ²	25 min
5	Druckfiltration; A = 17 cm ²	60 min

Abb. 4.8: Konzentrationen der 6 ausgewählten PCB im DEV-S4 bei verschiedenen Clean-Up-Schritten.

Der direkte Vergleich zwischen Säulenversuch und DEV-S4 ist in Abb. 4.9 dargestellt. Die PCB-Konzentrationen der zentrifugierten Proben des DEV-S4 liegen in der Regel (und z.T. sehr deutlich) über den Konzentrationen im Säulenuelat, während die Konzentrationen der druckfiltrierten Proben z.T. deutlich unter den Konzentrationen im Säulenuelat liegen, obwohl die Trübewerte ähnlich sind. PCB 52 mit den höchsten Konzentrationen zeigt gute Übereinstimmung zwischen filtrierten Proben (DEV-S4) und Säulenuelat. Die Minderbefunde der filtrierten Proben dürften auf eine Sorption im Filtermaterial zurückzuführen sein (PCB mit geringer Wasserlöslichkeit und daher hoher Sorptionsneigung sind besonders betroffen).

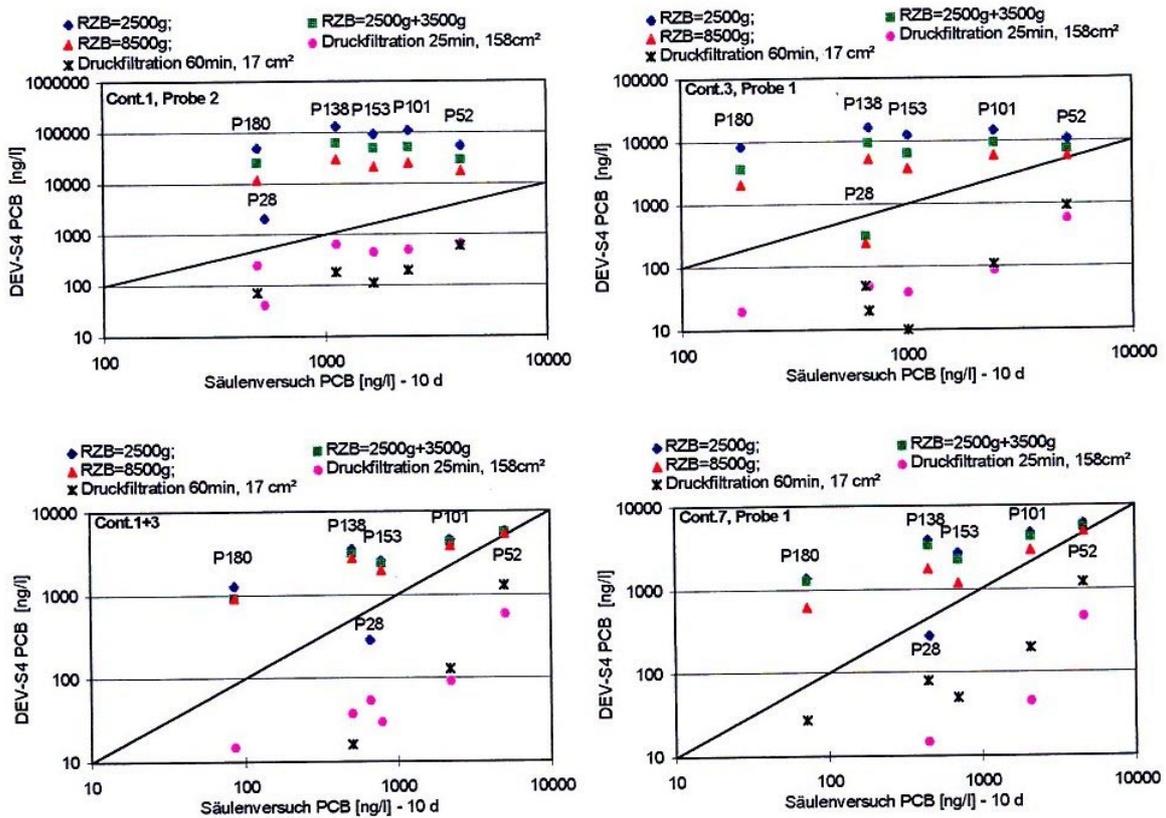


Abb. 4.9: Vergleich der PCB-Konzentrationen im Säuleneluat nach 10 Tagen Elution und im DEV-S4 nach den verschiedenen Clean-Up-Schritten (gleiche Konzentrationen müßten auf der eingezeichneten Geraden liegen).

