

Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten

MIKE HERBERT

Sorptions- und Desorptionsverhalten von
ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
(PAK) im Grundwasserbereich

Reihe C

Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Nr. 12, 1992

Herausgeber: Institut und Museum für Geologie und Paläontologie
der Universität Tübingen
Sigwartstr. 10
D-7400 TÜBINGEN

Schriftleitung für die Reihe C:

Lehrstuhl für Allgemeine und Angewandte Geologie
Prof. Dr. G. Einsele

ISSN 0935-4984

TGA	Reihe C	Nr. 12	111 S., 71 Abb., 24 Tab.	Tübingen, November 1992
-----	---------	--------	--------------------------	-------------------------

**Sorptions- und Desorptionsverhalten von ausgewählten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasserbereich
von Mike Herbert¹**

K u r z f a s s u n g: Den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) kommt bei Schadensfällen bzw. Altlasten von Kokereien oder ehemaligen Gaswerken eine besondere Bedeutung zu, da sie zu den Hauptinhaltsstoffen von Teerölen gehören. Zudem weisen viele PAK toxische, karzinogene, mutagene und teratogene Eigenschaften auf. Wichtige Faktoren für die Ausbreitung der PAK in der wassergesättigten Bodenzone sind deren Sorptions- und Desorptionsverhalten. Dieses Verhalten hängt von sehr unterschiedlichen Schadstoff- und bodenspezifischen Parametern ab. Die Sorption der PAK ist konzentrationsabhängig und damit nicht über alle Konzentrationsbereiche linear. Bis ca. fünf Prozent der Wasserlöslichkeit des jeweiligen PAK läßt sich die Verteilung der PAK zwischen der festen und der flüssigen Phase mit einem linearen Verteilungskoeffizienten (K_d) beschreiben. Da-nach nimmt unter statischen Bedingungen die Sorptionsneigung zunächst stark ab, bis die PAK ab 40 - 60% der Wasserlöslichkeit schließlich wieder verstärkt vom Boden festgehalten werden, wo sie in einer Art kristalliner Form vorliegen. Dieser Bereich läßt sich nur mit nichtlinearen Sorptionsmodellen, wie z.B. dem BET-Modell, beschreiben. Die Sorption der PAK ist zum größten Teil abhängig vom Gehalt an organischem Material. Die Art der organischen Substanz beeinflusst das Sorptionsverhalten, so daß junges (rezentes) organisches Material weniger sorbiert als altes (fossiles). Mit steigendem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) des PAK nimmt dieser Einfluß ab. Die spezifische Oberfläche hat bei der Sorption nur bei extrem geringen Gehalten an organischer Materie einen meßbaren Einfluß, der mit steigendem K_{ow} zunimmt (hydrophobe Sorption). Die Zeit zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts ist bei PAK länger als bisher angenommen. Sie wird stark beeinflusst von der Art und Weise, wie das Bodenmaterial und die organische Substanz vorliegen. Böden mit mikroporösen Aggregaten und viel organischer Substanz (hohe Sorptionskapazität) benötigen wesentlich längere Zeiträume als kiesiges, sandiges Material mit sehr wenig organischer Substanz (geringe Sorptionskapazität). Die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung wird dabei durch diffusive Prozesse in das Bodenmaterial bestimmt. Ein hoher Zeitbedarf für die Gleichgewichtseinstellung bei der Sorption bedingt umgekehrt auch lange Zeiten für die Desorption. Eine kurze Desorptionsphase kann somit dazu führen, daß nur geringe PAK-Anteile wieder in die flüssige Phase übertreten. Solche Ungleichgewichtsbedingungen bei der Desorption werden dokumentiert durch eine rasche Abnahme der PAK-Konzentration in der flüssigen Phase, bei geringer Abnahme der PAK-Konzentration an der festen Phase. Dies kann sich auf die Effizienz von Sanierungen stark negativ auswirken.

Sorption and desorption characteristics of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) within the aquifer

Abstract: Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) are of particular interest in hazardous waste sites produced by coking plants or former gas works because they are the main constituent of tar oils. In addition, they are considered toxic, carcinogenic, mutagenic and teratogenic.

Important factors controlling the transport of PAH in the saturated zone are their sorption and desorption behaviour. This, in turn, depends on various contaminant characteristics and subsoil specific parameters. Sorption of PAH depends on their

¹ Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
Anschrift des Verfassers: Mike Herbert, Kreuzstr. 52, 7400 Tübingen

concentration and does not show a linear relationship throughout the concentration ranges. The distribution of PAH between the solid and the liquid phase can be described by a linear distribution coefficient (K_d) for up to approximately 5% of the solubility of respective PAH. With time and under static conditions the sorption tendency decreases. After the PAH attain 40 - 60% of their solubility in water they are increasingly adsorbed by the soil, where they exist in a kind of crystalline form. Behaviour of PAH in this solubility range can only be described by non-linear sorption models, e.g. the BET-model. The sorption of PAH is for the most part dependent on the amount of organic material present in soils. The type of organic matter has an influence on the sorption behaviour: young (recent) organic material adsorbs less than older organic material. This influence decreases with an increase in the octanol/water distribution coefficient (K_{ow}) of the PAH. The specific surface only has a detectable influence on the sorption in soils with an extremely low amount of organic matter, however, this increases with an increase of K_{ow} (hydrophobic sorption). The time needed to adjust to the sorption equilibrium is longer for PAH than assumed up to now. It is affected by the type and manner in which the soil and organic material are present. Soils with microporous aggregates and abundant organic matter (high sorption capacity) need considerably longer to reach equilibrium than gravel or sandy material with a slight organic content (low sorption capacity). The time required to obtain equilibrium is determined by diffusive processes in the soil. The large amount of time needed to acquire sorption equilibrium stipulates the long time required for desorption. A short desorption period thus leads to only a small amount of PAH transfer to the liquid phase again. Such non-equilibrium conditions during desorption are documented by a rapid decrease in PAH concentration in the liquid phase and a small decrease of PAH concentration in the solid phase. This can negatively affect the efficiency of remediations.

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung	1
1.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften der PAK	1
1.2 Schadstoffproblematik	3
1.3 Persistenz der PAK	4
2. Grundlagen der Sorption organischer Schadstoffe	7
2.1 Sorptionskräfte und -mechanismen	7
2.2 Sorptionsisothermen und Modelle	9
2.2.1 Das K_{OC} -Konzept	15
3. Materialien und Labormethoden	17
3.1 Verwendete PAK	17
3.1.1 Acenaphthylen ($C_{12}H_8$)	17
3.1.2 Fluoranthen ($C_{16}H_{10}$)	19
3.2 Kriterien zur Auswahl der Bodenproben	20
3.2.1 Verwendete Bodenproben	21
3.2.2 Aufbereitung der Bodenproben	22
3.2.3 Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org})	23
3.2.4 Spezifische Oberfläche (S_{sp})	23
3.2.5 Karbonatgehalt, Korngrößenverteilung und Korndichte	24
3.3 Analytik der PAK und Probenaufbereitung	24
3.3.1 Analysenbedingungen	24
3.3.2 Wasserproben aus Batch-Versuchen	26
3.3.3 Bodenproben aus Batch-Versuchen	28
4. Versuchsanordnung	29
4.1 Sorptions- und Desorptionsversuche	29
4.1.1 Sorptionsversuche	29
4.1.2 Sorptionsversuche mit schwebstofffreien Proben	33
4.1.3 Desorptionsversuche	33
4.2 Langzeitsorptionsversuche	34
4.3 Bodenproben zur Bilanzierung	35
4.4 Säulenelektionsversuche	35
5. Ergebnisse	37
5.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche	37
5.1.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche mit schwebstofffreien Proben	41
5.1.2 Ergebnisse der Desorptionsversuche	42

5.2 Ergebnisse der Langzeitsorptionsversuche	45
5.3 Ergebnisse der Säulenelutionsversuche	51
6. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse	54
6.1 Konzentrationsabhängigkeit der Sorption	54
6.2 Sorption in Abhängigkeit vom Gehalt an C_{org}	57
6.2.1 Einschränkungen bei der Anwendung des K_{OC} -Konzepts	58
6.2.2 Einfluß der Art des C_{org} auf die Sorption	60
6.2.3 Einfluß der spezifischen Oberfläche (S_{sp}) auf die Sorption	62
6.2.4 Beziehung zwischen C_{org} und S_{sp}	64
6.3 Einfluß der Schwebstoffe auf die Sorption	65
6.4 Einfluß der Kornzusammensetzung der Proben auf die Sorption	67
6.5 Einfluß der Korngrößenfraktionen auf die Sorption	68
6.6 Einfluß des Karbonatgehalts auf die Sorption	70
6.7 Auswirkung der unterschiedlichen Einflußgrößen auf die Langzeitsorption	70
6.7.1 Vergleich Desorption, Langzeitsorption und Säulenversuche	71
7. Mögliche Anwendung der Ergebnisse in der Praxis	74
7.1 Sorptionsparameter des BET-Isothermenmodells (K_{BET} und C_{max})	77
7.1.1 Sorptionskoeffizient K_{BET}	77
7.1.2 Maximale Sorptionskapazität C_{max}	83
7.2 Berechnungsbeispiele mit K_d , K_{BET} und C_{max}	86
7.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere PAK und auf natürliche Verhältnisse	92
8. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	94
9. Literaturverzeichnis	96
Anhang	

1. Einleitung

Jede Arbeit, die sich mit der Problematik von industriell, privat oder anderweitig emittierten Stoffen beschäftigt, kann nur Teilaspekte beleuchten. Dies wird deutlich, wenn man die Flut von chemischen Verbindungen betrachtet, die industriell in Gebrauch sind bzw. als Synthesewerksstoffe vorkommen. Von rund 3 Millionen bekannten chemischen Verbindungen werden ca. 500.000 verwendet, von denen wiederum etwa 500 in erheblichen Mengen in die Umwelt emittiert werden. Für über 400 Stoffe gibt es maximale Arbeitsplatzkonzentrationen (MAK), wobei für sich spricht, daß die Mehrzahl organische Verbindungen sind (ANTWEILER & SCHLIPKÖTER 1978; THOMÉ-KOZMIENSKY 1988).

Die Eigenschaften organischer Schadstoffe sind sehr unterschiedlich, so daß Ergebnisse von Untersuchungen mit einer Substanz oder Schadstoffgruppe nur eingeschränkt auf andere organische Verbindungen übertragbar sind, wenn man die chemisch-physikalischen Unterschiede nicht berücksichtigt.

Dies gilt auch für den Vergleich von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) mit leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Pestiziden. Die PAK stellen selbst eine sehr heterogene Gruppe dar, so daß man nur schwer allgemeingültige Aussagen über das Verhalten *der* PAK treffen kann.

1.1 Chemisch-physikalische Eigenschaften der PAK

Die PAK weisen bezüglich ihrer chemisch-physikalischen Eigenschaften große Unterschiede auf. Eine grobe Eingrenzung innerhalb dieser Schadstoffgruppe stellen die 16 PAK der US-EPA-Liste (Priority Pollutant List der Umweltbehörde der USA) dar. Die Liste enthält die häufigsten in Steinkohlenteeren vorkommenden PAK und zeigt einen guten allgemeinen Querschnitt der Eigenschaften der PAK (Tab.1.1 aus STARKE et al. 1991).

In der Tabelle nimmt die Anzahl der Benzolringe und der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{OW}) von oben nach unten zu. Der K_{OW} ist ein Maß für die Hydrophobizität oder Lipophilie einer Substanz. Je größer der K_{OW} ist, desto hydrophober bzw. lipophiler ist eine Verbindung. Bei genauerer Betrachtung werden die Gründe, die eine umfassende Aussage über PAK erschweren, deutlich. Die Liste beinhaltet PAK von zwei bis sechs Ringen, deren K_{OW} sich um vier, deren Wasserlöslichkeiten sich um fünf und deren Sättigungsdampfdrucke sich um acht (!) Größenordnungen unterscheiden. Es ist daher nicht zu erwarten, daß sich alle PAK bzgl. der Sorption gleich verhalten. Vergleicht man die Eigenschaften der PAK dieser Liste mit anderen organischen, z.B. aliphatischen Verbindungen, werden die Unterschiede noch größer. Leichtflüchtige chlorierte

Kohlenwasserstoffe (LCKW) weisen beispielsweise einen K_{ow} auf, der nochmal ein bis zwei Größenordnungen kleiner ist als der von Naphthalin. Ähnlich verhält es sich mit dem Dampfdruck und der Wasserlöslichkeit. Allgemein gelten die PAK, wie auch das Benzol, als eine Gruppe unpolarer Verbindungen und werden in RUSKE (1970) und BARROW (1974a) entsprechend bezeichnet. Obwohl schon homöopolare Bindungen zwischen heteronuklearen Atomen, bedingt durch die asymmetrische Ladungsdichteverteilung, extrem schwache Dipolmomente erzeugen können (BARROW 1974a), werden sie, wie auch die LCKW (HORVATH 1982), definitionsgemäß ab einer Dielektrizitätskonstante < 30 als unpolar bezeichnet. Im englischsprachigen Raum wird auch häufig die Bezeichnung "non-ionic" ("nicht-ionisch") verwendet.

Als Schadstoffe gelten die PAK aufgrund ihrer Wirkungen auf Mensch, Tier und Umwelt. So sind die meisten der Vier- bis Sechs-Ring PAK der US-EPA Liste karzinogen (SIMS & OVERCASH 1983), toxisch bzgl. der relativen Toxizität (FUTOMA et al. 1981) und mutagen (MCCANN & AMES 1975).

Tab. 1.1: Chemisch-physikalische Parameter der PAK aus der USA-EPA-Prioritäten-Liste.

Substanzname	Trink-WV	Ringe	Mol-gewicht	Schmelz-punkt (°C)	Siede-punkt (°C)	Sättigungs-dampfdruck (torr)	Wasserlöslichk. (mg/l)			logK _{ow}			
							1	2	3	4	5	6	7
Naphthalin		2	128	80	218	4.92×10^{-2}	30.0	30.59	12.5	3.35	3.35	3.36	3.37
Acenaphthylen		3	154	92	265	2.90×10^{-2}	Walters (1984) 16.1 *						4.07
Acenaphthen		3	154	96	279	2.00×10^{-2}	3.47	3.93		4.03	3.92		4.33
Fluoren		3	166	116	293	1.30×10^{-2}	1.98	1.83		4.47	4.18		4.18
Phenanthren		3	178	101	340	6.80×10^{-4}	1.29	1.18	1.6	4.63	4.57	4.57	4.46
Anthracen		3	178	216	314	1.96×10^{-4}	0.07	0.73§	0.075	4.63	4.54	4.54	4.45
Fluoranthren	+	4	202	111		6.00×10^{-6}	0.26	0.26	0.265	5.22	5.22		5.33
Pyren		4	202	149	360	6.85×10^{-7}	0.14	0.13	0.175	5.22	5.18		5.32
Benz(a)anthracen		4	228	158	400	5.00×10^{-9}	0.014	0.014	0.01	5.91	5.91		5.61
Chrysen		4	228	255		6.30×10^{-7}	0.002	0.002	0.006	5.91	5.79		5.61
Benzo(b)fluoranthren	+	5	252	167		5.00×10^{-7}	0.0012						6.57
Benzo(k)fluoranthren	+	5	252	217	480	5.00×10^{-7}	0.00055						6.84
Benz(a)pyren	+	5	252	179	496	5.00×10^{-7}	0.0038	0.0038		6.50	5.98		6.04
Dibenz(a,h)anthracen		5	278	262		1.00×10^{-10}	0.0005	0.0005			7.19		5.97
Indeno(1,2,3-cd)pyren	+	6	276	163		1.00×10^{-10}	0.062						7.66
Benzo(g,h,i)perylene	+	6	276	222		1.00×10^{-10}	0.00026	0.00026		7.10	7.10		7.23

- 1 MACKAY & SHIU (1977) weitgehend übereinstimmend mit SIMS & OVERCASH (1983), dort ist Acenaphthylen mit 3.93 mg/L deutlich zu niedrig angegeben
- 2 YALKOWSKY & VALVANI (1979) identisch mit Miller et al.(1985)
- 3 KLEVENS (1950)
- 4 YALKOWSKY & VALVANI (1979)
- 5 MILLER et al. (1985)
- 6 KARICKHOFF et al. (1979)
- 7 SIMS & OVERCASH (1983)
- § Wahrscheinlich Dimensionsfehler, eine Größenordnung zu hoch
- * Diese Wasserlöslichkeit konnte in dieser Arbeit in etwa bestätigt werden

1.2 Schadstoffproblematik

Aufgrund ihrer Entstehungsbedingungen können PAK in jedem Bereich und Lebensraum unserer Umwelt vorkommen, und mit vielen PAK-Quellen geht man täglich um. Hierzu zählen z.B. Zigaretten, Grillfleisch (FREEMAN & CATTELL 1990) und arbeitsplatzbedingte Emissionen (OSTEROTH 1985; BERNERT & WÜRFEL 1988), aber auch Rußpartikel von Dieselmotoren und Hausbrand (GRIMMER 1985). Dazu kommen Quellen, bei denen der "Normalbürger" zwar vermutet, daß sie Schadstoffe beinhalten können, mit denen er im allgemeinen aber selten in Berührung kommt. Dies sind z.B. Abwässer (HARRISON et al. 1978; LOPEZ-AVILA & HITES 1980; WALTERS & LUTHY 1984a), Klärschlämme (WILD et al. 1990a; GELBERT & BOGUSLAWSKI 1990) und Müllkompost (HAGENMAIER et al. 1986) oder auch Ablagerungen in Pipelines (EICEMAN et al. 1985).

Die Tatsache, daß uns eine stark schwankende Hintergrundbelastung praktisch immer und überall umgibt, dürfte häufig unbekannt sein. So finden sich PAK in Pflanzen, wobei einige Pflanzen selber PAK synthetisieren (SIMS & OVERCASH 1983; GELBERT & BOGUSLAWSKI 1990) und in Böden neben Straßen (TEBAAY & BRÜMMER 1989). Sie kommen aber auch flächendeckend vor, wie z.B. in Straßenstaub von Städten (TAKADA et al. 1990), in Oberflächengewässern und in Sedimenten fast überall auf der Erde, wie z.B. Flußablagerungen und Ästuaren (LAFLAMME & HITES 1979; HAGENMAIER & KAUT 1981; BARRICK 1982; BATES et al. 1984; MERRILL & WADE 1985; SMITH et al. 1988) (Tab. 1.2).

Daß dies keine Erscheinung der letzten 10 oder 20 Jahre ist, zeigen Versuche, eine Art Geochronologie der letzten 100 Jahre mit Hilfe der PAK-Gehalte in Sedimenten bzw. Bohrkernen durchzuführen (EICEMAN et al. 1986; ASTLE et al. 1987; JONES 1988; SMITH & LEVY 1990).

Ubiquitäre Belastungen können dabei sowohl auf geogene Entstehung wie auch auf atmogene Einträge, in der Regel über die Deposition von Rußpartikeln, zurückgeführt werden, welche industriell, durch Kraftfahrzeuge, Hausbrand, aber auch durch Waldbrände (FREEMAN & CATTELL 1990) erzeugt werden.

Klar davon abgrenzen muß man hohe PAK-Konzentrationen und deren Isomere (NISHIOKA et al. 1986), die von Schadensfällen, welche in der Regel vor mehreren Jahrzehnten entstanden sind, herrühren. Teeröle von ehemaligen Gaswerken und Kokereien mit ihren extrem hohen Konzentrationen sind dabei die Hauptverursacher (FRANCK & COLLIN 1968; FRANCK & KNOP 1979; PEREIRA et al. 1983; OSTEROTH 1985; HAUGEN & STAMOUDIS 1986). Mit zu Schadensfällen beitragen können auch weiterverarbeitende Industriezweige wie z.B. die Anilinfarbenindustrie und vor allem die Holzschutzmittelhersteller und -verwender (ILLNER 1990). Da bei diesen Schadensfällen in der Regel Teer oder -öle in die wasserungesättigte oder wassergesättigte Bodenzone eingedrungen sind und die leichter flüchtigen Bestandteile sich inzwischen verflüchtigt haben, sind die Schadstoffe zum heutigen Zeitpunkt meist recht immobil. Es ist daher von Interesse, wieviel

PAK in welchem Zeitraum in Lösung gehen und wenn sie in Lösung sind, wie weit sie z.B. im Grundwasser transportiert bzw. vom Grundwasserleitermaterial zurückgehalten werden.

Tab. 1.2: Beispiele für ubiquitäre Belastungen (Tabelle aus STARKE et al. 1991).

Fluß- und Seesedimente						
	Neckar (mg/kg)	Nebenarme (mg/kg)	Rhein (mg/kg)	Donau (mg/kg)	Bodensee (mg/kg)	
Summe 6 PAK (TVO)	8.6 (4.6-21.8) ^c	0.61-35.78 ^d	1.96-14.1 ^d	1.37-12.64 ^d		
Benz(a)pyren					1.6 ^a	
Böden in Wales ("semi"-ländlicher Raum)						
	(mg/kg)					
Summe 14 PAK	0.108-54.52 ^b					
Baltisches Meer		Baltisches Meer		Grönland		
Strandbodenbildung (µg/kg)		Waldböden (µg/kg)		(µg/kg)		
Benz(a)pyren	0.0008 ^a		0.035 ^a		5.0 ^c	
Italien		Frankreich				
Industriegebiet (µg/kg)		Mittelmeerküste (µg/kg)				
Benz(a)pyren	1000-3000 ^c		400 ^c			
Deutschland neben Landstraße (µg/kg)		Deutschland neben Autobahn (µg/kg)		Deutschland Wiesengut (µg/kg)		
Benz(a)pyren	3.0 ^a		90-1360 ^f		1.0-1250 ^f	

^a ZANDER (1980)

^b JONES (1988)

^c HAGENMAIER et al. (1986)

^d HAGENMAIER & KAUT (1981)

^e HARRISON et al. (1978)

^f TEBAAAY & BRÜMMER (1989)

1.3 Persistenz der PAK

Unter Persistenz wird hier die "Lebensdauer" von PAK unter natürlichen Bedingungen in Böden und Grundwasserleitern verstanden. Sich widersprechende Aussagen über Abbauraten und -möglichkeiten von PAK beruhen häufig auf einer unklaren Trennung von Sanierungsmethoden und natürlichen Umweltbedingungen oder von Labor- und Geländeversuchen.

Die Transportweite und -dauer der PAK hängt aber nicht zuletzt von deren natürlichen chemi-

schen, photochemischen und biologischen Abbaumöglichkeiten und Abbauraten ab. Der Abbau von organischen Schadstoffen unter natürlichen Bedingungen ist für eine Vielzahl von Verbindungen beschrieben. Relativ polare organische Verbindungen wie Phenole, substituierte Phenole (GOERLITZ et al. 1985; DOBBINS et al. 1987) und viele Mineralölbestandteile (PÜTTMANN 1988) werden recht schnell abgebaut. Auch Monoaromaten wie Benzol, Toluole, Xylole und chlorierte Vertreter wie Dichlorbenzol werden von Bakterien als Substrat angenommen und verwertet (MCCARTY et al. 1981; SCHWARZENBACH et al. 1983; KUHN et al. 1985; WARD et al. 1989). Während der Abbau von bromierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen nachgewiesen ist (JOSEPHSON 1983), galten früher viele chlorierte Aliphaten als biologisch nicht abbaubar (SCHWARZENBACH et al. 1983). Das Auftreten von typischen Metaboliten bei Schadensfällen zeigt aber, daß zumindest ein langsamer Abbau durch einen Kometabolismus, also eher zufälligen Abbau, stattfindet (BOUWER & MCCARTY 1983, zitiert in GRATHWOHL 1989). Bei der Beurteilung von Ab- bzw. Umbauraten und Erfolgen von einigen zitierten Autoren muß allerdings berücksichtigt werden, daß viele Versuche im Labormaßstab und unter bakteriologisch sehr günstigen Bedingungen, z.B. hohen Temperaturen, abgelaufen sind. Dies gilt auch für viele Versuche zum Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. Allgemein muß bei der Angabe von Abbauraten von PAK beachtet werden, in welchem Aggregatzustand bzw. in welchem Medium sie sich befinden. In der Gasphase, z.B. von Verbrennungseinrichtungen, werden PAK wie Naphthalin, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Benz(a)pyren relativ schnell das Opfer von OH-Radikalen oder Stickoxiden, wobei allerdings z.T. unbekannte Um- und Abbauprodukte entstehen können (BIERMANN et al. 1985; BRORSTRÖM-LUNDEN & LINDSKOG 1985).

In wässriger Phase ist bei freien Wasserflächen die Photooxidation der wichtigste Prozeß. Die Abbauraten, die angegeben werden, sind recht unterschiedlich, da sie von der Intensität des Lichteinfalls und damit z.B. von der Wassertiefe abhängig sind (NEFF 1979). In schwebstoffreicheren Gewässern können die photochemischen Abbauvorgänge bei PAK mit mehr als vier Ringen und hohem Molekulargewicht in den Hintergrund treten, da diese Verbindungen eine größere Tendenz haben an Schwebstoffen zu sorbieren und mit diesen abzusedimentieren. Deshalb werden sie aus lichtreichen Bereichen schnell entfernt (LEE et al. 1978). PAK können im Wasser auch mit freiem Chlor reagieren, was aber stark vom Gehalt an gelösten Huminsäuren abhängt und nicht zwingend zu nichttoxischen Verbindungen führt (ZANDER 1980; JOHNSEN & GRIBBESTAD 1988).

Beim Abbau in Böden bzw. im Untergrund, also auch im Grundwasser, hat die Photooxidation praktisch keine Bedeutung, da der Lichteinfall und die Sauerstoffkonzentration in den obersten Zentimetern der Böden bereits stark abnimmt (SIMS & OVERCASH 1983). Die größte Rolle spielen in dieser Zone Bakterien (im pH-neutralen Bereich) und Pilze (im sauren Bereich).

Die Halbwertszeiten, die in Böden ermittelt wurden, sind recht unterschiedlich und hängen stark von den vorliegenden Organismenpopulationen, dem pH-Wert, dem Molgewicht des jeweiligen

PAK und vor allem von der PAK-Ausgangskonzentration und der Temperatur ab. Bei hohen Temperaturen ($>25^{\circ}\text{C}$) und hohen Ausgangskonzentrationen können z.B. die Halbwertszeiten von Zwei-Ring PAK nur wenige Tage betragen. Bei niedrigen Temperaturen ($<15^{\circ}\text{C}$) und niedrigen Ausgangskonzentrationen können Vier- und Fünf-Ring PAK bereits Halbwertszeiten von einigen Jahren erreichen (NEFF 1979; SIMS & OVERCASH 1983). Bei Temperaturen wie sie in Mitteleuropa im Grundwasser in der Regel vorliegen ($8^{\circ}-11^{\circ}\text{C}$), weisen PAK also eine noch größere Persistenz auf. Sind für die relevanten Bakterien toxische Inhaltsstoffe in hohen Konzentrationen im Boden vorhanden (z.B. Schwermetalle), können sich die Halbwertszeiten auf ca. zwei Jahrzehnte erhöhen (WILD et al. 1990b). Die Abhängigkeit der Abbauraten von der Ringanzahl der PAK ist häufig beschrieben worden. So zeigen sich in der Regel hohe Abbauraten bei Zwei-Ring PAK (SCHWARZENBACH et al. 1983; MIHELICIC & LUTHY 1991), die dann kontinuierlich mit zunehmender Ringzahl abnehmen, selbst wenn die Milieubedingungen, wie bei Sanierungsmaßnahmen, für die Bakterien stark optimiert wurden (NEFF 1979; SIMS & OVERCASH 1983; HOSLER et al. 1988; PÜTTMANN 1988; WERNER & BRAUCH 1988; WANG et al. 1990). Biologische Abbauraten von PAK mit mehr als vier Ringen werden häufig mit einem eher zufälligen Kometabolismus erklärt (SIMS & OVERCASH 1983). Die Metabolisierung von Benz(a)pyren in Bakterien und im Endoplasmatischen Reticulum von Säugerzellen unter Mitwirkung von Cytochrom P450 ist allerdings eindeutig nachgewiesen (NEFF 1979; ZANDER 1980). Es geht damit aber, wie auch bei anderen Abbau- und Umbauprozessen von PAK, nicht zwingend eine Abnahme der Mutagenität einher (DONNELLY et al. 1987).

2. Grundlagen der Sorption organischer Schadstoffe

2.1 Sorptionskräfte und -mechanismen

Der Begriff der Sorption umfaßt, je nachdem ob man polare oder unpolare ("non-ionic" s. 1.1) Verbindungen, Gase oder wässrige Lösungen betrachtet, sehr unterschiedliche Prozesse und Kräfte.

Bei polaren Verbindungen handelt es sich hauptsächlich um zweidimensionale, oberflächenge-steuerte, also adsorptive Vorgänge. Die Bindungsformen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, sind in der Regel sehr stark. Sie beinhalten einen chemisch-molekularen Einbau, der zu nichtli-nearen und z.T. irreversiblen Sorptionsprozessen führen kann (Chemisorption).

Bei unpolaren oder schwach polaren Verbindungen umfaßt der Begriff Sorption die Absorption, also dreidimensionale, lösungsähnliche Prozesse und die Adsorption (Physisorption und hydro-phobe Sorption) (BARROW 1974b).

Die Kräfte, die an der Sorption beteiligt sind, sind wesentlich schwächer (< 2 kcal/mol) als bei polaren Stoffen. Es handelt sich in erster Linie um:

- London-
- und van der Waals-Kräfte,
- Dipol-Dipol-Wechselwirkungen
- und um Dipol-induzierte Dipole

(HASSET & BANWART 1989).

Diese Kräfte führen in erster Linie zu lösungsähnlichen Sorptionsvorgängen z.B. in organischer Substanz (C_{org}) (Abb. 2.1). Die Sorption an/in C_{org} stellt bei unpolaren Verbindungen den domi-nierenden Prozeß bei Sorptionsvorgängen dar.

Bei vollständig kondensierten organischen Verbindungen wie den PAK sind die oben erwähnten Kräfte noch schwächer als z.B. bei leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen und dadurch ist auch ihre Löslichkeit in Wasser und organischen Lösungsmitteln geringer. Innerhalb der Grup-pe der PAK verringert sich die Löslichkeit stark mit der Größe und Ringanzahl der Moleküle.

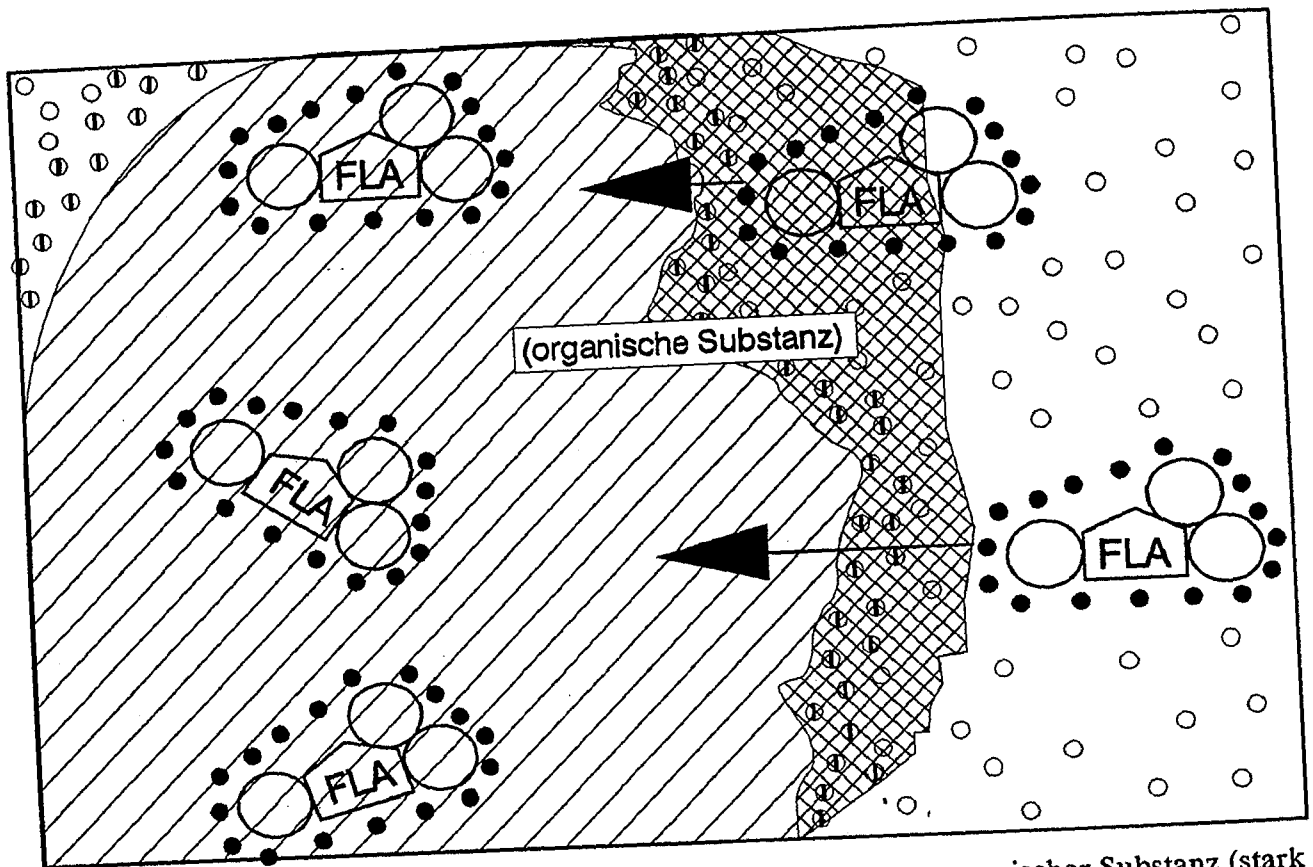


Abb. 2.1: Quasilösung von Fluoranthren (FLA) in Partikeln aus organischer Substanz (stark schematisiert; Legende s. Abb. 2.2)

Um so stark hydrophobe Moleküle überhaupt in Lösung halten zu können, reicht der verschwindend kleine polare Anteil dieser Verbindungen nicht mehr aus. Die Wassermoleküle bilden dazu eine Art "Käfig" aus strukturierten Wassermolekülen um das organische Molekül herum ("iceberg formation"; FRANK & EVANS 1945), was man als eine Folge des "Le Chatelier Prinzips" betrachten kann. Dieses Prinzip des kleinsten Zwanges besagt, daß ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, einem von außen wirkenden Zwang ausweicht und so reagiert, daß sich sein Zustand möglichst wenig ändert. Mit Zunahme der Anzahl an organischen Molekülen liegt ein immer größerer Anteil des Wassers in strukturierter Form vor, was zu einem höheren Ordnungsgrad im betrachteten System (z.B. Wasser, Boden und organische Verbindung) führt. Dies führt wiederum zu einem Entropieverlust, was nach dem 2. Hauptsatz der Wärmelehre nicht haltbar ist. Um weniger Wassermoleküle in strukturierter Form vorliegen zu haben, ist es energetisch gesehen günstiger, wenn sich die organischen Moleküle an Oberflächen organischer oder anorganischer Materie anlagern, die schon eine oder mehrere Schichten ausgerichteter Wassermoleküle um sich herum aufweisen. Die organischen Moleküle diffundieren auf ihrem Weg zu den Materialoberflächen durch diese Schichten hindurch. Wenn sie die Oberflächen erreicht haben, nimmt die Anzahl der ausgerichteten Wassermoleküle ab und die Entropie zu (Abb. 2.2). Diese Form der Sorption wird auch als "hydrophobe Sorption" bezeichnet (HASSET & BANWART 1989). NEUE

(1988) hat bei NMR-Studien von an Oberflächen sorbiertem Anthracen festgestellt, daß sich bei hohen Anthracenkonzentrationen, in diesem Fall in Cyclohexanphase, um die einzelnen PAK-Moleküle einen "Käfig" aus Molekülen der Flüssigphase bildet. Diese "Käfige" beeinflussten dabei nicht nur die Struktur der Fest/Flüssig-Grenzfläche, sondern sie ermöglichten auch Rotationsbewegungen des eingeschlossenen Moleküls während der Diffusion, so daß mehr Moleküle auf der Oberfläche vorhanden waren, als vom theoretischen Platzbedarf der Moleküle errechnet worden war.

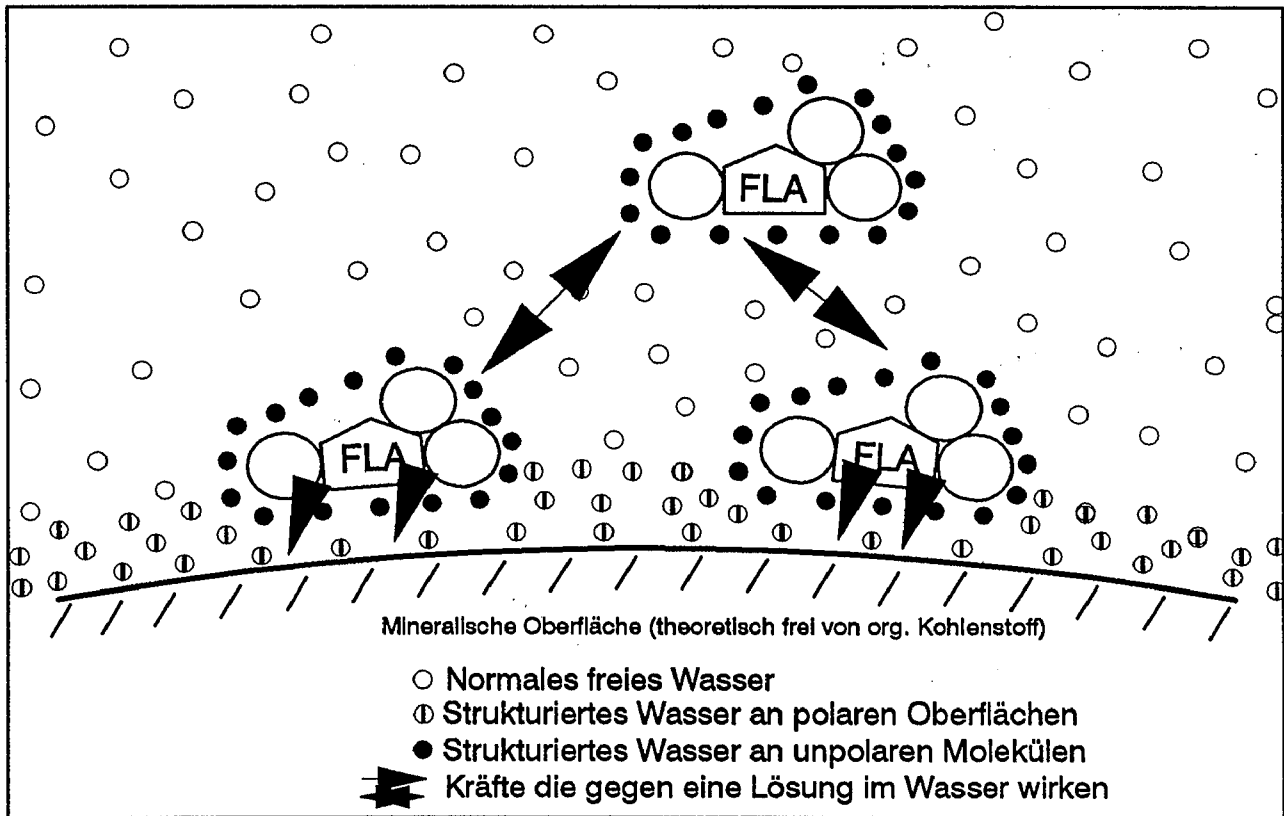


Abb. 2.2: Hydrophobe Sorption von FLA an polaren Oberflächen (stark schematisiert; verändert nach HASSET & BANWART 1989)

2.2 Sorptionsisothermen und Modelle

Die Darstellung der Meßergebnisse aus Sorptionsversuchen, bei konstanter Temperatur und unter Gleichgewichtsbedingungen, erfolgt in einem X,Y-Diagramm, wobei die Konzentrationen, die in den einzelnen Phasen (z.B. Wasser, Boden oder Luft) gemessen wurden, gegeneinander aufgetragen werden. Die daraus resultierenden Isothermen lassen sich mit unterschiedlichen Modellen beschreiben. Unabhängig davon wie exakt die einzelnen Methoden sind, können Isothermen, je nach Polarität der betrachteten Verbindung und Spanne des Meßbereichs, recht verschiedene

Formen annehmen. Dadurch können die daraus zu berechnenden Sorptionskoeffizienten sehr unterschiedlich sein.

Vier der gängigsten Isothermen-Modelle sollen hier kurz vorgestellt werden:

- ein lineares Modell,
- das Freundlich-Modell,
- das Langmuir-Modell und
- das BET-Modell.

Die Bezeichnung "BET" setzt sich zusammen aus den Anfangsbuchstaben der Nachnamen des Forscherteams, das diese Isotherme entwickelt hat (BRUNAUER, EMMET & TELLER 1938). Es existiert eine große Anzahl an ähnlichen Isothermen-Modellen, die aber in der Regel Sonderfälle einzelner Isothermen oder Übergangsformen darstellen (GREGG & SING 1982; KINNI-BURGH 1986; ADAMSON 1990) und daher die Arbeit mit dem "Werkzeug" Isotherme eher erschweren als erleichtern.

