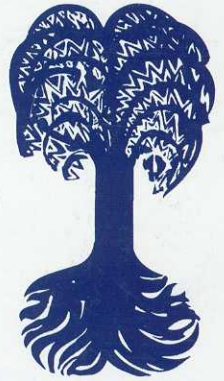




EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung: P. Grathwohl, G. Teutsch

Rainer Henzler

**Quantifizierung und Modellierung
der PAK-Elution aus verfestigten und
unverfestigten Abfallmaterialien**

TGA, C76, 2004

Quantifizierung und Modellierung der PAK-
Elution aus verfestigten und unverfestigten
Abfallmaterialien

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Rainer Henzler
aus Kirchheim/Teck

2004

Herausgeber: Institut für Geowissenschaften der Universität Tübingen
Sigwartstraße 10, D-72076 Tübingen

Schriftleitung der Reihe C: Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)
Lehrstuhl für Angewandte Geologie
Prof. Dr. Peter Grathwohl & Prof. Dr. Georg Teutsch

Redaktion: Dipl.-Geol. Björn Sack-Kühner

ISSN 0935-4948 (Print)
ISSN 1610-4706 (Internet)

TGA	Reihe C	Nr. 76	98 S., 59 Abb., 17 Tab.	Tübingen, Juli 2004
-----	---------	--------	-------------------------	---------------------

Quantifizierung und Modellierung der PAK-Elution aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien

von Rainer Henzler*

Kurzfassung: Nach der Bundesbodenschutzverordnung können Materialuntersuchungen herangezogen werden, um den zu erwartenden Schadstoffaustrag aus kontaminierten Materialien durch das Sickerwasser abzuschätzen. Für diese Arbeit wurden neben den drei Referenzmaterialien der BAM (Bundesanstalt für Materialkunde) noch 13 andere Abfallmaterialien ausgewählt, um das PAK-Desorptionsverhalten mittels geeigneter Laborexperimente zu untersuchen. Die untersuchten Materialien waren fünf teer- bzw. bitumenhaltige Bauschuttproben, zwei Straßenasphalte, drei Hausmüllverbrennungsaschen, zwei Gießereisande, Hochofenschlacke, Bleihüttengranulat, Gleisschotter und ein sandiges Altlastmaterial mit residualer Phase.

Unter natürlichen Ablagerungsbedingungen und bei größeren Schichtmächtigkeiten der Abfallmaterialien wird zumeist ein Desorptionsgleichgewicht erreicht, so dass sich im Eluat eine maximale Gleichgewichtskonzentration einstellen kann. Es wurden verschiedene Elutionsverfahren (Säulenversuch, Schütteltest und statische Hochdruckelution mit "Accelerated Solvent Extraction" (ASE)) durchgeführt, um die Gleichgewichtskonzentration zu bestimmen. Alle drei Versuche erbrachten vergleichbare Resultate.

Die dreifach durchgeführten Säulenversuche nach DIN V 19736 zeigten bei guter Probenhomogenisierung eine sehr gute Reproduzierbarkeit, auch laborübergreifend. Je niedriger der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient und umso langsamer die Desorptionskinetik (große Korndurchmesser, kleine Intrapartikelporositäten), umso schneller ging der Schadstoffaustrag zu Nichtgleichgewichtsbedingungen über. Für die Referenzmaterialien wurden die Konzentrationsverläufe über die Zeit mit dem numerischen Vorwärtsmodell "SMART" (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport) nachsimuliert. Für den teerhaltigen Bauschutt war "SMART" gut geeignet, den zeitlichen und quantitativen Konzentrationsverlauf für die einzelnen PAK über 230 Tage vorherzusagen. Für die Hausmüllverbrennungasche musste die Intrapartikelporosität angepasst werden, um eine Übereinstimmung der Modelldaten mit den gemessenen Daten zu erhalten. Die angepasste Intrapartikelporosität lag deutlich (Faktor 50) unter dem mit der Stickstoffporosimetrie gemessenen Wert. Für das Altlastmaterial mit residualer Phase musste ein Gleichgewichtsanteil mit 95 % eingeführt werden, so dass nur 5 % der PAK in den Partikeln sorbiert vorliegen (2-Regionen-Modell).

Des Weiteren wurden mit ASE die Gleichgewichtskonzentrationen bei höheren Temperaturen bestimmt. Da es sich bei der Desorption um einen endothermen Prozess handelt, nimmt die Gleichgewichtskonzentration bei höheren Temperaturen deutlich zu. Mit einem Van't-Hoff-Plot war es möglich, mit einer einfachen Regression die Desorptionenthalpie zu bestimmen. Je hydrophober die PAK und je höher die Sorptionskapazität des organischen Materials, umso höher waren die ermittelten Desorptionenthalpien. Mit einem Van't-Hoff-Plot ist es möglich, Gleichgewichtskonzentrationen auf tiefere Temperaturen, wie z. B. Grundwassertemperaturen zu extrapolieren.

Mit einem C_{org} -reichen Recyclingbinder wurden drei stärker kontaminierte Materialien verfestigt, um die PAK in einer Matrix zu immobilisieren. Die erstellten zylindrischen Prüfkörper wurden in Laborflaschen gehängt und das Wasser wurde nach diversen Zeitintervallen ausgetauscht. Der Schadstoffaustrag erfolgte unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, wobei die maximale Fracht aus den Prüfkörpern mit der Quadratwurzel der Zeit abnahm. Aufgrund der hohen Sorptionskapazität des Recyclingbinders wurden sehr niedrige scheinbare Diffusionskoeffizienten ermittelt. Nach Eluieren der Prüfkörper über 80 Tage unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wurden die maximalen Frachten bei höheren Temperaturen bestimmt. Mit einem Arrhenius-Plot konnte mit einer einfachen Regression die Aktivierungsenergie bestimmt werden. Diese lag zwischen -10 kJ mol^{-1} bis -27 kJ mol^{-1} höher als die korrespondierenden Desorptionenthalpien, da zusätzlich noch die Aktivierungsenergie für die Diffusion im Wasser aufgebracht werden muss.

* Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät an der Universität Tübingen

Anschrift des Verfassers: Rainer Henzler, Moltkestraße 41, 72072 Tübingen, e-mail: rainer.henzler@gmx.de

Quantification and modelling of the PAH-Elution from solidified and unsolidified waste materials

Abstract: Following the Federal Soil Protection Ordinance material investigations may be carried out to assess the risk of organic contaminant release from different materials with the percolation water. In addition to three reference materials from the BAM (Bundesanstalt für Materialkunde), 13 other materials were selected to investigate the PAH desorption behaviour using appropriate laboratory experiments. The materials used included five samples of demolition waste containing tar or bitumen, two road asphalts, three municipal solid waste incineration ashes, two foundry sands, furnace slag, lead works granulate, railway pebbles and a contaminated sandy gas works soil.

Under natural accumulation conditions and in a relative thick layer of waste material, the desorption equilibrium can be reached and a maximum concentration in the water phase can be expected. Different elution methods (column test, shaking test, static high pressure elution with Accelerated Solvent Extraction (ASE)) were adapted to determine the equilibrium concentrations. All three methods generated similar results.

Triplicate column tests using homogeneous samples following DIN V 19736 were carried out and showed a good reproducibility (even across different laboratories). The lower the equilibrium distribution coefficient and the slower the desorption kinetics (large grain diameter, small intraparticle porosity), the faster the contaminant release tends towards non-equilibrium conditions. The contaminant release over time for the three reference materials was simulated with the numerical model "SMART" (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport). For the demolition waste "SMART" predicted the contaminant release over 230 days reasonably well. For the municipal solid waste incineration ash it was necessary to adjust the intraparticle porosity to fit the modelling curve. The intraparticle porosity was clearly lower than the experimentally determined value. For the contaminated sandy soil containing residual phase an equilibrium part of 95 % had to be introduced, so that only 5 % of the PAH were sorbed in the particle (2-region-model).

The equilibrium concentrations at elevated temperatures were also determined. The desorption of PAH is an endothermal process and therefore the equilibrium concentration in water increases with increasing temperatures. With Van't-Hoff-plots the desorption enthalpy was determined and the results indicated, that the desorption enthalpies will increase with the hydrophobicity of the PAH compounds and the sorption capacity of the organic materials. It is possible to extrapolate the concentrations down to lower temperatures, e.g. groundwater temperatures.

Three relatively strong contaminated materials were solidified with a cement rich in C_{org} to immobilize the PAH. The prepared cylindrical specimens were stored in a glass bottle and the water was exchanged after varied time intervals. The contaminant release occurs under non-equilibrium conditions and the maximum fluxes decrease with the square root of time. Because of the high sorptivity of the cement very low apparent diffusion coefficients were determined. After elution over 80 days under non-equilibrium conditions the maximum fluxes were determined at elevated temperatures. With Arrhenius-plots it is possible to determine the activation energy. These values were between -10 kJ mol^{-1} and -27 kJ mol^{-1} higher than the determined corresponding desorption enthalpies because of the activation energy of aquatic diffusion.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von der EU im Rahmen des Projektes “GRACOS“ (Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites) und vom BMBF (Bundesministerium für Bildung und Forschung) im Rahmen des Projektes “Sickerwasserprognose“ gefördert.

Die Arbeit wurde von Herrn Prof. Dr. P. Grathwohl am Lehrstuhl für Angewandte Geologie vergeben und betreut. Sie wurde zwischen dem 1.2.2001 und 30.4.2004 angefertigt.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. P. Grathwohl für seine Anregungen und Hinweise. Dies trug zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Für die wertvolle Hilfe im hydrogeochemischen Labor danke ich R. Seelig, R. Riehle, B. Nisch, A. Hartmann-Renz sowie T. Wendel und A. Walz.

Fürs Korrekturlesen danke ich B. Kraft, H. J. Weiß und E. Henzler.

Für das gute Arbeitsklima innerhalb der Arbeitsgruppe sowie die freundschaftliche Zusammenarbeit danke ich T. Gocht, U. Maier, S. Bold, B. Susset, D. Halm, S. Kleineidam, C. Eberhardt, G. Wang, A. Olsson, A. Yida-de Mathos, S. Kummer, S. Kraft, R. Liedl, C. Schüth, H. Rügner, S. Brederode Ferreira Reckhorn, K. Ruopp, D. Zamfirescu, M. Piepenbrink und M. Rahman sowie allen anderen vom Lehrstuhl “Angewandte Geologie“.

Mein ganz spezieller Dank geht an meine Kollegin Iris Madlener, die mich in vielen Dingen, auch außerhalb des fachlichen Bereiches, sehr stark unterstützt und mir sehr geholfen hat.

Zu guter letzt möchte ich noch meinen Eltern speziell danken, da sie mir diese Ausbildung ermöglichten.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
1.1 Bundes-Bodenschutzgesetz	1
1.2 Sickerwasserprognose	1
1.3 Aufbau, Zielsetzung und Gliederung der Arbeit	2
2 Materialcharakterisierung	4
2.1 Einleitung	4
2.2 Grundlagen	5
2.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)	5
2.2.2 Sorption / Desorption	5
2.2.3 K_{OC} -Konzept	7
2.2.4 Löslichkeit nach dem Raoult'schen Gesetz	8
2.2.5 Einfluss von DOC und Partikel auf Gleichgewichtskonzentration	8
2.3 Material und Methoden	9
2.3.1 Materialauswahl	9
2.3.1.1 Herkunft der Materialien	9
2.3.1.2 Materialtypen	10
2.3.2 Aufbereitung der Materialien	12
2.3.3 Elution und Extraktion der Proben	13
2.3.3.1 Aufbau und Funktionsweise der ASE	13
2.3.3.2 Elution und Extraktion mit der ASE	13
2.3.3.3 Schütteltest	14
2.3.4 Batch-Sorptionsversuche	14
2.3.5 Analytik	14
2.3.5.1 Physikalische und chemische Parameter	14
2.3.5.2 PAK-Analytik	15
2.4 Ergebnisse und Diskussion	17
2.4.1 Physikalische Materialparameter	17
2.4.1.1 Korngrößenverteilung	17
2.4.1.2 Intrapartikelporosität und spezifische Oberfläche	17
2.4.2 Chemische Charakterisierung	17
2.4.2.1 Organischer Kohlenstoffgehalt	17
2.4.2.2 PAK-Konzentration in der Feststoffphase	17
2.4.2.3 PAK-Verteilungsmuster	18
2.4.2.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration im Wasser	19
2.4.2.5 Vergleich der experimentell bestimmten mit empirisch abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen	21
2.4.2.6 Auswertung der Schütteltests	22
2.4.2.7 Normierung von C_s auf f_{OC}	23
2.4.2.8 Sorptionsisothermen	23
2.5 Zusammenfassung	25
3 Säulenversuche	26
3.1 Einleitung	26

3.2 Grundlagen	26
3.2.1 Stofftransport im Wasser in porösen Medien	26
3.2.1.1 Hydrodynamische Prozesse	26
3.2.1.2 Einfluss von Sorptionsprozessen auf den Schadstofftransport	26
3.2.1.3 Mikrobiologischer Schadstoffabbau	27
3.2.2 Unterscheidung Gleichgewicht / Nichtgleichgewicht	27
3.2.3 Sättigungslänge	28
3.2.4 Desorptionskinetik	28
3.2.5 Schadstoffaustrag durch Intrapartikeldiffusion	30
3.3 Material und Methoden	31
3.3.1 Untersuchte Materialien	31
3.3.2 Versuchsaufbau und Konzeption des Säulenversuchs	31
3.3.2.1 Durchführung Tracertest	32
3.3.2.2 Bestimmung der interpartikulären Porosität	32
3.3.3 Numerische Modellierung der Ergebnisse	32
3.3.3.1 Intrapartikeldiffusion in sphärischen Körnern (BESSY)	32
3.3.3.2 Konservativer und reaktiver Stofftransport (SMART)	33
3.3.3.3 Modelleingabeparameter	34
3.4 Ergebnisse, Modellierung und Diskussion	34
3.4.1 Tracertest	34
3.4.2 PAK-Desorptionsverhalten verschiedener Materialien	35
3.4.2.1 Referenzmaterialien der BAM	35
3.4.2.2 Straßenasphalte	37
3.4.2.3 Bauschutt	37
3.4.2.4 Hausmüllverbrennungsaschen (HMVA)	38
3.4.3 Reproduzierbarkeit von Säulenversuchen	39
3.4.3.1 Parallelbeprobung	39
3.4.3.2 Externer Datenvergleich	40
3.4.4 Modellierung der Elutionskurven	41
3.4.4.1 Eingabeparameter für SMART	41
3.4.4.2 Modellierung für den Bauschutt BAM	42
3.4.4.3 Modellierung für die Hausmüllverbrennungsasche BAM	44
3.4.4.4 Modellierung für das Altlastmaterial	45
3.5 Zusammenfassung	46
4 Schadstofffreisetzung bei erhöhten Temperaturen	47
4.1 Einleitung	47
4.2 Theoretische Grundlagen	47
4.2.1 Einfluss von Temperatur und Druck auf Wasser	47
4.2.2 Sorptions-Thermodynamik	48
4.3 Material und Methoden	49
4.3.1 Durchführung der Elutionen bei verschiedenen Temperaturen	49
4.3.2 Bestimmung der Desorptionsenthalpie (ΔH_{Des})	49
4.3.3 Auswertung der Desorptionsenthalpien	50
4.3.3.1 "Partitioning" (Absorption):	50
4.3.3.2 Adsorption	51
4.3.3.3 Überlagerung von "Partitioning" und Adsorption	51
4.3.4 Sensitivität der $C_{w,eq}$ -Regression	51
4.3.4.1 Einfluss von K_d -Werten auf $C_{w,eq}$ -Regression	52
4.3.4.2 Einfluss des TOC auf $C_{w,eq}$ -Regression	52

4.3.4.3 Einfluss Gleichgewicht / Nichtgleichgewicht auf $C_{w,eq}$ -Regression	53
4.3.4.4 Einfluss der Temperatur auf die Struktur des organischen Materials	53
4.3.4.5 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie	55
4.4 Ergebnisse und Diskussion	56
4.4.1 Einfluss der Temperatur	56
4.4.2 Vant´t-Hoff-Plots	56
4.4.3 Einfluss der Schadstoffeigenschaften auf die Desorptionenthalpie	58
4.4.4 Abhängigkeit der Desorptionenthalpie vom organischen Material	59
4.4.5 Vergleich mit Literaturdaten	60
4.4.6 Anwendungsbereich für die Praxis	61
4.4.7 Einschränkungen und Randbedingungen für die $C_{w,eq}$ -Regression	62
4.5 Zusammenfassung	63
5 Schadstoffimmobilisierung	64
5.1 Einleitung	64
5.2 Grundlagen	65
5.2.1 Fracht aus einem Verfestigungskörper	65
5.2.2 Einfluss der Temperatur	65
5.3 Material und Methoden	66
5.3.1 Verwendete Materialien	66
5.3.2 Erstellung der Prüfkörper	66
5.3.3 Versuchsdurchführung	66
5.3.3.1 Beprobung in Laborflaschen	66
5.3.3.2 Beprobung mit der ASE	67
5.3.4 Modellierung der Elutionsdaten	67
5.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie (ΔE_a)	68
5.4 Ergebnisse und Diskussion	68
5.4.1 Charakterisierung des Recyclingbinders	68
5.4.2 Gleichgewichtselution	69
5.4.3 Ergebnisse und Modellierung der Elutionsversuche	71
5.4.4 Bestimmung der effektiven Porosität	72
5.4.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie	73
5.4.6 Extrapolation auf tiefere Temperaturen	75
5.5 Zusammenfassung	76
6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	77
7 Literaturverzeichnis	79
8 Anhang	88

Abkürzungsverzeichnis

Liste der im Text verwendeten Abkürzungen:

Ace	Acenaphthen
AG	Asphalt-Granulate
AL	Altlast
Ant	Anthracen
Any	Acenaphthylen
ASE	Accelerated Solvent Extractor
BaA	Benzo(a)anthracen
BAM	Bundesforschungsanstalt für Materialkunde und Materialprüfung
BaP	Benzo(a)pyren
BbF	Benzo(b)fluoranthren
BBodSchG	Bundes-Bodenschutz-Gesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz-Verordnung
BESSY“	<u>B</u> atch <u>E</u> xperiment <u>S</u> imulation <u>S</u> ystem”
BghiP	Benzo(g,h,i)perylen
BHG	Bleihüttengranulat
BkF	Benzo(k)fluoranthren
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BS	Bauschutt
BSM	Bauschutt Mainz
Chr	Chrysen
DahA	Dibenzo(a,h)anthracen
DOC	gelöster organischer Kohlenstoff
EPA	Environmental Protection Agency
Fln	Fluoren
Fth	Fluoranthren
FNU	Formacin Nephelin Unit
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometer
GG	Gleichgewicht
GRACOS	<u>G</u> roundwater <u>R</u> isk <u>A</u> ssessment at <u>C</u> ontaminated <u>S</u> ites
GS	Gleisschotter
GSH	Gießereisand harzgebunden
GST	Gießereisand tongebunden
HOS	Hochfenschlacke
Indeno	Indeno(1,2,3-cd)pyren
IP	Intrapartikelporosität
IP _{eff}	Effektive Intrapartikelporosität
KrW/AbfG	Kreislaufwirtschafts- und Abfallgesetz
LAGA	Ländergemeinschaft Abfall
LUA	Landesumweltamt
Nap	Naphthalin
NGG	Nichtgleichgewicht
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
Phe	Phenanthren
PK	Prüfkörper
PP	Porosität Prüfkörper
Py	Pyren
RB	Recyclingbinder
SMART	“ <u>S</u> reamtube <u>M</u> odel for <u>A</u> dvective and <u>R</u> eactive <u>T</u> ransport”
SV	Säulenversuch
TOC	gesamter organischer Kohlenstoff
TTÜ	Straßenasphalt Tübingen
TZW	Technologie-Zentrum-Wasser

Symbolverzeichnis

Abkürzungen in Klammern: L: Länge; L²: Fläche; L³: Volumen; M: Masse; t: Zeit, N: Kraft
K: Kelvin; J: Joule

a	Korndurchmesser [L]
a_{eff}	Effektiver Korndurchmesser [L]
A	Querschnittsfläche [L ²]
A_0	Kontaktfläche pro Einheitsvolumen [L ⁻¹]
A_o	Präexponentieller Faktor [-]
C/C_o	Relative Stoffkonzentration im Sickerwasser [-]
$C_{eq\ TOC}$	Erhöhte Gleichgewichtskonzentration durch Einfluss des TOC [M L ⁻³]
C_{org}	Gehalt an organischem Kohlenstoff [%]
C_s	Konzentration einer Verbindung in der Feststoffphase [M M ⁻¹]
C_w	Konzentration einer Verbindung in Wasser [M L ⁻³]
$C_{w,eq}$	Gleichgewichtskonzentration einer Verbindung in Wasser [M L ⁻³]
$C_{wi\ sat}$	Sättigungskonzentration der Einzelsubstanz in Wasser [M L ⁻³]
D	Durchmesser der Säule [L ²]
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [L ² T ⁻¹]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient im freien Wasser [L ² T ⁻¹]
D_e	Effektiver Diffusionskoeffizient [L ² T ⁻¹]
f_i	Massenfraktion der Einzelsubstanz [-]
$f_{16\ EPA-PAK}$	Massenfraktion der $\Sigma 16$ EPA-PAK [-]
F	Fracht [M M ⁻¹ t ⁻¹]
F_{max}	Maximale Fracht [M M ⁻¹ t ⁻¹]
f_{oc}	Fraktion an organisch gebundenem Kohlenstoff [-]
f_{TOC}	Fraktion an TOC im Eluat [-]
h/l	Hydraulischer Gradient [-]
K	Thermodynamische Gleichgewichtskonstante, bzw. Verteilungskoeffizient [-]
k	Stoffübertragungskoeffizient [L t ⁻¹]
K_d	Gleichgewichtsverteilungskoeffizient Feststoff/Wasser [L ³ M ⁻¹]
$K_{d\ DOC}$	GG-Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und gelöstem. org. Material [L ³ M ⁻¹]
$K_{d\ TOC}$	GG-Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und gesamtem org. Kohlenstoff [L ³ M ⁻¹]
k_f	Durchlässigkeitsbeiwert [L T ⁻¹]
K_{Fr}	Freundlich Sorptionskoeffizient [(M M ⁻¹) (M L ⁻³) ^{-1/n}]
K_{OC}	GG-Verteilungskoeffizient bezogen auf den organischen Kohlenstoff [L ³ M ⁻¹]
K_{OW}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient [-]
L	Säulenlänge [L]
m	Empirischer Archie-Koeffizient [-]
M	Schadstoffmasse nach der Zeit t [M M ⁻¹]
M_{eq}	Schadstoffmasse im Gleichgewicht [M M ⁻¹]
M_{mix}	Durchschnittliches molares Gewicht der organischen Mischung [g mol ⁻¹]
M_i	Molares Gewicht der Einzelsubstanz [g mol ⁻¹]
M_t	Schadstoffmasse im Körper nach der Zeit t [M M ⁻¹]
n	Porosität [-]
n_e	effektive Porosität [-]
$1/n$	Freundlich-Exponent [-]
Q	Durchflussmenge pro Zeit [L ³ T ⁻¹]
R	Gaskonstante [J mol ⁻¹ K ⁻¹]
R^2	Bestimmtheitsmaß [-]
S	Löslichkeit [M L ⁻³]
S_i	Löslichkeit der Einzelsubstanz [M L ⁻³]
SA	Spezifische Oberfläche [L ² M ⁻¹]
S_{sub}	Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit [M L ⁻³]

T	Temperatur [K]
t	Zeit [T]
T_g	Übergangstemperatur [k]
V	Volumen [L^3]
v_a	Abstandsgeschwindigkeit [$L T^{-1}$]
v_e	Transportgeschwindigkeit [$L T^{-1}$]
v_f	Filter- oder Darcy-Geschwindigkeit [$L T^{-1}$]
X_s	Sättigungslänge [L]

Verwendete Griechische Symbole:

α	Kapazitätsfaktor [-]
β	Wasser / Feststoff-Verhältnis [-]
δ	Konstriktivität der Poren [-]
δ	Korndichte [$M L^{-3}$]
ΔE_a	Aktivierungsenergie [$J mol^{-1}$]
ΔE_{adsorp}	Adsorptionspotential [$J mol^{-1}$]
ΔE_{diff}	Energie für Diffusion im Wasser [$J mol^{-1}$]
ΔG°	Gibb'sche Energie [$J mol^{-1}$]
ΔH°	Enthalpie [$J mol^{-1}$]
ΔH_{absorp}	Absorptionsenthalpie [$J mol^{-1}$]
ΔH_{adsorp}	Adsorptionsenthalpie [$J mol^{-1}$]
ΔH_{Des}	Desorptionsenthalpie [$J mol^{-1}$]
ΔH_{ow}	„enthalpy of phase transfer between octanol and water“ [$J mol^{-1}$]
ΔH_{Sol}	Lösungsenthalpie [$J mol^{-1}$]
$\Delta H_{sol solid}$	Lösungsenthalpie der festen Substanz [$J mol^{-1}$]
$\Delta H_{sol sub}$	Lösungsenthalpie der unterkühlten Flüssigkeit [$J mol^{-1}$]
ΔH_s^{ex}	“molar excess heat of mixing in solvent” [$J mol^{-1}$]
ΔH_{sw}	“molar heat of partitioning between water and solvent” [$J mol^{-1}$]
ΔH_w	“molar heat of solution in water” [$J mol^{-1}$]
ΔH_w^{ex}	“molar excess heat of mixing in water” [$J mol^{-1}$]
ΔS°	Entropie [$J mol^{-1} K^{-1}$]
ε	Intrapartikelporosität [-]
ε_{eff}	Effektive Intrapartikelporosität [-]
γ_i	Aktivitätskoeffizient [-]
τ_f	Tortuositätsfaktor [-]
η	Viskosität des Wassers [$N m^{-2}$]
ρ	Trockenraumdichte [$M L^{-3}$]
χ_i	Molfraktion [-]

1 Einleitung

1.1 Bundes-Bodenschutzgesetz

Böden sind das Ergebnis einer sehr langen Entstehungs- bzw. Entwicklungsgeschichte. Ihre Neubildung erfolgt extrem langsam. Sie bilden eine bisher oft zu wenig beachtete Lebensgrundlage der Menschheit. Böden kommen weltweit in großer Vielfalt vor und erfüllen für Menschen, Tiere, Pflanzen und Bodenorganismen viele natürliche Funktionen. Als wichtiger Bestandteil des Naturhaushaltes dienen sie beispielsweise als Puffer im Wasser- und Stoffkreislauf und sind wichtiger Schadstofffilter für das Grundwasser.

Die seit 1978 erfolgte Wortschöpfung „Altlast“ ist zu einem zentralen Thema für die Umwelt-, Wirtschafts- und Gesellschaftspolitik in der BRD geworden. Mit Stand vom August 1997 sind nach Holzwarth et al. (1998) insgesamt ca. 190 000 altlastverdächtige Flächen erfasst worden, wovon ca. 87 000 ehemalige Depo-nien und ca. 103 000 Altstandorte (z. B. Tankstellen, Industriegelände, Truppenübungs-plätze) sind.

Nachdem die Luft und die Gewässer durch Bundesgesetze schon geschützt waren, ist am 17. März 1998 das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) in Kraft getreten. Mit dem BBodSchG wurden die Voraussetzungen für einen wirksamen Bodenschutz und die Sanierung von Altlasten geschaffen. Mit diesem Gesetz wird durch die Verpflichtung zur Sanierung von Böden und durch die Vorsorge gegen künftige Bodenbelastungen der Schutz aller Umweltkompartimente gewährleistet. Das BBodSchG definiert den Boden nicht räumlich, sondern es soll in erster Linie die Funktion des Bodens geschützt werden.

Das BBodSchG ist ein untergesetzliches Regelwerk und nur anzuwenden, wenn keine anderen Gesetze als Rechtsgrundlage dienen. Vorrangige Gesetze sind z. B. das Kreislauf-wirtschafts- und Abfallgesetz (KrW-/AbfG),

sowie die Bestimmungen der Ländergemein-schaft Abfall (LAGA).

Die Bundes-Bodenschutzverordnung (BBod-SchV) legt Prüf-, Vorsorge- und Maß-nahmewerte für organische und anorganische Schadstoffe fest, welche nicht überschritten werden sollten bzw. dürfen. Es wird in dieser Hinsicht noch unterschieden, welcher Nutzung der Boden unterliegt, ob er für industrielle Zwecke, Wohnzwecke oder landwirtschaft-liche Zwecke dient bzw. ob er keiner direkten Nutzung unterliegt. Die Untersuchung der in den Böden enthaltenen Schadstoffe erfolgt nicht undifferenziert, sondern entsprechend den Auswirkungen der Schadstoffe für die jeweiligen Schutzgüter.

Die Prüfwerte gelten generell für alle Nut-zungen, auch für Bauprodukte (DIBT 2000), jedoch hängt der Maßnahmwert (z. B. Sa-nierung) davon ab, welchen Nutzungszwecken der Boden unterliegt. Werden Prüfwerte über-schritten, zeigt dies eine schädliche Boden-veränderung oder Altlast. Es sind allerdings weitere einzelfallbezogene Prüfungen erfor-derlich.

Werden Maßnahmwerte überschritten, ist im Gegensatz zu Prüfwerten, regelmäßig ohne weiteres vom Vorliegen einer schädlichen Alt-last auszugehen und es sind Gegenmaßnahmen durchzuführen.

1.2 Sickerwasserprognose

Wenn der verunreinigte Boden oder die Alt-ablagerung oberhalb des Grundwasserspiegels liegt, können Schadstoffe in das Sickerwasser gelöst werden und so ins Grundwasser ein-getragen werden. Bei der Passage des Sicker-wassers durch unbelastete oder gering belastete Bodenbereiche können Schadstoffe durch Sorptionsprozesse zurückgehalten oder sogar mikrobiell abgebaut werden. Der Übergangsbereich zur wassergesättigten Zone wird im Bundes-Bodenschutzgesetz als Ort der Beur-teilung bezeichnet.

Nach der Bundesbodenschutzverordnung (BBodSchV) gibt es drei Möglichkeiten zur Durchführung der Sickerwasserprognose:

1. Untersuchungen im Grundwasserabstrom
2. In-situ-Untersuchungen
3. Material-/Bodenuntersuchungen im Labor

In dieser Arbeit wurden Material-/Bodenuntersuchungen im Labor durchgeführt. Nach der BBodSchV zählen dazu Bestimmungen der Schadstoffgehalte im Material, Elutions-/Extraktionsuntersuchungen sowie die Gewinnung von Porenlösung durch Zentrifugation. Für die Bestimmung von organischen oder anorganischen Substanzen werden unterschiedliche Verfahren vorgeschlagen. Für die Bestimmung organischer Schadstoffe wird in erster Linie der Säulenversuch nach DIN V 19736 genannt. Auf dessen Durchführung wird in Kap. 3. näher eingegangen.

Mit Material-/Bodenuntersuchungen soll der Schadstoffaustrag über das Sickerwasser aus kontaminiertem Material abgeschätzt werden. Liegt die Konzentration im Eluat über dem Prüfwert, muss zur Bestimmung des Schadstoffeintrags ins Grundwasser eine Transportprognose durchgeführt werden. D. h. es müssen Schadstoffabbau, partikelgetragener Transport, Sorption/Desorption und bevorzugte Fließwege in der ungesättigten und unkontaminierten Zone mitberücksichtigt werden.

1.3 Aufbau, Zielsetzung und Gliederung der Arbeit

Nach der BBodSchV können durch geeignete Elutionstests Materialuntersuchungen im Labor durchgeführt werden. Die daraus ermittelten Konzentrationen im Eluat können aufs Gelände übertragen werden. Daher wurden in dieser Arbeit Materialien ausgewählt, die in großen Mengen anfallen und somit eine große Bedeutung für die Recycling-

und Abfallwirtschaft haben. Diese Materialien wurden umfangreich untersucht in Bezug auf ihr PAK-Freisetzungverhalten ins Wasser (Sickerwasser, bzw. Grundwasser), um Materialtypen zu klassifizieren und unterschiedliche Beprobungsverfahren zu vergleichen. Zu den Standardelutionstests wurden neue Elutionsmethoden entwickelt, bei denen die Thermodynamik eine wesentliche Rolle spielt. Der Vorteil hierbei ist, dass die Ergebnisse auf niedrigere Temperaturen extrapoliert und somit auf Grundwassertemperaturen übertragen werden können. Des Weiteren wurde eine neue Extraktionsmethode entwickelt, um die PAK-Feststoffbeladung der Materialien effektiv zu bestimmen.

Die Arbeit ist in vier verschiedene Themenbereiche unterteilt:

Im ersten Themenbereich wird auf die Materialcharakterisierung eingegangen, wobei die Ergebnisse dieses Kapitels für die weiteren Kapitel eine Rolle spielen. Neben der Bestimmung der Feststoffbeladung mit der neuen Extraktionsmethode, wurden noch Materialparameter ermittelt, die den PAK-Schadstoffaustrag maßgeblich kontrollieren. Ein wichtiger Punkt spielt in diesem Kapitel auch die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration im Wasser, da diese zum Bewerten der Gefährdung des Sickerwassers bzw. Grundwassers wichtig ist.

Im zweiten Themenbereich wurden mit ausgesuchten Materialien Säulenversuche nach DIN V 19736 durchgeführt, um eine Langzeitprognose des Schadstoffaustrags durchzuführen. Für drei Materialien wurden die Säulenversuche mit einem numerischen Modell nachsimuliert und die berechneten Ergebnisse mit den Messdaten verglichen.

Im dritten Themenbereich wurden statische Elutionsversuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die jeweilige Gleichgewichtskonzentration bestimmt. Die Aus-

wertung der Daten erfolgte über eine Van't-Hoff-Gleichung.

Im vierten Themenbereich wurden höher kontaminierte Materialien mit einem hydraulischen Binder verfestigt. Der diffusionslimitierte Schadstoffaustrag aus den erstellten Prüfkörpern wurde mit einem Elutionstest bestimmt und mit einer einfachen analytischen Gleichung ausgewertet. Zudem wurden die Versuche bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die Daten anhand der Arrhenius-Gleichung ausgewertet.

2 Materialcharakterisierung

2.1 Einleitung

Bei einer Auffüllung oder Deponierung werden die Abfallmaterialien in den meisten Fällen mit einer Mächtigkeit im Meterbereich abgelagert. Unter ungesättigten Bedingungen benötigt das Perkulationswasser im Jahresmittel Wochen oder Monate, um durch die Auffüllung zu sickern. Folglich reicht unter natürlichen, ungesättigten Bedingungen die Kontaktzeit des Perkulationswassers aus, um Gleichgewichtsbedingungen zu erreichen (Abb. 2-1). Für die Praxis ist es daher essentiell, die Gleichgewichtskonzentration zu bestimmen, welche der maximal möglichen Konzentration im Eluat entspricht. Diese Bestimmung kann in situ erfolgen oder über geeignete Laborversuche. Es gibt zwar eine Vielzahl an Normen und Vorschriften, um eine möglichst maximale Konzentration im Wasser zu bestimmen, diese sind aber in erster Linie für anorganische Schadstoffe entwickelt worden. Es handelt sich um Schütteltests (DIN EN 12457-1, DIN EN 12457-2, DIN 38414 Teil 4, ASTM D5233-92, NEN 7349), bei denen das Wasser/Feststoffverhältnis vorgegeben ist.

Bisher sind nach der BBodSchV für schwerflüchtige, organische Schadstoffe, wie die PAK, Säulenversuche vorgesehen. Diese sind jedoch relativ arbeitsaufwendig und werden über mehrere Tage durchgeführt. Daher wäre eine schnelle, effiziente Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration für die Praxis sehr von Vorteil.

In diesem Kapitel wird daher in erster Linie auf die Desorption von PAK unter Gleichgewichtsbedingungen eingegangen - auf die Faktoren, die das Gleichgewicht beeinflussen und auf Möglichkeiten, die Gleichgewichtskonzentration im Labor zu bestimmen oder sie aus der Feststoffbeladung empirisch zu berechnen. Ein Hauptaugenmerk in diesem Kapitel liegt auf der ASE (Accelerated Solvent Extractor), mit der eine Materialprobe zuerst mit Wasser eluiert und anschließend mit Lösemittel extrahiert werden kann.

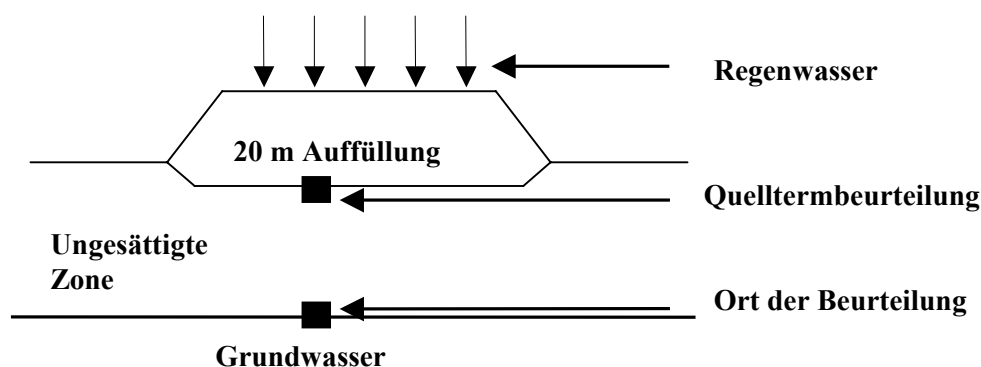


Abb. 2-1: Modellszenario mit einer 20 m mächtigen Auffüllung. Kontaktzeit des Sickerwassers reicht bei der Annahme einer mittleren Sickerrate zumeist aus, um Gleichgewichtsbedingungen in der Auffüllung zu erreichen. Es reicht sich daher eine maximal mögliche Gleichgewichtskonzentration an. Ort der Beurteilung nach der BBodSchV ist am Übergang von der ungesättigten Zone zum Grundwasser. Hierfür ist gegebenenfalls eine Transportprognose erforderlich.

2.2 Grundlagen

2.2.1 Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Die PAK gehören zu den am weitesten verbreiteten organischen Verunreinigungen in der Umwelt (Hagenmaier & Kaut, 1981). Sie entstehen nahezu bei jeder Verbrennung von organischem Material, da eine vollständige Umsetzung in Kohlendioxid selten erreicht wird. Zu den natürlichen PAK-Quellen zählen Vulkanausbrüche, Waldbrände und Inkohlungsprozesse. Erst mit der beginnenden Industrialisierung und der zunehmenden Nutzung der fossilen Energieträger ist der atmosphärische Anteil sehr stark angestiegen (Pereira et al., 1999; Martin, 2000; Fernandez et al., 2000), was sich in einer zunehmenden PAK-Belastung in natürlichen Böden bemerkbar macht (Jones et al., 1998; Steidle, 2000; Gocht, 2004). Eine weitere Schadstoffquelle, mit zum Teil extrem hohen Konzentrationen, stellen lokal begrenzte Schadensfälle (Punktquellen), wie z. B. ehemalige Gaswerke, Industriestandorte, Tankstellen oder Öltankerunglücke dar. Bei dem Tankerunglück der „Prestige“ im Frühjahr 2003 vor der spanischen Nordwestküste sind über 30 000 t Schweröl ins Meerwasser geflossen. Laut spanischen Zeitungen sind die Krusten- und Schalentiere an den dortigen Stränden noch ein halbes Jahr danach extrem mit PAK belastet.

Die mittel- bis schwerflüchtigen PAK besitzen eine geringe Wasserlöslichkeit und hohe Fettlöslichkeit und reichern sich daher im tierischen und menschlichen Fettgewebe an. Speziell beim Räuchern von Fleischerzeugnissen reichern sich nach Jira (2003) PAK in höheren Mengen im Fettgewebe an. Nach Samsøe-Petersen et al. (2002) wurden auch geringe Mengen in Äpfeln und Stachelbeeren gefunden. Einige der PAK werden als kanzerogen eingestuft, wobei insbesondere das Benzo[a]-Pyren als krebserzeugende Komponente identi-

fiziert werden konnte (Sims und Overcash, 1983).









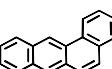
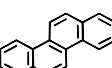
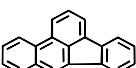
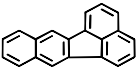
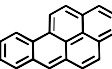
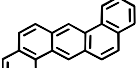
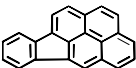
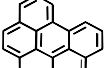
Die mikrobielle Abbaubarkeit von PAK ist anhand einer Vielzahl von Labor- und Geländeuntersuchungen belegt (Stieber et al., 1994; Bosma et al., 1997). Generell kann mit zunehmender Sorption an die Bodenmatrix eine Verringerung der Abbauraten festgestellt werden (Werner und Stieber, 1993). Nach Knightes et al. (2003) ist jedoch Acenaphthen nur bedingt für Mikroorganismen abbaubar.

Aufgrund des hohen Anteils an PAK im Teer und ihrer toxikologischen Relevanz, werden bei der Untersuchung und Gefahrenbeurteilung von kontaminierten Böden generell die von der amerikanischen Umweltbehörde EPA (Environmental Protection Agency) vorgeschlagenen 16 PAK herangezogen. Die Verbindungen innerhalb der 16-EPA-PAK weisen mit ihren zwei bis sechs kondensierten Benzolringen große Unterschiede in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften auf. Da Naphthalin einen eigenen Prüfwert ($2 \mu\text{g l}^{-1}$) hat, wird es teilweise in dieser Arbeit aus der Summe der 16-EPA-PAK herausgenommen und die restlichen PAK werden dann als $\Sigma 15$ -EPA-PAK (Prüfwert: $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$) bezeichnet. In Tab. 2-1 sind die chemischen Strukturen und die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der 16-EPA-PAK dargestellt.

2.2.2 Sorption / Desorption

Die Wechselwirkung von organischen Schadstoffen mit den festen Materialbestandteilen ist in der Regel nicht irreversibel, sondern nur eine temporäre Festlegung (Sorption/Desorption), was zu einem langsameren Schadstofftransport führt. Bei der Sorption kann zwischen Adsorption und / oder Absorption unterschieden werden. Unter Adsorption versteht man die Anlagerung an Oberflächen (z. B. Poren), wohingegen Absorption einen Lösungsprozess (Moleküleinlagerung in Matrix) beschreibt. Da beide Prozesse experi-

Tab.: 2-1: Chemisch-physikalische Parameter der $\Sigma 16$ PAK der US-EPA-Prioritätenliste.

Substanz			Mol- gewicht [g mol ⁻¹]	Schmelz- punkt <i>T_m</i> [°C]	Diffusions koeffizient <i>D_w</i> [cm ² s ⁻¹]	Löslichkeit <i>S</i> [mg L ⁻¹]	Löslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit <i>S_{sub}</i> [mg L ⁻¹]	log <i>K_{ow}</i> [-]
Naphthalin (C ₁₀ H ₈)	Nap		128	80,2 ^d	6,93 · 10 ⁻⁶	30 ^b	110,0	3,37 ^a
Acenaphthylen (C ₁₂ H ₈)	Any		152	83 ^d	6,33 · 10 ⁻⁶	9,8 ^b	36,8	4,07 ^a
Acenaphthen (C ₁₂ H ₁₀)	Ace		154	96,2 ^d	6,29 · 10 ⁻⁶	3,47 ^b	17,6	3,92 ^b
Fluoren (C ₁₃ H ₁₀)	Fln		166	115 ^d	6,04 · 10 ⁻⁶	1,98 ^b	15,4	4,18 ^a
Phenanthren (C ₁₄ H ₁₀)	Phe		178	101 ^d	5,82 · 10 ⁻⁶	0,823 ^e	4,7	4,63 ^c
Anthracen (C ₁₄ H ₁₀)	Ant		178	216 ^d	5,82 · 10 ⁻⁶	0,07 ^b	5,5	4,45 ^a
Fluoranthren (C ₁₆ H ₁₀)	Fth		202	111 ^d	5,45 · 10 ⁻⁶	0,26 ^b	1,8	5,33 ^a
Pyren (C ₁₆ H ₁₀)	Py		202	156 ^d	5,45 · 10 ⁻⁶	0,14 ^b	2,8	5,32 ^a
Benzo(a)anthracen (C ₁₈ H ₁₂)	BaA		228	158 ^d	5,12 · 10 ⁻⁶	0,014 ^b	0,3	5,61 ^a
Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)	Chr		228	255 ^d	5,11 · 10 ⁻⁶	0,002 ^b	0,4	5,61 ^a
Benzo(b)fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)	BbF		252	167 ^d	4,84 · 10 ⁻⁶	0,0012 ^b	0,1	6,57 ^b
Benzo(k)fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)	BkF		252	217 ^d	4,84 · 10 ⁻⁶	0,00055 ^b	0,04	6,84 ^b
Benzo(a)pyren (C ₂₀ H ₁₂)	BaP		252	179 ^d	4,84 · 10 ⁻⁶	0,0038 ^b	0,13	6,04 ^a
Dibenz(a,h)anthracen (C ₂₂ H ₁₄)	DaA		278	266 ^d	-	0,062 ^b	0,12	5,97 ^a
Indeno(1,2,3cd)pyren (C ₂₂ H ₁₂)	Indo		276	163 ^d	-	0,0005 ^b	1,44	7,66 ^a
Benzo(ghi)perylene			276	222 ^d	-	0,00026 ^b	0,02	7,23 ^a

^a Sims und Overcash (1983), ^b Mackay und Shiu (1983), ^c Pyka (1994), ^d Eganhouse (1975), ^e Verschueren (1996); ^f De Maagd (1995), ^g Miller et al. (1985); ^h berechnet aus Daten von Mackay und Shiu (1983)

mentell zumeist nicht eindeutig unterschieden werden können, werden sie zusammen als Sorption bezeichnet. Das sorbierende Medium wird als Sorbent und das sorbierte Molekül als Sorbat bezeichnet (Abb. 2-2).

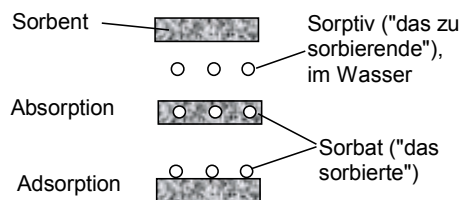


Abb. 2-2: Definitionen zur Sorption gelöster Stoffe (aus Grathwohl, 2003).

Die Sorption der hydrophoben organischen Schadstoffe geht im Wesentlichen auf relativ schwache Wechselwirkungen zwischen Sorbat und Sorbent zurück (van-der-Waals- oder London-Kräfte). Die Sorption hydrophober Schadstoffe wird durch den sogenannten „iceberg effect“ verstärkt (Frank und Evans, 1945). Bei der Lösung von hydrophoben Stoffen erreicht das Wasser einen höheren Ordnungsgrad und dies führt zu einer Senkung der Entropie im System. Die Sorption hydrophober Schadstoffe, wie den PAK, wird in erster Linie vom organischen Kohlenstoff beeinflusst (Pignatello, 1989; Kleineidam et al., 1999), der in fast allen Böden und Sedimenten, sowie anthropogenen Abfallmaterialien enthalten ist. Die Sorption auf Mineraloberflächen (z. B. Tonminerale) ist nur sehr schwach und spielt daher nur eine Rolle, wenn im Sorbent nahezu kein organischer Kohlenstoff enthalten ist (Kleineidam et al., 1999).

Die Sorption gelöster Schadstoffe wird durch Sorptionsisothermen beschrieben, welche die Schadstoff-Konzentration im Feststoff (C_s) [$M M^{-1}$] der jeweils korrespondierenden Gleichgewichtskonzentration im Wasser (C_{eq}) [$M L^{-3}$] gegenüberstellen. Im einfachsten Fall wird die Sorptionsisotherme als eine lineare Beziehung zwischen C_s und C_{eq} beschrieben.

$$C_s = K_d C_{eq} \quad [2-1]$$

Der Verteilungskoeffizient (K_d) [$L^3 M^{-1}$] beschreibt das Konzentrationsverhältnis zwischen gelösten und sorbierten Molekülen. Wenn die Sorption konzentrationsunabhängig ist, entspricht die Steigung der Sorptionsisotherme dem Verteilungskoeffizienten. Bei 1. geringen Schadstoffkonzentrationen oder 2. über einen weiten Konzentrationsbereich werden jedoch zumeist Abweichungen vom linearen Modell beobachtet. Zur Beschreibung dieser nichtlinearen Sorptionsisothermen wurden theoretische und empirische Modelle entwickelt, wie Langmuir-, BET- oder Freundlich-Isothermen. Das am häufigsten verwendete Modell ist die Freundlich-Sorptionsisotherme (Freundlich, 1909):

$$C_s = K_{Fr} C_{eq}^{1/n} \quad [2-2]$$

K_{Fr} bezeichnet den Freundlich-Sorptionskoeffizienten [$(M M^{-1}) (M L^{-3})^{-1/n}$] und $1/n$ ist der empirische Freundlich-Exponent [-]. Wenn der Exponent den Wert 1 annimmt, dann entspricht K_{Fr} dem Verteilungskoeffizienten (siehe Gl. [2-1]).

2.2.3 K_{OC} -Konzept

Die Sorption gelöster hydrophober, organischer Verbindungen an die Feststoffphase hängt im wesentlichen vom organischen Kohlenstoffgehalt (C_{org}) des Materials ab. Daher kann der K_d -Wert in erster Näherung auch auf die Fraktion an organisch gebundenem Kohlenstoff f_{OC} [-] bezogen werden (K_{OC} -Konzept). Der entsprechende Verteilungskoeffizient K_{OC} [$L^3 M^{-1}$] ergibt sich zu:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \quad [2-3]$$

K_{OC} kann aus dem Oktanol / Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}) [-], der für viele Verbindungen bekannt ist, mittels empirischen Beziehungen abgeschätzt werden. Empirische Beziehungen zwischen K_{OC} und K_{OW} haben die allgemeine Form:

$$\log K_{OC} = a \log K_{OW} - b \quad [2-4]$$

a und b sind Konstanten, die je nach untersuchter Stoffgruppe und verwendeten Böden etwas unterschiedlich ausfallen können. Nach Grathwohl (2003) liegt für PAK die Konstante a nahe 1, so dass sich eine nahezu lineare Beziehung zwischen K_{OC} und K_{OW} ergibt. Karickhoff et al. (1979) ermittelten für Sedimente die empirische Beziehung: $K_{OC} = 0,62 K_{OW}$. Seth et al. (1999) geben einen niedrigeren Wert mit $K_{OC} = 0,35 K_{OW}$ an.

K_{OC} kann auch aus der Wasserlöslichkeit der organischen Verbindungen abgeschätzt werden, wobei für PAK die Wasserlöslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit (S_{sub}) benötigt wird, die aus Tabelle 2-1 entnommen werden kann.

$$\log K_{oc} = -a \log S_{sub} + b \quad [2-5]$$

Seth et al. (1999) ermittelten für a Werte zwischen 0,85 und 0,93 und für b Werte zwischen -0,107 und -0,36. Da die Werte für a etwas kleiner sind als 1, verläuft diese empirische Korrelation nicht linear zur Wasserlöslichkeit.