4.5 Zusammenhang zwischen PCB-Konzentrationen im Eluat und Trübe

Probe 1 von Cont, 3 zeigt im Eluat zwischen dem 1. Tag und dem 8. Tag zunächst einen Anstieg und dann einen Abfall aller PCB-Konzentrationen, wobei die schlecht wasserlöslichen PCB stärker betroffen sind als solche mit hoher Wasserlöslichkeit. Betrachtet man die Trübe im gleichen Zeitraum, so läßt sich ein den PCB-Konzentrationen ähnlicher Verlauf feststellen. Ähnliches gilt auch für die Ergebnisse des DEV-S4: Hohe Trübewerte korrelieren mit hohen PCB-Konzentrationen bei den zentrifugierten Proben.

Eine Erhöhung der PCB-Konzentration im Eluat durch die Trübe läßt sich mit folgender Gleichung beschreiben:

$$C_{w,Trübe} = C_{w,sat} (1 + K_{d, Trübe} f_{Trübe}) \quad (\text{Gl. 4.1})$$

$C_{w,Trübe}$ und $C_{w,sat}$ bezeichnen die Konzentration des Schadstoffs im trübstoffhaltigen Wasser bzw. die Wasserlöslichkeit der entsprechenden Verbindung aus dem Gemisch. $K_{d, Trübe}$ beschreibt die Verteilung des Schadstoffs zwischen Wasser und Feststoff. $f_{Trübe}$ ist der Feststoffgehalt im trüben Wasser und läßt sich über einen Eichfaktor aus der gemessenen Trübe (FNU) bestimmen. Dieser Eichfaktor liegt nach unseren Erfahrungen bei ca. 0,35. Aus Gleichung 4. 1 ergibt sich dann

$$C_{w,Trübe} = C_{w, sat} (1 + K_{d, Trübe} 0,35 \text{ FNU}). \quad (\text{Gl. 4.2})$$

In Abb. 4.10 a und Abb. 4.10 b sind die Trübewerte und PCB-Konzentrationen vom Säuleneluat und zusätzlich von den zentrifugierten Proben des TZW gegeneinander aufgetragen. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf des Modells (Gl. 4.1) an, das auf die gemessenen Daten gefittet wurde (einziger

Fittingfaktor ist $K_{d, Trübe}$). Die Konzentrationen des 1. Tages wurden nicht mit berücksichtigt, da hier die Retardation der Filterschicht die Ergebnisse verfälschen würde. $C_{w,sat}$ wurde aus den konstantbleibenden Konzentrationen der letzten 4-5 Probenahmen aus allen Säulen gemittelt. Da diese Konzentrationen (mit Ausnahme von PCB 180) unabhängig von der Belastung des Bodens in etwa gleich hoch sind (siehe Abb. 4.7), kann man davon ausgehen, daß zu Versuchsende weitgehend $C_{w,sat}$ erreicht ist.