C_s aus linearem Sorptionsmodell

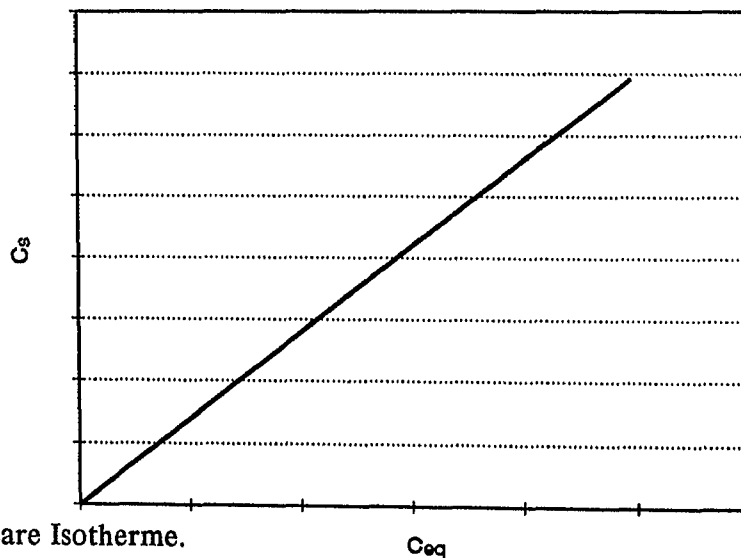


Abb. 2.3: Lineare Isotherme.

$$C_s = K_d \cdot C_{eq} \quad (1)$$

C_s = Schadstoffkonzentration der Feststoffphase

C_{eq} = Gleichgewichtskonzentration in der Flüssig- oder Gasphase

K_d = linearer Verteilungskoeffizient

Das lineare Modell beschreibt in der Regel das sogenannte "Partitioning", also die Verteilung eines Stoffes zwischen Gasphase und Wasser (Henry-Konstante) oder Oktanol und Wasser (K_{OW}). Die-

ses Modell kann natürlich nur eine begrenzte Gültigkeit haben, da die Verteilung nicht unendlich konzentrationsunabhängig ist. Spätestens im Bereich des Sättigungsdampfdruckes oder der Löslichkeit eines Stoffes im betrachteten System muß die Isotherme von der Linearität abweichen. Dieses Partitioning-Modell wurde vor allem für die Sorption von unpolaren Verbindungen am organischen Material des Bodens herangezogen (KARICKHOFF et al. 1979; CHIOU et al. 1983; ABDUL et al. 1986).

C_s aus empirischem Freundlich-Sorptionsmodell

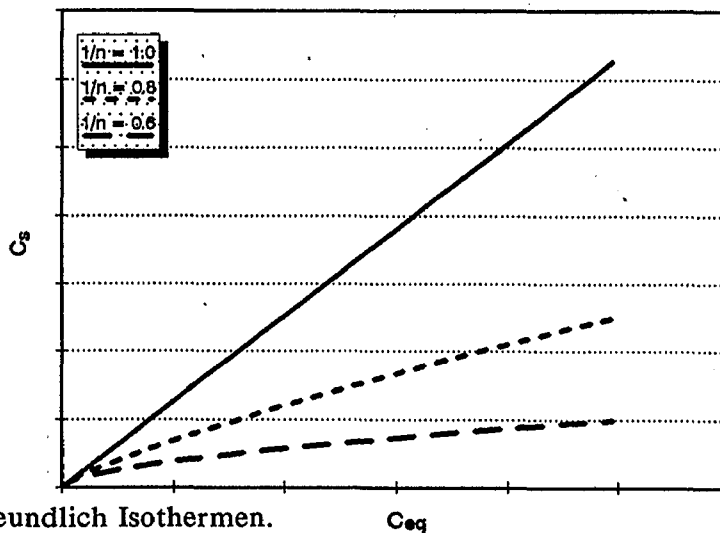


Abb. 2.4: Freundlich Isothermen. C_{eq}

$$C_s = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (2)$$

K_F = Freundlich-Sorptionskoeffizient

$1/n$ = Freundlich-Exponent

Das Freundlich-Modell ist ein aus empirischen Daten entwickeltes Modell, das einen größeren Konzentrationsbereich abdeckt als das lineare Modell. Es berücksichtigt die Konzentrationsabhängigkeit der Sorption über einen großen Teil der Isotherme. Aus der linearisierten Form der Freundlich-Isotherme erhält man die Sorptionsparameter, mit deren Hilfe man die Konzentration in der Festphase berechnen kann. Der Freundlich-Exponent bestimmt die Linearität der Isotherme, wobei der Sonderfall $1/n = 1$ eine lineare Isotherme, also den Verteilungskoeffizienten K_d , beschreibt.

Linearisierte Form:

$$\log C_s = 1/n \cdot \log C_{eq} + \log K_F \quad (3)$$

Die Sorptionsparameter erhält man aus:

K_F = Y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden

$1/n$ = Steigung der Regressionsgeraden

C_s aus theoretischem Langmuir-Sorptionsmodell

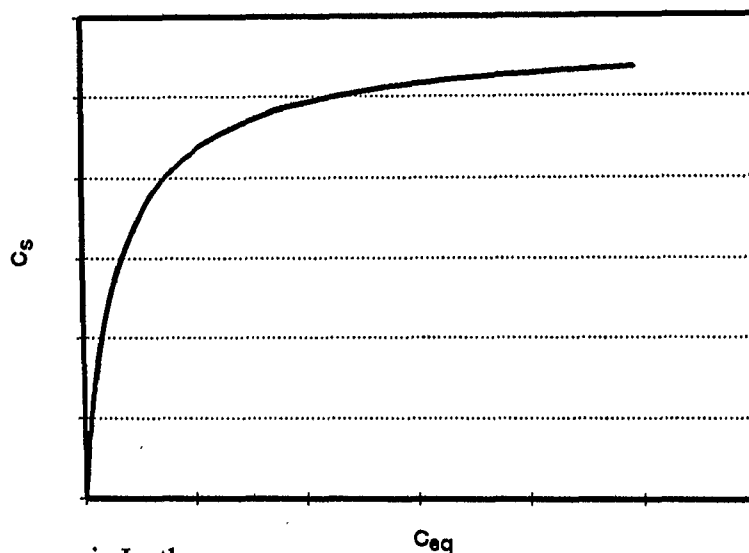


Abb. 2.5: Langmuir Isotherme.

$$C_s = \frac{K_L \cdot C_{max} \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}} \quad (4)$$

K_L = Langmuir-Sorptionskoeffizient

C_{max} = maximale monomolekulare Belegungsdichte des Feststoffes

Das Langmuir-Modell stellt ein theoretisches, nichtlineares Sorptionsmodell dar, bei dem von einer maximalen monomolekularen Belegung der Oberfläche des Sorbenten als limitierender Faktor der Sorption ausgegangen wird. Dabei nimmt man an, daß auf der Oberfläche Molekül neben Molekül vorhanden ist, ohne sich gegenseitig zu beeinflussen. Dieses Modell findet bei technischen Fragestellungen häufig Anwendung, z.B. bei der Sorption von Schadstoffen an Aktivkohlefiltern (WALTERS & LUTHY 1984b). Bei der Beschreibung der Sorption polarer Verbindungen an natürlichen Proben berücksichtigt sie allerdings nur die Chemiesorption (BARROW 1974b).

Linearisierte Form:

$$\frac{C_{eq}}{C_s} \text{ vs. } C_{eq} \quad (5)$$

Die Sorptionsparameter erhält man aus:

K_L = Steigung der Regressionsgeraden / Y-Achsenabschnitt

C_{max} = 1 / Steigung der Regressionsgeraden

(KINNIBURGH 1986).

C_s aus theoretischem BET-Sorptionsmodell

$$C_s = \frac{K_{BET} \cdot C_{max} \cdot C_{eq}}{(C_{sat} - C_{eq}) \cdot [1 + (K_{BET} - 1) \cdot (\frac{C_{eq}}{C_{sat}})]} \quad (6)$$

K_{BET} = BET-Sorptionskoeffizient

C_{max} = maximale Sorptionskapazität des Sorbenten

C_{sat} = Sättigungskonzentration bzw. -dampfdruck (abhängig von den Systemparametern, wie z.B. der Temperatur)

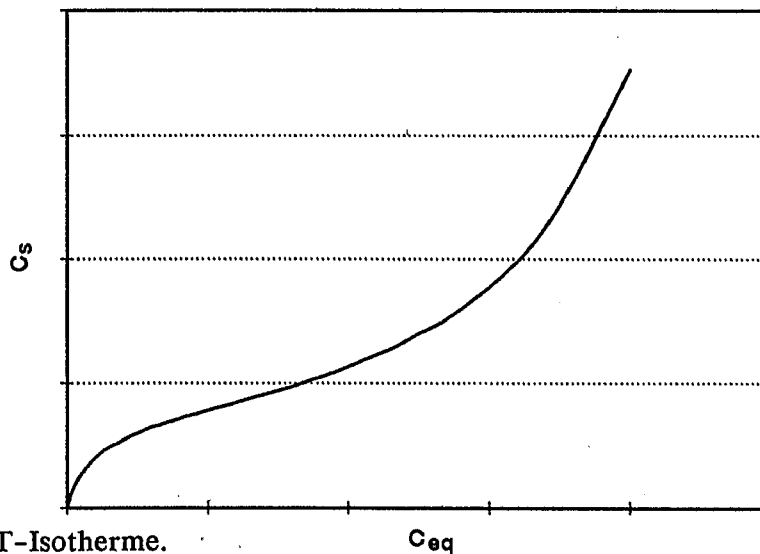


Abb. 2.6: BET-Isotherme.

Das BET-Sorptionsmodell wurde ursprünglich für die Sorption von Gasen an Festmaterialoberflächen entwickelt, läßt sich aber, aufgrund des ähnlichen Erscheinungsbildes des Sorptionsverhaltens aus wässrigen Lösungen, also aus rein phänomenologischen Gesichtspunkten, auch auf diese anwenden (ADAMSON 1990). Das BET-Modell hat den Vorteil, daß es, im Gegensatz zu den restlichen Modellen, theoretisch über den gesamten Konzentrationsbereich der Sorption anwendbar ist und dabei auch die Physisorption berücksichtigt (BARROW 1974b; ADAMSON 1990). Dies ermöglicht auch die mehrlagige Sorption von Molekülen ("multiple-layer sorption"; HUANG 1980; ADAMSON 1990) mit einzubeziehen, was dazu führt, daß ab 40 - 60% der Wasserlöslichkeit (bei Gasen bei 40 - 60% des Sättigungsdampfdrucks) der Schadstoff in einer Art kristalliner bzw. kondensierter Form vorliegt.

Die BET-Isotherme ist, wie auch die Langmuir-Isotherme, für sehr kleine Gleichgewichtskonzentrationen (C_{eq}) im übrigen linear.

C_{max} hat bei der BET-Isotherme eine andere, näher im Bereich der Realität liegende Bedeutung als beim Langmuir-Modell. Infolge der Berücksichtigung der mehrlagigen Sorption nimmt C_{max} bei der BET-Isotherme einen anderen Wert an als bei der Langmuir-Isotherme. Er beschreibt hier die maximale Sorptionskapazität des Sorbenten unabhängig davon, ob es sich um Chemi- oder Physisorption handelt.

Der Parameter C_{sat} führt zum konkaven Abknicken der Isotherme, die sich im Anschluß daran asymptotisch der Wasserlöslichkeit bzw. dem Sättigungsdampfdruck annähert.

Linearisierte Form:

$$\frac{C_{eq}}{C_s \cdot (C_{sat} - C_{eq})} \text{ vs. } \frac{C_{eq}}{C_{sat}} \quad (7)$$

Die Sorptionsparameter erhält man aus:

$K_{BET} = \text{Steigung der Regressionsgeraden} / \text{Y-Achsenabschnitt} + 1$

$C_{max} = 1 / \text{Steigung der Regressionsgeraden} + \text{Y-Achsenabschnitt}$

(GREGG & SING 1982).

Das BET-Modell hat die Vorteile, daß es Wendepunkte bei den Isothermen und asymptotische Annäherungen an Grenzwerte (z.B. die maximale Löslichkeit) zuläßt und man mit ihm auch Isothermen erfassen kann, die z.B. über ihren gesamten Konzentrationsbereich konkav verlaufen (ADAMSON 1990). (Ausführliche Beschreibungen der unterschiedlichen Typen der BET-Isothermen bei GREGG & SING 1982; ADAMSON 1990.)

2.2.1 Das K_{OC} -Konzept

Beim K_{OC} -Konzept wird davon ausgegangen, daß die Sorption organischer, im Wasser gelöster Schadstoffe ausschließlich vom Gehalt des Bodens an festem, organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org} %) gesteuert wird. Der organisch gebundene Kohlenstoff des Bodens wird dabei als ideales Lösungsmittel betrachtet, in dem organische Schadstoffe quasi in Lösung gehen können. Über eine oder, je nach Autor, mehrere empirische Konstanten wird die Verteilung des Schadstoffes zwischen C_{org} und Wasser in Beziehung gesetzt mit der Verteilung desselben Schadstoffs zwischen Oktanol und Wasser (K_{OW}). Die Werte, die aus Berechnungen mit diesen unterschiedlichen Konstanten resultieren, können größere Schwankungen aufweisen, da sie zum einen häufig nur auf einzelne Bodenproben mit lokal beschränkter Gültigkeit beruhen und zum anderen abhängig von den K_{OW} sind, die in der Literatur nicht immer einheitlich angegeben sind. KARICKHOFF et al. (1979) untersuchten diese Beziehung für mehrere Schadstoffe. Eine relativ einfache lineare Form ist z.B.:

$$K_{OC} = 0,411 \cdot K_{OW} \quad (8)$$

(KARICKHOFF 1981).

Der K_{OC} stellt praktisch eine über C_{org} normierte Form des linearen Verteilungskoeffizienten K_d dar, der sich bei linearen Isothermen aus der Schadstoffkonzentration im Boden und der Schadstoffkonzentration im Wasser oder Gas ermitteln läßt. Daher läßt sich der K_d auch errechnen mit:

$$K_d = \frac{C_{org} \%}{100} \cdot K_{OC} \quad (9)$$

Mit dem daraus ermittelten K_d läßt sich dann, bei bekannter Schadstoffkonzentration in der Flüssigphase (C_w), die sorbierte Konzentration im organischen Anteil des Feststoffs errechnen:

$$C_s = K_d \cdot C_w \quad (10)$$

Der K_{OW} liegt in katalogisierter Form für eine große Anzahl an Einzelsubstanzen vor (z.B. HANSCH & LEO 1979). Bei der Anwendung des K_{OC} -Konzepts müssen allerdings einige Vorbedingungen und Einschränkungen berücksichtigt werden:

1. Es wird davon ausgegangen, daß die Sorption am C_{org} immer gleich ist.
Dies ist nicht immer der Fall, da, wie auch in dieser Arbeit, je nach Art des C_{org} , große Unterschiede in der Sorption gemessen wurden (GARBARINI & LION 1986; GAUTHIER et al. 1987; GRATHWOHL 1989, 1990; SANNS 1990).

2. Es wird davon ausgegangen, daß die Sorption linear ist und nur am C_{org} stattfindet.
Die Sorption von organischen Schadstoffen ist oft konzentrationsabhängig, wie z.B. die von polaren Verbindungen, da auch die Sorptionskapazität von organisch gebundenem Kohlenstoff nicht unendlich ist. Daher sind ihre Isothermen nicht über den gesamten wasserlöslichen Bereich eines Schadstoffs linear (WALTERS 1981; WALTERS & LUTHY 1984b; GRATHWOHL 1989; KATZ et al. 1989).
STAUFFER & MACINTYRE (1986) stellten für Naphthalin bei Materialien mit extrem niedrigen C_{org} -Werten (Grundwasserleitermaterialien, Al_2O_3 und Goethit) eine Korrelation der Sorption mit C_{org} und der spezifischen Oberfläche des Gesamtmaterials fest. ROGERS et al. (1980) ermittelten eine Sorption von Benzol an Al- und Ca-Montmorillonit. Bei organischen Verbindungen mit hohen K_{OW} -Werten und niedrigen Wasserlöslichkeiten nimmt die hydrophobe Sorption stark zu und damit erhöht sich die Möglichkeit an Oberflächen zu sorbieren, die frei von C_{org} sind (MCCARTY et al. 1981; HERBERT et al. 1992) (s. 2.1).

3. Es wird davon ausgegangen, daß die Sorption unter Gleichgewichtsbedingungen stattfindet.
Dies wurde zwar immer vorausgesetzt, aber nie ernsthaft überprüft. Wie neuere Arbeiten zeigen, ist die Sorption bei manchen Proben und Schadstoffen stark abhängig vom Zeitraum, der zur Gleichgewichtseinstellung gewählt wurde (BALL & ROBERTS 1991a). Wie auch in dieser Arbeit gezeigt wird, können sich die K_d -Werte vervielfachen, wenn ein längerer Zeitraum betrachtet wird.

3. Materialien und Labormethoden

Aus den nachstehend beschriebenen versuchstechnischen und praktisch-analytischen Gründen wurden zwei PAK, Acenaphthylen (ANY) und Fluoranthren (FLA), als exemplarische Vertreter ausgewählt.

Mit FLA und den in 3.2.1 beschriebenen Boden- bzw. Sedimentproben wurden folgende Laborversuche durchgeführt:

- Batch-Sorptions-Gleichgewichtsversuche (Isothermen),
- Batch-Desorptionsversuche,
- Langzeitsorptionsversuche (Kinetikversuche zur Gleichgewichtseinstellung),
- Säulenelutionsversuche.

Zur Erarbeitung von Unterschieden und Gemeinsamkeiten im Vergleich mit FLA wurden mit ANY folgende Versuche durchgeführt:

- Batch-Sorptions-Gleichgewichtsversuche,
- Langzeitsorptionsversuche.

3.1 Verwendete PAK

3.1.1 Acenaphthylen ($C_{12}H_8$)

Acenaphthylen (ANY) stellt eine Kondensationsmöglichkeit des Cyclopentadiensystems mit zwei Sechsringen dar (Abb. 3.1).

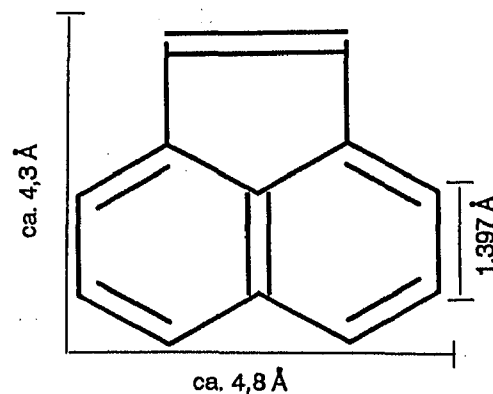


Abb 3.1: Strukturformel von ANY mit ungefähren Größenangaben in Angström (Kantenlänge von Benzol aus BEYER 1976).

Es kommt, neben seinem Hydrierungsprodukt Acenaphthen ($C_{12}H_{10}$), im Steinkohlenteer und nach der fraktionierten Destillation im sogenannten Naphthalinöl vor. Trotz der Kombination von zwei Sechsringen mit einem Fünfring enthält Acenaphthylen ein geschlossen konjugiertes Doppelbindungssystem im Molekül (KLAGES 1969). Die chemisch-physikalischen Eigenschaften sind in Tab. 3.1 kurz zusammengefaßt.

Tab. 3.1: Chemisch-physikalische Eigenschaften von ANY.

Ringe	Molegewicht	Schmelzpunkt (°C)	Sättigungsdampfdr. (torr) bei 20°C
3	154	92	$2,90 \cdot 10^{-2}$
Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 20°C	Siedepunkt (°C)	log K_{ow}	Dichte (g/cm ³) bei 20°C
16,1 ¹ /18,6 ² (ca. 10,1 bei 10°C)	265	4,07/3,94 ¹	0,899 ⁴

¹ WALTERS & LUTHY (1984b)

² In dieser Arbeit ermittelte Wasserlöslichkeit bei 20°C

³ VERSCHUEREN (1983)

Alle nicht näher gekennzeichneten Angaben stammen aus SIMS & OVERCASH (1983).

Die Wasserlöslichkeit für Acenaphthylen bei 20°C ist bis 1984 und z.T. auch später mit 3,93mg/l angegeben worden. Diese Löslichkeitsangabe hat wahrscheinlich ihren Ursprung in einem Schreibfehler bei MACKAY & SHIU (1977). In dieser Veröffentlichung ist für eine Verbindung mit dem Namen Acenaphthlen und der Summenformel $C_{12}H_{10}$ (Summenformel für Acenaphthen) eine Wasserlöslichkeit von 3,93mg/l (Wasserlöslichkeit von Acenaphthen) beschrieben. Da diese Wasserlöslichkeit immer wieder für Acenaphthylen angegeben wurde, muß davon ausgegangen werden, daß Acenaphthlen zwar für einen Schreibfehler gehalten worden ist, aber für einen Fehler in der Schreibweise von Acenaphthylen und nicht von Acenaphthen.

Die Wasserlöslichkeit von 16,1 mg/l von WALTERS & LUTHY konnte durch eigene Versuche in etwa bestätigt werden (s. Tab. 3.1).

ANY wurde für die vorliegende Arbeit ausgewählt, da es für PAK noch eine hohe Wasserlöslichkeit aufweist und mit der GC-FID Meßtechnik leicht nachzuweisen ist. Die Flüchtigkeit von ANY ist aber bereits so gering, daß unter den gegebenen Laborbedingungen nicht mit nennenswerten Verlusten über die Gasphase gerechnet werden mußte.

Für ANY sind zwar keine Angaben über Toxizität, Mutagenität und Karzinogenität bekannt, es zählt aber zu den PAK, die geruchsgebend für Teeröle sind und damit die geschmackliche Qualität von Grund- und Trinkwasser herabsetzen können.

Als Rohsubstanz wurde verwendet:

Acenaphthylen 95%, bezogen von ALDRICH Nr. A80-5 und verwendet wie erhalten;

ANY wird vom Hersteller als gesundheitsschädlich eingestuft.

3.1.2 Fluoranthen (C₁₆H₁₀)

Fluoranthen (FLA) baut sich aus einem Cyclopentadienring mit drei Sechsringen auf (Abb. 3.2). Es ist im sogenannten Teerpech enthalten, das als Rückstand (55 % der Ausgangsmenge) bei der ersten Stufe der technischen Aufbereitung des Steinkohlenteers, der fraktionierten Destillation, übrigbleibt.

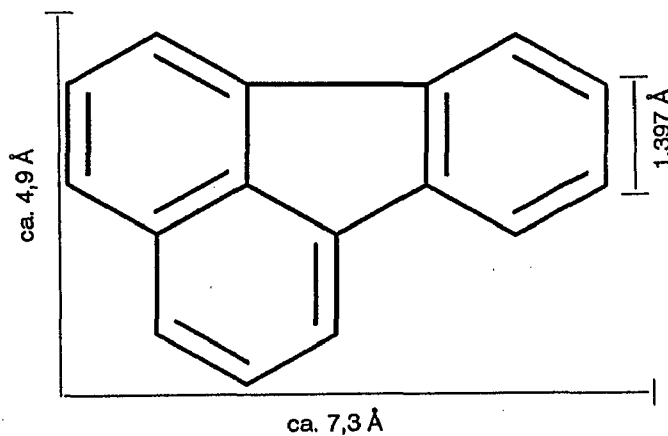


Abb. 3.2: Strukturformel von FLA mit ungefähren Größenangaben in Angström (Kantenlänge von Benzol aus BEYER 1976).

Tab. 3.2: Chemisch-physikalische Eigenschaften von FLA.

Ringe	Molgewicht	Schmelzpunkt (°C)	Sättigungsdampfdr. (torr) bei 20°C
4	202	111	6,00 · 10 ⁻⁶
Wasserlöslichkeit (mg/l) bei 25°C	Siedepunkt (°C)	log K _{ow}	Dichte (g/cm ³)
0,260 ¹ (ca. 0,105 bei 10°C)	250 ²	5,22 ³ /5,33	1,18 ⁴

¹ MACKAY & SHIU (1977); YALKOWSKY & VALVANI (1979); MILLER et al. (1985)

² VERSCHUEREN (1983)

³ YALKOWSKY & VALVANI (1979); MILLER et al. (1985)

⁴ RIPPEN (1988)

Alle nicht näher gekennzeichneten Angaben stammen aus SIMS & OVERCASH (1983).

Die angegebene Wasserlöslichkeit ist der am häufigsten verwendete Meß- oder Mittelwert, welcher auch als Grundlage in dieser Arbeit verwendet wurde.

Die exakte Bestimmung der Wasserlöslichkeit ist bei Fluoranthen, wie bei allen gering wasserlöslichen Verbindungen, relativ schwierig. Daher schwanken in der Literatur die Werte für die Wasserlöslichkeit bei einer bestimmten Temperatur recht stark. Ein Beispiel dafür sind die Werte, die bei RIPPEN (1988) und KISHI & HASHIMOTO (1989) zusammengetragen wurden. Bei RIPPEN schwanken die Werte eines EG-Laborvergleichstests zwischen 0,151mg/l und 0,306mg/l bei 20°C und bei KISHI & HASHIMOTO im Rahmen eines japanischen Ringtests zwischen 0,084mg/l und 0,24mg/l bei 20°C. Die großen Unterschiede, die außerdem noch zwischen den beiden Vergleichstests herrschen, zeigen die Unsicherheiten bzgl. der Bestimmung der Wasserlöslichkeit.

FLA wurde bei dieser Arbeit verwendet, da es als akut toxisch und mutagen eingestuft wird, in der Trinkwasserverordnung (1986) berücksichtigt ist und sich in den chemisch-physikalischen Eigenschaften deutlich von ANY unterscheidet.

Als Rohsubstanz wurde verwendet:

Fluoranthen 98-99%, bezogen von ALDRICH Nr. F80-7 und unverändert verwendet.

3.2 Kriterien zur Auswahl der Bodenproben

Für die einzelnen Versuche wurde ein möglichst repräsentativer Querschnitt südwestdeutscher Sedimente und möglicher Grundwasserleitermaterialien ausgewählt. Diese wurden z.T. bereits bei vorangegangenen Dissertationen am Geologisch-Paläontologischen Institut der Universität Tübingen verwendet (GRATHWOHL 1989; SANNS 1990). Zu diesen Proben wurden zur Isolierung einzelner Sorptionsparameter weitere in 3.2.1 näher beschriebene Proben und Materialien hinzugezogen. Bei der Wahl der Bodenproben wurde versucht, den bekannten und weiteren möglichen, die Sorption steuernden bzw. beeinflussenden Parametern Rechnung zu tragen. Zu diesen Parametern zählen:

- der Gehalt organisch gebundenen Kohlenstoffs,
- die Art des organisch gebundenen Kohlenstoffs,
- die spezifische Oberfläche der Gesamtprobe,
- die Korngrößenverteilung der Gesamtprobe.

In der Vergangenheit hat sich die Betrachtung des Sorptionsverhaltens von organischen Schadstoffen oft auf einen Schadstoff und eine Bodenprobe beschränkt, so daß weder eine schadstoffübergreifende noch eine bodenübergreifende Aussage daraus getroffen werden konnte (ABDUL et al. 1986; PODOLL et al. 1989). Dazu kommen Arbeiten, bei denen eine größere Anzahl an organischen Verbindungen und wenige Bodenproben verwendet wurden. Dabei wurden häufig Sub-

stanzen aus verschiedenen Schadstoffgruppen (Pestizide, polychlorierte Biphenyle, Monoaromate, Phenole, PAK usw.) verwendet, deren Sorptionsverhalten an einer Bodenprobe, mit manchmal lokal eng begrenzter Gültigkeit, vergleichend getestet wurde (ROGERS et al. 1980; BRIGGS 1981; CHIOU et al. 1983; GOERLITZ 1984; HARMSEN et al. 1988; LARSEN et al. 1988; LARSEN et al. 1989). Der Ansatz für die Untersuchungen in dieser Arbeit geht im Gegensatz dazu von boden- bzw. sedimentspezifischen Parametern aus, die das Sorptionsverhalten von zwei repräsentativen Vertretern einer Schadstoffgruppe beeinflussen.

3.2.1 Verwendete Bodenproben

Da alle Versuche unter wassergesättigten Bedingungen durchgeführt wurden, lag das Hauptinteresse bei Proben, die als Grundwasserleiter oder -halbleiter fungieren können. Die pelitischen Proben bzw. Tonsteine sind zum Vergleich mit Nichtleitern herangezogen worden. Die restlichen Proben dienen der Klärung von einzelnen, die Sorption beeinflussenden Faktoren und deren Gewichtung in Bezug auf das Sorptionsverhalten insgesamt. Die zerkleinerten Primärgesteine entstammen z.T. verschiedenen Verwitterungsstufen, was bei der Auswertung der Ergebnisse berücksichtigt werden muß. Die Verwitterungsstufen wurden nach EINSELE et al. (1985) mit W0 (unverwittert/bergfrisch) bis W5 (plastiziert/vollkommen verwittert) eingeteilt.

Tab. 3.3: Untersuchte Böden, Sand- und Lößproben.

Probe	Abkürzung
Neckarsand	NS
Rheinsand	RS1
Löß	Lö4
Lößnaßboden	N2
Lößboden	Bt2
Auelehm	A1
Rendzina	Ren
Torf	T

Tab. 3.4: Untersuchte, zerkleinerte Primärgesteine.

Probe	Abkürzung	Verwitterungsstufe (W0-W5)
Seekreide	SK	0
Haldenhofmergel	m4a	2
Opalinuston	ba1	1
Posidonienschiefer	le1	1
Wellendolomit	mu1	3
Schilfsandstein	km2	1
Ob. Bunte Mergel	km3	2
Stubensandstein	km4	2
Oberrotliegendes	ro4	2

Tab. 3.5: Vergleichsproben mit einem hohen Anteil an organisch gebundenem Kohlenstoff (>80%).

Probe	Abkürzung
Flammkohle	Fl
Mattbraunkohle	Br

Tab. 3.6: Vergleichsproben mit extrem wenig (< 0,03%) organisch gebundenem Kohlenstoff.

Probe	Abkürzung
Kristall-Quarzkies	QK
Kristall-Quarzsand	QS
Kristall-Quarz-Mehl	QM
Kaolinit	Kaol

3.2.2 Aufbereitung der Bodenproben

Alle Proben wurden in Anlehnung an VON OEPEN et al. (1989) luftgetrocknet und je nach Art der Probe unverändert für die Versuche verwendet oder im Backenbrecher bzw. einer Schlag-

kreuzmühle auf Korngrößen < 2mm zerkleinert und homogenisiert. Zur Gewinnung des QM wurde ein Teil des QS mit einer Scheibenschwingmühle pulverisiert. Weitere Bearbeitungsschritte wurden nicht vorgenommen, um die Eigenschaften der Proben möglichst wenig zu verändern. (Zusammenfassung der bodenspezifischen Parameter im Anhang Tab. A.1 und A.2).

3.2.3 Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org})

Wie bereits in 2.1 erwähnt, spielt die Menge an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org}) eine wichtige Rolle bei der Sorption von organischen Verbindungen. Die möglichst exakte Bestimmung kann daher von entscheidender Bedeutung für Aussagen über das Sorptionsverhalten und alle damit zusammenhängenden Faktoren (Mobilität etc.) sein.

Ein Vergleich der am häufigsten verwendeten Methode, Bestimmung durch Glühverlust (bei 550°C), mit zwei anderen Labormethoden (nasse Veraschung und Elementaranalyse) zeigt, daß die Bestimmung durch Glühverlust die größten Fehler aufweist (GRATHWOHL 1989; SANNS 1990). Das Entweichen von Kristallwasser aus Tonmineralen und von CO_2 aus Karbonaten beim Glühverlust führt meist zu erhöhten Werten, die sich nicht durch einen allgemeinen Korrekturfaktor berichtigen lassen, da der Fehler vom Mineralbestand abhängig ist und daher stark schwankt.

Die NaBoxidation ("Lichterfeld-Methode"; SCHLICHTING & BLUME 1966) und die Elementaranalyse zeigen dagegen eine sehr gute Übereinstimmung (SANNS 1990). Die Elementaranalyse ist aufgrund der kompletten Zerlegung des Probenmaterials in seine elementaren Bestandteile zwar recht genau, allerdings auch sehr aufwendig und nicht überall durchführbar.

Aus den oben aufgeführten Gründen wurde der C_{org} -Gehalt mit der "Lichterfeld-Methode" gemessen. Bei diesem Verfahren wird das organische Material der Probe mit Kaliumdichromat in schwefelsaurer Lösung oxidiert. Dabei geht Cr^{6+} in Cr^{3+} über, welches dann mit einem Spectrophotometer im Bereich der maximalen Absorption mit einem 578nm Filter gemessen werden kann. Die Umrechnung in C_{org} erfolgt dann über die Eichsubstanz (33,5g Di-Natrium-Oxalat in 1l dest. Wasser). Ein Milliliter der Eichlösung entspricht 1,5mg oxydierbarem Kohlenstoff. Durchschnittlich hat die organische Bodensubstanz 58% C_{org} . Damit läßt sich der Gehalt eines Bodens an organischem Material (OM) aus C_{org} berechnen.

3.2.4 Spezifische Oberfläche (S_{sp})

Die Bestimmung der spezifischen Oberfläche wurde mit einem Areameter der Firma Ströhlein nach dem BET-Verfahren durchgeführt. Man macht sich dabei die Eigenschaft von Feststoffen

zunutze, Gasmoleküle an ihrer Oberfläche zu sorbieren. Die Anzahl der Gasmoleküle, die eine monomolekulare Schicht auf der Oberfläche bilden, läßt sich aus dem Verlauf der Adsorptionsisotherme berechnen. Die Gesamtoberfläche des Feststoffes ergibt sich aus dem sorbierten Gasvolumen und dem als bekannt angenommenen Flächenbedarf eines Stickstoffmoleküls. Vor der Messung müssen von der Probe die bei Raumtemperatur bereits adsorbierten Gasmoleküle entfernt werden. Dazu wird die Probe zunächst auf 150°C erhitzt und dann mit Stickstoff gespült. Die spezifische Oberfläche ergibt sich aus dem Meßgas-Verbrauch (Stickstoff) im Probengefäß bei -196°C im Vergleich zu einem leeren Referenzgefäß.

3.2.5 Karbonatgehalt, Korngrößenverteilung und Korndichte

Der Karbonatgehalt wurde mit dem Titrationsverfahren bestimmt. Die in der Probe enthaltenen Karbonatanteile wurden dazu mit einer definierten Menge an 1N Salzsäure versetzt. Die unverbrauchte Säuremenge wurde anschließend mit 0,5N Natronlauge zurücktitriert, wobei Bromphenolblau als Indikator verwendet wurde. Aus der verbrauchten Säuremenge wurde dann der Karbonatgehalt ermittelt.

Die Korngrößenverteilung wurde mittels Siebung und Schlämmanalyse (Aräometermethode nach Casagrande) nach DIN 18123 bestimmt.

Die Korndichte wurde nach DIN 18124 mit dem Kapillarpyknometer ermittelt. Abweichend von der DIN-Norm wurde, wegen der besseren Benetzungseigenschaften, bei Proben mit einem sehr hohen Gehalt an organischem Material statt deionisiertem Wasser Methanol verwendet.

3.3 Analytik der PAK und Probenaufbereitung

3.3.1 Analysenbedingungen

Die derzeit gängigsten Methoden zur PAK-Analyse nach der EPA-Methode sind gaschromatographische (GC) und flüssigchromatographische (HPLC) Methoden, wobei in den letzten Jahren ein deutlicher Trend in Richtung Flüssigchromatographie (HPLC und "reversed phase"-HPLC) zu verzeichnen ist (KICINSKI & KETTRUP 1987, 1988; KINKELDEI et al. 1990; JANßEN 1990). Für die sechs PAK der Trinkwasserverordnung von 1986 ist die Dünnschichtchromatographie vorgesehen und wird in verbesserter Form auch z.T. eingesetzt (FUNK et al. 1991). Im Rahmen dieser Arbeit wurden GC- und HPLC-Methoden angewendet.

Zur gaschromatographischen Analyse von ANY wurde ein CARLO ERBA HRGC 5160 Mega Series Gaschromatograph mit einem Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. Die Konzen-

trationen wurden mit einem Computer-Integrator durch Integration der Peakflächen errechnet. FLA wurde mit einem HPLC-System der Firma WATERS in Kombination mit einem programmierbaren Fluoreszenzdetektor gemessen. Die Auswertung erfolgte computergestützt mit dem WATERS MAXIMA 820 Chromatographie-Softwarepaket.

ANY wurde gaschromatographisch bestimmt, da es für den Fluoreszenzdetektor keine ausreichend empfindliche Wellenlänge gibt, die für eine Messung in niedrigen Konzentrationsbereichen geeignet wäre.

Die Eichung wurde mit Hilfe eines externen Standards durchgeführt, um die spezifische Empfindlichkeit des Detektors (Response Faktor) gegenüber den einzelnen PAK zu ermitteln und mit einem internen Standard (Fluoren (FLN)) ergänzt, um unerwünschte Einengungseffekte durch Verdunstung des Lösungsmittels und ungleichmäßige Injektionsmengen korrigieren zu können (SCHOMBURG 1987; WERSHAW et al. 1987).

Externer Standard:

16 PAK Standardmix, nach EPA Methode 610 von der Firma AMCHRO.

Interner Standard:

Fluoren 98%, von ALDRICH Nr. 12 833-3.

Tab. 3.7: Analysenbedingungen GC.

Gaschromatograph	Carlo Erba 5160 Mega Series	
	Multifunktionskontrolleinheit MFC 510	
Detektor	Flammenionisationsdetektor (FID)	
	Kontrolleinheit EL 480	
Trennsäule	Restek Rt _x -5 "fused silica" Kapillarsäule	
Stationäre Phase	Crossbonded; 95% Dimethyl- und 5% Diphenylpolysiloxane	
	1,50µm df (SE-54)	
Länge/Durchmesser	30m/0,53mm i.D.	
Trägergas	Stickstoff 5.0	
Detektor	H ₂	50kPa
	Synthetische Luft	100kPa
Temperatur	Detektorbasis	300°C
	Injektor	270°C
Temperaturprogramm	100°C 1min; 10°C/min->150°C; 150°C 1min; 20°C/min->250°	
Laufzeit	12min	

Tab. 3.8: Analysenbedingungen HPLC.

Pumpen	2 Waters 501 HPLC Pumpen	
Detektor	Perkin-Elmer LS-3B Fluoreszenz-Spektrometer	
AD-Wandler/Interface	Waters System Interface Modul (SIM)	
Probenaufgabeeventil	Rheodyne six-port; 20µl Probenschleife	
Trennsäule	Macherey-Nagel ET 150/8/4 Nucleosil 5, C18	
Flußmittel	Acetonitril/Wasser (88:12)	
Flußrate	1ml/min	
Laufzeit	5min	
Wellenlängen	Excitation	Emission
Fluoren	295nm	330nm
Fluoranthen	285nm	464nm

Beim GC wurden die Proben in Dichlormethan und beim HPLC in Methanol injiziert. Beim HPLC wurde auf eine direkte Injektion in wässriger Phase verzichtet, um Sorptionseffekte im Injektionsventil, wie sie z.B. für Acenaphthen festgestellt wurden (DOLAN 1991), zu vermeiden.

3.3.2 Wasserproben aus Batch-Versuchen

Die Gewinnung der Wasserproben erfolgte durch Abzentrifugieren der Festphase von der Flüssigphase. Diese häufig verwendete Methode der Phasentrennung (HERBES 1977; MEANS et al. 1980a; ROGERS et al. 1980; CHIOU et al. 1983; WEBER et al. 1983; WALTERS & LUTHY 1984b; KARICKHOFF & MORRIS 1985; NKEDI-KIZZA et al. 1985; GSCHWEND & WU 1985; STAUFFER et al. 1988) weist erheblich weniger Systemverluste auf, als bei der Filtration von Wasserproben festgestellt wurde (ABDEL-MOATI 1990; HERBERT et al. 1992). Die Proben wurden 30min bei 5000U/min zentrifugiert. Feinste Schwebstoffe, die in dieser Zeit und bei der beschriebenen Umdrehungszahl nicht absedimentiert waren, wurden hier per Definition zur Flüssigphase gerechnet. Mittels der Umdrehungszahl, der Zentrifugendauer, dem Rotordurchmesser und der Winkelgeschwindigkeit konnte, unter Einbeziehung der Korndichte der einzelnen Materialien, errechnet werden, bis zu welchem Korndurchmesser die Proben beim Zentrifugieren absedimentierten. Die Sediment- und Bodenproben waren demnach bis zu einem Korndurchmesser von 0,11 - 0,12µm absedimentiert, während die Kohlen und der Torf sich bis 0,20 - 0,25µm absetzten, da sie eine wesentlich geringere Dichte besitzen (Tab. A.3 im Anhang). Der Gehalt an

festen Wasserinhaltsstoffen entspricht damit dem nach einer Ultrafiltration mit einem 0,20µm-Filter. Die gelösten und suspendierten Wasserinhaltsstoffe werden pauschal zur Flüssigphase gerechnet, also z.B. auch organische Makromoleküle etc.

Um herauszufinden, ob die Umdrehungszahl und/oder die Dauer der Zentrifugation einen Einfluß auf die Schadstoffkonzentration in der flüssigen Phase haben, wurden schadstoffbelastete Proben bei unterschiedlichen Umdrehungsgeschwindigkeiten (zwischen 1000U/min und 8000U/min) und verschieden lange (zwischen 10min und 60min) zentrifugiert. Dabei stellten sich keine signifikanten Unterschiede in der Schadstoffkonzentration in der flüssigen Phase ein. Frühere Tests (ABDUL & GIBSON 1986; SERVOS & MUIR 1989) kamen zu dem gleichen Ergebnis.

Die Extraktion der Wasserproben erfolgte mit Hilfe eines VAC ELUT SPS 24 der Firma Analytichem International. Es handelt sich dabei um eine Probenaufbereitungsstation zur Festphasenextraktion (solid phase extraction). Zur Extraktion bzw. Elution wurden Extraktionssäulen verwendet, deren stationäre Phase aus einer Packung von an Silicagel gebundenem Octadecyl (C18) besteht; dieses Packungsmaterial ist spezifisch für unpolare Stoffe. Die Festphasenextraktion ist eine wirtschaftliche und lösemittelsparende Alternative zur flüssig/flüssig Extraktion (KICINSKI & KETTRUP 1988; STAHL et al. 1989; KINKELDEI et al. 1990; MARKELL et al. 1991). Es handelt sich zudem um ein sehr schnelles und trotzdem genaues Verfahren, das bei geringen Schadstoffkonzentrationen durch die Anreicherung auf der Festphase ein gutes Verhältnis von Peakhöhe und Basislinienrauschen gewährleistet.

In Abhängigkeit vom Hersteller und der Packungsmenge der Säulen, zeigten sich bei einem Vergleich verschiedener Extraktionsröhrchen unterschiedliche Wiederfindungsraten. Die besten Wiederfindungsraten der getesteten Röhrchen und bei den verwendeten Probenvolumina wiesen die "AMCHRO C18 unendcapped" Extraktionssäulen mit einem Packungsvolumen von 100mg auf (Wiederfindung >95%). Bei anderen Röhrchen wurden schlechtere Wiederfindungsraten (70-85%), wie z.B. bei KICINSKI & KETTRUP (1988), erreicht.