2.2.4 Löslichkeit nach dem Raoult'schen Gesetz

Die Sättigungskonzentration der Einzelsubstanz liegt bei Stoffgemischen (z. B. Teer, Mineralöl, Kraftstoffe etc.) immer unter der Wasserlöslichkeit der Einzelstoffe (S_i) und kann - nur bei Kenntnis der Zusammensetzung der organischen Phase - in Analogie zum Raoult'schen Gesetz berechnet werden. Für die Sättigungskonzentration ($C_{wi\ sat}$) der Einzelkomponente (i) in einer komplexen organischen Mischung, welche sich im Gleichgewicht mit der wässrigen Phase befindet, gilt:

$$C_{wi\ sat} = \chi_i \gamma_i S_i \quad [2-6]$$

χ_i , γ_i und S_i stehen für die Molfraktion [$n_i / \sum n_i$], den Aktivitätskoeffizienten in der organischen Mischung [-] und die Wasserlös-

lichkeit der einzelnen Substanz [$M L^{-3}$]. Für kristalline Substanzen, wie die PAK, wird S_{sub} benötigt. γ_i ist nach Loyek (1998) für PAK in organischen Mischungen in den meisten Fällen gleich oder nahe 1. Die Molfraktion χ_i kann mit dem durchschnittlichen molaren Gewicht der komplexen organischen Mischung (M_{mix}) [$g\ mol^{-1}$], des molaren Gewichts der Einzelsubstanz (M_i) [$g\ mol^{-1}$] und der Massenfraktion der Einzelsubstanz in der organischen Mischung (f_i) [-] berechnet werden. Wenn $\gamma_i = 1$ angenommen wird, ergibt sich folgende Gleichung:

$$C_{wi\ sat} = f_i \frac{M_{mix}}{M_i} S_{i\ sub} \quad [2-7]$$

M_{mix} ist für organische Mischungen nur sehr schwer bestimmbar und muss in den meisten Fällen abgeschätzt werden. Das mittlere molare Gewicht eines typischen Kohleteers beträgt nach Loyek (1998) ungefähr $252\ g\ mol^{-1}$. Es kann je nach Zusammensetzung und Alterung des Teers stark variieren. Der durchschnittliche Anteil der 16-EPA-PAK in Kohleteer beträgt nach Weiß (1998) in drei untersuchten Kohleteeren zwischen 10,61 % und 18,06 %. Nach Loyek (1998) beträgt der mittlere Anteil an PAK in einem typischen Kohleteer 11,24 %.

2.2.5 Einfluss von DOC und Partikel auf Gleichgewichtskonzentration

Gelöster organischer Kohlenstoff (DOC) und partikulärer Kohlenstoff (TOC: gesamter Kohlenstoff im Wasser) können bei erhöhten Konzentrationen im Eluat die Gleichgewichtskonzentration hydrophober Schadstoffe scheinbar erhöhen (Lassen et al., 1997; Danzer, 1999; Grasso et al., 2001). Je höher die Fraktion an Kohlenstoff im Eluat (f_{TOC}) und je größer der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient des TOC ($K_{d,TOC}$), umso höher wird die scheinbare Gleichgewichtskonzentration im Wasser ($C_{eq,TOC}$). Dieser Zusammenhang wird nach Grathwohl (1998) wie folgt beschrieben:

$$\frac{C_{eq,TOC}}{C_{eq}} = 1 + f_{TOC} K_{d,TOC} \quad [2-8]$$

2.3 Material und Methoden

2.3.1 Materialauswahl

Ein Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung und Charakterisierung von Abfallmaterialien, die in relativ großen Mengen jährlich anfallen und daher eine große Rolle für den Stoffkreislauf (Recycling) bzw. für die Entsorgung (Deponierung) spielen. Daher wurden 16 Materialien ausgewählt, um sie in Bezug auf ihre PAK-Freisetzung ins Wasser zu untersuchen.

2.3.1.1 Herkunft der Materialien

Die untersuchten Materialien wurden von verschiedenen Institutionen bzw. Projektpartnern zur Verfügung gestellt. Daher werden sie dementsprechend in dieser Arbeit in BAM-Materialien, GRACOS-Materialien, LUA-Materialien und sonstige Materialien unterteilt.

BAM-Materialien (3 Referenzmaterialien): Für den BMBF-Förderschwerpunkt „Prognose des Schadstoffeintrags in das Grundwasser mit dem Sickerwasser“ (Sickerwasserprognose) wurden von der Bundesanstalt für Materialkunde und Materialprüfung (BAM) drei Referenzmaterialien bereitgestellt. Die Materialien waren sehr gut aufbereitet und homogenisiert nach ISO Guide 30 (1992)/1. Bei den Referenzmaterialien handelte es sich um einen **Bauschutt (BS BAM)**, eine **Hausmüllverbrennungsasche (HMVA BAM)** und ein **Altlastmaterial (AL BAM)** von einem ehemaligen Kohleveredelungsstandort.

GRACOS-Materialien: Innerhalb des EU-Projektes “GRACOS“ (Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites) wurden neben Hafensedimenten (Madlener, 2004), drei grobkörnige Materialien unter den Projektteilnehmern ausgetauscht. Dies waren **Asphalt-Granulate (AGG)**, eine **Hausmüllverbrennungsasche (HMOVAG)** und eine mechanisch ausgesiebte leichte Fraktion aus einem **Bauschutt (BSG)**.

LUA-Materialien: Des Weiteren wurden noch 6 Materialien vom Landesumweltamt (LUA) Nordrhein-Westfalen bereitgestellt - ein **Bauschutt (BS LUA)**, **Hausmüllverbrennungsasche (HMVA LUA)**, **Hochofenschlacke (HOS LUA)**, **Bleihüttengranulat (BHG LUA)** sowie ein **tongebundener Gießereisand (GST LUA)** und ein **harzgebundener Gießereisand (GSH LUA)**.

Sonstige Materialien: Zusätzlich wurden noch ein **Gleisschotter (GS)** aus Stuttgart, zwei **Recyclingbauschuttarten (BSM1 und BSM2)** aus Mainz und ein **Straßenasphalt (TTÜ)** aus Tübingen aus dem Jahr 2001 untersucht.

2.3.1.2 Materialtypen

Die zu untersuchenden Materialien konnten hinsichtlich ihrer Zusammensetzung teilweise in Materialtypen unterteilt werden. Der Untersuchungsschwerpunkt in dieser Arbeit lag vor allen Dingen auf den Hausmüllverbrennungsaschen, den Bauschuttarten und den Straßenasphalten.

Hausmüllverbrennungsaschen (HMVA): Bis Ende des Jahres 2000 wurden in der Bundesrepublik Deutschland 61 Verbrennungsanlagen zur thermischen Behandlung von Siedlungsabfällen betrieben. Die meisten Müllverbrennungsanlagen basieren auf einer herkömmlichen Rostfeuerungs-technik (Klein, 2001). In der Terminologie der thermischen Restabfallbehandlung und der zugeordneten Aufbereitungsanlagen werden die Rohaschen aus der Feuerung als Schlacken und die staubförmigen Rückstände aus der Rauchgasreinigung dagegen als Aschen bezeichnet. In dieser Arbeit wurden nur die Schlacken untersucht.

Nach einer teilweisen Abtrennung der Eisenmetalle (z. T. auch Aluminium) besteht die Schlacke nach Hirschmann und Förstner (2000) hauptsächlich aus anorganischen Phasen (Glas, Quarz, andere kristalline Silikate,

Eisenoxide, Metalle und Asche, die ein Gemisch aus feinstkörnigen, mineralischen und rußähnlichen Staubpartikeln ist). Die Schlacken enthalten einen relativ hohen Anteil an Schwermetallen. Organischer Kohlenstoff (C_{org}) ist nach Johansson (2003) mit maximal 1,5 % Trockensubstanzanteil enthalten.

Nach Deponierung der ausgekühlten Schlacke erfolgt in den ersten Jahren eine klassische Auslaugung, der sogenannte „Wash-off“-Effekt der gut wasserlöslichen Salze (Chloride und Sulfate), sowie einiger organischer Verbindungen. Des Weiteren bilden sich sekundäre Mineralphasen (Zementphasen und Carbonate), die zur Inkrustierung führen und somit die Porosität verringern (Hirschmann und Förstner, 2000). Zudem führt die Inkrustierung zu einer verstärkten Schwermetallimmobilisierung. Diverse Studien an Müllverbrennungsschlacken haben gezeigt, dass diese ein sehr hohes exothermes Potential besitzen. In erster Linie ist es die Korrosion von Eisen und Aluminium, die Hydratation von Kalk, sowie die Karbonatisierung von Portlandit, die zum Energieüberschuss beitragen. Temperaturmessungen in HMVA-Deponien ergaben Temperaturen zwischen 54 °C und 97 °C (Klein, 2003).

Während in den meisten europäischen Ländern (z. B.: Deutschland, Niederlande, Frankreich) die Müllverbrennungsschlacke neben der Deponierung auch als Sekundärrohstoff genutzt wird (ca. 60 % im Straßen – und Deponiebau, sowie der Keramik- und Zementindustrie), verbringt die Schweiz die gesamten HMVA-Schlacken auf spezielle Deponien. In den USA wird sie ohne vorherige Behandlung in Mono-deponien eingebaut.

In dieser Arbeit wurden drei Hausmüllverbrennungsaschen von drei unterschiedlichen Müllverbrennungsanlagen untersucht.

Bauschutt: Durch den Abriss oder Ausbesserung alter Bauwerke fällt jedes Jahr eine beträchtliche Menge an Bauschutt an. Nach

Zahlen des Statistischen Landesamtes aus dem Jahr 2001 (www.uvm.baden-wuerttemberg.de/uvm/abt2/abfallbilanz2000), fielen in Baden-Württemberg im Jahre 2000 1,6 Millionen Tonnen an Bauschutt an, wobei davon nur 0,6 Millionen t (38%) wiederverwertet wurden. Die Europäische Union empfiehlt dagegen eine Recyclingquote von 70 % - 85 % als Zielmarke für 2010 (www.b-i-m.de).

In der Regel sind im Bauschutt, neben Beton und Mauersteinen, noch Mauermörtel, Estrich, Putz, sowie keramische Erzeugnisse, wie Dachpfannen und Fliesen enthalten. Hinzu kommen Nebenbestandteile, wie Metalle, Asphalt, Holz, Kunststoffe, Glas, Gips und Dämmstoffe, die je nach Verwendungszweck als Verunreinigungen anzusehen sind. Mögliche Quellen für PAK sind Teerpappenreste, Holzkohle, Aschen und Schlacken (Rother und Friese, 2001), sowie teerhaltiger Kleber. Ist der Bauschutt gering kontaminiert, kann er prinzipiell wiederverwendet werden. Die heutige Verwendung besteht hauptsächlich im Straßenbau, z. B. Frostschutzschichten nach ZTVT-StB 95, Dammschüttungen und Lärmschutzwällen. Bei guter Aufbereitung und Aussortierung des Bauschutts kann er als Zuschlagsstoff für Beton verwendet werden. Der Bauschutt BSG ist z. B. ein Aufbereitungsrückstand, der als gravitativ leichte Fraktion mechanisch aussortiert wurde. Höher kontaminierter Bauschutt und Aufbereitungsrückstände werden in der Regel deponiert.

In dieser Arbeit wurden drei höher kontaminierte Bauschutttypen mit Teeranteilen, sowie zwei niederkontaminierte Bauschutttypen mit geringen Anteilen an Bitumen untersucht.

Straßenasphalt: Nach Zahlen des Statistischen Landesamtes aus dem Jahr 2001 (www.uvm.baden-wuerttemberg.de/uvm/abt2/abfallbilanz2000), fielen im Jahr 2000 an Straßenaufbruch 185 000 t an, wovon nur 64 000 t (35 %) wiederverwertet wurden.

Der Straßenasphalt ist ein mineralisches Gemisch aus Natur- und/oder Kunststeinen (ca. 95 %) mit einem organischen Bindemittel (ca. 5 %) (Brantley und Townsend, 1999). Als Bindemittel kommen Bitumen (Rückstand bei Kraftstoffdestillation), Stein- und Braunkohlenteer oder Gemische daraus in Frage. Bitumen enthält im Durchschnitt 20 mg kg⁻¹ und 40 mg kg⁻¹ an 16-EPA-PAK, das ergibt höchstens 5 mg kg⁻¹ EPA-PAK im Asphalt. Teer dagegen enthält bis zu 50 % Gewichtsanteil an PAK und die Gehalte sind bis um das 10 000-fache höher als im Bitumen. Die Gesamtzahl der in Teeren enthaltenen Einzelstoffe wird auf über 10 000 geschätzt (IARC 1995). In Deutschland werden seit 1983 Teere klar von Bitumen abgegrenzt und sind nicht mehr als Bindemittel zugelassen. Bitumen zeigt nach Kriech et al. (2002), im Gegensatz zum Teer, nur eine geringe Freisetzung von PAK und Phenolen. Nach der LAGA kann bis zum Grenzwert von 100 mg kg⁻¹ PAK-haltiger Asphalt als Teilersatz für die Frostschutz- und Tragschicht verwendet werden. Nach einer Untersuchung von Brantley und Townshend (1999) können bitumengebundene Asphalte in den meisten Fällen wiederverwendet werden. Hochkontaminierte, teerhaltige Asphalte müssen deponiert werden.

In dieser Arbeit wurde zum einen ein alter teerhaltiger Straßenaufbruch (Asphalt-Granulate) aus den Niederlanden und zum anderen ein jüngerer, bitumenhaltiger Asphalt aus Tübingen aus dem Jahr 2001 untersucht.

Gießereisande: In Gießereien wird flüssiges Metall in Formen aus verfestigtem Sand oder aus Metall gegossen. Die Sande werden entweder mit Ton (Bentonit), Kunstharz oder Wasserglas gebunden. In Eisengießereien wird bei tongebundenem Formsand zusätzlich ein Kohlenstoffträger (zumeist Steinkohlenstaub, Bitumen, Harz oder Kunststoff) zur Verbesserung der Gussoberflächen zugesetzt. Der Sand alter Formteile ist beim Ausleeren der Formen ein rieselfähiges Sandgemisch. Die

Sande sind relativ gleichförmig und haben einen Korndurchmesser um 0,1 mm. Verbrauchte Gießereisande können für neue Gussformen nicht wiederverwendet werden. Harzgebundene Sande müssen entsorgt werden, da sie zumeist einen hohen Anteil an Phenole aufweisen. Tongebundene Sande sind weniger belastet und können z. T. in der Zementindustrie recycelt werden. In dieser Arbeit wurden ein tongebundener und ein harzgebundener Gießereisand untersucht.

Bleihüttengranulat: Bei der Bleiverhüttung fällt dieses Material als unverwertbares Abfallmaterial an. Die aus einem Reaktor kontinuierlich ablaufende Schlacke wird zunächst einem beheizten Sammelbecken zugeführt, an dessen Boden sich noch feinverteiltes Restblei absetzen kann. Von hier wird dann die Schlacke abgezogen, granuliert und dann speziell auf Deponien entsorgt. In dieser Arbeit wurde ein granuliertes Bleihüttengranulat mit Korngrößen kleiner 2 mm untersucht.

Hochofenschlacke: Unter Hochofenschlacken werden die bei der Produktion von Roheisen und Stahl entstehenden, nichtmetallischen Schmelzen verstanden. Nach ihrer langsamen Abkühlung an Luft liegen sie als ein künstliches, kristallines Gestein vor. Ihre Entstehung entspricht somit der natürlicher, magmatischer Gesteine, wie Basalt oder Granit. Aufgrund der „latent“ hydraulischen Eigenschaften der granulierten, d. h. schnell gekühlten und infolgedessen glasig erstarrten Hochofenschlacke, werden nach FEHS (1998) 70 % in der Zementherstellung recycelt. Ein Gemisch aus granulierter Hochofenschlacke und gebranntem Kalk erreicht sehr hohe Festigkeiten. Des weiteren werden sie auch im Erd- und Straßenbau direkt verwendet. In dieser Arbeit wurde eine grobstückige, graufarbene Hochofenschlacke untersucht.

Gleisschotter: Gleisschotter bestehen in erster Linie aus groben Gesteinstücken und sind je nach der örtlichen Geologie bzw. Lieferort

mineralisch unterschiedlich zusammengesetzt. Zudem können sie Bodenmaterial und anthropogene Materialien, wie Schlacken oder Asphalt, enthalten. Eine Kontamination der Gleisschotter erfolgte durch Pflanzenschutzmittel, Schmierölen und durch teerölbehandelte Eisenbahnschwellen. Nach Kohler und Tünninger (2003) kann eine solche Eisenbahnschwelle über 30 Jahre bis zu 0,5 kg PAK ($\Sigma 16$ -EPA-PAK) emittieren. Zusätzlich sind in den Gleisschottern oft noch Rückstände des ehemaligen Dampflokbetriebs enthalten (LfU Bayern, 1999). Gleisschotter sind bei der Wiederverwendung bzw. Entsorgung gleich zu behandeln wie Bauschutt. In dieser Arbeit wurde ein Gleisschottermaterial mit grobem Schotter (Kalksteine, Magmatite, Metamorphite), Bodenmaterial und geringen Anteilen an Schlacken untersucht.

Altlast: Unter Altlasten versteht man in erster Linie Altablagerungen und Altstandorte, sofern von ihnen Gefährdungen für die Umwelt, insbesondere für die menschliche Gesundheit ausgehen oder zu erwarten sind. Zu den Altlasten zählen alte Industriestandorte, Tankstellen, Gaswerke, Rüstungsstandorte oder alte Deponien. Zum einen kann die Art und Höhe der Kontamination sehr stark variieren und zum anderen kann der Untergrund geogen unterschiedlich zusammengesetzt sein. Somit ist eine allgemeine Klassifizierung eines Altlastmaterials nicht möglich. In dieser Arbeit wurde die Sandfraktion (0,1 mm - 2 mm) aus einem Altlastmaterial von einem ehemaligen Kohleveredelungsstandort untersucht.

2.3.2 Aufbereitung der Materialien

Bis auf die drei Referenzmaterialien, Gießereisande und Bleihüttengranulat, wurden alle Materialien auf eine Korngröße kleiner 4 mm mit einem Backenbrecher der Firma Retsch heruntergebrochen. Sie wurden mit einem Riffelteiler (zweiseitig je 4 Ausgänge) aufgeteilt, anschließend wieder miteinander ver-

mischt und nochmals aufgeteilt in repräsentative Proben.

2.3.3 Elution und Extraktion der Proben

Die Extraktion der Feststoffphase mit Lösemittel zur Bestimmung der PAK-Konzentration erfolgte mit einer ASE 300 (Accelerated Solvent Extractor) der Firma Dionex. Elutionsversuche mit Wasser wurden ebenfalls mit der ASE durchgeführt.

2.3.3.1 Aufbau und Funktionsweise der ASE

Das ASE-Gerät ist ein vollautomatisches System zur effizienten Extraktion von organischen und anorganischen Komponenten aus Probenmaterialien jeglicher Art. Je nach Art des Schadstoffes bzw. der Probe kann ein entsprechendes Lösemittel, sowie eine Extraktionstemperatur gewählt werden. Eine Literaturrecherche zeigt, dass für die Extraktion organischer, hydrophober Schadstoffe die ASE gegenüber herkömmlichen Extraktionsmethoden, wie z. B. die Soxhlet-Extraktion, die besten Ergebnisse liefert (Dupeyron et al., 1999; Bandh et al., 2000; Hawthorne et al., 2000; Hollender et al., 2002; Susset, 2004).

Die Extraktion erfolgt bei einem statischen Druck von 100 bar. Die Extraktionszeit kann zwischen 2 Minuten und 99 Minuten variiert werden. In Abb. 2-3 ist die schematische Funktionsweise der ASE dargestellt. Das Lösemittel wird in eine metallene Extraktionszelle mit Probenmaterial gepumpt, bis ein statischer Druck von 100 bar erreicht wird. Die Extraktionszelle wird in einem Ofen bis zur vorgegebenen Temperatur aufgeheizt. Nach der statischen Extraktion wird das Lösemittel in eine Glasflasche gespült. Dies kann zum einen durch Nachpumpen neuen Lösemittels oder durch Auspressen der Zelle mit Stickstoff bei 10 bar erfolgen.

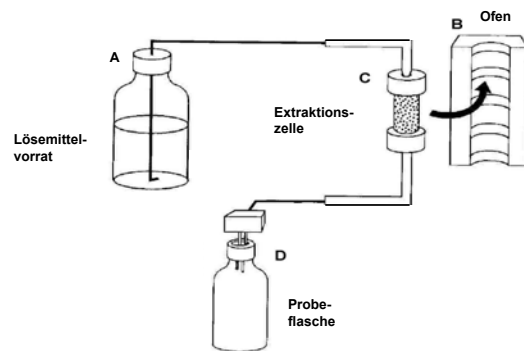


Abb. 2-3: Schematische Funktionsweise der ASE 300 (verändert nach Dionex, 2000).

Die Extraktionszellen bestehen aus Edelstahl und sind mit Edelstahlschraubdeckeln versehen. In die Deckel werden Edelstahlfilter (Porenweite 10 μm) mit eingebaut. Beim Materialeinbau wird zuerst ein Deckel verschlossen, der zusätzlich noch mit einem Glasfaserfilter (Porenweite 3 μm) bedeckt wird. Nach dem Materialeinbau, bei dem mit einem Stempel nachgedrückt werden kann, wird dann die Säule mit dem zweiten Deckel handfest verschlossen.

2.3.3.2 Elution und Extraktion mit der ASE

Elution mit Wasser: Vor der Lösemittelextraktion wurden die Proben mit Wasser eluiert um die Gleichgewichtskonzentration im Wasser zu bestimmen. In den ersten Eluaten ist die PAK-Konzentration oft erhöht. Dies könnte mit der Trübung, DOC oder dem sogenannten „Wash-off“-Effekt (Reemtsma, 1999) zusammenhängen. Daher wurde das Probenmaterial zuerst 6 mal hintereinander bei 25 °C für 5 Minuten eluiert und die Eluate wurden verworfen. Dann wurde 2 oder 3 mal bei 25 °C und 99 Minuten eluiert und die PAK-Konzentrationen bestimmt.

Lösemittelextraktion: Nach Susset (2004) zeigten Aceton und Toluol die beste Lösemittelleffizienz für die Bestimmung der PAK-Feststoffbeladung mit der ASE. Wird nur ein Extraktionsschritt getätigt, erzielt nach

Hollender et al. (2002) eine 1:1-Mischung Toluol und Aceton die besten Resultate. Richter (2000) und Hubert et al. (2001) verwendeten eine Dichlormethan/Aceton-Mischung zur Extraktion von PAK.

Die feuchte Probe wurde zuerst bei 100 °C mit Aceton extrahiert, da dieses mit Wasser mischbar ist. Anschließend erfolgten 2 Extraktionsschritte mit Toluol bei 150 °C (siehe Tab. 2-2). Ist die PAK-Ausbeute des 2. Toluolschrittes deutlich geringer als im 1. Toluolschritt, so kann davon ausgegangen werden, dass beinahe der Gesamt-PAK-Gehalt erfasst wird. Nach jedem Extraktionsschritt wurde mit 60 % des Zellvolumens desselben Lösemittels nachgepumpt und dieses anschließend 300 Sekunden mit Stickstoff bei 10 bar ausgepresst.

Tab. 2-2: Lösemittel und Extraktionsbedingungen zur Ermittlung der Feststoffbeladung.

Extraktions-schritt	Lösemittel	Temperatur [°C]	Extraktionszeit [min]
1	Aceton	100	10
2	Toluol	150	10
3	Toluol	150	10

2.3.3.3 Schütteltest

Die Schütteltests mit den Referenzmaterialien wurden nach DIN EN 12457 Teil 1 und Teil 2 durchgeführt. Das Material wurde mit Wasser im vorgegebenen Wasser-/Feststoffverhältnis von 2:1 und 10:1 in Flaschen gefüllt und 24 Stunden geschüttelt. Danach wurde das Eluat mit einer „Anodisc 25“ Membran der Firma Whatman mit einer Porenweite von 0,2 µm filtriert und die PAK-Konzentration bestimmt.

2.3.4 Batch-Sorptionsversuche

Die Sorptionsisothermen wurden mittels eines Batch-Sorptionsversuchs bestimmt. Dabei wurde eine bestimmte Menge der Probe mit einer Phenanthren-dotierten, wässrigen Lösung so lange in Verbindung gebracht, bis sich

Gleichgewichtsbedingungen einstellten. Über die Abnahme der Konzentration im Wasser kann die vom Material aufgenommene Schadstoffmasse ermittelt und damit der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient zwischen Wasser und Feststoff berechnet werden. Die Durchführung der Batch-Sorptionsversuche werden in Kleinedam (1998) ausführlich beschrieben.

2.3.5 Analytik

2.3.5.1 Physikalische und chemische Parameter

In diesem Kapitel werden alle Mess- und Bestimmungsverfahren erläutert, die zusätzlich zur PAK-Analytik an den Material- und Eluatproben durchgeführt wurden.

Feststoffparameter

Korngrößenverteilung: Die Anteile der verschiedenen Korngrößen wurden an den Materialien, die auch für Säulenversuche (Kap. 3) verwendet wurden, über Siebanalyse (DIN 18123) bestimmt. Alle Materialien waren auf Korngrößen kleiner als 4 mm gebrochen und es wurde nur die Maschenweiten 2 mm, 1 mm, 0,5 mm, 0,25 mm, 0,125 mm und 0,063 mm verwendet. Alle Korngrößen kleiner als 0,063 mm wurden ebenfalls zusammengefasst und ihr Gewichtsanteil wurde bestimmt.

Intrapartikelporosität: Die Materialkomponenten weisen eine Intrapartikelporosität auf, die für advective Transportprozesse nicht zugänglich ist. Sie kontrolliert jedoch maßgeblich das diffusionslimitierte Freisetzungsverhalten. Der Porengrößenbereich kann zwischen einigen Nanometern bis zu mehreren Mikrometern liegen. Für einige grobkörnige Materialien wurde der prozentuale Anteil der Intrapartikelporen und die innere Oberfläche über die Stickstoffporosimetrie bestimmt (Gregg und Sing, 1982). Bei der Stickstoffporosimetrie werden bei der Temperatur

von Flüssigstickstoff (77 °K) über die adsorbierte Gasmenge bei mehreren Volumen/Druck Wertepaaren, unter Einbeziehung des Platzbedarfs des Adsorbatmoleküls N₂, die spezifische Oberfläche (SA) und die Intrapartikelporosität (IP bzw. ϵ) bestimmt. Eine ausführliche Beschreibung des Bestimmungsverfahrens findet sich in Rügner (1998). Der Anteil des Mikroporenvolumens (Poren von 2 nm – 50 nm) lässt sich über ein spezielles Auswerteverfahren abschätzen (Kleineidam, 1998; Rügner, 1998).

Carbonatgehalt, C_{org}-Gehalt: Die Materialien wurden mit einer Planetenkugelmühle (Fritsch Laborette, Typ 05.102) pulverisiert. Anschließend wurden der Carbonat- und C_{org}-Gehalt jeweils über Dreifachproben bestimmt. Die Bestimmung des Carbonatgehalts erfolgte nasschemisch mit Salzsäure und Rücktitration mit Natronlauge. Der organisch gebundene und elementare Kohlenstoff (C_{org}) wurde nach Entfernung des carbonatisch gebundenen Kohlenstoffs über die trockene Veraschung bei einer Temperatur von 960 °C bestimmt (Elementaranalysator Vario EL). Die Quantifizierung der freiwerdenden Kohlendioxidmenge (CO₂) erfolgte mittels Wärmeleitdetektion. Die gemessene Menge des Kohlenstoffs im CO₂ entspricht dem organisch gebundenen und elementaren Kohlenstoff.

Eluatparameter:

Gelöster und gesamter organischer Kohlenstoff (DOC und TOC): Da ein hoher Anteil an organischem Kohlenstoff in den Eluaten für PAK nach Gl. [2-8] eine solubilisierende Wirkung hat, wurde der TOC (Total Organic Carbon) an einem „high TOC Analysator“ (Elementar-Analysensysteme GmbH) bestimmt. Der carbonatisch gebundene Kohlenstoff wurde vorher durch Ansäuern entfernt. Sofern das Eluat partikelfrei ist (per Definition gelten Partikel kleiner 0,45 µm als gelöst), entspricht der gemessene Wert dem DOC (Dissolved Organic Carbon).

Trübung: Die Messung der Trübe, welche ein Maß für die Anzahl an Partikeln darstellt, erfolgte mit einem Trübungsmessgerät bzw. Nephelometer (Modell 2100N, Firma Hach). Die ermittelten Werte entsprechen einer relativen Größe, da sie auf eine Standardlösung aus Formacin bezogen sind, wobei die Einheit in FNU (Formacin Nephelometric Unit) angegeben wird. Die Eluate wurden kurz geschüttelt und dann in die Messküvetten eingefüllt und sofort gemessen.

Des Weiteren wurden der **pH-Wert** [-] und die **elektrische Leitfähigkeit** [Siemens] in den Eluaten mit digitalen Messgeräten (pH 90 und LF 91) der Firma WTW bestimmt.

2.3.5.2 PAK-Analytik

Die PAK-Konzentrationen in den Wasserproben und Lösemittel-extrakten wurden über GC/MS (Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion) bestimmt. Zur Quantifizierung der PAK wurde ein interner Standard von der Firma Dr. Ehrendorfer GmbH verwendet (PAH-Mix 31). Er enthält folgende fünf deuterierten PAK: Naphthalin-d8, Acenaphthen-d10, Phenanthren-d10, Chrysen-d12 und Perylen-d12.

Aufbereitung der Eluate: Auf das Eluat in den Probenflaschen wurde Cyclohexan gegeben und der interne Standard eingespritzt. Danach wurde mit deionisiertem Wasser bis zum Flaschenhals aufgefüllt. Nach kurzem kräftigem Schütteln der Flaschen und nach einem Tag Stillstand wurde das Cyclohexan abgezogen und in 1,5 ml Headspace-Gläschen überführt. Die Extrakte geringbelasteter Eluate wurden zum Aufkonzentrieren unter Stickstoffstrom auf ca. 50 µl - 100 µl eingengt. Das Cyclohexan wurde in das GC/MS zur Analyse eingespritzt. Die Nachweisgrenze lag bei ASE-Eluaten bei ca. 0,01 µg l⁻¹ und bei Säulenversuchs-eluaten (Kap. 3) bei ca. 0,001 µg l⁻¹. Allerdings schwankte die Nach-

weisgrenze zum Teil erheblich, da zum einen die Sensitivität des GC/MS sich änderte und zum anderen waren die Hintergrundbelastungen zeitlich variabel. Zum Überprüfen der Hintergrundbelastung wurde bei den Elutionsversuchen immer eine Sandsäule mitbeprob.

Aufbereitung der Extrakte: Nachdem die Materialien mit der ASE extrahiert wurden, mussten die Aceton- und Toluolextrakte unterschiedlich behandelt werden.

Der erste Extrakt (ca. 100 ml) ist eine Mischung aus Aceton und Wasser. Er wurde mit internem Standard versehen, in eine Liter-Laborflasche überführt und mit ca. 5 ml Cyclohexan versehen. Die Flasche wurde dann mit gefiltertem Reinstwasser bis zum Flaschenhals gefüllt und kräftig geschüttelt. Nach einem Tag wurde dann die Cyclohexanphase abgezogen und in 1,5-ml-Headspace-Gläschen überführt. War der Extrakt trüb, wurden die Partikel durch Zentrifugieren entfernt. Das Cyclohexan wurde zur Analyse ins GC/MS eingespritzt.

Aus den Toluolextrakten wurden mit einer Glaspipette ca. 1 ml entnommen und mit internem Standard versetzt. War der Extrakt klar und nicht zu farbintensiv, wurde er direkt in das GC/MS zur Analyse injiziert. Bei dunklen, farbintensiven Toluolextrakten musste durch Perkolieren an einer Aluminiumoxid- und Silikagelphase aufgereinigt werden (siehe Gocht, 2004; Madlener, 2004).

PAK-Messanalytik: Die Bestimmung der PAK-Gehalte erfolgte mit einem GC/MS der Firma Hewlett Packard. Die Gerätekonfiguration ist in Tab. 2-3 angegeben. Die Auswertung der Chromatogramme erfolgte mit Hilfe der Software „online data acquisition“ Softwarepaket G1034C (Vers. C02.05)“ der Firma Hewlett Packard.

Tab. 2-3: Gerätekonfiguration und Analyseparameter des GC/MS.

Gaschromatograph	HP 5890 Series II
Autosampler	HP 7673
Trennsäule	DB-5MS
Länge und Durchmesser	30 m, 0,25 mm
Filmdicke	0,25 µm
Beschichtung	5 % Diphenylsiloxane
	95 % Dimethylsiloxane
Trägergas	Helium
Fluss	0,9 ml min ⁻¹
Temperaturbereich	65 °C – 310 °C

Zur Eichung des GC/MS und Ermittlung der Responsefaktoren und Retentionszeiten der PAK, wurde ein externer Standard (PAH-Mix 31, Fa: Dr. Ehrenstorfer GmbH) verwendet, der die 16-EPA-PAK und die fünf deuterierten PAK enthielt. Je nach zu erwartenden Konzentrationen wurde eine entsprechende Verdünnung des externen Standards gewählt.

2.4 Ergebnisse und Diskussion

Es werden die Ergebnisse der Materialcharakterisierung an einzelnen Materialien dargestellt, die für das Verständnis der Gleichgewichtskonzentration der PAK in wässriger Phase notwendig sind.

2.4.1 Physikalische Materialparameter

An physikalischen Materialparametern wurden die Korngrößenverteilung und die Intrapartikelporosität bestimmt.

2.4.1.1 Korngrößenverteilung

Um eine genügende Homogenisierung des Materials zu erreichen, wurden die Materialien auf eine Korngröße kleiner 4 mm heruntergebrochen. Alle heruntergebrochenen Materialien zeigen folglich ähnliche Kornsummenkurven. Daher ist in Abb. 2-4 stellvertretend die gravimetrische, kumulative Kornsummenkurve für den Bauschutt BAM dargestellt. Außerdem wird die Korngrößenverteilung des Altlastenmaterials dargestellt, da für dieses Material die Korngrößen zwischen 0,1 mm und 2 mm ausgesiebt wurden.

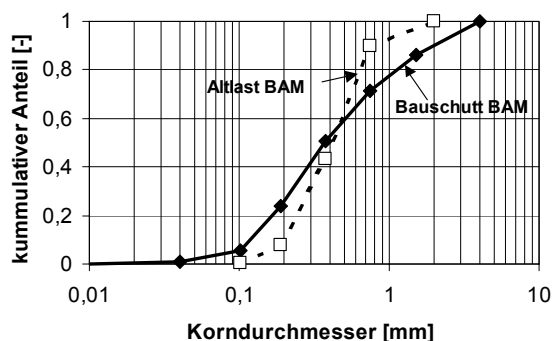


Abb. 2-4: Gravimetrische, kumulative Kornsummenkurve für Bauschutt BAM (Korngrößen gebrochen kleiner 4 mm) und Altlast BAM (Korngrößen ausgesiebt 0,1 mm – 2 mm).

2.4.1.2 Intrapartikelporosität und spezifische Oberfläche

Die Intrapartikelporosität (IP bzw. ϵ) und die spezifische Oberfläche (SA) der Materialien sind eine wichtige Größe für die Desorptions-

kinetik und die Sorptionskapazität. In dieser Arbeit wurden für die drei Referenzmaterialien, sowie dem Gleisschotter, Bauschutt Mainz 1 (BSM1) und die HMVA GRACOS (BSG), die IP und SA mit der Stickstoffporosimetrie (Kap. 2.3.4.1) bestimmt. Es erfolgte keine Trennung der Lithokomponenten und somit ist die ermittelte IP ein Summenparameter für das komplette, heterogene Material. Die gemessenen IP- und SA-Werte sind in Tab. 2-5 aufgelistet.

2.4.2 Chemische Charakterisierung

Unter chemischer Charakterisierung werden hier die Parameter aufgeführt, die im wesentlichen für das Verständnis des PAK-Desorptionsverhaltens in der wässrigen Phase unter Gleichgewichtsbedingungen notwendig sind.

2.4.2.1 Organischer Kohlenstoffgehalt

Die Sorption bzw. Desorption organischer, hydrophober Schadstoffe wird in erster Linie vom organischen Material in den einzelnen Abfallmaterialien bestimmt. Nach dem K_{OC} -Konzept (Gl. [2-3] bis Gl. [2-5]) können die Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten über den gemessenen C_{org} -Gehalt abgeschätzt werden. Daher wurde für alle Materialien der organische Kohlenstoffgehalt bestimmt. Die gemessenen organischen Kohlenstoffgehalte zeigen eine große Spannweite zwischen 0,08 % (Hochfenschlacke) und 6,6 % (Asphalt-Granulate). Die gemessenen C_{org} -Werte aller Materialien sind in Tab. 2-5 zusammengefasst.

2.4.2.2 PAK-Konzentration in der Feststoffphase

Der Bestimmung der Konzentration im Feststoff kommt eine zentrale Bedeutung zu, da sie für die Beurteilung des zu erwartenden Schadstoffaustrags eine wichtige Größe darstellt. Die Feststoffbeladung wurde für alle Materialien mit der ASE bestimmt, wobei einmal mit Aceton bei 100 °C und zweimal mit Toluol bei

150 °C extrahiert wurde (Kap. 2.3.3.2). Abhängig vom zu extrahierenden Material wird die größte Ausbeute entweder mit dem ersten Extraktionsschritt (Aceton) oder erst mit dem darauffolgenden Toluolschritt erzielt. Teer- und bitumenhaltige Materialien (Asphalt-Granulate, Bauschutt) lassen sich mit Aceton gut extrahieren, wohingegen die Müllverbrennungsaschen effizienter mit dem stärkeren Lösemittel Toluol zu extrahieren sind. Der zweite Toluol-Extraktionsschritt erbringt bei den untersuchten Materialien immer deutlich niedrigere Ausbeuten (max. 10 % der Gesamtschadstoffmenge) als der erste Toluolschritt. Es kann daher angenommen werden, dass für alle Materialien nahezu die gesamte PAK-Masse in der Feststoffphase bestimmt wird. Abb. 2-5 zeigt die Effizienz der drei Extraktionsschritte für den teerhaltigen Bauschutt BAM und der stärker sorptiven HMVA BAM.

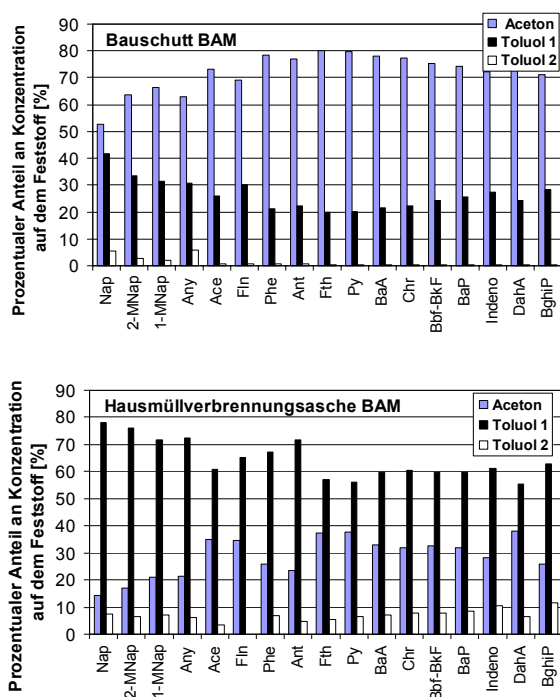


Abb. 2-5: Effizienz der drei Extraktionsschritte am Bsp. eines teerhaltigen Bauschutts und einer Hausmüllverbrennungsasche.

Die Schadstoffbelastung der einzelnen Materialien für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK ist sehr variabel und liegt zwischen $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ und 6600 mg kg^{-1} . Am höchsten belastet sind die Asphalt-Granulate (6600 mg kg^{-1}) und der

Bauschutt GRACOS (1700 mg kg^{-1}), da sie einen hohen Anteil an Teer enthalten. Die restlichen Bauschutttypen und der Straßenbelag Tübingen liegen deutlich darunter. Die $\Sigma 15$ -EPA-PAK schwanken zwischen $2,5 \text{ mg kg}^{-1}$ und 60 mg kg^{-1} . Das Altlastmaterial liegt ebenfalls in diesem Bereich (50 mg kg^{-1}), wobei die PAK vermutlich zum größten Teil in einer residualen Teerphase vorliegen. Die Rückstände aus Müllverbrennungsanlagen bzw. Metallbearbeitungsprozessen (Aschen und Schlacken) sind deutlich niedriger kontaminiert, da aufgrund der extrem hohen Temperaturen (höher 1000 °C) ein großer Anteil der PAK verflüchtigt bzw. zu Kohlendioxid verbrannt wurde. Die $\Sigma 15$ -EPA-PAK Konzentrationen liegen für die drei Müllverbrennungsaschen bei ca. 4 mg kg^{-1} und für die Schlacken aus der Metallverarbeitung (Hochofenschlacke und Bleiverhüttungsgranulat) bei $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ bzw. $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$. Die entsprechenden Werte für die beiden Gießereisande (tongebunden und harzgebunden) liegen bei $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ bzw. $0,2 \text{ mg kg}^{-1}$. Die Gleisschotter, welche Schlacken sowie Bodenmaterial enthalten, zeigen eine PAK-Belastung von 10 mg kg^{-1} . Die Konzentrationen der $\Sigma 15$ -EPA-PAK für alle Materialien sind in Tab. 2-5 noch einmal zusammengefasst.

2.4.2.3 PAK-Verteilungsmuster

Ein Vergleich der Verteilungsmuster der 16-EPA-PAK in der Feststoffphase für die einzelnen Materialien zeigt zumeist eine ähnliche Struktur. Für alle untersuchten Materialien zeigt sich eine Dominanz der intermediären PAK und zwar der Drei- und Vierring-PAK. Dabei zeigen vor allem Phenanthren, Fluoranthren und Pyren immer die höchsten Konzentrationen in der Feststoffphase. Die leichteren PAK sind aufgrund ihrer größeren Flüchtigkeit und ihrer besseren Wasserlöslichkeit stärker abgereichert und die höhermolekularen PAK kommen meist in geringeren Konzentrationen vor.

Verteilungsmuster in den teerhaltigen Bauschuttarten

Die drei Bauschuttproben (Bauschutt BAM, Bauschutt GRACOS und Bauschutt LUA) enthalten Anteile an Teer. Der Bauschutt GRACOS zeigt eine ca. um einen Faktor 30 höhere PAK-Konzentration als die beiden anderen Bauschuttproben. Ein Vergleich der prozentualen Zusammensetzung der 16-EPA-PAK aller drei Bauschuttarten in Abb. 2-6 zeigt jedoch eine gute Übereinstimmung. Im Bauschutt ist der größte Anteil an PAK in dem Teer enthalten. Daher spiegelt der Fingerprint die prozentuale Zusammensetzung der Σ 16-EPA-PAK im Teer wieder (Hugener et al., 1998), wobei jedoch die leichteren PAK, insbesondere Naphthalin, deutlich abgereichert sind.

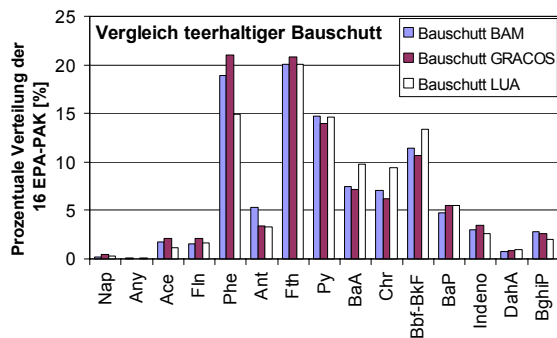


Abb. 2-6: Vergleich der prozentualen Zusammensetzung der Σ 16-EPA-PAK in der Feststoffphase für drei teerhaltige Bauschuttproben.

Verteilungsmuster in den Hausmüllverbrennungsaschen (HMVA)

Die PAK-Konzentrationen und die prozentuale Zusammensetzung der Σ 16-EPA-PAK in den HMVA hängen ab von der Zusammensetzung des zu verbrennenden Abfalls, der Verbrennungstemperatur und der Verweilzeit im Ofen (im Sekundenbereich). Daher zeigt der Vergleich der PAK-Verteilungsmuster der drei untersuchten HMVA in Abb. 2-7 einige Abweichungen, obwohl die Schadstoffbeladung aller drei HMVA ähnlich ist (um 4 mg kg^{-1}). Die HMVA LUA zeigt einen höheren Anteil

an schwereren PAK und einen sehr geringen Anteil an Acenaphthen und Fluoren. Dies könnte mit einer längeren Materialablagerung zusammenhängen, während der die leichteren PAK verflüchtigt bzw. gelöst wurden.

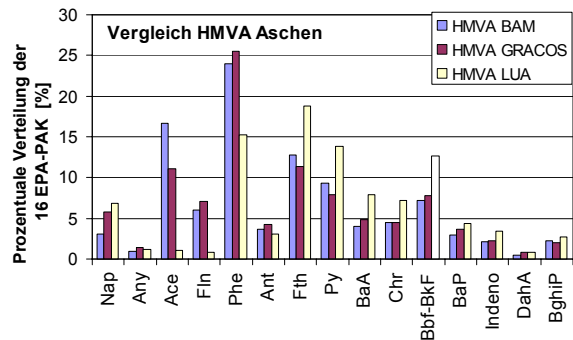


Abb. 2-7: Vergleich der prozentualen Zusammensetzung der Σ 16-EPA-PAK in der Feststoffphase für drei Hausmüllverbrennungsaschen.

2.4.2.4 Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration im Wasser

Um die Gleichgewichtskonzentration im Wasser für die einzelnen Materialien zu bestimmen, wurden in dieser Arbeit zwei Methoden angewandt. Zum einen wurde die Gleichgewichtskonzentration mit der ASE (siehe Kap. 2.3.3.2) und zum anderen über einen Säulenversuch (siehe Kap. 3) bestimmt. Bei beiden Methoden ist das Wasser/Feststoff-Verhältnis kleiner eins und entspricht somit in etwa den realen Ablagerungsbedingungen in Deponien oder Auffüllungen. Der dynamische Säulenversuch ist vom Versuchsaufbau und der Durchführung zeitlich aufwendiger (Kap. 3.3.2). Mittels einer statischen ASE-Eluierung können hingegen mehrere Materialien innerhalb kurzer Zeit beprobt werden. Da unter natürlichen Bedingungen die Kontaktzeit des Perkolationswassers mit dem kontaminierten Material meist sehr lange ist, kann sich in fast allen Fällen eine Gleichgewichtskonzentration einstellen. Nach diesem Szenario (Abb. 2-1) ist zum Abschätzen des Schadstoffaustrags aus dem Quelltermmaterial nur die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration im Eluat nötig, welche der maximal möglichen Konzentration entspricht.

Die Gleichgewichtskonzentrationen aus den Säulenversuchen werden aus den Mittelwerten der ersten sich nur geringfügig ändernden PAK-Konzentrationen im Wasser bestimmt (siehe auch Kap. 3). Die mit der ASE bestimmte Gleichgewichtskonzentration stellt dagegen einen Wert oder den Mittelwert aus zwei oder drei gemessenen Werten dar, der jedoch mittels eines Van't-Hoff-Plot auf seine Plausibilität hin überprüft werden konnte (siehe Kap. 4).

Ist in den Eluaten ein hoher DOC-Wert oder eine starke Trübung (Partikel) vorhanden, so kann dies eine scheinbar höhere Gleichgewichtskonzentration bewirken (Gl. [2-8]). Die gelösten organischen Verbindungen wirken als Co-Solvent und die an Partikeln oder DOC sorbierten PAK werden mit der Analytik ebenso erfasst. In den ASE-Eluaten werden gegenüber den Säulenversuchen deutlich höhere TOC-Konzentrationen gemessen (ca. Faktor 10). Dies muss bei der Interpretation der Gleichgewichtskonzentrationen berücksichtigt werden, insbesondere bei den höhermolekularen PAK.

Das Verteilungsmuster der 16-EPA-PAK in den Eluaten unterscheidet sich deutlich von dem Verteilungsmuster auf dem Feststoff. In den Eluaten dominieren die leichten, besser löslichen und die intermediären PAK, wohingegen in der Feststoffphase die intermediären und die schwereren, weniger löslichen PAK dominieren. Die höhermolekularen Fünf- und Sechsring-PAK sind aufgrund ihrer sehr geringen Wasserlöslichkeit und ihrer starken Sorptivität in den Eluaten meist nicht mehr nachweisbar. Abb. 2-8 zeigt am Beispiel des Bauschutts BAM die prozentuale Verteilung der 16-EPA-PAK in der Feststoffphase und im ASE-Eluat bei 25 °C.

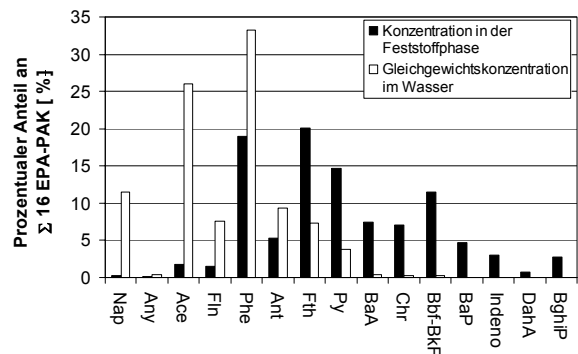


Abb. 2-8: Vergleich der prozentualen Verteilung der 16-EPA-PAK auf dem Feststoff und im ASE-Eluat unter Gleichgewichtsbedingungen bei 25 °C.

Ein Vergleich der bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser mit der ASE-Elution und aus dem Säulenversuch in Tab. 2-5 zeigt, dass die ermittelten Werte für die Σ15-EPA-PAK zumeist relativ ähnlich sind und sich maximal um einen Faktor 2,5 unterscheiden. Allerdings zeigen die Ergebnisse keinen allgemeinen Trend dergestalt, dass eine der Methoden immer höhere Ergebnisse liefern würde. Die Gründe für die teilweise abweichenden Konzentrationen sind nicht eindeutig zu klären. Fällt die ermittelte Konzentration mit der ASE niedriger aus, könnte die Elutionszeit von 99 Minuten nicht ausgereicht haben, damit sich Gleichgewichtsbedingungen im Eluat einstellen konnten. Ist die ermittelte Konzentration im Eluat bei der ASE höher, könnten erhöhte TOC-Werte die Ursache sein. Da Säulenversuchsergebnisse aufgrund der zeitlichen Konzentrationsentwicklung besser auf ihre Plausibilität überprüft werden können, ist die Abweichung eher in der ASE-Methode zu suchen. Um eine gute Abschätzung der zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen diverser Materialien zu erhalten, ist eine Elution mittels der ASE eine in jedem Fall geeignete Methode.

2.4.2.5 Vergleich der experimentell bestimmten mit empirisch abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen

Für Materialien mit residualer Phase, bzw. teer- oder bitumenhaltige Materialien kann die Gleichgewichtskonzentration mit dem Raoult'schen Gesetz nach Gl. [2-7] berechnet werden. Speziell für Böden und Sedimente kann K_d nach Karickhoff et al. (1979) mit Gl. [2-4] in Relation zum organischen Kohlenstoffgehalt C_{org} und dem K_{OW} -Wert der jeweiligen Substanzen empirisch abgeschätzt werden. Nach Seth et al. (1999) lässt sich K_d mittels der Wasserlöslichkeit und dem C_{org} -Gehalt empirisch abschätzen (Gl. [2-5]).

Raoult'sches Gesetz

Für die bitumenhaltigen Materialien: Asphalt-Granulate, Bauschutt BAM, Bauschutt GRACOS, Bauschutt LUA und Bauschutt Mainz 1, sowie die Altlast BAM mit residualer Phase, werden die mit dem Raoult'schen Gesetz berechneten mit den im Eluat gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen verglichen. Als mittlere Molmasse der teer- oder bitumenhaltigen Materialien wird ein Wert von 252 g mol^{-1} nach Loyek (1998) angenommen. Für das Altlastmaterial wird die mittlere Molmasse für Kreosot nach Loyek (1998) mit dem Wert 139 g mol^{-1} angenommen. Als fitting-Faktor dient nach Gl. [2-7] die Fraktion f_i bzw. $f_{16-EPA-PAK}$.

Die „Fitting“-Ergebnisse für die teerhaltigen Materialien zeigen, dass $f_{16-EPA-PAK}$ in der organischen Mischung relativ gering ist. Im Gegensatz zu frischem Kohleteer liegen die Werte um ca. eine Zehnerpotenz darunter und zwar zwischen 0,004 und 0,015 (0,4 % bis 1,5 %). Die berechneten Konzentrationen der Einzelsubstanzen zeigen eine relativ gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten und belegen die gute Korrelation mit den Löslichkeiten der unterkühlten Flüssigkeit (S_{sub}).