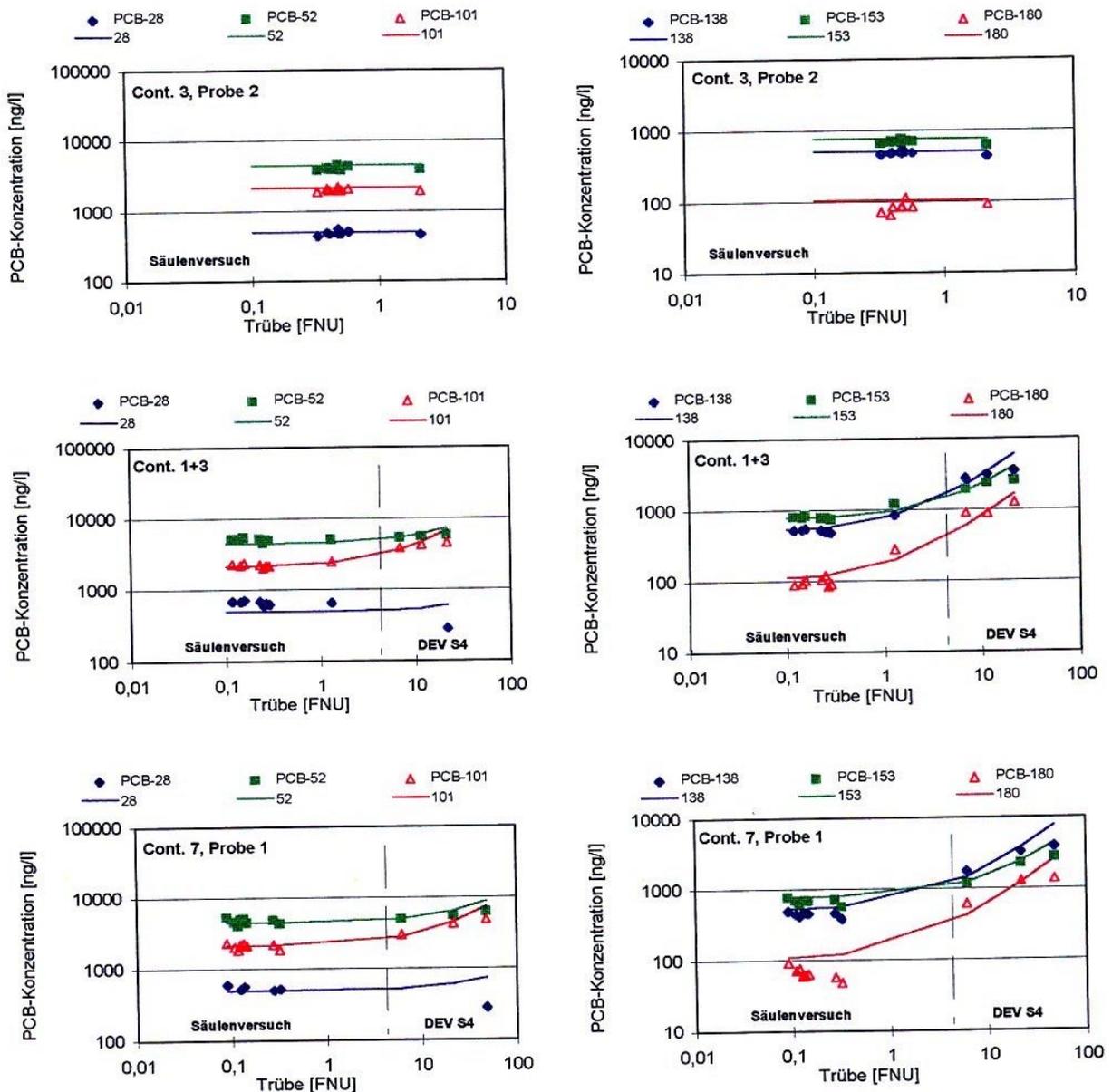


Abb. 4.10 a: Abhängigkeit der PCB-Konzentration von der Trübe im Säulenversuch und DEV-S4 (zentrifugiert), gemessene Daten (Punkte) und Modell (durchgezogene Linie) für die gering belasteten Bodenproben.