Die Extraktionssäulen wurden mit drei Lösungsmitteln steigender Polarität vorgereinigt (Cyclohexan, Methanol, Wasser). Nach der Zugabe des internen Standards (in Methanol) wurden die Wasserproben (Probenvolumen jeweils 100ml) dann mit leichtem Unterdruck - Flußrate ca. 5ml/min - über die Festphase gesaugt. Nach anschließender Trocknung der Säulen im Luftstrom wurden die auf der Festphase sorbierten PAK mit Dichlormethan wieder eluiert und am GC gemessen. Für die Messung am HPLC wurden die Proben vorher im Stickstoffstrom bis kurz vor der Trocknung abgeblasen und dann mit Methanol wieder aufgenommen.

3.3.3 Bodenproben aus Batch-Versuchen

Zur Bilanzierung der Batch-Versuche wurden nach Versuchsende die Boden- bzw. Sedimentproben extrahiert. Dazu wurden die Proben wiederum zentrifugiert und anschließend die Flüssigphase so weit wie möglich abpipettiert. In einem Exsikkator mit Kieselgel wurden die Proben vorge-trocknet; die Endtrocknung erfolgte durch Zugabe von wasserfreiem Natriumsulfat zur Bodenprobe. Den trockenen Bodenproben wurde der interne Standard zugegeben, dann erfolgte die Extraktion mit Soxhlet-Apparaturen und Dichlormethan als Extraktionsmittel.

Anschließend wurde der Extrakt in einem Rotationsverdampfer eingeengt und im Stickstoffstrom bis kurz vor der Eintrocknung eingedampft. Danach wurden die Proben mit Cyclohexan wieder zurückgelöst und in der Lösungsmittelphase über eine Kieselgelsäule gespült, so daß die Proben von feinen Schwebstoffen und polaren Verunreinigungen weitestgehend befreit waren. Die Kieselgelsäule wurde daraufhin mit einem mehrfachen des Probenvolumens mit Cyclohexan nachgespült. Die gesamte Cyclohexan-Menge wurde dann wiederum im Rotationsverdampfer und im Stickstoffstrom wie oben eingedampft. Anschließend wurde die Probe mit Methanol zurückgelöst und konnte analog zu den Wasserproben gemessen werden.

Dichlormethan gilt bei kurzen Extraktionszeiten (wenige Stunden) und für höher kondensierte PAK nicht als ideales Lösungsmittel zur Soxhletextraktion. Benzol und Toluol werden hier häufig bevorzugt, haben aber die Nachteile, daß sie (vor allem Benzol) toxisch und karzinogen, leicht entzündlich und aufgrund ihres Siedepunktes sehr schwierig einzudampfen sind (SOLTYS et al. 1986). Die relativ gefährliche Laborhandhabung und die Gefahr bei der Eindampfung Anteile der extrahierten Substanzen zu verlieren, ließen diese beiden Lösemittel als Extraktionsmittel ausscheiden. Ein durchgeführter Vergleich mit Dichlormethan, Cyclohexan und Toluol zeigte nach langen Extraktionszeiten, je nach Material drei bis sieben Tage, keine nennenswerten Unterschiede. Dies gilt selbstverständlich nicht für Kohlen, Ölschiefer und ähnliche Substrate. Dichlormethan hat zudem einen Siedepunkt von nur 37,2°C und läßt sich daher, bzgl. der Zielsubstanzen, schonend eindampfen. Ein Extraktionstest von GRIMMER (1985) zeigt für PAK mit vier Ringen, selbst bei nur dreistündiger Extraktion mit Dichlormethan, eine Wiederfindungsrate von mehr als 95%.

4. Versuchsanordnung

Als Grundvoraussetzung wurde bei allen Sorptionsversuchen angenommen, daß PAK gelöst im Wasser vorliegen (z.B. PAK-"Fahne" im Grundwasserabstrom eines Teerölschadens). Bei den Desorptions- und Säulenelutionsversuchen wurde vorausgesetzt, daß das Probenmaterial bis zur vorliegenden Konzentration mit PAK aus dem Grundwasser belastet worden ist und dann mit PAK-unbelastetem Wasser in Kontakt kommt (z.B. nach Aushub des Schadensherdes oder bei Bodenwaschverfahren). Um im Labormaßstab noch annähernd natürliche Bedingungen zu erzielen, wurden die Proben, wie in 3.1.2 beschrieben, aufbereitet und nicht weiter verändert. Die Batch-Versuche wurden bei 10°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) und unter Lichtabschluß durchgeführt. Da die verwendete Zentrifuge ein Kühlaggregat besitzt, konnte auch während der Zentrifugierung die Versuchstemperatur beibehalten werden. Die Säulenversuche wurden bei 20°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) vorgenommen. Für die Versuche wurde deionisiertes Wasser verwendet, das keine PAK-Vorbelastung aufwies.

4.1 Sorptions- und Desorptionsversuche

Die Sorptions- und Desorptionsversuche wurden in Form von Batch-Gleichgewichtsversuchen durchgeführt. Dafür wurden 250ml SCHOTT-Glasreaktionsgefäße mit teflonbeschichtetem Schraubverschluß verwendet, da diese bei einem Vergleich verschiedener Glasgefäße die geringste Systemsorption aufwiesen. Die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zwischen den einzelnen Belastungsstufen betrug 4 Tage (96h), da aufgrund von Literaturwerten spätestens zu diesem Zeitpunkt mit einer vollständigen Gleichgewichtseinstellung gerechnet wurde (s. 4.2).

4.1.1 Sorptionsversuche

Alle Batch-Experimente wurden dreifach durchgeführt, d.h. in je drei Gläser wurden jeweils 25 Gramm der Bodenprobe eingewogen und dann bei der ersten Belastungsstufe mit 250ml PAK-belastetem Wasser aufgefüllt. Eine Ausnahme bzgl. der Einwaage bildeten nur die Braunkohle (Br), die Flammkohle (Fl) und der Torf (T). Da bei diesen Proben mit einer extrem starken Sorption zu rechnen war, wurden bei Fl ein Gramm, bei Br zwei und beim Torf zehn Gramm eingewogen. Bei höheren Boden/Wasser-Verhältnissen wäre der PAK-Nachweis problematisch gewesen. Konstante Einwaagen bei den Dreifachversuchen verhinderten eine Beeinflussung durch den sogenannten "solid-concentration-effect". Der "solid-concentration-effect" bezeichnet die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Einwaage der Festsubstanz im Batch-Glas (VOICE et al. 1983; MACKAY & POWERS 1987). Bei einer sehr kleinen Einwaage wird die Menge an fein-

sten Schwebstoffen, Kolloiden und z.B. gelösten Huminsäuren ebenfalls kleiner. Da diese Inhaltsstoffe aber nur unter extremen Bedingungen von der "reinen" Flüssigphase zu trennen sind, müssen sie zur Flüssigphase gerechnet werden, die bei dieser Arbeit über die Bedingungen bei der Zentrifugation definiert wird. Da die PAK-Konzentration der Flüssigphase im Vergleich immer auf dieselbe Wassermenge (ein Liter) bezogen wird, mißt man bei einer unterschiedlichen Menge von als Sorbent fungierenden und in Schwebelag befindlichen Wasserinhaltsstoffen auch eine unterschiedliche Schadstoffkonzentration im Wasser. Dies bedeutet: Bei einer sehr kleinen Einwaage mißt man eine im Verhältnis zu geringe Konzentration und ermittelt damit eine zu kleine Sorption. Verringert man die Einwaage, z.B. um das hundertfache, kann sich der K_d fast verzehnfachen (VOICE et al. 1983). Dies bedeutet, daß die absoluten Werte von Batch-Experimenten verschiedener Arbeiten nur bedingt miteinander vergleichbar sind. Der Verlauf der Isothermen bleibt aber etwa derselbe (VOICE et al. 1983).

Zur Erhöhung des Schadstoffgehaltes in den Batch-Gläsern wurde zunächst von jedem Glas die Hälfte des Wassers entnommen, abzentrifugiert, extrahiert und dann analysiert (s. 3.3.2). Dann wurden die Gläser mit einer Lösung höherer Konzentration wieder aufgefüllt und während der Zeit zur Gleichgewichtseinstellung ca. alle 12 Stunden aufgeschüttelt. Es wurde darauf verzichtet die Proben kontinuierlich zu schütteln, da es durch Abrieb der Probenpartikel zu ständigen Veränderungen des Probenmaterials kommt, so daß nicht mit einer Gleichgewichtseinstellung zu rechnen wäre.

Zum Vergleich wurden vier gleiche Batch-Gläser ohne Sediment- bzw. Bodenprobe derselben Behandlung unterworfen und bei allen Versuchsreihen mitbearbeitet. An Hand der Konzentrationen in diesen Gläsern konnte eine mögliche Sorption an den Glaswandungen und am Teflonseptum ermittelt werden und so die tatsächliche Masse festgestellt werden, die an Schadstoffen dem System Wasser/Boden bei der jeweiligen Konzentration zur Verfügung standen. Die Konzentrationen in den Referenzgläsern nahmen über den Versuchszeitraum nicht ab, so daß ein Abbau der PAK ausgeschlossen werden konnte. Die Konzentrationen wurden bei 60 - 80% der Wasserlöslichkeit allerdings sehr stark von der dann einsetzenden Systemsorption verändert. Bei den Proben RS1 und NS zeigte sich dies z.B. durch einen deutlich sichtbaren gelben ANY-Überzug der Sandkörner. Bei FLA mußten alle Sorptionsversuche bei 60 - 80% der Wasserlöslichkeit in den Referenzgläsern abgebrochen werden, da die Systemsorption zu groß wurde. Damit fehlte ab diesem Zeitpunkt die Grundlage zur exakten Berechnung der Schadstoffverteilung in den Probengläsern (Abb. 4.1). Dies hat zur Folge, daß die Isothermen verschieden lang sind, da je nach Sorptionsverhalten des Probenmaterials zu diesem Zeitpunkt eine unterschiedliche Schadstoffverteilung zwischen fester und flüssiger Phase vorlag, also unterschiedliche Schadstoffmengen von den Probenmaterialien sorbiert worden waren.

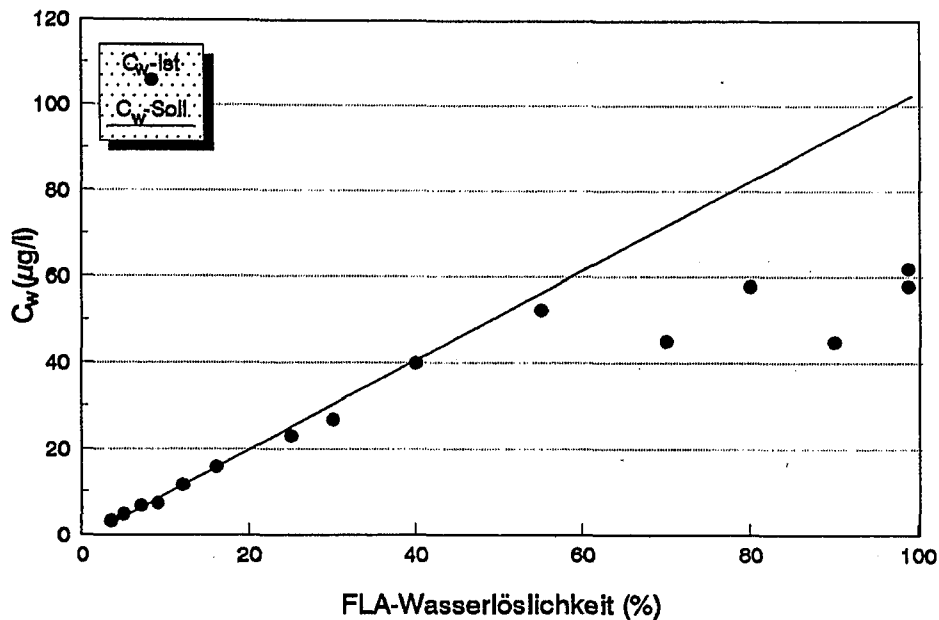


Abb. 4.1: FLA-Systemsorption in den Referenzgläsern. C_w -Soll gemessen in der Stammlösung und C_w -Ist nach vier Tagen Gleichgewichtseinstellung, gemessen in den Referenzgläsern.

Mit Hilfe der Referenzgläser konnte der absolute Fehler von der Dotierung, über die Aufbereitung und schließlich die Analyse der Proben ermittelt werden. Der Gesamtfehler schwankt, je nach Probenmaterial, zwischen 10 und 15%, wovon etwa die Hälfte zu Lasten der Dotierung und der Probenaufbereitung geht. Ein Viertel ist der Festphasenextraktion und das letzte Viertel der Analytik zuzurechnen. Aus je drei gemessenen Werten pro Referenzglas und Boden bzw. Sediment wurde das arithmetische Mittel errechnet. Geht man davon aus, daß die Abweichungen, welche die Proben untereinander aufweisen, über den gesamten Versuchsverlauf im Verhältnis gleich bleiben, erhält man somit einen Wert, der das Verhalten der Proben am besten charakterisiert (MARSAL 1967).

Wie aus der Abb. 4.1 zu ersehen ist, ist die Systemsorption bis zum oben erwähnten Bereich der Wasserlöslichkeit so gering, daß eine Korrektur für die Systemsorption bei der Berechnung der Schadstoffkonzentration am Feststoff nicht notwendig war. Die an den einzelnen Bodenproben sorbierte Schadstoffmenge der ersten Belastungsstufe wurde mit folgender Berechnung ermittelt:

$$C_s = \frac{(C_{dot} - C_w) \cdot V_w}{m_d} \quad (11)$$

mit:

C_s	= PAK-Konzentration der Festphase im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
C_{dot}	= gemessene PAK-Konzentration im Referenzglas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
C_w	= PAK-Konzentration des Wassers im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
V_w	= Volumen der Flüssigphase	[l]
m_d	= Trockeneinwaage der Festphase	[kg]

Die Konzentrationen der weiteren Belastungsstufen ergaben sich aus:

$$C_s = \frac{(C'_s \cdot m_d) + [((C_{dot} - \frac{C'_{dot}}{2}) - (C_w - \frac{C'_w}{2})) \cdot V_w]}{m_d} \quad (12)$$

mit:

C_s	= neue PAK-Konzentration der Festphase im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
C'_s	= alte PAK-Konzentration der Festphase im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{kg}$]
C_{dot}	= neue gemessene PAK-Konzentration im Referenzglas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
C'_{dot}	= alte gemessene PAK-Konzentration im Referenzglas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
C_w	= neue PAK-Konzentration des Wassers im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
C'_w	= alte PAK-Konzentration des Wassers im Batch-Glas	[$\mu\text{g}/\text{l}$]
V_w	= Volumen der Flüssigphase	[l]
m_d	= Trockeneinwaage der Festphase	[kg]

Zur Belastung der Proben mit dem jeweiligen PAK wurde eine Stammlösung hergestellt. Dazu wurde die benötigte Wassermenge (3 - 5 l) über eine Mikroliterspritze mit dem jeweiligen PAK in Methanolphase (5 - 100 μl Methanol; je nach PAK-Konzentration) dotiert, dessen Konzentration wurde wiederum vorher gemessen und mit einem PAK-Standard verglichen, so daß die exakte Ausgangskonzentration bekannt war.

Die Konzentrationen wurden bei ANY bis zu 10 000 $\mu\text{g}/\text{l}$ in den Referenzgläsern, knapp unterhalb der Löslichkeit von ANY, jeweils um Faktor 5 bzw. 2 gesteigert (z.B. 1, 5, 10, 50, 100, 500, 1 000, 5 000 und 10 000 $\mu\text{g}/\text{l}$).

Bei Fluoranthen wurde die Konzentration für die erste Belastungsstufe um eine Größenordnung niedriger gewählt als bei Acenaphthylen, da die Löslichkeit um ca. zwei Zehnerpotenzen unter

der von ANY liegt. Die Belastungsstufen wurden in relativ kleinen Schritten durchgeführt, um bei dieser geringen Löslichkeit auch im Bereich niedrigerer Konzentrationen eine möglichst exakte Beschreibung der Isothermen zu erhalten. Dazu wurde die Konzentration im Referenzglas, ungefähr bis zur Löslichkeit von FLA, jeweils verdoppelt (z.B. 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2 µg/l usw.).

Der größte Vorteil der stufenweisen Belastung der Batch-Gläser, gegenüber einmaliger Belastung mit unterschiedlichen Konzentrationen, ist die Möglichkeit auf Lösungsvermittler zu verzichten, um hohe Konzentrationen an der Festphase zu erreichen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, Proben, die wenig sorbieren, sehr schnell sukzessive mit Schadstoffen zu beladen und dadurch eine entsprechend hohe Gleichgewichtskonzentration im Wasser zu erreichen. Somit kann bei diesen Proben ein großer Teil der Isotherme ermittelt werden.

Die Nachteile dieser Methode sind eher technischer und zeitlicher Natur. Es werden viele Bearbeitungs- und Probenaufbereitungsschritte benötigt. Bei einer Gleichgewichtseinstellung von vier Tagen für jede Belastungsstufe muß man, bei Proben, die viel sorbieren, einen sehr langen Zeitraum für die Bestimmung einer Isotherme einkalkulieren. Da die Wasserlöslichkeit der PAK sehr gering ist, wird der einmaligen Aufnahmekapazität des Wassers enge Grenzen gesetzt, so daß die Beladung nur in kleinen Schritten durchgeführt werden kann.

4.1.2 Sorptionsversuche mit schwebstofffreien Proben

Um einen möglichen Einfluß des in 4.1.1 beschriebenen "solid-concentration-effect" quantifizieren zu können, wurden zwei geeignete Proben (QS und QK) mit deionisiertem Wasser gewaschen. Dazu wurden die Proben so lange mit Wasser aufgeschlämmt und das überstehende Wasser mit den Schwebstoffen abgeleert, bis makroskopisch keine Trübe mehr im Wasser zu erkennen war. Die Beladung mit FLA, die Probenaufbereitung und die Analytik erfolgte analog zu den Proben aus den "normalen" Sorptionsversuchen.

Die Proben haben im folgenden die Bezeichnungen QSI und QKI.

4.1.3 Desorptionsversuche

Für die Desorptionsversuche wurden zwei Proben der Sorptionsversuchsreihen genommen, die dritte Probe wurde zur Bilanzierung per Soxhlet extrahiert. Die Desorptionsversuche, die nur für FLA durchgeführt wurden, liefen in umgekehrter Reihenfolge ab als die Sorptionsversuche. Den Batch-Gläsern wurde wieder die Hälfte der Flüssigphase für die Analyse entnommen, nur wurden die Gläser diesmal mit PAK unbelastetem, deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Proben-

aufbereitung, Extraktion und Analyse erfolgte analog zu den oben beschriebenen Proben. Als Zeitraum für die Gleichgewichtseinstellung wurden ebenfalls 4 Tage gewählt. Die Versuchsreihen wurden so lange durchgeführt bis die FLA-Konzentration in der Flüssigphase bei etwa 0,1 µg/l lag. Nach Abschluß der Desorptionsreihen wurde der gesamte Feststoffanteil beider Batch-Gläser zur Bilanzierung per Soxhlet extrahiert. Die Berechnung der jeweiligen FLA-Konzentration an der Festphase, unter Berücksichtigung der desorbierten Schadstoffmenge, wurde errechnet mit:

$$C_s = \frac{(C'_s \cdot m_d) - [(C_w - \frac{C'_w}{2}) \cdot V_w]}{m_d} \quad (13)$$

mit:

C_s	= neue PAK-Konzentration der Festphase im Batch-Glas	[µg/kg]
C'_s	= alte PAK-Konzentration der Festphase im Batch-Glas	[µg/kg]
C_w	= neue PAK-Konzentration des Wassers im Batch-Glas	[µg/l]
C'_w	= alte PAK-Konzentration des Wassers im Batch-Glas	[µg/l]
V_w	= Volumen der Flüssigphase	[l]
m_d	= Trockeneinwaage der Festphase	[kg]

4.2 Langzeitsorptionsversuche

Da in der Literatur die Zeiträume, die zur vermuteten oder getesteten Gleichgewichtseinstellung gewährt wurden, recht große Schankungen aufweisen, wurden zur Bestimmung dieser Einflußgröße Langzeitsorptionsversuche über 50 Tage durchgeführt. Je nach Schadstoff differieren die Zeiten zur postulierten Gleichgewichtseinstellung von wenigen Stunden (ROGERS et al. 1980; DI TORO & HORZEMPA 1982; SCHELLENBERGER et al. 1984; ABDUL & GIBSON 1986; STAUFFER et al. 1988; KANGO & QUINN 1989), über einen Tag (MEANS et al. 1980b; CHIOU et al. 1983; VOICE et al. 1983; NKEDI-KIZZA et al. 1985) bis zu mehreren Tagen (WALTERS & LUTHY 1984b; KARICKHOFF & MORRIS 1985; GSCHWEND & WU 1985; PODOLL et al. 1989). In neueren Arbeiten werden Zeiträume von Wochen, Monaten und sogar Jahren angegeben (BALL & ROBERTS 1991a,b).

Für 20 der 23 verwendeten Proben wurden diese Versuche mit FLA mit einer niedrigen (8 - 10 µg/l im Referenzglas) und einer höheren Konzentration (70 - 80 µg/l) durchgeführt. Bei drei ausgewählten Proben wurde zusätzlich ein Versuch nahe an der maximalen Wasserlöslichkeit bei 10°C (ca. 105 µg/l im Referenzglas) vorgenommen.

Zum Vergleich wurden zwei Proben mit ANY in höherer Konzentration (7000-8000 µg/l im Re-

ferenzglas) angesetzt.

Da das Probenaufkommen und der Zeitaufwand für diese Zahl an Bodenproben bei einer hohen Anzahl von Zeitstufen überproportional groß gewesen wäre, wurden für die Versuche nur drei Zeitschritte gewählt (4, 15 und 50 Tage). Analog zu den oben beschriebenen Versuchen wurden für jeden Zeitschritt Mehrfachproben und Mehrfachreferenzgläser verwendet. Um sicherzustellen, daß die PAK-Konzentrationsabnahmen in der Flüssigphase nicht durch bakteriellen Abbau verursacht wurden, wurden parallel Proben mit Quecksilberjodid versetzt und bei den einzelnen Zeitschritten mitgemessen. Die Proben mit und die ohne Quecksilberjodid zeigten während der Versuchsdauer keine Unterschiede in ihrem Verhalten. Der photochemische Abbau konnte aufgrund der Versuchsbedingungen (die Lagerung der Gefäße erfolgte analog zu den Sorptionsversuchen) und der stoffspezifischen Eigenschaften von ANY und FLA (RIPPEN 1988) vernachlässigt werden. Es wurde zudem keine Veränderung der Konzentrationen in den Referenzgläsern im Versuchszeitraum festgestellt.

4.3 Bodenproben zur Bilanzierung

Nach Abschluß der oben beschriebenen Versuche wurde ein Teil des Probenmaterials, wie in 3.3.2 beschrieben, extrahiert. Dadurch sollte zum einen der Verbleib der PAK im System festgestellt werden und zum anderen die sorbierten bzw. desorbierten Massen quantifiziert werden.

4.4 Säulenelutionsversuche

Zum Vergleich von statischen und nichtstatischen Desorptionsversuchen wurden Säulenelutionsversuche durchgeführt. Dazu wurden zuerst Vorversuche mit Glaschromatographiesäulen vorgenommen. Gepackt waren die Säulen, oberhalb einer Glasfritte, mit einer ca. 2cm dicken Schicht Quarzfeinsand, darüber folgten ca. 3cm Quarzmittelsand und den Abschluß dieser Filterschicht bildeten ca. 2cm Quarzkies. Oberhalb des Filterbereichs befand sich der gleiche Kies nur vermengt mit Fluoranthenkristallen. Um zu verhindern, daß bei Wasserzufuhr Kristalle aufschwimmen, wurden noch ca. 2cm Kies auf die Säulenpackung aufgeschüttet. Diese Versuche wurden durchgeführt, um festzustellen, in welchen Konzentrationen FLA ausgetragen wird, wenn es in Phase in einem gering sorbierenden Material vorliegt. FLA wurde bei einer Durchflußrate von etwa 0,1ml/min konstant mit einer Konzentration von ca. 50 - 60% der Wasserlöslichkeit aus der Säule gelöst. Der konstante Austrag ermöglichte es, bei den folgenden Versuchen zu unterscheiden, welcher Anteil der gemessenen Werte auf der Lösung von PAK in Phase beruht und wann die echte Desorption (keine PAK mehr in Phase) beginnt. Dies war nötig, da die Proben für die

folgenden Säulenversuche z.T. über ihre maximale Sorptionskapazität belastet worden waren, d.h. PAK lagen in Phase vor.

Für die Säulenelutionsversuche mit zwei Proben aus den Sorptionsversuchen (Quarzsand (QS) und Rheinsand (RS1)) wurden Edelstahlsäulen mit Edelstahlfittings und kurze Stahkapillaren verwendet. Durch die Materialwahl wurde zum einen die Sorption am Säulenmaterial klein gehalten und zum anderen das Totvolumen der zu- und abführenden Leitungen auf wenige Mikroliter reduziert. Diese Versuche wurden nur am Beispiel von FLA durchgeführt. Das zur Desorption verwendete Probenmaterial war infolge der Sorptionsversuche bereits 40 Tage mit den PAK in Kontakt. Im Anschluß an die Sorptionsversuche wurden nochmals 60 Tage zur weiteren Gleichgewichtseinstellung abgewartet, bevor das Probenmaterial in die Säulen eingebaut wurde. Mit Hilfe einer peristaltischen Schlauchpumpe wurde aktiv unbelastetes Wasser durch die Säule mit belastetem Probenmaterial gepumpt.

Tab. 4.1: Rahmenbedingungen bei den Säulenelutionsversuchen.

Säulenlänge	19,5cm
Säulendurchmesser	1,0cm
Pumpe	ISMATEC IPN
Versuchsdauer	QS 45 Tage
	RS1 44 Tage
Abstandsgeschwindigkeit bei gepackter Säule	0,5 m/d

Zur Überprüfung der Realitätsnähe der gewählten Randbedingungen, wurde über die Porosität des Packungsmaterials und den Durchlässigkeitsbeiwert berechnet, welchem hydraulischen Gradienten die verwendete Abstandsgeschwindigkeit unter natürlichen Geländebedingungen entsprechen würde. Für den Quarzsand (QS) wurde aus der Kornsummenkurve nach dem Verfahren von HAZEN (HÖLTING 1984) ein Durchlässigkeitsbeiwert von $k_f = 1 \cdot 10^{-4}$ m/s und für den Rheinsand (RS1) von $k_f = 2 \cdot 10^{-4}$ ermittelt. Unter Berücksichtigung der Abstandsgeschwindigkeit ergab sich daraus ein hydraulischer Gradient von 0,60% (QS) bzw. 0,65% (RS1). Diese Gradienten sind in der Natur z.B. in Talauen anzutreffen.

5. Ergebnisse

5.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche

Alle Isothermen wurden, soweit dies möglich war, bis zu 60 - 70% der Wasserlöslichkeit des jeweiligen Schadstoffs ermittelt. Bei stark sorbierenden Proben wurden die Isothermen aus Zeitgründen und wegen der starken Sorption in den Referenzgläsern früher abgebrochen. Aus den Abbildungen 5.1 bis 5.4 ist festzustellen:

1. Die meisten Isothermen sind in den betrachteten Konzentrationsbereichen nicht linear und je nach Bereich mit Freundlich-, Langmuir- oder BET-Isothermen beschreibbar.
2. Eine Ausnahme bilden wenige Proben mit sehr großer Sorptionskapazität. Sie sind im betrachteten Konzentrationsbereich linear.
3. Ab ca. 0,5 - 5% bis 40 - 60% der Wasserlöslichkeit des jeweiligen Schadstoffs sind die Isothermen konvex. Bei höheren Konzentrationen gehen sie in einen konkaven Verlauf über.

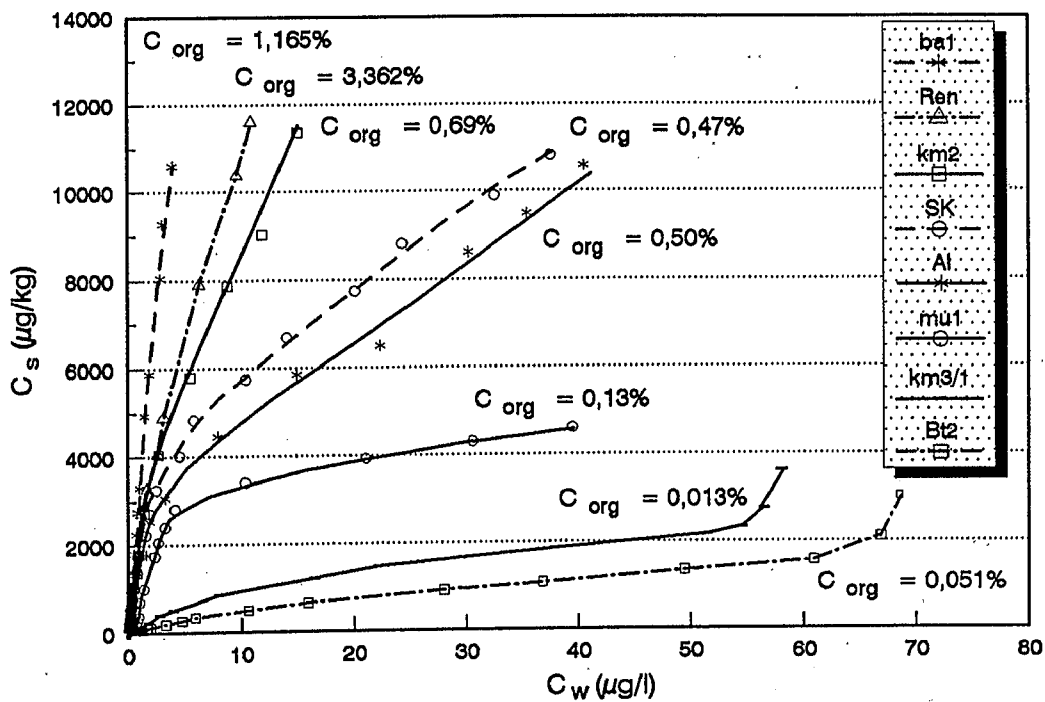


Abb. 5.1: FLA-Sorptionsisothermen mit C_{org} -Gehalten von 0,013% bis 1,165%. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6. FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

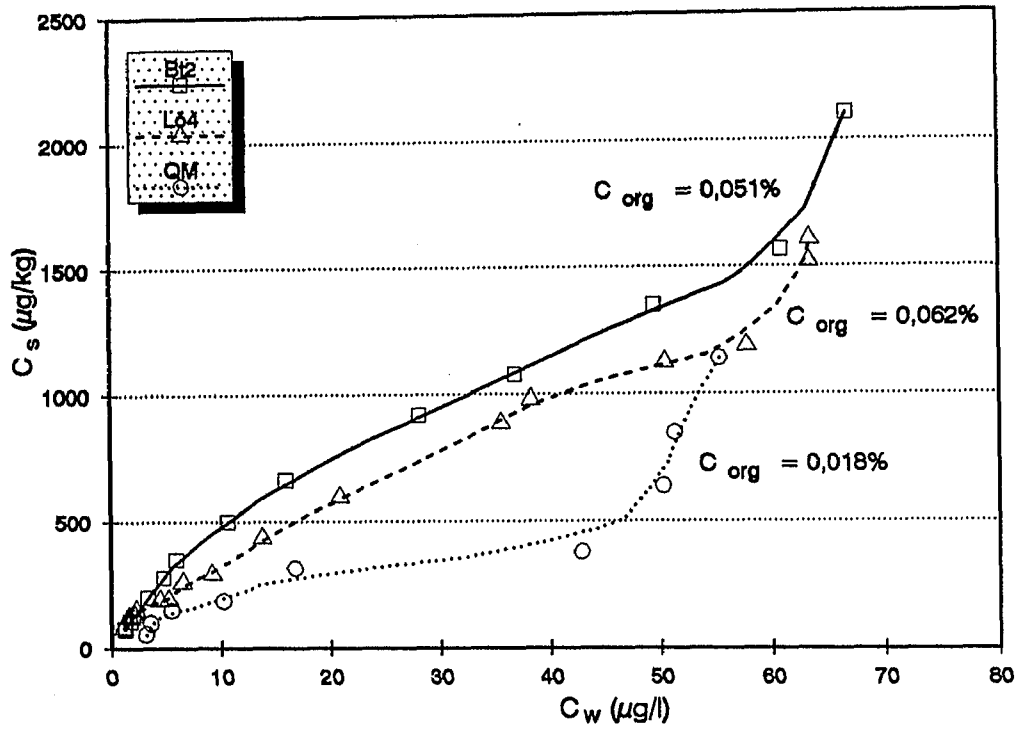


Abb. 5.2: FLA-Sorptionsisothermen mit C_{org} -Gehalten von 0,018 bis 0,062%. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6. FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

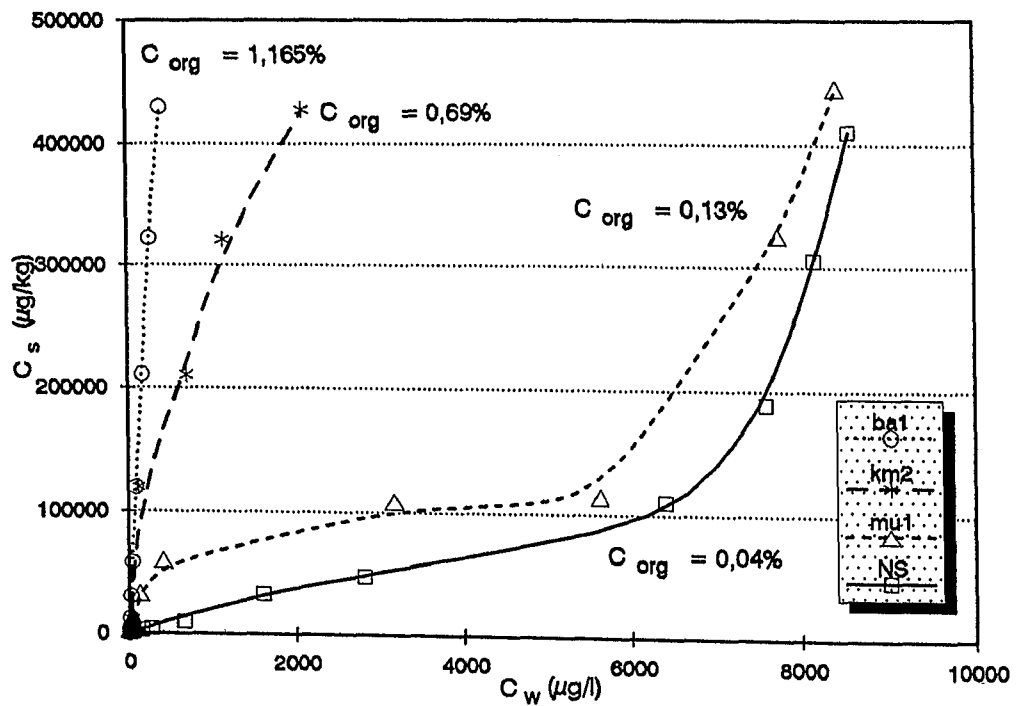


Abb. 5.3: Vergleich von ANY-Sorptionsisothermen mit viel und wenig C_{org} . (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6. ANY-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 10100 µg/l).

Ein eindeutiger Beweis für die Nichtlinearität der Isothermen, auch von Proben mit viel C_{org} , ist die Isotherme der Flammkohle (F1) (Abb. 5.4). Bei F1 wurde die Einwaage der Probe so gewählt, daß gezielt mit FLA weiterbelastet werden konnte, bis die 4 Tage-Gleichgewichtskonzentration sich bei ca. 40% der FLA-Wasserlöslichkeit nicht mehr wesentlich erhöhte. Der Isothermenverlauf entspricht dem Verlauf des BET-Modells und läßt sich auch mit diesem beschreiben. Die linearierte BET-Isothermenanpassung weist einen Korrelationskoeffizienten von $r^2= 0,99$ auf.

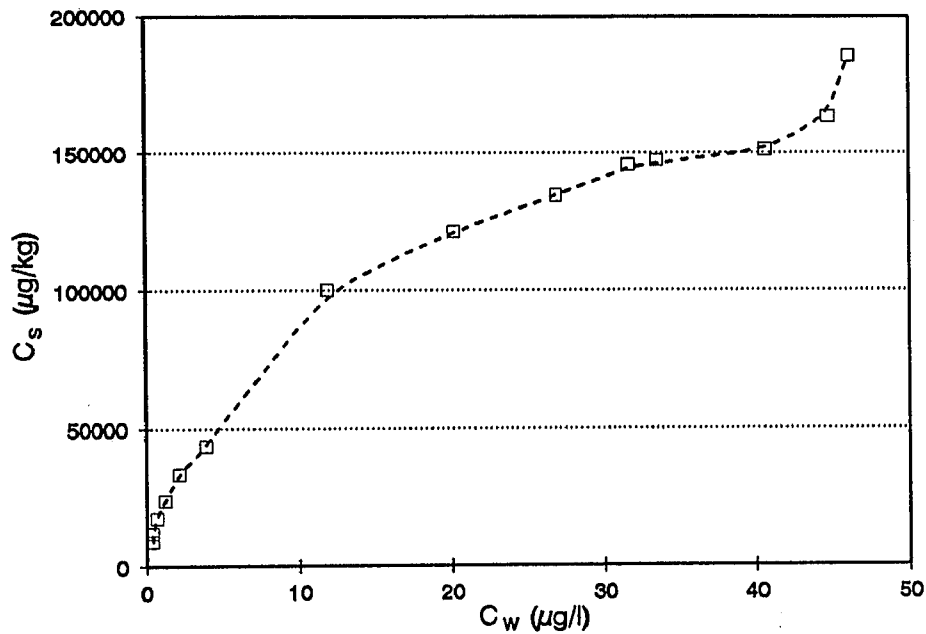


Abb. 5.4: Nichtlineare FLA-Sorptionsisotherme der Probe Flammkohle (F1; $C_{org} = 83,59\%$). (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10° C ca. 105 µg/l).

Bilanzierung mit den Extrakten der Festphase

Wie die Abb. 5.5 und 5.6 und die Tabelle A.4 und A.5 im Anhang zeigen, stimmen die gerechneten (C_s ger.) und die gemessenen Schadstoffkonzentrationen (C_s gem.) der Festphasen der Sorptionsversuche in einem befriedigenden Ausmaß überein. Dies weist darauf hin, daß während der Versuchsdauer weder ein signifikanter Abbau noch eine starke Verflüchtigung der Schadstoffe stattgefunden hat und daß der größte Teil tatsächlich am Probenmaterial und nicht an den Gefäßwänden etc. sorbiert war.

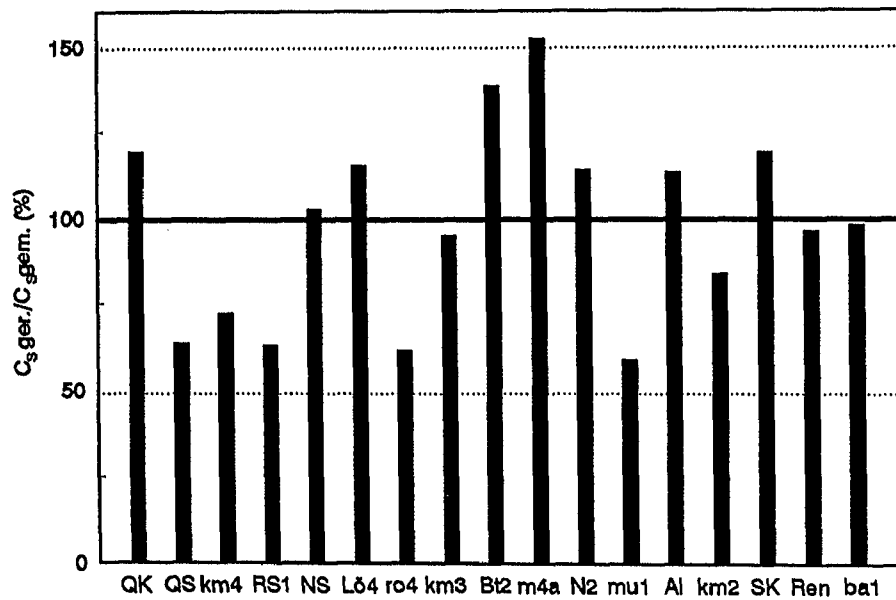


Abb. 5.5: Bilanz der FLA-Massen an der Festphase im Anschluß an die Sorptionsversuche.

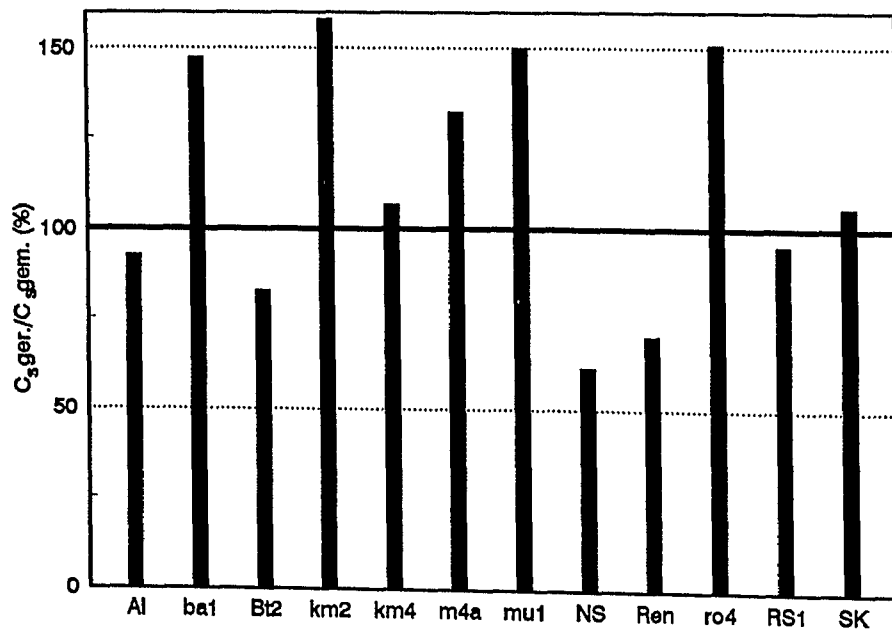


Abb. 5.6: Bilanz der ANY-Massen an der Festphase im Anschluß an die Sorptionsversuche.