Die gefitteten Fraktionen $f_{16-EPA-PAK}$ liegen deutlich unterhalb der nach Loyek (1998) und Weiß (1998) angegebenen Werte zwischen 0,1 und 0,18 für frischen Kohleteer. Der Grund der Abweichung könnte an der Alterung des Teers liegen, bei dem vermutlich die leichteren, besser löslichen und volatileren PAK in die Gasphase bzw. ins Wasser übergegangen sind und somit eine Abreicherung in der organischen Phase stattgefunden hat.

Das Altlastmaterial zeigt extrem hohe PAK-Konzentrationen im Eluat und relativ geringe K_d -Werte. Die PAK-Freisetzung erfolgt vermutlich aus einer mit PAK angereicherten residualen Phase. Daher wird für die Berechnung die mittlere Molmasse von Kreosot mit 139 g mol^{-1} angenommen. Die gefittete Fraktion $f_{16-EPA-PAK}$ ergibt einen Wert von ca. 0,4 (40 %) und liegt somit nahe dem von Loyek (1998) angegebenen mittleren Wert für Kreosot von 0,54 (54 %).

Abschätzmethode nach Karickhoff und Seth

Wenn der C_{org} -Gehalt der einzelnen Materialien bekannt ist, dann lassen sich die K_d -Werte nach Karickhoff (Gl. 2-4) mit dem K_{OW} -Wert und nach Seth (Gl. [2-5]) mit der Wasserlöslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit („subcooled liquid solubility“) (Tab. 2-1) nach dem K_{OC} -Konzept abschätzen. In Abb. 2-9 werden die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen mit den abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat am Beispiel von Phenanthren für alle untersuchten Materialien verglichen.

Ein Vergleich der gemessenen mit den empirisch abgeschätzten Konzentrationen im Eluat zeigt zumeist eine deutliche Überschätzung (bis zu Faktor 160) der zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen. Dies impliziert, dass die K_{OC} - bzw. die K_d -Werte der untersuchten Materialien zumeist deutlich unterschätzt werden. Die empirischen

Abschätzmethoden wurden anhand von natürlichen Böden und Sedimenten entwickelt, in welchen das enthaltene organische Material zumeist deutlich schwächer sorbiert als bei den untersuchten Materialien. Die Abfallmaterialien enthalten Destillationsprodukte (Teer oder Bitumen) oder durch Verbrennungsprozesse modifiziertes organisches Material, welches eine deutlich höhere Sorptivität aufweist. Nur für das Altlastmaterial und die Gießereisande stimmt das K_{OC} -Konzept in etwa mit den gemessenen Werten überein.

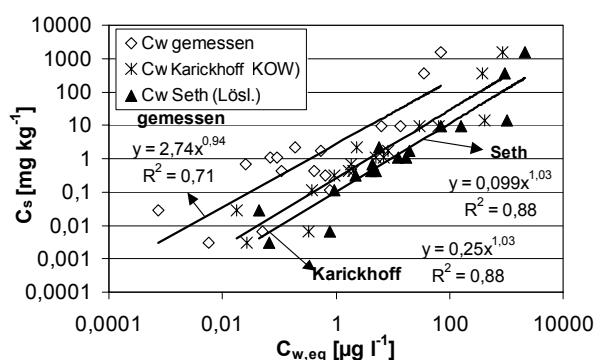


Abb. 2-9: Vergleich der gemessenen Konzentrationen mit den nach dem K_{OC} -Konzept abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser nach Karickhoff et al. (1979) und Seth et al. (1999) am Beispiel von Phenanthren.

Ein Vergleich der prozentualen Verteilung der 16-EPA-PAK zwischen den gemessenen und den empirisch ermittelten Werten zeigt zumeist eine gute Übereinstimmung. Dies zeigt, dass die Sorptionsstärke der einzelnen PAK gut mit den K_{OW} -Werten bzw. der Wasserlöslichkeit der unterkühlten Flüssigkeit korreliert.

2.4.2.6 Auswertung der Schütteltests

Schütteltests nach DIN EN 12457 Teil 1 und Teil 2 wurden in erster Linie für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen in Bezug auf anorganische Schadstoffe entwickelt. Mit den drei Referenzmaterialien wurde ein Schüttelversuch mit einem Wasser/-Feststoff-Verhältnis 2:1 und 10:1 für die Dauer von 24 Stunden durchgeführt und danach die PAK-Konzentrationen im Eluat bestimmt. In Tab. 2-4 sind die bestimmten $\Sigma 15$ -EPA-PAK-

Konzentrationen im Eluat der 2:1- und 10:1-Schütteltests aufgelistet.

Tab. 2-4: Ergebnisse der 24-Stunden-Schütteltests mit den Referenzmaterialien mit einem Wasser/-Feststoff-Verhältnis von 2:1 und 10:1. Konzentrationsangaben für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK.

Schütteltest	HMVA BAM 2:1	HMVA BAM 10:1	BS BAM 2:1	BS BAM 10:1	AL BAM 2:1	AL BAM 10:1
C_w [$\mu\text{g l}^{-1}$]	0,50	0,17	34,5	28,2	1002	577

Verglichen mit den ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen mit der ASE und dem Säulenversuch liegen die Ergebnisse aus den Schütteltests in derselben Größenordnung (siehe Tab. 2-5). Die PAK-Konzentrationen aus den 2:1-Schütteltests liegen generell höher als aus den 10:1-Schütteltests.

Für die HMVA ist die Differenz mit Faktor 3 relativ deutlich. Aufgrund der porösen Struktur des organischen Materials in der HMVA ist die Desorptionskinetik relativ langsam, so dass sich im 10:1 Schütteltest nach 24 Stunden kein Gleichgewicht einstellt. Der 2:1 Schütteltest hingegen kommt näher ans Gleichgewicht und liefert ähnliche Resultate wie der ASE und der Säulenversuch.

Im Falle des Altlastmaterials mit residualer Phase erfolgt während des 10:1-Schütteltests eine deutliche Schadstoffanreicherung auf der Feststoffphase. Daher beträgt die Gleichgewichtskonzentration der $\Sigma 15$ -EPA-PAK mit dem 10:1-Schüttelversuch nur etwas mehr als die Hälfte verglichen mit dem 2:1-Schüttelversuch. Insbesondere für Acenaphthen (Anreicherung 35 %) und Fluoren (Anreicherung 20 %) ist die Differenz beträchtlich, wobei für Fluoranthene mit höherem K_d -Wert (Anreicherung 3 %) der Unterschied gering ist.

Die Ergebnisse des 2:1- und 10:1-Schüttelversuche für den Bauschutt BAM liegen eng beieinander. Aufgrund höherer K_d -Werte erfolgt bei dem 10:1-Schütteltest nur eine geringe Schadstoffanreicherung auf der Feststoffphase. Die PAK-Lösung aus dem Teer er-

folgt relativ rasch, so dass sich auch im 10:1-Schüttelversuch nach 24 Stunden Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

2.4.2.7 Normierung von C_s auf f_{OC}

Der K_d -Wert hängt sehr stark vom Gehalt an organischem Kohlenstoff in der Matrix ab. Je höher C_{org} , umso höher der K_d -Wert. Daher streuen bei unterschiedlichen C_{org} -Werten die Datenpunkte im C_s - C_{eq} Plot von Abb. 2-9 stark. Abb. 2-10 zeigt für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK die auf die Fraktion (f_{OC}) des organisch gebundenen Kohlenstoffs normierte sorbierte Konzentration (C_s) gegenüber der Gleichgewichtskonzentration im Wasser (C_{eq}). Zudem werden die nach Kap. 2.4.2.4 abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK dargestellt. Diese Konzentrationen werden aus den prozentualen Anteilen der einzelnen PAK nach dem K_{OC} -Konzept einzeln berechnet und dann wieder aufaddiert.

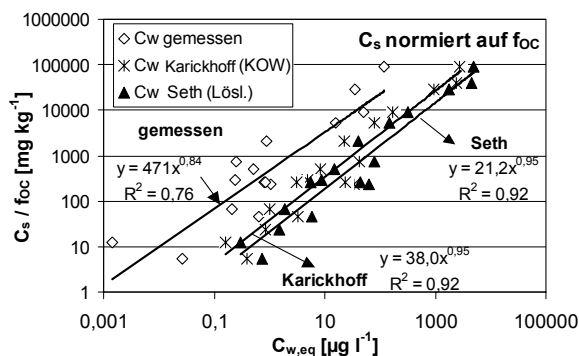


Abb. 2-10: Normierung von C_s auf f_{OC} und die entsprechende gemessene Gleichgewichtskonzentration im Wasser, sowie die nach Karickhoff (1979) und Seth et al. (1999) nach dem K_{OC} -Konzept abgeschätzten Gleichgewichtskonzentrationen der $\Sigma 15$ -EPA-PAK.

Durch die Normierung auf den C_{org} -Gehalt wird die Streuung der Datenpunkte kleiner und es zeigt sich eine bessere Korrelation. Die Streuung wird verursacht durch unterschiedliche Sorptionseigenschaften des organischen Materials. Teerhaltige Materialien wie Bauschutt oder Asphalt-Granulate liegen zumeist oberhalb der Regressionslinie. Um eine relativ grobe Abschätzung der zu erwartenden Gleichgewichtskonzentrationen von ähnlichen Mate-

rialien wie die untersuchten Materialien zu erhalten, kann diese Korrelation herangezogen werden. Im Vergleich zu den Abschätzverfahren nach Karickhoff und Seth zeigt sich, dass die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat zumeist deutlich geringer sind.

2.4.2.8 Sorptionsisothermen

Da über große Konzentrationsbereiche die Sorption zumeist nicht linear verläuft, wurde exemplarisch für einen Bauschutt und eine Hausmüllverbrennungasche eine Sorptionsisotherme für Phenanthren bestimmt (Abb. 2-11). Die Auswertung der Sorptionsisothermen erfolgt nach dem Freundlich-Modell (Gl. [2-2]).

Anhand der ermittelten Freundlichparameter lassen sich die Sorptionseigenschaften des organischen Materials besser bewerten. Eine annähernd lineare Sorptionsisotherme ($1/n$ nahe 1) deutet auf Adsorption („Partitioning“) hin, wohingegen eine nichtlineare Isotherme eher auf Adsorption („pore filling“) hinweist.

Wie erwartet, zeigt die Sorptionsisotherme für den teerhaltigen Bauschutt BAM eine relativ geringe Nichtlinearität ($1/n = 0,78$). Teer und Bitumen zeigen nach Lee (1992) eher „Partitioning“ Verhalten und daher ist der Verlauf der Sorptionsisotherme nur gering von der sorbierten Schadstoffkonzentration abhängig. Dagegen zeigt die Sorptionsisotherme der HMVA GRACOS einen ausgeprägten nichtlinearen Verlauf ($1/n = 0,43$). Daraus lässt sich schließen, dass das enthaltene organische Material einen gewissen Anteil an Mikroporen oder eine adsorbierende Oberfläche enthält. Daher ist bei der HMVA der K_d -Wert sehr stark von der Feststoffbeladung abhängig, insbesondere bei geringeren Schadstoffkonzentrationen.

Tab. 2-5: Materialparameter aller untersuchten Materialien in Bezug auf das Desorptionsverhalten von PAK im Gleichgewicht. Konzentrationsangaben für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK ($\Sigma 16$ -EPA-PAK ohne Naphthalin).

Materialien	C_s [mg kg ⁻¹]	$C_{w,eq}$ ASE [$\mu\text{g l}^{-1}$]	$C_{w,eq}$ SV [$\mu\text{g l}^{-1}$]	K_d ASE [l kg ⁻¹]	C_{org} [%]	$\log K_{OC}$ ASE [l kg ⁻¹]	IP [%]	SA [m ² g ⁻¹]
Bauschutt BAM	49,9	37,5	54,08	1315	0,55	5,38	3,47	2,69
Bauschutt GRACOS	1709	69,1	41,1	24732	3,61	5,84	n.b.	n.b.
Bauschutt LUA	63,5	24,7	n.b.	2570	1,23	5,32	n.b.	n.b.
Bauschutt Mainz 1	10,4	2,3	0,92	4521	0,81	5,75	3,1	2,71
Bauschutt Mainz 2	2,5	0,82	n.b.	3048	0,97	5,50	n.b.	n.b.
Asphalt-Granulate GRACOS	5902	90,7	117	65071	6,71	5,99	n.b.	n.b.
Asphalt Tübingen 2001	3,94	0,29	0,45	3582	0,51	5,84	n.b.	n.b.
HMVA BAM	4,46	0,37	0,32	11100	0,53	6,32	4,17	3,39
HMVA GRACOS	3,85	0,82	1,02	4695	0,78	5,78	2,49	2,72
HMVA LUA	4,04	0,25	n.b.	16160	1,38	6,07	n.b.	n.b.
Altlast BAM	51,8	754	1555	69	0,13	(4,7)	1,22	1,26
Hochofenschlacke	0,05	0,22	n.b.	227	0,08	5,45	n.b.	n.b.
Gleisschotter	8,82	0,75	0,95	9284	1,93	5,68	4,0	5,69
Bleihüttengranulat	0,02	0,03	n.b.	793	0,41	5,3	n.b.	n.b.
Giebereisand tongebunden	0,61	0,3	n.b.	2033	1,33	5,18	n.b.	n.b.
Giebereisand harzgebunden	0,26	0,08	n.b.	3250	1,14	5,45	n.b.	n.b.

n.b.: nicht bestimmt; SV: Säulenversuch

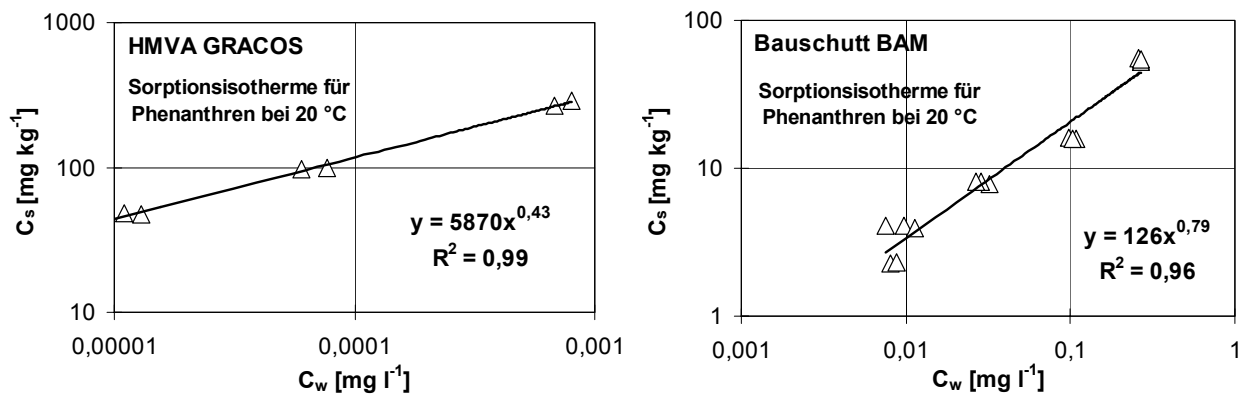


Abb. 2-11: Sorptionsisothermen für die Hausmüllverbrennungssasche GRACOS und dem Bauschutt BAM für Phenanthren. Die Auswertung erfolgt über das empirische Freundlich-Modell.

2.5 Zusammenfassung

Es wurden insgesamt 16 unterschiedliche Materialien in Bezug auf ihr PAK-Desorptionsverhalten unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht. Die beiden wichtigsten Materialgruppen in dieser Arbeit sind die teer- bzw. bitumenhaltigen Bauschuttarten und die Hausmüllverbrennungsaschen (HMVA). Der organische Kohlenstoffgehalt der einzelnen Materialien, der in erster Linie für die Sorption hydrophober Schadstoffe verantwortlich ist, zeigte Werte zwischen 0,08 % und 6,6 %. Mit dem Accelerated Solvent Extractor (ASE) lassen sich PAK sehr effizient extrahieren. Als Lösemittel wurden Aceton bei 100 °C und Toluol bei 150 °C verwendet. Mit der ASE lässt sich relativ rasch die Gleichgewichtskonzentration im Wasser bestimmen, die gegenüber den Werten aus dem Säulenversuch um maximal Faktor 2,5 abweicht. Für die teer- bzw. bitumenhaltigen Materialien lässt sich die Sättigungskonzentration im Eluat nach dem Raoult'schen Gesetz berechnen, unter der Annahme einer mittleren Molmasse von 252 g mol^{-1} und einem Anteil der $\Sigma 16$ -EPA-PAK zwischen 0,4 % und 1,5 % in der organischen Mischung. Empirische Abschätzverfahren nach dem K_{OC} -Prinzip (nach Karickhoff mittels K_{OW} und nach Seth mittels Wasserlöslichkeit) ergeben für fast alle Materialien zu hohe Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat d. h. der K_d -Wert wird unterschätzt. Die Konzentrationen im Eluat bei 24-Stunden-Schütteltests liegen in derselben Größenregion wie beim Säulenversuch und bei der ASE. Die $\Sigma 15$ -EPA-PAK-Konzentration in den Schüttelversuchseluaten ist bei einem Wasser-/Feststoffverhältnis von 2:1 höher als bei 10:1. Durch Normierung von C_s auf den C_{org} -Gehalt ergibt sich in einem C_s - $C_{w,eq}$ -Plot eine bessere Korrelation der Datenpunkte mit einer linearen Regression. Die für einen teerhaltigen Bauschutt bestimmte Sorptionsisotherme zeigt einen relativ linearen Verlauf ($1/n = 0,79$) und deutet auf Absorption hin. Die Sorptionsisotherme einer HMVA zeigt einen ausgeprägten nichtlinearen Verlauf ($1/n = 0,43$) und deutet auf Adsorption hin.

3 Säulenversuche

3.1 Einleitung

Säulenversuche nach DIN V 19736 werden nach der BBodSchV vorgeschlagen, um den PAK-Schadstoffaustrag aus Böden, Sedimenten und kontaminierten Materialien zu untersuchen. Der Säulenversuch ist ein dynamischer Test, der Informationen über die zeitliche Entwicklung des Schadstoffaustrags liefern kann. Ein wichtiger Punkt ist die Unterscheidung des Schadstoffaustrags unter Gleichgewichts- oder Nichtgleichgewichtsbedingungen. Es lässt sich somit entweder eine maximale Konzentration (C_{eq}) im Eluat oder eine maximale Fracht (F_{max}) aus dem Material bestimmen. Es gibt zur Durchführung von Säulenversuchen eine Reihe nationaler, sowie internationaler Verordnungen und Normen (CEN/TC 292/WG 6 part 1 draft version 4 2000-2004; ISO/TC 190/SC 7/WG 6 N 47; ASTM D4874-95; SR 814.680; NEN 7343). Je nach Verordnung sind zwei Tage bis zu 64 Tage an Beprobungszeit vorgesehen. Bindige Materialien mit einer Durchlässigkeit kleiner 10^{-6} m s^{-1} sind nach DIN V 19736 für Säulenversuche nicht vorgesehen. Madlener (2004) entwickelte eine Methode (Mischen mit gröbkörnigem Sand), um auch tonige und schluffige Proben mittels Säulenversuchen zu eluieren.

In dieser Arbeit wurden mit ausgesuchten Materialien Säulenversuche nach DIN V 19736 durchgeführt. Ein wichtiger Punkt war die Unterscheidung zwischen Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen. Zudem wurde der Schadstoffaustrag nach den physikalisch-chemischen Eigenschaften der einzelnen EPA-PAK bewertet. Ein nicht unerheblicher Kritikpunkt ist die angebliche mangelnde Reproduzierbarkeit von Säulenversuchen. Daher wurden Parallelversuche in dreifacher Ausfertigung durchgeführt. Zusätzlich wurden die ermittelten Daten laborübergreifend verglichen. Für die Referenzmaterialien wurden die Ergebnisse der Säulenversuche mit einem numerischen Rechenmodell ("SMART") ausgewertet.

3.2 Grundlagen

3.2.1 Stofftransport im Wasser in porösen Medien

Im Eluat gelöste Stoffe unterliegen beim Transport hydrodynamischen (Advektion und hydrodynamische Dispersion), abiotischen (Sorption/Desorption) und mikrobiellen Abbau-Prozessen.

3.2.1.1 Hydrodynamische Prozesse

Fließvorgänge in porösen Medien können mit dem Gesetz von Darcy beschrieben werden:

$$Q = -k_f \frac{\Delta h}{\Delta l} A \quad [3-1]$$

Q [$\text{L}^3 \text{T}^{-1}$] ist die Durchflussmenge pro Zeit, k_f [L T^{-1}] die hydraulische Leitfähigkeit, $\Delta h/\Delta l$ [-] der hydraulische Gradient und A [L^2] die durchflossene Querschnittsfläche. Für den Quotienten Q/A ergibt sich die Filter- oder Darcy-Geschwindigkeit v_f [L T^{-1}]:

$$v_f = -k_f \frac{\Delta h}{\Delta l} \quad [3-2]$$

Das Fließen des Wassers durch das Material findet nur im effektiv durchströmbaren Porenraum (n_e) statt und wird in der Abstandsgeschwindigkeit v_a mitberücksichtigt.

$$v_a = -\frac{k_f}{n_e} \frac{\Delta h}{\Delta l} = -\frac{Q}{n_e A} \quad [3-3]$$

Beim rein advektiven Transport werden die gelösten Stoffe ohne Vermischung transportiert. Da für Säulenversuche mit Quelltermaterialien die dispersive Vermischung nur eine untergeordnete Rolle spielt, wird hier nicht näher darauf eingegangen. Ausführlich behandelt wird sie in Schüth (1994) und Weiß (1998).

3.2.1.2 Einfluss von Sorptionsprozessen auf den Schadstofftransport

Durch Sorptions-/Desorptionsprozesse werden die gelösten Stoffe in ihrem Transport beeinflusst. Der Retardationsfaktor R_d [-] gibt das

Verhältnis der Abstandsgeschwindigkeit zur verringerten Transportgeschwindigkeit einer gelösten Verbindung v_e [$L T^{-1}$] an:

$$R_d = \frac{v_a}{v_e} \quad [3-4]$$

Die Retardation ist das Ergebnis von Sorptionsprozessen und kann über den Verteilungskoeffizienten K_d (Gl. [2-1]) und der Trockenraumdicke ρ [$M L^{-3}$] abgeschätzt werden (Freeze und Cherry, 1979).

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho}{n_e} \quad [3-5]$$

3.2.1.3 Mikrobiologischer Schadstoffabbau

Unter aeroben Bedingungen können gelöste PAK von Mikroorganismen durch schrittweisen Einbau von Sauerstoff in die Ringstruktur zu organischen Säuren und schließlich vollständig zu Kohlendioxid abgebaut werden (Schlegel, 1992). Bei Säulenversuchen können Abbauprozesse nur während den Kontaktzeiten des Wassers mit dem kontaminierten Material stattfinden. Der einfachste Ansatz zum Beschreiben des mikrobiellen Schadstoffabbaus ist eine Reaktionsgleichung erster Ordnung.

3.2.2 Unterscheidung Gleichgewicht / Nichtgleichgewicht

Bei dynamischen Elutionsversuchen, wie z. B. der Säulenversuch nach DIN V 19736, können im wesentlichen zwei Szenarien unterschieden werden.

Gleichgewichtsbedingungen (GG):

Bei einem schnellen Schadstofftransfer von der immobilen Phase ins Perkolationswasser können sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen und es wird die maximale Konzentration im Eluat erreicht. Diese Konzentration wird im Falle eines Lösungsprozesses als Sättigungskonzentration $C_{w,sat}$ und bei Desorptionsprozessen als Gleichgewichtskonzentration $C_{w,eq}$ bezeichnet. Eine Fließgeschwindigkeitserhö-

hung bewirkt keine Konzentrationsänderung, solange die Kontaktzeit des Wassers mit dem Material noch ausreichend lange ist. In Abb. 3-1 ist ein theoretischer Konzentrationsverlauf über die Zeit im Gleichgewicht dargestellt.

Nichtgleichgewichtsbedingungen (NGG):

Wenn die Schadstofffreisetzung von langsamen Diffusionsprozessen in der Matrix (Aggregate) abhängt, dann werden in der Regel in der Säule keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht und die Schadstoffkonzentrationen nehmen von Versuchsbeginn proportional zur Quadratwurzel der Zeit ab. Die im Säuleneinat stehenden Konzentrationen nehmen mit zunehmenden Fließgeschwindigkeiten ab. Die Fracht aus dem Material bleibt hiervon unbeeinflusst. Zum jeweiligen Beprobungszeitpunkt kann eine maximale Fracht F_{max} [$M M^{-1} T^{-1}$] aus dem Material bestimmt werden. In Abb. 3-1 ist ein nach Gl. [3-15] theoretisch berechneter Konzentrationsverlauf im Nichtgleichgewicht dargestellt.

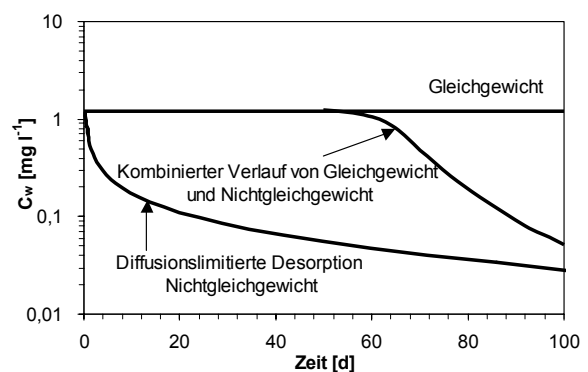


Abb. 3-1: Konzentrationsverlauf (C_w) über die Zeit im Eluat aus einer Säule unter Gleichgewichtsbedingungen und unter Nichtgleichgewichtsbedingungen.

Unter gewissen Randbedingungen können beide Szenarien zeitlich nacheinander ablaufen. Auch bei einer diffusionslimitierten Desorption kann zu Versuchsbeginn die Kontaktzeit des Wassers noch ausreichend lang sein, damit sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen können. Erst nach einer gewissen Zeit erfolgt der Schadstoffaustrag unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, d. h. die Schad-

stoffkonzentrationen im Eluat nehmen mit der Zeit ab, siehe auch Abb. 3-1.

3.2.3 Sättigungslänge

Wird eine mit kontaminiertem Material befüllte Säule mit sauberem Wasser durchströmt, dann erfolgt eine kontinuierliche Anreicherung der Schadstoffe im Eluat, bis schließlich ein Gleichgewicht zwischen den Schadstoffkonzentrationen in der mobilen und der immobil Phase erreicht wird (= Konzentrationsausgleich). Diese bis zum Erreichen des Gleichgewichts benötigte Fließstrecke wird auch als Sättigungslänge X_S bezeichnet. Ist die Sättigungslänge kleiner als die Säulenlänge, dann gelten Gleichgewichtsbedingungen und es kommt zu keiner weiteren Schadstoff-Freisetzung. Das Prinzip der Sättigungslänge ist in Abb. 3-2 dargestellt.

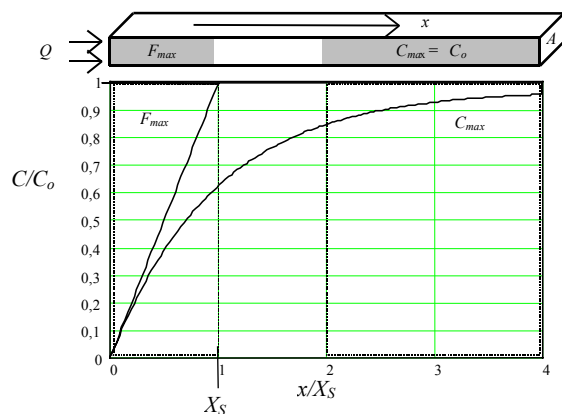


Abb. 3-2: Zur Definition der Sättigungslänge X_S : Bei Fließstrecken unterhalb von X_S findet die Schadstoff-Freisetzung unter der maximal möglichen Rate F_{max} statt (Ungleichgewicht). Bei Fließstrecken $> X_S$ wird die maximal mögliche Konzentration C_{max} im Grundwasser erreicht (C_0 steht für die Gleichgewichtskonzentration bei der Desorption bzw. für die Löslichkeit der Schadstoffe bei Anwesenheit von residualer Phase). Abb. aus Grathwohl (2003).

Die Sättigungslänge ist per Definition erreicht, wenn die Konzentration im Eluat 63,2 % der maximalen Gleichgewichtskonzentration entspricht. Liegt die Konzentration im Eluat unter 30 % der Gleichgewichtskonzentration, dann

wird ein maximales Konzentrationsgefälle angenommen und der Schadstoffaustrag aus dem Material erfolgt mit der maximalen Fracht (F_{max}).

Nach Grathwohl (1998) kann die Sättigungslänge X_S wie folgt berechnet werden:

$$\frac{C}{C_{eq}} = 0,632 = \frac{k A_0 X_S}{v_a n_e}$$

$$\rightarrow X_S = \frac{v_a n_e}{k A_0} \quad [3-6]$$

k ist ein Stoffübertragungskoeffizient [$L T^{-1}$], A_0 die Kontaktfläche pro Einheitsvolumen [$L^2 L^{-3}$] und n_e die durchflusswirksame Porosität [-].

3.2.4 Desorptionskinetik

Der eigentliche Vorgang der Sorption bzw. Desorption ist ein zeitlich relativ rascher Prozess (bei organischen Verbindungen, die nur einer schwachen physikalischen Wechselwirkung unterliegen, verläuft dieser Schritt im Millisekundenbereich). Die in Böden und Sedimenten sehr oft beobachtete sehr langsame Sorptions- und Desorptionskinetik geht auf den langsamen diffusiven Transport zum bzw. vom Sorptionsplatz zurück, der innerhalb eines porösen Partikels oder Aggregats liegen kann. Die Porendiffusion ist im wesentlichen von folgenden Materialeigenschaften abhängig:

- Korngröße, Korngrößenverteilung und Korndichte
- Intrapartikelporosität, innere Oberfläche, Tortuosität der Poren, Porengrößenverteilung
- Organischer Kohlenstoffgehalt, Art und Verteilung des organischen Materials

In Abb. 3-3 ist das Prinzip der retardierten Intrapartikeldiffusion dargestellt.

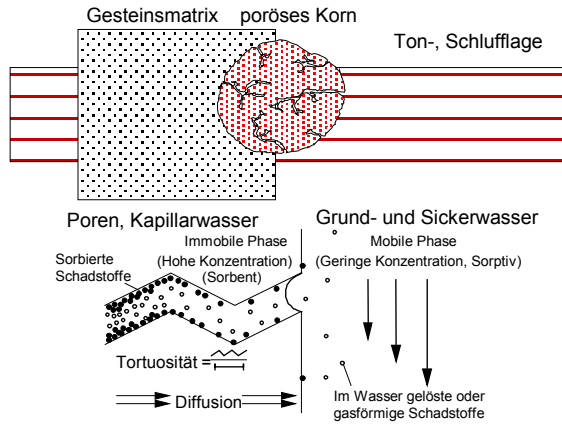


Abb. 3-3: Schematische Darstellung der retardierten Intrapartikeldiffusion in porösen Aggregaten (verändert nach Grathwohl, 2003).

Die Porendiffusion hängt von zwei Größen, dem effektiven Diffusionskoeffizienten D_e [$L^2 T^{-1}$] und dem Kapazitätsfaktor α [-] ab. Der Quotient D_e/α wird als scheinbarer Diffusionskoeffizient D_a [$L^2 T^{-1}$] bezeichnet. D_e berücksichtigt die Intrapartikelporosität ε [-], den Tortuositätsfaktor τ_f [-] und die Konstriktivität δ [-] der Poren. δ ($1 \geq$) wird erst wichtig, wenn die Porengröße in der Größenordnung des Durchmessers des diffundierenden Moleküls liegt. τ_f lässt sich nicht direkt bestimmen. D_e kann jedoch relativ zuverlässig aus der Intrapartikelporosität mittels einer empirischen Korrelation nach "Archie's Law" (Archie, 1942) abgeschätzt werden:

$$D_e = D_{aq} \frac{\varepsilon \delta}{\tau_f} = D_{aq} \varepsilon^m \quad [3-7]$$

Der empirische Koeffizient m liegt in natürlichen, porösen Medien (Sedimentgesteine, poröse Gesteinsfragmente, Ton/Schluff) bei ca. 2 oder etwas darüber (Grathwohl, 1992; Boving und Grathwohl, 2001). Der aquatische Diffusionskoeffizient D_{aq} wird vom Molekulargewicht M [$g \text{ mol}^{-1}$] der Verbindung, sowie der dynamischen Viskosität des Wassers η [$Pa \cdot s$] bestimmt und kann nach Worch (1993) bei der jeweiligen Temperatur T [K] abgeschätzt werden.

$$D_{aq} = \frac{3,595E - 7 T}{\eta M^{0,53}} \quad [3-8]$$

Der Kapazitätsfaktor α kann als Speicherkoeffizient bezeichnet werden, der sowohl die im intrapartikulären Porenraum (Matrix) gelöste als auch die durch den Feststoff sorbierte Schadstoffmasse berücksichtigt:

$$\alpha = \varepsilon + K_d \rho \quad [3-9]$$

ρ [$M L^{-3}$] bezeichnet die Trockenraumdicke des porösen Mediums. Der Sorptions- bzw. Verteilungskoeffizient (K_d) kann für hydrophobe Verbindungen näherungsweise aus dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens und dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten oder den Löslichkeiten der organischen Verbindungen berechnet werden (siehe Gl. [2-4] und [2-5]). Da PAK stark sorbieren, ist ε deutlich kleiner als der Term $K_d \rho$ und kann daher in Gl. [3-9] vernachlässigt werden.

Der scheinbare Diffusionskoeffizient (D_a), der Intrapartikelporen und Sorptionsprozesse berücksichtigt, kann folgendermaßen formuliert werden:

$$D_a = \frac{D_{aq} \varepsilon \delta}{(\varepsilon + K_d \rho) \tau_f} \quad [3-10]$$

Für stark sorbierende Stoffe gilt:

$$D_a \approx \frac{D_{aq} \varepsilon^m}{K_d \rho} \quad [3-11]$$

Ist der Schadstoffaustrag diffusionslimitiert, dann kann die Sättigungslänge X_s für einen mittleren Korndurchmesser (a) nach Grathwohl (1998) wie folgt berechnet werden:

$$X_s = \frac{V_a n_e a \sqrt{t \pi}}{3 \sqrt{D_e \alpha}} \quad [3-12]$$

Einige Autoren verwenden statt der Diffusionsmodelle eine first-order-Approximation, unterteilen daher die Sorptions-/Desorptionsanteile in eine langsame und in eine schnelle Fraktion und verwenden zur Berechnung der Sorptionskinetik zwei verschiedene Ratenkonstanten (Cornelissen et al., 1998; Johnson und Weber, 2001; Shor et al., 2003).

3.2.5 Schadstoffaustrag durch Intrapartikeldiffusion

Die Diffusion gelöster Schadstoffe in einer porösen Matrix kann unter der Annahme von kugelförmigen Aggregaten mit dem 2. Fick'schen Gesetz in Radialkoordinaten beschrieben werden:

$$\frac{\delta C}{\delta t} = D_a \left[\frac{\delta^2 C}{\delta r^2} + \frac{2}{r} \frac{\delta C}{\delta r} \right] \quad [3-13]$$

C ist hierbei die Konzentration [$M L^{-3}$], t die Zeit und r der radiale Abstand vom Kornmittelpunkt [L]. Für einen konstanten D_a (linearer K_d) und verschiedene Randbedingungen wurden analytische Lösungen für diese Differentialgleichung entwickelt.

Erfolgt der Schadstoffaustrag aus den Säulen deutlich unter Nichtgleichgewichtsbedingungen ($C/C_{eq} < 0,3$), dann liegt zwischen der mobilen und der immobilen Phase ein quasi maximaler Konzentrationsgradient an. Bei kontinuierlicher Durchströmung entspricht es einem „infiniten Bad“. Bei initial homogener Schadstoffverteilung kann für diesen Fall der diffusive Austrag mit folgender analytischer Lösung nach Crank (1975) formuliert werden:

$$\frac{M}{M_{eq}} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad [3-14]$$

M_{eq} [$M M^{-1}$] ist die Schadstoffmasse im Gleichgewicht zu Beginn, M [$M M^{-1}$] die Schadstoffmasse nach der Zeit t und der Term $D_a t/a^2$ [-] steht für die dimensionslose Zeit, welche auch als Fourier-Zahl bezeichnet wird.

Für Zeitperioden mit $D_a t/a^2 < 0,15$ kann nach Grathwohl (1998) die Fracht F aus sphärischen Körnern nach folgender Kurzzeitapproximation berechnet werden:

$$\frac{F}{M_{eq}} = 3 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} - 3 \frac{D_a}{a^2} \quad [3-15]$$

Im Falle von $D_a t/a^2 < 0,01$ kann der hintere Term in Gl. [3-15] vernachlässigt werden und somit hängt F nur noch von der Quadratwurzel

der Zeit ab (siehe auch Konzentrationsverlauf in Abb. 3-1), d. h. in einem doppellogarithmischen Plot fällt die Fracht über die Zeit mit einer negativen Steigung von -0,5.

Über längere Desorptionszeiträume ($D_a t/a^2 > 0,1$) können die höheren Glieder ($n > 1$) der Reihenentwicklung in Gl. [3-14] vernachlässigt werden und es kann nach Grathwohl (1998) folgende Langzeitapproximation als Exponentialfunktion formuliert werden:

$$\frac{F}{M_{eq}} = 6 \frac{D_a}{a^2} \exp\left[-\pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad [3-16]$$

Bei zeitlich, räumlich nicht konstantem oder konzentrationsabhängigem D_a kann die Differentialgleichung (Gl. [3-13]) analytisch nicht gelöst werden. In diesem Fall müssen numerische Rechenmodelle herangezogen werden, siehe auch Kap. 3.3.3.

3.3 Material und Methoden

3.3.1 Untersuchte Materialien

Die Säulenversuche wurden mit den drei Bauschutttypen BS BAM, BSG und BSM 1, den zwei Hausmüllverbrennungsaschen HMVA BAM und HMVAG, den beiden Straßenasphalten AGG und TTÜ, dem Altlastmaterial (AL BAM) und dem Gleisschotter (GS) durchgeführt. Alle beprobten Materialien hatten Korngrößen kleiner als 4 mm.

3.3.2 Versuchsaufbau und Konzeption des Säulenversuchs

Abb. 3-4 zeigt den schematischen Aufbau von Säulenversuchen, wie sie in der DIN V 19736 beschrieben sind. Die Elutionsversuche wurden entsprechend der DIN V 19736 in Glas Säulen durchgeführt. Das zu untersuchende Material wird über einer Filterschicht aus Quarzsand, die eine gleichmäßige Anströmung der Probe gewährleisten soll, in die Säule eingebaut. Der Einbau erfolgt unter gesättigten Bedingungen, damit Luftblasen nach oben entweichen können. Eine zweite Quarzsand-Filterschicht am Säulenauslass hat die Aufgabe, das Ausschwemmen größerer Partikel, welche die Stahlleitungen verstopfen könnten, zu verhindern. Die Säulen werden von unten nach oben durchströmt. Um eine hohe Reproduzierbarkeit zu gewährleisten, wird die Probe immer unter wassergesättigten Bedingungen durchströmt. Die Bodenprobe wird mit entgastem Reinstwasser perkoliert, um den Bioabbau von PAK innerhalb der Versuchssäule zu minimieren. Die Strömungsgeschwindigkeit kann den natürlichen Verhältnissen angepasst werden, sollte für die Praxis aber so hoch gewählt werden, dass das für die Analyse notwendige Wasservolumen innerhalb eines Tages gewonnen werden kann. Bei einem Säulenvolumen von 0,5 l wird bei einer Durchflussrate von $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ ($0,72 \text{ Liter Tag}^{-1}$) das Porenvolumen 5 - 7 mal pro Tag ausgetauscht. Dies entspricht bei einer Porosität von 0,3 einer Abstandsgeschwindigkeit von ca. 1 m d^{-1} .

Die Strömungsgeschwindigkeit bzw. die Pumprate kann einerseits an der Peristaltikpumpe eingestellt oder über den Durchmesser der Pumpenschläuche reguliert werden. Um die wirksamen Stoffübertragungsprozesse sicher identifizieren zu können, wurden die Versuche über relativ lange Zeiträume von 2 - 8 Wochen, bzw. für den Bauschutt BAM über 33 Wochen durchgeführt. Für den Säulenversuch in der Praxis sind später nur 1 - 3 (max. 7) Tage vorgesehen.

Probenahme: Bei jeder Beprobung muss das Eluatvolumen (z. B. gravimetrisch) ermittelt sowie die Probenahmezeit notiert werden. Das Säuleneluat wird über die Edelstahlleitung am Säulenauslass in eine Laborflasche geführt. In dieser Flasche befindet sich eine definierte Menge (3 ml - 5 ml) Lösemittel, hier Cyclohexan, das mit dem internen Standard (Kap. 2.3.5.2) versehen ist. Das Eluat tropft durch das Lösemittel und damit kommt es zu einem raschen Übergang der PAK in die Cyclohexanphase.

Bei einem Versuch über 4 Wochen wurde das gesamte Säuleneluat über die Zeit gesammelt. Bei den BAM-Referenzmaterialien wurde das Eluat nach 4 Wochen in unregelmäßigen Zeitabständen beprobt und in den Zwischenintervallen verworfen. Am ersten Beprobungstag erfolgten mehrere Probenahmen und danach Probenahmen in regelmäßigen Abständen von 24 Stunden. Wenn nur noch geringe Konzentrationsänderungen im Säuleneluat über die Zeit zu erwarten waren, wurden Wasserproben über 2 - 3 Tage (2-Liter oder 5-Liter-Probeflaschen) gewonnen, um den Elutionsverlauf hinreichend aufzulösen.

Innerhalb der ersten Woche wurde nach jeder Eluatprobenahme eine zusätzliche Probemenge von ca. 25 ml für die Bestimmung des pH-Werts, der elektrischen Leitfähigkeit, der Trübe und des organischen Kohlenstoffgehalts im Eluat (TOC) genommen. Später wurde nur noch einmal wöchentlich eine zusätzliche Probemenge genommen.

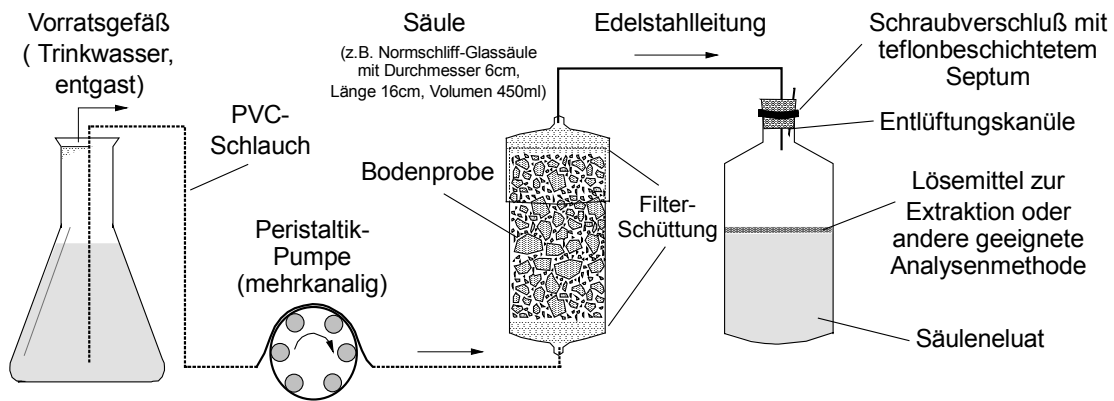


Abb. 3-4: Schematischer Aufbau von Säulenversuchen nach DIN V 19736 (aus Weiß 1998).

Weitere Hinweise zur Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen sind ausführlich in Weiß (1998); Grathwohl (1999); LUA-NRW (2000) und www.uni-tuebingen.de/gracos enthalten. Theoretische Grundlagen finden sich in Grathwohl (1997) und Grathwohl (2003).

3.3.2.1 Durchführung Tracertest

Ein Uranin-Tracer wurde 30 Minuten lang konstant in die materialbefüllte, wassergesättigte Säule gepumpt (Puls-Type-Experiment) und am Säulenauslass wurden mit einem automatischen Probennehmer (Firma Gilson) alle 20 Minuten Wasserproben genommen. Die Pumprate betrug 30 ml h^{-1} , was bei einer bestimmten Porosität von 0,26 einer durchschnittlichen Fließgeschwindigkeit von ca. 1 m d^{-1} entspricht. Die Uranindurchbruchskurve wurde mit dem 3B-Fluoreszenz-Spektrometer der Firma Perkin Elmer aufgenommen.

3.3.2.2 Bestimmung der interpartikulären Porosität

Das Probenmaterial wurde unter wassergesättigten Bedingungen in einen Messzylinder gefüllt, bis das Wasser nicht mehr über dem eingebauten Material überstand. Das Wasservolumen (V_{Wasser}) wurde vorher ermittelt und das Gesamtvolumen (V_{gesamt}) konnte am Messzylinder abgelesen werden. Da das Wasservolumen in der Probe dem Porenvolumen

entspricht, kann die Porosität n folgendermaßen berechnet werden:

$$n = \frac{V_{\text{Wasser}}}{V_{\text{gesamt}}} \quad [3-17]$$

3.3.3 Numerische Modellierung der Ergebnisse

Das Schadstofffreisetzungverhalten aus Materialien mit verschiedenen Korngrößen und verschiedenen Lithokomponenten mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften kann mit einfachen analytischen Lösungen nur ungenau beschrieben werden. Im Falle nichtlinearer Sorptionsisothermen und zeitlich abhängiger Konzentrationsgradienten sind numerische Lösungsmethoden notwendig. Daher wurde zur Modellierung ein an der Universität Tübingen entwickeltes numerisches Modell verwendet. Hier wurden die beiden numerischen Modelle „BESSY“ (Jäger, 1996) und „SMART“ (Finkel, 1999) von Bold (2004) zu einem Modell kombiniert, welches zur Modellierung von Säulenversuchen eingesetzt werden kann.

3.3.3.1 Intrapartikeldiffusion in sphärischen Körnern (BESSY)

Jäger und Liedl (2000) entwickelten mit dem Modell „BESSY“ (Batch Experiment Simulation System) eine numerische Lösung für die retardierte Intrapartikeldiffusion. Mit dem Finite-Differenzen-Ansatz werden sphärische Körner zur exakten Auflösung von Konzentrationsgradienten innerhalb des Kornes in

Schalen aufgeteilt. Dieser Ansatz erlaubt die Modellierung der Sorptions-/Desorptionskinetik auch bei nichtlinearen Sorptionsisothermen (konzentrationsabhängige Verteilungskoeffizienten K_d bei zeitlich sich ändernden Konzentrationen innerhalb des Kornes). Abb. 3-5 vermittelt das Grundkonzept dieser numerischen Methode. Jäger (1996) implementierte verschiedene Randbedingungen in BESSY (Gleichungen und Details zu den numerischen Lösungsverfahren siehe Jäger (1996) und Bold (2004)). Bei den numerischen Untersuchungen der vorliegenden Arbeit kam die Kopplung SMART+BESSY zum Einsatz.

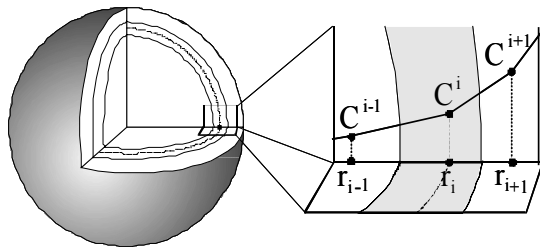


Abb. 3-5: Numerisches Kugelschalenmodell Bessy (nach Jäger und Liedl, 2000).

3.3.3.2 Konservativer und reaktiver Stofftransport (SMART)

Das numerische Rechenmodell "SMART" (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport) zum Berechnen von konservativem und reaktivem Stofftransport wurde an der Universität Tübingen entwickelt (Finkel et al. 1998; Finkel, 1999; Finkel et al. 1999). Das Grundkonzept von SMART basiert auf einer Lagrange'schen Betrachtungsweise, wobei die Stoffausbreitung entlang von Stromröhren zwischen sogenannten Kontrollquerschnitten prognostiziert wird (Dagan und Cvetkovic, 1996). Der Verlauf der Stromröhren entspricht dem jeweiligen ggf. heterogenen, aber stationären Fließfeld. Im Falle einer Versuchssäule entspricht der Säulenzulauf dem oberstromigen und der Säulenausgang dem unterstromigen Kontrollquerschnitt (Abb. 3-6).

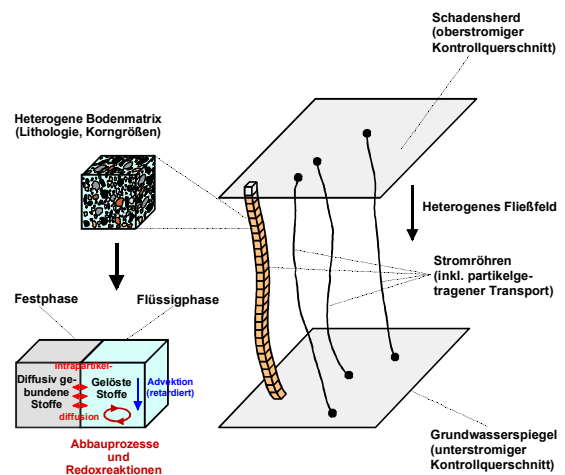


Abb. 3-6: Schemaskizze zum Stromröhrenkonzept von SMART (modifiziert nach Finkel et al., 1998).

Das Konzept erlaubt eine getrennte Betrachtung der konservativen Transportprozesse und der reaktiven Prozesse. Die reaktiven Prozesse werden in Form einer Reaktionsfunktion berücksichtigt, welche die Massenbilanzgleichung entlang einer Stromröhre löst. Dazu werden die Modellzellen in SMART als unabhängige Batchversuchs-Reaktoren betrachtet, in welchen über die Dauer eines Zeitschrittes der Intra- und Interpartikelporenraum als geschlossenes System betrachtet und eine Massenbilanzierung über die Auswertung von Schadstoffflüssen durchgeführt wird. Als kinetisch limitierende Reaktion wird hier die Intrapartikeldiffusion mit BESSY (Kap. 2.3.3.1) berücksichtigt.

Das System wird mit einer einzigen Reaktionsfunktion beschrieben. Die Säulenpackung kann eine Mischung aus verschiedenen Korngrößen und Lithokomponenten mit unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften sein; diese Mischung muss aber homogen über das System verteilt sein. Der Durchfluss der Säule wird als homogenes stationäres 1 D - Fließfeld betrachtet. Die Beschreibung des rein advectiven Transports in SMART erfolgt in diesem Fall mit einem einfachen Advektionsmodell, dem sogenannten Piston-Flow-Modell.

Die Heterogenität eines Systems wird mit BESSY durch die Zuweisung von Massen-

teilen definierbarer Lithokomponenten innerhalb der Korngrößenklassen beschrieben und es werden ihnen entsprechende Sorptionseigenschaften zugeordnet. Für die Modellierungen in dieser Arbeit wurde stets mit einer "repräsentativen" Lithokomponente gerechnet.

3.3.3.3 Modelleingabeparameter

Um eine numerische Modellierung der Säulenversuche mit SMART durchführen zu können, benötigt das numerische Rechenmodell folgende Eingabeparameter:

Physikalische Materialparameter:

- Korngröße(n) (a)
- Massenanteile
- Dichte der Materialkomponenten (ρ)
- Intrapartikelporosität (ε)
- Empirischer Archie-Koeffizient (m)

Säulenparameter:

- Länge und Durchmesser der Säule (L, d)
- Porosität (n)
- Durchflussmenge pro Zeit (Q)

Schadstoffbezogene Parameter:

- Aquatischer Diffusionskoeffizient (D_{aq})
- initiale Schadstoffbeladung (C_s)
- Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_d)

Der empirische Archie-Koeffizient m nach Gl. [3-7], der die Tortuosität der Poren berücksichtigt, kann messtechnisch nicht direkt, sondern nur empirisch bestimmt werden. Für die numerischen Modellierungen wurde ein Wert von 2 verwendet (Boving und Grathwohl, 2001).