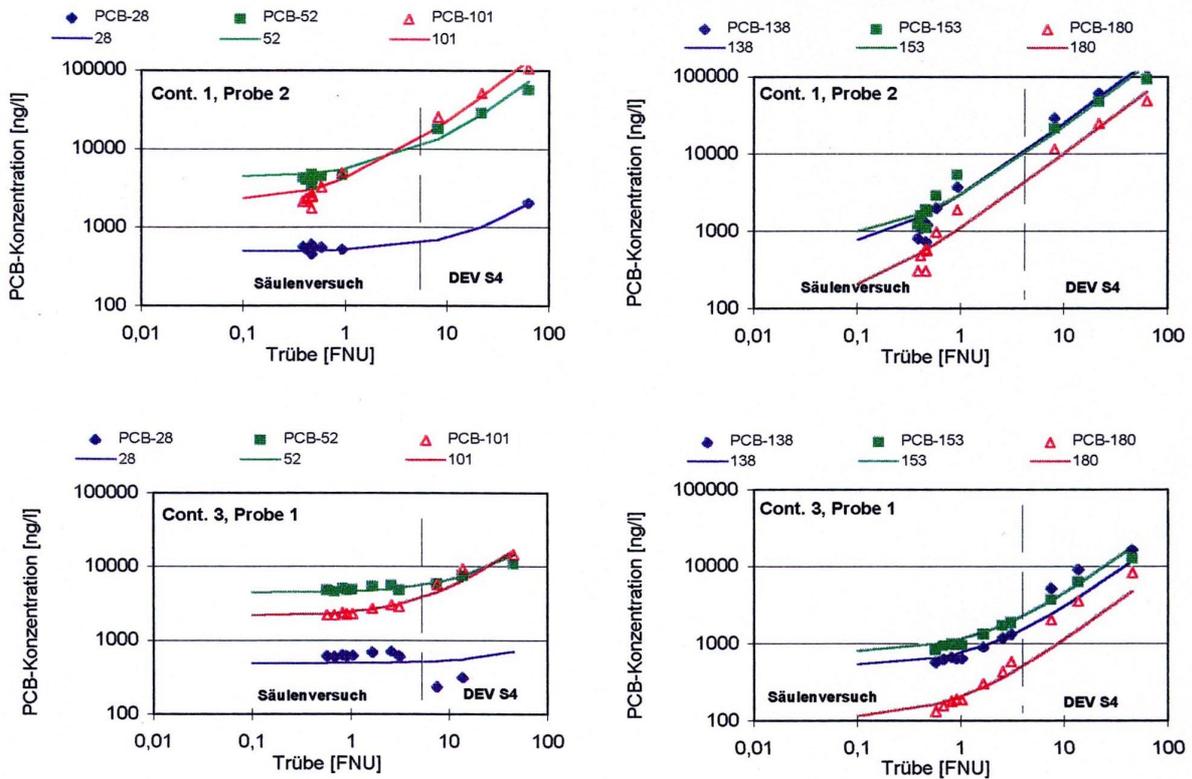


Abb. 4.10 b: Abhängigkeit der PCB-Konzentration von der Trübe im Säulenversuch und DEV-S4 (zentrifugiert), gemessene Daten (Punkte) und Modell (durchgezogene Linie) für die beiden hoch belasteten Bodenproben.

In den Säulenversuchen zeigt sich kein Einfluß der Trübe auf die Konzentrationen der PCB 28 und 52, bei gering belasteten Proben gilt dies auch für PCB 101. PCB 138, 153 und 180 zeigen bei den gering kontaminierten Proben bei Trübewerten über 1 FNU eine Zunahme der Konzentrationen. Bei den hochkontaminierten Proben ist ein Anstieg der Konzentrationen der PCB 138, 153 und 180 auch bei Trübewerten von 0,5 FNU vorhanden. Dies kann auf einen Austrag von z.B. Transformatoröl in Phase (oder Emulsion) hindeuten, zumal in diesen Proben auch die PCB 28 und 52 vom Anstieg betroffen sind. In Tab. 4.4 und Abb. 4.11 sind die aus dem Modell ermittelten $\log K_{d, \text{Trübe}}$ -Werte gegen die Wasserlöslichkeiten der reinen PCB-Komponenten aufgetragen. Mit abnehmender Wasserlöslichkeit nimmt der $K_{d, \text{Trübe}}$ nahezu linear zu. Je geringer die Wasserlöslichkeit des PCB ist, desto größer ist der Einfluß der Trübe auf die Eluatkonzentrationen bzw. desto höher ist die Sorption der PCB auf suspendierten Partikeln. Die unterschiedlichen $K_{d, \text{Trübe}}$ -Werte der einzelnen Proben dürfte auf die unterschiedliche Sorptionskapazität der suspendierten Partikel oder Kolloide zurückgehen.

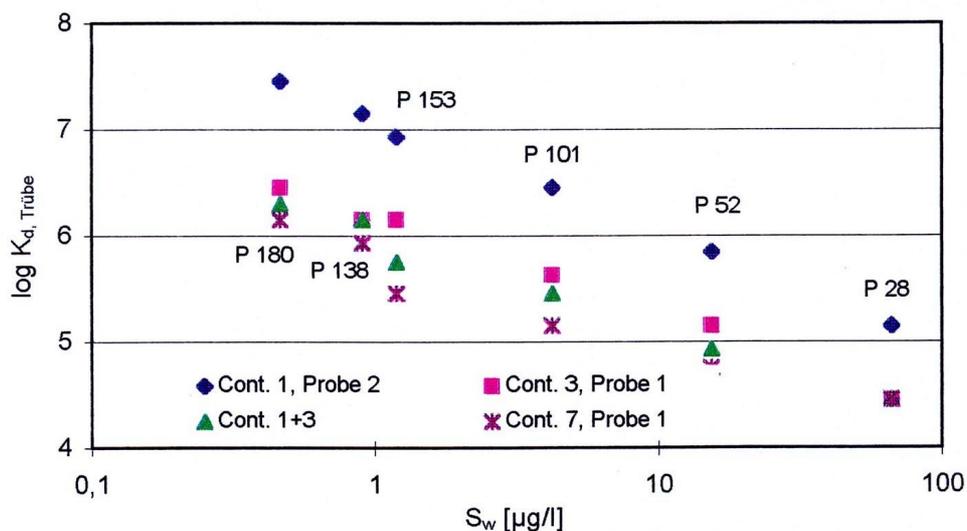


Abb. 4.11: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{d, \text{Trübe}}$ von der Wasserlöslichkeit S_w der einzelnen PCB (abweichende Werte bei Cont. 1, Probe 2 deuten auf einen Austrag von residualer Phase z.B. als Emulsion hin).