5.1.1 Ergebnisse der Sorptionsversuche mit schwebstofffreien Proben

Der Verlauf der Isothermen, der gewaschenen und damit annähernd schwebstofffreien Proben, weicht zunächst in der Steigung nicht stark von den nicht gewaschenen Proben ab. Die gewaschenen Proben haben zwar, im Bereich niedriger PAK-Konzentrationen, etwas geringere Schadstoffkonzentrationen im Wasser, die Abweichungen bewegen sich aber im Bereich des Meßfehlers, so daß kein zwingender Einfluß von feinsten Wasserinhaltsstoffen festgestellt werden kann (Abb. 5.7).

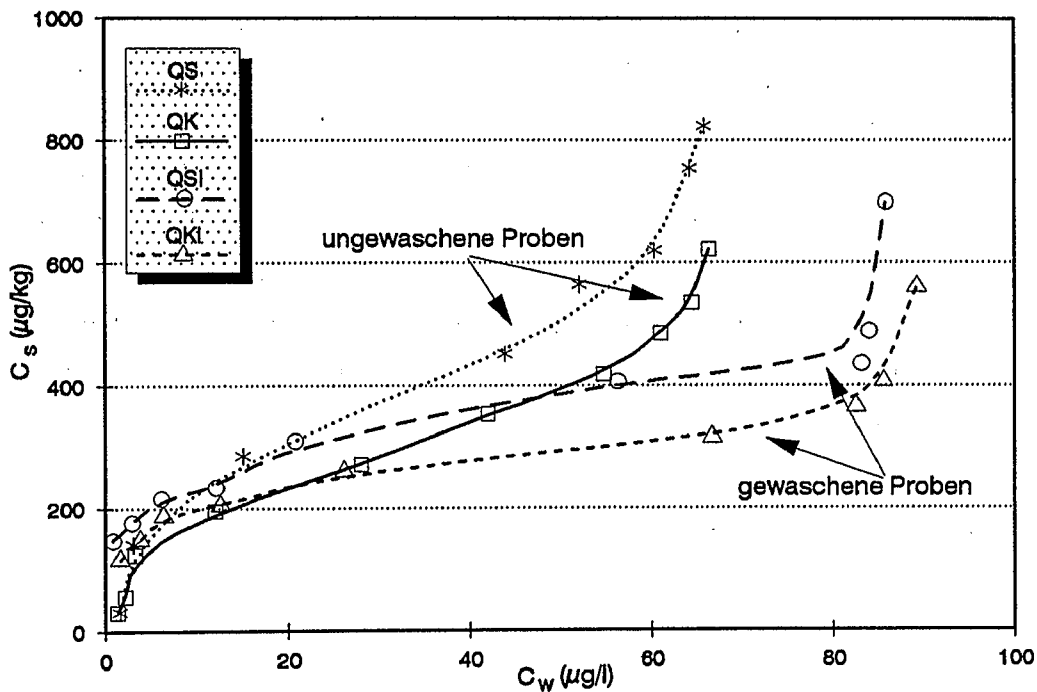


Abb. 5.7: FLA-Sorptionsisothermen der gewaschenen Proben QSI, QKI und der ungewaschenen Proben QS, QK.

Dies bedeutet, daß der überwiegende Teil der feinen und feinsten Wasserinhaltsstoffe der ungewaschenen Proben tatsächlich durch die Zentrifugation zurückgehalten wurde. Das war nach den errechneten Korndurchmessern aus den Zentrifugenbedingungen auch zu erwarten (s. 3.3.2). Bei hohen PAK-Konzentrationen im Wasser verlaufen die Isothermen der ungewaschenen Proben dann steiler und gehen früher in den konkaven Teil über (s. 6.3).

5.1.2 Ergebnisse der Desorptionsversuche

Die in Abschnitt 2.1 beschriebenen Sorptionskräfte für unpolare oder annähernd unpolare organische Verbindungen sind sehr schwach. Da hierbei keine chemischen Bindungen eingegangen werden oder gar molekülstrukturverändernde Prozesse ablaufen, sollte die Sorption von PAK im Gleichgewichtszustand vollständig reversibel sein (KARICKHOFF et al. 1979; MIHELICIC & LUTHY 1991). Verschiedene Untersuchungen kamen aber zu dem Ergebnis, daß zumindest ein Teil der sorbierten Anteile scheinbar "irreversibel" festgelegt wird, da bei diesen Versuchen eine Art Hysterese-Effekt auftrat (ROGERS et al. 1980; DI TORO & HORZEMPA 1982; ABDUL & GIBSON 1986). Einige Autoren vermuten auch einen schnell und einen langsam desorbierenden Anteil als Ursache für ihre Ergebnisse (GSCHWEND & WU 1985; KARICKHOFF & MORRIS 1985). Allgemein scheinen die Desorptionsprozesse etwas langsamer abzulaufen als die Sorptionsprozesse (KARICKHOFF et al. 1979; VOICE & WEBER 1983). Viele der oben aufgeführten Ergebnisse lassen sich mit den Zeiten erklären, die zur Gleichgewichtseinstellung und zur Desorption aufgewendet wurden. PODOLL et al. (1989) zeigen, daß die Desorptionsraten für Naphthalin eine Funktion der Temperatur und der vorangegangenen Zeit der Gleichgewichtseinstellung sind. Die in den Abb. 5.8 und 5.9 dargestellten Desorptionskurven weisen scheinbar einen sehr großen resistenten Teil des sorbierten FLA auf.

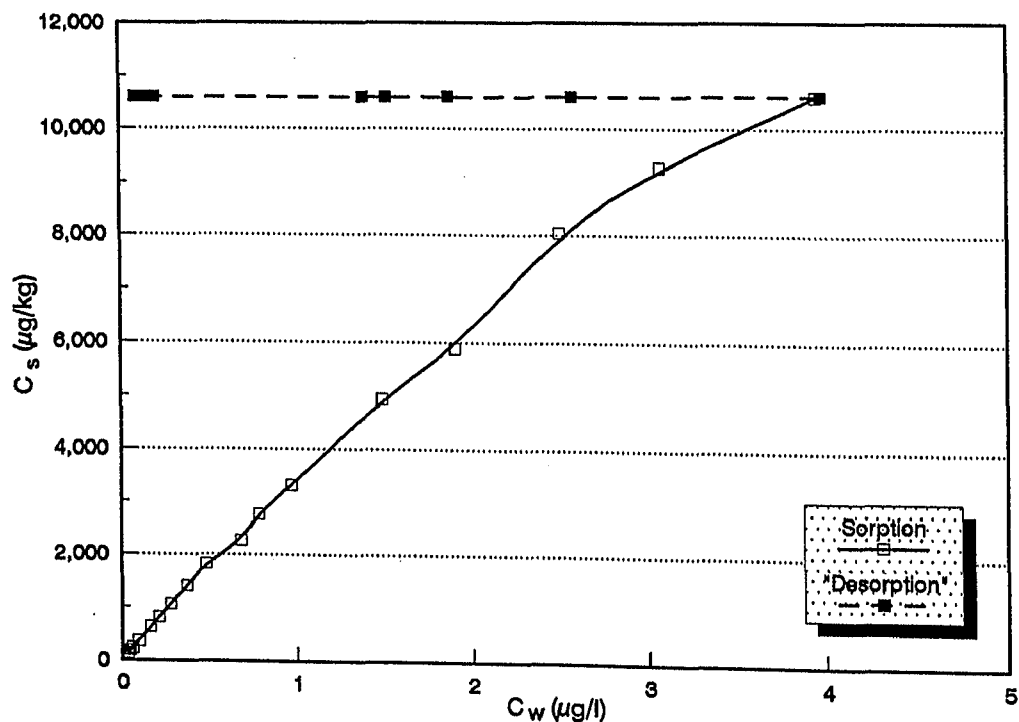


Abb. 5.8: FLA-Sorptionsisotherme und Desorptionskurve der Probe bal. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 $\mu\text{g/l}$).

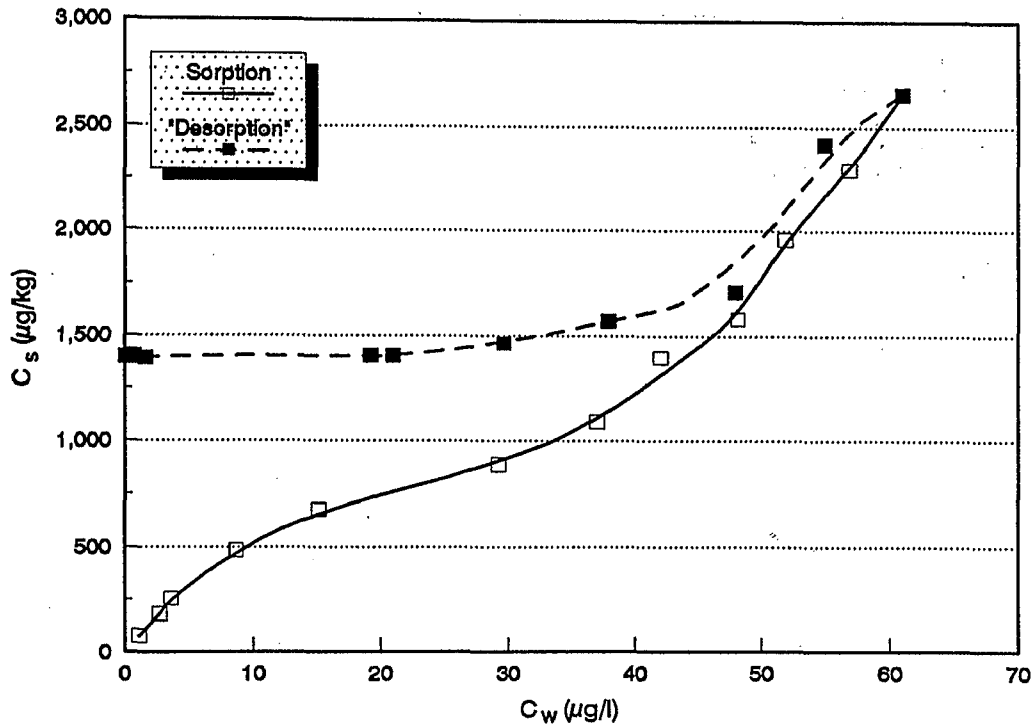


Abb. 5.9: FLA-Sorptionsisotherme und Desorptionskurve der Probe km4. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

Hingegen zeigen Proben mit einem extrem geringen Anteil an organischem Kohlenstoff und vermutlich geringer Partikelporosität eine rasche Desorption und einen sehr geringen resistenten PAK-Anteil (Abb. 5.10 und 5.11).

Es zeigt sich weiterhin, daß die Desorptionskurven nur teilweise mit den vorher aufgestellten Isothermen übereinstimmen, da zwei Prozesse, je nachdem bei welcher PAK-Konzentration in der Flüssigphase begonnen wurde und welches Probenmaterial verwendet wurde, die bei diesen Versuchen gemessene Desorption dominieren:

1. Bei Proben mit viel C_{org} , mikroporösen Partikeln - und/oder Aggregaten - und niedriger Ausgangskonzentration im Wasser (z.B. ba1) ist die Desorption sehr langsam und zeigt einen "Hystereseeffekt".
2. Bei Proben mit wenig C_{org} , höherer Partikelporosität - und/oder Aggregaten - und hohen Ausgangskonzentrationen im Wasser (z.B. km4) steht zunächst die relativ schnelle Lösungskinetik im Vordergrund. Nach der Entfernung der unmittelbar ablösbaren Bestandteile setzt, wie bei 1., ein zweiter sehr langsamer Desorptionsprozeß ein.
3. Bei Proben mit extrem wenig C_{org} , geringer Partikelporosität, keinen Aggregaten und hohen Ausgangskonzentrationen im Wasser (z.B. QK und QS) wird die Desorption, bis auf einen sehr kleinen Anteil, durch die Lösungskinetik dominiert.

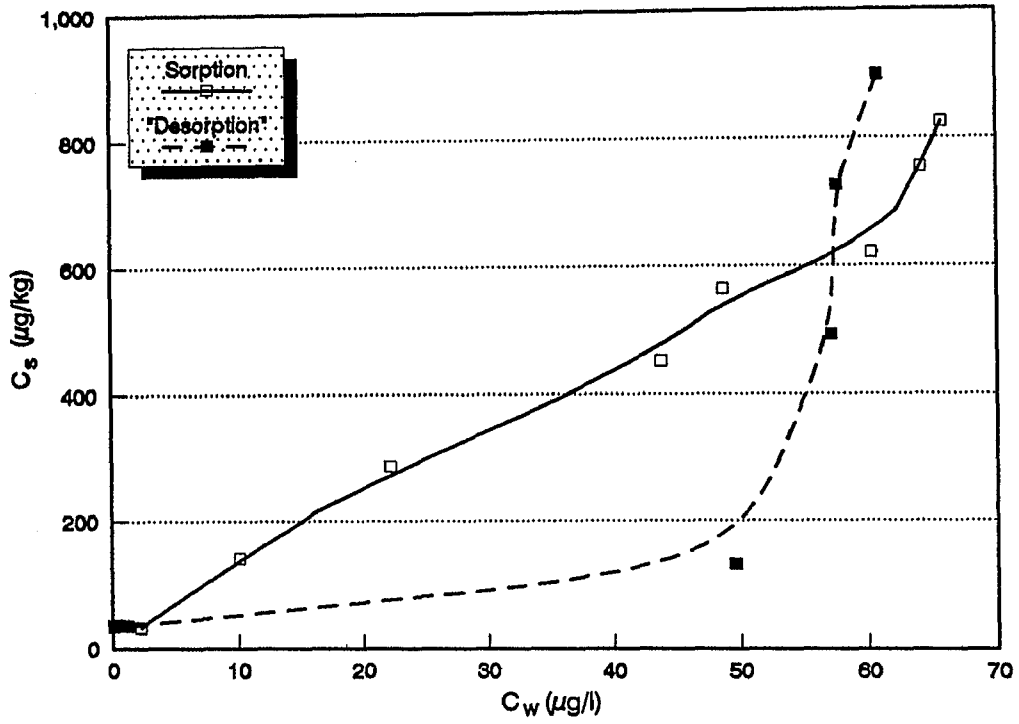


Abb. 5.10: Sorptionsisotherme und Desorptionskurve der Probe QS. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

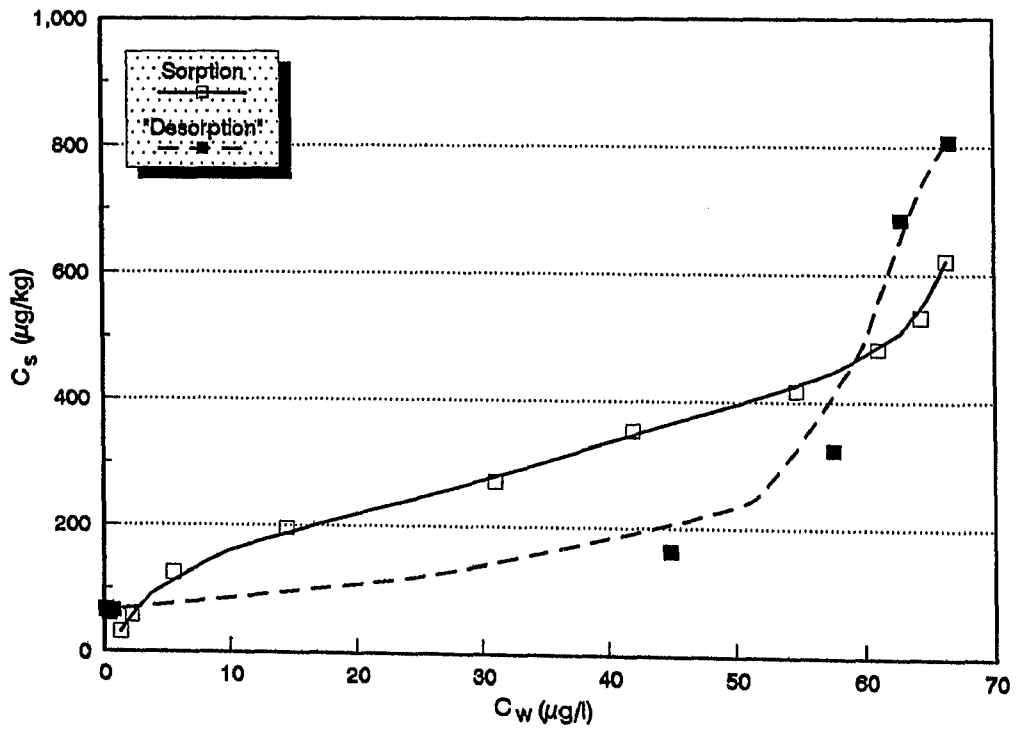


Abb. 5.11: Sorptionsisotherme und Desorptionskurve der Probe QK. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

Die Ergebnisse bei den restlichen Proben sehen wie bei Abb. 5.8 und 5.9 aus und lassen sich nur mit einer ungenügenden Gleichgewichtseinstellung bei der Desorption erklären.

Bilanzierung mit den Extrakten der Festphase

Die zweite wichtige Aussage, die sich aus den Ergebnissen der Bodenextrakte ableiten läßt, ist die Bestätigung des Desorptionsverhaltens der FLA-Proben im allgemeinen. Es zeigt sich, daß beim Quarz-Kies (QK; $C_{org} = 0,0027\%$) und Quarzsand (QS; $C_{org} = 0,0055\%$) tatsächlich fast der gesamte Schadstoff desorbiert worden ist und nur ein kleiner resistenter Teil verblieben ist. Bei den restlichen Proben ist der überwiegende Teil des FLA im/am Probenmaterial zurückgeblieben (Abb. 5.12 und Tab. A.5 im Anhang).

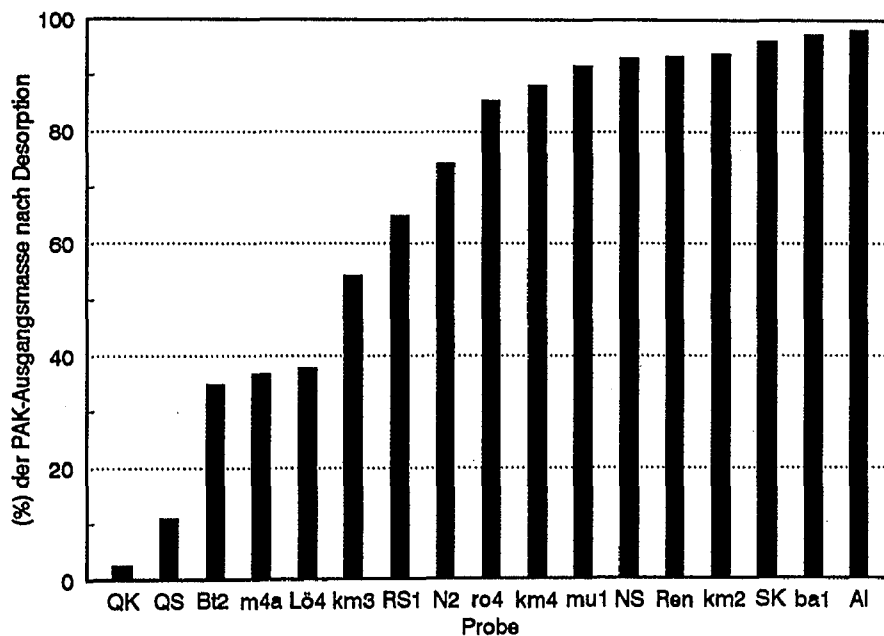


Abb. 5.12: Die aus den Feststoffextrakten (nach den Sorptions- und den Desorptionsversuchen) ermittelten PAK-Massen im Vergleich. Aus der Grafik ist zu ersehen, wieviel Prozent FLA nach den statischen Desorptionsversuchen an der Probe verblieben ist.

5.2 Ergebnisse der Langzeitsorptionsversuche

Die Darstellung der Ergebnisse der Langzeitsorptionsversuche erfolgt zum einen in X,Y-Diagrammen (Abb. 5.13 - 5.15) und zum anderen in Säulendiagrammen. Die Schadstoffverteilung an einem beliebigen Tag dividiert durch die Verteilung am fünfzigsten Tag nach Versuchsbeginn ergibt eine normierte Verteilung über die Zeit und für alle Proben. Man kann aus der Grafik able-

sen, wieviel Prozent an PAK eine Probe, relativ zum Versuchsende (50 Tage), aufgenommen hat. Der fünfzigste Tag als Bezugsgröße ist allerdings relativ willkürlich, denn er stellt einfach das Versuchsende dar, was keineswegs heißt, daß zu diesem Zeitpunkt der Endzustand des betrachteten Systems erreicht ist! Aus den Abbildungen ist ersichtlich, daß die meisten Proben weder nach 4 noch nach 15 Tagen an den 50-Tage-Gleichgewichtszustand herangekommen sind. Es zeigt sich aber auch, daß, je nach Probe, die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung sehr unterschiedlich ist. Dies ist wohl einer der Gründe, warum in der Literatur stark voneinander abweichende Zeiträume angegeben sind.

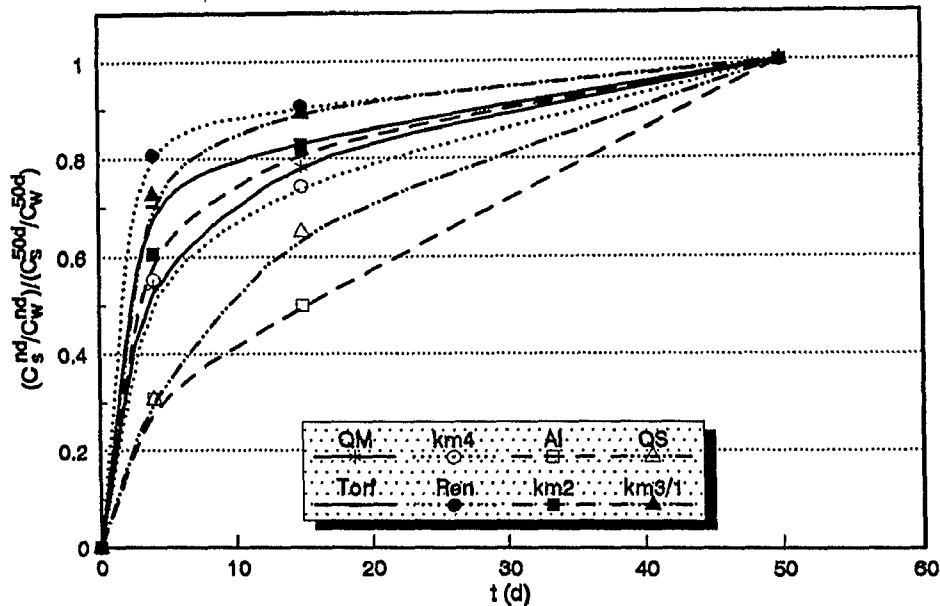


Abb. 5.13: Relative FLA-Aufnahme vom vierten bis zum fünfzigsten Tag bei niedriger Ausgangskonzentration. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6.)

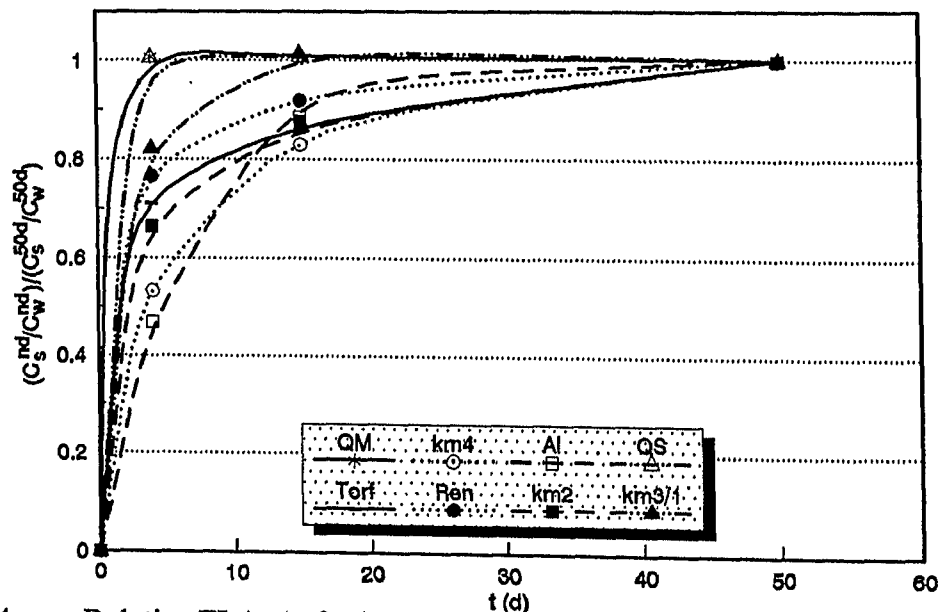


Abb. 5.14: Relative FLA-Aufnahme vom vierten bis zum fünfzigsten Tag bei mittlerer Ausgangskonzentration. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6.)

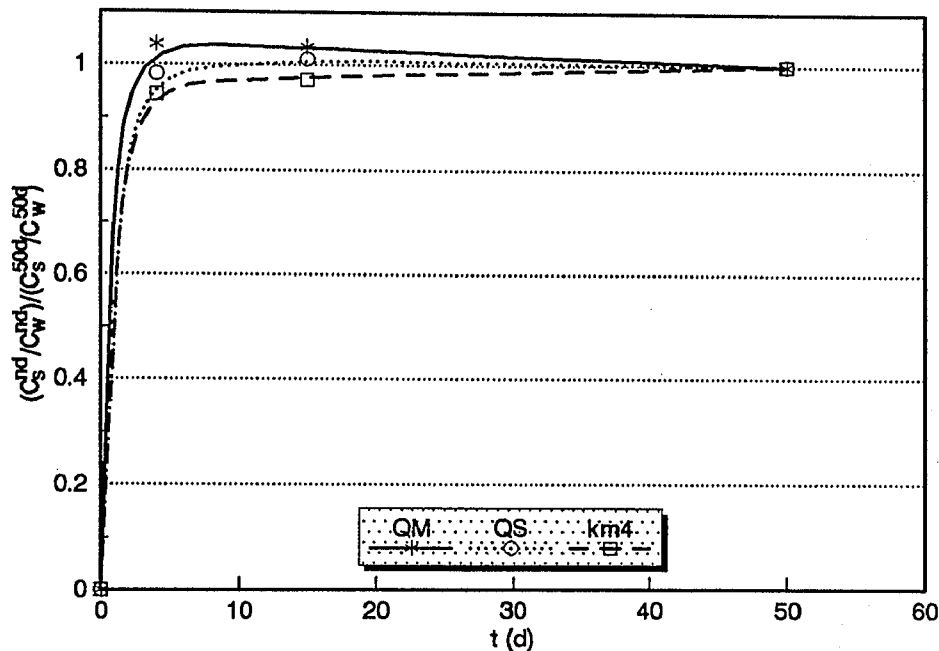


Abb. 5.15: Relative FLA-Aufnahme vom vierten bis zum fünfzigsten Tag bei hoher Ausgangskonzentration. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6.)

Die Zeit der Gleichgewichtseinstellung ist zusätzlich abhängig von der Schadstoffkonzentration, mit der die Versuche angesetzt wurden. Dies zeigt sich beim Vergleich der X,Y-Diagramme (niedrige, mittlere, hohe Ausgangskonzentration) und etwas deutlicher im Vergleich der Säulendiagramme (Abb. 5.16 und 5.17). Bei Proben mit sehr wenig C_{org} geht die Gleichgewichtseinstellung, beim Ansatz mit mittlerer Schadstoffkonzentration, schneller, d.h., die Retardation von FLA ist während der Diffusion ins Probenmaterial geringer als bei niedrigerer Konzentration. Dies bestätigt nochmals die Nichtlinearität der Isothermen. Bei Proben mit mehr bzw. viel C_{org} , die außerdem nicht in der ursprünglichen Korngröße, sondern als Aggregate vorliegen, tritt dieser Effekt weniger oder gar nicht auf. Da diese Proben über einen viel größeren Konzentrationsbereich an der Festphase fast lineare Isothermen aufweisen, ist dieses Verhalten auch zu erwarten.

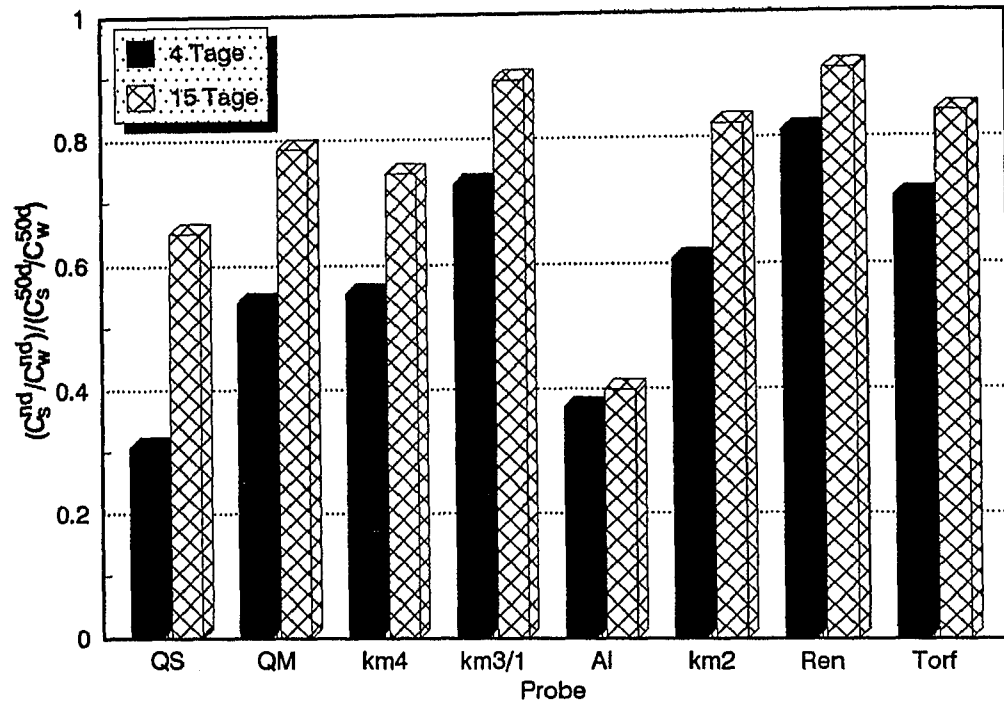


Abb. 5.16: Relative FLA-Aufnahme vom vierten zum fünfzehnten Tag bei niedriger Ausgangskonzentration. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6.)

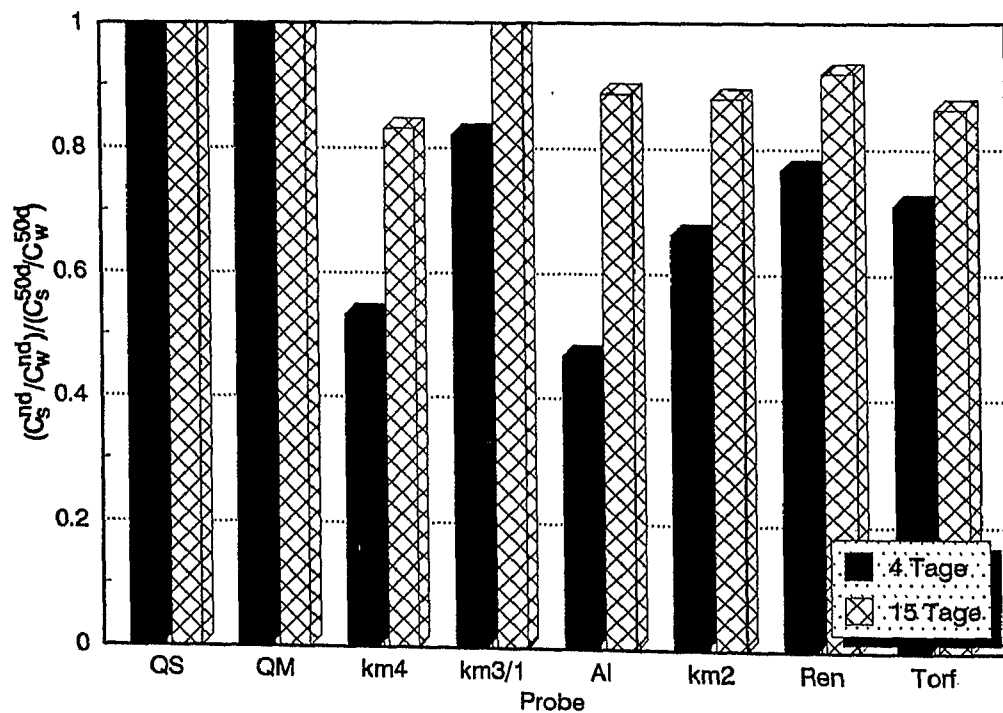


Abb. 5.17: Relative FLA-Aufnahme vom vierten zum fünfzehnten Tag bei mittlerer Ausgangskonzentration. (Probenbezeichnungen s. Tab. 3.3 - 3.6.)

Plottet man die C_s - und die C_w -Werte der einzelnen Zeitstufen und der einzelnen Konzentrationen in ein X,Y-Diagramm mit der Isotherme der jeweiligen Probe, sieht man, daß die ermittelten Punkte des Langzeitsorptionsversuchs in Abschnitten relativ gut im Bereich des beschriebenen Isothermenverlaufs liegen. Die Isothermen werden, abhängig vom Probenmaterial, unterschiedlich stark nach links verschoben (Abb. 5.18 - 5.21).

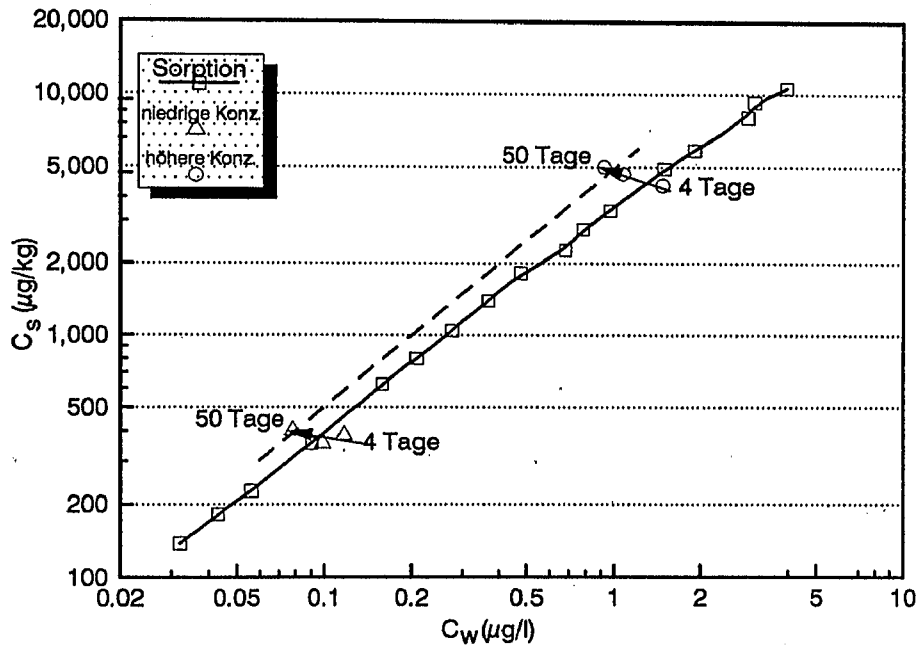


Abb. 5.18: Sorptionsisotherme und Langzeitsorptionspunkte der Probe bal. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105µg/l).

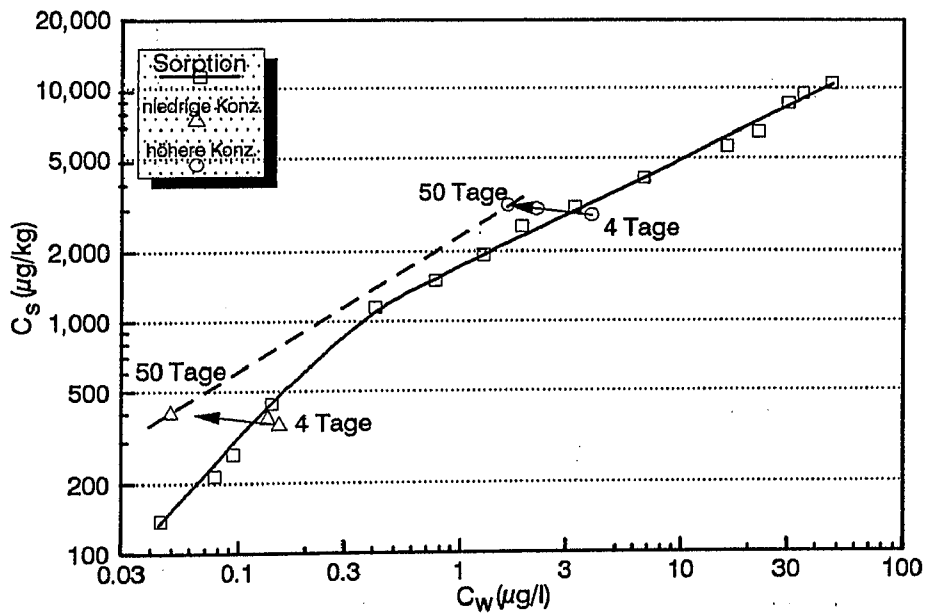


Abb. 5.19: Sorptionsisotherme und Langzeitsorptionspunkte der Probe Al. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105µg/l).

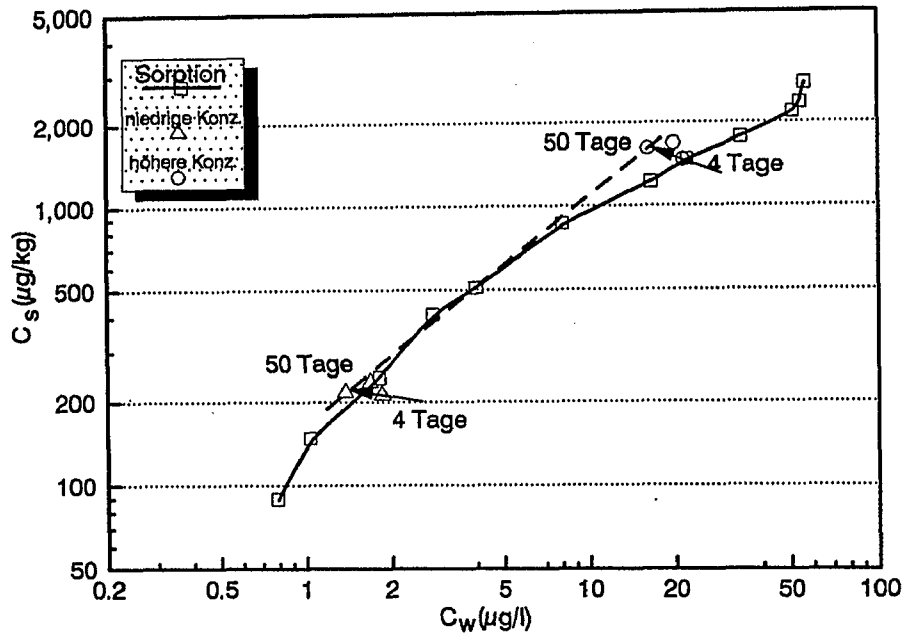


Abb. 5.20: Sorptionsisotherme und Langzeitsorptionspunkte der Probe km3/1. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105µg/l).

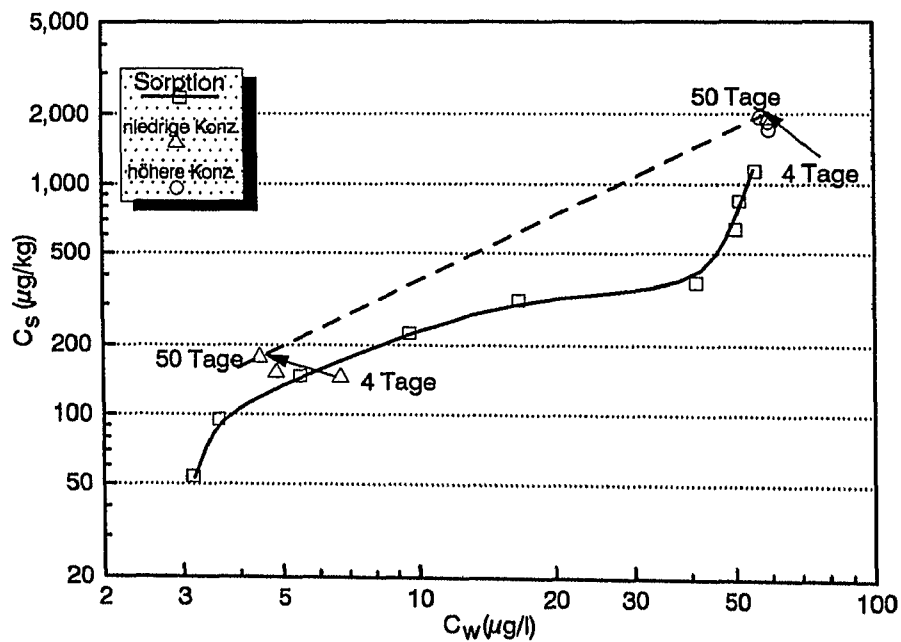


Abb. 5.21: Sorptionsisotherme und Langzeitsorptionspunkte der Probe QM. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105µg/l).

Die zwei Vergleichsversuche mit ANY zeigten ganz ähnliche Ergebnisse wie die FLA-Versuche. Beim km4 war, bei einer Gleichgewichtskonzentration im Wasser, die deutlich über der halben Löslichkeit von ANY lag, nach vier Tagen keine Zunahme des C_s/C_w -Wertes zu verzeichnen. Das C_{org} -arme Sandmaterial km4 verhält sich in diesem Konzentrationsbereich wie QK, QS und

Kaolinit bei den vergleichbaren Versuchen mit FLA. Beim bal stellte sich durch die wesentlich höhere Sorptionskapazität eine Gleichgewichtskonzentration im Wasser ein, die etwa bei 1% der Wasserlöslichkeit von ANY bei dieser Versuchstemperatur lag. Im Vergleich mit dem entsprechenden FLA-Versuch zeigt sich kein wesentlicher Unterschied in der Zunahme des C_g/C_w -Wertes. Es läßt sich wiederum, vor allem im Vergleich mit den FLA-Versuchen, eine Abhängigkeit vom Probenmaterial und der Konzentration feststellen.