3.4 Ergebnisse, Modellierung und Diskussion

Die Säulenversuche wurden auf Grundlage von DIN V 19736 durchgeführt. Um zu prüfen, ob die Säulen homogen durchströmt werden, wurde stellvertretend für alle Materialien mit dem Bauschutt BAM ein nichtreaktiver, d. h. konservativer Tracertest durchgeführt. Bei der Durchführung von Säulenversuchen lag ein Hauptaugenmerk auf der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Des Weiteren werden die Konzentrationsverläufe über die Zeit noch in Hinsicht auf Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen des PAK-Austrags bewertet. Zusätzlich werden die Elutionsverläufe für die einzelnen PAK nach ihren physikochemischen Eigenschaften miteinander verglichen und bewertet. Für die Referenzmaterialien wurden die Konzentrationsverläufe über die Zeit mit dem numerischen Vorwärtsmodell "SMART" ausgewertet.

3.4.1 Tracertest

Um zu prüfen, ob das Material in den Säulen homogen durchströmt wird und sich keine speziellen bevorzugten Fließwege („preferential flow“) ausbilden, wurde ein nichtreaktiver (konservativer) Tracertest mit Uranin durchgeführt. Die Korngrößenverteilungen aller untersuchten Materialien (Korndurchmesser kleiner 4 mm) sind sehr ähnlich und daher wurde dieser Test stellvertretend mit dem Bauschutt BAM durchgeführt.

Abb. 3-7 zeigt die Durchbruchkurve des Uranintracers. Nach ca. einem ausgetauschten Porenvolumen erreicht der Tracer im Auslass seine Maximalkonzentration und geht danach relativ rasch zurück. Das „Tailing“ des Tracers nach ungefähr zwei ausgetauschten Porenvolumina weist auf eine nicht ganz ideale Durchströmung hin oder es führt von einer, durch Schwebstoffe bedingten, Scheinfluoreszenz her.

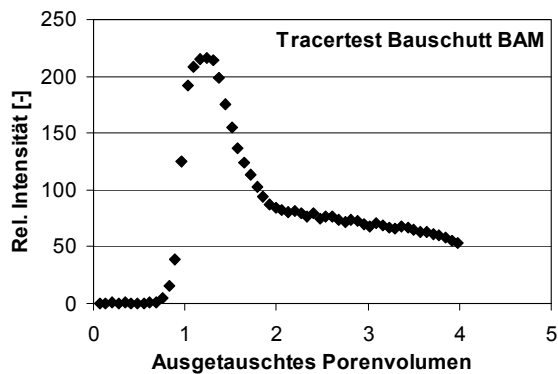


Abb. 3-7: Durchbruchkurve des Uranintracers bestimmt im Säulenversuch DIN V 19736.

Aufgrund des zeitlichen Verlaufs des Durchbruchs zeigt sich, dass ein homogenes Durchfließen in den Säulen gewährleistet ist. Wären spezielle Fließwege vorhanden, würde die Durchbruchskurve 2 Maxima zeigen, wobei das erste Maximum vor dem ersten ausgetauschten Porenvolumen erscheinen müsste (Fetter, 1999). Da die Korngrößenverteilungen (Abb. 2-4) bei allen Materialien kleiner 4 mm ähnlich sind, wurde dieses Ergebnis auch auf die anderen durchgeführten Säulenversuche übertragen.

3.4.2 PAK-Desorptionsverhalten verschiedener Materialien

Da die Untersuchung der Referenzmaterialien von der BAM im Rahmen des Projektes "Sickerwasserprognose" von großer Bedeutung war, werden deren Ergebnisse einzeln dargestellt und ausführlich erläutert. Darüber hinaus werden noch die unterschiedlichen Elutionsverläufe der Materialtypen Straßenasphalte, Bauschutt und Hausmüllverbrennungaschen gezeigt. Die Elutionsverläufe der einzelnen Materialien sind im Anhang in Abb. A-1 dargestellt

3.4.2.1 Referenzmaterialien der BAM

Die Referenzmaterialien wurden von der BAM im Vorfeld sehr gut homogenisiert. Sie wurden auch in anderen Laboratorien auf unterschiedliche Parameter und Schadstoffgruppen hin

untersucht. Aufgrund der guten Vergleichbarkeit der Ergebnisse mit anderen Instituten wird in diesem Kapitel speziell auf sie eingegangen. Zudem unterscheiden sich diese drei Proben wesentlich in ihrem PAK-Freisetzungverhalten. An den Konzentrationsverläufen über die Zeit lassen sich sehr gut Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen unterscheiden.

Abb. 3-8 zeigt die Konzentrationsentwicklung im Eluat der Referenzmaterialien für ausgewählte PAK-Einzelverbindungen über die Zeit im doppel-logarithmischen Maßstab.

Bei allen drei untersuchten Referenzmaterialien zeigen die 3- und 4-Ring-PAK, wie Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Fluoranthen, die höchsten Konzentrationen im Säuleneluat. Höherkondensierte 5- und 6-Ring-PAK, wie z. B. Benz(a)Pyren (BaP), konnten nur im Säuleneluat des Bauschutts in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Für das Altlastmaterial und der HMVA konnten keine höherkondensierte PAK im Säuleneluat gemessen werden, da die Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze (ca. $0,001 \mu\text{g l}^{-1}$) lagen. Für den Bauschutt und das Altlastmaterial waren die Naphthalin-Werte im Eluat relativ hoch, wobei hingegen für die HMVA nur der Hintergrundwert im Bereich von $0,05 \mu\text{g l}^{-1}$ gemessen wurde. Daher wurde hier auf eine Darstellung von Naphthalin verzichtet.

Bei dem Referenzmaterial „Bauschutt“ erfolgt der PAK-Austrag über längere Zeit unter Gleichgewichtsbedingungen (Konzentrationen im Eluat sind konstant über die Zeit). Die resultierende Kontaktzeit des durchströmenden Wassers mit dem Feststoff war lange genug, so dass ein Konzentrationsausgleich zwischen immobilierter und mobiler Phase stattfinden konnte (hier definiert als Gleichgewichtszustand). Nach dieser "Gleichgewichtsphase" (Konzentrationsplateau im C/t -Plot) nehmen die Eluatkonzentrationen entsprechend der Wasser-

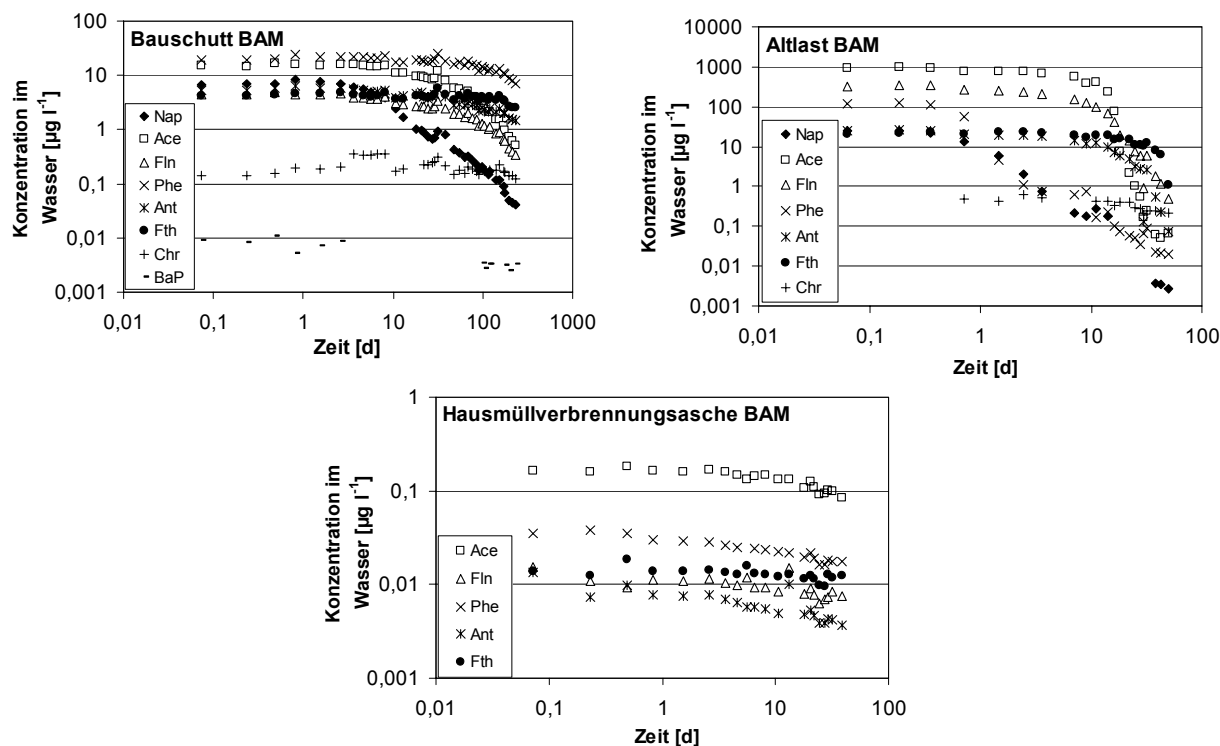


Abb. 3-8: Ergebnisse der PAK-Eluatkonzentrationen aus den BAM-Referenzmaterialien bestimmt im Säulenversuch. Dargestellt sind Konzentrationen ausgewählter PAK über die Zeit im Säuleneluat.

löslichkeit bzw. abnehmenden K_{OW} -Werte der PAK in der Reihenfolge Naphthalin, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen ab. Geringer lösliche Verbindungen, wie Chrysen und Benz(a)Pyren, zeigen über den gesamten Versuchszeitraum des Langzeitsäulenversuchs über 230 Tage nahezu konstante Konzentrationen. Die zeitliche Länge der Gleichgewichtselution nimmt mit zunehmendem K_d der einzelnen PAK zu. Die z. T. fehlenden Werte für B(a)P hängen mit zeitweiligen Sensitivitätsschwankungen der Analytik zusammen.

Der Schadstoffaustrag aus dem Altlastmaterial erfolgt zu Beginn unter Gleichgewichtsbedingungen, wobei sich nach einer relativ kurzen Gleichgewichtsphase, vor allem die niedrig kondensierten, leichten 3-Ring-PAK, wie Acenaphthen und Fluoren, relativ rasch abreichern. Dieses sandige Material zeigt einen auffallend niedrigen Verteilungskoeffizienten für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK mit 30 l kg^{-1} und einen geringen Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (= 0,12 %) bei zugleich relativ hohen Schadstoffausgangskonzentrationen der

$\Sigma 15$ -EPA-PAK mit ca. 60 mg kg^{-1} . Das Altlastmaterial besteht hauptsächlich aus Quarzsand, der eine niedrige Sorptionskapazität besitzt. Die relativ hohen Konzentrationen im Feststoff (C_s) könnten demnach in Form von residualer Phase (z. B. Kreosot-Tröpfchen) vorliegen. Lösung aus residualer Phase als dominierender Freisetzungprozess (Raoult'sches Gesetz) kann zu den anfangs sehr hohen PAK-Konzentrationen im Säuleneluat führen, gefolgt durch einen raschen Abreicherungsprozess, der maßgeblich durch die jeweiligen Schadstoffeigenschaften der PAK (Löslichkeit) gesteuert wird. Der rasche Rückgang der Naphthalin- und Phenanthren-Konzentrationen im Eluat hängt vermutlich mit Bioabbauprozessen zusammen, denn Phenanthren und Naphthalin sind im Gegensatz zu Acenaphthen leichter abbaubar (Knights et al., 2003). Die von Versuchsbeginn an leichte Abnahme des Gleichgewichts-Plateaus aller Substanzen könnte ebenfalls auf biologische Abbauprozesse zurückzuführen sein. Die Vermutung, dass der Rückgang der Phenanthren-Konzentrationen im Eluat auf Bioabbau zurückzuführen ist, wird durch den Vergleich mit den

ermittelten Elutionsdaten des TZW Karlsruhe gestützt (siehe Abb. 3-15). Sie verwendeten ein Zellgift (Natriumazid), das den Bioabbau hemmt. Die vom TZW ermittelten Konzentrationswerte bleiben von Beginn an konstanter und brechen zeitlich später ab. Der größte Unterschied im Konzentrationsverlauf ist für Phenanthren erkennbar.

Der Konzentrationsverlauf der 3-Ring-PAK im Eluat der Hausmüllverbrennungsasche zeigt zu Beginn eine Gleichgewichtsphase, gefolgt von einer langsamen Konzentrationsabnahme. Der Konzentrationsrückgang erfolgt mit der Wurzel der Zeit (negative Steigung von ungefähr -0,5 in doppeltlogarithmischer Darstellung), was auf einen instationären Diffusionsprozess hinweist (Kap. 3.2.5). Die retardierte Intrapartikelporendiffusion im porösen Material verhindert die Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Kontaktzeit des Wassers in der Säule. Das 4-Ring-PAK Fluoranthen hingegen zeigt aufgrund seines hohen K_d -Wertes über den gesamten Elutionszeitraum nahezu gleichbleibende Konzentrationswerte. Hier reicht die Kontaktzeit des perkolierenden Wassers über den gesamten Versuchszeitraum aus, damit sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen können. Daraus folgt, dass für Fluoranthen und höhere PAK die Sättigungslänge (Gl. [3-12]) im Versuchszeitraum immer kürzer ist als die Säulenlänge.

3.4.2.2 Straßenasphalte

Das PAK-Elutionsverhalten wurde an einem älteren Straßenbelag aus den Niederlanden (Asphalt-Granulate (AGG)) und an einem relativ neuen Straßenbelag (Jahr 2001) aus Tübingen (TTÜ) untersucht. In Abb. 3-9 ist die Konzentrationsentwicklung über die Zeit für Phenanthren und Fluoranthen beider Straßenbeläge dargestellt. Beide Asphalte zeigen für alle untersuchten PAK über den kompletten Beprobungszeitraum Gleichgewichtskonzentrationen. Jedoch liegen die Konzentrationen im Eluat für den neueren bitumengebundenen

Straßenbelag TTÜ um ca. das 200-fache unterhalb der älteren teerhaltigen Asphalt-Granulaten. In der BRD wird für die Straßenbeläge seit 1982 kein Kohleteer, sondern Bitumen verwendet und daher sind deutlich weniger PAK im Asphalt enthalten. Die Werte für TTÜ korrelieren mit den Untersuchungen von Brandt und De Groot (2001), die ebenfalls Elutionsversuche mit bituminösem Asphalt durchführten. Die gemessenen PAK-Konzentrationen im Eluat für TTÜ liegen allerdings immer noch um Faktor 2 oberhalb des Prüfwertes nach der BBodSchV.

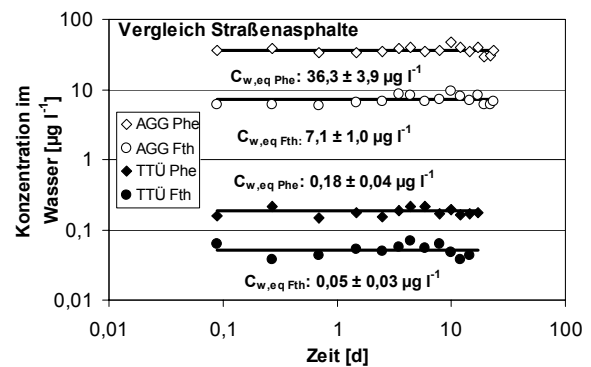


Abb. 3-9: Ergebnisse der Säulenversuche zur Elution von PAK aus kohleteerhaltigen Asphalt-Granulaten (AGG) und bituminösem Straßenasphalt (TTÜ). Dargestellt sind PAK-Konzentrationen ausgewählter PAK über die Zeit im Säuleneluat.

3.4.2.3 Bauschutt

Die untersuchten Bauschutttypen enthalten alle einen gewissen Anteil an Teer oder Bitumen (Kap. 2.3.1.2). Daher kann, wie auch bei den Asphalten, bei Kenntnis der genauen Zusammensetzung der organischen Phase, die Gleichgewichtskonzentration nach Raoult berechnet werden (siehe Kap. 2.4.2.5). Ein Vergleich der Elutionsverläufe über die Zeit für die drei Bauschutttypen zeigt, dass der PAK-Austrag über einen Beprobungszeitraum von 28 Tagen immer unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt. In Abb. 3-10 sind die Elutionsverläufe am Beispiel von Phenanthren für die einzelnen Bauschutttypen dargestellt.

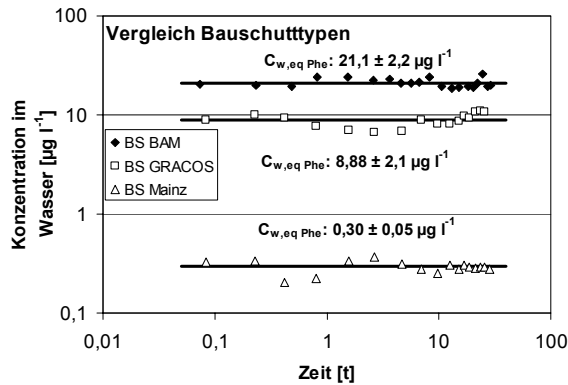


Abb. 3-10: Ergebnisse der Säulenversuche zur Elution von PAK für drei verschiedene Bauschutttypen. Dargestellt sind Phenanthren-Konzentrationen über die Zeit im Säuleneluat.

Wie schon die Straßenasphalte, zeigen auch die drei untersuchten Bauschutttypen Gleichgewichtsbedingungen über die Elutionsdauer von 28 Tagen. Der hohe Teer- bzw. Bitumengehalt im Bauschutt ermöglicht einen raschen PAK-Transfer in die mobile Phase, so dass sich in der Säule über den kompletten Beprobungszeitraum Gleichgewichtsbedingungen einstellen können. Die unterschiedlichen Konzentrationen im Eluat hängen nicht von der Menge der organischen Phase, sondern von dessen stofflichen Zusammensetzung ab (siehe Raoult'sches Gesetz in Kap. 2.2.4). Die zeitliche Länge der Gleichgewichtsphase wiederum hängt vom K_d -Wert der einzelnen PAK im Bauschutt ab. Je geringer der K_d -Wert, umso schneller geht der Schadstoffaustrag von Gleichgewichts- zu Nichtgleichgewichtsbedingungen über.

3.4.2.4 Hausmüllverbrennungsraschen (HMVA)

In Abb. 3-11 werden die Ergebnisse der Säulenversuche für ausgesuchte PAK für die HMVA BAM und die HMVA GRACOS gezeigt. Die Elutionsverläufe über die Zeit für die beiden HMVA weichen trotz ähnlicher Feststoffbeladung stark voneinander ab.

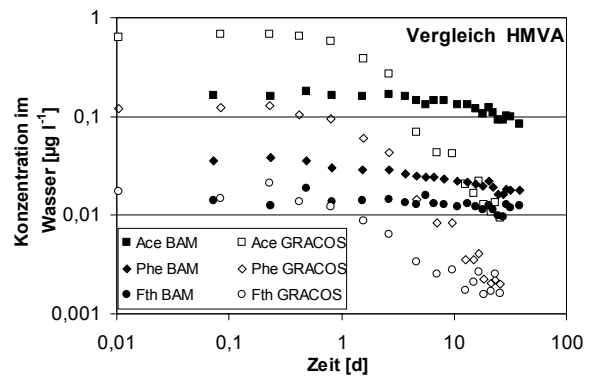


Abb. 3-11: Ergebnisse der Säulenversuche zur Elution von PAK für zwei verschiedene HMVA. Dargestellt ist die Konzentrationsentwicklung ausgesuchter PAK im Säuleneluat über 28 Tage.

Abb. 3-11 zeigt, dass die Konzentrationen für die HMVA GRACOS deutlich früher ins Nichtgleichgewicht übergehen (nach ca. 1 Tag) als für die HMVA BAM (Acenaphthen nach ca. 10 Tagen). Ebenso erfolgt eine stärkere zeitliche Abnahme der Konzentrationen nach einem Tag (entspricht ungefähr 4 - 5 ausgetauschten Porenvolumina), wobei alle drei dargestellten PAK zum selben Zeitpunkt ins Nichtgleichgewicht übergehen.

Dieser Zusammenhang lässt sich über einen reinen Intrapartikeldiffusionsansatz (Kap. 3.2.4) nicht erklären, da hier die einzelnen PAK in der Reihenfolge ihrer K_d -Werte zeitlich nacheinander ins Nichtgleichgewicht übergehen müssten. Eine mögliche Erklärung für die rasche Konzentrationsabnahme könnte eine Vorequilibration mit anschließendem raschen Austausch des Porenvolumens sein. Die Säulen wurden im wassergesättigten Zustand vor Versuchsbeginn über drei Tage stehen gelassen. Somit kann angenommen werden, dass zu Versuchsbeginn Gleichgewichtsbedingungen vorherrschten. Der Massentransfer aus den Körnern erfolgt aufgrund der kleinen Poren sehr langsam, so dass ein Verdünnungseffekt durch das Hereinpumpen von unkontaminiertem Wasser zu der schnellen Konzentrationsabnahme führt. Somit überlagert die longitudinale Dispersion den eigentlichen diffusionskontrollierten Schadstoff-

austrag. Eine andere mögliche Ursache für den raschen Konzentrationsrückgang könnte auch mikrobieller Abbau sein.

3.4.3 Reproduzierbarkeit von Säulenversuchen

Ein häufiger Kritikpunkt in bezug auf Säulenversuche ist eine mangelnde Reproduzierbarkeit. Die Ursache hierfür liegt jedoch vor allem in der unzureichenden Probenvorbereitung und nicht an der Versuchskonzeption an sich oder an unterschiedlichen Analysenverfahren (Analytik). Es ist von großer Bedeutung, das zu untersuchende Material gut zu homogenisieren. Für Paralleluntersuchungen mit demselben Material werden repräsentative Proben benötigt. Für Laborversuche, wie dem Säulenversuch nach DIN V 19736, muss das Material in Bezug zur Säulengröße ausreichend zerkleinert werden. Für diese Arbeit wurden daher die Materialien immer auf Korngrößen mit Durchmessern kleiner 4 mm gebrochen. Nach dem Herunterbrechen muss das Material anschließend gut homogenisiert werden. Dies kann z. B. durch mehrmaliges Aufteilen und Wiedervermischen mit einem Riffelteiler erfolgen. Die BAM-Referenzmaterialien wurden nach ISO Guide 30 (1992) sehr gut homogenisiert und waren daher besonders gut geeignet, um die Reproduzierbarkeit des Säulenversuchs zu belegen. Zudem wurden sie an mehreren Laboratorien untersucht und somit konnte erstmals auch die laborübergreifende Reproduzierbarkeit überprüft werden.

3.4.3.1 Parallelbeprobung

Mit fast allen beprobten Materialien wurden je drei parallele Säulenversuche durchgeführt. Abb. 3-12 zeigt die Elutionsdaten für zwei ausgesuchte Materialien, die im Labor mit einem Backenbrecher heruntergebrochen und mit einem Riffelteiler ausreichend homogenisiert wurden. Dargestellt ist der Elutionsverlauf der $\Sigma 15$ -EPA-PAK im linearen Maß-

stab für den Bauschutt Mainz 1 und die HMVA GRACOS für jeweils drei parallel beprobte Säulen.

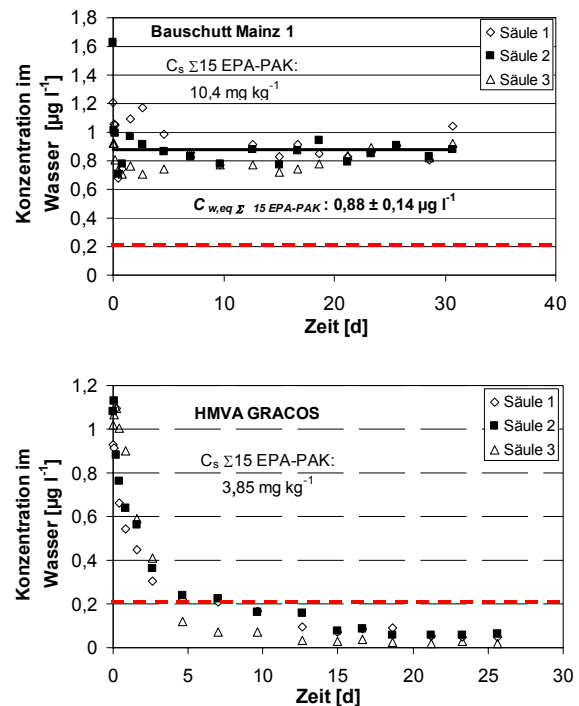


Abb. 3-12: Dargestellt ist die $\Sigma 15$ -EPA-PAK über die Zeit im Säuleneluat für je drei parallel beprobte Säulen für Bauschutt Mainz 1 und Hausmüllverbrennungssasche GRACOS jeweils im linearen Maßstab. Die gestrichelte Linie markiert den Prüfwert nach der BBodSchV.

Abb. 3-12 zeigt, dass eine gute Reproduzierbarkeit sowohl unter Gleichgewichtsbedingungen (Bauschutt Mainz 1), als auch unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (HMVA GRACOS) gegeben ist. Eine mögliche Hintergrundbelastung konnte durch eine parallel beprobte Säule mit Quarzsand ausgeschlossen werden.

Abb. 3-13 zeigt die Konzentrationsentwicklung der $\Sigma 16$ -EPA-PAK und ausgewählter PAK-Einzelverbindungen über die Zeit im Eluat für die Referenzmaterialien jeweils für drei Parallelsäulen im doppellogarithmischen Maßstab.

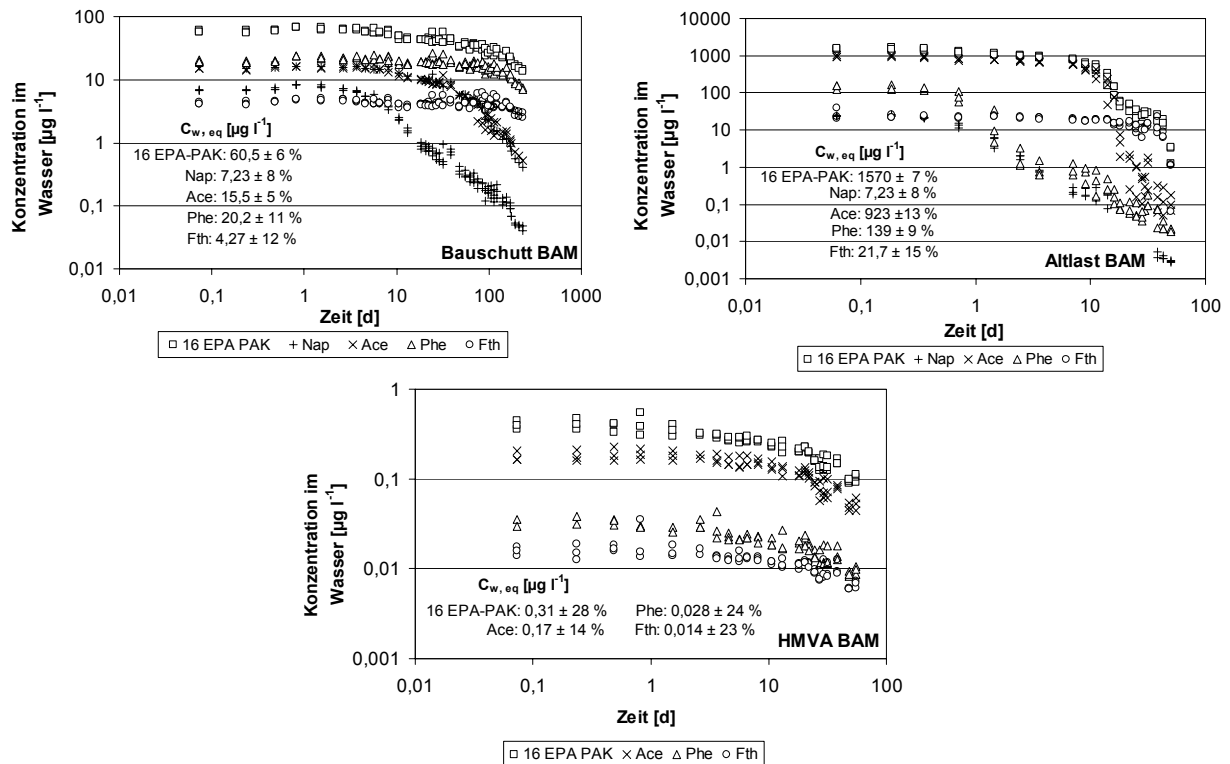


Abb. 3-13: Konzentrationsentwicklung über die Zeit der $\Sigma 16$ -EPA-PAK und ausgewählter PAK im Säuleneluat für je drei parallel beprobte Säulen mit den Referenzmaterialien der BAM. Darstellung im doppellogarithmischen Maßstab. Gleichgewichtskonzentrationen ($C_{w,eq}$) für alle PAK wurden aus den Werten vor dem Abklingen der Konzentrationen bestimmt (aus dem Gleichgewichtsplateau).

Die Eluatkonzentrationen der drei Parallelbehebungen für alle drei untersuchten Referenzmaterialien in Abb. 3-13 zeigen eine sehr gute Reproduzierbarkeit, sowohl in hohen als auch in niedrigen Konzentrationsbereichen. Im Falle des Bauschutts stimmen die gemessenen Daten der drei Parallelsäulen über den kompletten Beprobungszeitraum von 230 Tagen überein. Das Beispiel Altlastmaterial zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Paralleldaten über einen großen Konzentrationsbereich hinweg.

Die Parallelversuche belegen zum einen die sehr gute Homogenisierung der Referenzmaterialien durch die BAM und zum anderen die Eignung der Säulenversuche nach DIN V 19736 zur Untersuchung des Schadstoffausstrags in Abhängigkeit von der Zeit und der Fließrate.

3.4.3.2 Externer Datenvergleich

Für die beiden Referenzmaterialien Bauschutt und Altlast wurden die Elutionsdatensätze mit

dem TZW (Technologie-Zentrum-Wasser) Karlsruhe ausgetauscht, das den Säulenversuch ebenfalls nach DIN V 19736 durchführte, aber zusätzlich Natriumazid im Perkolationswasser zur Vermeidung von Bioabbau verwendete.

Abb. 3-14 zeigt den externen Datenvergleich für den Bauschutt BAM. Hier werden die Konzentrationsverläufe über die Zeit nach Säulenversuch DIN V 19736 für ausgesuchte PAK aus beiden Labors miteinander verglichen.

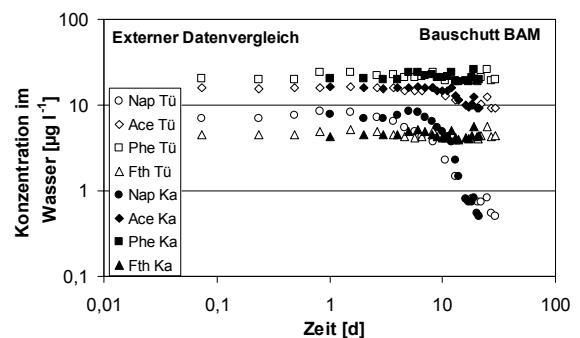


Abb. 3-14: Datenvergleich der Säulenversuche nach DIN V 19736 für das Referenzmaterial Bauschutt mit dem TZW (Technologie-Zentrum-Wasser) Karlsruhe (Ka).

Abb. 3-14 zeigt, dass die gemessenen Konzentrationen im Eluat über die Zeit in beiden Laboratorien nahezu identisch sind. Lediglich das zeitliche Abklingen der Naphthalin-Konzentrationen weicht ein wenig ab. Der externe Datenvergleich zeigt, dass das Konzept des Säulenversuchs nach DIN V 19736 sehr gut zum Abschätzen des zeitlichen Schadstoffausstrags geeignet ist, sofern eine gute Probenhomogenisierung gewährleistet ist.

Abb. 3-15 zeigt den externen Datenvergleich für das Referenzmaterial Altlast.

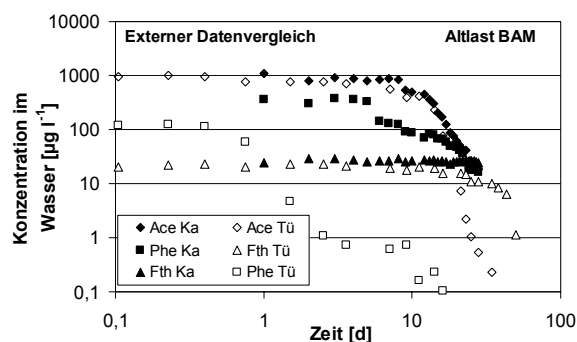


Abb. 3-15: Datenvergleich der Säulenversuche nach DIN V 19736 für das Referenzmaterial Altlast mit dem TZW (Technologie Zentrum Wasser) Karlsruhe (Ka).

Der externe Datenvergleich in Abb. 3-15 zeigt, bis auf Phenanthren, wiederum eine relativ gute Reproduzierbarkeit des Säulenversuchs, welche jedoch mit zunehmender Versuchsdauer schlechter wird. Bis auf Phenanthren sind alle ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen für die 16-EPA-PAK beider Laboratorien über die ersten Tage nahezu gleich. Dann nehmen jedoch die Konzentrationsdaten aus Tübingen gegenüber den Karlsruhe-Daten schneller ab. Der Grund hierfür liegt vermutlich an biologischen Abbauprozessen, die für Tübingen stärker vermutet werden, da das Elutionswasser nicht mit Natriumazid vorbehandelt wurde. Besonders deutlich zeigt es sich am Beispiel des Phenanthrens, weil es biologisch leicht abbaubar ist. Daher müssten, um eine laborübergreifende Reproduzierbarkeit, vor allem in Langzeit-Säulenversuchen, zu erhalten, generell biologische Abbau-

prozesse in den Säulen verhindert, bzw. minimiert werden.

3.4.4 Modellierung der Elutionskurven

Bisher wurden mit dem numerischen Rechenmodell „SMART“ in bezug auf Säulenversuche nur theoretische Sensitivitätsanalysen für die SMART-Eingabeparameter in Kap. 3.3.3.3 gerechnet (Susset, 2004). Folglich wurden die theoretisch berechneten Konzentrationsverläufe im Eluat nicht mit gemessenen Daten verglichen. Daher war ein wichtiger Aspekt dieser Arbeit die Validierung des numerischen Modells „SMART“ an den durchgeführten Säulenversuchen.

Besonders gut geeignet für die Modellvalidierung sind die Referenzmaterialien der BAM (Abb. 3-8), da die PAK-Konzentrationen noch während des Versuchszeitraums von Gleichgewichts- in Nichtgleichgewichtsbedingungen übergehen, bzw. das Altlastmaterial eine deutliche Schadstoffanreicherung zeigt.

In diesem Kapitel wird zuerst auf die benötigten Modelleingabeparameter eingegangen und dann werden die einzelnen numerischen Modellierungen anhand der drei Referenzmaterialien vorgestellt.

3.4.4.1 Eingabeparameter für SMART

Für die numerischen Modellierungen der Säulenversuche werden die in Kap. 3.3.3.3 aufgelisteten Eingabeparameter benötigt. Die Säulenparameter sind durch den Versuchsaufbau nach DIN V 19736 vorgegeben und D_{aq} kann für die einzelnen PAK aus der Literatur (siehe auch Tab. 2-1) entnommen werden. Auf die materialabhängigen Eingabeparameter wird in diesem Kapitel kurz eingegangen.

Korngrößenverteilung

Die Korngrößen des Materials werden in SMART in Korngrößenklassen eingegeben. Für die heruntergebrochenen Materialien auf

Korndurchmesser kleiner 4 mm wurden für die Modellierungen 7 Korngrößenklassen mit mittleren Kornradien zwischen 0,02 mm und 1,5 mm verwendet. Die Kornsummenkurve kann Abb. 2-4, sowie die Massenanteile aus Tab. 3-1 entnommen werden. Für alle Modellierungen wurde immer nur eine Lithokomponente angenommen, d. h. alle Materialien wurden als lithologisch homogen betrachtet.

Interpartikuläre Porosität

Die Abstandsgeschwindigkeit des perkolierenden Wassers im Säulenversuch hängt von der Pumprate ($0,5 \text{ ml min}^{-1}$) und der interpartikulären fließeffektiven Porosität (n_{eff}) in den Säulen ab. Bei grobkörnigen Materialien ist im Normalfall nahezu die gesamte interpartikuläre Porosität n fließwirksam, wodurch sich dann $n \approx n_{eff}$ ergibt.

Intrapartikelporosität und Tortuosität

Ein stark sensitiver Eingabeparameter bei SMART ist die intrapartikelporöse Porosität (IP) in den Kornaggregaten. Je größer IP, umso größere Mengen an PAK können in derselben Zeit in den interpartikulären Porenraum in das perkolierende Wasser diffundieren. Die gemessenen IP-Werte können Tab. 2-5 entnommen werden. Es erfolgte keine Trennung der Lithokomponenten und somit ist die ermittelte IP nur ein Summenparameter über das gesamte Material.

Die effektive Intrapartikelporosität kann im Extremfall deutlich geringer sein als die gemessene gesamte IP, da gegebenenfalls nur ein kleiner Feinstporenanteil am Gesamtintrapartikelporenraum die Sorptions-/ Desorptionskinetik massgeblich kontrolliert. Schüth (1994) und Rügner (1998) zeigten die Möglichkeiten und Grenzen der Unterscheidung verschiedener Intrapartikelporengrößenbereiche mit Labormethoden auf.

Der empirische Archie-Koeffizient (m), der die Tortuosität der Poren nach Gl. [3-7] berück-

sichtigt, wurde für alle Modellierungen immer mit dem Wert 2,0 angenommen. Von allen Eingabeparametern wirkt sich jedoch m am sensitivsten auf den modellierten Schadstoffaustrag aus.

Konzentration auf dem Feststoff (C_s) und Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_d)

Die Konzentrationen auf dem Feststoff (C_s) für die einzelnen PAK wurden nach Kap. 2.3.3.2 mit der ASE bestimmt. Der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_d) wurde für jedes PAK aus der Feststoffbeladung (C_s) und aus der Gleichgewichtskonzentration im Wasser ($C_{w,eq}$; Mittelwert aus Gleichgewichts-Plateau) nach Gl. [2-1] berechnet. Dieser K_d -Wert stellt also einen Mittelwert über das gesamte, zumeist heterogene Material dar (keine Unterscheidung zwischen Lithokomponenten unterschiedlicher Sorptivität).

3.4.4.2 Modellierung für den Bauschutt BAM

Abb. 3-16 zeigt eine Vorwärtsmodellierung mit SMART zur Simulation des Schadstoffaustrags ausgewählter PAK aus dem Referenzmaterial Bauschutt im Säulenversuch nach DIN V 19736. Bis auf die Intrapartikelporosität (IP) und die Tortuosität (Wert von 2 angenommen) gingen ausschließlich gemessene Parameter in das Modell ein. Abweichend vom Messwert der IP von 3,47 % wurde eine effektive IP (IP_{eff}) von 1,5 % angenommen. Die physikalischen Parameter, wie Korngrößen, Korndichte, interpartikuläre und intrapartikelporöse Porosität, sowie der Archie-Koeffizient, waren für alle modellierten Einzel-PAK gleich. D_{aq} , C_s und K_d wurden dann für jede Modellierung separat eingegeben und der Schadstoffaustrag für jedes einzelne PAK berechnet. In Tab. 3-1 sind die Eingabeparameter für die Modellierung (siehe auch Kap. 3.3.3.3) angegeben. Im Anhang (Tab. A-4 bis A-6) sind die Eingabedateien für die Modellierung am Beispiel von Acenaphthen aufgelistet.

Tab. 3-1 Eingabeparameter für die SMART-Modellierung

Physikalische Materialparameter

Intrapartikelporosität [-]	0,015
Archie Koeffizient m [-]	2,0
Korndichte [kg m^{-3}]	2,57 E+03

Säulenparameter

Säulenlänge [m]	0,135
Säulenquerschnitt [m^2]	0,00286
Porosität n [-]	0,26
Pumprate [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]	8,0 E-09

Chemische Parameter

Kontaminant	C_s [kg kg^{-1}]	K_d [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$]	D_{aq} [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
Naphthalin	0,12 E-06	16,6 E-3	9,15 E-10
Acenaphthen	0,886 E-06	55,4 E-03	8,10 E-10
Phenanthren	9,44 E-06	472 E-03	7,68 E-10
Fluoranthren	10,0 E-06	2439 E-03	6,58 E-10

Korngrößenklassen

Mittl. Kornradius [m]	Massenanteil [-]
1,5 E-03	0,13
0,75 E-03	0,15
0,375 E-03	0,21
0,188 E-03	0,27
0,094 E-03	0,18
0,05 E-03	0,05
0,02 E-03	0,01

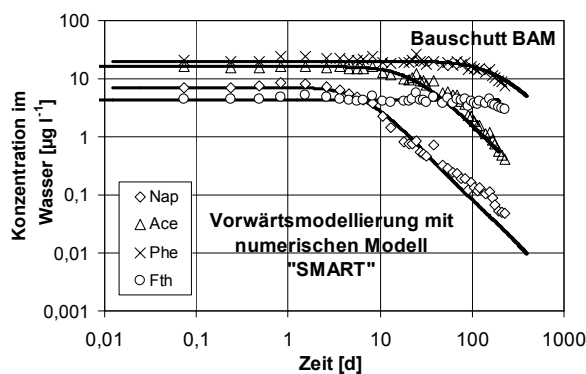


Abb. 3-16: Vorwärtsmodellierung mit SMART: Prognose des Schadstoffaustrags einzelner ausgesuchter PAK aus dem Referenzmaterial Bauschutt im DIN V 19736 Langzeitversuch über 230 Tage.

Der mit dem numerischen Modell vorhergesagte zeitliche und quantitative Rückgang der Konzentrationen der einzelnen PAK stimmt unter Verwendung der angepassten IP gut mit den Messdaten überein. Der Schadstoffaustrag aus dem heruntergebrochenen Material erfolgt zunächst für alle Stoffe unter Gleichgewichtsbedingungen. Je höher der K_d -Wert der PAK-Einzelsubstanz, umso länger erfolgt der Schadstoffaustrag unter Gleichgewichtsbedingungen. Das numerische Modell SMART ist in diesem Fall gut für die Prognose des Schadstoffaustrags aus dem Bauschutt geeignet.

Da eine Modellierung mit 7 Korngrößenklassen eine relativ lange Rechenzeit in Anspruch nimmt, wurde im nächsten Schritt versucht, eine effektive Korngröße aus dem Korngemisch mit SMART zu „fitten“, die den Schadstoffaustrag „reguliert“. Daher wurde mit denselben Eingabeparametern wie für Abb. 3-16 nur noch ein effektiver Kornradius in das Modell eingegeben. Durch Variieren des effektiven Kornradius wurde versucht, die modellierten mit den gemessenen Daten anzugleichen. Abb. 3-17 zeigt, dass sich für den Bauschutt BAM bei einem Korngrößengemisch mit Korndurchmessern kleiner 4 mm ein effektiver Kornradius a_{eff} von 0,25 mm ergibt.

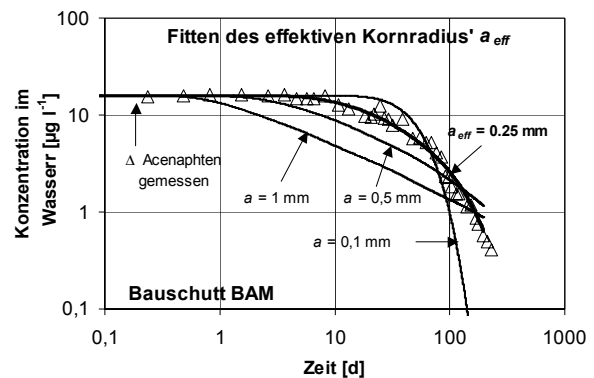


Abb. 3-17: „Fitten“ des effektiven Kornradius' a_{eff} am Beispiel des Bauschutts BAM. Bei einem Korngemisch mit Durchmessern kleiner 4 mm ergibt sich ein effektiver Kornradius a_{eff} von 0,25 mm.

Für die beiden vorhergehenden Modellierungen (Abb. 2-9 und Abb. 2-10) wurden in SMART konzentrationsunabhängige lineare K_d -Werte eingegeben. Über größere Konzentrationsbereiche jedoch ergibt sich zumeist eine Sorptionsisotherme nach dem Freundlich-Modell (Gl. [2-2]). Bei einer Langzeitmodellierung reichert sich die Konzentration im Feststoff theoretisch mit der Zeit deutlich ab. Nach dem Freundlich-Modell wird der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient mit abnehmender Konzentration auf dem Feststoff größer. Daher wurde am Beispiel des Bauschutts eine längere Modellierung über 20 000 Tage mit dem gefitteten effektiven Kornradius (a_{eff}) von 0,25 mm aus Abb. 2-10 durchgeführt, um den Einfluss einer nichtlinearen Sorptionsisotherme auf den Schadstoffaustrag zu überprüfen. Zum einen wurde der Schadstoffaustrag für Phenanthren mit einer linearen Sorptionsisotherme und zum anderen mit den Freundlichparametern aus Abb. 2-11 berechnet, wobei K_{Fr} den gemessenen Elutionsdaten nach $K_{Fr} = K_d / C_w^{1/n-1}$ angepasst werden musste.

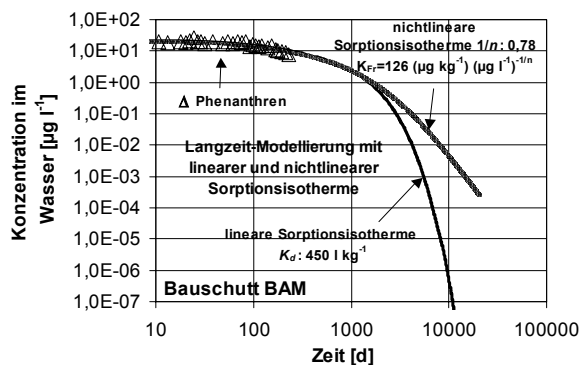


Abb. 3-18: Langzeit-Modellierung für den Bauschutt BAM am Beispiel von Phenanthren. Der Schadstoffaustrag wurde zum einen mit einem Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten und zum anderen mit Sorptionsparametern nach Freundlich (Abb. 2-11) berechnet.

Abb. 3-18 zeigt, dass ein sichtbarer Unterschied der Phenanthren-Konzentrationen im Säuleneluat erst nach 2000 Tagen auftritt. Erst wenn auf dem Feststoff eine ausreichende d. h. deutliche Abreicherung stattgefunden hat, dann wird die Nichtlinearität der Freundlich Sorptionsisotherme mit $1/n = 0,78$ im modellierten

Elutionsverlauf über die Zeit erkennbar. Im nichtlinearen Fall erfolgt aufgrund der Zunahme des scheinbaren Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten über die Zeit eine langsamere Schadstoffanreicherung.

3.4.4.3 Modellierung für die Hausmüllverbrennungsasche BAM

Abb. 3-19 zeigt eine SMART-Prognose des Desorptionsverhaltens von Acenaphthen im Säulenversuch für das Referenzmaterial HMVA. Die Eingabeparameter für die Modellierung sind im Anhang in Tab. A-8 aufgelistet. Hier musste die Intrapartikelporosität (IP) als Fittingparameter eingesetzt werden, während die restlichen Eingabeparameter bis auf m ausschließlich gemessene Werte darstellen. Die beste Übereinstimmung modellierter und gemessener Daten wurde mit einer gefitteten $IP_{eff} = 0,05\% - 0,1\%$ erreicht. Dieser Wert liegt deutlich unter der mit der N_2 -Porosimetrie bestimmten IP von 4,17 %.

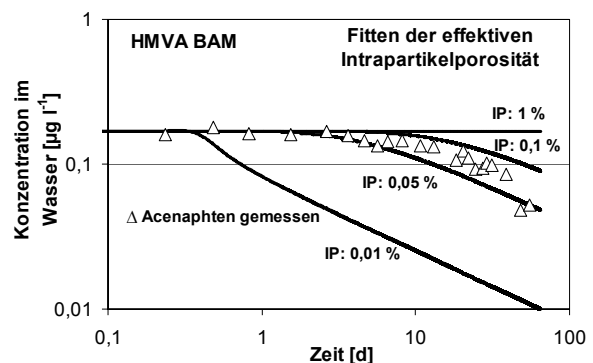


Abb. 3-19: Modellierung mit SMART zur Prognose des Acenaphthen-Austrags aus dem Referenzmaterial HMVA im Säulenversuch. Die Intrapartikelporosität (IP) diente in diesem Fall als Fittingfaktor

Wie beim Bauschutt konnte auch bei der HMVA eine gute Übereinstimmung gemessener und modellierter Daten nur unter Verwendung der IP als Fittingparameter erreicht werden. Die IP wurde für die Materialien nur als Gesamtintrapartikelporosität bestimmt. Diese kann, wie am Beispiel der HMVA, stark von der effektiven IP abweichen. Für eine genaue Bestimmung der

effektiven IP wäre eine Aufgliederung des Materials in einzelne Lithokomponentenklassen und deren separate Bestimmung der Intrapartikelporosität, speziell vom organischen Material, notwendig. Diese Analyse ist jedoch sehr aufwendig und konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

3.4.4.4 Modellierung für das Altlastmaterial

Das Elutionsverhalten der PAK aus dem sandigen Referenzmaterial „Altlast“ weist auf einen lösungskinetisch dominierten Freisetzungsprozess aus residualer Phase hin (Kap. 2.4.2.1). Eine rein prozessbasierte Vorwärtsmodellierung des Elutionsverlaufs mit dem Intrapartikeldiffusionsmodell (BESSY) ist deshalb nur bedingt möglich. Die Modellentwicklung von SMART erfolgte mit der Zielsetzung der Prognose des diffusionslimitierten Schadstoffaustrags aus dem Intrapartikelporenraum poröser kontaminierter Materialien. SMART bietet die Möglichkeit der Berücksichtigung von Gleichgewichtsanteilen über die Eingabe eines entsprechenden massenprozentualen PAK-Anteils am Gesamtgehalt im Feststoff. Da der Massenanteil residualer Phase am PAK-Gesamtgehalt und deren Verteilung im Material nicht messbar waren, musste die Modellkurve über ein „Fitting“ der Gleichgewichtsanteile an die Messergebnisse aus dem Säulenversuch angepasst werden. Es handelt sich in diesem Fall um ein „2-Regionen-Modell“. Abb. 3-20 zeigt eine Prognose des Freisetzungsverhaltens von Acenaphthen im Säulenversuch mit dem Referenzmaterial „Altlast“ für die Annahme von Gleichgewichtsanteilen (GG) von 0 %, 90 %, 95 % und 100 %. Die Eingabeparameter für die Modellierung sind im Anhang Tab. A-9 enthalten.

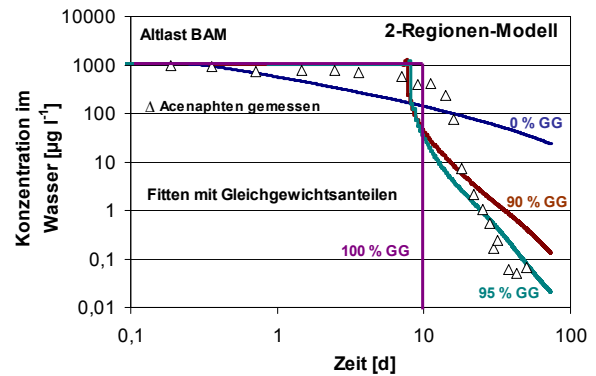


Abb. 3-20: Vorwärtsmodellierung mit SMART zur Prognose des Schadstoffaustrags von Acenaphthen aus dem Referenzmaterial Altlast im Säulenversuch nach DIN V 19736 basierend auf gemessenen Parametern und Modell-Fitting über Gleichgewichtsanteile (GG) und sorbierte Anteile von Acenaphthen.

Im Falle von 0 % Gleichgewichtsanteil würde der gesamte Schadstoff vollständig im Intrapartikelporenraum sorbiert vorliegen. Im Falle von 100 % Gleichgewichtsanteil erfolgt die Freisetzung rasch und der Austrag erfolgt vollständig im Gleichgewicht. Die beste Übereinstimmung numerisch modellierter und gemessener Daten für Acenaphthen wird mit hohen Gleichgewichtsanteilen (Lösungsprozess, ca. 95 %) und geringen im Intrapartikelporenraum sorbierten Anteilen (Intrapartikelporendiffusionsprozess, ca. 5 %) erreicht.