Tab. 4.4: Verteilungskoeffizient $K_{d, \text{Trübe}}$ und die Wasserlöslichkeiten S_w der PCB als Einzelsubstanzen

PCB	S_w [µg/l]	$\log K_{d, \text{Trübe}}$			
		Cont. 1- Probe 2	Cont. 3, Probe 1	Cont. 1+3	Cont. 7. Probe 1
28	66,1	5,15	4,46	4,46	4,46
52	15,3	5,85	5,15	4,93	4,76
101	4,2	6,46	5,63	5,46	5,15
138	0,9	7,15	6,15	6,15	5,93
153	1,19	6,93	6,15	5,76	5,46
180	0,46	7,46	6,46	6,30	6,15

4.6 PCB-Konzentrationen der Bodenproben vor und nach der Elution

Die Extraktion der Bodenproben wurde wie in 3.4 beschrieben durchgeführt, In Tab. 4.5 sind die PCB-Konzentrationen der Rückstellproben und der Proben aus den Säulen (nach der Elution) aufgelistet (jeweils Mittelwerte aus 3 - fach Proben; Abweichung < 20 %). Die PCB-Belastung der verwendeten Bodenproben unterscheiden sich um mehr als 2 Größenordnungen. Zum Vergleich sind die Gehalte des Originalbodens, die vom TZW ermittelt wurden, ebenfalls in Tab. 4.5 aufgelistet.

Die mittels überkritischem CO_2 extrahierten Rückstellproben ergaben Konzentrationen, die bis auf die hochkontaminierte Probe Cont. 1, Probe 2 gut mit den Angaben des TZW übereinstimmen. Bei der Probe Cont. 1, Probe 2 sind die neu ermittelten Konzentrationen z.T. geringer, z.T. aber auch höher als vom TZW angegeben.

Die verschiedenen Massen der einzelnen PCB vor Versuchsdurchführung von den in die Säulen eingebauten Bodenprobenmengen sind in Abb. 4.12 a dargestellt. Das Verteilungsmuster innerhalb der Proben ist für alle 6 PCB ungefähr gleich, unabhängig von der PCB-Belastung (siehe Abb. 4.12 b).

Vergleicht man die nach 15 Tagen Elution ausgetragenen PCB-Massen der um mehr als Faktor 100 unterschiedlich belasteten Bodenproben (Abb. 4.13 a), so unterscheiden sich diese nur geringfügig voneinander.

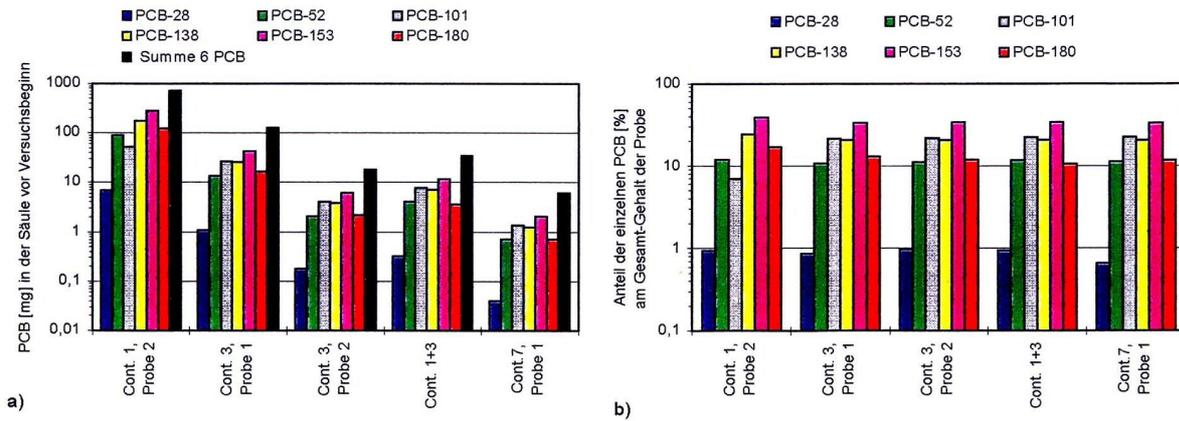


Abb. 4.12: a) PCB-Massen der in die Säule eingebauten Bodenprobe vor Versuchsbeginn.
 b) Anteil der einzelnen PCB an der PCB-Gesamtmasse der Bodenproben