5.3 Ergebnisse der Säulenelutionsversuche

Da der Quarz-Sand (QS) und der Rheinsand (RS1) sehr hoch belastet waren, mußte bei beiden damit gerechnet werden, daß zu Beginn der Versuche ein Teil des FLA per Lösung aus reiner, fester Phase ausgetragen wird. Die Vorversuche mit den Glaschromatographiesäulen (s. 4.4) zeigten, in Übereinstimmung mit den Sorptionsversuchen, eine relativ konstante Austragskonzentration zwischen 50 und 60% der Wasserlöslichkeit bei 20°C. Man konnte daher davon ausgehen, daß bei den Elutionsversuchen PAK-Konzentrationen dieses Bereichs im Wasser PAK in Phase anzeigen. Ein desorptiver Austrag erfolgte erst, als die Konzentrationen zumindest unter 50% der Wasserlöslichkeit gesunken waren (s. Vorversuche in 4.4).

Die Elutionskurven (Abb. 5.22 und 5.23) weisen daher auch beide zuerst ein mehr oder weniger ausgeprägtes Plateau auf. Weil die PAK-Belastung beim QS höher war, hat dieser ein längeres Plateau bevor die Konzentrationen abnehmen. Die Versuche liefen bei einer Abstandsgeschwindigkeit von 0,5m/d über 44 bzw. 45 Tage; dies entspricht einer durchgeflossenen Wassermenge von ca. 500ml und ca. 82 ausgetauschten Porenvolumen beim QS und über 100 Porenvolumen beim RS1.

Der QS zeigt nach dem Plateau - nach einem Wasserdurchsatz von ca. 12 Porenvolumen - eine schnelle Abnahme, um dann - nach ca. 25 Porenvolumen - bis zum Ende des Versuchs in ein lang ausgezogenes "Tailing" überzugehen, ohne dabei im Versuchszeitraum die Nachweisgrenze zu erreichen. Die Elution ist als C/C_0 -Wert (gemessene Konzentration/Ausgangskonzentration) dargestellt, die Masse des Schadstoffaustrags als M/M_0 -Wert (bis zum ausgetauschten Porenvolumen "n" ausgetragene Masse/Ausgangsmasse). Die Summenkurve wurde vorher bzgl. der an Säule und Kapillaren verbliebenen Schadstoffmasse korrigiert. Diese ergab sich aus der Differenz der errechneten PAK-Masse in der Säule und der extrahierten PAK-Masse der Säulenfüllung. Wie aus Tab. 5.1 zu ersehen ist, sind ca. 4,5% der Anfangsmasse nach Versuchsende (nach 45 Tagen) am QS verblieben.

Beim RS1 geht die FLA-Konzentration im Wasser nach einem Wasserdurchsatz von ca. fünf Porenvolumen schnell auf etwa 20% der Ausgangskonzentration zurück. Ähnlich wie beim QS geht auch die Elutionskurve des RS1, allerdings bei einer höheren PAK-Konzentration im Wasser,

nach etwa 25 ausgetragenen Porenvolumen in ein längeres "Tailing" über. Die Nachweisgrenze wurde im Versuchszeitraum selbst nach über 100 ausgetauschten Porenvolumen nicht erreicht (Tab 5.2). Die Extraktion der Säulenfüllung ergab, daß etwa 15,6% der FLA-Ausgangsmasse am RSI verblieben sind.

Tab. 5.1: Bilanz des Säulenelutionsversuchs mit QS (Versuchstemperatur 20°C; FLA-Wasserlöslichkeit bei 20°C ca. 260µg/l).

Probe	QS	Masse (%)
Anfangskonzentration im Wasser	128,5µg/l	
Konzentration im Wasser bei Versuchsende	0,8µg/l	
Anfangskonzentration am Feststoff	639,6µg/kg	100,0
Ausgetragen (eluiert)	609,0µg/kg	95,2
In der Säule verblieben	30,6µg/kg	
Konzentration am Feststoff (extrahiert)	28,5µg/kg	4,5
Differenz (am System sorbiert)	2,1µg/kg	0,3

Tab. 5.2: Bilanz des Säulenelutionsversuchs mit RSI (Versuchstemperatur 20°C; FLA-Wasserlöslichkeit bei 20°C ca. 260µg/l).

Probe	RSI	Masse (%)
Anfangskonzentration im Wasser	70,7g/l	
Konzentration im Wasser bei Versuchsende	2,1µg/l	
Anfangskonzentration am Feststoff	393,4µg/kg	100,0
Ausgetragen (eluiert)	328,7µg/kg	83,6
In der Säule verblieben	64,7µg/kg	
Konzentration am Feststoff (extrahiert)	61,4µg/kg	15,6
Differenz (am System sorbiert)	3,3µg/kg	0,8

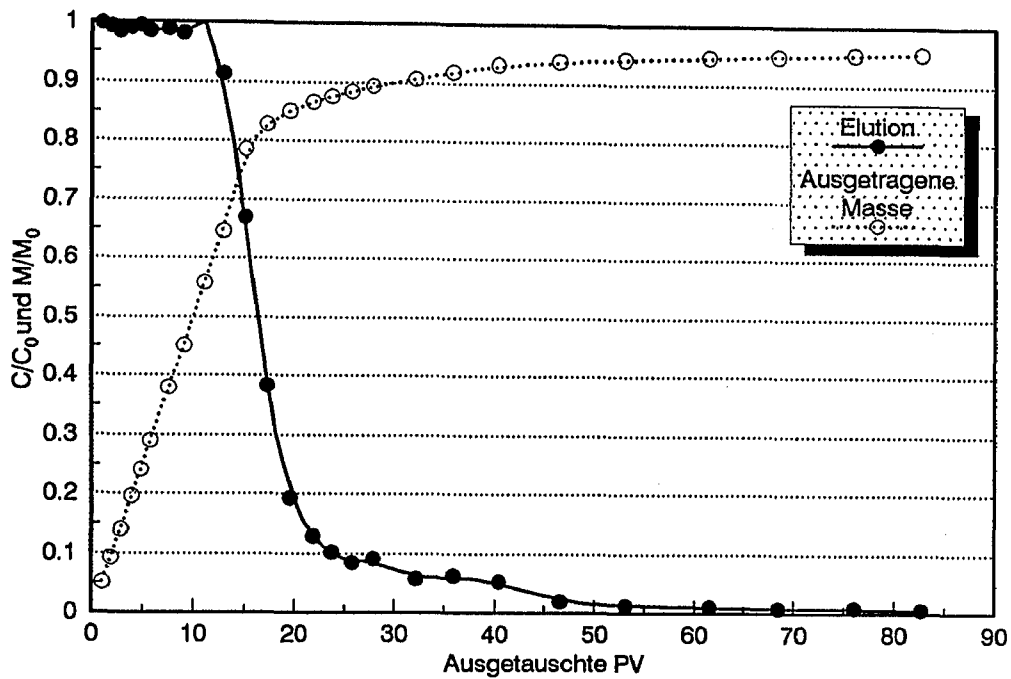


Abb. 5.22: Elutionskurve und Summenkurve der ausgetragenen Schadstoffmasse von QS. C/C_0 (gemessene Konzentration bei ausgetauschtem Porenvolumen "n"/Ausgangskonzentration) und M/M_0 (bis zum ausgetauschten Porenvolumen "n" ausgetragene Masse/Ausgangsmasse) gegen ausgetauschte Porenvolumen (PV).

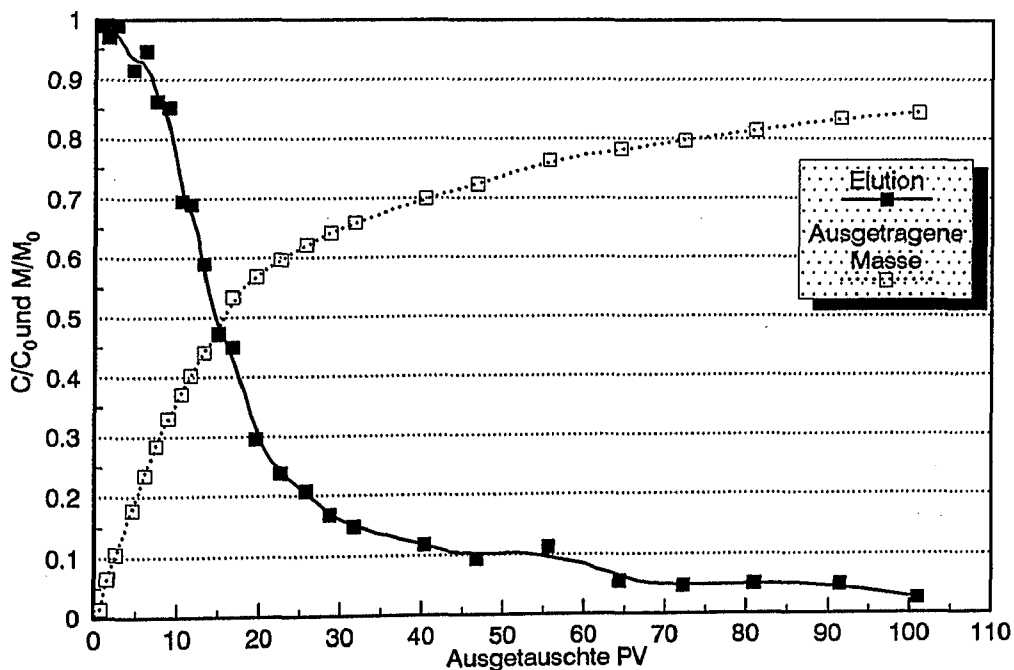


Abb. 5.23: Elutionskurve und Summenkurve der ausgetragenen Schadstoffmasse von RS1. C/C_0 (gemessene Konzentration bei ausgetauschtem Porenvolumen "n"/Ausgangskonzentration) und M/M_0 (bis zum ausgetauschten Porenvolumen "n" ausgetragene Masse/Ausgangsmasse) gegen ausgetauschte Porenvolumen (PV).

6. Diskussion und Interpretation der Ergebnisse

6.1 Konzentrationsabhängigkeit der Sorption

Wie bereits in 2.2 beschrieben, läßt sich die Sorption nicht für alle Konzentrationsbereiche mit linearen Verteilungskoeffizienten beschreiben. In der Literatur wurden bisher in den meisten Fällen lineare Isothermen für PAK verwendet. Die Ursachen dafür sind der betrachtete Bereich der Schadstoffkonzentration im Wasser und der K_{OW} des verwendeten PAK. Organische Verbindungen mit niedrigen K_{OW} weisen in der Regel, solange man sich unterhalb von ca. 40 - 60% der Wasserlöslichkeit befindet, keine stark ausgeprägten Abweichungen von einer linearen Isotherme auf. Dies gilt besonders für Versuche mit Proben, die wenig organisches Material besitzen. Oberhalb dieser Wasserlöslichkeit kommt es dann zuerst zu einem konvexen und anschließend zu einem konkaven Verlauf der Isotherme, wie für unterschiedliche organische Schadstoffe von KARRICKHOFF et al. (1979), CHIOU et al. (1983) und GRATHWOHL (1989) beschrieben. Einen ähnlichen Isothermenverlauf weisen auch PAK mit einem $\log K_{OW}$ kleiner etwa 5,0 auf, wie z.B. Naphthalin, Acenaphthylen und Fluoren. Da Naphthalin und Methylnaphthalin die häufigsten PAK sind, die für Sorptionsversuche verwendet wurden, viele Isothermen nur auf 3 - 6 Punkten beruhen und diese in der Regel vor dem Erreichen der halben Wasserlöslichkeit beendet wurden, ist die Aussage, daß PAK lineare Isothermen aufweisen nicht verwunderlich (MEANS et al. 1980a; ABDUL et al. 1986; STAUFFER & MACINTYRE 1986; PODOLL et al. 1989; MIHELICIC & LUTHY 1991).

Die einfache Handhabung von linearen Isothermen und den daraus resultierenden Sorptionsparametern ist ein großer Vorteil gegenüber nichtlinearen Sorptionsmodellen. Der lineare K_d ist leicht zu ermitteln, er ist einfach z.B. in Schadstofftransportmodelle einzubauen und in Verknüpfung mit dem K_{OC} -Konzept ein Parameter, mit dem man die Sorption eines organischen Schadstoffs an einem Boden leicht abschätzen kann (s. 2.1.1).

Im unmittelbaren Bereich von PAK-Schadensfällen trifft man jedoch häufig Konzentrationen im Grundwasser an, die deutlich über 40% der Wasserlöslichkeit liegen. Eine Extrapolation des linearen Isothermentails führt aber, infolge der Nichtlinearität der Isothermen, gerade hier zu größeren Fehlern. Daher ist es notwendig, einen möglichst großen Teil der Isothermen und auch PAK mit einem $\log K_{OW}$ größer 5,0, denn dies sind die toxisch relevanten, zu betrachten. Autoren, die einen größeren Bereich der Wasserlöslichkeit und/oder PAK mit einem hohen K_{OW} für ihre Untersuchungen verwendet haben, erhielten dementsprechend nichtlineare Isothermen, die sich mit dem Freundlich- oder Langmuirmodell beschreiben lassen (WALTERS 1981; WALTERS & LUTHY 1984; TEBAAAY & BRÜMMER 1989). Da auch diese Autoren ihre Isothermen nicht bis zur halben Wasserlöslichkeit durchgeführt haben, reichten zur Beschreibung ihrer Meßergebnisse die beiden oben genannten Modelle aus.

Bei der Anpassung von einem der in 2.2 beschriebenen Isothermenmodelle an die in dieser Arbeit ermittelten Daten, stellte sich bei den meisten Proben die BET-Isotherme als beste Annäherung an die gemessenen Daten und über den gesamten Meßbereich heraus. Das Abknicken in den konvexen Teil der Isothermen beginnt, je nach Bodenprobe, bei ca. 0,5 - 5% der Wasserlöslichkeit. Da die Nichtlinearität der Isothermen schadstoffabhängig ist, ist der Fehler bei der Verwendung des K_d aus dem linearen Bereich bei ANY und FLA unterschiedlich. Bei FLA ist der Fehler bei 10% der Wasserlöslichkeit größer als bei ANY, da die Isothermen von FLA im "Partitioning-Teil" mit dem C_{org} steiler verlaufen. Im konvexen Isothermenteil nimmt die Schadstoffkonzentration im Boden nur wenig zu, während die im Wasser sehr schnell und stark zunimmt. Danach beginnt vermutlich die Mehrlagensorption, bei der das Sorbat, also die sorbierte Verbindung, beginnt selbst als Sorbent zu wirken. Ab 40 - 60% der Wasserlöslichkeit liegen die PAK unter statischen Versuchsbedingungen in eigener Phase und eventuell in kristalliner Form vor (Abb. 6.1).

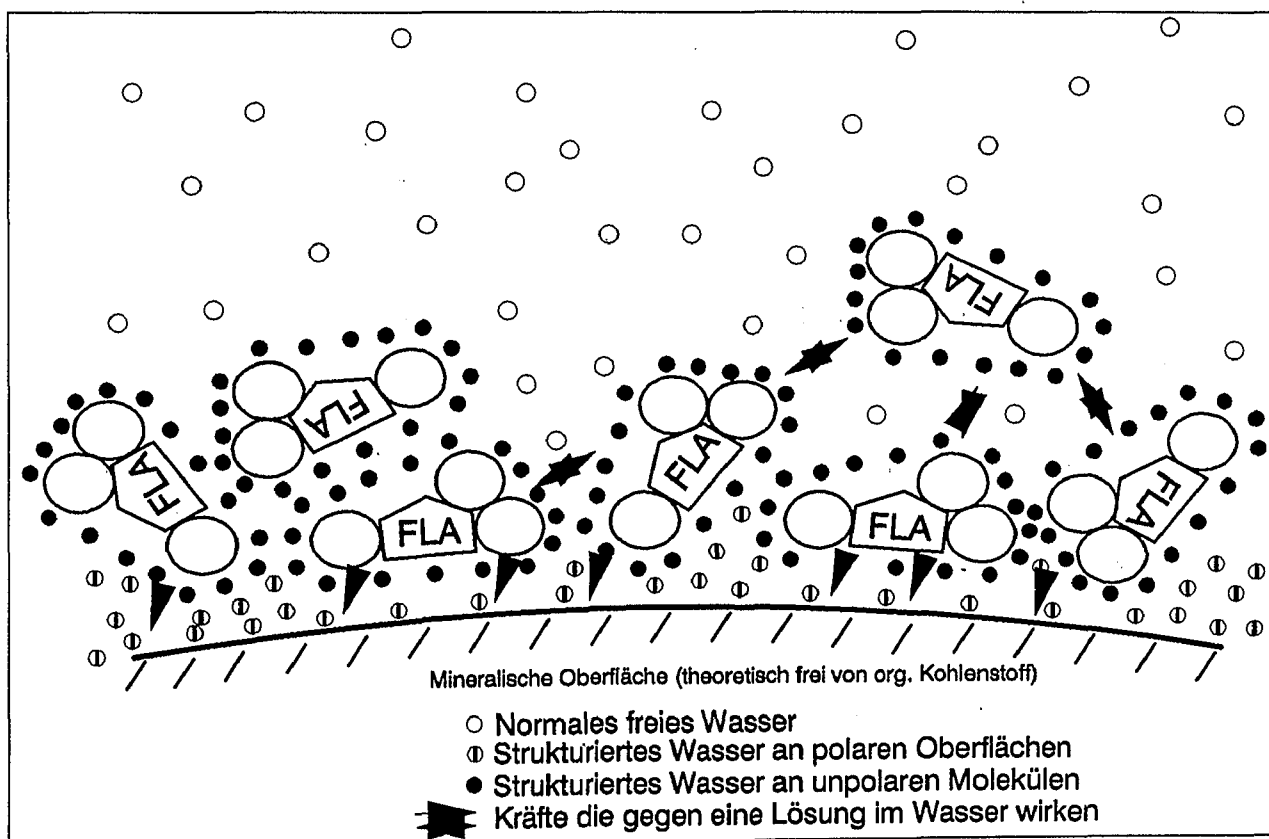


Abb. 6.1: Einsetzende Mehrlagensorption und Übergang zu teilweiser kristalliner Form der PAK bei 40 - 60% der Wasserlöslichkeit (verändert nach HASSET & BANWART 1989).

Zusammenfassend läßt sich die Konzentrationsabhängigkeit der PAK-Sorption mit vier Abschnitten der BET-Isotherme beschreiben (Abb. 6.2).

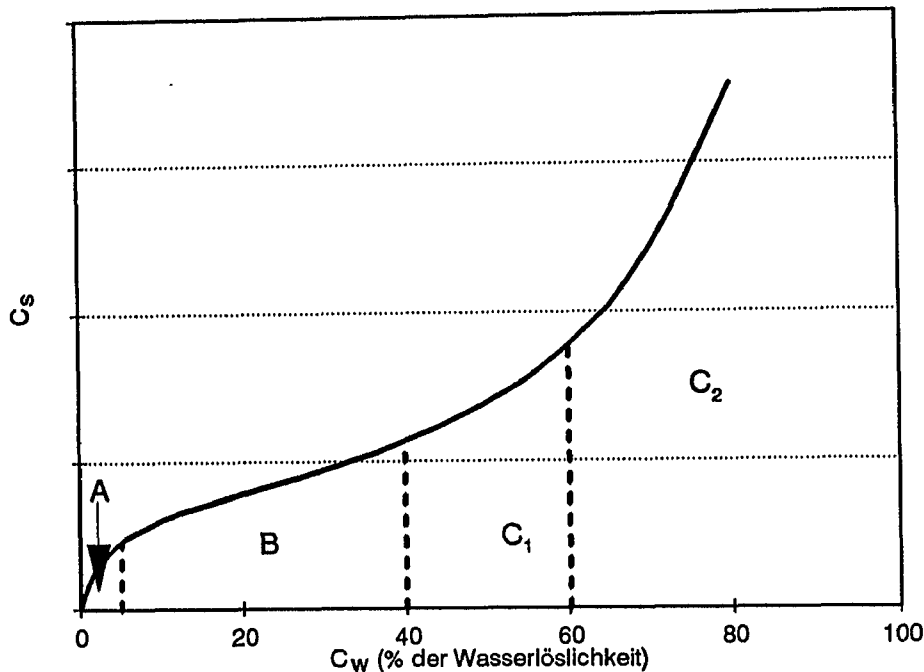


Abb. 6.2: BET-Sorptionsisotherme mit vier konzentrationsabhängigen Abschnitten.

- A** In einem Konzentrationsbereich, der ungefähr bis zu 5% der Wasserlöslichkeit von ANY und FLA reicht, verläuft die Sorption annähernd linear und kann in diesem Fall durch die Verteilung des Schadstoffs zwischen Wasser und C_{org} beschrieben werden.
- B** In diesem Bereich nimmt die Sorptionsneigung mit zunehmender Konzentration im Wasser stark ab. Die Sorption verläuft dann bis ca. 40 - 60% der Wasserlöslichkeit des PAK wiederum nahezu linear.
- C₁** Ab ca. 40% der Wasserlöslichkeit des PAK beginnt, je nach Bodenmaterial und Schadstoff, die mehrfache Belegung des Sorbenten. Dies führt vermutlich schließlich dazu, daß die jeweilige organische Verbindung beginnt, selbst als Sorbent zu wirken.
- C₂** Spätestens oberhalb 60% der Wasserlöslichkeit des PAK versteilt sich die Isotherme und strebt asymptotisch der maximalen Wasserlöslichkeit bei der vorliegenden Temperatur zu. Die Sorption i.e.S. endet an dieser Stelle, denn die PAK bilden ab diesem Punkt eine eigene Phase (s. 4.1.1 ANY-Überzug an Sanden). Desorptionsvorgänge in diesem Abschnitt der Isotherme werden fast ausschließlich durch lösungskinetische Vorgänge bestimmt.

6.2 Sorption in Abhängigkeit vom Gehalt an C_{org}

Wie bereits durch viele Untersuchungen in den letzten zwanzig Jahren festgestellt wurde, ist bei der Sorption von organischen Verbindungen aus der Gas- oder Flüssigphase der Gehalt an C_{org} der Festphase des Bodens der wichtigste Faktor, der die Sorption über einen größeren Konzentrationsbereich steuert (s. auch 2.1 und 2.1.1). Ganz allgemein kann man sagen, daß Proben mit viel C_{org} mehr sorbieren und damit einen größeren K_d -Wert besitzen als Proben mit wenig C_{org} . Dies ist auch bei den in dieser Arbeit verwendeten Probenmaterialien und Schadstoffen nicht anders. Trägt man die K_d -Werte der Proben und der beiden Schadstoffe, abgelesen bei 1% der Wasserlöslichkeit des jeweiligen PAK, gegen den C_{org} -Gehalt des Bodens auf, erhält man erwartungsgemäß, da dieser Teil der Isothermen hauptsächlich durch das sogenannte Partitioning, also die Verteilung zwischen C_{org} und Wasser, bestimmt wird, eine gute Korrelation (Abb. 6.3).

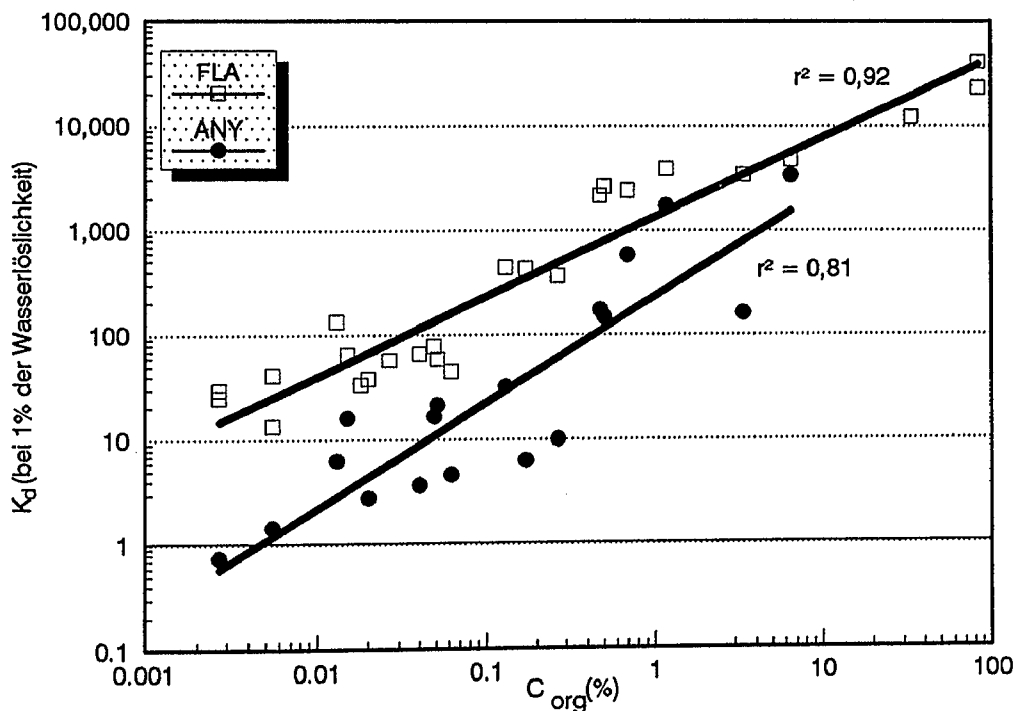


Abb. 6.3: Abhängigkeit der K_d -Werte von ANY und FLA vom Gehalt an C_{org} , bezogen auf 1% der Wasserlöslichkeit des jeweiligen PAK.

Ein wichtiger Unterschied zu anderen Arbeiten über das Sorptionsverhalten von organischen Verbindungen, ist der Bereich, in dem die Isothermen als linear betrachtet werden. Wurde früher pauschal für alle organischen Schadstoffe und Probenmaterialien bis zu 40%, z.T. sogar bis zu 90% der Wasserlöslichkeit der Schadstoffe, eine lineare Isotherme gemessen bzw. angenommen, so zeigt sich hier, daß der lineare Bereich zum ersten nur für einen niedrigeren Konzentrationsbereich gilt und zum zweiten abhängig ist vom K_{OW} des verwendeten Schadstoffs. ANY weist,

mit einem $\log K_{OW}$ von 4,07, etwas geringer gekrümmte Isothermen auf als FLA mit einem $\log K_{OW}$ von 5,33. Die im Vergleich zu ANY stärkere Krümmung der FLA-Isothermen entsteht durch den steileren linearen Teil. Vergleicht man die C_s/C_w -Werte bei einer Probe im gleichen Bereich der prozentualen Wasserlöslichkeit der beiden Schadstoffe miteinander, zeigt sich im linearen Teil eine stärkere Abweichung zwischen ANY und FLA als im nichtlinearen Teil. Daß die K_d von ANY und FLA außerdem nicht bei allen Proben im gleichen Verhältnis voneinander abweichen, ist aus Abb. 6.3 zu erkennen. Die beiden Geraden verlaufen nicht parallel. Dieses Verhalten hat wiederum nicht zu vernachlässigende Auswirkungen auf das in 2.1.1 erläuterte K_{OC} -Konzept.

6.2.1 Einschränkungen bei der Anwendung des K_{OC} -Konzepts

Um die Abweichungen der K_d -Werte von ANY und FLA von den errechneten K_d -Werten, die aus dem K_{OC} ermittelt wurden, quantifizieren zu können, wurden mehrere Möglichkeiten für die Berechnung des K_{OC} getestet. Die entsprechenden Werte wiesen z.T. große Differenzen untereinander auf. Die relativ einfache Form von KARICKHOFF (1981) wurde hier gewählt (s. 2.1.1), da sie die beste Übertragbarkeit von einem Bodenmaterial auf ein anderes gewährleistete. Die Versuche in dieser Arbeit wurden bei 10°C durchgeführt. Im Gegensatz dazu beziehen sich die K_{OW} -Werte in der Literatur in der Regel auf 20°C, so daß keine Literaturwerte verwendet wurden. Die Wasserlöslichkeiten der PAK stehen in einem sehr engen Verhältnis zum K_{OW} (YALKOWSKY & VALVANI 1979; CHIOU et al. 1982; MILLER et al. 1985; KAMLET et al. 1988; ISNARD & LAMBERT 1989). So konnte mit der Wasserlöslichkeit (S bei 10°C) der K_{OW} bei der verwendeten Versuchstemperatur mit der empirischen Formel von CHIOU et al. (1982) errechnet werden:

$$\log K_{OW} = 0,73 - 0,747 \cdot \log S \quad (14)$$

S = Wasserlöslichkeit der jeweiligen Substanz [ppm]

Vergleicht man die daraus errechneten K_d -Werte mit den gemessenen, zeigt sich bei beiden PAK eine gewisse Streuung um die Werte aus dem K_{OC} -Konzept (errechnet mit den Formeln (8) und (9) aus 2.2.1). Bildet man Verhältniswerte aus diesen K_d -Werten, indem man die gemessenen Werte durch die errechneten dividiert, zeigt sich, daß die meisten Werte um den Faktor zwei nach oben oder unten variieren. Diese Schwankungen sind im Rahmen der Meßgenauigkeit und im Rahmen der Genauigkeit der empirischen Formelwerte noch tolerierbar. Zumal auch die K_{OW} -Werte in der Literatur, wenn sie experimentell ermittelt worden sind, starken Schwankungen unterworfen sind (MALLON & HARRISON 1984). Einige Werte zeigen darüber hinaus, dabei mit

leichten Unterschieden zwischen ANY und FLA, aber auch stärkere Abweichungen.

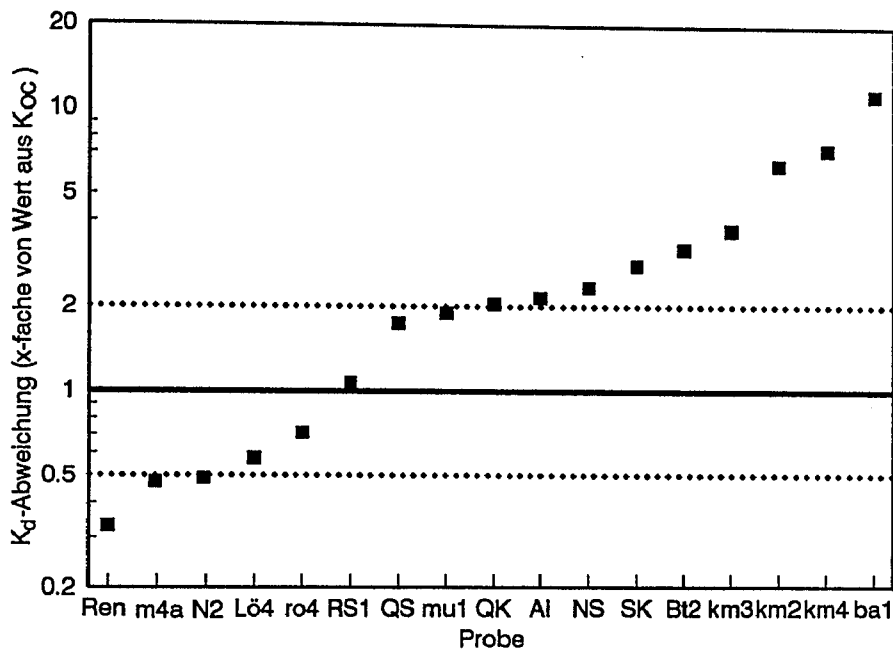


Abb. 6.4: Abweichungen der gemessenen K_d -Werte von ANY von den errechneten aus dem K_{OC} -Konzept.

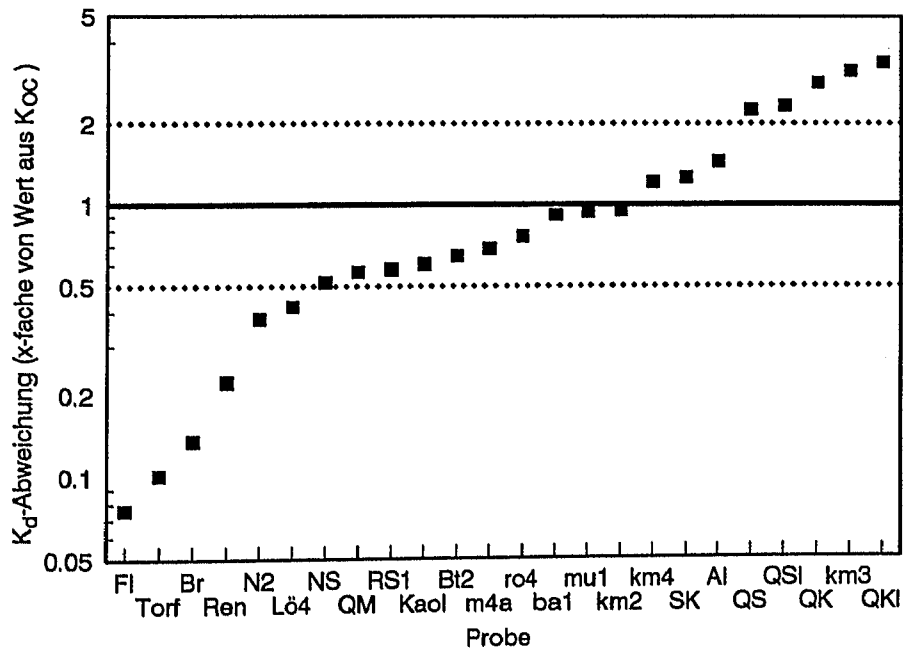


Abb. 6.5: Abweichungen der gemessenen K_d -Werte von FLA von den errechneten aus dem K_{OC} -Konzept.

Wie die Abb. 6.4 und 6.5 zeigen, sorbiert vor allem die Rendzina (Ren) bei beiden Schadstoffen viel weniger als mit der Berechnung nach dem K_{OC} -Konzept zu erwarten war. Bei ANY sorbieren z.B. km2, km3/1, km4 und ba1 und bei FLA QK, QS und km3/1 mehr als berechnet.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Anwendung des K_{OC} -Konzepts nur sinnvoll ist, wenn es darum geht, die Größenordnung von Boden- oder Sedimentbelastungen zu bestimmen. Die Gründe für die Differenzen zwischen berechneten und gemessenen Werten und die Unterschiede zwischen ANY und FLA sind bei den einzelnen Proben recht verschieden. Auf diese soll bei den folgenden Punkten näher eingegangen werden.

6.2.2 Einfluß der Art des C_{org} auf die Sorption

Ein wichtiger Faktor, der die Schadstoffkonzentration an der Festphase beeinflußt, ist die Art des organisch gebundenen Kohlenstoffs. Dabei können grob drei Gruppen unterschieden werden:

1. Unverwittertes, fossiles organisches Material.
Dieses trifft man in diagenetisch beeinflussten marinen, selten in lakustrischen und seltener auch in fluviatilen Sedimenten an. Das organische Material hat hier seinen Ursprung in der Absedimentation von Zoo- und/oder Phytoplankton und Pflanzenresten. Der prozentuale Gehalt ist stark von paläoklimatischen bzw. -ökologischen Bedingungen, der Sedimentationsrate und den Erhaltungsbedingungen abhängig. Kohlen nehmen hierbei eine Sonderstellung ein, da ihr organisches Material rein pflanzlichen Ursprungs ist. Allgemein kann man sagen, daß mit zunehmender Diagenese bzw. Inkohlung der Sauerstoffanteil des organischen Materials abnimmt und der Kohlenstoffgehalt zunimmt. Je nach Diagenese- und Inkohlungsstufe liegt es dann in Form z.B. von Kerogen oder Kohle unterschiedlicher Reifegrade vor.
2. Verwittertes, fossiles organisches Material.
Werden die oben beschriebenen Sedimente an der Erdoberfläche den unterschiedlichen Verwitterungsprozessen ausgesetzt, nimmt der Sauerstoffgehalt der organischen Materie wieder zu. Diese praktisch rückläufige Inkohlung ist eine Folge von Oxidations- und Hydrolyseprozessen (PÜTTMANN 1988).
3. Neugebildetes organisches Material.
Rezente Bodenbildungen beinhalten in der Regel eine Reihe neugebildeter organischer Verbindungen. Dazu zählen z.B. Wachse, Fette, Harze, Humin- und Fulvosäuren (Rückstände höherer Pflanzen). Die verschiedenen neugebildeten Säuren, Lipide etc. weisen untereinander wiederum größere Unterschiede in ihrem Sorptionsverhalten auf.

Differenzen in der Sorption wurden von GAUTHIER et al. (1987) für Pyren an unterschiedlichen

Huminsäuren und von STAUFFER et al. (1988) für Methyl-Naphthalin an organisch beschichteten Mineralien festgestellt. Für LCKW und verschiedene Aromaten sind an einer Reihe unterschiedlicher Boden- und Sedimentmaterialien Versuche mit ähnlichen Ergebnissen durchgeführt worden (GARBARINI & LION 1986; EINSELE et al. 1988; GRATHWOHL 1989, 1990; SANNS 1990; KISHI & HASHIMOTO 1990).

Die Rendzina, der Torf und die Braunkohle weisen deutlich kleinere K_{OC} -Werte auf, als mit dem K_{OC} -Konzept mit den Formeln (8), (9) und (14) errechnet wurde (Abb. 6.6 und 6.7).

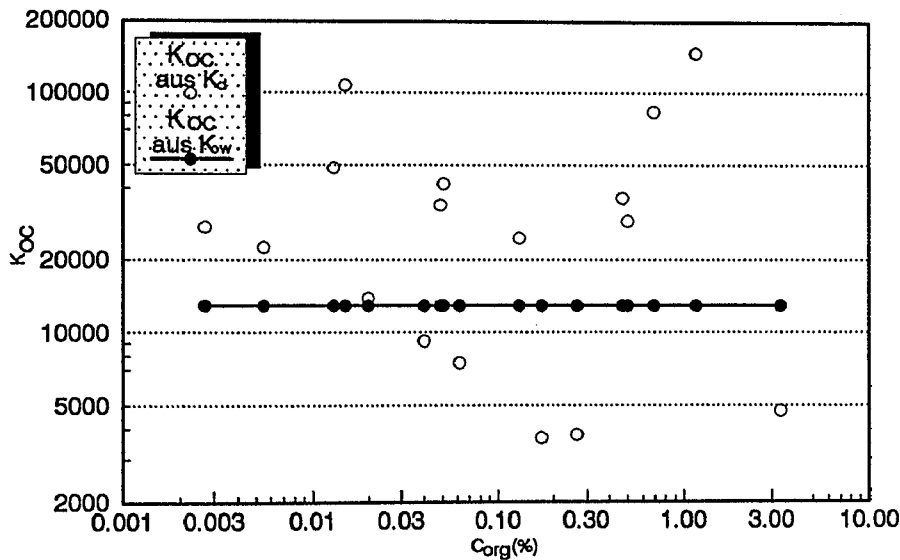


Abb. 6.6: Unterschiede der errechneten K_{OC} -Werte aus den gemessenen K_d -Werten von ANY, zu den K_{OC} -Werten aus dem K_{OW} , im Vergleich zum C_{org} -Gehalt der einzelnen Proben.

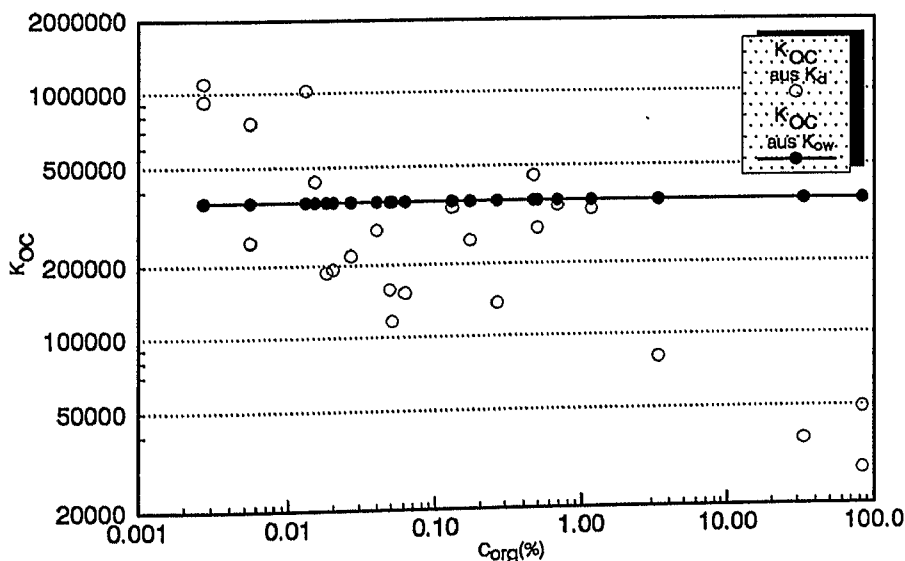


Abb. 6.7: Unterschiede der errechneten K_{OC} -Werte aus den gemessenen K_d -Werten von FLA zu den K_{OC} -Werten aus dem K_{OW} , im Vergleich zum C_{org} -Gehalt der einzelnen Proben.

GRATHWOHL (1989) und SANNIS (1990) stellten für LCKW bei diesen Proben ähnliche Effekte fest. Bei den Rendzinproben und dem Torf ist dieses divergierende Sorptionsverhalten auf das sehr junge organische Material und bei der Braunkohle auf den niedrigen Inkohlungsgrad (dadurch ebenfalls relativ "junge" organische Materie) zurückzuführen. Die Flammkohle sorbiert im Verhältnis zu ihrem Gehalt an C_{org} ebenfalls zu wenig. Bei GRATHWOHL (1989,1990) ist diese Probe dem Verwitterungsgrad W3-W5 zugeordnet worden, so daß sich damit eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten anbietet.

Die bergfrischen bal- und km2-Proben - mit fossilem, unverwittertem C_{org} - sorbieren dagegen bei ANY wesentlich mehr als mit dem K_{OC} -Konzept errechnet. Dies zeigt, daß die empirischen Werte eher das durchschnittliche Sorptionsverhalten des organischen Materials von Böden und Sedimenten beschreiben und für einzelne Proben nur unter diesem Vorbehalt angewendet werden dürfen. Bei ANY wirkt sich die Art des C_{org} stärker auf die Sorption aus als bei FLA. LCKW zeigen bei den gleichen Proben z.T. nochmal um eine Zehnerpotenz größere Abweichungen von den K_{OC} -Werten, die mit dem K_{OW} errechnet worden sind. Dies weist auf eine Abnahme des Einflusses der Art der organischen Substanz mit zunehmendem K_{OW} hin.