3.5 Zusammenfassung

Die Säulenversuche wurden alle nach DIN V 19736 durchgeführt, wobei speziell für die Referenzmaterialien der Beprobungszeitraum verlängert wurde. Ein Tracertest zeigte, dass für Materialien mit Korndurchmessern kleiner 4 mm eine homogene Durchströmung der Säule gewährleistet war. Die teer- bzw. bitumenhaltigen Materialien zeigten Schadstoffaustrag unter Gleichgewichtsbedingungen, wobei für den Bauschutt BAM die PAK während den 230 Tagen Beprobungszeit in der Reihenfolge zunehmender K_d -Werte nach und nach ins Nichtgleichgewicht übergangen. Hausmüllverbrennungsaschen gingen trotz hoher K_d -Werte nach einer Gleichgewichtsphase ins Nichtgleichgewicht über und zeigten diffusionslimitierten Schadstoffaustrag. Das sandige Altlastmaterial mit residualer Phase zeigte aufgrund schneller Lösungskinetik so lange Gleichgewichtsbedingungen, bis die Schadstoffe in der Feststoffphase deutlich abgereichert waren. Die PAK-Konzentrationen gingen dann rasch über die Zeit zurück. Aufgrund guter Probenhomogenität zeigten Säulenversuche eine gute Reproduzierbarkeit, auch laborübergreifend.

Eine Vorwärtsmodellierung mit dem numerischen Modell "SMART" auf Basis der Intrapartikeldiffusion zeigte für den Bauschutt BAM eine sehr gute Übereinstimmung mit den gemessenen Konzentrationsverläufen. Ein effektiver Kornradius von 0,25 mm konnte für den Bauschutt bestehend aus einer Korngrößenmischung mit Durchmessern kleiner 4 mm gefittet werden. Der Langzeit-Schadstoffaustrag, berechnet mit einer linearen und nichtlinearen Sorptionsisotherme ($1/n = 0,79$), zeigte für den Bauschutt BAM erst nach 2000 Tagen eine deutliche Abweichung voneinander. Für die Hausmüllverbrennungsasche musste mit einer effektiven Intrapartikelporosität (IP_{eff}) gefittet werden, um die modellierten Daten mit den gemessenen Daten in Einklang zu bringen. Die gefittete, effektive IP

mit ca. 0,1 % liegt deutlich unterhalb der gemessenen IP von 4,2 %. Bei Materialien mit residualer Phase müssen für die Modellierung des Schadstoffaustrags mit SMART wegen der Beeinflussung zwischen Intrapartikeldiffusionsprozess und Lösungsprozess, Gleichgewichtsanteile eingeführt werden (Zwei-Regionen-Modell).

4 Schadstofffreisetzung bei erhöhten Temperaturen

4.1 Einleitung

Viele physikalische und chemische Prozesse werden von der Temperatur stark beeinflusst. Ein endothermer Prozess nimmt bei konstantem Druck (P) und konstantem Volumen (V) Wärme (Energie) aus der Umgebung auf. Ein exothermer Prozess hingegen gibt unter denselben Bedingungen Wärme an die Umgebung ab. Die PAK sind im Wasser schwer löslich und benötigen daher Energie, um in Lösung zu gehen bzw. um aus einer organischen Matrix ins Wasser zu desorbieren.

Bei höheren Temperaturen verschiebt sich für PAK das Gleichgewicht in Richtung des Wassers und somit steigt die Konzentration im Eluat an. Zudem wird die Desorptionskinetik schneller, so dass die Gleichgewichtseinstellung rascher abläuft (Cornelissen et al., 1997). Es ist bei Kenntnis thermodynamischer Kennwerte möglich, Versuchsergebnisse bei höheren Temperaturen auf niedrigere Temperaturen (z. B. Feldbedingungen) zu extrapolieren.

Es wurden statische Elutionsversuche bei unterschiedlichen Temperaturen mit der ASE an allen Abfall- und Recyclingmaterialien durchgeführt und die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen bestimmt. Mit einer Van't-Hoff-Gleichung war es möglich, mittels einer Regression der Datenpunkte die Enthalpien für die PAK-Desorption zu bestimmen.

4.2 Theoretische Grundlagen

4.2.1 Einfluss von Temperatur und Druck auf Wasser

Die Temperatur übt einen großen Einfluss auf die chemisch-physikalischen Eigenschaften von Wasser aus. Je nach Druck und Temperatur wird das Wasser zwischen 25 °C und 374 °C und Drücken größer als 2 bar als „subcritical“ und bei über 374 °C und 72 bar als „supercritical“ bezeichnet.

Ein wichtiger Parameter für die Löslichkeit von Stoffen ist die Polarität des Wassers. Da Wasser unter normalen Bedingungen stark polar ist, lösen sich die unpolaren, hydrophoben PAK relativ schlecht in Wasser. Die Polarität wiederum ist eine Funktion der Dielektrizitätskonstante [-]. Bei einer Raumtemperatur von 20 °C hat die Dielektrizitätskonstante für Wasser einen Wert von 79,55. Mit steigenden Temperaturen nimmt sie nahezu linear ab und beträgt bei 100 °C nur noch 56,7. Durch Verändern der Temperatur bei genügendem Druck, um den flüssigen Zustand zu erhalten, kann die Polarität stark verändert werden. Das Wasser kann dadurch zum Lösemittel für unpolare Substanzen werden (McGowin, 2001; Smith, 2002; Ramos et al., 2002). Bei 250 °C z. B. hat Wasser dieselbe Polarität wie Methanol (Andersson et al., 2002).

Zusätzlich wird die Viskosität des Wassers bei höheren Temperaturen kleiner, wodurch der Stoffübergang im Wasser schneller wird, und es somit zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung kommt. Zusätzlich wird die Oberflächenspannung des Wassers geringer, was zu einer besseren Benetzung einer Probe führt und daher ebenso zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung führt.

In Abb. 4-1 sind die Temperaturabhängigkeiten der Dielektrizitätskonstanten, der dynamischen Viskosität und der Oberflächenspannung des Wassers zusammengefasst.

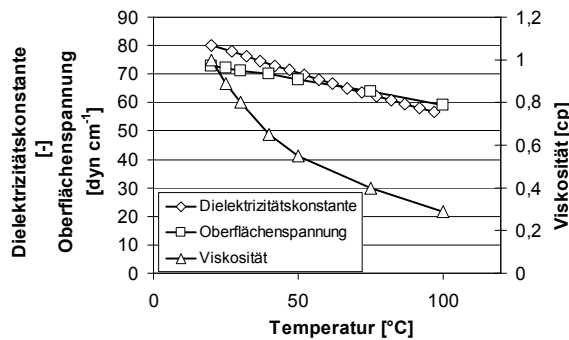


Abb. 4-1: Einfluss der Temperatur auf physikalische Eigenschaften des Wassers. Dielektrizitätsdaten aus Fernandez et al. (1997); Viskositäts- und Oberflächenspannungsdaten aus Baumgartner und Liebscher (1996).

Der Druck übt nur einen geringen Einfluss auf die Dielektrizitätskonstante aus. Bei einem Druck von 100 bar und 20 °C steigt nach Fernandez et al. (1997) die Dielektrizitätskonstante nur geringfügig von 79,55 auf 79,92 an. Bei einem Druck von 100 bar wird die Luft in den Poren volumenmäßig um das 100-fache verringert. Dies führt zu einer besseren Benetzung der Probe und somit zu einer schnelleren Gleichgewichtseinstellung.

4.2.2 Sorptions-Thermodynamik

Der Einfluss der Temperatur (T) auf die Sorption kann mit den thermodynamischen Kenngrößen Gibbs'sche Energie (ΔG°), Enthalpie (ΔH°) und Entropie (ΔS°) beschrieben werden. Ob und in welche Richtung eine Reaktion ablaufen kann, ist sowohl von der Enthalpie ΔH° , als auch von der Entropieänderung ΔS° abhängig. Dieser Zusammenhang wird mit der Gibbs-Helmholtz-Gleichung beschrieben.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad [4-1]$$

ΔG° beschreibt die Änderungen der Gibbs'schen Energie [kJ mol^{-1}], ΔH° die Änderung der Enthalpie [kJ mol^{-1}] und ΔS° die Änderung der Entropie [$\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$]. Bei exothermen Reaktionen ist $\Delta G^\circ < 0$. Wird für die Reaktion Energie benötigt (endotherme Reaktion), so ist $\Delta G^\circ > 0$. Um PAK aus der Bodenmatrix in das Wasser zu desorbieren, wird Energie benötigt

und die Desorption von PAK ist folglich ein endothermer Prozess.

Die thermodynamische Gleichgewichtskonstante K wird durch den Wert der freien Reaktionsenergie ΔG° (= Gibbs'sche Energie) bestimmt.

$$\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad [4-2]$$

R steht für die universale Gaskonstante [$\text{kJ K}^{-1}\text{mol}^{-1}$] und T für die absolute Temperatur [K].

Wenn geringe Temperaturänderungen keine Auswirkungen auf die Entropie ($\Delta S^\circ \approx 0$) haben, kann die Gibbs'sche Energie mit der Enthalpie gleichgesetzt werden (Schnoor, 1996). Gl. [4-2] kann nach der Temperatur abgeleitet werden und mit der Bedingung $\Delta G^\circ \approx \Delta H^\circ$ ergibt sich folgende Beziehung:

$$\frac{d(\ln K)}{dT} = \frac{\Delta G^\circ}{RT^2} \approx \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad [4-3]$$

Die Integration von Gl. [4-3] führt zu folgender Beziehung:

$$\int_{K_1}^{K_2} d(\ln K) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} dT \quad [4-4]$$

K_1 , K_2 und T_1 , T_2 beschreiben die Verteilungskoeffizienten bei verschiedenen Temperaturen. Diese Gleichung wurde von Van't Hoff (1852-1911) aufgestellt und wird daher auch als Van't-Hoff-Gleichung bezeichnet. Im allgemeinen hat sie die Form:

$$\Delta H^\circ = -R \frac{\Delta \ln(K)}{\Delta \left(\frac{1}{T}\right)} \quad [4-5]$$

Dabei repräsentieren $\Delta \ln K$ und $\Delta(1/T)$ Terme der Form $\ln(K_2/K_1)$ bzw. $1/T_2 - 1/T_1$. Dies gilt sinngemäß auch für $d \ln K$ sowie $d(1/T)$.

4.3 Material und Methoden

Mit allen Materialien in Tab. 2-5 wurden statische Elutionsversuche mit der ASE zur Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Alle untersuchten Materialien hatten Korngrößen kleiner 4 mm.

4.3.1 Durchführung der Elutionen bei verschiedenen Temperaturen

Die Elutionsversuche mit der ASE wurden wie in Kap. 2 beschrieben durchgeführt. Der Unterschied war lediglich, dass die Elutionstemperatur bei den einzelnen Elutionsschritten sukzessiv zunahm. Es wurden 12 Elutionen an derselben Probe durchgeführt, bei 8 verschiedenen Temperaturen. Die Elutionszeit betrug bei 10 Schritten 99 Minuten und bei 2 Schritten 30 Minuten. Wenn sich nach 30 Minuten und 99 Minuten bei gleicher Temperatur dieselbe PAK-Konzentration im Eluat einstellt, dann kann von Gleichgewichtsbedingungen ausgegangen werden. Die Elutionsbedingungen sind in Tab. 4-1 aufgelistet.

Tab. 4-1: Temperaturgramm für die Gleichgewichtselutionen mit der ASE.

Elutionsschritt	Temperatur [°C]	Elutionszeit [min]
1	25	30
2	25	99
3	25	99
4	40	99
5	47	99
6	53	99
7	53	30
8	64	99
9	75	99
10	87	99
11	100	99
12	100	99

4.3.2 Bestimmung der Desorptionsenthalpie (ΔH_{Des})

Die Bestimmung der Desorptionsenthalpie (ΔH_{Des}) erfolgte mit einer Van't-Hoff-Gleichung (siehe Gl. [4-5]). Wenn im Eluat Gleichgewichtsbedingungen erreicht werden, kann der Kehrwert des Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten (K_d) für K in die Van't-Hoff-Gleichung eingesetzt werden:

$$\Delta H_{Des} = -R \frac{d \ln \left(\frac{1}{K_d} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad [4-6]$$

Bei hohen K_d -Werten nimmt die Konzentration im Feststoff (C_s) während den 12 Elutionsschritten bei kleinen Wasser-/ Feststoff-Verhältnissen nur geringfügig ab, d.h. die Konzentration im Feststoff bleibt nahezu konstant. Die Konzentration im Wasser ist somit näherungsweise proportional zum Kehrwert des K_d -Wertes.

$$K_d \sim \frac{1}{C_w} \quad [4-7]$$

Bei hohen K_d -Werten und kleinen Wasser-/ Feststoff-Verhältnissen lässt sich durch Einsetzen von Gl. [4-7] in [4-6] der K_d -Wert ersetzen und es ergibt sich somit folgende Van't-Hoff-Gleichung:

$$\Delta H_{Des} = -R \frac{d \ln C_w}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad [4-8]$$

Mittels Gl. [4-8] lässt sich ΔH_{Des} relativ einfach bestimmen. Der Vorteil dieser Gleichung ist, dass die Gleichgewichtskonzentration im Eluat wesentlich einfacher und genauer zu bestimmen ist als der K_d -Wert, da er noch den Fehler von der Bestimmung von C_s enthält.

ΔH_{Des} lässt sich durch einen sogenannten Van't-Hoff-Plot nach Gl. [4-7] bestimmen. Man trägt wie in Abb. 4-2 den natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonzen-

trationen über dem Kehrwert der jeweiligen absoluten Temperatur und der Gaskonstante in einem Diagramm auf. Durch eine lineare Regression lässt sich aus der Steigung der Geraden direkt ΔH_{Des} bestimmen.

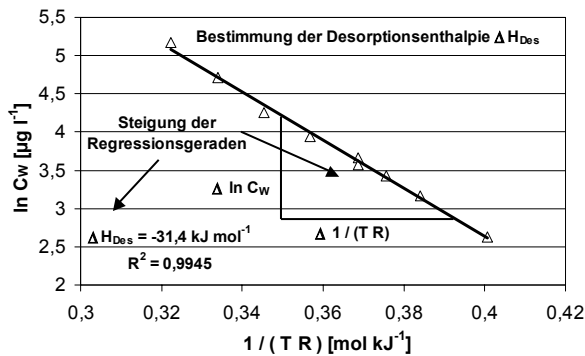


Abb. 4-2: Bestimmung der Desorptionsenthalpie mit einer linearen $C_{w,eq}$ -Regression in einem Van't-Hoff-Plot.

Im Ergebnisteil (Kap. 4.4) werden die Van't-Hoff-Plots wegen der besseren Anschaulichkeit in logarithmischer Darstellung der Gleichgewichtskonzentrationen gezeigt. Die Regression der Datenpunkte erfolgte dementsprechend exponentiell.

Da der Retardationsfaktor (R_d) in Gl. [2-4] direkt mit dem K_d -Wert verknüpft ist, kann ΔH_{Des} auch mit der temperaturbedingten Verringerung des R_d -Faktors mittels Säulenversuchen, bestimmt werden (Liang et al., 2002; Howerton und McGuffin, 2003).

4.3.3 Auswertung der Desorptionsenthalpien

Nach Chiou (2002) und Leboeuf und Weber (1999) können bei der Sorption hydrophober Schadstoffe zwei Prozesse unterschieden werden (Dual Mode Sorption). Zum einen ein reiner "Partitioning" Prozess (Absorption) und zum anderen ein reiner Oberflächen- oder "Pore filling" Prozess (Adsorption). Beide Sorptionsprozesse können sich überlagern. Die folgenden Gleichungen beziehen sich auf Sorptionsprozesse, die sich im idealen Fall (keine Hystereseeffekte) nur durch ihr

Vorzeichen von Desorptionsprozessen unterscheiden.

4.3.3.1 "Partitioning" (Absorption):

Das organische Material hat wenig starre Verbindungen und die hydrophoben Schadstoffe können quasi in die Matrix des organischen Materials eindringen und liegen dort in einer Art gelöstem Zustand vor. Der Schadstoff „löst“ sich zum einen in Wasser und zum anderen im organischen Material. Daher müssen die Mischungsenthalpien in beiden Medien miteinander verglichen werden. Die Energie, die für die Absorption (ΔH_{absorp}) bzw. dem "Partitioning" zwischen Wasser und Feststoff (ΔH_{sw}) benötigt wird, kann nach Chiou (2002) wie folgt berechnet werden:

$$\Delta H_{absorp} = \Delta H_{sw} = \Delta H_s^{ex} - \Delta H_w^{ex} \quad [4-8]$$

ΔH_w^{ex} ist die Mischungsenthalpie der PAK in Wasser ("molar excess heat of mixing in water") und ΔH_s^{ex} die Mischungsenthalpie der PAK im organischen Material ("molar excess heat of mixing in solvent"). ΔH_w^{ex} ist für die PAK-Sorption positiv und entspricht der Lösungsenthalpie der unterkühlten Flüssigkeit in Wasser ($\Delta H_{Sol,sub}$). ΔH_s^{ex} kann je nach Lösemittel oder organischem Material positiv oder negativ sein. Nach Borisover und Graber (1998) beträgt ΔH_s^{ex} z. B. für Anthracen in Tetrahydrosulfan $-10,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für teer- bzw. bitumenhaltige Materialien ist ΔH_s^{ex} für PAK negativ, so dass die resultierende ΔH_{sw} größer als $\Delta H_{Sol,sub}$ ist.

Bei einem "Partitioning" Prozess wird davon ausgegangen (Leboeuf und Weber, 1997; Chiou, 2002), dass die Sorptionsstärke konzentrationsunabhängig ist. Die Sorptionsenthalpie bleibt über alle Konzentrationsbereiche konstant und folglich ergibt sich eine lineare Sorptionsisotherme. Zudem beeinflussen sich die unterschiedlichen sorbierten Schadstoffe nicht gegenseitig.

4.3.3.2 Adsorption

Bei reiner Adsorption wird davon ausgegangen, dass die Sorption nur auf der äußeren und inneren Oberfläche des sorbierenden Materials (Sorbent) stattfindet. Je größer die Intrapartikelporosität und die innere Oberfläche, umso größer die Sorptionskapazität. Aktivkohle z. B. kann nach Manes (1998) bis zu 50 % an Gewicht Schadstoffe adsorbieren und hat eine innere Oberfläche bis zu $1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Im Gegensatz zum "Partitioning" hängt die Sorptionsstärke von der sorbierten Konzentration ab. Zudem konkurrieren die einzelnen Schadstoffe um die Sorptionsplätze, bzw. können sich gegenseitig verdrängen. Die Sorptionenthalpie ist bei geringen Konzentrationen am höchsten, da die Schadstoffe direkt an der Porenoberfläche aufliegen und die physikalischen Van-der-Waals- und London-Kräfte am stärksten wirken können. Je weiter die sorbierten Stoffe von der Oberfläche entfernt sind, umso geringer werden daher die Sorptionenthalpien.

Nach Chiou (2002) kondensieren die PAK in den Poren und wenn das Adsorptionspotential ΔE_{adsorp} groß genug ist, können sie im Extremfall nach Manes (1998) sogar in kristalliner Form in den Mikroporen vorliegen. Die Adsorptionenthalpie ΔH_{adsorp} ergibt sich nach Chiou (2002) folgendermaßen:

$$\Delta H_{adsorp} = -\Delta E_{adsorp} - \Delta H_{Sol} \quad [4-10]$$

ΔH_{Sol} ist die Löslichkeitsenthalpie in Wasser und entspricht je nach Höhe des Adsorptionspotentials der Löslichkeitsenthalpie der festen Phase ($\Delta H_{Sol,solid}$) oder der unterkühlten Flüssigkeit ($\Delta H_{Sol,sub}$). ΔE_{adsorp} nimmt mit steigender sorbierter Konzentration bis zu dem Grenzfall ab, dass die Sorptionsplätze maximal gefüllt sind. Dann ist $\Delta E_{adsorp} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$ und ΔH_{adsorp} entspricht ΔH_w^{ex} bzw. $\Delta H_{Sol,sub}$.

ΔH_{adsorp} ist konzentrationsabhängig und als Folge ergibt sich eine nichtlineare Sorptions-

isotherme. ΔH_{adsorp} kann je nach Schadstoffbelastung Werte zwischen $\Delta H_{Sol,sub}$ und über -100 kJ mol^{-1} annehmen.

4.3.3.3 Überlagerung von "Partitioning" und Adsorption

In vielen "Real"-Proben laufen "Partitioning" und Adsorption gleichzeitig ab und überlagern sich. Daher ist eine klare Differenzierung des dominierenden Sorptionsprozesses nur bedingt möglich. Leboeuf und Weber (1997) und Johnson et al. (2001) gehen von einem dualen Sorptionsmodell aus. Die resultierende Sorption ergibt sich aus dem "Partitioning"- und dem Adsorptionsanteil. Die Sorption kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$S = S_p + S_{Ad} = K_p C + \sum \frac{S_i^0 b_i C}{1 + b_i C} \quad [4-11]$$

Der erste Term beschreibt den "Partitioning" Prozess und der zweite Term den Adsorptionsprozess als Summe der Langmuir-Gleichungen für unterschiedliche Sorptionsplätze. b_i steht für die Affinität und S_i^0 für die Kapazitätskonstante der einzelnen Sorptionseinheiten.

Bei kleinen Konzentrationen überwiegt der Adsorptionseffekt und die Sorptionsisotherme ist daher in diesem Konzentrationsbereich stark nichtlinear. Mit steigender Sorption nimmt die Adsorptionsenergie ab, bis der „Partitioning“-Anteil dominiert. Dann bleibt die resultierende Sorptionenthalpie nahezu konstant, d. h. ist konzentrationsunabhängig.

4.3.4 Sensitivität der $C_{w,eq}$ -Regression

Nach Gl. [4-7] ist der ideale Verlauf der gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen in einem Van't-Hoff-Plot linear. Werden gewisse Randbedingungen bzw. Grundvoraussetzungen nicht erfüllt, so ergibt eine $C_{w,eq}$ -Regression (Steigung der Regressionsgeraden) einen falschen Enthalpiewert oder die Datenpunkte zeigen eine deutliche Abweichung von der Linearität.

4.3.4.1 Einfluss von K_d -Werten auf $C_{w,eq}$ -Regression

Eine wichtige Grundvoraussetzung zur Bestimmung der Desorptionsenthalpie aus den Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser ist eine nahezu konstante Feststoffbeladung C_s während der 12 Elutionsschritte. Je höher der K_d -Wert, umso weniger reichert sich C_s ab. Ist der K_d -Wert klein (kleiner als 100 l kg^{-1}), dann muss anstelle der Gleichgewichtskonzentration im Eluat der Kehrwert des K_d -wertes in die Van't-Hoff-Gleichung eingesetzt werden, siehe Gl. [4-6]. Der K_d -Wert ist allerdings schwerer zu bestimmen, da die sukzessive Abnahme von C_s mit eingerechnet werden muss.

Abb. 4-3 zeigt anhand einer Sensitivitätsanalyse, wie sich unterschiedliche K_d -Werte bei 25°C auf die $C_{w,eq}$ -Regression auswirken. Die Temperaturabhängigkeit des K_d -Werts ($\Delta H_{Kd} = \Delta H_{Des}$) wurde mit -50 kJ mol^{-1} berechnet. Jeder Elutionsschritt erbringt eine Eluatmenge von 25 ml. Mit jedem Elutionsschritt nimmt C_s gemäß dem jeweiligen K_d -Wert bei gegebener Temperatur ab, d. h. je höher die Temperatur, umso stärker die C_s -Abreicherung.

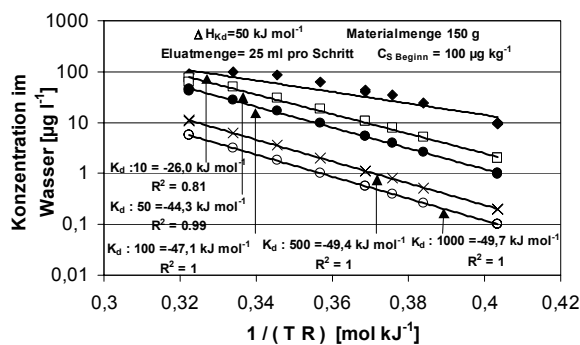


Abb. 4-3: Einfluss unterschiedlicher K_d -Werte [l kg^{-1}] bei 25°C auf die $C_{w,eq}$ -Regression. Die Temperaturabhängigkeit der K_d -Werte ($\Delta H_{Kd} = \Delta H_{Des}$) wurde mit -50 kJ mol^{-1} berücksichtigt.

Je kleiner der angenommene K_d -Wert bei 25°C , umso flacher verläuft die Regressionsgerade und umso stärker wird ΔH_{Des} unterschätzt. Bei einem K_d von 10 l kg^{-1} bei 25°C zeigt der Verlauf der Gleichgewichts-

konzentrationen im Van't-Hoff-Plot eine deutliche Krümmung und es ist somit keine $C_{w,eq}$ -Regression möglich. Für K_d -Werte kleiner als 500 l kg^{-1} bei 25°C müssten die ermittelten ΔH_{Des} dementsprechend korrigiert werden.

4.3.4.2 Einfluss des TOC auf $C_{w,eq}$ -Regression

Erhöhte Konzentrationen von TOC (gelöster Kohlenstoff (DOC) und partikulärer Kohlenstoff) im Eluat, können bei hydrophoben Schadstoffen, wie den PAK, zu scheinbar erhöhten Gleichgewichtskonzentrationen führen. Nach Gl. [2-8] hängt die solubilisierende Wirkung in erster Linie von der Konzentration bzw. Fraktion des TOC (f_{TOC}) und dessen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten ($K_d \text{ TOC}$) im Eluat ab. Die Elution mit dem ASE erzeugt in den Eluaten eine relativ hohe TOC-Konzentration (bis zu 100 mg l^{-1}), die speziell bei höhermolekularen PAK eine scheinbar höhere Gleichgewichtskonzentration bewirken kann. Der $K_d \text{ TOC}$ ist ebenfalls temperaturabhängig und wird bei steigenden Temperaturen kleiner. Bei höheren Temperaturen wird daher der solubilisierende Effekt geringer.

Abb. 4-4 zeigt eine Sensitivitätsanalyse unter Annahme einer konstanten TOC-Konzentration von 50 mg l^{-1} in den Eluaten. Für $K_d \text{ TOC}$ wurde eine Temperaturabhängigkeit ($\Delta H_{Kd \text{ TOC}}$) mit -30 kJ mol^{-1} angenommen. Ohne den Einfluss des TOC würde sich bei einer $C_{w,eq}$ -Regression ein ΔH_{Des} von -50 kJ mol^{-1} ergeben.

Je höher $K_d \text{ TOC}$ bei 25°C , umso stärker weicht die $C_{w,eq}$ -Regression vom ursprünglichen Wert von -50 kJ mol^{-1} in Abb. 4-4 ab. Bei einem sehr hohen $K_d \text{ TOC}$ -Wert von $100\,000 \text{ l kg}^{-1}$ ergibt sich trotz einer guten Korrelation eine starke Abweichung. Bei einem $K_d \text{ TOC}$ -Wert von $10\,000 \text{ l kg}^{-1}$ ergibt sich noch eine Abweichung von $-4,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, was einem Fehler von ca. 10 % entspricht.

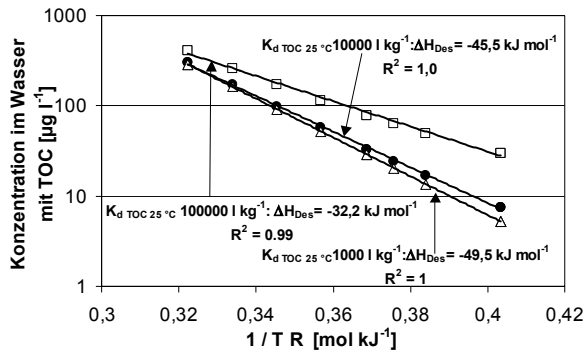


Abb. 4-4: Sensitivitätsanalyse: Einfluss des TOC, bzw. des $K_{d\ TOC}$ auf die $C_{w,eq}$ -Regression. Die $C_{w,eq}$ Änderung bei höheren Temperaturen würde ohne TOC mit $-50\ \text{kJ mol}^{-1}$ erfolgen. Die Temperaturabhängigkeit des $K_{d\ TOC}$ wurde im Modell mit $-30\ \text{kJ mol}^{-1}$ berücksichtigt.

Die TOC-Konzentration im Eluat steigt mit zunehmender Temperatur etwas an und wirkt $\Delta H_{K_d\ TOC}$ entgegen. Dieser Effekt ist jedoch relativ zur temperaturbedingten $K_{d\ TOC}$ -Änderung deutlich geringer.

$C_{w,eq}$ -Regressionen sind speziell für höhermolekulare PAK in Bezug auf TOC mit großer Vorsicht zu betrachten. Sie führen generell auf höhere $K_{d\ TOC}$ -Werte und dies kann zu einer ΔH_{Des} Unterschätzung führen.

4.3.4.3 Einfluss Gleichgewicht / Nichtgleichgewicht auf $C_{w,eq}$ -Regression

Das Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen ist ein wichtiges Kriterium zur Bestimmung von ΔH_{Des} . Je feinkörniger und poröser das Material, je länger die Elutionszeit, je kleiner das Wasser/Feststoff-Verhältnis und je höher die Temperatur, umso rascher stellt sich Gleichgewicht in den Eluaten ein. Zwei Temperaturschritte ($25\ \text{°C}$ und $53\ \text{°C}$) wurden mit 30 Minuten und 99 Minuten durchgeführt. Stellt sich nach beiden Elutionszeiten die gleiche Konzentration im Eluat ein, ist dies ein Indiz für Gleichgewichtsbedingungen.

Werden keine Gleichgewichtsbedingungen erreicht, so sind die ermittelten PAK-Konzentrationen zu niedrig. Die temperaturbedingte Zu-

nahme (Steigung) der ermittelten Konzentrationen mit den Temperaturschritten erfolgt jedoch steiler als unter Gleichgewichtsbedingungen. Es wird zusätzlich die Energie für die Diffusion im Wasser (ΔE_{diff}) benötigt. Unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wird somit die Aktivierungsenergie (ΔE_a) bestimmt (siehe auch Kap. 5.2.2). ΔE_a ist für PAK betragsmäßig im Durchschnitt zwischen $15\ \text{kJ mol}^{-1}$ und $20\ \text{kJ mol}^{-1}$ höher als die korrespondierende ΔH_{Des} .

Je höher die Temperatur, umso rascher stellen sich Gleichgewichtsbedingungen ein. Im Extremfall wird für niedrige Temperaturen ΔE_a und für höhere Temperaturen ΔH_{Des} bestimmt. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 4-5 dargestellt.

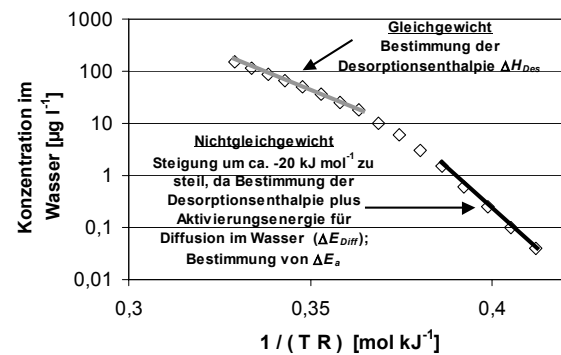


Abb. 4-5: Einfluss von Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen auf die $C_{w,eq}$ -Regression.

4.4.3.4 Einfluss der Temperatur auf die Struktur des organischen Materials

Schaumann und Antelmann (2000), Pignatello (2000) und Leboeuf und Weber (1997) unterteilen das organische Material in zwei Klassen. Zum einen in einen weichen, dehnbaren („rubbery“) Anteil und zum anderen in einen glasigen, starren („glassy“) Anteil. Der weichere Zustand zeigt „Partitioning“ (Absorption) und der glasige Zustand zeigt Oberflächensorption bzw. „pore filling“ (Adsorption).

Nach Pignatello (2000), Leboeuf und Weber (2000) und Schaumann und Antelmann (2000) verändert das organische Material ab einer gewissen kritischen Temperatur seine Struktur, welche auch als Übergangstemperatur bzw. „transition temperature“ (T_g) bezeichnet wird. Ab dieser Temperatur löst sich die glasige Struktur auf und geht in den weichen, dehnbaren („rubbery“) Zustand über. Durch den Transformationsprozess geht die Porosität zunehmend verloren und somit auch die Adsorptionsfähigkeit, d. h. ab dieser Temperatur dominiert das „Partitioning“. Die Sorptionsisotherme wird zunehmend linearer, die Sorptionskoeffizienten nehmen ab.

Die Übergangstemperatur hängt von der Art des organischen Materials ab. Je thermisch „reifer“ das organische Material, umso höher ist die Übergangstemperatur. Insbesondere Fulvosäuren, Huminsäuren und Humine verändern bei relativ niedrigen Temperaturen ihre molekulare Struktur. Sind organische Materialien feucht, wird die Übergangstemperatur deutlich geringer. Untersuchungen von Leboeuf und Weber (2000) ergaben für ein künstlich hergestelltes Referenzmaterial mit hohem Ligninanteil einen T_g -Wert zwischen 63 °C und 72 °C. Schaumann und Antelmann (2000) ermittelten ebenfalls für Lignin Werte zwischen 76 °C und 79 °C. Zudem beobachteten sie eine leichte Strukturveränderung bei ungefähr 30 °C. Welcher Prozess für dieses Phänomen verantwortlich ist, konnte nicht festgestellt werden. Die Übergangstemperaturen z. B. für PVC liegen nach Xing und Pignatello (1997) bei 85 °C, und für eine Kohle aus Wyoming bei 350 °C (Leboeuf und Weber, 2000). Das organische Material in Böden, Sedimenten und Abfallmaterialien ist zumeist sehr heterogen zusammengesetzt. Daher zeigen diese Materialien T_g -Werte in einem größeren Temperaturbereich. Es ist prinzipiell möglich, dass im Bereich zwischen 25 °C und 100 °C eine Strukturveränderung in einem Teil des organischen Materials stattfindet. Speziell für

natürliche Böden ist dieser Prozess für die Interpretation der $C_{w,eq}$ -Regression wichtig.

Der Einfluss einer möglichen Strukturveränderung des organischen Materials auf die $C_{w,eq}$ -Regression lässt sich bei heterogen zusammengesetzten Materialien nur bedingt interpretieren. Für die untersuchten Materialien in dieser Arbeit dürfte eine temperaturbedingte Strukturänderung nur eine untergeordnete Rolle spielen, da das organische Material durch hohe Temperaturen (Verbrennungsvorgänge) bzw. Destillationsprozesse (Teer, Bitumen) stark geprägt wurde. Ein möglicher Verlauf der $C_{w,eq}$ -Regressionen bei einer Strukturveränderung des organischen Materials ist in Abb. 4-6 dargestellt. Zum einen der rein hypothetische Fall, dass die organische Substanz nur aus Lignin besteht. Daher erfolgt eine plötzliche Transformation nach Schaumann und Antelmann (2000) zwischen 76 °C und 79 °C. Der andere Fall zeigt einen theoretisch denkbaren Verlauf, wenn der Anteil der „Partitioning“-Komponente mit der Temperatur immer mehr zunimmt. Daher sinkt in diesem Beispiel ΔH_{Des} pro °C um 0,5 %, ausgehend von -50 kJ mol⁻¹ bei 25 °C. Die mittlere bestimmte ΔH_{Des} über den gesamten Temperaturbereich beträgt nur noch -38,2 kJ mol⁻¹.

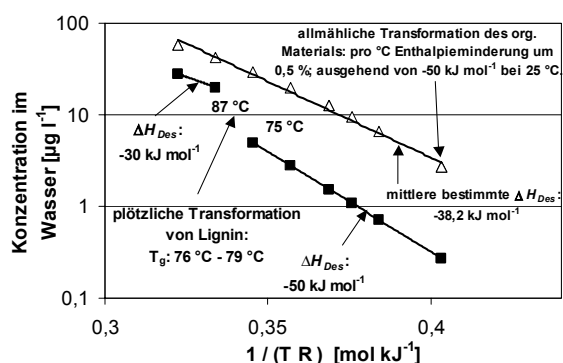


Abb. 4-6: Theoretisch denkbarer Einfluss einer temperaturbedingten Strukturänderung des organischen Materials auf die $C_{w,eq}$ -Regression. Daten für T_g -Wert von Lignin aus Schaumann und Antelmann (2000).

Nach Johnson et al. (1999, 2001) kann der Einsatz von „subcritical water“ die chemische Zusammensetzung des organischen Materials

verändern. Je höher die Temperatur, desto stärker ist dieser Effekt. Es findet eine Deoxygenierung und eine Aromatisierung des organischen Materials statt, speziell bei Huminsäuren, Fulvosäuren und Huminstoffen. Die Sorptionsstärke nimmt mit zunehmender Aromatisierung und Deoxygenierung zu und somit steigt auch der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_d) d. h. die Gleichgewichtskonzentration im Wasser nimmt ab. Die chemische Veränderung erfolgt bei „subcritical water“ relativ rasch, wobei sie in der Natur über geologische Zeiträume erfolgt. Bei Temperaturen unter 150 °C spielt dieser Effekt jedoch nur eine untergeordnete Rolle.

4.3.4.5 Temperaturabhängigkeit der Enthalpie

Die Sorptions- bzw. Lösungsenthalpie hängt selbst von der Temperatur ab. Die von Wauchope und Getzen (1972) bestimmten Anthracen-Löslichkeiten bei unterschiedlichen Temperaturen werden in Abb. 4-7 in einem Van't-Hoff-Plot dargestellt.

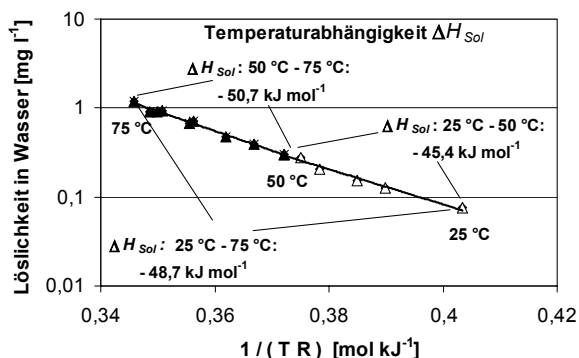


Abb. 4-7: Temperaturabhängige Löslichkeit für den kristallinen Zustand von Anthracen. Daten aus Wauchope und Getzen (1972). ΔH_{Sol} ermittelt zwischen 25 °C bis 50 °C und 50 °C bis 75 °C und gemittelt zwischen 25 °C bis 75 °C.

Es zeigt sich, dass die Lösungsenthalpie (ΔH_{Sol}) über einen größeren Temperaturbereich nicht konstant bleibt. Je größer der gewählte Temperaturbereich, umso stärker zeigt sich die Temperaturabhängigkeit von ΔH_{Sol} . Für niedere Temperaturbereiche sind die ΔH_{Sol} -Werte etwas geringer als für höhere

Temperaturbereiche. Dies belegen auch ΔH_{Sol} -Werte innerhalb unterschiedlicher Temperaturbereiche (May und Wasik, 1977; May et al., 1983; und Shiu und Ma, 2000). Da Gleichgewichtskonzentrationen mit den Löslichkeiten korrelieren, ist zu erwarten, dass ΔH_{Des} eine ähnliche Temperaturabhängigkeit zeigt.

4.4 Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Einfluss der Temperatur

Eine Probe wurde zwölf mal hintereinander mit der ASE bei acht verschiedenen Temperaturen eluiert (Kap. 4.3.1). Der temperaturbedingte Anstieg der Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat kann mit einer Van't-Hoff-Gleichung (Gl. [4-7]) beschrieben werden, aus der sich im Idealfall in einem Van't-Hoff-Plot eine lineare Regression ergibt. Die Steigung entspricht der Desorptionsenthalpie ΔH_{Des} .

Bei erhöhten Temperaturen steigt die Löslichkeit der PAK in Wasser an (Kap. 4.2.1) und es stellen sich somit höhere Gleichgewichtskonzentrationen ein. Höhere Konzentrationen im Eluat haben den Vorteil, dass sie leichter gemessen werden können. In der Abb. 4-8 ist der Einfluss der Temperatur auf die Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat am Beispiel von Fluoranthen für den Bauschutt BAM dargestellt.

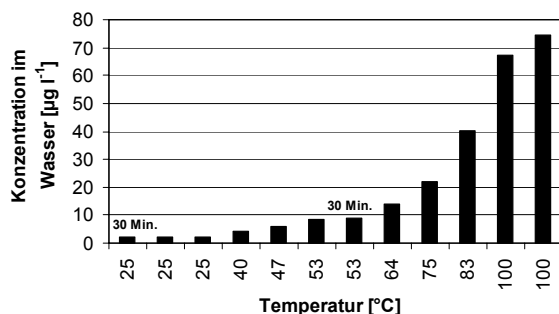


Abb. 4-8: Einfluss der Temperatur auf die Fluoranthen-Gleichgewichtskonzentration im Eluat am Beispiel des Bauschutts BAM. Unbeschriftete Säulen mit 99 Minuten Elutionszeit.

Die Elution bei 25 °C und 53 °C wurde mit 30 Minuten und mit 99 Minuten durchgeführt. Beide Elutionsschritte zeigen fast identische Konzentrationen und sind somit ein Indiz, dass sich Gleichgewichtsbedingungen eingestellt haben. In Abb. 4-8 ist ein exponentieller Anstieg der Fluoranthen-Konzentrationen im Eluat mit der Temperatur erkennbar.

4.4.2 Van't-Hoff-Plots

Die Van't-Hoff-Plots in Abb. 4-9 zeigen die Ergebnisse ausgesuchter Materialien für die Gleichgewichtselution bei verschiedenen Temperaturen. Wo immer möglich, werden Acenaphthen (Ace), Phenanthren (Phe), Fluoranthen (Fth), Chrysen (Chr) und die Summe der 16-EPA-PAK ohne Naphthalin ($\Sigma 15$ -EPA-PAK) dargestellt. Für höhermolekulare PAK (Fünf- und Sechsring-PAK) lagen die Konzentrationen zumeist unterhalb der Nachweisgrenze. Die Van't-Hoff-Plots werden im Ergebnisteil im halblogarithmischen Maßstab dargestellt, damit die Konzentrationen direkt aus dem Diagramm zu entnehmen sind. Die Regression erfolgte dementsprechend exponentiell. Weitere Beispiele für Van't-Hoff-Plots finden sich bei Henzler et al. (2002) und Madlener et al. (2003) und im Anhang (A-2 und A-3).

Die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen korrelieren für die Materialien zumeist gut mit der Van't-Hoff-Gleichung. Trotz unterschiedlich stark kontaminierter Materialien liegen die ermittelten ΔH_{Des} der dargestellten Materialien in Abb. 4-9 alle zwischen -22 kJ mol^{-1} (Ace) und -54 kJ mol^{-1} (Fth).

Der Maximalwert für Fluoranthen, der an der HMVA LUA bestimmt wurde, beträgt -78 kJ mol^{-1} . Der höchste ermittelte Enthalpiewert überhaupt wird für Benz(a)Pyren (B(a)P) mit -82 kJ mol^{-1} für den Bauschutt LUA bestimmt. Insbesondere die Drei- und Vierring-PAK zeigen nur geringe Streuungen der Daten in den Van't-Hoff-Plots. Materialien mit geringeren PAK-Konzentrationen streuen etwas stärker um die Regressionslinie, da die Konzentrationen im Eluat geringer sind und daher die Hintergrundwerte einen stärkeren Einfluss haben. Vor jeder Materialbeprobung wurde eine Blanksäule beprobt, um die Hintergrundbelastung zu bestimmen. Es hat sich ge

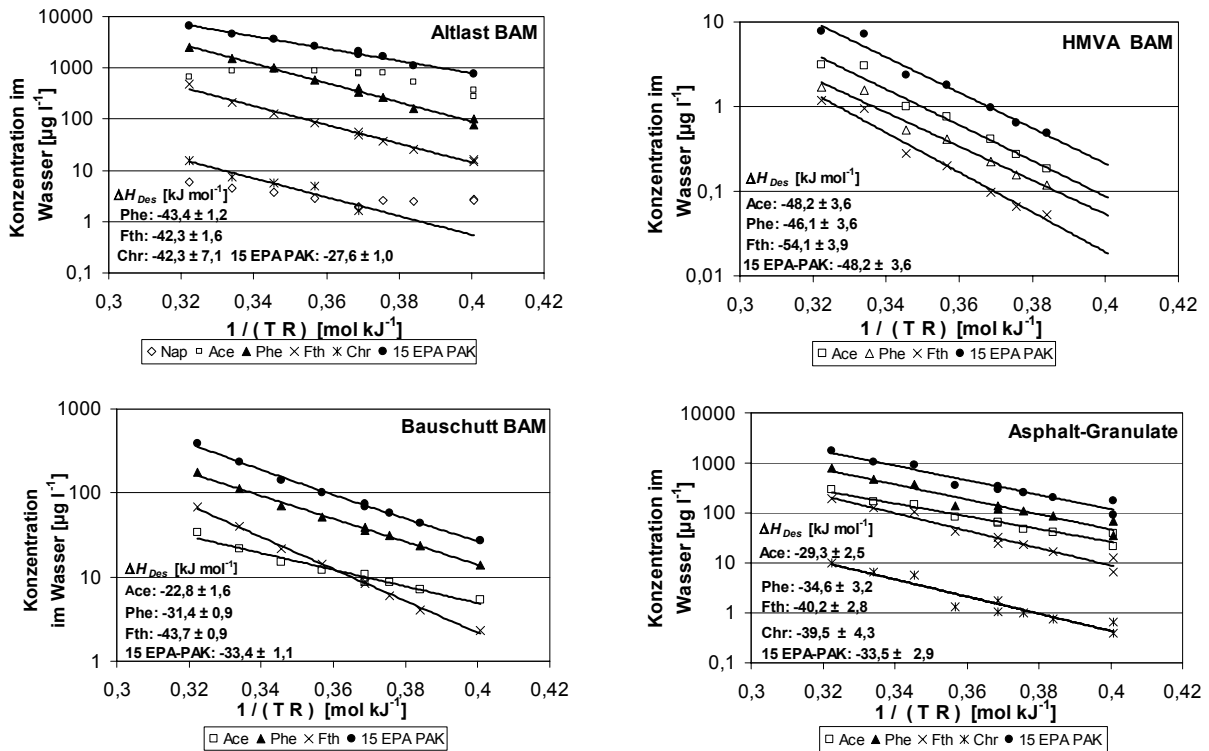


Abb. 4-9: Van't-Hoff-Plots für die Gleichgewichtselutionen bei Temperaturen zwischen 25 °C und 100 °C für die drei BAM-Referenzmaterialien und Asphalt-Granulate.

zeigt, dass im Labor die Hintergrundwerte nicht immer gleich waren. Bis auf den Recyclingbinder (Kap. 5) waren die Hintergrundwerte deutlich kleiner als die Werte der beprobten Materialien. Mit zunehmender Temperatur und somit steigenden Konzentrationen wird der Einfluss der Hintergrundbelastung geringer.

Die besten Übereinstimmungen der $C_{w,eq}$ -Regressionen zeigen die Asphalt-Granulate und die verschiedenen Bauschutttypen. Die PAK sind im Bauschutt zum größten Teil im Teer oder Bitumen enthalten und die bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat liegen weit über dem Hintergrundwert. Bitumen und Teer neigen aufgrund ihrer Viskosität weniger dazu, Feinstpartikel in das Eluat abzusondern. Daher müsste der Einfluss von partikelgetragenem Transport auf die zu messende Gleichgewichtskonzentration im Eluat nur gering sein (siehe Kap. 4.3.4.2). Der

ΔH_{Des} -Wert für Acenaphthen am Bauschutt BAM muss um ca. -5 kJ mol^{-1} auf $-27,8 \text{ kJ mol}^{-1}$ korrigiert werden (siehe Abb. 4-3), da der K_d -Wert mit 60 l kg^{-1} sehr klein ist.

Die höchsten Konzentrationen im Wasser zeigt das Altlastmaterial mit vermutlich residualer Kreosotphase. Die Lösung aus feinverteilter residualer Phase erfolgt im allgemeinen sehr rasch, so dass Gleichgewichtsbedingungen schnell erreicht werden. Aufgrund sehr niedriger C_{org} - und K_d -Werten des Materials üben Partikel wenig Einfluss auf die zu messende Konzentration im Eluat aus. Für Acenaphthen ist keine $C_{w,eq}$ -Regression möglich, da der K_d -Wert mit 11 l kg^{-1} bei 25 °C zu klein ist. Daher reichert sich Acenaphthen während der 12 Elutionsschritte auf dem Feststoff deutlich ab (Abreicherung ca. 50 %) und C_s bleibt daher nicht konstant (siehe Kap. 4.3.4.1).

Die $C_{w,eq}$ -Regression bei der HMVA BAM zeigt eine größere Standardabweichung, da die Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat relativ klein sind und daher erhöhte Hintergrundkonzentrationen die Messung evtl. beeinflussen können. Zudem können Partikel aufgrund hoher K_d -Werte evtl. einen größeren Einfluss auf die zu messende Konzentration im Eluat ausüben. Dies kann speziell für höhermolekulare PAK zu einer Unterschätzung von ΔH_{Des} führen.

Eine ausführliche Diskussion über die Sensibilität der $C_{w,eq}$ -Regressionen ist in Kap. 4.3.4 enthalten und wird in Bezug auf die Ergebnisse in Kap. 4.4.3.6 nochmals erläutert.

4.4.3 Einfluss der Schadstoffeigenschaften auf die Desorptionenthalpie

In Abb. 4-9 ist erkennbar, dass die Desorptionenthalpien der einzelnen PAK für das selbe Material unterschiedliche Werte zeigen. ΔH_{Des} von niedermolekularen, besser löslichen PAK sind niedriger als die von höhermolekularen, weniger löslichen PAK. Dieser Zusammenhang wird deutlich am Beispiel des Bauschutts BAM, für den ΔH_{Des} von Naphthalin über Acenaphthen, Phenanthren, Fluoranthen und Chrysen zunimmt. Relativ niedrige ΔH_{Des} -Werte für höhermolekulare PAK (Fth und Chr) an einzelnen Materialien (z. B. HMVA) könnten mit TOC im Eluat (hohe K_d TOC Werte) zusammenhängen (siehe Kap. 4.3.4.2). Wenn C_s während der Elutionen aufgrund niedriger K_d -Werte nicht konstant bleibt (z. B. Altlastmaterial für Acenaphthen), dann können speziell für die niedermolekularen PAK die ermittelten ΔH_{Des} -Werte zu gering sein (siehe Kap. 4.3.4.1).

Abb. 4-10 zeigt am Beispiel des Bauschutts BAM die Korrelationen der ermittelten ΔH_{Des} für die einzelnen PAK mit K_{OW} -Werten, Wasserlöslichkeiten und Löslichkeitsenthalpien.