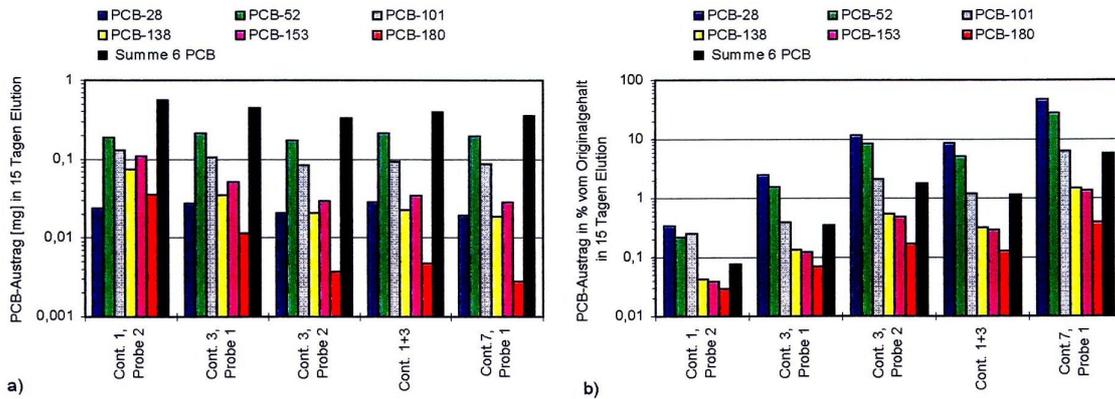


Abb. 4.13: a) Vergleich des PCB-Austrags in 15 Tagen Elution aus den Säulen.
 b) Prozentualer Anteil der in 15 Tagen ausgetragenen PCB-Masse vom Originalgehalt.

Die Gesamt-PCB-Massen der eingebauten Bodenproben nehmen durch die 15 - tägige Elution bei der hochbelasteten Probe um weniger als 0,1 % und bei der am geringsten belasteten Probe (Cont. 7, Probe 1) um weniger als 10 % (Abb. 4. 13 b; Tab. 4.6) ab. Es findet keine signifikante Abnahme der PCB-Konzentrationen im Boden durch die Elution statt.

Tab. 4.5: PCB-Konzentrationen in mg/kg Trockensubstanz der Originalböden, der Rückstellproben und der Bodenproben nach der Säulenelution.

PCB	Cont. 1, Probe 2 (mg/kg)	Cont. 3, Probe 1 (mg/kg)	Cont. 3, Probe 2 (mg/kg)	Cont. 1+3 (mg/kg)	Cont.7, Probe 1 (mg/kg)
Originalboden (Daten vom TZW)					
28	<1	<1	keine Angaben	<1	<1
52	530	.27	-	8,7	2,2
101	970	70	-	18	4,2
138	740	79	-	20	4,7
153	860	61	-	16	3,9
180	530	37	-	9,6	2-2
Σ 6 PCB	3630	274	-	72,3	17,2
Rückstellproben (SFE-Extraktion)					
28	19,6	3,0	0,4	0,8	0,1
52	246,7	37,0	5,0	10,1	1,9
101	146,4	73,2	9,8	19,1	3,7
138	495,7	70,5	9,3	17,7	3,4
153	800,9	115,4	15,2	29,0	5,5
180	348,4	45,0	5,4	9,1	1,9
Σ 6 PCB	2057,6	344,0	45,2	85,7	16,4
Proben nach der Säulenelution (SFE-Extraktion)					
28	16,6	0,9	0,3	0,6	0,1
52	223,0	18,6	4,1	8,2	0,8
101	132,0	10,5	9,2	17,8	1,5
138	444,6	35,7	8,8	17,0	2,8
153	724,0	58,3	14,2	27,9	4,6
180	14,8	20,5	5,0	10,5	1,6
Σ 6 PCB	1555,0	144,4	41,5	82,0	11,3

Die in Tab. 4.5 aufgezeigten Unterschiede der PCB-Konzentrationen dürften auf die Heterogenität vor allem der hochkontaminierten Proben zurückgehen.

Tab. 4.6: PCB-Gehalte der in die Säulen eingebauten Böden und die in 15 Tagen eluierte PCB-Masse.