6.2.3 Einfluß der spezifischen Oberfläche (S_{sp}) auf die Sorption

Einige Proben mit sehr wenig C_{org} zeigen trotzdem eine relativ hohe Sorption, was auf den Einfluß der spezifischen Oberfläche (S_{sp} = surface, specific) zurückgeführt werden muß. Bei ANY weisen die Proben QK, QS und km3/1, bei FLA diese drei und die zwei gewaschenen Proben QSI und QKI, eine positive Abweichung von den aus dem K_{OC} -Konzept berechneten K_d - und K_{OC} -Werten auf. Dabei wird FLA, mit Ausnahme von km3/1, im Verhältnis stärker sorbiert als ANY, d.h. FLA weicht stärker vom errechneten K_{OC} ab als ANY (Abb 6.8). Dies ergibt sich aus der Differenz der Verhältnisse der K_{OC} -Werte aus dem K_{OW} und der K_{OC} -Werte aus dem gemessenen K_d . Hierzu wurden von den ANY-Verhältniswerten die FLA-Verhältniswerte subtrahiert, so daß negative Werte eine im Vergleich höhere Abweichung der K_{OC} -Werte bei FLA und positive Zahlenwerte eine im Verhältnis stärkere Abweichung der K_{OC} -Werte von ANY anzeigen.

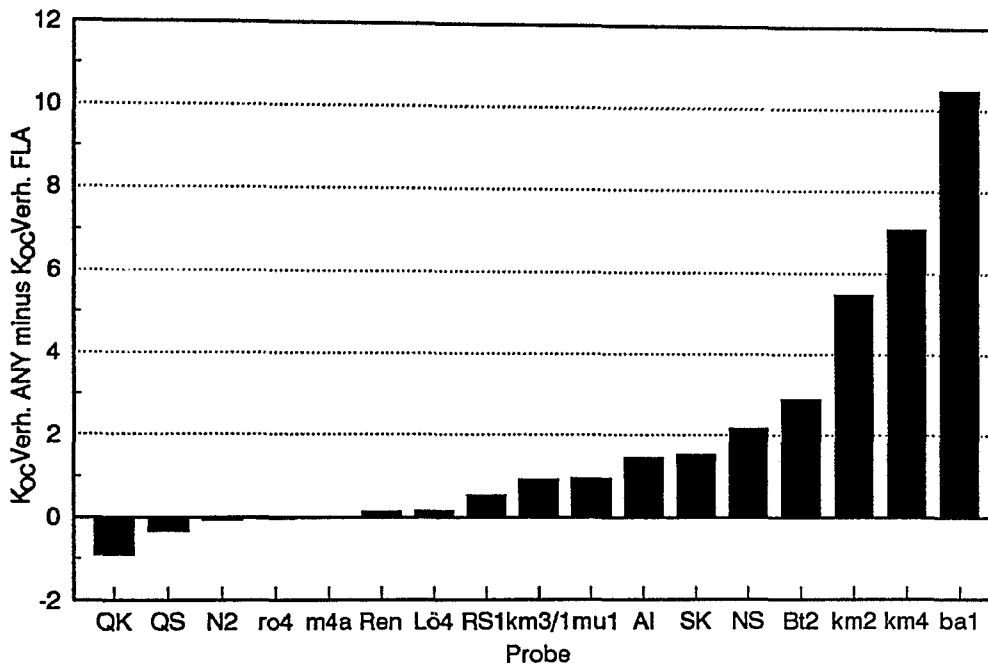


Abb. 6.8: ANY- K_{OC} -Verhältnis minus FLA- K_{OC} -Verhältnis. Negative Werte zeigen eine im Vergleich höhere Abweichung der FLA- K_{OC} -Werte, positive Werte eine höhere Abweichung der ANY-Werte.

Das Verhalten der oben aufgezählten Proben kann bei diesen niedrigen C_{org} -Gehalten nur auf eine Sorption an den Oberflächen der Proben zurückgeführt werden. Die Proben QM und Kaol zeigen dieses Verhalten bei etwas höheren C_{org} -Gehalten (0,018% und 0,0265%) und nur unwesentlich größeren Oberflächen nicht. Dies kann auf eine gewisse Minimalkonzentration an C_{org} hindeuten, unter der die Sorption an den Oberflächen meßbar über der im organisch gebundenen Kohlenstoff liegt. Diese Grenzkonzentration wird aber mit sehr stark wachsender Oberfläche offensichtlich nach oben verschoben, denn die Probe km3/1, mit 0,013% C_{org} , aber einer extrem großen Oberfläche von $> 70m^2/g$, weist ein ähnliches Verhalten wie QK und QS auf.

Im Gegensatz zu fast allen anderen Proben, die im Verhältnis mehr ANY als FLA sorbieren, weisen QK und QS in der Relation eine höhere FLA-Sorption auf. Diese Beobachtung stimmt mit dem zu erwartenden Verhalten bei der hydrophoben Sorption überein. FLA mit dem wesentlich höheren K_{OW} und der deutlich niedrigeren Wasserlöslichkeit zeigt eine größere Tendenz zur Oberflächensorption.

Der Einfluß der spezifischen Oberfläche auf die Sorption von organischen Schadstoffen wird in der Literatur recht kontrovers behandelt. Die Verwendung von Boden- bzw. Sedimentproben mit einem C_{org} -Gehalt über 0,1%, die Verwendung von organischen Verbindungen, die einen niedri-

gen K_{OW} besitzen und die Betrachtung von kleinen Isothermenabschnitten müssen wohl zu den Ursachen gezählt werden, die dazu führten, daß die Möglichkeit der Oberflächensorption häufig gänzlich ausgeschlossen wurde. Wenn eine Sorption an Mineraloberflächen in einer von der Sorption an C_{org} unterscheidbaren Größenordnung einsetzen soll, müssen verschiedene Vorbedingungen berücksichtigt werden:

1. Eine meßbare Sorption an Mineraloberflächen ist nur bei extrem kleinen C_{org} -Gehalten festzustellen. Der C_{org} -Grenzgehalt liegt wahrscheinlich zwischen 0,01% und 0,02%.
2. Der K_{OW} der organischen Verbindung muß hoch ($\log K_{OW} > 4,0$) und die Wasserlöslichkeit sehr niedrig sein. Bei niedrigen K_{OW} , wie z.B. bei LCKW ($\log K_{OW}$ ca. 2,0 - 3,0), ist keine Oberflächensorption meßbar (GRATHWOHL 1989; SANNS 1990).

Es gibt zwischen den in dieser Arbeit abgeschätzten 0,01% C_{org} und den in anderen Arbeiten errechneten (MCCARTY et al. 1981) oder experimentell ermittelten 0,1% (SCHWARZENBACH & WESTALL 1981; STAUFFER & MACINTYRE 1986) sicher fließende Übergänge, wie z.B. der km³/l mit einem C_{org} -Gehalt von 0,013% und einer Oberfläche $> 70\text{m}^2/\text{g}$, die dann trotz etwas höheren C_{org} -Gehalt im Verhältnis zuviel sorbieren, da sie eine extrem große Oberfläche besitzen. Aus den vorliegenden Daten läßt sich kein Verhältnis von spezifischer Oberfläche (S_{sp}) zu C_{org} ableiten, ab dem die Sorption an Oberflächen die Sorption an C_{org} übertrifft. Es muß auch bei diesen extrem niedrigen C_{org} -Gehalten berücksichtigt werden, wie der organisch gebundene Kohlenstoff vorliegt. Bei den technischen Sanden QK und QS kann es sich dabei nur um sehr junges organisches Material (z.B. Huminsäuren oder dünne Biofilme) an den Kornoberflächen handeln, das eine sehr geringe Sorptionskapazität besitzt und daher schnell erschöpft ist. Da Biofilme auch in bidestilliertem Wasser entstehen können und bisher kein Werkstoff bekannt ist, der einer Besiedlung durch Mikroorganismen widerstehen kann (PEDERSEN 1982; CHARACKLIS & WILDERER 1989; FLEMMING 1991), ist das Auftreten von wenig C_{org} bei QK und QS verständlich.

6.2.4 Beziehung zwischen C_{org} und S_{sp}

Eine Beziehung zwischen der spezifischen Oberfläche und dem Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff kann man sich nur in der Form vorstellen, daß mit steigendem C_{org} die Oberfläche ebenfalls zunimmt. Bisher ging man davon aus, daß die organische Substanz eine große spezifische Oberfläche besitzt. Bei der Betrachtung der Abb. 6.9 ist jedoch nur bei Proben mit wenig C_{org} eine echte Korrelation zwischen den beiden Parametern zu erkennen.

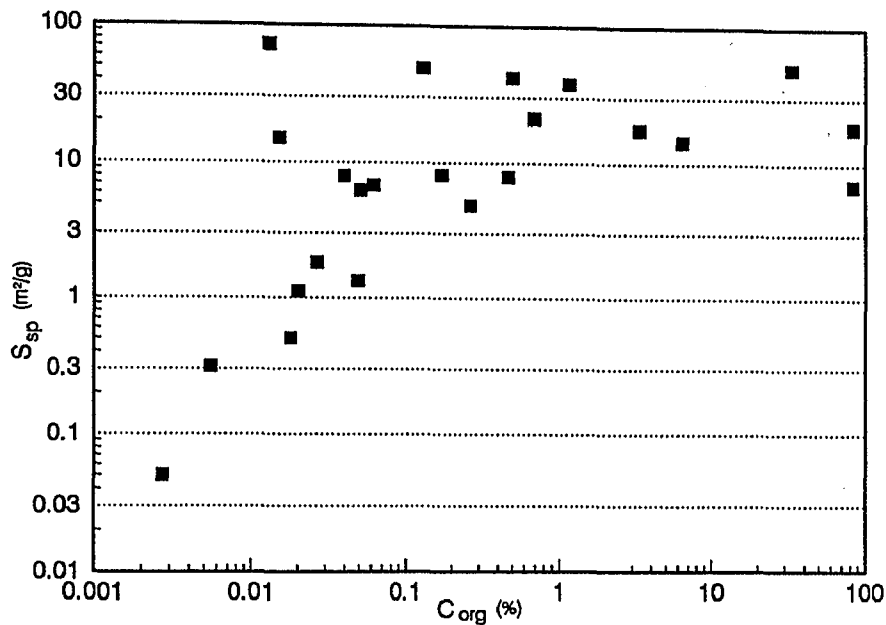


Abb. 6.9: Beziehung zwischen dem C_{org} -Gehalt und S_{sp}

Hierbei handelt es sich um Proben, bei denen das C_{org} wahrscheinlich über Biofilme, Huminsäuren oder ähnliches direkt an die Oberflächen gebunden ist, so daß dieses Ergebnis zu erwarten ist. Daß bei Proben mit viel C_{org} die beiden Größen nicht in einer engeren Beziehung stehen, kann zwei Gründe haben. Zum einen könnte die Oberflächenbestimmung mit einem Areameter, über das BET-Verfahren, bei diesen Proben aus unterschiedlichen Gründen versagt haben. Es wäre z.B. möglich, daß man die Oberflächen des C_{org} nicht frei bekommt von anderen sorbierten Molekülen oder daß das organische Material nicht so weit aufgeschlossen werden konnte, daß die Stickstoffmoleküle alle Oberflächen belegen konnten. Zum anderen könnte die Oberfläche von organischer Materie ganz einfach kleiner sein als bisher angenommen. Neuere Arbeiten, z.B. von CHIYOU et al. (1990), deuten auf den letzteren Grund hin. Worin der Fehler nun liegt, wird stark vom Probenmaterial und der Methode zur Bestimmung der Oberflächen abhängen. Wahrscheinlich stehen aber gerade die nichtlinearen Trends von C_{org} und S_{sp} bei den Sorptionskoeffizienten C_{max} und K_{BET} damit in Verbindung (s. 7.1). CHIYOU et al. haben ihre Oberflächenbestimmungen, wie auch in dieser Arbeit, mit Stickstoff nach dem BET-Verfahren durchgeführt. Im Vergleich mit anderen Verfahren kann man davon ausgehen, daß das BET-Verfahren, trotz der oben beschriebenen Fehlermöglichkeiten, relativ genau ist. Bei Verfahren mit Ethanol oder Ethylenglykol wurde in der Regel das "Partitioning" zwischen der organischen Materie, deren Oberfläche gemessen werden sollte, und der organischen Verbindung, die dazu verwendet wurde, nicht berücksichtigt. Die Oberflächen werden aber über die Masse berechnet, die die Probe von der Testverbindung aufgenommen hat, so daß gerade bei hohen C_{org} -Gehalten, bei denen die Sorptionskapazität des C_{org} im Verhältnis zur Oberfläche um Zehnerpotenzen höher ist, besonders große Fehler auftreten (CHIYOU et al. 1990).

6.3 Einfluß der Schwebstoffe auf die Sorption

Das Zurückbleiben der Schwebstoffe im Batch-Glas durch die Zentrifugation und ihre damit verbundene Präsenz von der ersten bis zur letzten Belastungsstufe, hat bei niedrigen Konzentra-

tionen in der wässrigen Phase, wie in 5.1.1 beschrieben, kaum eine Auswirkung auf die Isothermen. Bei höheren Konzentrationen zeigt sich, daß die Sorptionskapazität der gewaschenen Proben (QSI und QKI) abgenommen hat, denn die Isothermen verlaufen flacher. Eine Erklärung für die Abnahme der maximalen Sorptionskapazität bei den veränderten Proben könnte das Abwaschen eines natürlichen, dünnen organischen Films von den Kornoberflächen und die Auswaschung von eingelagerten Huminsäuren sein. Wenn aber Schwebstoffe bzw. deren Mitextraktion, die Ursache für den unterschiedlichen Verlauf der Isothermen wären, dann müßten sich die Proben anders verhalten. Dann müßten die ungewaschenen Proben höhere C_w -Werte aufweisen und dadurch müßten die Isothermen viel flacher verlaufen als bei den gewaschenen Proben. Dies bedeutet, daß der Einfluß der Schwebstoffe auf die Konzentration in der Flüssigphase bei der gewählten Einwaage so gering ist, daß er von einem anderen Phänomen, nämlich der Sorption auch an kleinsten Mengen organischen Materials, völlig überlagert wird.

Daß ein solcher organischer Anteil vorhanden sein muß, zeigen die C_{org} -Werte des QK, QS und QM. Auch auf Goethit und Al_2O_3 , die unter normalen Laborbedingungen gelagert wurden, konnten bei anderen Arbeiten geringe C_{org} -Gehalte gemessen werden (STAUFFER & MACINTYRE 1986). Desweiteren scheinen die in den Batch-Gläsern verbleibenden Schwebstoffe den Punkt zu verändern, an dem die Isothermen zum konkaven Teil in Richtung der y-Achse abknicken. Vergleicht man dazu andere Proben mit wenig C_{org} und wachsendem Gehalt an Schwebstoffen, zeigt sich, daß dieser Knickpunkt von 60% zu 40% der Systemwasserlöslichkeit des PAK wandert. Je höher der Schwebstoffgehalt, desto früher knicken die Isothermen ab. Dabei bilden ca. 40% der Wasserlöslichkeit des jeweiligen Schadstoffs die Untergrenze; früher knickt keine Isotherme ab. Möglicherweise bilden die Schwebstoffe unter statischen Versuchsbedingungen eine Art "Kondensationskeime" für die PAK. Dabei muß man berücksichtigen, daß der C_{org} -Gehalt innerhalb der Gruppe QK bis Kaol ebenfalls zunimmt (Abb. 6.10). Nimmt man zu diesen Proben noch natürliche Proben dazu (km3/1, km4, Bt2), zeigt sich, daß nicht zwingend mit zunehmendem C_{org} die Sorptionskapazität steigt oder der Knickpunkt der Isotherme sich in Richtung y-Achse verschiebt.

Wenn man statt des subjektiven Eindrucks der Schwebstoffmenge im Batch-Glas die gemessene spezifische Oberfläche wählt, wird ein Anstieg der Sorptionskapazität und eine Rückverlagerung des Knickpunktes mit der Oberfläche deutlich. Im Bereich um etwa 0,1% C_{org} beginnen sich die Einflüsse der spezifischen Oberfläche und des organisch gebundenen Kohlenstoffs zu überlagern. So haben Proben mit relativ wenig C_{org} und einer relativ großen spezifischen Oberfläche (km3/1, km4, ro4) eine höhere Sorptionskapazität als Proben mit mehr C_{org} und einer kleineren Oberfläche (Bt2, Lö4, m4a) (Abb. 6.10).

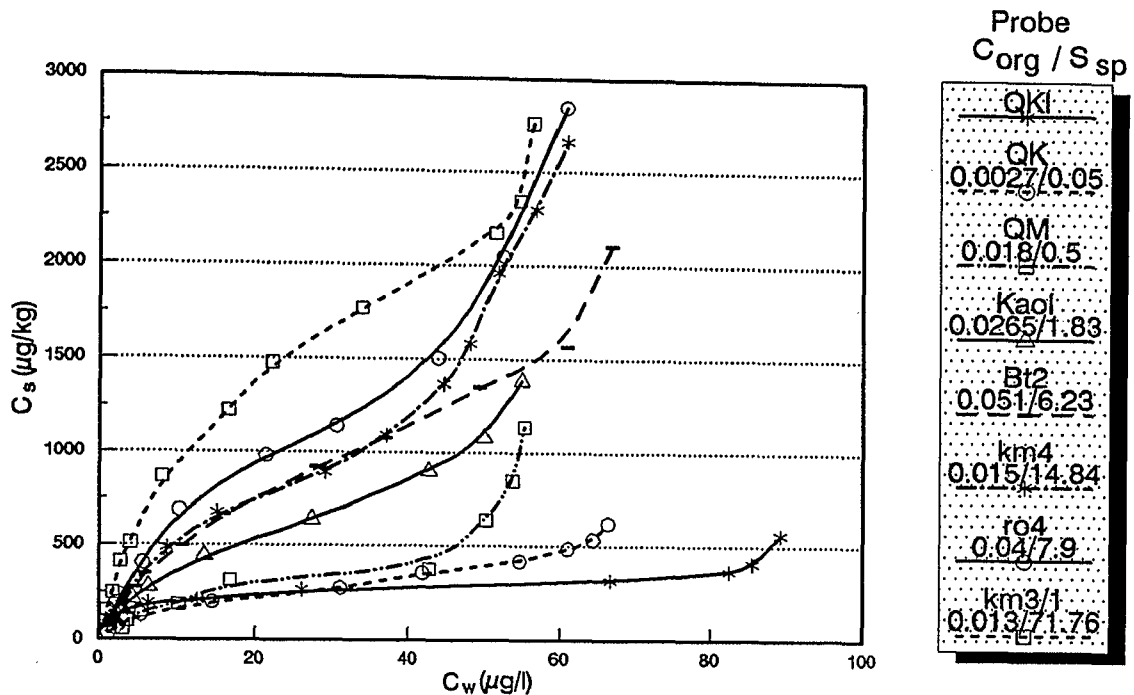


Abb. 6.10: FLA-Sorptionsisothermen von Proben mit niedrigen C_{org} -Gehalten. Zurückverlagerung des konkaven Knickpunktes der BET-Isotherme von 60 auf 40% der Wasserlöslichkeit von FLA, bei Zunahme von S_{sp} und des Schwebstoffgehalts. (FLA-Wasserlöslichkeit bei 10°C ca. 105 µg/l).

6.4 Einfluß der Kornzusammensetzung der Proben auf die Sorption

Aus den Abb. 6.4 und 6.5 ist zu ersehen, daß die Proben bal, km2, mu1, km4, km3/1, SK, Al, NS, QK, QS und Bt2 bei ANY mehr oder weniger große K_d -Differenzen nach oben aufweisen. Bei FLA zeigen nur die in 5.2. erwähnten Proben positive Abweichungen, die mit der hydrophoben Sorption an Oberflächen erklärt werden können, da sie bei beiden Schadstoffen auftreten und bei FLA im Verhältnis höher sind. Bei der Betrachtung der Differenz zwischen den Verhältniswerten von ANY und FLA (Abb 6.8) sieht man, daß die meisten Proben, bis auf QK und QS, im Verhältnis mehr ANY sorbiert haben als FLA.

In der Literatur sind bisher selten zwei Schadstoffe mit so unterschiedlichen K_{ow} und Wasserlöslichkeiten, mit vielen verschiedenen Proben und einer Gleichgewichtseinstellung von mehreren Tagen miteinander verglichen worden. Die Zeit der Gleichgewichtseinstellung wirkt sich, je nach Probenmaterial, bei Schadstoffen mit so unterschiedlichen chemisch-physikalischen Eigenschaften jedoch auf die Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase aus, da die Sorptionskinetik dieser beiden Stoffe relativ große Unterschiede aufweist. Geht man davon aus, daß sich an eine spontane Sorption, die vielleicht schon nach wenigen Stunden abgeschlossen sein kann, eine durch

diffusive Prozesse gesteuerte, sehr lang andauernde zweite Phase der Sorption anschließt, müßte sich von einem Schadstoff mit einer langsameren Kinetik, bei gleicher Versuchsdauer, im Verhältnis zu einem Schadstoff mit schnellerer Kinetik eine höhere Gleichgewichtskonzentration in der wässrigen Phase befinden. Am stärksten müßte sich dies bei Proben auswirken, bei denen das Probenmaterial und/oder das organische Material in Aggregaten oder z.B. porösen Gesteinspartikeln vorliegt, da diese zusätzlich diffusionshemmend für komplexe Molekülstrukturen wirken. FLA weist z.B. einen Benzolring mehr auf als ANY. Fast alle Proben mit einer positiven Divergenz bei ANY liegen, infolge ihrer Probenaufbereitung, in Form von verschiedenen großen Aggregaten vor. Aber auch Proben mit geringen C_{org} -Gehalten können diesen Effekt aufweisen, wenn entweder, wie bei km3/1 und km4, hochporöse anorganische Aggregate vorliegen oder, wie bei NS, das wenige C_{org} an Mergel- und Tonsteinbruchstücke gebunden ist. Der NS (Neckarsand) weist einige solcher Bruchstücke auf, da das Liefergebiet für die Sedimente des Neckars hauptsächlich aus triassischen und jurassischen tonigen, mergeligen und kalkigen Sedimenten aufgebaut ist. Die unterschiedliche Kinetik von ANY und FLA könnte daher eine Erklärung für die oben beschriebenen Differenzen sein. Dies bedeutet, daß Proben, die wirklich im Gleichgewicht sind, im Verhältnis mehr FLA als ANY sorbieren, als z.B. QK und QS, was mit steigendem K_{ow} zu erwarten wäre.

Für die Kohlen liegen zwar keine Vergleichswerte mit ANY vor, aber es ist vorstellbar, daß diese Proben, infolge ihrer kompakten und komplexen Materialzusammensetzung (über 80% unterschiedlich stark inkohltes C_{org}), noch extrem weit entfernt sind von der wirklichen Gleichgewichtseinstellung mit FLA. Möglicherweise überdeckt diese ungenügende Gleichgewichtseinstellung vollständig die Unterschiede des C_{org} .

BRUSSEAU & RAO (1991) stellten für verschiedene organische Verbindungen, u.a. für Pestizide, eine Beeinflussung der diffusiven Gleichgewichtseinstellung in Abhängigkeit von der Struktur der untersuchten Substanzen fest. Je komplexer die Verbindungen waren, desto stärker wurde die Gleichgewichtseinstellung behindert.

6.5 Einfluß der Korngrößenfraktionen auf die Sorption

In der älteren Literatur wurde immer wieder versucht zwischen den Korngrößenfraktionen, vor allem der Tonfraktion, und der Sorption von organischen Schadstoffen eine direkte Beziehung herzustellen. Dabei wurde in der Regel außer acht gelassen, daß bei jungen Sedimenten und Böden eine Verbindung zwischen dem Gehalt an C_{org} und der Korngröße besteht. Eine mangelnde Anzahl an Proben führte selbst in neueren Veröffentlichungen zu dem Schluß, daß die Sorption von PAK nur von der Korngröße abhängig ist und der organische gebundene Kohlenstoff nur zufällig mit den Korngrößen korreliert (HELLMANN 1991). Dem Gedanken der Korngrößenab-

hängigkeit der Sorption von organischen Schadstoffen liegt dabei oft die Übertragung der Sorptionskräfte und -mechanismen von polaren Schadstoffen, wie z.B. Schwermetallen, auf unpolare Verbindungen zugrunde. Die deutlichen Unterschiede und ihre Auswirkungen sind in Abschnitt 2.1 ff. bereits beschrieben worden. Analog zu den Untersuchungen mit LCKW von GRATHWOHL (1989) und SANNIS (1990) (fünf LCKW; 77 Böden und Sedimenten) ergibt sich bei der Sorption der PAK keine signifikante Korrelation der Sorptionskoeffizienten mit der Korngrößenverteilung. Man kann bei der Sandfraktion und der Tonfraktion maximal einen negativen respektive positiven Trend mit zunehmenden Sorptionskoeffizienten erkennen (Abb. 6.11 -6.14). Von einer nur annähernd guten Korrelation wie mit C_{org} kann aber keine Rede sein. Die zwei Trends ergeben sich aus der überwiegenden Verteilung des C_{org} auf die Feinkornfraktionen.

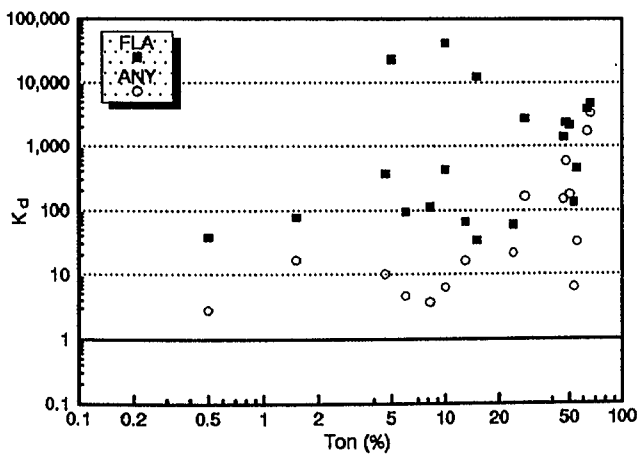


Abb. 6.11: Einfluß der Tonfraktion auf den K_d .

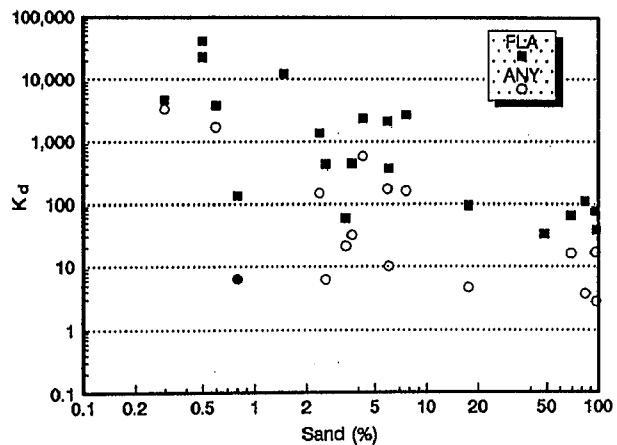


Abb. 6.12: Einfluß der Sandfraktion auf den K_d .

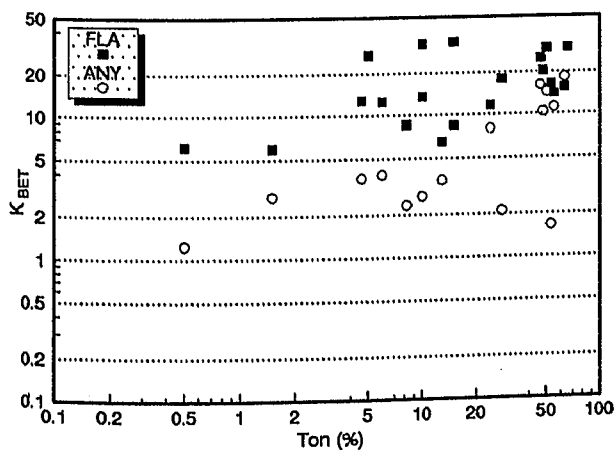


Abb. 6.13: Einfluß der Tonfraktion auf den K_{BET} .

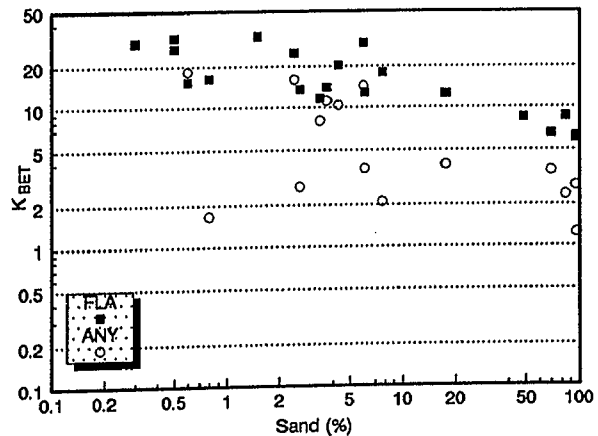


Abb. 6.14: Einfluß der Sandfraktion auf den K_{BET} .

6.6 Einfluß des Karbonatgehalts auf die Sorption

Wie auch bei den Kornfraktionen konnte, übereinstimmend mit den zwei oben zitierten Autoren, keine Abhängigkeit der Sorption vom Karbonatgehalt festgestellt werden (Abb. 6.15 und 6.16).

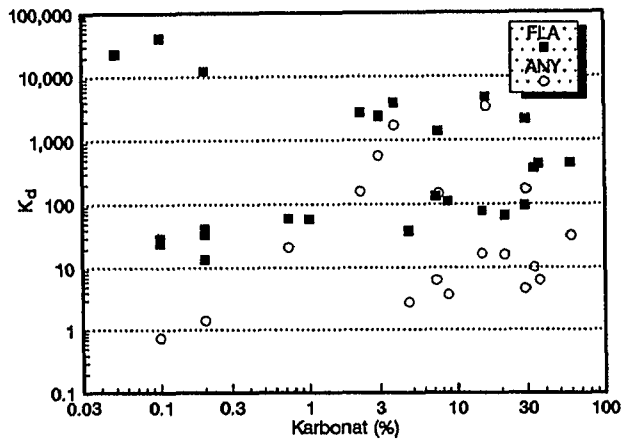


Abb. 6.15: Einfluß des Karbonatgehalts auf den K_d .

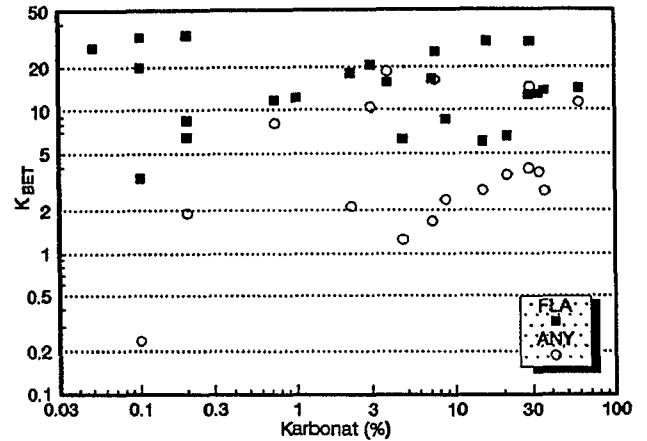


Abb. 6.16: Einfluß des Karbonatgehalts auf den K_{BET} .

Auch bei den Kinetikversuchen war kein Einfluß des Karbonatgehaltes auf die Sorption zu erkennen.

6.7 Auswirkung der unterschiedlichen Einflußgrößen auf die Langzeitsorption

Bei den Kinetikversuchen erwiesen sich der Gehalt an C_{org} , die Art und Weise wie es vorliegt, die Kornzusammensetzung und die Schadstoffkonzentration als die wichtigsten Einflußgrößen auf die Zeit zur Gleichgewichtseinstellung. Es zeigte sich auch, daß die einzelnen Faktoren nicht getrennt betrachtet werden können bzw. ihr Einfluß auf die Kinetik nicht zu unterscheiden war. Beim QK und QS z.B. ist die Diffusion bei niedrigen Konzentrationen nicht nur durch die Wasserhülle an der Oberfläche verlangsamt, sondern auch durch den dünnen Biofilm, der die Körner vermutlich umhüllt und der wiederum selbst zu 50 - 95% aus Wasser besteht (wie bei allen Grundwasserleitmaterialien, FLEMMING 1991). Die gelartige Struktur der Biofilme läßt kaum einen konvektiven Transport zu, so daß sie eine deutliche Transportbarriere bilden (CUNNINGHAM 1989). Diese Barriere muß allerdings eine relativ geringe Sorptionskapazität besitzen, da sie bei höheren Schadstoffkonzentrationen im Wasser rasch überwunden zu sein scheint und dadurch schnell die

Gleichgewichtskonzentration erreicht wird. Bei anderen Proben mit sehr wenig C_{org} sollte man eigentlich ein ähnliches Verhalten erwarten. Beim km4 und NS z.B ist aber auch bei höheren Schadstoffkonzentrationen im Wasser und nach längerer Zeitdauer keine Gleichgewichtseinstellung erreicht. Bei diesen Proben liegen auf Grund ihrer Genese und/oder der Probenaufbereitung C_{org} -haltige und C_{org} -freie Probenbestandteile in Form von porösen Bruchstücken vor. Poröse C_{org} -haltige Bruchstücke in einer ansonsten C_{org} -armen und wenig porösen Matrix, erzeugen eine "Verdünnung" des Gesamt- C_{org} -Gehalts und damit auch einen niedrigeren K_d als bei den C_{org} -haltigen Einzelkörnern. Dies führt dazu, daß auch Proben mit einem kleinen Gesamt- C_{org} eine langsame Gleichgewichtseinstellung aufweisen können. Die Diffusion ins Korn oder in die organische Materie ist wesentlich langsamer als durch sehr junge und dünne Biofilme, wie sie z.B. auf den Quarzkörnern vorliegen können. Bei den Proben mit mehr als 0,01 - 0,02% C_{org} war nicht zu unterscheiden durch welchen Probenanteil (poröses C_{org} , C_{org} in Aggregaten oder anorganische Aggregate des Probenmaterials) die Sorptionskinetik kontrolliert wurde.

Eine Ausnahme bei den Langzeitsorptionsversuchen stellte die Probe des Posidonienschiefers (le1) dar. Der sogenannte Ölschiefer dokumentierte bei diesem Versuch eindringlich die Herkunft seines Namens, denn die in ihm enthaltenen Öl- und Bitumenanteile weisen natürlich einen hohen PAK-Gehalt auf, so daß bei diesem Versuch nach 15 bzw. 50 Tagen deutlich mehr FLA in der wässrigen Phase gemessen werden konnte als nach 4 Tagen. Dies zeigt noch einmal, daß wir auch in unserer natürlichen Umgebung mit PAK in Berührung kommen. Die Probe le1 wurde daraufhin nicht in die weiteren Auswertungen einbezogen.

6.7.1 Vergleich Desorption, Langzeitsorption und Säulenversuche

Die Desorptionsversuche zeigen genau das Verhalten, das aufgrund der Langzeitsorptionsversuche nach einer langen Zeit zur Gleichgewichtseinstellung zu erwarten war. Proben mit langsamer Gleichgewichtseinstellung retardieren bei der Desorption die PAK auch am stärksten. Beim QK und QS bestätigt sich, daß auch kleine Mengen an sehr jungem C_{org} und/oder eine geringe Porosität der Einzelkörner zu einer, der Kapazität entsprechenden, geringen Retardation der Schadstoffe führt. Bei beiden Proben ist, bestätigt durch die Feststoffextraktion, ein kleiner aber meßbarer Anteil an FLA im Probenmaterial verblieben.

Geht man davon aus, daß bei porösen Proben ein großer Teil des FLA in die Partikelporen und die organische Substanz diffundierte, werden die Ergebnisse der Desorptionsversuche verständlich. Die Proben der Sorptionsversuche blieben im Anschluß an diese Versuchsreihen 20 Tage stehen, und die erste Belastungsstufe war nochmals 40 - 70 Tage vorher durchgeführt worden. Das heißt, daß z.B. der PAK-Anteil der ersten Belastungsstufe bereits 60 - 90 Tage und der der letz-

ten Stufe schon seit 20 Tagen in das Probenmaterial hineindiffundiert war. Es war daher nicht möglich, einen größeren Teil des FLA wieder aus den Proben zurückzugewinnen, wenn bei den Desorptionsversuchen alle 4 Tage die Flüssigkeit im Batch-Glas gewechselt wurde. Dies bedeutet, daß nur ein Teil kurzfristig wieder desorbiert werden kann und der Rest durch langsame Diffusionsprozesse retardiert wird (PIGNATELLO 1989; BALL & ROBERTS 1991b). Diffusionsprozesse stellen damit den limitierenden Faktor dar und erzeugen bei ungenügender Versuchsdauer "Hystereseeffekte", die aber keine Folge von Sorptionskräften sind (GRATHWOHL et al. 1990). Es kann nicht unterschieden werden, ob die PAK nun hauptsächlich in poröses organisches Material, in poröse anorganische Partikel oder in Aggregate, die eine Folge der Probenaufbereitung sind (ba1, km3/1), diffundiert sind. Tatsache ist, daß sowohl bei Proben mit viel C_{org} (ba1, Ren) wie auch bei Proben mit wenig C_{org} (km4, km3/1, NS) dieser Effekt auftrat, was nach den Ergebnissen der Langzeitsorptionsversuche auch zu erwarten war.

Die Bilanzen der Desorptionsversuche sind, da beide im Nichtgleichgewichtszustand durchgeführt wurden, mit denen der Säulenelutionsversuche vergleichbar. Sie weisen daher auch sehr ähnliche Resultate auf. In der Abb. 6.17 wurden die Elutionskurven und die Summenkurven der ausgetragenen PAK-Massen auf den Punkt normiert, ab dem, im Anschluß an den lösungskinetisch bestimmten Teil, bei beiden Proben die Desorption einsetzte. Dabei zeigte sich:

- Die Elutionskurve des RS1 ist im Vergleich mit der des QS nach rechts versetzt. Der RS1 hat zwar nur 0,02% C_{org} (der QS 0,0027%), weist aber ungefähr eine doppelt so große Retardation auf wie der QS.
- Die Elutionskurve des RS1 verläuft flacher als die des QS. Analog dazu verhält sich die Summenkurve der ausgetragenen PAK-Massen. Dies bedeutet, daß sich bei der Probe RS1 der Säulenversuch stärker im Ungleichgewicht befindet als beim QS (BRUSSEAU & RAO 1991).
- Die Elutionskurve des RS1 hat ein wesentlich länger ausgezogenes "Tailing" als die des QS, außerdem ist deutlich weniger FLA ausgetragen worden (s. auch Tab. 5.2). Dies weist auf einen größeren, diffusiv gesteuerten Anteil bei der Desorption hin als beim QS.

Der QS hielt, wie auch hier durch eine Extraktion der Festphase bestätigt werden konnte, selbst nach sechs Wochen Elution mit einer sehr langsamen Fließgeschwindigkeit eine vergleichbare Menge an FLA zurück wie beim Desorptionsversuch. Beim RS1 ist, infolge seines stärker verzögerten Austrags, eine wesentlich größere Menge an FLA an der Probe verblieben (s. Tab. 5.1 und 5.2).

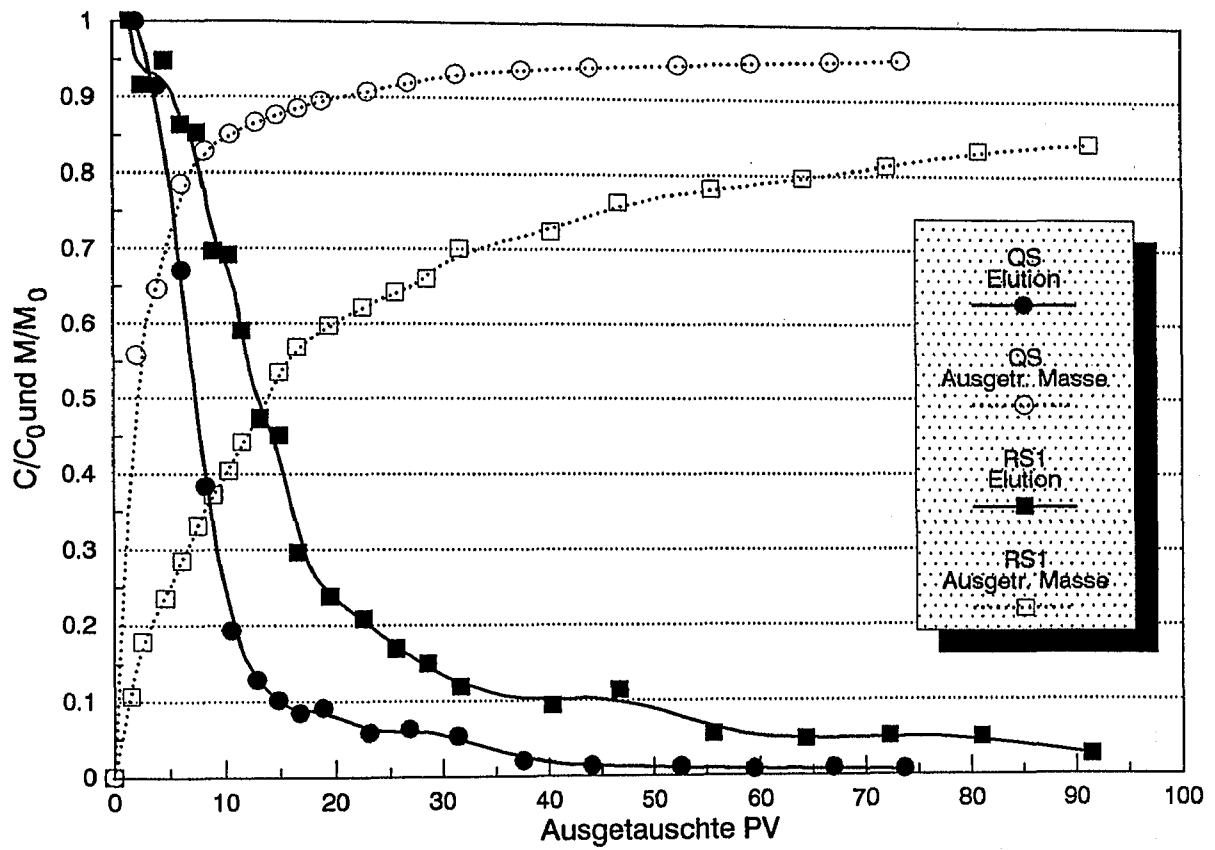


Abb. 6.17: Elutionskurven und Summenkurven der ausgetragenen PAK-Massen normiert auf den Zeitpunkt der einsetzenden Desorption im Anschluß an den Lösungsaustrag.