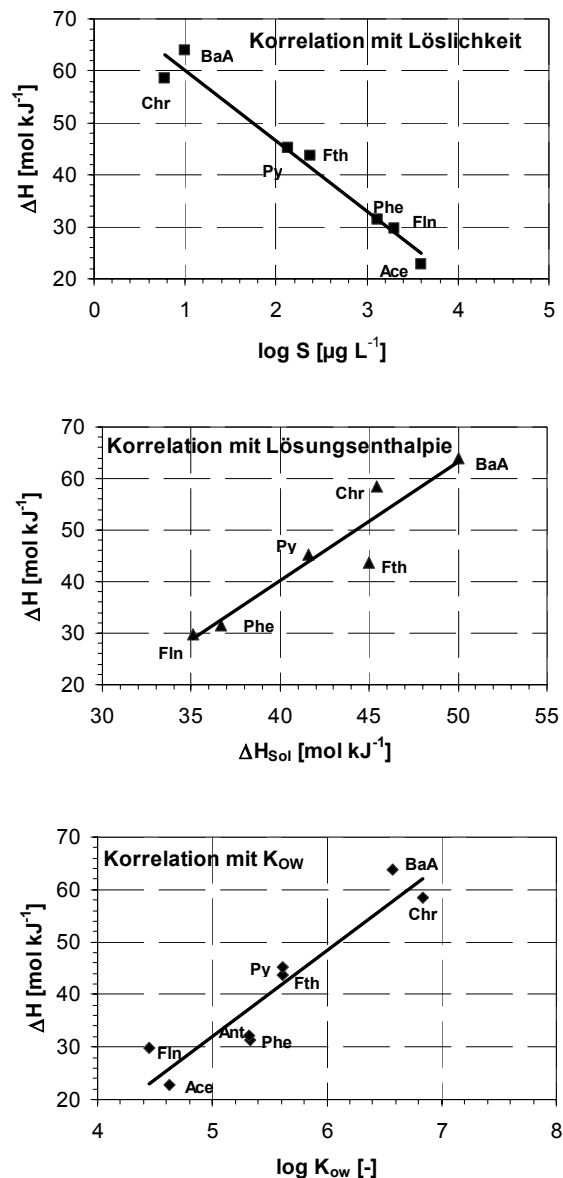


Abb. 4-10: Korrelationen der ermittelten Desorptionenthalpien (ΔH_{Des}) am Bauschutt BAM für die einzelnen PAK mit Lösungsenthalpien der kristallinen Substanzen in Wasser ($\Delta H_{sol,solid}$) berechnet aus Daten von Wauchope & Getzen (1972), Löslichkeiten in Wasser (S) und $\log K_{OW}$ -Werten.

Abb. 4-10 zeigt, dass die ermittelten ΔH_{Des} -Werte für die einzelnen PAK mit zunehmenden K_{OW} -Werten und Löslichkeitsenthalpien zunehmen und mit zunehmender Löslichkeit in Wasser abnehmen. Diese Korrelationen zeigten tendenziell alle untersuchten Materialien.

4.4.4 Abhängigkeit der Desorptionsenthalpie vom organischen Material

Da die Sorptionsstärke hauptsächlich von der Art des organischen Materials abhängt, unterscheiden sich die ΔH_{Des} -Werte der einzelnen untersuchten Abfallmaterialien z. T. recht erheblich. Abb. 4-11 zeigt einen Vergleich von ΔH_{Des} für Phenanthren für die untersuchten Materialien in einem Van't-Hoff-Plot.

In Abb. 4-11 variieren die Steigungen der $C_{w,eq}$ -Regressionsgeraden (ΔH_{Des}) für die einzelnen Materialien für Phenanthren zwischen $-31,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-65,3 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen für alle Materialien in der großen Spannbreite zwischen $0,01 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ und $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.

Tendenziell zeigt sich, daß die höherkontaminierten, teerhaltigen Materialien und das Altlastmaterial niedrigere ΔH_{Des} besitzen, als die niederkontaminierten Bauschutttypen, HMVA und Gleisschotter. Die unterschiedlichen ΔH_{Des}

für Phenanthren der einzelnen Materialien werden in erster Linie durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung und Struktur des organischen Materials verursacht. Xia und Ball (1999) und Allen King et al. (2002) unterteilen das organische Material in einen „Partitioning“-Anteil (Absorption) und in einen Adsorptionsanteil. Je mikroporöser das organische Material, umso eher zeigt es adsorptiven Charakter und umso stärker ist im allgemeinen die Sorption.

Die HMVA zeigt aufgrund ihrer mikroporösen organischen Substanz etwas höhere ΔH_{Des} -Werte (Ausnahme HMVA GRACOS). ΔH_{Des} für adsorptive Materialien ist konzentrationsabhängig und wird nach Chiou (2002) bei höherer Feststoffbeladung geringer. Die intrapartikulären Poren werden sukzessive gefüllt und die Sorptionskapazität wird daher ausgeschöpft. Materialien mit Teer oder Bitumen (Bauschutt, Asphalt-Granulate) und residualer Phase zeigen eher „Partitioning“ Charakter (Lee et al., 1982). Die PAK sind nicht

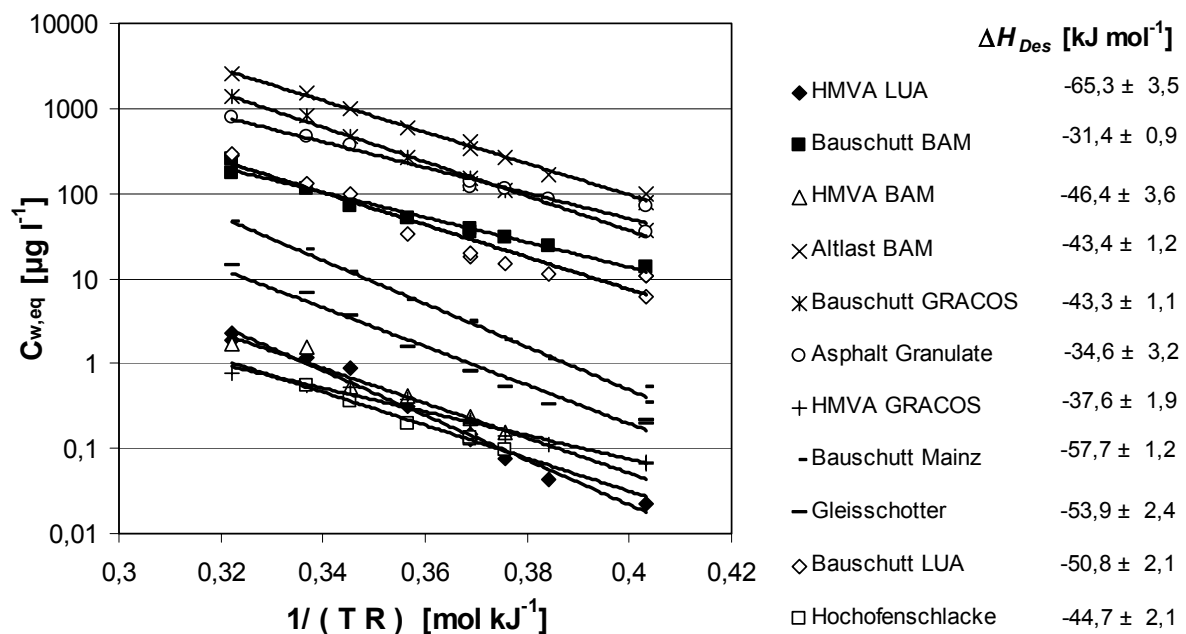


Abb. 4-11: Vergleich der $C_{w,eq}$ -Regressionsen und ΔH_{Des} der einzelnen Materialien für Phenanthren.

in Poren sorbiert, sondern gleichmäßig verteilt in einer Art „gelöstem“ Zustand in der organischen Phase. Daher sind die ermittelten ΔH_{Des} -Werte zumeist geringer als für die adsorptiven Materialien wie z. B. HMVA. Wenn reines „Partitioning“ der Sorptionsprozess ist, so setzt sich ΔH_{Des} aus den Löslichkeitsenthalpien der unterkühlten Flüssigkeit ($\Delta H_{Sol\ sub}$) und der Mischungsenthalpie im organischen Material (ΔH_s^{ex}) zusammen (siehe Gl. [4-8]). Je nach Höhe von ΔH_s^{ex} , weichen die ermittelten ΔH_{Des} -Werte von $\Delta H_{Sol\ sub}$ ab. $\Delta H_{Sol\ sub}$ beträgt nach Shiu et al. (2000) für Phenanthren $-24,3\text{ kJ mol}^{-1}$. Daraus folgt, dass bei allen untersuchten Materialien ΔH_{mix}^s immer deutlich negativ ist, d. h. die Sorption am organischen Material wird energetisch begünstigt. ΔH_{mix}^s hängt von der Zusammensetzung des Teers bzw. des Bitumens ab. Je höher das mittlere Molgewicht der organischen Mischung, umso negativer ist tendenziell ΔH_{mix}^s . Lei et al. (2000) bestimmten an Phenanthren die Temperaturabhängigkeit des K_{OW} für „Partitioning“ zwischen 5 °C und 55 °C und ermittelten einen ΔH_{OW} -Wert („enthalpy of phase transfer between octanol and water“) von -19 kJ mol^{-1} . Alle ermittelten Desorptionenthalpien für Phenanthren sind negativer als -19 kJ mol^{-1} . Dies zeigt, dass die Sorptivität aller untersuchten Materialien größer ist als in n-Oktanol. Daher wird in Kap. 2.4.2.4 der K_d -Wert nach dem Abschätzverfahren von Karickhoff (1979) für die untersuchten Materialien unterschätzt. Natürliche Böden und Sedimente sorbieren zumeist schwächer als n-Oktanol und zeigen daher für Phenanthren Enthalpien betragsmäßig kleiner als -19 kJ mol^{-1} . Da sich bei vielen Materialien die Absorption und die Adsorption überlagern, ist die ermittelte ΔH_{Des} entsprechend ein Summenwert.

4.4.5 Vergleich mit Literaturdaten

Die PAK Sorptions- bzw. Desorptionenthalpien hängen sehr stark vom Material bzw. von der Art des organischen Materials ab. Natürliche Böden und Sedimente zeigen im Vergleich zu den untersuchten Materialien geringe Enthalpiewerte. Piatt et al. (1996) ermittelten für ein Aquifermaterial mit sehr geringem C_{org} -Gehalt, Enthalpien für Phenanthren zwischen $-3,3\text{ kJ mol}^{-1}$ und $-5,6\text{ kJ mol}^{-1}$ und für Pyren -14 kJ mol^{-1} . Solch niedrige Enthalpiewerte dürften ein Indiz für Sorption auf Mineraloberflächen sein. Für ein siltig-kiesiges Aquifermaterial mit C_{org} von $0,45\%$ bestimmten Sleep und McClure (2001) für Naphthalin $-11,9\text{ kJ mol}^{-1}$. Hulscher und Cornelissen (1996) bestimmten an einem Boden mit ca. 1% C_{org} eine ΔH_{Des} für Fluoranthen von $-17,7\text{ kJ mol}^{-1}$. Gosh et al. (2001) ermittelten für ein tonig-siltiges Sediment ebenfalls für Fluoranthen Werte zwischen -20 kJ mol^{-1} und -24 kJ mol^{-1} . He et al. (1995) bestimmten an einem Boden mit ca. 1% C_{org} für Fluoranthen -26 kJ mol^{-1} . Kim und Osako (2003) bestimmten an einem sandigen Boden für Phenanthren -21 kJ mol^{-1} und für Pyren -29 kJ mol^{-1} . Chen et al. (2000) bestimmten an einem natürlichen Sediment für Naphtalin einen Wert von $-21,6\text{ kJ mol}^{-1}$. Bei natürlichen Böden und Sedimenten ist die Sorption für PAK gegenüber den untersuchten Materialien zumeist deutlich schwächer und daher sind auch die Enthalpiewerte meist geringer.

Nach Grathwohl (1998) zeigt DOC „Partitioning“ Verhalten ähnlich wie n-Oktanol und beide müssten daher ähnliche Sorptionsenthalpien zeigen. Für das „Partitioning“ zwischen DOC und Wasser ermittelten Luers und ten Hulscher (1996) Enthalpien für Fluoranthen von $-18,3\text{ kJ mol}^{-1}$ und für Benz(a)-Pyren von $-31,28\text{ kJ mol}^{-1}$. Lei et al. (2000) ermittelten K_{OW} „Partitioning“- Enthalpien für Fluoranthen von $-20,8\text{ kJ mol}^{-1}$ und für B(a)P von $-25,4\text{ kJ mol}^{-1}$.

Für Hafensedimente mit Rußpartikel ermittelte Madlener (2004) für Phenanthren ΔH_{Des} -Werte zwischen $-41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ und $-61,7 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für ein Sediment mit Kohlepartikeln ermittelte Gosh et al. (2001) Enthalpien zwischen -98 kJ mol^{-1} und -122 kJ mol^{-1} . Kohle zeigt aufgrund eines hohen Anteils an Mikroporen und einer großen inneren Oberfläche extrem hohe Sorptionsenthalpien.

4.4.6 Anwendungsbereich für die Praxis

Ein Ziel dieser Arbeit war es, ΔH_{Des} von PAK für viele Materialien zu bestimmen. Es hat sich bei den Untersuchungen herausgestellt, dass selbst ähnliche Materialien unterschiedliche ΔH_{Des} -Werte zeigen. Somit ist eine Art materialtypische „katalogische“ Einteilung nur bedingt möglich. Um jedoch die zu erwartenden Konzentrationen im Wasser abschätzen zu können, könnte die Gleichgewichtskonzentration bei höheren Temperaturen bestimmt werden und mit einer materialtypischen ΔH_{Des} (z. B. für teerhaltige Materialien: Phenanthren um -40 kJ mol^{-1}) auf Labortemperaturen von z. B. 25 °C extrapoliert werden. Elutionsversuche bei höheren Temperaturen haben mehrere Vorteile: 1. Es stellen sich höhere Gleichgewichtskonzentrationen in den Eluaten ein, die leichter zu messen sind. 2. Die Hintergrundproblematik wird geringer. 3. Der Einfluss des TOC auf die zu messende Gleichgewichtskonzentration wird geringer. 4. Je höher die Temperatur, umso schneller können sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen.

Ein weiterer Vorteil der $C_{w,eq}$ -Regression ist die Möglichkeit, ermittelte Laborergebnisse bei Raumtemperaturen auf Temperaturen im Grundwasserbereich (zwischen 5 °C und 10 °C) zu extrapolieren (Abb. 4-12). Zumeist ist es aus technischen Gründen zu aufwendig, Laborversuche bei so tiefen Temperaturen durchzuführen. Bei einer $C_{w,eq}$ -Regression kann die ermittelte Regressionsgerade durch die Datenpunkte bis zur gewünschten Temperatur verlängert und die zu erwartende

Konzentration im Eluat aus dem Diagramm entnommen werden. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Enthalpie bei niedrigen Temperaturen eventuell geringer wird (Kap. 4.3.4.5) und daher die zu erwartende Konzentration im Eluat etwas unterschätzt wird.

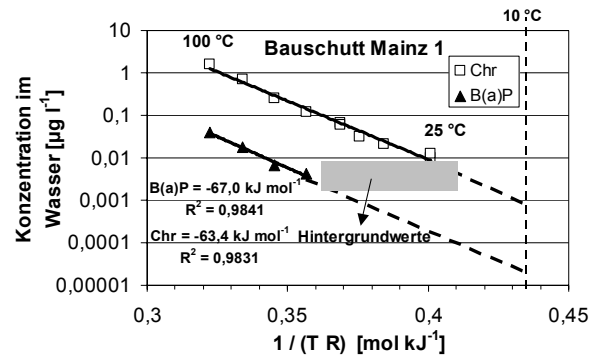


Abb. 4-12: Extrapolation der gemessenen Konzentrationen auf niedrigere Temperaturen z. B. Grundwassertemperaturen. Für Benz(a)Pyren (B(a)P) liegen die Konzentrationen im unteren Temperaturbereich an der Nachweisgrenze, daher ist hier eine $C_{w,eq}$ -Regression nur bei den vier höchsten Temperaturen möglich.

Eine Problematik in der Praxis ist die Bestimmung der Gleichgewichtskonzentration unterhalb oder nahe der Nachweisgrenze. Oft sind in Labors bzw. Stadtluft, speziell für die leichteren, volatileren Zwei- und Dreiring-PAK relativ hohe Hintergrundwerte vorhanden. Somit sind geringe Konzentrationen im Eluat oft mit einem Unsicherheitsfaktor belastet. Durch eine $C_{w,eq}$ -Regression bei höheren Temperaturen in einem Van't-Hoff-Plot lassen sich die bestimmten Gleichgewichtskonzentrationen mit der ASE bei 25 °C (Kap. 2.4.2.3) nun besser auf ihre Plausibilität hin überprüfen. Liegen alle Datenpunkte, speziell der Wert bei 25 °C , auf oder nahe der Regressionsgeraden, so erscheint der ermittelte Wert bei 25 °C plausibel. Am Beispiel des B(a)P in Abb. 4-12 entsprechen die ersten Messdaten zwischen 25 °C und 53 °C dem Hintergrundwert. Erst ab 64 °C lässt sich die Van't-Hoff-Korrelation anwenden. Hierbei zeigt sich, dass die extrapolierte Konzentration um mindestens eine Größenordnung niedriger liegt als die gemessene Konzentration bei 25 °C .

4.4.7 Einschränkungen und Randbedingungen für die $C_{w,eq}$ -Regression

$C_{w,eq}$ -Regressionen mit einem Van't-Hoff-Plot weisen ein paar Einschränkungen, bzw. Randbedingungen auf, auf die in diesem Kapitel nochmals eingegangen wird. Ausführlich werden sie in Kap. 4.3.4 beschrieben.

1. Die Probe muss ausreichend zerkleinert werden, damit sich Gleichgewichtsbedingungen im Eluat nach maximal 99 Minuten einstellen können. Ansonsten sind die ermittelten PAK-Konzentrationen im Eluat zu niedrig, was zu einer zu hohen Enthalpie führt. Bei Konzentrationen im Nichtgleichgewicht wird mit dieser Methode zusätzlich die Energie für die Diffusion im Wasser (ΔE_{Diff}) und somit die Aktivierungsenergie (ΔE_a) bestimmt (siehe auch Kap 4.3.4.3 und 4.4.5).

2. Der Einfluss von TOC (organische oder kohlige Partikel und DOC) auf die Konzentration im Eluat muss berücksichtigt werden (Kap. 4.3.4.2). Trotz zum Teil guter Korrelation der Datenpunkte kann es zu einer Unterschätzung der ΔH_{Des} führen, insbesondere bei höhermolekularen PAK. Mit zunehmender Hydrophobizität (zunehmende K_{OW} -Werte) verstärkt sich der Einfluss. Daher muss das Eluat möglichst klar und partikelfrei sein. Die TOC-Werte in den ASE-Eluaten sind um ca. Faktor 10 höher als in den Säulenversuchseluaten. Die Ursache dürfte der hohe Druck von 100 bar sein, welcher sich beschleunigend auf die DOC-Lösung auswirken könnte. Zudem wird das Eluat mit Stickstoff bei 10 bar herausgepresst, wodurch eine Partikelmobilisierung erfolgen kann.

3. Der K_d -Wert der Materialien muss ausreichend hoch sein, damit die Feststoffbeladung (C_s) während der 12 Elutionsschritte nahezu konstant bleibt (siehe Kap. 4.3.4.1). Sonst kann es trotz zumeist guter Korrelation der $C_{w,eq}$ -Regression zu einer Unterschätzung von ΔH_{Des} kommen. Speziell niedermolekulare

PAK wie Naphthalin oder Acenaphthen können von diesem Effekt betroffen sein.

4. Das organische Material kann bei hohen Temperaturen und Drücken eine Strukturveränderung durchlaufen (siehe Kap. 4.3.4.4). Speziell natürliche Sedimente und Böden mit Huminsäuren, Fulvoesäuren, Huminstoffe und Lignin sind davon betroffen. Das organische Material verliert bei höheren Temperaturen seine mikroporöse Struktur und zeigt zunehmend „Partitioning“-Charakter. Diese Übergangstemperatur (T_r) liegt für einige organische Substanzen in dem Temperaturbereich zwischen 25 °C und 100 °C. Die untersuchten Materialien in dieser Arbeit sind nur gering davon betroffen, da das enthaltene organische Material kohlige Anteile hat, die erst bei hohen Temperaturen in den „Rubbery“-Zustand übergehen.

5. Literaturdaten über PAK-Wasserlöslichkeiten bei verschiedenen Temperaturen zeigen, dass Löslichkeitsenthalpien (ΔH_{Sol}) temperaturabhängig sind (Kap. 4.3.4.5). Je kleiner die Temperaturen, umso geringer sind die ermittelten ΔH_{Sol} -Werte. Je größer die Temperaturbereiche, umso stärker zeigt sich in einem Van't-Hoff-Plot die Krümmung (konkave Form) der Datenpunkte (Abb. 4-7). Bei einer Extrapolation auf niedrige Temperaturen muss daher dieser Effekt berücksichtigt werden, sonst können die zu erwartenden Konzentrationen unterschätzt werden. Der Temperaturbereich für die $C_{w,eq}$ -Regression darf nicht zu groß gewählt werden. Andererseits zeigt die GC/MS-Analytik eine Fehlerrate von etwa $\pm 10\%$ und daher müssen die gewählten Temperaturdifferenzen dementsprechend groß sein.

4.5 Zusammenfassung

Elutionen bei erhöhten Temperaturen ergeben höhere PAK-Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat. Die $C_{w,eq}$ -Regressionen in einem Van't-Hoff-Plot zur Bestimmung der Desorptionenthalpie korrelieren insbesondere für die Drei- und Vierring-PAK gut. Die Desorptionenthalpien der PAK untereinander sind korrelierbar mit Löslichkeitsenthalpien, Löslichkeiten und K_{OW} -Werten. Je hydrophober die PAK, umso höher die Desorptionenthalpien. Die ermittelten Desorptionenthalpien für Phenanthren liegen für alle untersuchten Materialien zwischen -31 kJ mol^{-1} und -66 kJ mol^{-1} . Die Höhe der Desorptionenthalpie hängt davon ab, ob „Partitioning“ (Absorption) oder „pore filling“ (Adsorption) der dominierende Sorptionsprozess ist. Die ermittelten Desorptionenthalpien zeigen eine gute Korrelation mit PAK-Sorptionsenthalpien aus der Literatur für Böden, Sedimente und DOC. Die ermittelten Enthalpiewerte liegen betragsmäßig höher als die Löslichkeitsenthalpien der unterkühlten Flüssigkeit, sowie auch höher als die „Partitioning“-Enthalpien zwischen Oktanol und Wasser. Ermittelte PAK-Konzentrationen lassen sich mit einer $C_{w,eq}$ -Regression mittels eines Van't-Hoff-Plots auf niedrigere Temperaturen, wie z. B. Grundwassertemperaturen, extrapolieren. Es können auch Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat unterhalb der Nachweisgrenze abgeschätzt werden. Die $C_{w,eq}$ -Regression bei verschiedenen Temperaturen ist sensitiv auf:

- Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsbedingungen
- Erhöhte TOC-Werte im Eluat
- Niedrige K_d -Werte der Materialien
- Strukturelle Änderung des organischen Materials bei erhöhten Temperaturen
- Zu große Temperaturbereiche

5 Schadstoffimmobilisierung

5.1 Einleitung

Mit dem Inkrafttreten des Kreislauf-Wirtschafts-Abfallgesetzes hat die Behandlung von Abfällen zur Wiederverwertung an Bedeutung zugenommen. Eine der am häufigsten angewandten Techniken zur Schadstoffimmobilisierung ist die Verfestigung von kontaminierten Materialien in einer Zementmatrix. In den Zement werden zumeist noch Zusatzstoffe wie Flugasche (Nagatataki et al., 2002) oder Geopolymere (Jaarsveld et al., 1999) zur besseren Einbindung von Schadstoffen beigegeben. Des Weiteren können kontaminierte Materialien auch in einer Glasmatrix eingebunden werden (Einbindung) oder durch Bindemittel ummantelt werden (Einkapselung) (LfU BaWü, 1995). Eine praktische Verwendung finden verfestigte Materialien z. B. in Tragschichten von Straßen oder als Kern von Dämmen und Wällen. Allerdings müssen solche Nutzungsflächen dokumentiert und überwacht werden.

Eine Eliminierung oder Zerstörung der Schadstoffe findet bei der Immobilisierung bzw. Verfestigung in der Regel nicht statt. Da in der Praxis eine vollständige Schadstoffimmobilisierung durch eine Zementmatrix nicht möglich ist, können Schadstoffe, wie beispielsweise PAK, aus den Verfestigungskörpern herausdiffundieren. Das am häufigsten angewandte Testverfahren zur Untersuchung des Schadstoffaustrags aus Verfestigungskörpern ist der sogenannte „Tankversuch“ oder „Diffusionstest“ (CEN/TC 292/WG2, ASTM C1308-95, NEN 7345, ÖNORM S 2116-4, LAGA EW 98, AFNOR XP X 31-211, Hohberg et al., 2000). Diese Normen und Vorschriften wurden in erster Linie zur Untersuchung der Auslaugung von anorganischen Schadstoffen entwickelt. Es werden nach festgelegten Zeitperioden die Eluate zwischen

einem Tag und 64 Tagen Beprobungsdauer untersucht. Über Diffusionstests mit PAK ist bisher relativ wenig bekannt (Velde et al., 1999, Mulder et al., 2001).

In dieser Arbeit wurden „Tankversuche“ mit verfestigten kontaminierten Materialien durchgeführt und der PAK-Frachtverlauf über die Zeit unter Nichtgleichgewichtsbedingungen mit einer analytischen Lösung modelliert. Zudem wurde der diffusive Austrag aus den Prüfkörpern bei unterschiedlichen Temperaturen bestimmt, um deren Einfluss zu quantifizieren und um über die damit bestimmte Aktivierungsenergie Hinweise auf die ablaufenden Prozesse zu gewinnen.

5.2 Grundlagen

5.2.1 Fracht aus einem Verfestigungskörper

In einem „infiniten“ Bad (großes Wasser/Feststoffverhältnis, langsame Desorptionskinetik) liegt zwischen dem kontaminierten Material und dem Eluat ein nahezu maximaler Konzentrationsgradient an. Der PAK-Austrag aus einem Körper erfolgt somit mit der maximalen Fracht (F_{max}). Ist die Oberfläche und das Volumen eines Körpers bekannt, dann lässt sich der kumulative Schadstoffaustrag über folgende Kurzzeitnäherung nach Grathwohl (1998) berechnen:

$$\frac{M_t}{M_{eq}} = \frac{2A}{V} \sqrt{\frac{D_a t}{\pi}} \quad [5-1]$$

M_{eq} ist die Ausgangsmasse im Körper [M], M_t die Masse im Körper [M] nach der Zeit t , A/V das Oberflächen-/ Volumenverhältnis [$L^2 L^{-3}$] und D_a der scheinbare Diffusionskoeffizient [$L^2 T^{-1}$]. Auf die Berechnung und Bestimmung des scheinbaren Diffusionskoeffizienten D_a wird in Kap. 3.2.4 eingegangen.

Die korrespondierende maximale Fracht aus einem Körper lässt sich nach der ersten Ableitung von Gl. [5-1] über die Zeit berechnen und es ergibt sich folgende Kurzzeitnäherung:

$$F_{max} = \frac{A}{V} M_{eq} \sqrt{\frac{D_a}{t \pi}} \quad [5-2]$$

Da bei der Kurzzeitnäherung von einem zeitlich konstanten D_a ausgegangen wird, verläuft die maximale Fracht invers proportional zur Quadratwurzel der Zeit. In einem doppellogarithmischen Plot ergibt sich somit eine Gerade mit einer negativen Steigung von -0,5.

5.2.2 Einfluss der Temperatur

Wie schon in Kap. 4 beschrieben, übt die Temperatur einen deutlichen Einfluss auf den PAK-Schadstoffaustrag aus. Je höher die Temperatur, umso größer sind die ausgetragenen Schadstoffmengen, da der scheinbare Diffusionskoeffizient D_a (Gl. [3-10]) größer wird. Zum einen wird mit steigender Temperatur der Diffusionskoeffizient im Wasser (D_{aq}) größer (Gl. [3-8]) und zum anderen wird der Gleichgewichtsverteilungskoeffizient (K_d) kleiner (siehe Kap. 4).

Die fundamentalen Gleichungen der Thermodynamik wurden schon in Kap. 4.2.2 angegeben. Analog zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von K_d (Gl. [4-6]) kann zur Beschreibung der Desorptionskinetik die von Arrhenius aufgestellte Beziehung angewendet werden.

$$\Delta E_a = -R \frac{d \ln k}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad [5-3]$$

ΔE_a ist die Aktivierungsenergie [$J \text{ mol}^{-1}$] und k eine Ratenkonstante [-].

Die Aktivierungsenergie (ΔE_a) unterscheidet sich von der Desorptionsenthalpie (ΔH_{Des}) (Gl. [4-6]) um die Aktivierungsenergie für die Diffusion im Wasser (ΔE_{diff}). ΔE_a ist somit für PAK betragsmäßig um ca. 15 kJ mol^{-1} bis 20 kJ mol^{-1} höher.

5.3 Material und Methoden

5.3.1 Verwendete Materialien

Für die Schadstoffimmobilisierung in einer Zementmatrix wurden drei höherkontaminierte Materialien ausgesucht: Asphalt-Granulate (AGG), Bauschutt BAM (BS BAM) und das Altlastmaterial (AL BAM). Die Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser liegen für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK (ohne Naphthalin) bei allen drei Materialien um mindestens Faktor 250 über dem Grenzwert von $0,2 \mu\text{g l}^{-1}$ nach der BBodSchV.

Zum hydraulischen Binden wurde ein Recyclingbinder (Zement) der Firma Heidelberger Zement mit dem Namen „Depocrete“ verwendet. Zement wird aus einem Gemisch von Kalkstein und Ton hergestellt. Durch Brennen der Mischung entsteht ein hochwertiger Zement, der auch als Portlandzement bezeichnet wird. Zur besseren Schadstoffeinbindung sind weitere mineralische Komponenten beigemischt. Über die exakte Zusammensetzung des Recyclingbinders wurden von Seiten des Herstellers keine Angaben gemacht.

5.3.2 Erstellung der Prüfkörper

Vor dem Verfestigen wurden die kontaminierten Materialien mit dem Backenbrecher auf Korngrößen kleiner 2 mm heruntergebrochen. Das kontaminierte Material und der Recyclingbinder wurden im Verhältnis 7:3 vermischt. Zur Aushärtung des Zements wurden 15 Gew. % Wasser zugegeben. Diese Mischung führte zu den stabilsten Prüfkörpern. Das homogenisierte Gemisch wurde in zylindrische Schnappdeckelgläser mit einem Durchmesser von 2,6 cm und einer Höhe von 9 cm gegossen. Nach 3 Tagen waren die Prüfkörper fest und die Schnappdeckelgläser wurden mit einem Hammer zertrümmert. Die Prüfkörper konnten somit von allen Seiten lufttrocknen und aushärten.

Für die ASE-Beprobung wurde ein zylindrischer PVC-Kabelkanal mit einem Durchmesser von 2 cm auf Längen von 2,5 cm zersägt. Die einzelnen Kabelkanalstücke wurden danach einseitig auf ein Klebeband geklebt. Anschließend wurde das flüssige Proben-Zement-Gemisch bis zum Rand eingegossen. Nach 3 Tagen wurde die PVC-Hülle mit einem Messer entfernt und die Prüfkörper wurden ca. 30 Tage luftgetrocknet.

5.3.3 Versuchsdurchführung

Vor Versuchsbeginn wurden die Prüfkörper in einem Exsikkator mit Unterdruck ca. 5 Stunden mit deionisiertem Wasser gesättigt, bis keine Luftblasenbildung mehr zu erkennen war. Die Prüfkörper wurden danach entweder in wasserbefüllte Laborflaschen gehängt oder wurden mittels der ASE (Kap. 2.3.3.1) beprobt.

5.3.3.1 Beprobung in Laborflaschen

Elutionsverlauf über die Zeit („Tankversuch“): Abb. 5-1 zeigt die Beprobung der Prüfkörper in Laborflaschen.

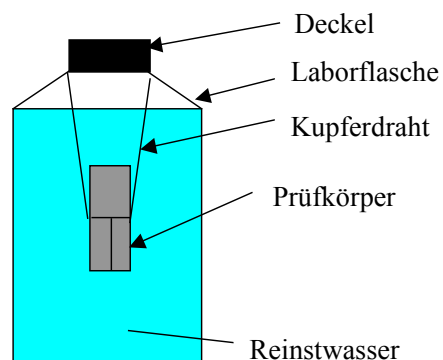


Abb. 5-1: Schematische Darstellung des „Tankversuchs“ in Laborflaschen.

Die wassergesättigten Prüfkörper wurden mit Hilfe eines dünnen Kupferdrahts in eine 600-ml-Laborflasche, die mit 500 ml deionisiertem Wasser befüllt war, ganz eingetaucht. Nach gewissen Zeitintervallen wurde das Wasser in den Flaschen ausgetauscht und die Schadstoffmasse sowie die Konzentration im

Wasser bestimmt (siehe Kap. 2.3.5.2). Der Wasserwechsel erfolgte nach 6 Stunden, nach 24 Stunden und danach täglich. Nach zwei Wochen erfolgte der Wechsel viertägig.

Bestimmung der Aktivierungsenergie (ΔE_a):
Nach 82 Tagen Elution im Nichtgleichgewicht bleibt F_{max} bzw. C_s in Abb. 5-2 innerhalb eines Zeitfensters von 6 Tagen nahezu konstant, so dass quasi stationäre Bedingungen vorliegen. Unter diesen Voraussetzungen lässt sich die Aktivierungsenergie der Schadstofffreisetzung aus einem Prüfkörper bei gegebenem C_s ermitteln (Kap. 5.3.5).

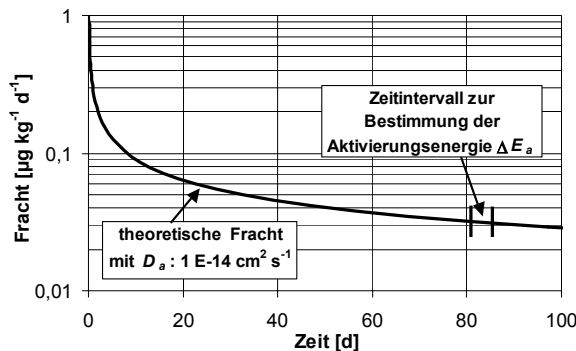


Abb. 5-2: Theoretischer Verlauf von F_{max} über die Zeit. Nach 82 Tagen Elution unter Nichtgleichgewichtsbedingungen bleibt innerhalb eines Zeitfensters von 6 Tagen die maximale Fracht nahezu konstant. Somit können quasi stationäre Bedingungen angenommen und die Aktivierungsenergie bestimmt werden.

Die Prüfkörper wurden bei unterschiedlichen Temperaturen jeweils über einen Tag beprobt. Bei 4 °C im Kühlraum, bei 20 °C im temperierten Raum und bei vier höheren Temperaturen im Wasserbad. Die einzelnen Temperaturschritte sind in Tab. 5-1 aufgelistet.

Tab. 5-1: Temperaturen zur Bestimmung der Aktivierungsenergie.

Elutionsschritt	Temperatur [°C]
1	4
2	20
3	39
4	49
5	70
6	89

5.3.3.2 Beprobung mit der ASE

Nachdem die Prüfkörper ebenfalls über 82 Tage unter Nichtgleichgewichtsbedingungen wie in Kap. 5.3.3.1 „vorkonditioniert“ worden waren, wurde das Schadstofffreisetzungverhalten bei verschiedenen Temperaturen mit der ASE beprobt. Die Prüfkörper wurden mittels eines Kupferdrahts in den ASE-Säulen fixiert und 99 Minuten lang bei unterschiedlichen Temperaturen eluiert. Es wurde dasselbe Temperaturprogramm wie in Tab. 4-1 angewendet. In den Eluat wurden die PAK-Konzentration sowie die maximale Fracht aus den Prüfkörpern bestimmt.

5.3.3.3 Bestimmung der Porosität des Prüfkörpers (PP)

Zur Bestimmung der Porosität wurden die Prüfkörper, nachdem sie im trockenen Zustand gewogen wurden, unter Unterdruck wassergesättigt, bis keine Luftblasenbildung mehr zu erkennen war. Danach wurden die Prüfkörper nochmal gewogen. Somit konnte der Wasseranteil, der dem Porenraum entspricht, bestimmt werden. Das Volumen des zylindrischen Prüfkörpers wurde aus den Abmessungen berechnet. Die Porosität des Prüfkörpers kann nach Gl. [3-17] bestimmt werden.

5.3.4 Modellierung der Elutionsdaten

Bei einem sogenannten Trogversuch ist das Wasser/Feststoffverhältnis (β) vorgegeben (z. B. LAGA EW 98 oder NEN 7345 mit $\beta=10$). Der Versuchsaufbau entspricht somit einem Batchversuch im finiten Bad. Wird die Randbedingung eines maximalen Konzentrationsgefälles zwischen der Feststoffphase und dem Eluat während des Elutionsversuchs erfüllt, kann der Versuch mit analytischen Lösungen für ein infinites Bad nachvollzogen werden.

Die Frachtverläufe über die Zeit aus den Prüfkörpern wurden mit Gl. [5-2] modelliert.

Da alle Parameter bis auf D_a bekannt waren, wurde D_a als Fitting-Parameter verwendet. Somit konnte die Modellkurve den gemessenen Daten angepasst werden.

5.3.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie (ΔE_a)

Die Bestimmung der Aktivierungsenergie erfolgte über die Arrhenius-Gleichung (Gl. [5-3]). Anstatt einer Ratenkonstante k kann unter stationären Bedingungen F_{max} in die Arrhenius-Gleichung eingesetzt werden und es ergibt sich folgende Beziehung:

$$\Delta E_a = -R \frac{d \ln F_{max}}{d \left(\frac{1}{T} \right)} \quad [5-4]$$

Die Aktivierungsenergie lässt sich durch einen sogenannten Arrhenius-Plot analog nach Abb. 4-2 über Gl. [5-4] bestimmen. Hierbei wird der natürliche Logarithmus von F_{max} gegen den Kehrwert der jeweiligen absoluten Temperatur und der allgemeinen Gaskonstante (R) in einem Diagramm aufgetragen. Aus der Steigung der linearen Regressionsgeraden lässt sich ΔE_a direkt bestimmen.

5.4 Ergebnisse und Diskussion

Der PAK-Schadstoffaustrag aus kontaminierten Materialien wird durch die Verwendung des Recyclingbinders reduziert. Die Stärke der Schadstoffimmobilisierung hängt stark von den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Recyclingbinders ab. Folglich wird zuerst auf dessen Charakterisierung eingegangen. Danach werden die chemisch-physikalischen Eigenschaften der verfestigten Materialien betrachtet, da sie den Schadstoffaustrag maßgeblich bestimmen. Im Anschluss werden die mit der ASE ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen und Desorptionenthalpien nach Kap. 4 für die heruntergebrochenen Prüfkörper gezeigt. Auf die Ergebnisse und Modellierungen der Elutionsversuche über die Zeit, sowie die Ermittlung der Aktivierungsenergien, wird im Speziellen eingegangen.

5.4.1 Charakterisierung des Recyclingbinders

Zum Verfestigen der kontaminierten Materialien wurde ein Recyclingbinder der Firma Heidelberger Zement gewählt. Es handelt sich um einen Portland-Zement mit mineralischen oder organischen Beimengungen zur besseren Fixierung von organischen Schadstoffen. Da der Recyclingbinder maßgeblich das Elutionsverhalten der verfestigten Materialien beeinflusst, wurde wie in Kap. 2 eine Materialcharakterisierung durchgeführt. Es wurden der C_{org} -Gehalt, die Intrapartikelporosität und die Feststoffbeladung bestimmt. Die PAK im Eluat lagen unterhalb der Nachweisgrenze ($0,01 \mu\text{g l}^{-1}$). In Tab. 5-2 sind die ermittelten Parameter für die Charakterisierung des Recyclingbinders aufgeführt.

Tab. 5-2: Charakterisierung des Recyclingbinders.

Parameter	C_{org} [%]	Gesamt IP [%] Mikro+Meso	Mikro IP [%]	SA [$m^2 g^{-1}$]	C_s $\Sigma 15$ -EPA-PAK [$mg kg^{-1}$]
Recycling-Binder	6,0	2,4	0,35	8,6	0,13

Durch die Beimengung im Recyclingbinder weist er einen hohen Gehalt an C_{org} auf. Dies lässt vermuten, dass dem Zement zur besseren PAK-Fixierung, kohliges organisches Material zugemischt wurde. Der gemessene, relativ hohe Wert für die innere Oberfläche stützt noch diese Vermutung. Der Recyclingbinder enthält weiterhin einen relativ hohen Mikroporenanteil, der typisch ist für Kohlen, insbesondere Aktivkohle. Die Mikroporen bestimmen bei nicht zu hohen Konzentrationen maßgeblich die Sorptionskapazität. Die Feststoffbeladung des Recyclingbinders mit $0,13 mg kg^{-1}$ für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK ist gering und kann daher in Relation zu den kontaminierten Materialien vernachlässigt werden.

Zum besseren Verständnis des Sorptionsverhaltens wurde für den Recyclingbinder eine Sorptionsisotherme für Phenanthren bestimmt, siehe Abb. 5-3.

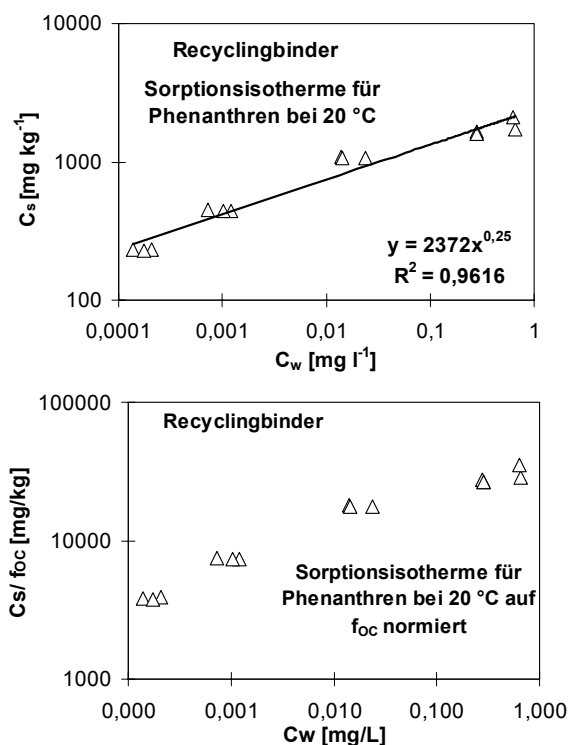


Abb. 5-3: Sorptionsisotherme des Recyclingbinders für Phenanthren zum einen nach Freundlich ausgewertet und zum anderen auf f_{oc} normiert.

Die Sorptionsisotherme zeigt einen ausgeprägten nichtlinearen Verlauf mit einem Freundlichexponenten ($1/n$) von 0,25. Solche niedrigen Werte sind typisch für Materialien mit einem hohen Adsorptionspotential (Kleineidam, 1999). Kohle, insbesondere Aktivkohle, hat nach Manes (1998) eine innere Oberfläche von bis zu $1000 m^2 g^{-1}$ und kann daher PAK sehr effizient adsorbieren. Der relativ hohe Anteil an Mikroporen erzeugt die starke Nichtlinearität der Sorptionsisotherme, sowie den hohen Freundlich-Sorptionskoeffizienten für Phenanthren. Bei einer Phenanthren-Beladung des Recyclingbinders von $200 mg kg^{-1}$ beträgt der K_d -Wert $1000\ 000 l kg^{-1}$.

5.4.2 Gleichgewichtselution

Zur Verfestigung wurden die höherkontaminierten Abfallmaterialien Altlastmaterial, Bauschutt BAM und die Asphalt-Granulate ausgewählt. Die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen liegen deutlich über dem Grenzwert der BBodSchV und die K_d -Werte für die $\Sigma 15$ -EPA-PAK zeigen mit $69 l kg^{-1}$, $1315 l kg^{-1}$ und $65\ 000 l kg^{-1}$ eine große Spannweite.

Durch Mischen mit dem Recyclingbinder wird die Materialzusammensetzung verändert, wodurch sich auch das PAK-Desorptionsverhalten stark verändern kann. Aus diesem Grund wurden die Prüfkörper mit dem Hammer auf Korngrößen kleiner 2 mm heruntergebrochen und die jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen bei 25 °C (Kap. 2.3.3) und die Desorptionenthalpien (Kap. 4.3) bestimmt. Die Konzentration im Feststoff und der C_{org} -Wert können aus der prozentualen Zusammensetzung (70 % Abfallmaterial und 30 % Recyclingbinder) der Einzelkomponenten berechnet werden. Die wichtigsten Parameter in bezug auf Gleichgewichtselution werden in Tab. 5-3 miteinander verglichen.

Tab. 5-3: Parameter in bezug auf Gleichgewichtselution der zu verfestigenden Materialien und deren Mischungen (70:30) mit dem Recyclingbinder (RB). $C_{w,eq}$ bei 25 °C wurde mit der ASE (Kap. 2.3.3) ermittelt.

	AGG	BS BAM	AL BAM	AGG + RB	BS BAM + RB	AL BAM + RB
C_{org} [%]	6,6	0,55	0,13	6,4	2,19	1,9
C_s 15-EPA-PAK [mg kg^{-1}]	5902	49,9	50,3	4131	34,93	35,21
C_s Ace [mg kg^{-1}]	274	0,87	8,58	192	0,61	6,01
C_s Phe [mg kg^{-1}]	1502	9,44	13,9	1051	6,61	9,73
C_s Fth [mg kg^{-1}]	1344	10,0	9,45	941	7,00	6,62
$C_{w,eq}$ 15-EPA-PAK [$\mu\text{g l}^{-1}$]	133	27	760	117	0,41	0,83
$C_{w,eq}$ Ace [$\mu\text{g l}^{-1}$]	30,1	5,32	375	11,8	0,10	0,32
$C_{w,eq}$ Phe [$\mu\text{g l}^{-1}$]	51,5	13,8	101	59,8	0,11	0,12
$C_{w,eq}$ Fth [$\mu\text{g l}^{-1}$]	9,52	2,3	16,2	18,5	0,04	0,07
K_d 15-EPA-PAK [l kg^{-1}]	44376	1848	66	35308	85195	42422
K_d Ace [l kg^{-1}]	9103	164	23	16271	6100	18800
K_d Phe [l kg^{-1}]	29165	684	138	17575	60090	81083
K_d Fth [l kg^{-1}]	141176	4348	583	50864	175000	94571
$\log K_{OC}$ 15-EPA-PAK [l kg^{-1}]	5,83	5,53	4,71	5,64	6,53	6,28
$\log K_{OC}$ Ace [l kg^{-1}]	5,14	4,47	4,25	5,41	5,44	6,00
$\log K_{OC}$ Phe [l kg^{-1}]	5,64	5,09	5,03	5,44	6,44	6,63
$\log K_{OC}$ Fth [l kg^{-1}]	6,33	5,90	5,65	5,90	6,90	6,69

Eine Zumischung des Recyclingbinders zu den Materialien Bauschutt BAM und dem Altlastmaterial beeinflusst den PAK-Austrag stark, da beide kontaminierte Materialien einen niedrigen K_d - und C_{org} -Wert besitzen. Im Altlastmaterial würden die Schadstoffkonzentrationen im Wasser hohe Werte erreichen. Die Zugabe des Recyclingbinders bewirkt eine deutliche Senkung der Gleichgewichtskonzentration um das 1000-fache. Durch die Zumischung wenig beeinflusst wird das Desorptionsverhalten der Asphalt-Granulate, da diese einen hohen C_{org} -Gehalt bzw. K_d -Wert ähnlich wie der Recyclingbinder haben. Abb. 5-4 zeigt einen Van't-Hoff-Plot für das Altlastmaterial mit und ohne Zumischung des Recyclingbinders.

Abb. 5-4 zeigt recht deutlich, dass für das Altlastmaterial mit dem Zumischen des Recyclingbinders die Gleichgewichtskonzentrationen bei den verschiedenen Temperaturen deutlich gesenkt werden. Zudem zeigen die $C_{w,eq}$ -Regressionen bei Zumischung des Recyclingbinders eine größere Steigung, was einer höheren Desorptionsenthalpie (ΔH_{Des}) entspricht.

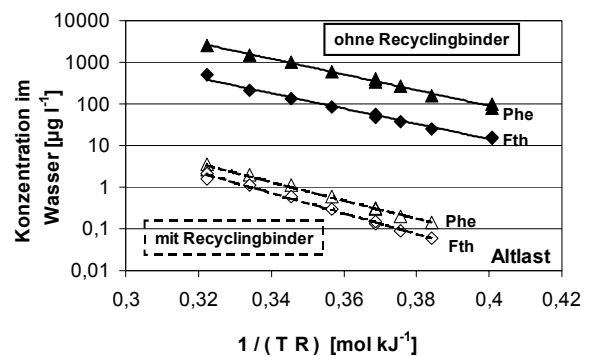


Abb. 5-4: Vergleich der Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen und der $C_{w,eq}$ -Regressionen am Beispiel des Altlastmaterials mit und ohne Zugabe des Recyclingbinders.

Die ermittelten ΔH_{Des} der kontaminierten Materialien mit Zumischung des Recyclingbinders zeigen höhere Werte, als für kontaminierte Materialien ohne Recyclingbinder. Aufgrund der beigemengten Kohle im Recyclingbinder ist die Sorptionskapazität, insbesondere bei dem Altlastmaterial und dem Bauschutt, deutlich größer. Im Falle der Asphalt-Granulate verändert sich ΔH_{Des} nur minimal, da beide Materialien ähnliche C_{org} - und sehr hohe K_d -Werte haben. In Tab. 5-4 werden die ermittelten ΔH_{Des} mit und ohne Zumischung des Recyclingbinders für ausgesuchte PAK miteinander verglichen.

Tab. 5-4: ΔH_{Des} -Werte in kJ mol^{-1} für ausgesuchte Einzel-PAK für die kontaminierten Materialien mit und ohne Zumengung des Recyclingbinders.

ΔH_{Des} [kJ mol^{-1}]	AGG	BS BAM	AL BAM	AGG + RB	BS BAM + RB	AL BAM + RB
Acenaphthen	-29,3	-27,8	n.b.	-40,3	-43,8	-50,1
Phenanthren	-34,6	-31,4	-43,4	-36,9	-51,6	-53,2
Fluoranthren	-40,2	-43,7	-42,3	-40,2	-59,3	-59,1

n.b.: nicht bestimmbar

5.4.3 Ergebnisse und Modellierung der Elutionsversuche

Die Prüfkörper wurden in Laborflaschen gehängt und nach unterschiedlichen Zeitintervallen wurde das Wasser getauscht. Es wurden jeweils die Konzentration im Eluat und daraus die maximale Fracht (F_{max}) aus den Prüfkörpern bestimmt. Abb. 5-5 zeigt die ermittelten Frachtverläufe über die Zeit bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ für die drei kontaminierten verfestigten Materialien.

Die F_{max} -Werte für die zylindrischen Prüfkörper nehmen proportional zur Quadratwurzel der Zeit ab. Dies wird bei einem nicht-stationären Diffusionsprozess nach Gl. [5-2] erwartet. In einem doppellogarithmischen Plot nehmen die maximalen Frachten mit einer negativen Steigung um den Wert $-0,5$ ab. Die PAK-Konzentrationen in den Eluaten liegen immer mindestens um das 10-fache unterhalb der ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen, so dass ein maximales Konzentrationsgefälle gewährleistet war. Die Fracht aus den Asphalt-Granulaten ist deutlich höher (ca. Faktor 100), da die Feststoffbeladung gegenüber dem Bauschutt und dem Altlastmaterial ebenfalls um ca. Faktor 100 höher ist.

Die Modellierung der Frachtverläufe über die Zeit erfolgte mit der Gl. [5-2]. Der scheinbare Diffusionskoeffizient (D_a) diente als "Fitting"-Parameter. Abb. 5-6 zeigt am Beispiel des PK Altlast für Phenanthren die Modellierung der maximalen Frachten über die Zeit.