PCB	Cont. 1, Probe 2	Cont. 3, Probe I	Cont. 3, Probe 2	Cont. 1+3	Cont.7, Probe 1
PCB-Gehalt [µmol] im Boden der Säulen vor Versuchsbeginn					
28	6,97	1,10	0,18	0,32	0,04
52	87,76	13,66	2,04	< 4,11	0,70
101	52,08	27,02	4,00	7,74	1,38
138	176,36	26,04	3,78	7,17	1,26
153	284,98	42,63	6,20	11,77	2,04
180	123,95	16,61	2,18	3,68	0,72
Σ 6 PCB	732,11	127,1	18,39	34,79	6,15

PCB	Cont. 1, Probe 2	Cont. 3, Probe 1	Cont. 3, Probe 2	Cont. 1+3	Cont. 7, Probe 1
PCB-Masse [mg] eluiert im Zeitraum von 15 Tagen					
28	0,024	0,028	0,021	0,028	0,019
52	0,189	0,213	0,173	0,214	0,198
101	0,131	0,106	0,085	0,094	0,088
138	0,075	0,035	0,021	0,023	0,019
153	0,110	0,052	0,030	0,035	0,028
180	0,036	0,012	0,004	0,005	0,003
Σ 6 PCB	0,56	0,45	0,33	0,40	0,35
Eluierte Masse in % vom Gesamtgehalt					
28	0,34	2,51	11,63	8,66	47,44
52	0,22	1,56	8,45	5,21	28,07
101	0,25	0,39	2,13	1,22	6,39
138	0,04	0,13	0,54	0,32	1,47
153	0,04	0,12	0,48	0,29	1,38
180	0,03	0,07	0,17	0,13	- 0,39
Σ 6 PCB	0,08	0,35	1,81	1,14	5,76

5. Zusammenfassung

Die Erfahrungen mit PCB kontaminierten Proben haben gezeigt, daß die Säulenversuche, wie bei PAK bereits erprobt, problemlos durchgeführt werden können. Folgende Ergebnisse lassen sich festhalten:

- **Nach wenigen Tagen (2-5) werden i.a. relativ stabile Konzentrationen im Eluat erreicht. Bei trübstoffhaltigem Eluat gehen die Konzentrationen erst später auf einen gleichbleibenden Wert zurück (C_{sat}).**
- **PCB-Konzentrationen im Eluat aller Proben sind ähnlich und unabhängig von der PCB-Belastung des Bodens (Abb. 4.7).**
- **Trübe-Werte liegen nach kurzer Zeit (1-7 Tagen) unter 1 FNU. Erhöhte Trübewerte korrelieren mit erhöhten Konzentrationen im Eluat. Für Trübewerte kleiner 1 FNU ist mit keiner/wenig Beeinflussung der Konzentrationen der PCB durch die Trübe zu rechnen. Der trübebedingte Austrag von PCB ist abhängig von der Wasserlöslichkeit der einzelnen PCB. Je höher die Wasserlöslichkeit, desto geringer ist der Einfluß der Trübe auf die Eluatkonzentration.**
- **Durch Verwendung eines gestuften Quarzsandfilters läßt sich der Trübstoffaustrag aus der Probe schon zu Versuchsbeginn (2 Tage) minimieren. Allerdings werden Schadstoffe mit sehr geringer Wasserlöslichkeit retardiert, erreichen aber spätestens nach ca. 3 Tagen eine konstante Konzentration im Eluat.**
- **Keine Übereinstimmung der PCB-Konzentrationen im DEV-S4 und Säuleneluat. Im zentrifugierten DEV-S4 Eluat treten Höherbefunde durch Trübe, im druckfiltrierten DEV-S4 Eluat Minderbefunde durch Sorption auf (beides betrifft vor allem die PCB mit geringer Wasserlöslichkeit).**

Anhang:

PCB-Konzentrationen (ng/l) im Säuleneluat

Cont. 1, Probe 2

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	1295,7	11447	13592	10124	14949	5234,3
11:33	522,0	4568,5	4514,7	3158,7	4606,7	1603,5
17:35	527,3	4338,0	3832,4	2484,2	3648,9	1215,5
23:36	477,2	4148,2	3966,0	2805,0	4043,6	1436,8
44:16	423,8	3369,5	2524,6	1521,8	2179,8	733,8
68:06	528,1	4738,8	5034,2	3839,9	5498,4	1974,2
143:15	562,1	4519,7	3300,8	2046,4	2981,3	994,1
165:10	538,2	4108,2	2481,5	1233,5	1840,0	568,3
189:12	616,9	4820,9	2822,5	1317,5	1953,5	610,2
211:00	462,0	3493,7	1809,7	746,3	1129,0	315,5
238:33	530,4	4076,4	2362,5	1114,5	1652,5	492,4
312:50	557,3	4241,6	2512,9	1242,0	1845,7	582,9
358:10	574,4	4345,7	2175,0	819,2	1226,6	315,7