7. Mögliche Anwendung der Ergebnisse in der Praxis

Das Sorptions- und Desorptionsverhalten von PAK spielt in der Praxis im Grundwasserabstrom von Teerölschadensfällen eine wichtige Rolle. Der Austrag der PAK aus dem Schadensherd folgt in der Regel lösungskinetisch dominierten Vorgängen, da die PAK dort häufig in Phase vorliegen. Die Konzentration und Zusammensetzung der gelösten PAK hängt dabei stark von den Kontaktmöglichkeiten des Grundwassers mit dem Schadensherd ab. Häufig werden durch Teerölschäden, besonders wenn sie bereits einige Jahrzehnte alt sind und die leichter löslichen und leichter flüchtigen Verbindungen bereits ausgetragen worden sind, Teile des Grundwasserleiters regelrecht plombiert, so daß das Grundwasser mit dem Kern des Schadens gar nicht in Berührung kommt. Sind PAK aber ersteinmal in Lösung gegangen, werden sie, in Abhängigkeit von der Konzentration und den boden- und schadstoffspezifischen Parametern, unterschiedlich stark im Grundwasserleiter durch Sorptionsprozesse retardiert (Abb. 7.1).

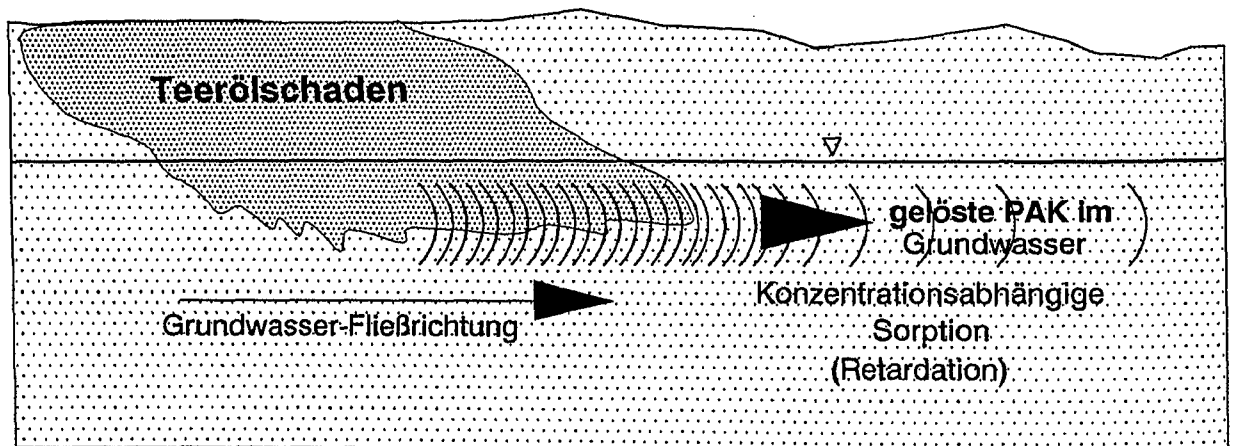


Abb. 7.1: Teerölschaden (PAK in Phase) mit konzentrationsabhängigen Sorptionsprozessen im Abstrom. Die Retardation der PAK nimmt mit zunehmender Entfernung vom Schadensherd zu, da die Konzentration der PAK abnimmt.

Wird die PAK-Zufuhr unterbrochen, z.B. nach Aushub des Schadensherdes (Abb. 7.2), setzen die in 6.7.1 beschriebenen Prozesse ein. Es wird also zunächst der spontan sorbierte Anteil desorbiert und dann beginnt der bodenabhängige, langsame, diffusive Austrag. Diese Vorgänge sind im Prinzip auch bei Bodenwaschverfahren zur PAK-Sanierung gültig.

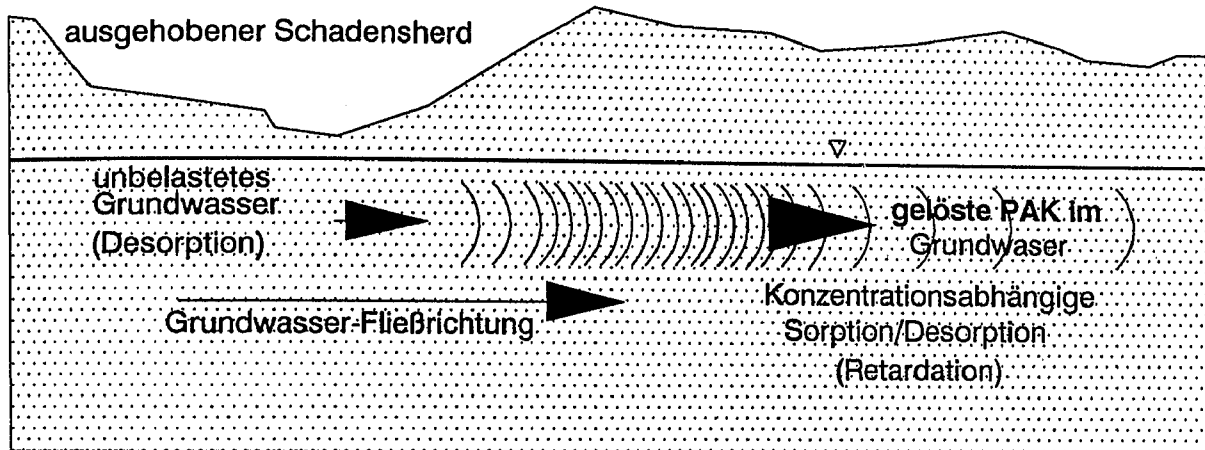


Abb. 7.2: Nach dem Aushub des Teerölschadens kommt es theoretisch zu keiner weiteren Zufuhr von PAK, so daß durch das unbelastete, heranströmende Grundwasser ein Wechselspiel von Desorptions- und Sorptionsprozessen eingeleitet wird. Die Desorption ist nur z.T. abhängig von der Konzentration der PAK, aber vor allem von der vorangegangenen Zeit zur Einstellung des Sorptionsgleichgewichts.

Nimmt man die in dieser Arbeit experimentell erstellten Isothermen als Grundlage zur Berechnung des Sorptionsverhaltens von PAK an unterschiedlichen Probenmaterialien, erhält man mit dem K_{OC} -Konzept im linearen Teil der Sorption zumindest in der Größenordnung richtige Ergebnisse. Aus den in den Abschnitten 6.2.2 und 6.2.3 beschriebenen Gründen (Unterschiede im C_{org} , Einfluß der spezifischen Oberfläche (S_{sp}) bei sehr kleinen C_{org} -Gehalten und hohem K_{OW} der PAK) ist selbst in diesem einfachen Fall kaum eine größere Genauigkeit zu erwarten. Eine Beschränkung der Betrachtung auf Grundwasserleitermaterialien erhöht die Genauigkeit der K_d -Berechnung, da bei diesen Proben die Art des C_{org} und die spezifische Oberfläche nicht so großen Einfluß haben wie bei Böden bzw. Quarz-Kies. Klammert man Proben mit einem C_{org} -Gehalt $< 0,01\%$, Böden und Proben mit mehr als ca. $1,0\%$ C_{org} , wie z.B. die Proben ba1, Ren und die Kohlen, aus, erhält man Abweichungen vom K_{OC} aus dem K_{OC} -Konzept, die sich um den Faktor 2 bis 4 bewegen. Diese Genauigkeit sollte in der Regel für Gefährdungsabschätzungen ausreichen. Da die ermittelten Isothermen nur bis $0,5 - 5\%$ der Wasserlöslichkeit des Schadstoffs im betrachteten System in etwa linear sind, kann man sie auch nur in diesem Bereich mit einem linearen Verteilungsmodell beschreiben. Bis in den konvexen Teil der Isothermen ist außerdem das Freundlich-Modell noch gültig. Würde man versuchen für eine Schadstoffkonzentration im Wasser, die z.B. bei 20% der Wasserlöslichkeit des Schadstoffs im betrachteten Systems liegt, die Schadstoffkonzentration in der Festphase mit einem linearen K_d zu errechnen, würde man, je nach Schadstoff und Probenart, ein mehr oder weniger stark verfälschtes Ergebnis erhalten. Beim Vergleich von verschiedenen FLA-Isothermen, die an die Probe ro4 (Oberrotliegendes) angepaßt

wurden, wird dies deutlich. Aus der Abb. 7.3 kann man ersehen, daß bei bei der Verwendung von linearen Isothermen bzw. Sorptionskoeffizienten der größte Fehler entsteht. Zum Vergleich wurden zwei mögliche K_d -Werte gewählt. Die Isotherme des $K_{d\text{lin.}}$ beruht auf dem K_d -Wert bei 1% der Wasserlöslichkeit von FLA. Für die Isotherme des $K_{d\text{mit.}}$ wurde für jeden Meßpunkt ein C_s/C_w -Wert ermittelt und aus diesem ein Mittelwert gebildet. Die Abweichungen der linearen Isothermen von der BET-Isotherme sind bei dieser Probe besonders groß, da es sich um eine aufbereitete Arkose mit sehr wenig C_{org} handelt und damit der lineare Teil der Isotherme verhältnismäßig kurz ist.

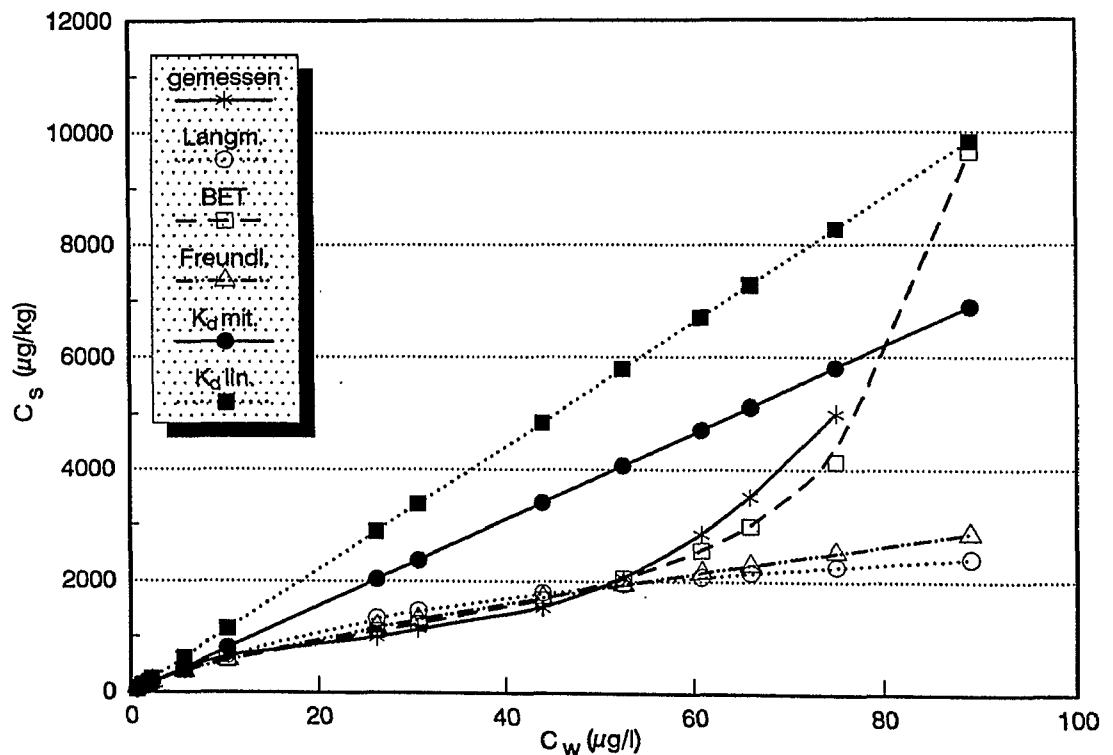


Abb. 7.3: An die Probe ro4 (FLA) angepasste Isothermen ($K_{d\text{lin.}}$ = C_s -Werte sind mit dem K_d des linearen Isothermentails berechnet; $K_{d\text{mit.}}$ = C_s -Werte sind mit einem mittleren C_s/C_w -Wert aus allen Isothermenmeßpunkten berechnet. K_F , K_{Lang} und K_{BET} aus der linearisierten Isothermenanpassung an die Meßwerte).

Möchte man nun eine Voraussage über das Sorptionsverhalten im nichtlinearen Teil der Sorptionsisothermen treffen, muß man auf andere Isothermen-Modelle zurückgreifen. Da die Isothermen in dieser Arbeit sich am besten mit der BET-Isotherme beschreiben lassen, kann man versuchen, mit den Sorptionskoeffizienten dieses Sorptionsmodells zu arbeiten. Wie in 2.2 beschrieben, sind dies C_{max} und der K_{BET} . Sie haben den Vorteil, daß sie über den gesamten Konzentrationsbereich der Sorption bis zum Vorliegen der PAK in eigener Phase gültig sind. Mit der in 2.2 be-

schriebenen linearisierten Form der BET-Isotherme kann man bei bekannter Sättigungskonzentration (C_{sat}), also der Wasserlöslichkeit im System und bei bekannten Sorptionsparametern K_{BET} und C_{max} die Schadstoffkonzentrationen in der Fest- oder Flüssigphase errechnen. Unter normalen atmosphärischen Bedingungen und in schwebstofffreiem Wasser mit einer Mineralisierung von Trinkwasser, ist C_{sat} von PAK zum größten Teil von der Wassertemperatur abhängig, so daß dieser Parameter, im Gegensatz zu den beiden anderen, verhältnismäßig einfach zu bestimmen ist.

7.1 Sorptionsparameter des BET-Isothermenmodells (K_{BET} und C_{max})

7.1.1 Sorptionskoeffizient K_{BET}

Da die BET-Isotherme auch den Bereich der Oberflächensorption erfaßt, kann zumindest für einen der beiden Sorptionsparameter der BET-Isotherme nicht ausschließlich der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff ausschlaggebend sein. Da der K_{BET} die Steilheit des ersten Teils der Isotherme, aber auch die Lage des Knickpunktes zum zweiten, flachen Teil bestimmt, ist es naheliegend, diesen Koeffizienten durch verschiedene Prozesse zu definieren. Trägt man nun den K_{BET} auf der Y-Achse und C_{org} (%) und die spezifische Oberfläche (S_{sp}) (m^2/g) auf den X-Achsen auf, so zeigen sich zwei nichtlineare Trends (Abb 7.4 und 7.5).

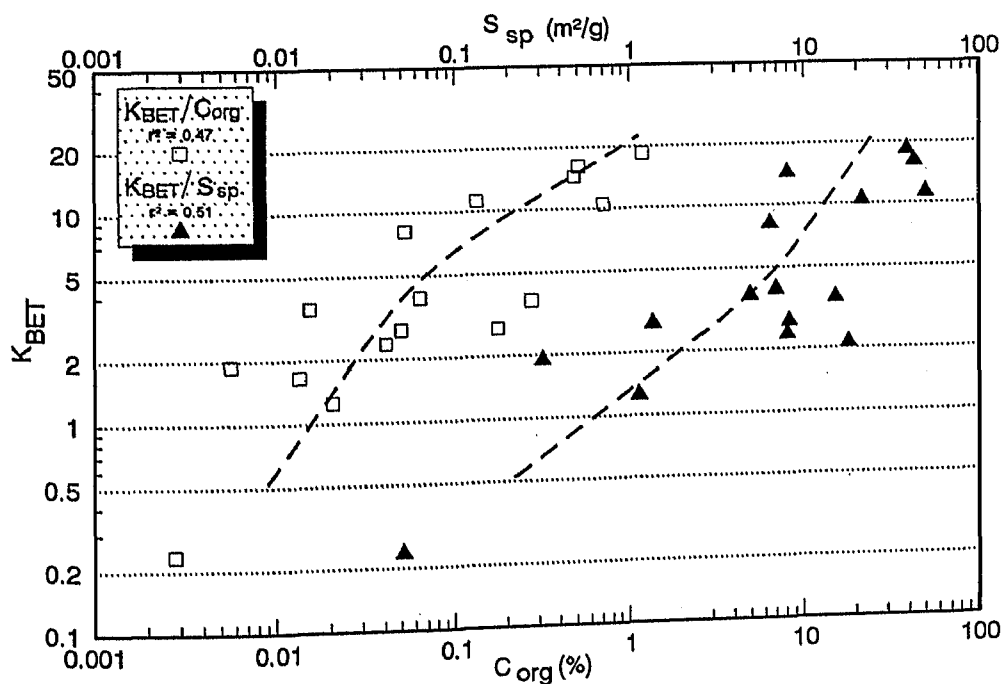


Abb. 7.4: Abhängigkeit des K_{BET} von ANY von C_{org} und S_{sp} (Linien sollen nichtlineare Tendenz andeuten).

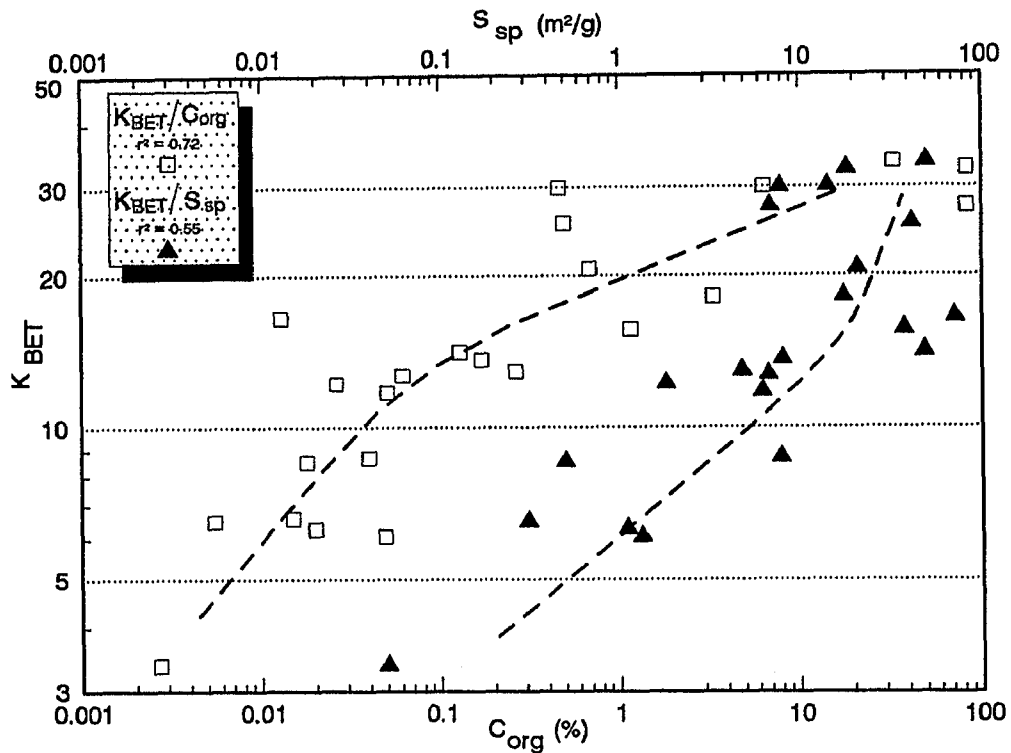


Abb. 7.5: Abhängigkeit des K_{BET} von FLA von C_{org} und S_{sp} (Linien sollen nichtlineare Tendenz andeuten).

Bei FLA z.B. steigt der K_{BET} bei Proben mit niedrigen K_{BET} -Werten (bis zu einem K_{BET} von ca. 15) mit der spezifischen Oberfläche. Diese Proben weisen einen C_{org} -Gehalt bis ca. 0,2% auf und haben gleichzeitig eine stärkere Zunahme des K_{BET} bei geringer Zunahme des C_{org} . Bei Proben mit einem $K_{\text{BET}} > \text{ca. } 15$ (Proben mit $C_{\text{org}} > \text{ca. } 0,2\%$) ist dies genau umgekehrt, der K_{BET} steigt mit dem C_{org} -Gehalt, während er mit der Oberfläche nicht mehr korreliert. Damit man für ein möglichst großes Probenspektrum eine Aussage über den K_{BET} treffen kann, ist eine Verbindung der beiden Parameter C_{org} und S_{sp} sinnvoll. Mit der Multiplikation der beiden Parameter erhält man eine Größe, die eine gute Korrelation mit dem K_{BET} aufweist (Abb. 7.6 und 7.7). Man erhält damit eine Beziehung, die auf rein empirischen Daten beruht, da die physikalische Bedeutung, die dieser Beziehung zugrunde liegen müßte, unklar ist. Zur besseren Handhabung wird für das Produkt aus $C_{\text{org}} \cdot S_{\text{sp}}$ (C_{org} dimensionslos) die Hilfsgröße C_{osp} eingeführt:

$$C_{\text{osp}} = C_{\text{org}} \cdot S_{\text{sp}} \quad (15)$$

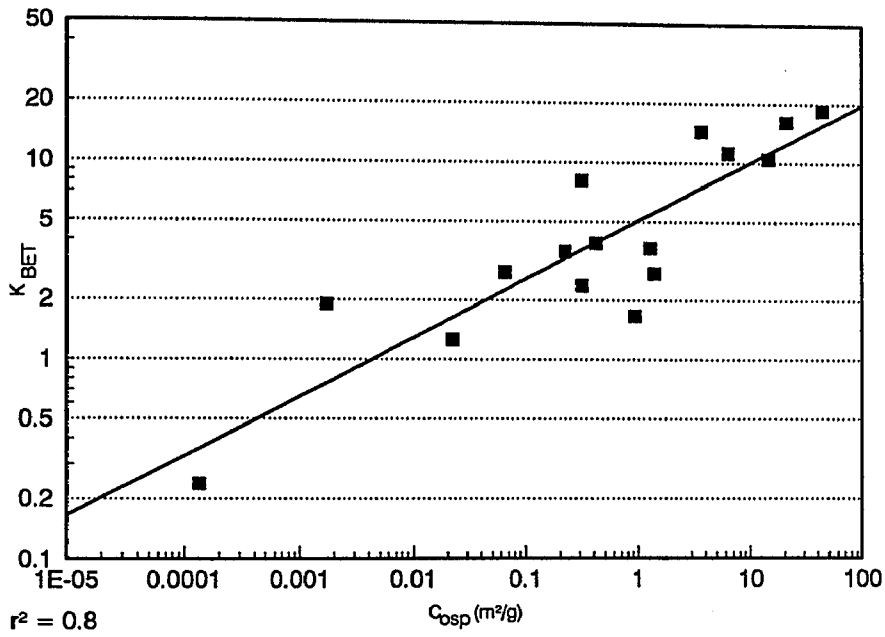


Abb. 7.6: Korrelation des K_{BET} von ANY mit C_{osp} .

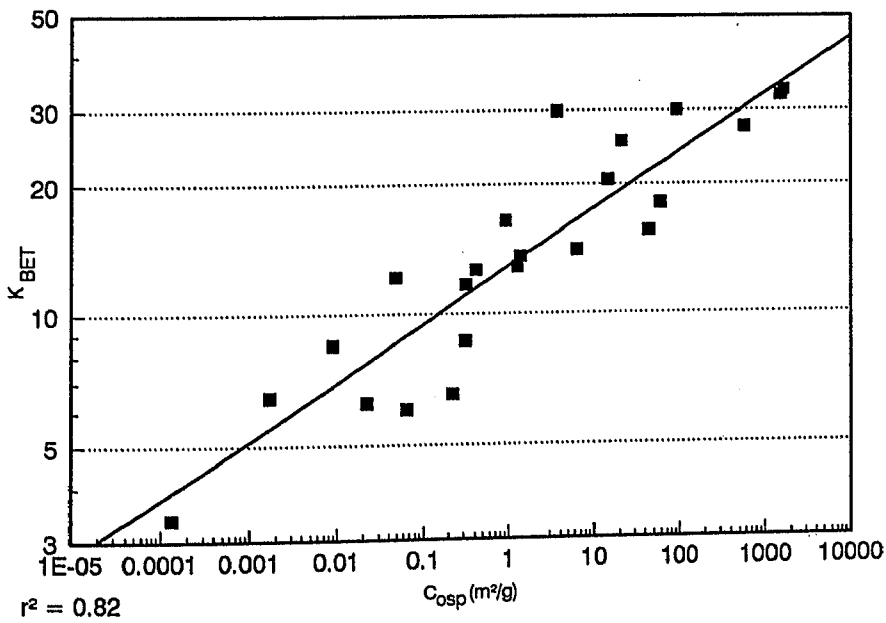


Abb. 7.7: Korrelation des K_{BET} von FLA mit C_{osp} .

Die Korrelation für FLA ist hierbei etwas besser als die für ANY, da für FLA eine größere Probenanzahl zur Verfügung stand und weil die Streubreite der Proben bei ANY etwas größer ist, da es stärker auf Unterschiede in der Art des C_{org} reagiert.

Damit die Größe C_{osp} überhaupt berechnet werden kann, muß die Voraussetzung erfüllt sein, daß weder S_{sp} noch C_{org} den Wert Null annehmen können. Die spezifische Oberfläche kann zwar sehr klein, aber niemals Null werden. C_{org} kann unter natürlichen Bedingungen ebenfalls nicht den Wert Null annehmen, da zumindest ein dünner Biofilm immer vorhanden ist (PEDERSEN 1982; FLEMMING 1991), der mit zunehmender Oberfläche wächst. Proben, wie der Quarzkies auf der einen und die Kohlen auf der anderen Seite, sind in der Natur außerdem eher als Ausnahmen zu betrachten, so daß man sich im Normalfall wohl im "Mittelfeld" des hier verwendeten Probenpektrums befinden wird.

Der K_{BET} ist aufgrund seiner Korrelation mit C_{osp} über den Gehalt an C_{org} mit dem K_{OC} gekoppelt, so daß aus einer Verbindung des K_{OC} mit S_{sp} K_{BET} ermittelt werden kann. Würde man versuchen, direkt aus C_{osp} den K_{BET} zu errechnen, bräuchte man die Steigung und den Y-Achsenabschnitt der Regressionsgeraden. Da aber bei jedem PAK, aufgrund der unterschiedlich hohen K_{BET} ein anderer Y-Achsenabschnitt vorliegen würde, müßten für jede Verbindung die Laboruntersuchungen dieser Arbeit durchgeführt werden. Setzt man den K_{BET} mit einem Parameter in Beziehung, der die Sorptionsunterschiede der einzelnen Substanzen bereits berücksichtigt, kann man die Y-Achsenabschnitte umgehen und direkt aus der Steigung der Regressionsgeraden den K_{BET} errechnen oder aus der Grafik ablesen.

Der Parameter, der die schadstoffspezifischen Sorptionsunterschiede berücksichtigt, ist, wenn man ihn aus dem K_{OW} der einzelnen Verbindungen errechnet, der K_{OC} . Berechnet man analog zum K_d aus dem K_{OC} -Konzept mit der Formel (9):

$$K_d = \frac{C_{org} \%}{100} \cdot K_{OC} \quad (16)$$

einen Sorptionskoeffizienten K_{dsp} , der den Einfluß der spezifischen Oberfläche mit einbezieht, kann man mit diesem wie oben beschrieben verfahren (Abb. 7.8).

Läßt man in das K_{OC} -Konzept die spezifische Oberfläche entsprechend der oben beschriebenen Korrelation eingehen, erhält man folgende Form:

$$K_{dsp} = \left(\frac{C_{org} \%}{100} \cdot S_{sp} \right) \cdot K_{OC} \quad (17)$$

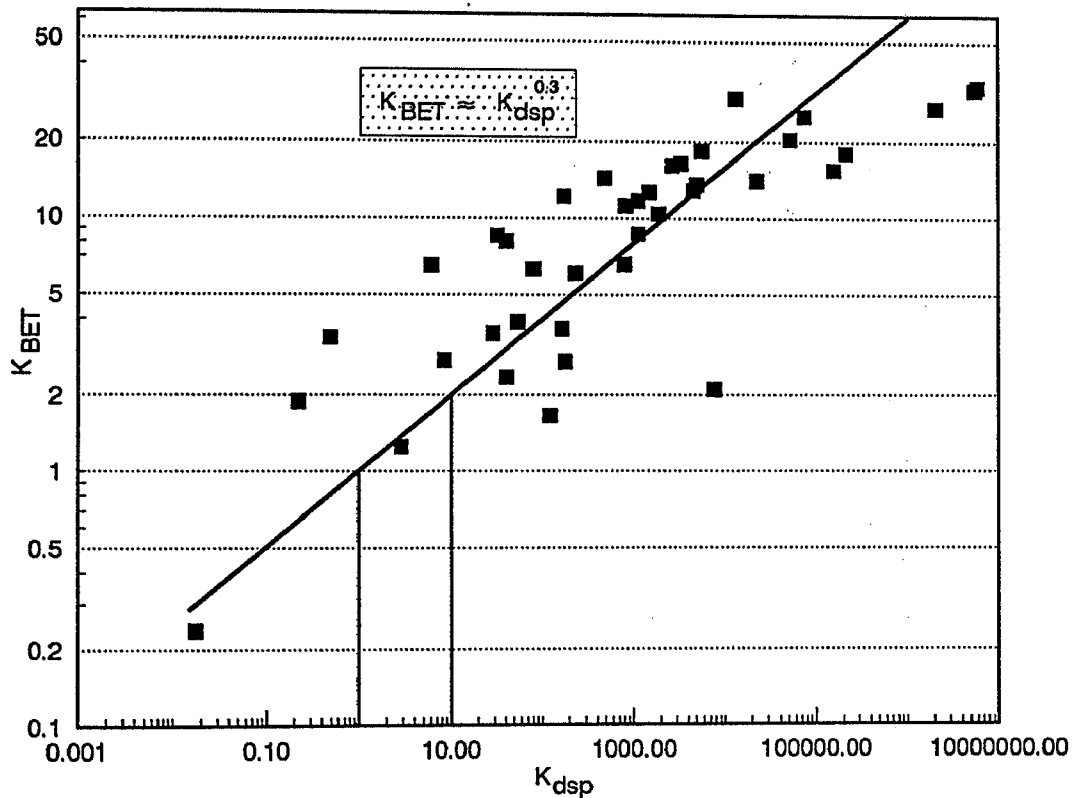


Abb. 7.8: K_{BET} gegen K_{dsp} . Aus dem errechneten K_{dsp} läßt sich direkt der K_{BET} für den jeweiligen PAK ablesen oder über die Steigung der Regressionsgeraden berechnen.

$$K_{BET} \approx K_{dsp}^{0,3} \quad (18)$$

Da aus dem K_{OC} und C_{org} auch der K_d des linearen Isothermenteils berechnet werden kann, ist es möglich K_{BET} , aus einem experimentell ermittelten K_d durch Multiplikation mit S_{sp} , zu errechnen.

Die Abb. 7.9 und 7.10 zeigen die Unterschiede der einzelnen K_{BET} im Verhältnis zu C_{osp} . Die K_{BET} -Werte aus dem K_{OC} -Konzept weisen bei FLA bei den Proben mit wenig C_{org} , also größerem Einfluß der spezifischen Oberfläche, zu kleine K_{BET} und bei Proben mit viel C_{org} zu große K_{BET} auf. Dies zeigt, daß bei dieser Methode nicht bei allen Proben die richtige Gewichtung aller Einflußgrößen gewährleistet ist. Bei ANY stimmen die errechneten K_{BET} -Werte gut mit den Werten aus den Isothermen überein. Bei FLA ist bei Proben mit wenig C_{org} die hydrophobe Sorp-

tion stärker als bei ANY, so daß hier die Abweichung der gerechneten K_{BET} von den K_{BET} aus den Isothermen größer ist als bei ANY.

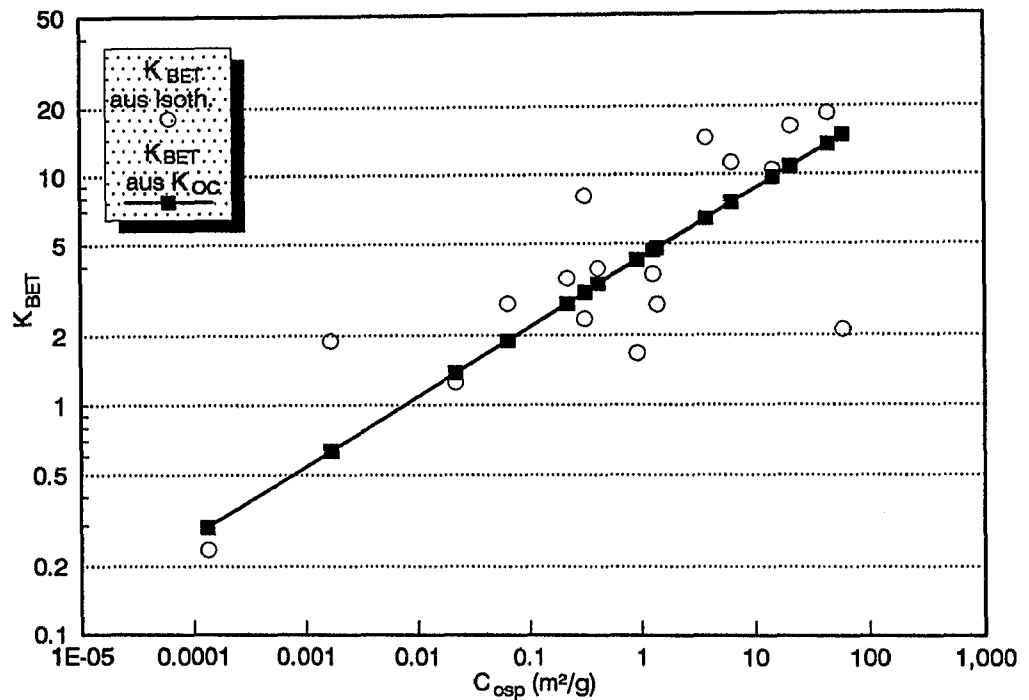


Abb. 7.9: K_{BET} von ANY errechnet aus dem K_{OC} und ermittelt aus der Isotherme im Verhältnis zu C_{osp} .

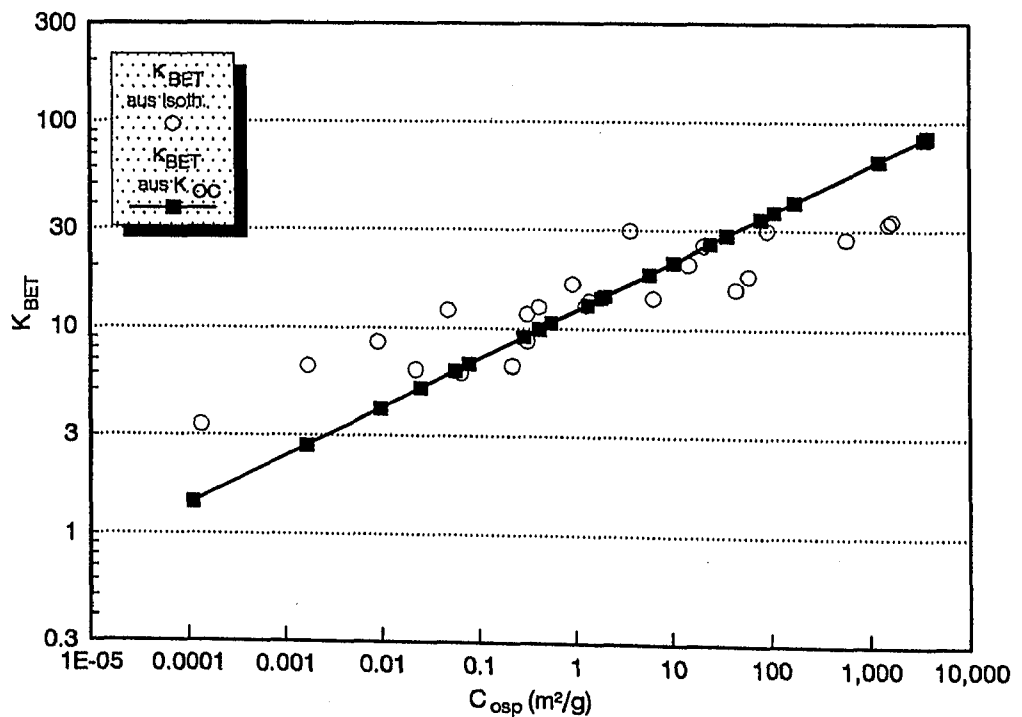


Abb. 7.10: K_{BET} von FLA errechnet aus dem K_{OC} und ermittelt aus der Isotherme im Verhältnis zu C_{osp} .

Die Fehler, die bei den einzelnen Rechenschritten, im Verhältnis zu den gemessenen K_{BET} -Werten, entstehen können, verursachen Differenzen, die bei Grundwasserleitermaterialien zwischen dem Faktor zwei und vier schwanken. Die Abweichungen, die bei der Berechnung der Schadstoffkonzentration an der Festphase durch die Fehler bei der K_{BET} Ermittlung entstehen, wirken sich infolge der Stellung des K_{BET} in der BET-Formel, in vollem Umfang nur bei sehr niedrigen Schadstoffkonzentrationen im Boden aus und nehmen bei steigender Konzentration immer weiter ab. Bei sehr niedrigen Konzentrationen besteht aber die Möglichkeit, den in diesen Bereichen genaueren K_d zu verwenden, so daß dieser ungenauere Abschnitt der BET-Isotherme umgangen werden kann.

7.1.2 Maximale Sorptionskapazität C_{max}

C_{max} stellt die maximale Beladung des Sorbenten bis zum konkaven Knickpunkt, also den Bereich der Mehrlagensorption, dar. Da die Sorptionskapazität des C_{org} um ein Vielfaches größer ist als die der spezifischen Oberfläche, kann man davon ausgehen, daß es kaum einen Unterschied macht, ob man die S_{sp} mit in die Berechnung für C_{max} eingehen läßt oder nicht. Wie die Abb. 7.11 und 7.12 zeigen, ist die Korrelation bei FLA und bei ANY bei beiden Möglichkeiten gut, nur daß bei C_{max} , im Gegensatz zum K_{BET} , die Korrelation ausschließlich mit C_{org} besser ist als die mit C_{osp} (Abb. 7.11 und 7.12).

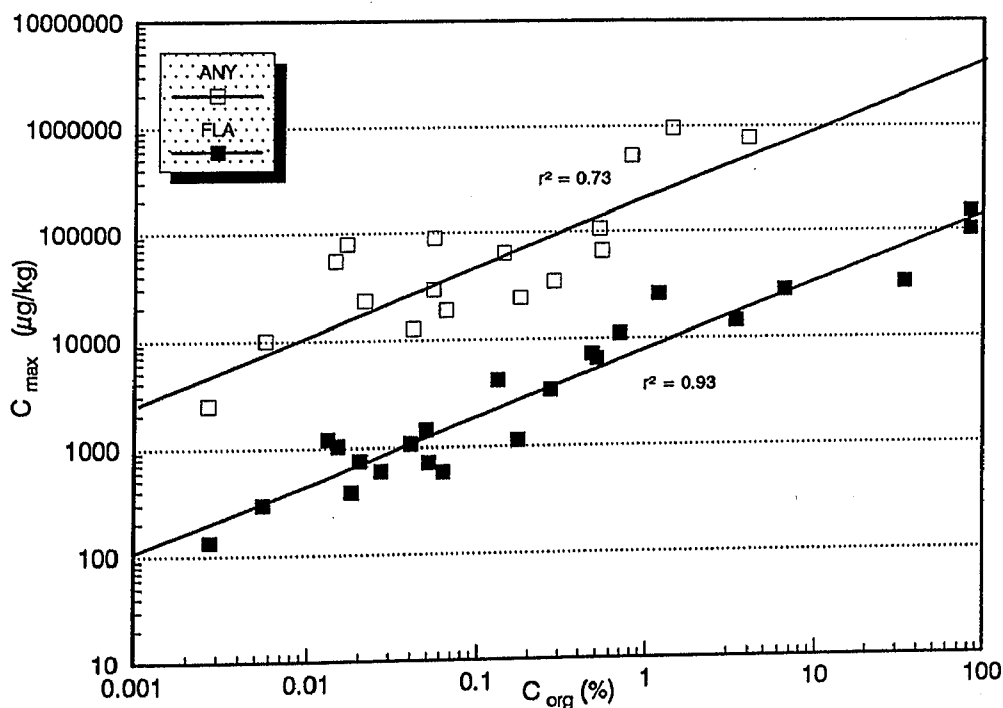


Abb. 7.11: C_{max} aus den Isothermen von ANY und FLA im Verhältnis zu C_{org} .

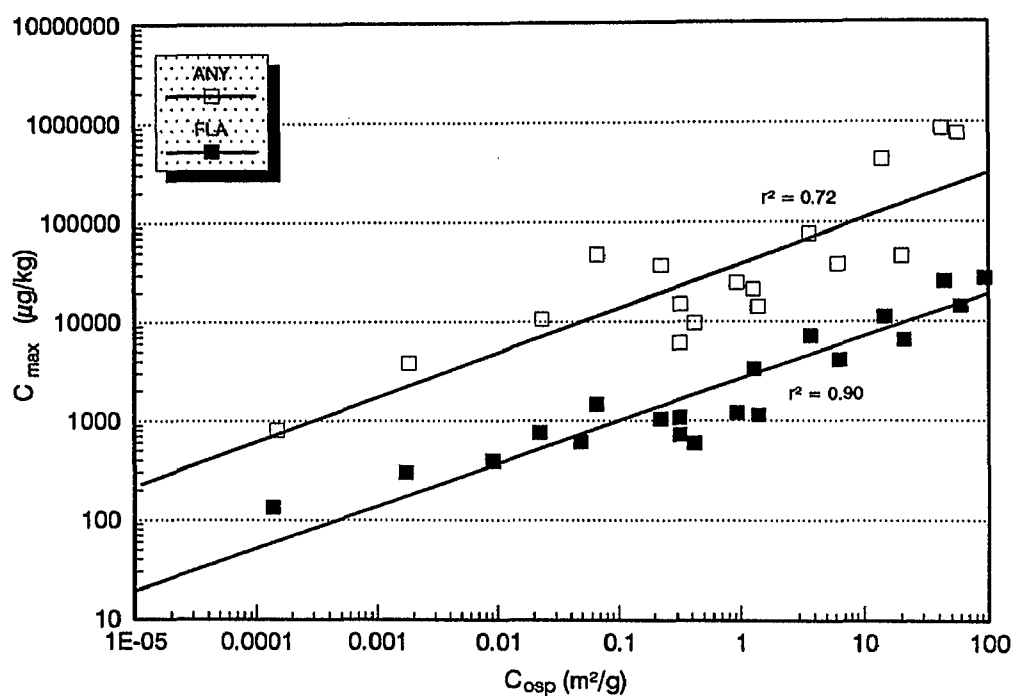


Abb. 7.12: C_{\max} aus den Isothermen von ANY und FLA im Verhältnis zu C_{osp} .