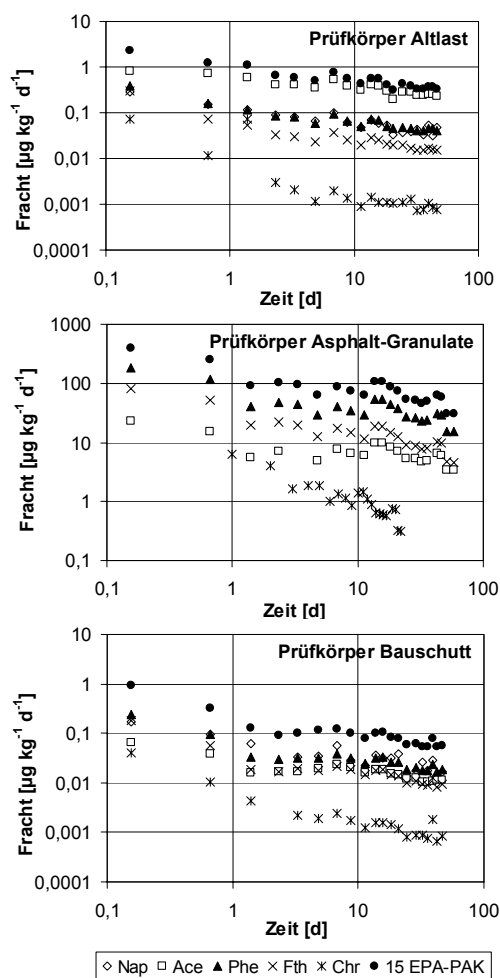


Abb. 5-5: Frachtverlauf (F_{max}) über die Zeit ermittelt mit einem „Tankversuch“ für die drei kontaminierten, verfestigten Materialien (zylindrische Prüfkörper).

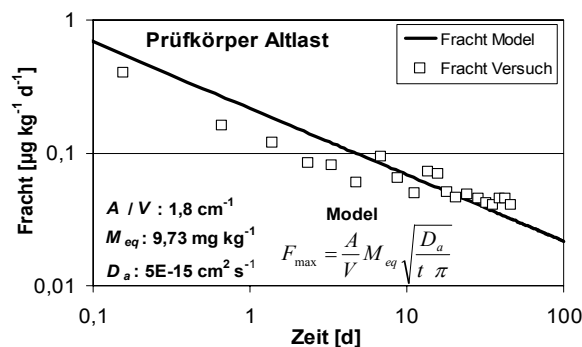


Abb. 5-6: Vergleich der gemessenen mit den modellierten Phenanthren-Frachten aus dem „Tankversuch“ am Beispiel des Prüfkörpers Altlast.

Die gefitteten Werte für D_a zeigen für alle drei kontaminierten, verfestigten Materialien sehr niedrige Werte in der Größenordnung $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. In Tab. 5-5 werden die gefitteten D_a -Werte für die drei kontaminierten, verfestigten Materialien für Phenanthren gezeigt.

Tab. 5-5: Werte für D_a aus dem „Tankversuch“ für die drei Prüfkörper anhand von Phenanthren.

Prüfkörper (PK)	PK AL BAM	PK BS BAM	PK AGG
$D_a [\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$	5E-15	3E-15	1E-15

Da die K_d -Werte der einzelnen PAK sich unterscheiden, variieren folglich auch die gefitteten Werte für D_a nach Gl. [3-10]. Je kleiner der K_d -Wert, umso größer D_a . Die D_{aq} -Werte für die einzelnen PAK liegen alle im selben Größenbereich und die geringen Unterschiede üben nur einen kleinen Einfluss auf D_a aus. Abb. 5-7 zeigt am Beispiel des verfestigten Altlastmaterials die Korrelation der gefitteten D_a ausgesuchter PAK mit den K_{OW} -Werten nach Sims und Overcash (1983).

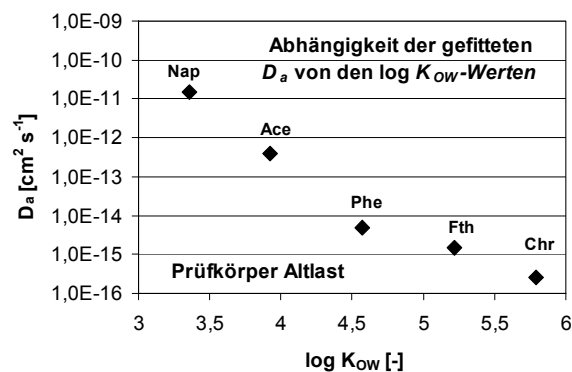


Abb. 5-7: Abhängigkeit der im Tankversuch bestimmten D_a einzelner PAK von den $\log K_{OW}$ -Werten für das verfestigte Altlastmaterial.

Wie erwartet, zeigen die gefitteten D_a eine Abhängigkeit von den $\log K_{OW}$ -Werten. Je höher $\log K_{OW}$, umso kleiner wird D_a . Zwischen den gefitteten D_a für Naphthalin und Chrysen liegt ungefähr Faktor 10 000. Daraus folgt: Je hydrophober die PAK, desto geringer D_a und umso wirkungsvoller lassen sie sich mit dem Recyclingbinder immobilisieren, bzw. lässt sich der Schadstoffaustrag minimieren.

5.4.4 Bestimmung der effektiven Porosität

Die Porositätsbestimmung der Prüfkörper nach Kap. 5.3.3.3 erbrachte für die verfestigten Asphalt-Granulate einen Wert von 31 % und für das Altlastmaterial und dem Bauschutt BAM einen Wert um 24 %. Während der Elutionsversuche können eventuell nach Muszkowicz et al. (1997) chemische Fällungsprozesse die Porosität etwas verringern.

Nach Gl. [3-10] kann D_a berechnet werden, da alle Parameter bekannt sind und für m ein plausibler Wert von 2 angenommen werden kann (Kap. 3.2.4). In Tab. 5-6 sind die notwendigen Parameter für die Berechnung von D_a für Phenanthren angegeben.

Tab. 5-6: Parameter zur Berechnung von D_a nach Gl. [3-10] für Phenanthren.

	m [-]	D_{aq} [$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$]	K_d [1 kg^{-1}]	ρ [g cm^{-3}]
PK AL	2	7,684 E-06	85444	2,09
PK BS	2	7,684 E-06	21733	2,03
PK AG	2	7,684 E-06	18019	1,81

Die berechneten Werte für D_a liegen jedoch um Faktoren zwischen 200 und 600 höher als die gefitteten D_a -Werte aus dem „Tankversuch“. Da bis auf die effektive Porosität des Prüfkörpers (PP) alle anderen Parameter gut bestimmbar waren, liegt die Vermutung nahe, dass die gemessene PP nicht der effektiven PP entspricht oder m liegt deutlich höher als 2.

Durch Fitten der PP wird nun der theoretisch nach Gl. [3-10] berechnete D_a mit dem gefitteten D_a nach Gl. [5-2] in Tab. 5-5 angepasst (PP entspricht ϵ). In Tab. 5-7 werden die für Phenanthren gefitteten PP mit den gemessenen PP verglichen.

Tab. 5-7: Vergleich der gemessenen Porosität des Prüfkörpers (PP) mit den gefitteten PP aus dem „Tankversuch“.

	PK AG	PK BS	PK AL
Gemessene PP [-]	0,31	0,24	0,24
Gefittete PP [-]	0,02	0,01	0,015

Der Vergleich in Tab. 5-7 zeigt, dass die gefittete effektive PP um Faktoren zwischen 15 und 24 kleiner ist als die gemessene gesamte PP. Die Messung der Intrapartikelporosität des Recyclingbinders (Tab. 5-2) mit der N₂-Porosimetrie ergibt einen relativ hohen Anteil an Mikroporen, welche die Kinetik des Schadstoffaustrags maßgeblich bestimmen. Zudem waren in der Zementmatrix kleinere Aggregate erkennbar, welche eventuell deutlich geringere Porositäten aufweisen als die Gesamtporosität. Dies könnte der Grund sein, dass die effektive PP des Prüfkörpers deutlich unterhalb der gemessenen gesamten PP liegt. Eventuell könnten auch sogenannte Gelporen (isolierte Poren) vorhanden sein. Bei starken Adhäsionskräften kann auch strukturiertes Wasser als Film auf den Porenoberflächen anhaften, welches eine Art Barriere für die Diffusion im Wasser darstellt. In diesem Falle müsste ein geringerer effektiver Diffusionskoeffizient beobachtet werden.

5.4.5 Bestimmung der Aktivierungsenergie

Nachdem die Prüfkörper im Tankversuch über 80 Tage unter Nichtgleichgewichtsbedingungen eluiert wurden, konnte ΔE_a von Phenanthren für das verfestigte Altlastmaterial und dem verfestigten Bauschutt bestimmt werden. Es wurde F_{max} aus den Prüfkörpern bei 6 verschiedenen Temperaturen bestimmt (Kap. 5.3.3.1). Abb. 5-8 zeigt den Arrhenius-Plot für die Prüfkörper Altlast und Bauschutt am Beispiel von Phenanthren. Da die Konzentrationen im Eluat sehr niedrig waren und zumeist unterhalb der Nachweisgrenze lagen, konnte ΔE_a nur für wenige PAK bestimmt werden.

Die bestimmten Aktivierungsenergien für Phenanthren liegen wie erwartet höher als die korrespondierenden Desorptionenthalpien in Tab. 5-4, da zusätzlich die Aktivierungsenergie für die Diffusion (ΔE_{Diff}) der PAK aus den Poren in das umgebende Wasser benötigt wird.

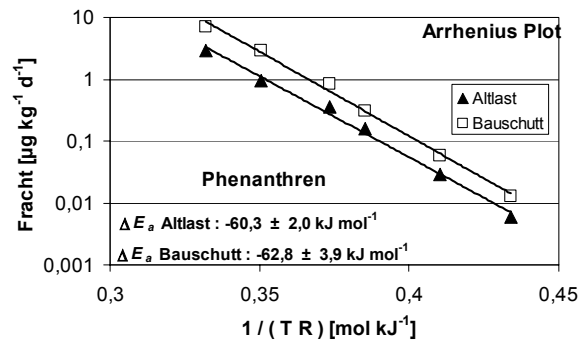


Abb. 5-8: Bestimmung von ΔE_a an den Prüfkörpern für Phenanthren.

ΔE_{Diff} beträgt für PAK theoretisch zwischen -15 kJ mol^{-1} und -20 kJ mol^{-1} . Die gemessenen Differenzen zwischen ΔE_a und ΔH_{Des} , also ΔE_{Diff} , betragen für den Bauschutt $-11,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ und für das Altlastmaterial $-7,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Die Ursache der geringeren Werte könnte mit Veränderungen der Zementmatrix bei höheren Temperaturen zusammenhängen. Bei höheren Temperaturen könnte es zu Ausfällungen in den Poren kommen, was zu einer Minimierung der effektiven Porosität führt. Somit wären die ermittelten F_{max} bei den höheren Temperaturen etwas zu gering, was zu einem Abflachen der Regressionsgeraden und somit zu einer Unterschätzung von ΔE_a führt. Ausfällungen könnten daher der Grund sein, dass die F_{max} -Werte für die beiden höchsten Temperaturen in Abb. 5-8 unterhalb der Regressionsgeraden liegen und sich dadurch etwas zu geringe ΔE_a ergeben. Bei höheren Temperaturen rückt C_w näher an C_{eq} heran, was zu einem Abflachen der Regressionsgeraden führt. Nach ASTM C1308-95 wird ein Tankversuch bei höheren Temperaturen vorgeschlagen, wobei die Höchsttemperatur von 50 °C nicht überschritten werden sollte.

Mit der ASE wurden ebenfalls Prüfkörper bei verschiedenen Temperaturen eluiert, um die Aktivierungsenergie zu bestimmen (Kap. 5.3.3.2). Jedoch waren die PAK-Konzentrationen im Eluat bei dem verfestigten Bauschutt und dem Altlastmaterial zu gering und lagen zumeist unterhalb der Nachweisgrenze. Daher

war für beide Materialien eine Bestimmung der Aktivierungsenergie nicht möglich. Bei den verfestigten Asphalt-Granulaten hingegen lagen die PAK-Konzentrationen deutlich oberhalb der Nachweisgrenze und daher war die Bestimmung von ΔE_a möglich (siehe Arrhenius-Plot Abb. A-4 im Anhang). Abb. 5-9 zeigt die Korrelation der ermittelten Aktivierungsenergien mit den $\log K_{OW}$ -Werten nach Sims und Overcash (1983). Wie erwartet, steigt bei höheren K_{OW} -Werten die benötigte Aktivierungsenergie an.

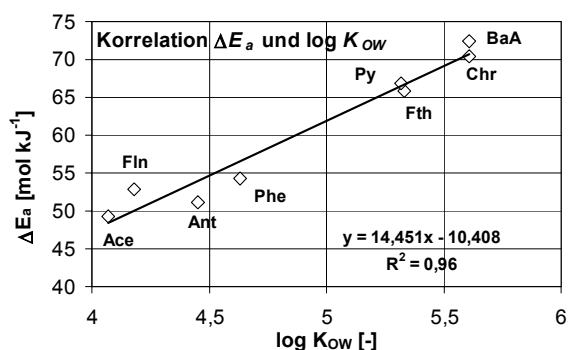


Abb. 5-9: Korrelation der bestimmten ΔE_a an den verfestigten Asphalt-Granulaten mit $\log K_{OW}$

Bei der ASE-Elution sind die Beprobungszeiten des Prüfkörpers für alle Temperaturschritte identisch und daher ist unter Nichtgleichgewichtsbedingungen C_w proportional zu F_{max} . Unter diesen Randbedingungen kann die Temperaturabhängigkeit von C_w direkt in Gl. [5-4] anstelle von F_{max} eingesetzt und ΔE_a mittels eines Arrhenius-Plots bestimmt werden. In Abb. 5-10 ist am Beispiel der Asphalt-Granulate die Temperaturabhängigkeit von C_w für Phenanthren dargestellt. Zum einen sind die Konzentrationen aus der Beprobung des Prüfkörpers unter Nichtgleichgewichtsbedingungen dargestellt. Zum anderen werden die Gleichgewichtskonzentrationen nach Kap. 4 des heruntergebrochenen Prüfkörpers sowie der Asphalt-Granulate ohne Recyclingbinder dargestellt.

Abb. 5-10 zeigt, dass durch die Zumischung des Recyclingbinders zu den Asphalt-Granulaten die Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser sowie die Desorptionenthalpie nur

gering beeinflusst werden. Die Phenanthren-Konzentrationen im Eluat bei der Beprobung des Prüfkörpers liegen deutlich unter den Gleichgewichtskonzentrationen des heruntergebrochenen Materials, d. h. die Elution erfolgte unter Nichtgleichgewichtsbedingungen mit der maximalen Fracht. Bei 100 °C beträgt z. B. die Konzentration etwa 20 % der Gleichgewichtskonzentration. Die C_w -Regressionsgerade verläuft deutlich steiler, da zusätzlich zu ΔH_{Des} noch ΔE_{Diff} aufgebracht werden muss. Daher ist in diesem Fall ΔE_a betragsmäßig um 18,2 kJ mol⁻¹ höher als die korrespondierende

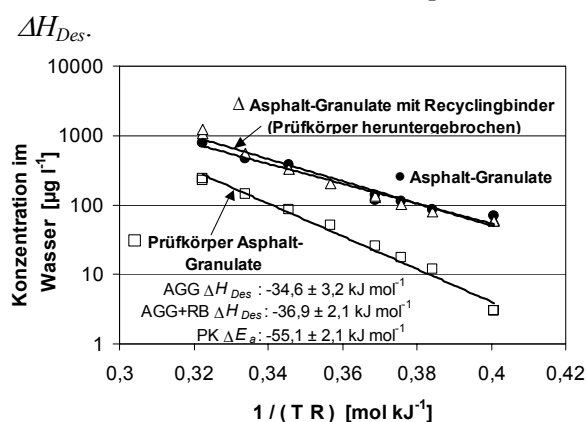


Abb. 5-10: Vergleich der temperaturabhängigen C_w -Werte am Beispiel von Phenanthren für den Prüfkörper (PK) unter Nichtgleichgewichtsbedingungen (Bestimmung von ΔE_a) sowie des heruntergebrochenen Festkörpers (AGG+RB) und der Asphalt-Granulate (AGG) unter Gleichgewichtsbedingungen (Bestimmung von ΔH_{Des}).

Abb. 5-11 zeigt die Korrelation der bestimmten ΔE_a mit der korrespondierenden ΔH_{Des} (siehe Kap. 5.4.2) für den Prüfkörper Asphalt-Granulate.

Abb. 5-11 zeigt, dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion im Wasser (ΔE_{Diff} : Differenz zwischen ΔE_a und ΔH_{Des}) zwischen -13 kJ mol^{-1} und -27 kJ mol^{-1} beträgt. Da bei dieser Messung ΔE_{Diff} mit steigendem $\log K_{OW}$ -Wert sukzessiv ansteigt, beträgt die Steigung anstatt dem erwarteten Wert um eins nur um 0,5. Möglicher Grund sind vermutlich zu niedrige bestimmte ΔH_{Des} -Werte für die höhermolekularen Vier-Ring-PAK.

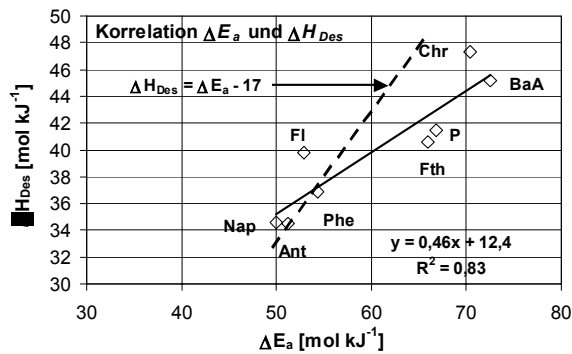


Abb. 5-11: Korrelation von ΔE_a mit der korrespondierenden ΔH_{Des} für den Prüfkörper Asphalt-Granulate. Differenz entspricht der Aktivierungsenergie für die Diffusion im Wasser (ΔE_{Diff}). Die gestrichelte Linie zeigt die theoretisch zu erwartende Beziehung.

Literaturangaben über versuchstechnisch bestimmte ΔE_a -Werte an Sedimenten liegen ungefähr im selben Größenbereich wie die ermittelten Werte in dieser Arbeit. Die ΔE_a -Werte wurden mittels einer temperaturabhängigen Desorptionsratenkonstanten bestimmt und mit Gl. [5-3] berechnet. Cornelissen et al. (1997) bestimmten an kontaminierten brackischen Seesedimenten für PAK ΔE_a -Werte zwischen -60 kJ mol^{-1} und -70 kJ mol^{-1} . Gosh et al. (2001) ermittelten für ein tonig-siltiges Sediment für PAK Werte zwischen -37 kJ mol^{-1} und -41 kJ mol^{-1} und für hochsorptive Kohlepartikel Werte zwischen -115 kJ mol^{-1} und -139 kJ mol^{-1} . Uzgiris et al. (1995) bestimmten an einem tonigen Boden für PCB Werte um -45 kJ mol^{-1} und Steinberg et al. (1987) an einem kontaminierten Aquifermaterial für 1,2-Dibromethan einen Wert von $-66 \pm 11 \text{ kJ mol}^{-1}$.

5.4.6 Extrapolation auf tiefere Temperaturen

Mit einem Elutionsversuch über die Zeit („Tankversuch“) unter Nichtgleichgewichtsbedingungen lässt sich der Verlauf der maximalen Fracht bestimmen. Bei Kenntnis der Geometrie und der Schadstoffbelastung des Prüfkörpers lässt sich der scheinbare Diffusionskoeffizient fiten. Dieser D_a kann auf sämtliche Körperformen und Körpergrößen übertragen werden. Durch Bestimmung der

Aktivierungsenergie ist es prinzipiell möglich, maximale Frachten bzw. Frachtverläufe über die Zeit auf tiefere Temperaturen zu extrapolieren. Der temperaturabhängige D_a kann auf die gewünschte Temperatur mit der Aktivierungsenergie extrapoliert und der jeweilige Frachtverlauf berechnet werden. Abb. 5-12 zeigt am Beispiel des Prüfkörpers Altlast den modellierten Frachtverlauf für Phenanthren bei 20°C und die extrapolierten Frachtverläufe mit einer ΔE_a von $-60,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf 10°C und 5°C .

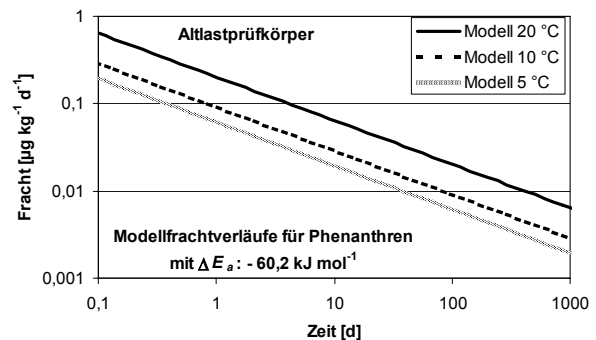


Abb. 5-12: Modellierter Frachtverlauf bei 20°C und mit Kenntnis von ΔE_a extrapolierte Frachtverläufe nach Gl. [5-4] auf 10°C und 5°C (Grundwasserbedingungen).

Die modellierten Daten in Abb. 5-12 zeigen, dass die bei Raumtemperatur ($20^\circ\text{C} - 25^\circ\text{C}$) ermittelten Frachten auf Grundwassertemperaturen ($5^\circ\text{C} - 10^\circ\text{C}$) korrigiert werden müssen. Dies bedeutet: Bei einer Aktivierungsenergie von -60 kJ mol^{-1} müssen die maximalen Phenanthren-Frachten für eine Übertragung von 20°C auf 10°C mit dem Faktor 0,46 und für eine Übertragung von 20°C auf 5°C mit dem Faktor 0,31 korrigiert werden.

Die niedrigsten ermittelten Desorptionsenthalpien (ΔH_{Des}) für Phenanthren unter Gleichgewichtsbedingungen in Kap. 4 betragen um die -30 kJ mol^{-1} . Im Falle von Prüfkörpern unter Nichtgleichgewichtsbedingungen muss noch die Aktivierungsenergie für die Porendiffusion (ΔE_{Diff}) mit ca. $-17,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ aufaddiert werden. Somit ergibt sich für die untersuchten Abfallmaterialien für Phenanthren eine Mindestaktivierungsenergie von $-47,5 \text{ kJ mol}^{-1}$. Für ähnliche Materialien wie die untersuchten gilt daher, dass für Phenanthren ermittelte Frachten

bei Raumtemperatur mit einer Mindestaktivierungsenergie von $-47,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf reale Temperaturen korrigiert werden müssen. Bei einem Temperaturrückgang von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ halbiert sich daher die maximale Fracht in etwa.

5.5 Zusammenfassung

Die Verfestigung höherkontaminierter Materialien erfolgte mit einem Recyclingbinder mit einem hohen C_{org} -Gehalt von 6 % und einem relativ hohen Anteil an Mikroporen. Die Sorptionsisotherme des Recyclingbinders zeigt daher einen ausgeprägten nichtlinearen Verlauf mit einem Freundlichexponenten von 0,25. Eine Zumischung des Recyclingbinders zu den kontaminierten Materialien bewirkt insbesondere bei C_{org} -armen Materialien mit relativ niedrigen K_d -Werten eine deutliche Senkung der jeweiligen Gleichgewichtskonzentrationen. Ursache ist die stärkerere Sorption der PAK, was sich auch durch höhere experimentell bestimmte Desorptionenthalpien bemerkbar machte. Elutionstests unter Nichtgleichgewichtsbedingungen mit einem vereinfachten "Tankversuch" zeigen, dass der PAK-Austrag aus Prüfkörpern diffusionslimitiert ist. Daher nehmen die maximalen Frachten über die Quadratwurzel der Zeit ab. Durch Fitten des scheinbaren Diffusionskoeffizienten (D_a) mittels einer einfachen analytischen Kurzzeitlösung ergeben sich für D_a sehr geringe Werte (für Phenanthren ca. $10^{-15} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$). Die gefitteten D_a für die einzelnen PAK korrelieren gut mit $\log K_{OW}$ -Werten. Ein „Fitten“ der effektiven Porosität der Prüfkörper (n_{eff} ca. 0,015) erbrachte deutlich geringere Werte als die gemessene Gesamtporosität (n ca. 0,25). Die Bestimmung der Aktivierungsenergien (ΔE_a) für die einzelnen verfestigten Materialien erbrachte für Phenanthren Werte zwischen $-54,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ und -60 kJ mol^{-1} . Diese liegen über den korrespondierenden Desorptionenthalpien (ΔH_{Des}) unter Gleichgewichtsbedingungen. Die bestimmten Aktivierungsenergien einzelner PAK korrelieren ebenfalls gut mit den $\log K_{OW}$ -Werten. Durch

Kenntnis der Aktivierungsenergien lassen sich experimentell bestimmte maximale Frachten auf niedrigere Temperaturen (Grundwasserbedingungen) extrapolieren. Bei einem Temperaturrückgang von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ halbiert sich bei einer Aktivierungsenergie um -50 kJ mol^{-1} die maximale Fracht in etwa.

6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

In dieser Arbeit wurden 16 verschiedene Abfallmaterialien, darunter auch drei Referenzmaterialien von der BAM, in Bezug auf ihr PAK-Desorptionsverhalten in Wasser untersucht. Mit der ASE (Accelerated Solvent Extractor) war es möglich, in kurzer Zeit an derselben Materialprobe die Gleichgewichtskonzentration im Wasser sowie die Konzentration im Feststoff zu bestimmen. Die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen weichen gegenüber den ermittelten Werten aus den Säulenversuchen und Schütteltests um maximal Faktor 2,5 ab. Daher eignet sich der ASE-Schnellelutionstest um eine vernünftige Abschätzung der maximal zu erwartenden Konzentration im Wasser aus den „Quelltermaterialien“ zu erhalten. Da die untersuchten Abfallmaterialien deutlich stärker sorbieren als natürliche Böden und Sedimente, liegen die Gleichgewichtskonzentrationen deutlich unter den nach dem K_{OC} -Prinzip abgeschätzten Werten.

Die in dreifacher Ausfertigung durchgeführten Säulenversuche zeigten alle sehr gut reproduzierbare Ergebnisse, auch laborübergreifend. Wichtig in diesem Zusammenhang ist eine sehr gute Materialhomogenisierung, um repräsentative Proben zu erhalten. Alle Elutionskurven zeigten zu Beginn Gleichgewichtsbedingungen und gingen dann in Abhängigkeit von den Material- und Schadstoffeigenschaften ins Nichtgleichgewicht über. Insbesondere teer- und bitumenhaltige Materialien wie Bauschutt und Straßenasphalte zeigten vorzugsweise Schadstoffaustrag unter Gleichgewichtsbedingungen, wohingegen die sorptiven Hausmüllverbrennungsrückstände aufgrund diffusionslimitierter Desorptionskinetik schneller ins Nichtgleichgewicht übergingen. Mit dem numerischen Modell SMART (Sreamtube Model for Advective and Reactive Transport) war es möglich, den PAK-Austrag

aus einem Bauschutt über 230 Tage vorherzusagen, wobei die modellierten mit den gemessenen Konzentrationen quantitativ sehr gut übereinstimmten. Für Materialien mit residualer Phase mussten in SMART Gleichgewichtsanteile eingeführt werden, da im Modell die Desorptionskinetik mit Intrapartikeldiffusionsprozessen berechnet und somit keine Lösungsprozesse berücksichtigt werden. Kritische Eingabeparameter für die SMART-Modellierung sind die effektive Intrapartikelporosität und der Archie-Koeffizient (berücksichtigt die Tortuosität der Poren). Beide sind messtechnisch nur sehr schwer zu erfassen und können daher meist nur abgeschätzt werden. Sie wirken sich jedoch sehr sensitiv auf die Modellierungsergebnisse aus.

Mit der ASE wurden für alle Materialien die Gleichgewichtskonzentrationen bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Je höher die Temperatur, umso höher waren die ermittelten Gleichgewichtskonzentrationen. Mittels einer Van't-Hoff-Gleichung konnten mit einer einfachen Regression die Desorptionenthalpien für die einzelnen PAK bestimmt werden. Die ermittelten Desorptionenthalpien für Phenanthren lagen für alle untersuchten Materialien zwischen -31 kJ mol^{-1} und -66 kJ mol^{-1} . Die ermittelten Enthalpien für die einzelnen PAK korrelieren gut mit K_{OW} -Werten und Löslichkeitsenthalpien. Je hydrophober die PAK, umso höher die Desorptionenthalpien. Die Höhe der Desorptionenthalpie wiederum hängt davon ab, ob „Partitioning“ (Absorption) oder „pore filling“ (Adsorption) der dominierende Sorptionsprozess ist. Der Vorteil dieser Elutionsmethode bei erhöhten Temperaturen ist, dass sich ermittelte PAK-Konzentrationen mittels eines Van't-Hoff-Plots auf niedrigere Temperaturen, wie z. B. Grundwassertemperaturen, extrapolieren lassen. Es können auch Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat unterhalb der Nachweisgrenze abgeschätzt werden. Wichtige Randbedingungen zur Bestimmung der Desorptionenthalpie über die Regression der Gleichgewichtskonzentrationen sind: hohe

Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten; nicht zu hohe Partikel- bzw. DOC-Konzentrationen im Eluat; temperaturbeständiges organisches Material; Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen und nicht zu hoch gewählte Temperaturbereiche bzw. Temperaturdifferenzen.

Drei höher kontaminierte Materialien wurden mit einem C_{org} -reichen Recyclingbinder (Zement) verfestigt, um die PAK zu immobilisieren. Der Schadstoffaustrag aus den angefertigten Prüfkörpern in einer Art Tankversuch erfolgte unter Nichtgleichgewichtsbedingungen, d. h. die maximale Fracht nahm über die Wurzel der Zeit ab. Nach Elution über 80 Tagen unter Nichtgleichgewichtsbedingungen blieb die maximale Fracht in einem kleinen Zeitfenster (6 Tagen) quasi stationär und daher war es möglich, die Fracht bei höheren Temperaturen und somit die Aktivierungsenergie zu bestimmen. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Prüfkörper lagen zwischen -8 kJ mol^{-1} und -27 kJ mol^{-1} höher als die korrespondierenden Desorptionenthalpien unter Gleichgewichtsbedingungen, da zusätzlich die Aktivierungsenergie für die Diffusion im Wasser aufgebracht werden muß. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die einzelnen PAK korrelieren sehr gut mit den $\log K_{OW}$ -Werten. Durch Kenntnis der Aktivierungsenergien lassen sich experimentell bestimmte maximale Frachten auf niedrigere Temperaturen (Grundwasserbedingungen) extrapolieren. Bei einem Temperaturrückgang von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ halbiert sich bei einer Aktivierungsenergie um -50 kJ mol^{-1} die maximale Fracht in etwa.

7 Literaturverzeichnis

- AFNOR XP X 31-211 (1994). "Waste - Leaching test for a solid initially massive or produced by a solidification process."
- Allen-King, R. M., P. Grathwohl and W. P. Ball (2002). "New modelling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks." *Advances in Water Resources* 25(8-12): 985-1016.
- Andersson, T., K. Hartonen, T. Hyötyläinen and M. Riekkola (2002). "Pressurised hot water extraction and thermal desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment with use of a novel extraction vessel." *Analytica Chimica Acta* 466: 93-100.
- API (1998). "Selective Subcritical Water Extraction of Aromatic and Aliphatic Organic Pollutants from Petroleum Industry Soils and Sludges." American Petroleum Institute.
- Archie, G. E. (1942). "The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics." *Trans. A.I.M.E.* 146: 54-61.
- ASTM C1308-95 (1995). "Standard test method for accelerated test for diffusive releases from solidified waste and a computer program to model diffusive fraction leaching from cylindrical waste forms."
- ASTM D5233-92 (1992). "Standard test method for single batch extraction for wastes."
- ASTM D 4874-95 (1995). "Standard test method for leaching solid material in a column apparatus."
- Bandh, C., E. Bjorklund, L. Mathiasson, C. Naf and Y. Zebuhr (2000). "Comparison of accelerated solvent extraction and soxhlet extraction for the determination of PCBs in Baltic Sea sediments." *Environmental Science & Technology* 34(23): 4995-5000.
- Baumgartner, A. and H. J. Liebscher (1996). *Allgemeine Hydrogeologie-Quantitative Hydrogeologie. Lehrbuch der Hydrogeologie.* H. J. Liebscher. Berlin-Stuttgart, Gebr. Borntraeger.
- BBodSchG (1998). "Gesetz zum Schutz des Bodens vom 17. März 1998." *Bundesgesetzblatt Jahrgang 1998 Teil 1, Nr. 16: 505-510.*
- BBodSchV (1999). "Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juli 1999." *Bundesgesetzblatt Jahrgang 1999 Teil 1, Nr. 36: 1554-1682.*
- Bold, S. (2003). "Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe C, 72.*
- Borisover, M. D. and E. R. Graber (1998). "Organic compound sorption enthalpy and sorption mechanisms in soil organic matter." *Journal of Environmental Quality* 27(2): 312-317.
- Bosma, T. N. P., P. J. M. Middeldorp, G. Schraa and A. J. B. Zehnder (1997). "Mass transfer limitation of biotransformation: Quantifying bioavailability." *Environmental Science & Technology* 31(1): 248-252.
- Boving, T. B. and P. Grathwohl (2001). "Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity." *Journal of Contaminant Hydrology* 53(1-2): 85-100.
- Brandt, H. C. A. and P. C. De Groot (2001). "Aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons from bitumen and asphalt." *Water Research* 35(17): 4200-4207.
- Brantley, A. S. and T. G. Townsend (1999). "Leaching of pollutants from reclaimed asphalt pavement." *Environmental Engineering Science* 16(2): 105-116.
- CEN/TC 292/WG 2 (1999). "Characterization of waste - Compliance leaching test for monolithic material."
- CEN/TC 292/WG 6 (2000). "Characterization of waste-leaching behaviour test-percolation simulation test."

- Chen, W., A. T. Kan, G. Fu, L. C. Vignona and M. B. Tomson (1999). "Adsorption-desorption behaviours of hydrophobic organic compounds in sediments of Lake Charles, Louisiana, USA." *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(8): 1610-1616.
- Chiou, C. (2002). "Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems."
- Cornelissen, G., P. C. M. Van Noort and H. A. J. Govers (1998). "Mechanism of slow desorption of organic compounds from sediments: A study using model sorbents." *Environmental Science & Technology* 32(20): 3124-3131.
- Cornelissen, G., P. C. M. VanNoort, J. R. Parsons and H. A. J. Govers (1997). "Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments." *Environmental Science & Technology* 31(2): 454-460.
- Crank, J. (1975). *The mathematics of diffusion*. Oxford, U.K, University Press.
- Dagan, G. and V. Cvetkovic (1996). "Reactive transport and immiscible flow in geological media. " 1. Theory, *Proc. R. Soc. Lond. A*, 452: 285-301.
- Danzer, J. (1999). "Surfactant transport and coupled transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) in natural aquifer material-laboratory experiments." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 49.
- De Maagd, P., D. Ten Hulscher, H. Van den Heuvel, A. Opperhuizen and D. Sijm (1998). "Physico-chemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons: Aqueous solubilities, n-octanol/water partition coefficients, and Henry's law constants." *Environmental Toxicology and Chemistry* 17(2): 251-257.
- DIBT (2000). "Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser." *Schriften des Deutschen Instituts für Bautechnik Reihe M(Heft 1)*.
- DIN 38414 Teil 4 (1984). "Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser und Schlammuntersuchung; Schlamm und Sedimente (Gruppe S), Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser (S4)."
- DIN EN 12457-1 (2002). "Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 1: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 2 l/kg für Materialien mit hohem Feststoffgehalt und mit einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)."
- DIN EN 12457-2 (2002). "Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 2: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit hohem Feststoffgehalt und mit einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung)."
- DIN V 18123 (1971). "Fachnormenausschuß Bauwesen im Deutschen Normenausschuß (DNA), Baugrund - Untersuchung von Bodenproben, Korngrößenverteilung."
- DIN V 19736 (1996). "Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser." Beuth Verlag, Berlin.
- Dionex (2000). *Extraktion von PAK aus umweltrelevanten Proben mit ASE (Accelerated Solvent Extraction)*. Dionex GmbH Idstein. Applikationsnote 313.
- Dupeyron, S., P. M. Dudermel, D. Couturier, P. Guarini and J. M. Delattre (1999). "Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils: A comparison between focused microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction, subcritical solvent extraction, sonication and Soxhlet techniques." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 73(3): 191-210.
- Eganhouse, R. and J. Calder (1975). "The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons in micellar surfactant solution." *Geochimica et Cosmochimica Acta* 40: 555-561.

- FEHS (1998). Report des Forschungsinstituts. Duisburg, Forschungsgemeinschaft Eisenhütten-gemeinschaft Eisenhüttenschlacken E.V.
- Fernandez, D. P., A. R. H. Goodwin, E. W. Lemmon, J. Sengers and R. C. Williams (1997). "A formulation for the static permittivity of water and steam at temperatures from 238 K to 873 K at pressures up to 1200 MPa, including derivatives and Debye-Huckel coefficients." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 26(4): 1125-1166.
- Fernandez, P., R. M. Vilanova, C. Martinez, P. Appleby and J. O. Grimalt (2000). "The historical record of atmospheric pyrolytic pollution over Europe registered in the sedimentary PAH from remote mountain lakes." *Environmental Science & Technology* 34(10): 1906-1913.
- Fetter, C. (1999). *Contaminant hydrogeology*. London, Prentice-Hall International.
- Finkel, M. (1999). *Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien*. Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA). 47.
- Finkel, M., R. Liedl and G. Teutsch (1998). "A modelling study on the efficiency of groundwater treatment walls in heterogenous aquifers." *Environmental Modelling & Software* 14(2-3): 203-211.
- Finkel, M., R. Liedl and G. Teutsch (1999). "Experimental investigations on the dissolution of hydrocarbons from oxygenated gasoline." *Groundwater Quality: remediation and protection*, IAHS Publications, 250.
- Frank, H. and M. Evens (1945). "Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids." *J. Chem. Phys.* 13: 507-532.
- Freeze, R. A. and J. A. Cherry (1979). *Groundwater*. New York, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs.
- Freundlich, H. (1909). "Kapillarchemie." *Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig m.b.H.*
- Ghosh, U., J. W. Talley and R. G. Luthy (2001). "Particle-scale investigation of PAH desorption kinetics and thermodynamics from sediment." *Environmental Science & Technology* 35(17): 3468-3475.
- Gocht, T. (2004). "Die vier griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 79.
- Grasso, D., K. Subramaniam, J. J. Pignatello, Y. Yang and D. Ratte (2001). "Micellar desorption of polynuclear aromatic hydrocarbons from contaminated soil." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 194(1-3): 65-74.
- Grathwohl, P. (1992). "Persistence of Contaminants in Soils and Sediments due to Diffusion-Controlled Desorption.- In: *Proceedings of the International Symposium on Environmental Contamination in Central and Eastern Europe*." 604-606.
- Grathwohl, P. (1997). "Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe: Methoden zur Berechnung der in situ Schadstoffkonzentrationen." *Grundwasser* 4: 157-166.
- Grathwohl, P. (1998). *Diffusion in natural porous media*. Massachusetts, Kluwer Academic Publishers.
- Grathwohl, P. (1999). "Elemente der Sickerwasserprognose zur Gefahrenbeurteilung Grundwasser bei kontaminierten Materialien / Altlasten." *Fortbildungsveranstaltung des Altlastenforums Baden-Württemberg*: 35.
- Grathwohl, P. (2003). *Natürlicher Abbau und Rückhalt von Schadstoffen*. *Ingenieurgeochemie*. U. Förstner and P. Grathwohl. Heidelberg, Springer.
- Grathwohl, P. and S. Kleinedam (1995). "Impact of Heterogeneous Aquifer Materials on Sorption Capacities and Sorption Dynamics of Organic Contaminants. In Kovar, K., Krasny, J. (Eds.): *Groundwater Quality: Remediation and Protection*, Prague 15-18 May 1995,." *IAHS Publ.* 225: 79-86.

- Gregg, S. J. and K. S. W. Sing (1982). Adsorption, surface areas and porosity, Academic Press Inc. London, U.K.
- Hagenmaier, H. K., H. (1981). "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten von Neckar, Neckar Nebenflüssen, Rhein und Donau." *Chemiker-Zeitung* 105 (6): 181-187.
- Hawthorne, S. B., C. B. Grabanski, E. Martin and D. J. Miller (2000). "Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix." *Journal of Chromatography A* 892(1-2): 421-433.
- He, Y., A. Yediler, T. Sun and A. Kettrup (1995). "Adsorption of Fluoranthene on soil and lava: Effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature." *Chemosphere* 30(1): 141-150.
- Henzler, R., I. Madlener and P. Grathwohl (2002). "An Automated ASE-Method for Aqueous Leaching of PAHs at Elevated Temperatures." In: Halm D. & Grathwohl P.: *Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS)* Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten C61: 208-212.
- Hirschmann, G. and U. Forstner (2000). "Long-term assessment for the leachate release of heavy metals from municipal solid waste incineration bottom ash monofills." *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 28(5): 262-271.
- Hohberg, I., G. J. de Groot, A. M. H. van der Veen and W. Wassing (2000). "Development of a leaching protocol for concrete." *Waste Management* 20(2-3): 177-184.
- Hollender, J., B. Koch, C. Lutermann and W. Dott (2003). "Efficiency of different methods and solvents for the extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils." *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 83(1): 21-32.
- Holzwarth, F., H. J. Radtke and B. Hilger (1998). *Bundes-Bodenschutzgesetz Handkommentar*. Berlin, Erich Schmidt Verlag.
- Howerton, S. B. and V. L. McGuffin (2003). "Thermodynamic and kinetic characterization of polycyclic aromatic hydrocarbons in reversed-phase liquid chromatography." *Analytical Chemistry* 75: 3539-3548.
- Hubert, A., K. D. Wenzel, W. Engelwald and G. Schurmann (2001). "Accelerated solvent extraction - More efficient extraction of POPs and PAHs from real contaminated plant and soil samples." *Reviews in Analytical Chemistry* 20(2): 101-144.
- Hugener, M., P. Mattrel, P. Schmid and H. W. Fritz (1998). "Recycling of road pavements - an environmental problem?" *Chimia* 52(5): 225-229.
- Hulscher, t. T. E. M. and G. Cornelissen (1996). "Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants - a review." *Chemosphere* 32(4): 609-626.
- ISO Guide 30 (1992). "Terms and definitions used in connection with reference materials."
- ISO/TC 190/TC 190/SC 7/WG 6 N 47 (2001). "Soil quality - leaching procedures for subsequent chemical and ecotoxicological testing of soil and soil materials - Upflow percolation test."
- Jaarsveld, J. G. S. v., D. J. S. J. van and A. Schwartzman (1999). "The potential use of geopolymeric materials to immobilise toxic metals: Part II. material and leaching characteristics." *Minerals Engineering* 12(1): 75-91.
- Jäger, R. (1996). "Das numerische model BESSY." unveröffentlichte Diplomarbeit am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Tübingen.
- Jäger, R. and R. Liedl (2000). "Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial." *Grundwasser* 2(5): 57-66.
- Jira, W. (2003). "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in geräucherten Fleischerzeugnissen und Rauchkondensaten." *Fleischwirtschaft* 3: 160-163.

- Johansson, I. and B. van Bavel (2003). "Levels and patterns of polycyclic aromatic hydrocarbons in incineration ashes." *Science of the Total Environment* 311(1-3): 221-231.
- Johnson, M. D., W. H. Huang and W. J. Weber (2001). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria." *Environmental Science & Technology* 35(8): 1680-1687.
- Johnson, M. D., W. L. Huang, Z. Dang and W. J. Weber (1999). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 12. Effects of subcritical water extraction and alterations of soil organic matter on sorption equilibria." *Environmental Science & Technology* 33(10): 1657-1663.
- Johnson, M. D. and W. J. Weber (2001). "Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments." *Environmental Science & Technology* 35(2): 427-433.
- Jones, K., B. Gevao and J. Hamilton-Taylor (1998). "Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH) deposition to and processing in a small rural lake. Cumbria UK." *The science of the Total Environment* 215: 231-242.
- Karickhoff, S., D. Brown and T. Scott (1979). "Sorption of hydrophobic pollutant on natural sediments." *Water Research* 13: 241-248.
- Kim, Y. J. and M. Osako (2003). "Leaching characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) from spiked sandy soil." *Chemosphere* 51(5): 387-395.
- Klein, R., T. Baumann, E. Kahapka and R. Niessner (2001). "Temperature development in a modern municipal solid waste incineration (MSWI) bottom ash landfill with regard to sustainable waste management." *Journal of Hazardous Materials* 83(3): 265-280.
- Klein, R., N. Nestle, R. Niessner and T. Baumann (2003). "Numerical modelling of the generation and transport of heat in a bottom ash monofill." *Journal of Hazardous Materials* 100(1-3): 147-162.
- Kleineidam, S. (1998). "Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 41.
- Kleineidam, S., H. Rügner and P. Grathwohl (1999). "Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants." *Sedimentary Geology* 129(3-4): 311-325.
- Kleineidam, S., H. Rügner, B. Ligouis and P. Grathwohl (1999). "Organic matter facies and equilibrium sorption of Phenanthrene." *Environmental Science & Technology* 33(10): 1637-1644.
- Knightes, C. D. and C. A. Peters (2003). "Aqueous phase biodegradation kinetics of 10 PAH compounds." *Environmental Engineering Science* 20(3): 207-218.
- Kohler, M. and T. Kunniger (2003). "Emissions of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from creosoted railroad ties and their relevance for life cycle assessment (LCA)." *Holz als Roh- und Werkstoff* 61(2): 117-124.
- Kriech, A. J., J. T. Kurek, L. V. Osborn, H. L. Wissel and B. J. Sweeney (2002). "Determination of polycyclic aromatic compounds in asphalt and corresponding leachate water." *Polycyclic Aromatic Compounds* 22: 517-535.
- KrW-/AbfG (1994). "Kreislaufwirtschaft- und Abfallgesetz vom 27. September 1994." *BGBl. Teil 1* Nr. 66.
- LAGA EW 98 T (1999). "LAGA-Richtlinie: Bestimmung der Eluierbarkeit mit Wasser im Trogversuch."
- Lassen, P., M. E. Poulsen, F. StuerLauridsen and L. Carlsen (1997). "Leaching of selected PAH's and hetero-analogues from an organic matrix into synthetic ground water. Influence of dissolved humic material." *Chemosphere* 34(2): 335-344.

- Leboeuf, E. J. and W. J. Weber (1999). "Reevaluation of general partitioning model for sorption of hydrophobic organic contaminants by soil and sediment organic matter." *Environmental Toxicology and Chemistry* 18(8): 1617-1626.
- Leboeuf, E. J. and W. J. Weber (2000). "Macromolecular characteristics of natural organic matter. 2. Sorption and desorption behavior." *Environmental Science & Technology* 34(17): 3632-3640.
- Leboeuf, E. and W. J. Weber (1997). "A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer based model." *Environmental Science & Technology* 31: 1697-1702.
- Lee, L. S., P. S. C. Rao and I. Okuda (1992). "Equilibrium partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons from coal tar into water." *Environmental Science & Technology* 26: 2110-2115.
- Lei, Y. D., F. Wania, W. Y. Shiu and D. G. B. Boocock (2000). "HPLC-based method for estimating the temperature dependence of n-octanol-water partition coefficients." *Journal of Chemical and Engineering Data* 45(5): 738-742.
- LfU BaWü (1995). *Immobilisierung von Schadstoffen in Altlasten*. Karlsruhe.
- LfU LfW Bayern (1999). *Merkblatt - Entsorgung von Gleisschotter*. Augsburg, München.
- Liang, X. M., F. Xu, B. C. Lin, F. Su, K. W. Schramm and A. Kettrup (2002). "Retention behaviour of hydrophobic organic chemicals as a function of temperature in soil leaching column chromatography." *Chemosphere* 49(6): 569-574.
- Loyek, D. (1998). "Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase". *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, Reihe C*; 44: 81.
- LUA NRW (2000). *Merkblätter Nr. 20. Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutzgesetz und Altlastenverordnung (BBodSchV)*. Essen.
- Luers, F. and T. Ten Hulscher (1996). "Temperature effect on the partitioning of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons between natural organic carbon and water." *Chemosphere* 33(4): 643-657.
- Mackay, D. and W. Y. Shiu (1983). "A Critical Review of Henry's Law Constants for Chemicals of Environmental Interest." *J. Phys. Chem. Ref. Data* 10: 1175-1202.
- Madlener, I. (2004). "Quantifizierung und Modellierung des PAK-Desorptionsverhaltens aus feinkörnigem Material mittels Säulenversuchen (DIN V 19736) und Hochdruck-Temperatur-Elution (ASE)". *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 75.
- Madlener, I., R. Henzler and P. Grathwohl (2003). "Material Investigations to determine the leaching behaviour of PAHs at elevated temperatures". In: Halm D. & Grathwohl P.: *Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Integrated Soil and Water Protection (SOWA)*. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten C69*: 193-198.
- Manes, M. (1998). "Activated Carbon Adsorption Fundamentals. In: Meyers, R. A. (Editor), *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*." John Wiley, New York.
- Martin, H. (2000). "Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), Reihe C*, 56.
- May, W. E. and S. P. Wasik (1978). "Determination of the Solubility Behaviour of Some Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in Water." *Analytical Chemistry* 50(7): 97-100.
- May, W. E., S. P. Wasik, M. M. Miller, Y. B. Tewarl, J. M. Brown-Thomas and R. N. Goldberg (1983). "Solution Thermodynamics of Some Slightly Soluble Hydrocarbons in Water." *J. Chem. Eng. Data* 28: 197-200.
- McGowin, A. E., K. K. Adom and A. K. Obubuafo (2001). "Screening of compost for PAHs and pesticides using static subcritical water extraction." *Chemosphere* 45(6-7): 857-864.

- Miller, M., S. P. Wasik, G. Huang, W. Shiu and D. Mackay (1985). "Relationship between octanol water partition coefficient and aqueous solubility." *Environmental Science & Technology* 19(6): 522-529.
- Moszkowicz, P., F. Sanchez, R. Barna and J. Méhu (1998). "Pollutants leaching behaviour from solidified wastes: a selection of adopted various models." *Talanta* 46: 375-383.
- Mulder, E., J. P. Brouwer, J. Blaakmeer and J. W. Frenay (2001). "Immobilisation of PAH in waste materials." *Waste Management* 21(3): 247-253.
- Nagataki, S., Y. Q. and M. Hisada (2002). "Effect of leaching conditions and curing time on leaching of heavy metals in fly ash cement mortars." *Advances in Cement Research* 14(2): 71-83.
- NEN 7343 (1995). "Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests. Determination of the leaching of inorganic components from granular materials with the column test."
- NEN 7345 (1995). "Leaching characteristics of solid earthy and stony building sand and waste materials. Determination of the leaching behaviour of inorganic components from building monolithic waste materials with the diffusion test."
- NEN 7349 (1995). "Leaching characteristics of solid earthy and stony building and waste materials. Leaching tests: Determination of the leaching behaviour of inorganic components from granular waste with the cascade test."
- ÖNORM S 2116-4 (2001). "Untersuchung verfestigter Abfälle - Elutionstests über 24 Stunden, 64 Tage, 2 Tage."
- Pereira, W. E., F. D. Hostettler, S. N. Luoma, A. van Geen, C. C. Fuller and R. J. Anima (1999). "Sedimentary record of anthropogenic and biogenic polycyclic aromatic hydrocarbons in San Francisco Bay, California." *Marine Chemistry* 64(1-2): 99-113.
- Piatt, J. J., D. A. Backhus, P. D. Capel and S. J. Eisenreich (1996). "Temperature dependent sorption of Naphthalene, Phenanthrene and Pyrene to low organic aquifer sediments." *Environmental Science & Technology* 30(3): 751-760.
- Pignatello, J. (1989). "Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments. In: Sawhney, B.; Brown, K. *Reactions and Movement of Organic chemicals in Soil.*" SSSA Special Publication 22(Madison Wisconsin): 45-80.
- Pignatello, J. J. (2000). The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Advances in Agronomy*, Vol 69: 1-73.
- Pyka, W. (1994). "Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 21: 76.
- Ramos, L., E. M. Kristenson and U. A. T. Brinkman (2002). "Current use of pressurised liquid extraction and subcritical water extraction in environmental analysis." *Journal of Chromatography A* 975(1): 3-29.
- Reemtsma, T., A. Bredow and M. Gehring (1999). "The nature and kinetics of organic matter release from soil by salt solutions." *European Journal of Soil Science* 50(1): 53-64.
- Richter, B. E. (2000). "Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction." *Journal of Chromatography A* 874(2): 217-224.
- Rood, G. A., d. P. G. M. de Wilde and P. en Masereeuw (1995). *Emissie van Polycyclische Aromatische Koolwaterstoffen (PAK) uit diverse bouwmaterialen en afvalstoffen.* Rotterdam, RIVM.
- Rother, A. and K. Friese (2001). "PAK-Muster in Böden ehemaliger Bauschuttdeponien." *Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft* 152(1): 99-107.