Cont. 1+3

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	522,0	3815,5	1611,1	378,0	553,0	74,5
11:33	535,1	3853,8	1582,5	297,5	467,1	35,0
17:35	608,8	4483,9	1866,7	363,9	590,3	46,5
23:36	579,3	4287,1	1824,0	360,8	553,8	67,5
44:16	629,5	4758,4	2048,0	472,2	694,4	74,6
68:06	662,7	5147,3	2528,8	858,3	1235,1	284,4
143:15	690,0	5246,8	2254,9	534,1	807,7	93,9
165:10	732,4	5504,3	2405,6	558,1	855,6	105,0
189:12	699,1	5284,2	2338,6	528,3	823,4	90,6
211:00	697,9	5200,5	2295,1	525,2	798,6	107,8
238:33	651,4	5026,5	2200,7	502,6	778,4	86,0
312:50	608,8	4625,6	2068,4	508,0	797,3	122,4
358:10	640,8	5008,8	2173,0	491,7	751,5	93,2

Cont. 3, Probe 1

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	456,8	3324,8	1576,2	583,4	869,1	173,2
11:33	462,9	3443,6	1469,4	361,3	533,8	99,5
17:35	523,7	3804,5	1635,2	399,4	572,5	92,5
23:36	536,8	4001,8	1905,7	604,2	886,2	217,6
44:16	570,4	4352,5	2241,8	812,1	1178,0	291,8
68:06	619,9	4860,0	2883,1	1347,3	1901,8	596,7
143:15	732,3	5725,5	3087,7	1184,4	1755,5	447,9
165:10	710,7	5454,0	2730,7	922,6	1354,1	308,8
189:12	639,9	4906,8	2322,9	658,2	972,9	191,9
211:00	621,9	4825,0	2311,0	662,2	984,3	192,5
238:33	651,6	5123,6	2423,1	674,8	1000,8	182,5
312:50	612,1	4694,2	2225,9	642,1	953,9	163,0
358:10	624,5	4876,2	2231,5	582,8	841,1	134,6

Cont. 7, Probe 1

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	467,3	3452,4	1512,2	449,5	651,5	139,2
11:33	549,3	4143,3	1634,2	291,5	422,9	34,5
17:35	577,7	4481,5	1793,8	315,2	467,5	33,9
23:36	531,0	4207,2	1713,2	324,5	474,4	32,8
44:16	505,2	3990,9	1668,0	311,0	484,8	37,8
68:06	526,8	4372,1	1878,6	383,1	569,8	48,7
143:15	583,0	5134,1	2274,8	465,4	708,3	61,8
165:10	614,3	5309,0	2330,8	491,4	771,3	93,2
189:12	529,4	4992,7	2208,5	454,3	687,2	60,9
211:00	510,1	4936,6	2198,3	465,9	715,5	58,5
238:33		4598,8	2066,7	445,7	698,7	71,5
312:50	381,0	4066,7	1863,7	418,9	627,2	76,6
358:10	332,2	4540,2	2138,0	463,4	683,8	63,9

Cont. 3, Probe 2

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	407,6	2998,6	1288,3	346,5	485,5	83,7
11:33	386,1	2984,1	1249,4	299,6	389,5	36,7
17:35	484,9	3797,1	1636,0	335,5	505,8	43,3
23:36	453,7	3654,6	1613,1	340,9	499,0	49,4
44:16	467,3	3864,9	1862,6	415,4	598,4	68,4
68:06	461,9	3939,6	1948,7	446,0	631,9	93,7
143:15	510,7	4356,2	2103,7	497,1	727,4	87,2
165:10	559,7	4560,1	2225,0	529,4	777,9	88,2
189:12	488,3	4165,7	2099,6	487,7	694,2	66,3
211:00	472,6	3996,5	1994,2	485,8	700,6	85,1
238:33	468,6	3975,6	1989,9	499,5	721,8	86,6
312:50	484,5	3867,2	1984,5	514,4	729,8	115,1
358:10	444,0	3857,9	1919,3	469,2	671,9	72,8

Kontroll-Säule

Zeit [h:mm]	PCB-28	PCB-52	PCB-101	PCB-138	PCB-153	PCB-180
6:14	14,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
11:33	14,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
17:35	24,7	6,5	7,0	0,0	0,0	0,0
23:36	0,0	5,5	0,0	0,0	0,0	0,0
44:16	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
68:06	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
143:15	0,0	5,8	3,1	0,0	0,0	0,0
165:10	0,0	28,9	0,0	0,0	0,0	0,0
189:12	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
211:00	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
238:33	0,0	22,2	0,0	0,0	0,0	0,0
312:50	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
358:10	4,6	21,5	0,0	0,0	0,0	0,0