- Rügner, H. (1998). "Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe." Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) 39(Reihe C).
- Samsøe-Petersen, L., E. H. Larsen, P. B. Larsen and P. Bruun (2002). "Uptake of trace elements and PAHs by fruit and vegetables from contaminated soils." *Environmental Science & Technology* 36: 3057-3063.
- Schaumann, G. E. and O. Antelmann (2000). "Thermal characteristics of soil organic matter measured by DSC: A hint on a glass transition." *Journal of Plant Nutrition and Soil Science-Zeitschrift Für Pflanzenernährung und Bodenkunde* 163(2): 179-181.
- Schlegel, H. G. (1992). *Allgemeine Mikrobiologie*. 7 Aufl. Stuttgart, G. Thieme Verlag.
- Schnoor, J. L. (1996). *Environmental Modelling: Fate and Transport of Pollutants in Water, Air and Soil*. Iowa City, Wiley-Interscience.
- Schüth, C. (1994). "Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser- Laborversuche." Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) 19.
- Schwarzenbach, R., P. Gschwend and D. Imboden (2003). *Environmental organic chemistry*. New York.
- Seth, R., D. Mackay and J. Muncke (1999). "Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals." *Environmental Science & Technology* 33(14): 2390-2394.
- Shiu, W. Y. and K. C. Ma (2000). "Temperature dependence of physical-chemical properties of selected chemicals of environmental interest. I. Mononuclear and polynuclear aromatic hydrocarbons." *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29(1): 41-130.
- Shor, L. M., K. J. Rockne, G. L. Taghon, L. Y. Young and D. S. Kosson (2003). "Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments." *Environmental Science & Technology* 37(8): 1535-1544.
- Sims, R. C. and M. R. Overcash (1953). "Fate of polynuclear aromatic compounds (PNAs) in soil-plant systems." *Residue Reviews* 88.
- Sleep, B. E. and P. D. McClure (2001). "The effect of temperature on adsorption of organic compounds to soils." *Canadian Geotechnical Journal* 38(1): 46-52.
- Smith, R. M. (2002). "Extractions with superheated water." *Journal of Chromatography A* 975(1): 31-46.
- SR 814.680 (1998). "Ordinance relating to the remediation of polluted sites (Contaminated Sites Ordinance, CSO)."
- Steidle, D. (2000). "Ubiquitäre Belastung von Böden in Tübingen durch Polycyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) - Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden, Versuch einer Korrelation von PAK-Gehalten mit der magnetischen Suszeptibilität von Böden." unveröffentlichte Diplomarbeit am Zentrum für Angewandte Geowissenschaften, Tübingen.
- Steinberg, S. M., J. J. Pignatello and S. B. L. (1987). "Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: entrapment in intraparticle micropores." *Environmental Science & Technology* 21(12): 1201-1208.
- Stieber, M., A. Thiem, P. Werner and F. H. Frimmel (1994). "PAK-Abbau durch eine Bakterien-Mischkultur in Bodensäulen." *Schriftenreihe Biologische Abwasserreinigung der TU Berlin*, Band 4: 89-96.
- Susset, B. (2003). "Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht-/Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe." Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) 74.

- Uzgiris, E. E., W. A. Edelstein, H. R. Philipp and I. E. T. Iben (1995). "Complex thermal desorption of PCBs from soil." *Chemosphere* 30(2).
- Velde, E. G. v. d., M. H. Broekman and A. J. Orbons (1999). *Ontwikkeling van een diffusieproef voor PAK*. Rotterdam, RIVM Rapportnr. 771402024.
- Verschueren, K. (1996). "Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals. - 3rd Edition, Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York."
- Wauchope, R. D. and F. W. Getzen (1972). "Temperature dependence of solubilities in water and heats of fusion of solid aromatic hydrocarbons." *J. Chem. Eng. Data* 17: 38-41.
- Weiß, H. (1998). "Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten." *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)* 45: 111.
- Werner, P. and M. Stieber (1993). "Erfahrungen bei der mikrobiellen Sanierung von Gaswerksgebieten.-Modellstandort-Symposium März 1993." *Modellstandort-Symposium März 1993 LfU Baden Württemberg*: 191-197.
- Worch, E. (1993). "Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe." *Vom Wasser* 81: 289-297.
- Xia, G. S. and W. P. Ball (1999). "Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent." *Environmental Science & Technology* 33(2): 262-269.
- Xing, B. S. and J. J. Pignatello (1997). "Dual-mode sorption of low-polarity compounds in glassy poly(vinyl chloride) and soil organic matter." *Environmental Science & Technology* 31(3): 792-799.
- Yalkowsky, S. H. and S. Valvani (1979). "Solubilities and partitioning - 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons." *J. Chem. Eng. Data* 24 (2): 127-129.
- ZTVT-StB 95 (1995). *Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Tragschichten im Straßenbau*. Köln, FGSV-Verlag.

Tab. A-1: PAK-Konzentrationen im Feststoff [$\mu\text{g kg}^{-1}$].

	$\Sigma 16$ EPA PAK	$\Sigma 15$ EPA PAK	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf-BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP
BS BAM	49976	49860	116	36,4	886	767	9442	2642	10022	7352	3749	3546	5738	2367	1497	403	1414
AL BAM	51022	50788	233	225	8576	4908	13897	2236	9497	6739	1300	1314	1407	333	162	40,1	154
HMVA BAM	4459	4324	135	41,5	741	269	1067	166	571	416	180	202	321	132	96,7	19,5	101
BSG	1717358	1708981	8376	190	36901	35860	359334	58270	355831	239045	122874	105277	181989	94711	59167	14349	45184
HMVAG	4085	3851	234	57,0	453	287	1041	175	462	323	198	183	318	148	89,3	32,2	83,0
AGG	5904314	5902095	2219	2684	273559	362747	1501736	176131	1343901	1275580	83560	129644	516124	147053	80865	14581	60988
BS LUA	63698	63526	172	71,9	770	1031	9527	2117	12765	9347	6248	6000	8548	3505	1678	617	1299
HMVA LUA	4342	4043	298	51,6	48,6	33,6	664	134	813	600	342	311	548	190	150	38,3	118,5
HOS LUA	60	52,92	7,45	0,53	0,83	0,79	6,64	1,02	9,27	8,02	5,91	4,83	7,60	2,55	2,42	0,52	1,98
BHG LUA	25	22,36	3,06	0,47	6,46	1,47	2,30	0,17	2,83	2,50	1,30	1,38	1,48	0,56	0,75	0,13	0,59
GST LUA	1727	605	1122	2,34	6,01	12,7	321	42,7	51,1	30,9	50,5	34,0	22,2	6,28	9,56	4,72	11,1
GSH LUA	611	264	347	1,11	8,17	20,4	115	16,6	14,5	7,98	7,75	7,40	45,0	19,8	0,24	0,18	0,44
GS	9837	9637	201	124	693	614	2156	226	1437	1024	559	804	1000	257	327	95,5	319
BSM1	18715	18654	61,0	52,1	156	142	1758	566	4253	3006	1700	1489	2588	1179	782	192	679
BSM2	2547	2501	45,8	11,0	3,68	7,15	440	28,5	510	305	200	257	441	101	87,0	25,0	85,7
TTÜ	4184	3936	248	26,2	18,3	43,0	414	68,2	480	427	437	338	754	324	183	80,8	343
RB	1980	723	1257	13,2	218	9,10	73,3	65,3	71,1	70,6	48,6	63,9	77,0	10,5	0,97	0,00	1,55

Tab. A-2: Konzentrationen im Eluat [$\mu\text{g l}^{-1}$] aus den Schütteltests nach DIN EN 12457-1 und DIN EN 12457-2 für die BAM-Referenzmaterialien.

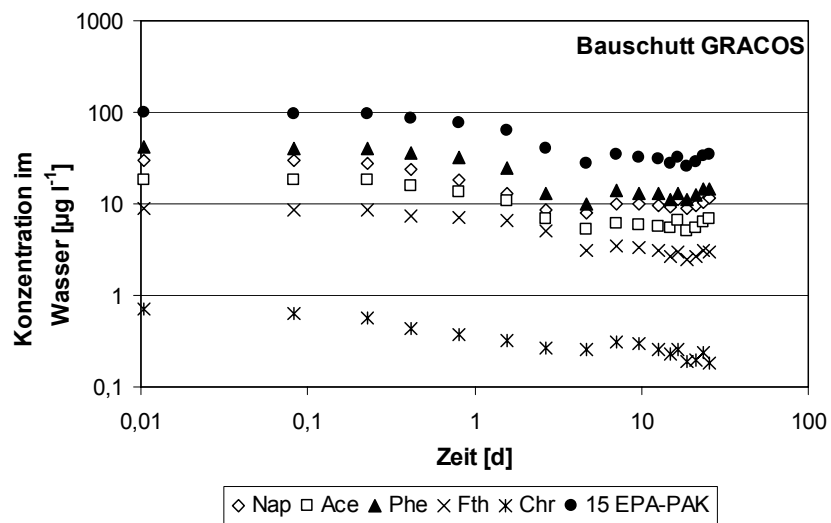
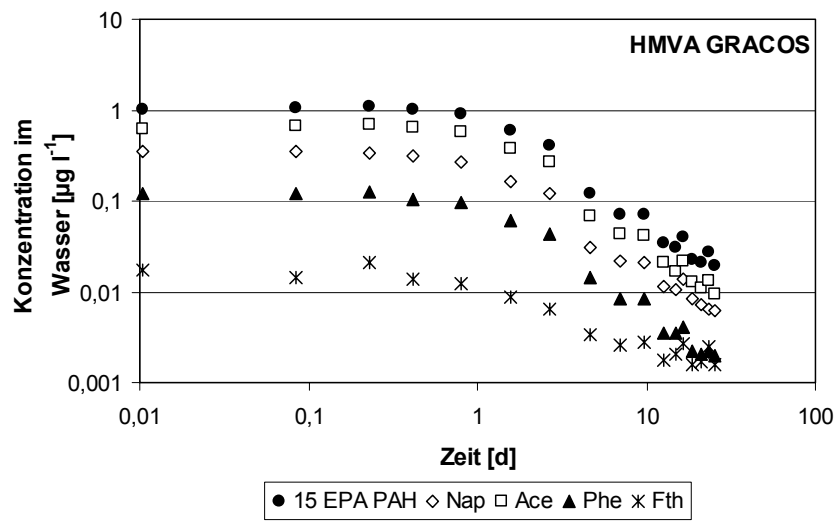
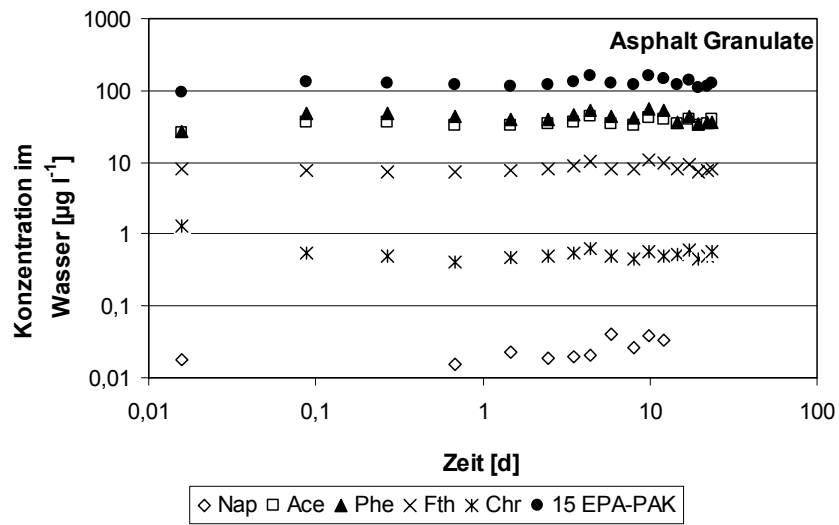
	$\Sigma 16$ EPA PAK	$\Sigma 15$ EPA PAK	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf-BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP
BS BAM 2:1	34,5	30,0	4,51	0,11	5,53	0,51	15,8	2,95	2,91	1,79	0,17	0,16	0,074	0,036	n.b.	n.b.	n.b.
BS BAM 10:1	30,7	28,2	2,58	0,08	4,80	0,38	15,3	2,59	2,89	1,76	0,13	0,13	0,012	0,032	n.b.	n.b.	n.b.
AL BAM 2:1	1024	1002	22,2	11,3	557	177	171	31,5	34,4	18,4	0,54	0,45	0,07	0,21	n.b.	n.b.	n.b.
AL BAM 10:1	583	577	5,71	3,10	271	98	134	23,5	29,2	15,6	1,01	0,58	0,23	0,77	n.b.	n.b.	n.b.
HMVA BAM 2:1	0,57	0,50	0,075	0,020	0,106	0,082	0,115	0,020	0,086	0,048	0,006	0,006	0,006	0,000	n.b.	n.b.	n.b.
HMVA BAM 10:1	0,27	0,16	0,109	0,023	0,069	0,027	0,022	0,003	0,006	0,005	0,001	n.b.	0,010	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.

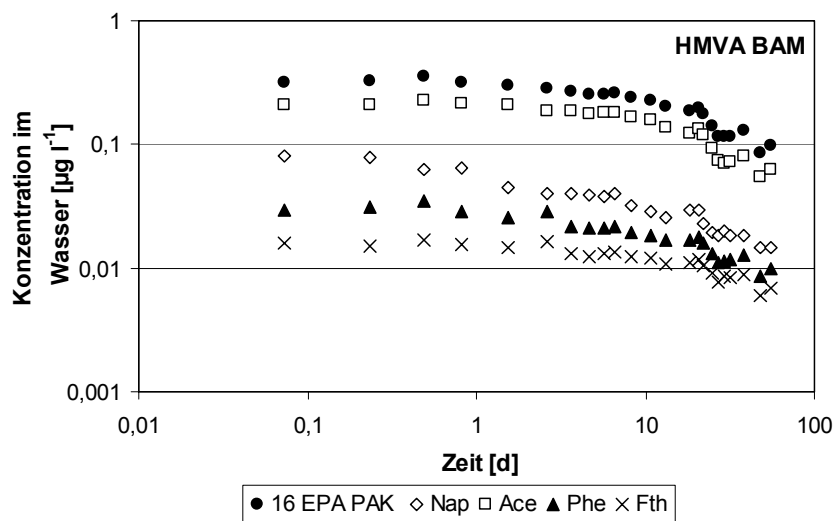
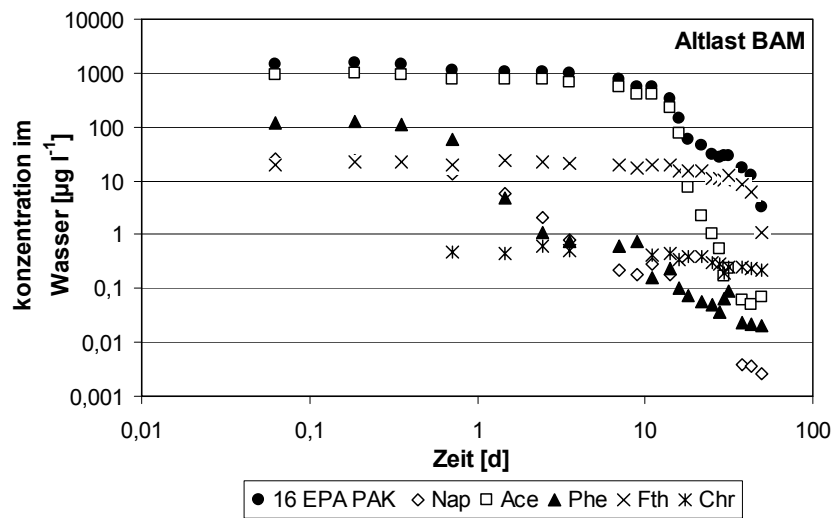
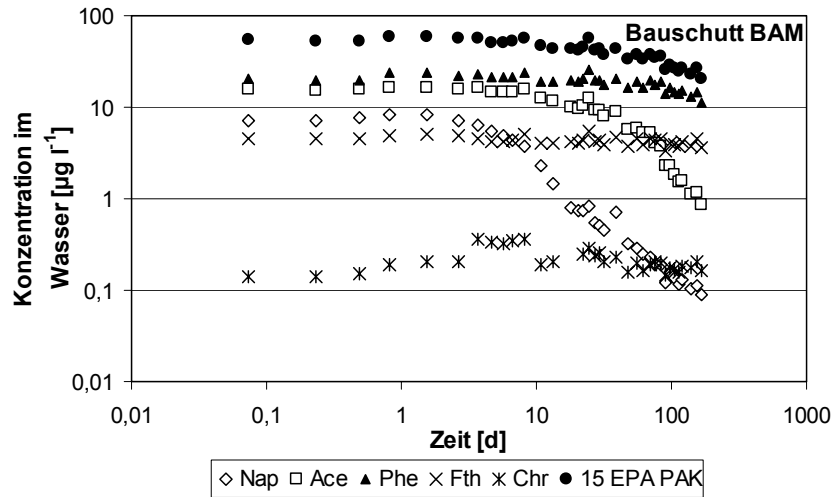
n.b. nicht bestimmt, da unter Nachweisgrenze

Tab. A-3: Gleichgewichtskonzentrationen im Eluat [$\mu\text{g l}^{-1}$] bei 25 °C bestimmt mit der ASE.

	$\Sigma 16$ EPA PAK	$\Sigma 15$ EPA PAK	Nap	Any	Ace	Fln	Phe	Ant	Fth	Py	BaA	Chr	Bbf-BkF	BaP	Indeno	DahA	BghiP
BS BAM	38,1	37,4	0,70	0,00	6,93	1,98	19,04	4,08	3,48	1,82	0,03	0,03	0,06	0,01	n.b.	n.b.	n.b.
AL BAM	757	754	2,57	1,96	375	173	101	80,1	16,2	7,08	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HMVA BAM	0,445	0,368	0,076	0,009	0,148	0,048	0,092	0,010	0,035	0,020	0,002	0,002	0,003	0,000	n.b.	n.b.	n.b.
BSG	77,9	69,1	8,85	0,12	8,82	10,46	36,12	3,94	6,20	2,93	0,243	0,188	0,086	0,032	n.b.	n.b.	n.b.
HMVAG	1,17	0,90	0,265	0,042	0,583	0,144	0,095	0,010	0,012	0,009	0,003	0,001	0,001	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
AGG	91,2	90,7	0,48	0,64	21,0	16,2	34,9	6,81	6,48	3,54	0,55	0,396	0,126	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
BS LUA	17,5	16,0	1,46	0,04	2,48	1,97	6,20	1,29	2,43	1,37	0,118	0,090	0,031	0,009	n.b.	n.b.	n.b.
HMVA LUA	0,240	0,089	0,151	0,010	0,025	0,000	0,023	0,005	0,012	0,009	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
HOS LUA	0,262	0,186	0,076	0,005	0,015	0,011	0,052	0,005	0,062	0,042	0,006	0,007	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
BHG LUA	0,094	0,028	0,066	0,003	0,006	0,003	0,006	0,005	0,003	0,002	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GST LUA	2,13	0,793	1,34	0,061	0,392	0,080	0,187	0,025	0,024	0,014	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GSH LUA	0,792	0,071	0,721	0,005	0,015	0,013	0,036	0,001	0,002	0,002	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.
GS	1,49	0,748	0,739	0,070	0,047	0,036	0,214	0,181	0,066	0,050	0,051	0,000	0,033	0,000	n.b.	n.b.	n.b.
BSM1	2,75	2,25	0,50	0,096	0,310	0,152	0,341	0,071	0,145	0,090	0,011	0,010	0,021	0,006	n.b.	n.b.	n.b.
BSM2	1,00	0,844	0,159	0,015	0,043	0,018	0,456	0,023	0,161	0,080	0,013	0,014	0,022	0,001	n.b.	n.b.	n.b.
TTÜ	0	0,285	0,101	0,032	0,016	0,049	0,108	0,033	0,022	0,016	0,000	0,000	0,008	0,000	n.b.	n.b.	n.b.

n.b. nicht bestimmt, da unter Nachweisgrenze





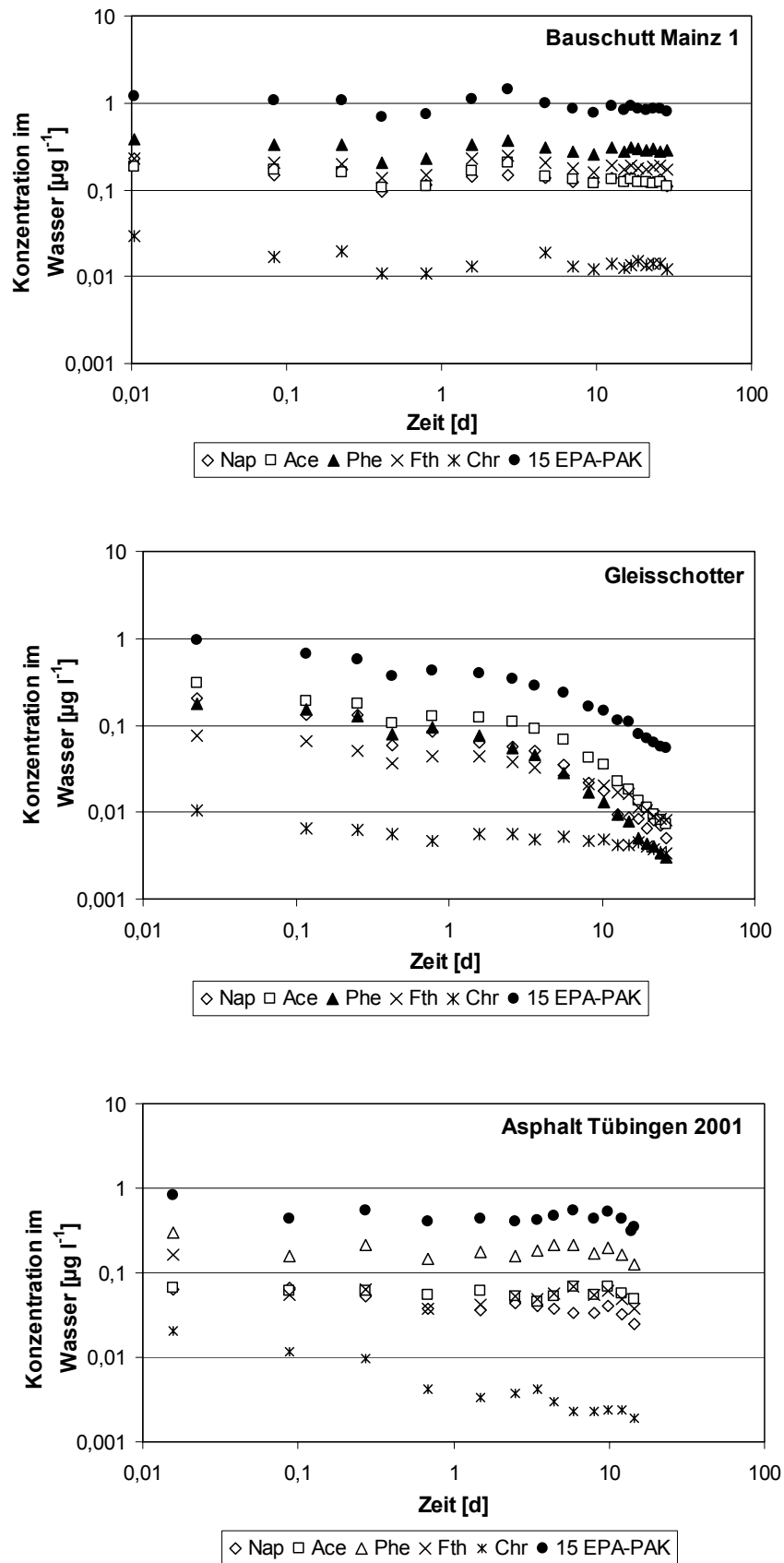


Abb. A-1: Ergebnisse der PAK-Eluatkonzentrationen über die Zeit bestimmt im Säulenversuch nach DIN V 19736. Dargestellt sind Konzentrationen ausgewählter PAK über die Zeit im Säuleneluat.

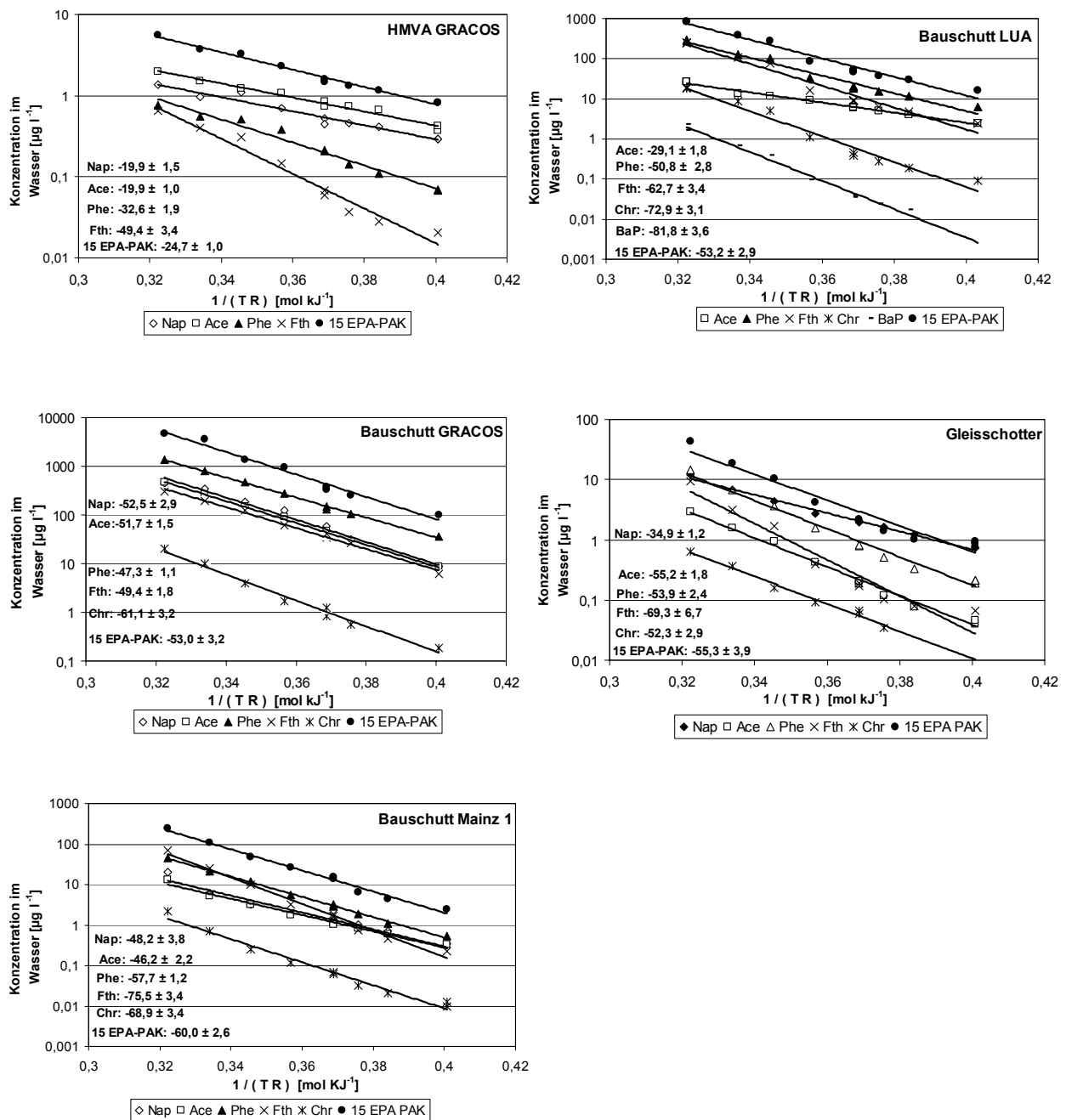


Abb. A-2: Van't-Hoff-Plots verschiedener Materialien mit ausgewählten PAK. Die Desorptionsenthalpien für die einzelnen PAK (ΔH_{Des}) sind in kJ mol^{-1} angegeben.

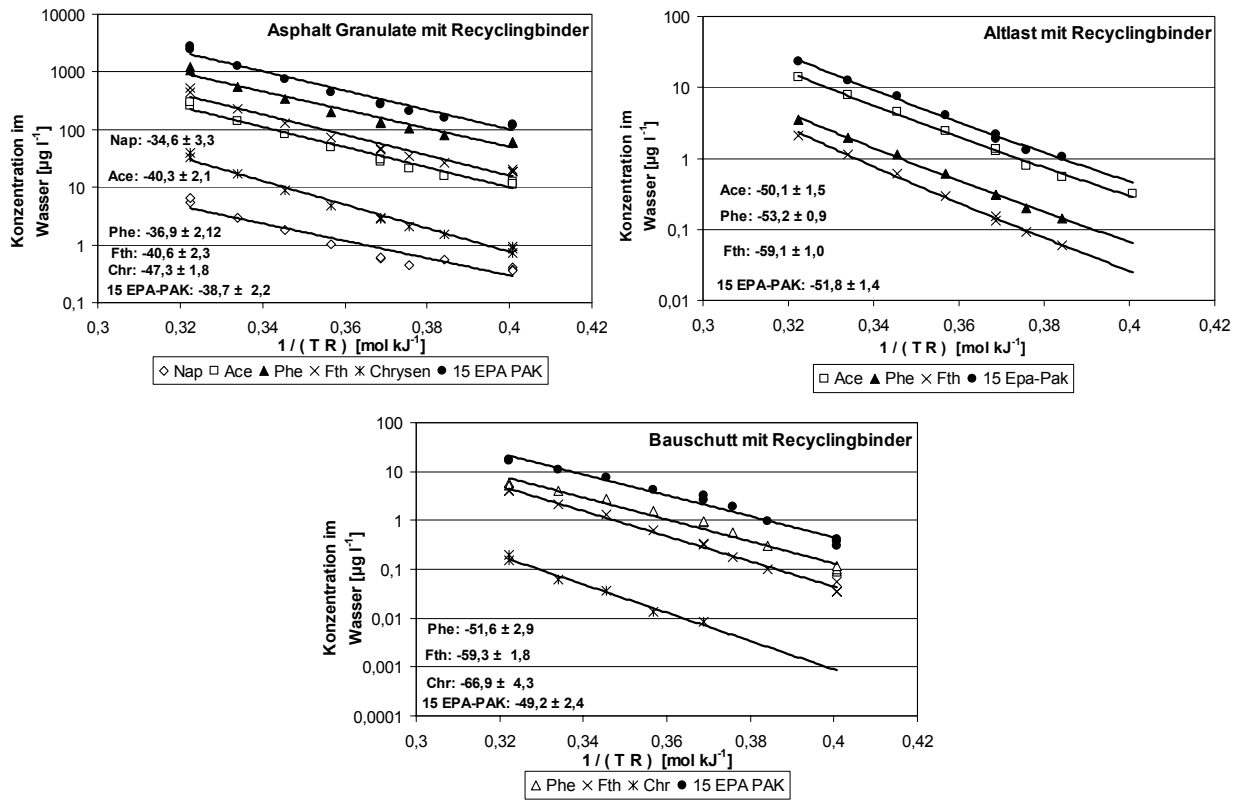


Abb. A-3: Van't-Hoff-Plots für die Materialien vermischt mit dem Recyclingbinder mit ausgewählten PAK. Die Desorptionenthalpien (ΔH_{Des}) sind in kJ mol^{-1} angegeben.

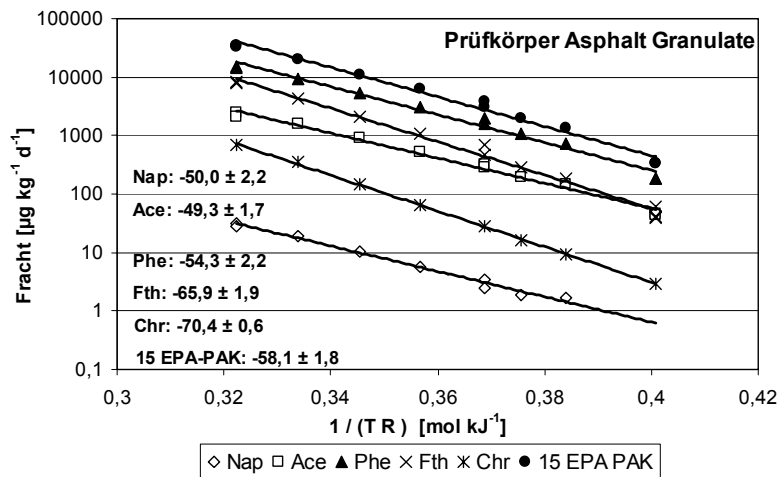


Abb. A-4: Arrhenius-Plot für den Verfestigungskörper Asphalt-Granulate mit ausgewählten PAK. Die Aktivierungsenergien (ΔE_a) sind in kJ mol^{-1} angegeben.

Tab A-4: SMART: Eingabedatei (am Beispiel von Acenaphthen für Bauschutt BAM).

```
-----  
__SIMULATION_MODE  
  1  ! sim_mode: simulation mode  
  1  ! sat_mode (1: saturated, 2: unsaturated)  
  
__DIMENSIONS  
  27  ! # of cells (nix)  
 32000 ! # of time steps (nit)  
   1  ! # of lithocomponents (nj)  
   7  ! # of grain size classes (nk)  
   1  ! # of contaminants (ni)  
   0  ! # of surfactants (nm)  
  
__FILE_DATA  
  8  
 12  DINcoarse.out  
 13  DINcoarse.dat  
 14  DINcoarse.ba1  
 15  DINcoarse.ba2  
 16  contam.clg  
 17  soil.clg  
 18  smart.dim  
 19  DINcoarse.btc  
  
__OUTPUT_CONTROL  
  31  
  5  1  
 10 0 0 0 0  
  0 0 0  
  
__GEOMETRICAL_DATA  
  2.827d-03      ! cross-sectional area  
  0 0.005      ! delx: cell lengths  
  
__BOUNDARY_CONDITIONS  
  2 0.00000  1.0  0.8d-8  ! ibound,head1,head2, qq  
  
__HYDRAULIC_DATA  
  0 1.0e-05  ! hydraulic conductivity  
  0 3.0e-01  !interparticle porosity  
  0 3.0e-01  !flow effective porosity  
  
__SATURATION  
  0  1      !saturation 100 %  
  
__TIME_DATA  
  1      ! time discretization mode  
 530.05      ! range of time step no. & length of time steps  
  
__CALCULATION_DATA  
  2  ! dmode: mode for evaluating Dapp  
  2  ! dcal: ipd model mode (1: analytical, 2: numerical)  
-----
```

__LITHOCOMPONENTS

1 500 demolition waste !internal no., catalog no. & denotation

__GRAIN_SIZE_CLASSES

0.02e-3 !. grain radius 0,02 mm
0 0.01 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
0.050125e-3 !. grain radius 0,050125 mm
0 5.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
0.09375e-3 ! grain radius 0,09375 mm
0 18.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
0.1875e-3 ! grain radius 0,1875 mm
0 27.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
0.375e-3 ! grain radius 0,375 mm
0 21.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
0.75e-3 ! grain radius 0,75 mm
0 15.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%
1.5e-3 ! grain radius 1,5 mm
0 13.0e-2 ! fraction of first class:100%
0 1.0e0 ! fraction of construction material: 100%

__CONTAMINANTS

1 15 Ace ! Acenaphthene

__EQUILIBRIUM_FRACTIONS

0 0.d-00 ! no equilibrium fraction

__INITIAL_CONCENTRATIONS

__CONTAMINANTS

__MASS_PER_MASS_SOIL

0 0.886e-06 ! 0.886 mg/kg Acenaphthen

__INFLOW_CONCENTRATIONS

__CONTAMINANTS

1 0 ! internal no. of contaminant & mode
0.0e-0 ! time range & inflow value 0 kg/L

__BIO_REDUCTION

0 0 0 0.0 0.0 !no biodegradation

__ISOTHERM_DEFINITIONS

__SORPTION_ONTO_MINERALSURFACES

1 1 1 ! internal no. of demolition waste & contamin. & isoth. type
55.4e-3 ! Kdeq from ASE-Analysis demolition waste Kdeq= 55,4 l/Kg

Tab. A-6: SMART: Materialien-Katalog.

Nr.	Stoff-Bezeichnung	m	f _{oc}	Dichte	IP
<u>DATA</u>					
1	limestone	2.5	0.001	2.00d+03	0.02
2	clay-/Siltstone	2.5	0.005	2.50d+03	0.005
3	sandstone	2.5	0.0005	2.50d+03	0.01
4	clay/silt	2.0	0.005	3.00d+03	0.001
11	Neckarsand	2.0	0.020	2.73d+03	0.010
161	Quartz1	1.00	0.001	2.65d+03	0.0100
244	jurassic_limestone	2.10	0.00131	2.73d+03	0.0160
251	Quartz3	1.00	0.001	2.65d+03	0.0100
252	Keupersandstone2	2.00	0.005	2.69d+03	0.0880
300	Quarz7	1.00	0.0001	1.00d+03	0.1000
500	demolition_waste	2.0	0.0813	2.57d+03	0.015

Tab. A-7: SMART: Kontaminanten-Katalog.

Nr.	Kontaminant	D _{aq}	logK _{ow}	logK _{oc}
<u>DATA</u>				
4	naphtalene	9.1495E-10	3.36	3.06
6	phenantrene	7.684E-10	4.57	4.26
8	fluoranthrene	6.58E-10	5.22	4.91
15	acenaphene	8.1E-10	4.07	3.77

Tab. A-8: Eingabeparameter für Modellierung mit SMART für den Elutionsverlauf der Hausmüllverbrennungsasche BAM.

Physikalische Parameter

IP [-]	Fitting P.
m [-]	2,0
Korndichte [kg m ⁻³]	2,57 E+03

Säulenparameter

Säulenlänge [m]	0,135
Säulenquerschnitt [m ²]	0,00286
Porosität n [-]	0,24
Pumprate [m ³ s ⁻¹]	8,0 E-09

Korngrößenklassen

Mittl. Kornradius [m]	Massenanteil [-]
1,5 E-03	0,17
0,75 E-03	0,185
0,375 E-03	0,167
0,188 E-03	0,197
0,094 E-03	0,173
0,05 E-03	0,064
0,02 E-03	0,044

Chemische Parameter

Kontaminant	C _s [kg kg ⁻¹]	K _d [m ³ kg ⁻¹]	D _{aq} [m ² s ⁻¹]
Acenaphthen	0,741 E-06	4500 E-03	8,10 E-10

Tab. A-9: Eingabeparameter für Modellierung mit SMART für den Elutionsverlauf der Altlast BAM.

Physikalische Parameter

IP [-]	0,01
m [-]	2,0
Korndichte [kg m^{-3}]	2,73 E+03

Säulenparameter

Säulenlänge [m]	0,135
Säulenquerschnitt [m^2]	0,00286
Porosität n [-]	0,33
Pumprate [$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$]	8,0 E-09

Korngrößenklassen

Mittl. Kornradius [m]	Massenanteil [-]
1,5 E-03	0,099
0,75 E-03	0,465
0,375 E-03	0,358
0,188 E-03	0,073
0,1 E-03	0,005

Chemische Parameter

Kontaminant	C_s [kg kg^{-1}]	K_d [$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$]	D_{aq} [$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$]
Acenaphthen	0,886 E-06	8,0 E-03	8,10 E-10

**In der Reihe C Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie
der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:**

- Nr. 1: Grathwohl, Peter (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserun-gesättigten Bodenzone am Beispiel der leichtflüchtigen aliphatischen Chlorkohlenwasser-stoffe. 102 S.
- Nr. 2: Eisele, Gerhard (1989): Labor- und Felduntersuchungen zur Ausbreitung und Verteilung leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) im Übergangsbereich wasserunge-sättigte/wassergesättigte Zone. 84 S.
- Nr. 3: Ehmann, Michael (1989): Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grund-wässer sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsand-stein (Nordschwarzwald). 134 S.
- Nr. 4: Irouschek, Thomas (1990): Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nord-schwarzwaldes. 144 S.
- Nr. 5: Sanns, Matthias (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone. 122 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 6: Seeger, Thomas (1990): Abfluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nord-schwarzwaldes. 154 S.
- Nr. 7: Einsele, Gerhard & Pfeffer, Karl-Heinz (Hrsg.) (1990): Untersuchungen über die Auswir-kungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf Böden, Klärschlamm und Sickerwasser im Raum von Oberschwaben und Tübingen. 151 S.
- Nr. 8: Douveas, Nikon G. (1990): Verwitterungstiefe und Untergrundabdichtung beim Talsper-renbau in dem verkarsteten Nord-Pindos-Flysch (Projekt Pigai-Aoos, NW-Griechenland).165 S.
- Nr. 9: Schlöser, Heike (1991): Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deck-schichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald. 93 S.
- Nr. 10: Köhler, Wulf-Rainer (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beein-flufter oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. 144 S.
- Nr. 11: Bundschuh, Jochen (1991): Der Aquifer als thermodynamisch offenes System. – Untersu-chungen zum Wärmetransport in oberflächennahen Grundwasserleitern unter besonderer Berücksichtigung von Quellwassertemperaturen (Modellversuche und Geländebeispiele). 100 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 12: Herbert, Mike (1992): Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich. 111 S.
- Nr. 13: Sauter, Martin (1993): Quantification and forecasting of regional groundwater flow and transport in a karst aquifer (Gallusquelle, Malm, SW-Germany. 150 S.
- Nr. 14: Bauer, Michael (1993): Wasserhaushalt, aktueller und holozäner Lösungsabtrag im Wutachgebiet (Südschwarzwald). 130 S.
- Nr. 15: Einsele, Gerhard & Ricken, Werner (Hrsg.) (1993): Eintiefungsgeschichte und Stoffaustrag im Wutachgebiet (SW-Deutschland). 215 S.
- Nr. 16: Jordan, Ulrich (1993): Die holozänen Massenverlagerungen des Wutachgebietes (Süd-schwarzwald). 132 S. **(Vergriffen!)**
- Nr. 17: Krejci, Dieter (1994): Grundwasserchemismus im Umfeld der Sonderabfalldeponie Billigheim und Strategie zur Erkennung eines Deponiesickerwassereinflusses. 121 S.
- Nr. 18: Hekel, Uwe (1994): Hydrogeologische Erkundung toniger Festgesteine am Beispiel des Opalinustons (Unteres Aalenium). 170 S. **(Vergriffen!)**

- Nr. 19: Schüth, Christoph (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. 80 S.
- Nr. 20: Schlöser, Helmut (1994): Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. 76 S.
- Nr. 21: Pyka, Wilhelm (1994): Freisetzung von Teerinhaltstoffen aus residueller Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. 76 S.
- Nr. 22: Biehler, Daniel (1995): Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes – Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. 103 S.
- Nr. 23: Schmid, Thomas (1995): Wasserhaushalt und Stoffumsatz in Grünlandgebieten im württembergischen Allgäu. 145+ 92 S.
- Nr. 24: Kretzschmar, Thomas (1995): Hydrochemische, petrographische und thermodynamische Untersuchungen zur Genese tiefer Buntsandsteinwässer in Baden-Württemberg. 142 S. **(Vergriffen!)**
- Nr...25: Hebestreit, Christoph (1995): Zur jungpleistozänen und holozänen Entwicklung der Wutach (SW-Deutschland). 88 S.
- Nr...26: Hinderer, Matthias (1995): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasser-versauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen. 175 S.
- Nr...27: Körner, Johannes (1996): Abflußbildung, Interflow und Stoffbilanz im Schönbuch Waldgebiet. 206 S.
- Nr...28: Gewalt, Thomas (1996): Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Tri-chlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden. 67 S.
- Nr...29: Schanz, Ulrich (1996): Geophysikalische Untersuchungen im Nahbereich eines Karst-systems (westliche Schwäbische Alb). 114 S.
- Nr...30: Renner, Sven (1996): Wärmetransport in Einzelklüften und Kluftaquiferen – Untersuchungen und Modellrechnungen am Beispiel eines Karstaquifers. 89 S.
- Nr...31: Mohrlok, Ulf (1996): Parameter-Identifikation in Doppel-Kontinuum-Modellen am Beispiel von Karstaquiferen. 125 S.
- Nr...32: Merkel, Peter (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. 76 S.
- Nr. 33: Schiedek, Thomas (1996): Auftreten und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. 112 S.
- Nr. 34: Herbert, Mike & Teutsch, Georg (Hrsg.) (1997): Aquifersysteme Südwestdeutschlands - Eine Vorlesungsreihe an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. 162 S.
- Nr. 35: Schad, Hermann (1997): Variability of Hydraulic Parameters in Non-Uniform Porous Media: Experiments and Stochastic Modelling at Different Scales. 233 S.
- Nr. 36: Herbert, Mike & Kovar, Karel (Eds.) (1998): GROUNDWATER QUALITY 1998: Remediation and Protection - Posters -.- Proceedings of the GQ'98 conference, Tübingen, Sept. 21-25, 1998, Poster Papers. 146 S.
- Nr. 37: Klein, Rainer (1998): Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei In-situ-Maßnahmen. 106 S.
- Nr. 38: Schollenberger, Uli (1998): Beschaffenheit und Dynamik des Kiesgrundwassers im Neckartal bei Tübingen. 74 S.
- Nr. 39: Rügner, Hermann (1998): Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. 78 S.

- Nr. 40: Fechner, Thomas (1998): Seismische Tomographie zur Beschreibung heterogener Grundwasserleiter. 113 S.
- Nr. 41: Kleineidam, Sybille (1998): Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser. 82 S.
- Nr. 42: Hückinghaus, Dirk (1998): Simulation der Aquifergenese und des Wärmetransports in Karstaquiferen. 124 S.
- Nr. 43: Klingbeil, Ralf (1998): Outcrop Analogue Studies – Implications for Groundwater Flow and Contaminant Transport in Heterogeneous Glaciofluvial Quaternary Deposits. 111 S.
- Nr. 44: Loyek, Diana (1998): Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase. 81 S.
- Nr. 45: Weiß, Hansjörg (1998): Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten. 111 S.
- Nr. 46: Jianping Yan (1998): Numerical Modeling of Topographically-closed Lakes: Impact of Climate on Lake Level, Hydrochemistry and Chemical Sedimentation. 144 S.
- Nr. 47: Finkel, Michael (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. 98 S.
- Nr. 48: Jaritz, Renate (1999): Quantifizierung der Heterogenität einer Sandsteinmatrix (Mittlerer Keuper, Württemberg). 106 S.
- Nr. 49: Danzer, Jörg (1999): Surfactant Transport and Coupled Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Surfactants in Natural Aquifer Material - Laboratory Experiments. 75 S.
- Nr. 50: Dietrich, Peter (1999): Konzeption und Auswertung gleichstromgeoelektrischer Tracer-versuche unter Verwendung von Sensitivitätskoeffizienten. 130 S.
- Nr. 51: Baraka-Lokmane, Salima (1999): Determination of Hydraulic Conductivities from Discrete Geometrical Characterisation of Fractured Sandstone Cores. 119 S.
- Nr. 52: Mc'Dermott, Christopher I. (1999): New Experimental and Modelling Techniques to Investigate the Fractured System. 170 S.
- Nr. 53: Zamfirescu, Daniela (2000): Release and Fate of Specific Organic Contaminants at a Former Gasworks Site. 96 S.
- Nr. 54: Herfort, Martin (2000): Reactive Transport of Organic Compounds Within a Heterogeneous Porous Aquifer. 76 S.
- Nr. 55: Klenk, Ingo (2000): Transport of Volatile Organic Compounds (VOC's) From Soilgas to Groundwater. 70 S.
- Nr. 56: Martin, Holger (2000): Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter. 84 S.
- Nr. 57: Diallo, Mamadou Sanou (2000): Acoustic Waves Attenuation and Velocity Dispersion in Fluid-Filled Porous Media: Theoretical and Experimental Investigations. 101 S.
- Nr. 58: Lörcher, Gerhard (2000): Verarbeitung und Auswertung hyperspektraler Fernerkundungsdaten für die Charakterisierung hydrothermalen Systeme (Goldfield/Cuprite, Yellowstone National Park). 158 S.
- Nr. 59: Heinz, Jürgen (2001): Sedimentary Geology of Glacial and Periglacial Gravel Bodies (SW-Germany): Dynamic Stratigraphy and Aquifer Sedimentology. 102 S.

- Nr. 60: Birk, Steffen (2002): Characterisation of Karst Systems by Simulating Aquifer Genesis and Spring Responses: Model Development and Application to Gypsum Karst. 122 S.
- Nr. 61: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2002): Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS). 280 S.
- Nr. 62: Bauer, Sebastian (2002): Simulation of the genesis of karst aquifers in carbonate rocks. 143 S.
- Nr. 63: Rahman, Mokhesur (2002): Sorption and Transport Behaviour of Hydrophobic Organic Compounds in Soils and Sediments of Bangladesh and their Impact on Groundwater Pollution – Laboratory Investigations and Model Simulations. 73 S.
- Nr. 64: Peter, Anita (2002): Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling. 101 S.
- Nr. 65: Leven-Pfister, Carsten (2002): Effects of Heterogeneous Parameter Distributions on Hydraulic Tests - Analysis and Assessment. 94 S.
- Nr. 66: Schwarz, Rainer (2002): Grundwasser-Gefährdungsabschätzungen durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. 100 S.
- Nr. 67: Abel, Thekla (2003): Untersuchungen zur Genese des Malmkarsts der Mittleren Schwäbischen Alb im Quartär und jüngeren Tertiär. 187 S.
- Nr. 68: Prokop, Gundula & Bittens, Martin & Cofalka, Piotr & Roehl, Karl Ernst & Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2003): Summary Report on the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course “Innovative Groundwater Management Technologies”. 119 S.
- Nr. 69: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2003): Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 260 S.
- Nr. 70: Bayer, Peter (2004): Modelling, economic assessment and optimisation of in-situ groundwater remediation systems. 78 S.
- Nr. 71: Kraft, Siegfried (2004): Untersuchungen zum Langzeiteinsatz der in-situ Aktivkohlefiltration zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwasser. 64 S.
- Nr. 72: Bold, Steffen (2004): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants. 76 S.
- Nr. 73: Maier, Ulrich (2004): Modelling of Natural Attenuation in Soil and Groundwater. 81 S.
- Nr. 74: Susset, Bernd (2004): Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht / Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe. 100 S. – **Im Druck.**
- Nr. 75: Madlener, Iris (2004): Quantifizierung und Modellierung des PAK-Desorptionsverhaltens aus feinkörnigem Material mittels Säulenversuchen (DIN V 19736) und Hochdruck-Temperatur-Elution (ASE) – **Im Druck.**
- Nr. 76: Henzler, Rainer (2004): Quantifizierung und Modellierung der PAK-Elution aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien – **Im Druck.**
- Nr. 77: Valley, Stephan (2004): – **Im Druck.**
- Nr. 78: Röttgen, Klaus Peter (2004): Kritische Analyse des Aufwandes zur Erkundung von Kontaminationen in niedersächsischen Grundwassergeringleitern.
- Nr. 79: Gocht, Tilman (2004): Die vier Griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes. – **Im Druck.**

- Nr. 80:Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2004): Proceedings of the 2nd International Work-shop on Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 161 S.
- Nr. 81:Prokop, Gundula, Bittens, Martin, Moraczewska-Maikut, Katarzyna, Roehl, Karl Ernst, Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2004): Summary Report on the 3rd IMAGE-TRAIN Advanced Study Course "Quantitative Risk Assessment". 66 S.
- Nr. 82:Hoffmann, Ruth (2004): Optimierungsansätze zur Datenerfassung und Interpretation von Multielektrodenmessungen– **Im Druck.**
- Nr. 83: Kostic, Boris (2004): – **Im Druck.**
- Nr. 84: Bayer-Raich, Marti (2004): – **Im Druck.**
- Nr. 85: Piepenbrink, Matthias (2004): – **Im Druck.**