Die Übertragbarkeit der Daten von einem Schadstoff auf einen anderen bzw. von einem Probenmaterial auf ein anderes wird allerdings erheblich erleichtert, wenn man C_{\max} nur auf C_{org} bezieht. Dann kann man, analog zum K_{OC} -Konzept, über C_{org} und den K_{OW} C_{\max} errechnen.

$$\log K_{\text{OC}} = \log K_{\text{OW}} - 0.3862 \quad (19)$$

$$\log C_{\max} = (3 - \log K_{\text{OC}}) + \log C_{\text{org}} \quad (20)$$

0,3862 = Konstante von KARICKHOFF (1981) (0,411) in logarithmierter Form

3 = empirischer Formfaktor

C_{org} hier in $[\mu\text{g/kg}]$!

C_{org} kann hier nicht in Prozent verwendet werden, sondern muß in der Dimension angewendet werden, in der C_{\max} angegeben wird. Dies ist notwendig, da der K_{OW} und der K_{OC} dimensionslose Verteilungskoeffizienten sind, C_{\max} aber als Konzentration ausgedrückt werden muß. Da die

Schadstoffe und das C_{\max} der Proben, wie auch der lineare K_d , über C_{org} und den K_{OW} in einer Beziehung zueinander stehen, hat die empirische Konstante aus der oben beschriebenen Formel von KARICKHOFF auch hier Gültigkeit (in Formel (19) in logarithmierter Form). K_d und C_{\max} müssen daher natürlich ebenfalls in einer direkten Beziehung stehen. Man kann C_{\max} demzufolge auch unmittelbar aus einem gemessenen K_d errechnen.

Stellt man nun C_{org} den C_{\max} aus der BET-Isotherme und den C_{\max} errechnet mit dem K_{OC} gegenüber, erkennt man, daß z.T. doch stärkere Abweichungen voneinander auftreten. Bei den C_{\max} -Werten aus der BET-Isotherme machen sich die Fehler bei der Bestimmung dieses Parameters und die probenspezifischen Sorptionsunterschiede, hier als Abweichung von den C_{\max} -Werten aus dem K_{OC} , die auf einer einheitlichen Basis - dem K_{OW} - beruhen, bemerkbar (Abb. 7.13 und 7.14). Bei FLA sind die C_{\max} -Werte aus der Isotherme bei Proben mit sehr viel C_{org} relativ niedrig. Die verwitterten Kohlen und die junge organische Materie beim Torf und der Rendzina sorbieren weniger als rein über C_{org} und dem K_{OC} berechnet. Bei ANY streuen die C_{\max} -Werte aus den Isothermen um die gerechneten Werte aus dem K_{OC} , so daß diese für die hier verwendeten Proben einen ganz guten Mittelweg darstellen.

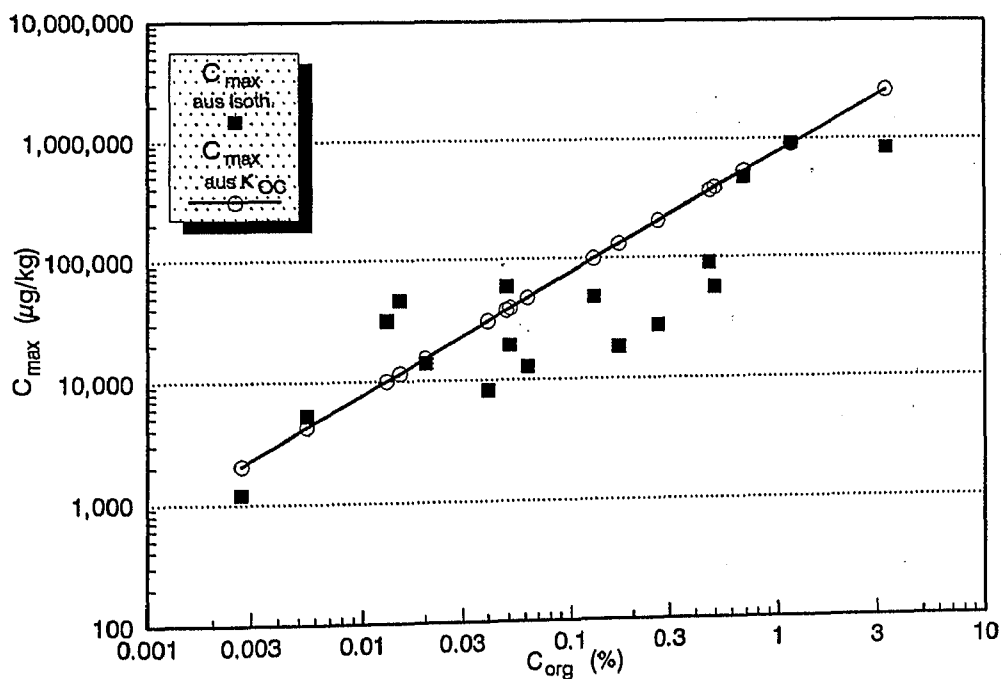


Abb. 7.13: C_{\max} von ANY errechnet aus dem K_{OC} und ermittelt aus den Isothermen im Verhältnis zu C_{org} .

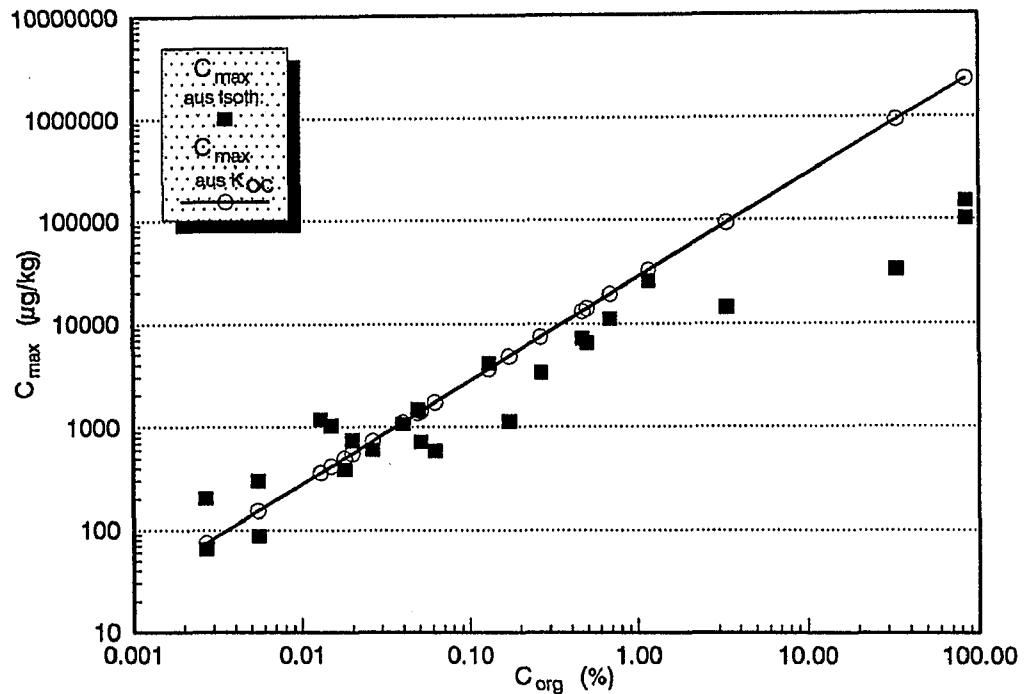


Abb. 7.14: C_{max} von FLA errechnet aus dem K_{OC} und ermittelt aus den Isothermen im Verhältnis zu C_{org} .

Aufgrund der relativ geringen Abweichung der Werte aus dem K_{OC} gegenüber denen aus den Isothermen und der Aussicht, daß dies auch auf andere PAK übertragbar ist, stellt die Methode C_{max} aus dem K_{OW} und K_{OC} zu errechnen, eine gute Alternative zu aufwendigen Laboruntersuchungen dar. Berücksichtigen muß man dabei aber, daß Fehler bei der Berechnung des C_{max} , anders als beim K_{BET} , sich auf die C_{s} -Werte der ganzen Isotherme auswirken. Dies bedeutet: ist ein berechneter C_{max} -Wert zehnmal so hoch wie der gemessene, sind alle C_{s} -Werte der daraus erstellten Isotherme zehnfach zu hoch.

7.2 Berechnungsbeispiele mit K_{d} , K_{BET} und C_{max}

Um die Anwendbarkeit und den Bereich der Genauigkeit der rechnerisch ermittelten Sorptionsparameter herauszufinden, wurden mit K_{d} aus dem K_{OC} , mit K_{BET} aus dem K_{OC} , mit C_{max} aus K_{OC} und den gemessenen Schadstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase, C_{s} -Werte für einige verwendete Proben berechnet und mit den gemessenen C_{s} -Werten bzw. den Isothermen verglichen. Als Grundlage zur Berechnung von K_{d} , K_{BET} und C_{max} dienten:

- der K_{OW} des jeweiligen Schadstoffs,
- der C_{org} -Gehalt der jeweiligen Probe und
- die spezifische Oberfläche der jeweiligen Probe.

Für C_{sat} wurde, wie für die Berechnung der C_s -Werte aus den Sorptionsparametern der experimentell ermittelten BET-Isotherme, die Wasserlöslichkeit bei 10°C verwendet. Es zeigte sich dabei, was aus den vorangegangenen Abbildungen schon zu ersehen war, daß die nach den vorgestellten Methoden berechneten K_d , K_{BET} - und C_{max} -Werte nur im Bereich von ca. 0,1% bis ca. 1,0% C_{org} Werte liefern, die ausreichend gut im tolerierbaren Fehlerbereich der gemessenen Werte liegen. Vor allem bei K_d und C_{max} können unterhalb und oberhalb dieser C_{org} -Gehalte Fehler von mehr als einer Zehnerpotenz auftreten. Von dieser Methode ausschließen muß man wohl auch Böden mit hohen C_{org} -Gehalten an jungem organischem Material. Für Grundwasserleitermaterialien (Sande und Sandsteine) schwanken die Werte der Sorptionskoeffizienten nur um Faktor zwei bis vier im Vergleich zu den gemessenen Werten. Es sollen hier drei Beispiele mit Proben aus dem angegebenen Gültigkeitsbereich und einer Probe außerhalb dieses Bereichs durchgeführt werden. Gegenübergestellt werden sollen die C_s -Werte und damit auch die Isothermen, die experimentell ermittelt wurden und die C_s -Werte, die mit den berechneten K_d , K_{BET} und C_{max} errechnet wurden. Bei den Darstellungen für den K_d wurden die Beispiele etwas über den linearen Bereich hinaus berechnet, um nochmal die Abweichungen der Isothermen von einer linearen Form zu dokumentieren (Abb. 7.15 - 7.22).

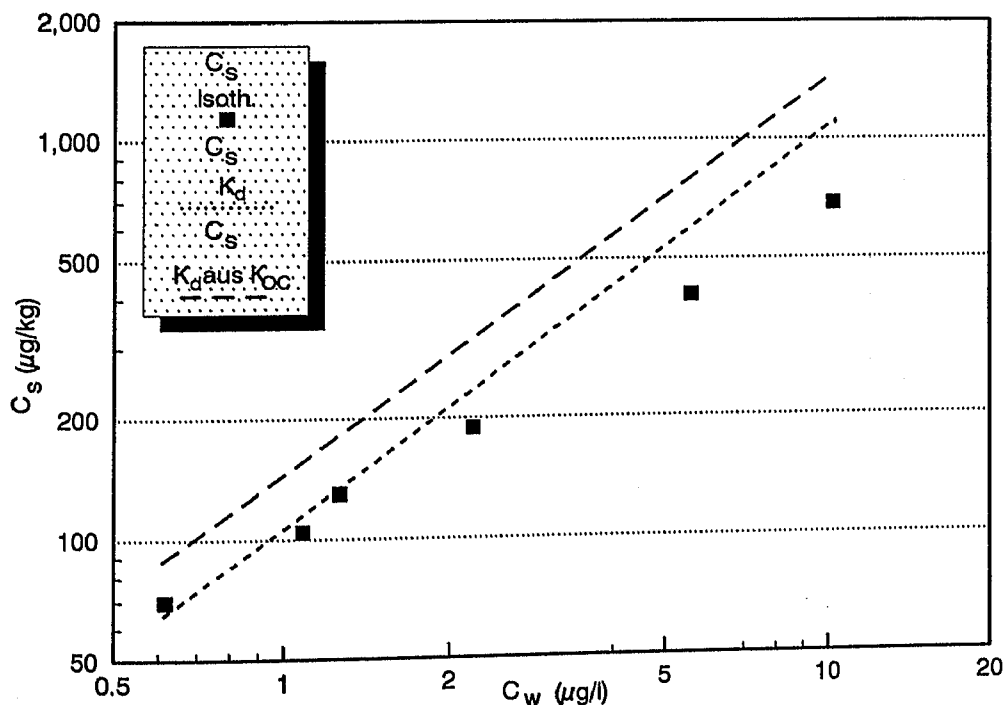


Abb. 7.15: Gemessener und berechneter linearer Isothermenabschnitt der Probe ro4. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet aus dem K_d bei 1% der Wasserlöslichkeit von FLA und C_s berechnet über den K_{OC} aus dem K_{OW} .

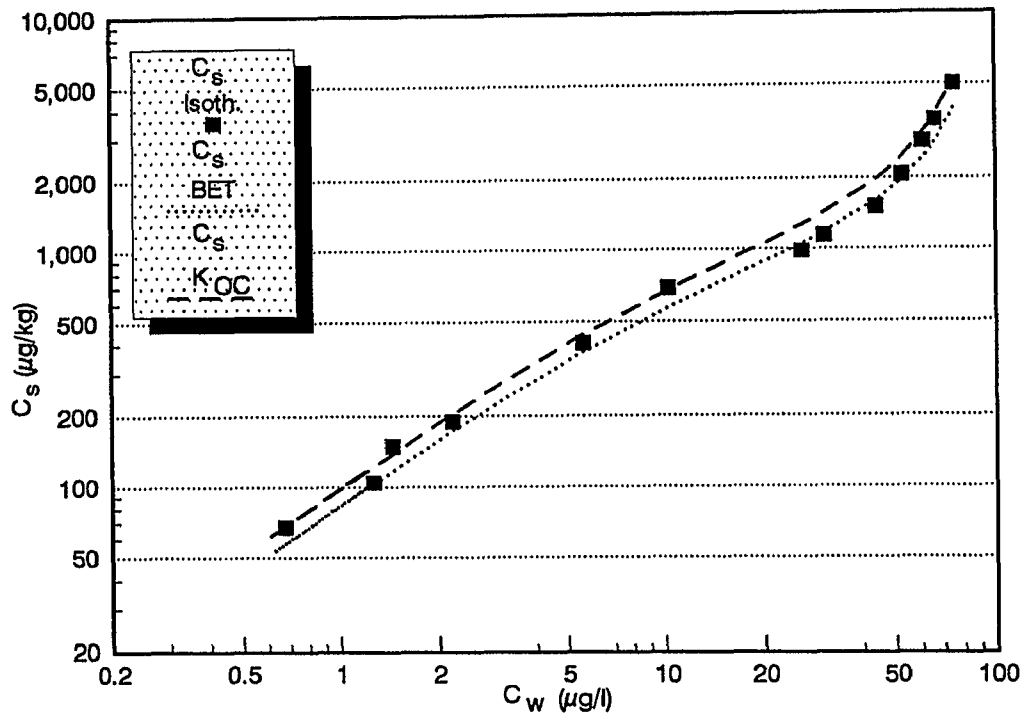


Abb. 7.16: Gemessene und berechnete Isotherme der Probe r04. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet mit K_{BET} und C_{max} aus der linearisierten BET-Isotherme von FLA und C_s berechnet über K_{BET} aus K_{OC} und S_{sp} und C_{max} über K_{OC} aus dem K_{OW} .

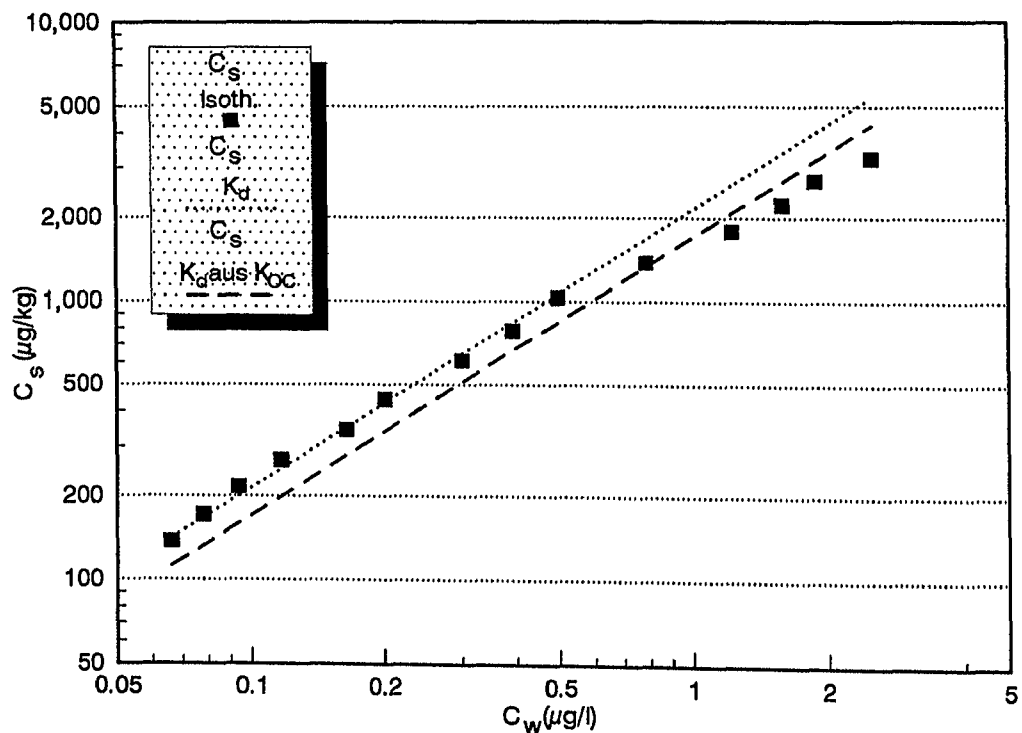


Abb. 7.17: Gemessener und berechneter linearer Isothermenabschnitt der Probe SK. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet aus dem K_d bei 1% der Wasserlöslichkeit von FLA und C_s berechnet über den K_{OC} aus dem K_{OW} .

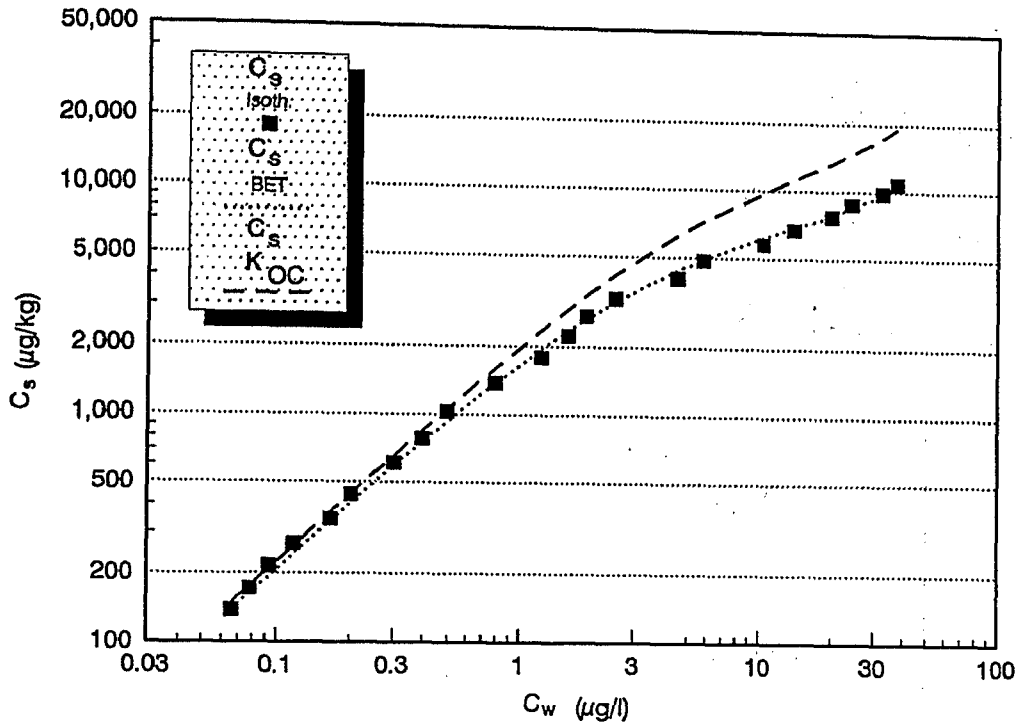


Abb 7.18: Gemessene und berechnete Isotherme der Probe SK. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet mit K_{BET} und C_{max} aus der linearisierten BET-Isotherme von FLA und C_s berechnet über K_{BET} aus K_{OC} und S_{sp} und C_{max} über K_{OC} aus dem K_{OW} .

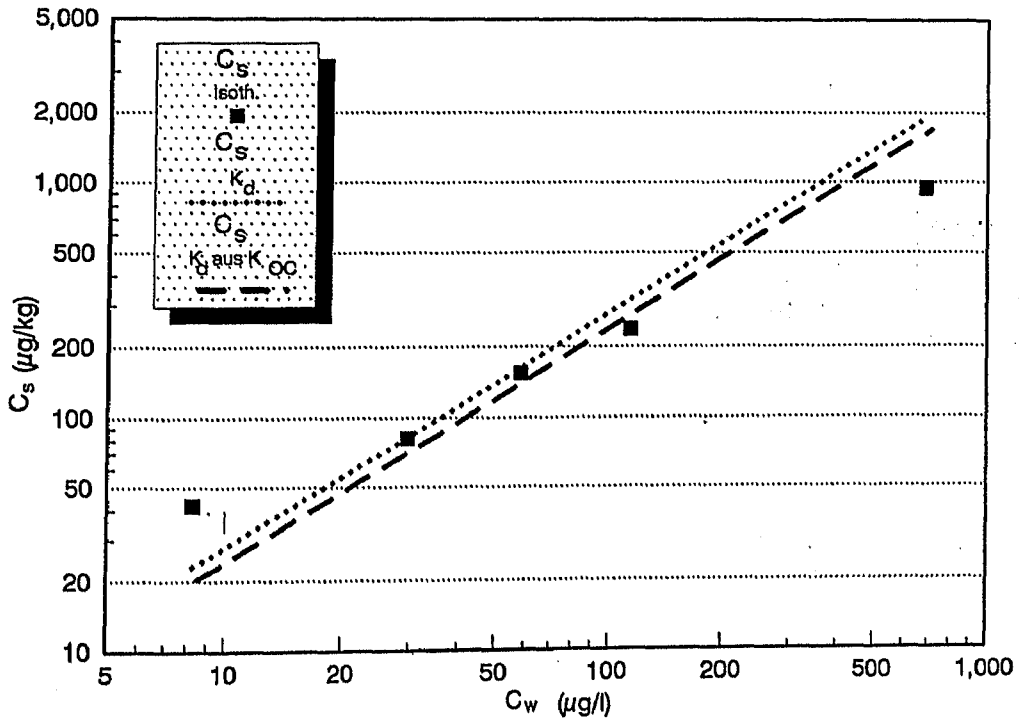


Abb. 7.19: Gemessener und berechneter linearer Isothermenabschnitt der Probe RS1. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet aus dem K_d bei 1% der Wasserlöslichkeit von ANY und C_s berechnet über den K_{OC} aus dem K_{OW} .

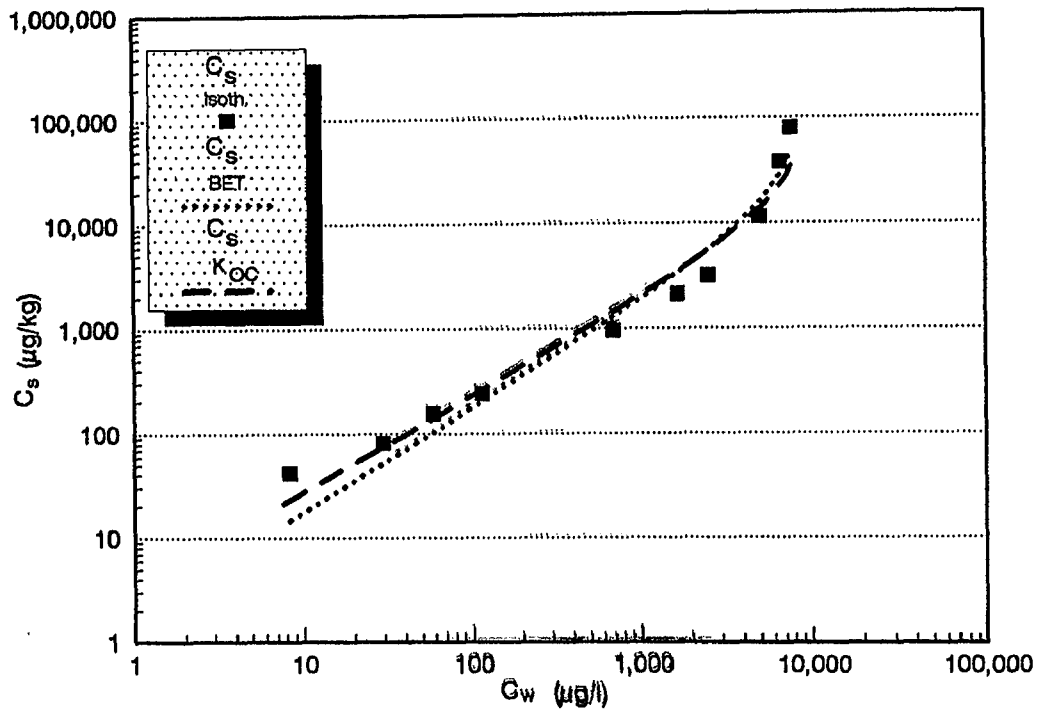


Abb. 7.20: Gemessene und berechnete Isotherme der Probe RS1. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet mit K_{BET} und C_{max} aus der linearisierten BET-Isotherme von ANY und C_s berechnet über K_{BET} aus K_{OC} und S_{sp} und C_{max} über K_{OC} aus dem K_{OW} .

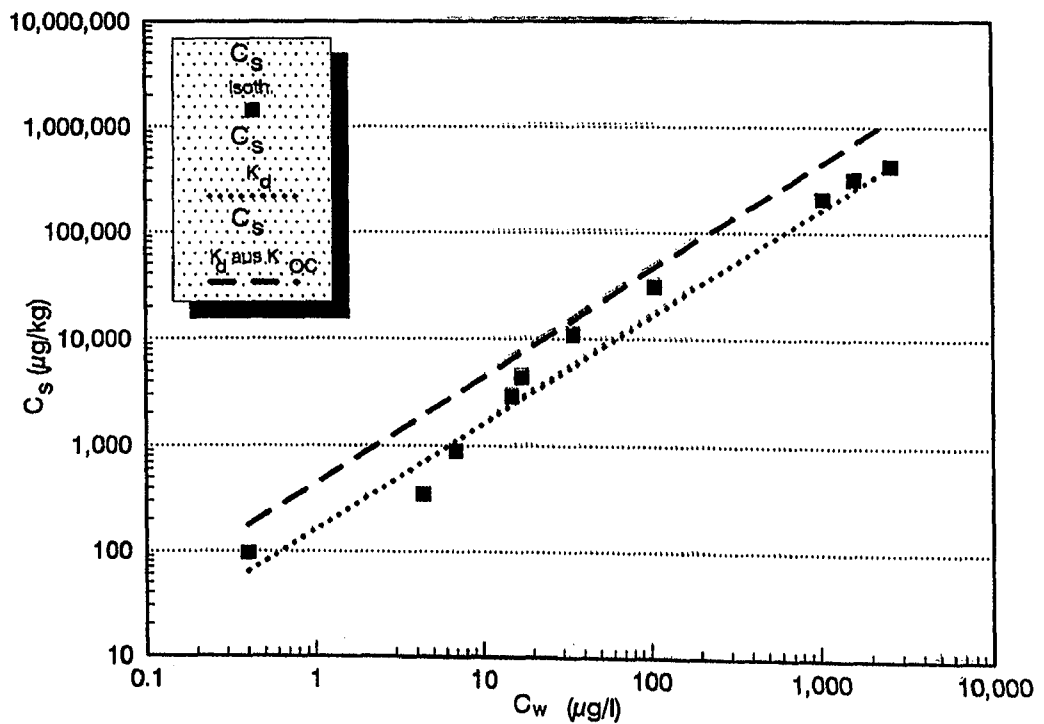


Abb. 7.21: Gemessener und berechneter linearer Isothermenabschnitt der Probe Ren. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet aus dem K_d bei 1% der Wasserlöslichkeit von ANY und C_s berechnet über den K_{OC} aus dem K_{OW} .

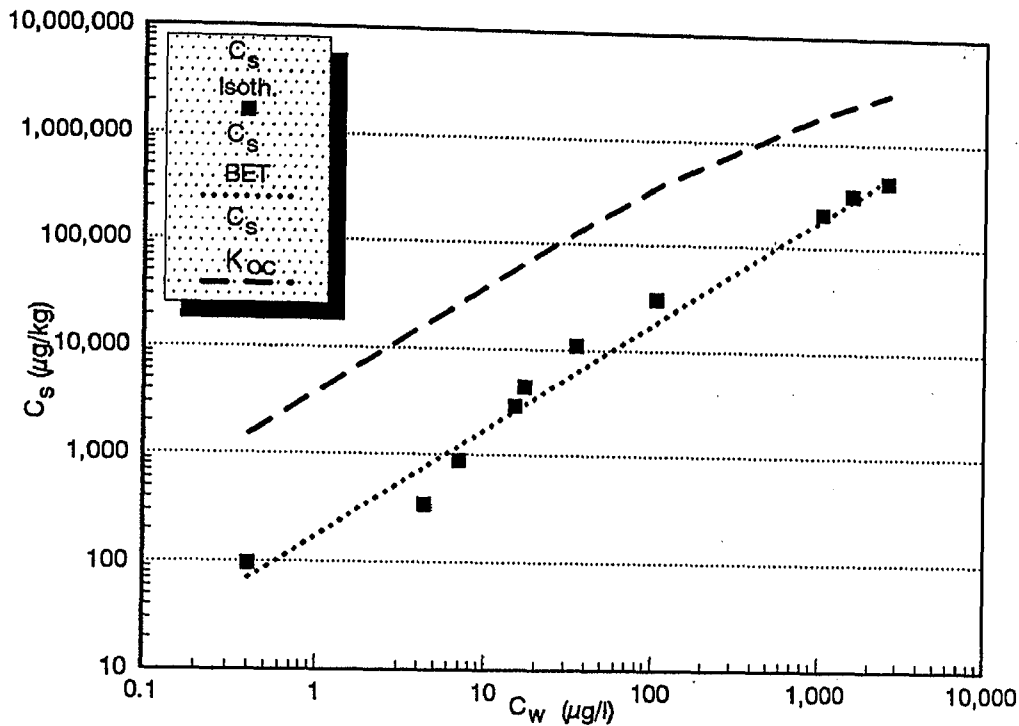


Abb. 7.22: Gemessene und berechnete Isotherme der Probe Ren. C_s aus der Isotherme, C_s berechnet mit K_{BET} und C_{max} aus der linearisierten BET-Isotherme von ANY und C_s berechnet über K_{BET} aus K_{OC} und S_{sp} und C_{max} über K_{OC} aus dem K_{OW} .

Der Vergleich der Rechenbeispiele (Tabellen A.6 - A.9 mit den Einzelwerten im Anhang) zeigt, daß man im linearen Teil mit dem K_d aus dem K_{OC} recht gut im Bereich des K_d aus der Isotherme (abgelesen bei 1% der Wasserlöslichkeit) liegt. Erwartungsgemäß sind die Abweichungen bei der Probe Ren am größten. Im nichtlinearen Teil, mit K_{BET} und C_{max} , ist dies ganz ähnlich, nur sind hier Abweichungen bei der Rendzina so groß (ca. Faktor 10), daß eine Anwendung der errechneten Werte nicht mehr sinnvoll ist. Bei der Beurteilung der Anwendbarkeit dieser Methode muß außerdem berücksichtigt werden, daß sich die Isothermen auf eine Gleichgewichtseinstellung von vier Tagen beziehen. Wie die Langzeitsorptionsversuche gezeigt haben, kann sich nach 50 Tagen die Schadstoffkonzentration an der Festphase leicht verdoppeln und verdreifachen, so daß in diesem Fall die Genauigkeit der errechneten Parameter nicht mehr so hoch wäre wie bei den Beispielen. Eine Ausnahme machen dabei wieder die meisten Sande und Sandsteine, die bei höheren Schadstoffkonzentrationen in der wässrigen Phase schon früher im Gleichgewicht waren (s. 5.1.3). Damit ist der Fehler, der durch mangelhafte Gleichgewichtseinstellung entsteht, bei diesen Proben geringer.

7.3 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf andere PAK und auf natürliche Verhältnisse

Das Ziel der Arbeit war in erster Linie für ausgewählte, charakteristische Vertreter der PAK Modelle für die Sorption an verschiedenen Böden zu entwickeln. Die Übertragbarkeit dieser Modelle auf andere PAK ist soweit gewährleistet, wie die Unterschiede von K_d , K_{BET} und C_{max} sich ausreichend genau mit den K_{OW} -Unterschieden der PAK berechnen lassen. C_{max} z.B. braucht man nicht für jeden PAK-Vertreter mit Formel (20) zu errechnen. Ist C_{max} für einen PAK und einen bestimmten C_{org} -Gehalt ermittelt, so kann über das K_{OW} -Verhältnis zu einem anderen PAK, direkt über die Verhältniszahl, C_{max} für den zweiten PAK-Vertreter bestimmt werden. Beachtet werden muß dabei, daß die K_{OW} -Werte möglichst auf die gleiche Art und Weise ermittelt worden sind. Die K_{OW} -Werte für ANY und FLA bei 10°C wurden, wie bereits kurz erläutert, in dieser Arbeit mit der Formel von CHIOU et al. (1982) (Formel (14); S.58) errechnet. Eine Übertragung ist zum einen an die gleichen Grenzen gebunden, die für ANY und FLA gelten: Die Werte, die über den K_{OC} berechnet worden sind, weisen nur bei C_{org} -Gehalten von ca. 0,1% bis etwa 1,0% eine tolerierbare Genauigkeit auf. Damit fallen viele junge Böden, Torf, Kohle, Ölschiefer etc. (mit $C_{org} > 1,0\%$) oder Kiese mit extrem geringen C_{org} -Gehalten heraus. Zum anderen ist mit steigendem K_{OW} der PAK eine Zunahme des Einflusses der spezifischen Oberfläche zu erwarten (HERBERT et al. 1992). Inwieweit dann noch eine Übertragung möglich ist, müssen zukünftige Arbeiten zeigen.

Prinzipiell lassen sich die Ergebnisse dieser Arbeit auch auf andere unpolare organische Verbindungen übertragen, da die Beziehungen, die hier herausgearbeitet wurden, hauptsächlich auf die K_{OW} -Unterschiede zurückgeführt werden.

Die Übertragbarkeit der durchgeführten Batch-Gleichgewichtsversuche, die im Prinzip die in 7.1 aufgeführten Situationen simulieren sollten, auf natürliche Verhältnisse ist sicher nicht in vollem Umfang möglich. Bei realen Schadensfällen herrschen zwar ebenfalls keine vollständigen Gleichgewichtsbedingungen, inwiefern das Ungleichgewicht jedoch ausgeprägt ist, wird stark von der Fließgeschwindigkeit und den Charakteristika des jeweiligen Grundwasserleiters abhängen. Daher werden in zukünftigen Arbeiten Säulenversuche, bei denen ganz bewußt unter Ungleichgewichtsbedingungen gearbeitet wird, realitätsnähere Ergebnisse als Batch-Versuche liefern. Die durchgeführten Säulenelutionsversuche sind daher, bzgl. der Prozesse, die bei der Desorption unter Ungleichgewichtsbedingungen ablaufen, recht aussagekräftig. Für quantitative bzw. statistische Aussagen müssen aber weitere Versuche mit unterschiedlichen Materialien und PAK durchgeführt werden.

Ein weiteres Problem bei realen Schadensfällen ist der frühere oder noch aktive Einfluß von Lösungsvermittlern und die Beeinflussung der gelösten PAK untereinander. In einer Vielzahl von Arbeiten wurden bereits Versuche mit organischen Schadstoffen in dieser Richtung durchgeführt.

Meist wurden dabei aber nur qualitative Aussagen bzgl. der Löslichkeit oder des Sorptionsverhaltens getroffen (RAO et al. 1985; NKEDI-KIZZA et al. 1985; WALTERS & GUISEPPI-ELIE 1988; GROVES 1988; PINAL et al. 1990; RAO et al. 1990). Ein Teil dieser Versuche wurde zudem unter extrem unrealistischen Bedingungen durchgeführt (die Flüssigphase bestand z.B. bei manchen Versuchen zu 50% Prozent aus dem Lösungsvermittler), so daß aus diesen Tests kaum eine Aussage für reale Schadensfälle getroffen werden kann.

8. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

Mit Laborversuchen konnten einige Einflußgrößen eingegrenzt werden, die das Sorptions- und Desorptionsverhalten von Fluoranthen und Acenaphthylen maßgeblich steuern.

Die Untersuchungen in dieser Arbeit ergaben zum einen eine Bestätigung früherer Arbeiten mit anderen organischen Schadstoffen, zum anderen zeigten sich Unterschiede, die von den häufig stark vereinfachten Betrachtungsweisen abweichen. Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Sorption der verwendeten PAK läßt sich über große Konzentrationsbereiche nur mit nichtlinearen Isothermen beschreiben, d.h. sie ist konzentrationsabhängig.
- Auch die Sorption von PAK wird dominiert vom Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff. Dabei sorbieren Proben mit jungem C_{org} deutlich weniger als Proben mit fossilem C_{org} .
- Die spezifische Oberfläche von Boden- und Sedimentenproben spielt nur bei Proben mit extrem wenig C_{org} ($< 0,01\%$) eine Rolle. Bei Proben mit sehr großen spezifischen Oberflächen hat diese auch bei C_{org} -Gehalten, die etwas über ca. $0,01\%$ liegen, einen Einfluß.
- Mit steigendem K_{OW} der organischen Verbindung nimmt der Einfluß der Oberflächen-sorption und die Nichtlinearität der Sorptionsisothermen zu. Der Einfluß der Unterschiede im organischen Kohlenstoff nimmt ab.
- Es gibt zeitlich gesehen zwei Formen der Sorption. Einen spontanen, sofort wieder reversiblen Teil der Sorption und einen langsamen, diffusionsgesteuerten und dadurch bei der Desorption resistenten Teil der Sorption. Die Zeit bis zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung ist wesentlich länger als bisher in der Literatur beschrieben. Dieser Zeitraum ist verknüpft mit den Eigenschaften des jeweiligen Schadstoffs und stark abhängig vom Probenmaterial, so daß die Sedimentpetrologie eine wichtigere Stellung einnehmen sollte als bisher.
- Die Elution bzw. Desorption wird vor allem von der Zeit die für die Gleichgewichtseinstellung zur Verfügung stand und weniger vom Verlauf der Isothermen und damit der Konzentration in der Flüssigphase geprägt. Proben, die sehr lange im Gleichgewichtszustand sind und dabei eine hohe Gleichgewichtskonzentration in der Flüssigphase aufweisen (wie z.B. der Quarzsand bei den Kinetikversuchen), zeigen, bis zu einem bestimmten Punkt, eine dem Isothermenverlauf entsprechende Desorption. In Abhängigkeit von der Konzentration in der wässrigen Phase kann dies z.B. bedeuten, daß die Prozesse, die zu einer BET-Isotherme geführt haben, in umgekehrter Reihenfolge ablaufen. Der erste Teil wird durch Lösung von PAK in Phase ausgetragen, der zweite Teil wird z.B. von Oberflächen desorbiert oder wird diffusiv aus kleinen Korngrößen und dadurch schnell ausgetragen. Der dritte Teil wird, entsprechend der Geschwindigkeit der rückwärts verlaufenden

Diffusion im groberen Probenmaterial, sehr langsam und in sehr kleinen Konzentrationen abgegeben. Bei niedrigen Schadstoffkonzentrationen in der Flüssigphase und rein diffusiv gesteuerter Desorption, kann dies dazu führen, daß die Schadstoffkonzentration im Wasser sehr schnell auf einen sehr kleinen Wert zurückgeht, ohne daß die Schadstoffkonzentration an der Festphase sich entscheidend verringert.

Die Ergebnisse dieser Arbeit haben verschiedene Auswirkungen auf die Beurteilung von Schadensfällen und Sanierungen. Fixe Grenzwerte für die PAK-Konzentrationen in Wasser und Boden werden der realen Gefährdung, die von PAK ausgeht, häufig nicht gerecht. Dies trifft vor allem auf Schäden in der ungesättigten Bodenzone zu, bei denen die Schadstofffracht, die tatsächlich den Grundwasserspiegel erreicht, in der Regel unbekannt ist. Gerade hier kommt es darauf an, welche Prozesse den Transport der PAK bestimmen. Je nachdem, ob es sich um lösungskinetische, z.B. konstante Lösung in hohen Konzentrationen von PAK in Phase oder um diffusive Vorgänge, kleine Konzentrationen in sehr langen Zeiträumen, handelt, kann bei fixen Grenzwerten die Gefährdung über- oder unterschätzt werden. Welche Konzentration an der Festphase welche Prozesse nach sich zieht, hängt in großem Maße von den jeweiligen boden- und schadstoffspezifischen Eigenschaften ab. Der Grenzwert für die einzelnen PAK liegt nach der Trinkwasserverordnung bei $0,1 \mu\text{g/l}$ und damit deutlich im linearen Teil der Isothermen von FLA und ANY. Bei PAK mit sehr kleinen Wasserlöslichkeiten (z.B. Benz(g,h,i)perylen) befindet man sich bei $0,1 \mu\text{g/l}$ aber bereits im Bereich von 20 - 30% der Löslichkeit bei 20°C und bei ca. 50% der Löslichkeit im Temperaturbereich von Grundwasser (ca. $8 - 11^\circ\text{C}$). Bei diesen PAK kann man sich im Bereich des Grenzwertes also bereits auf dem nichtlinearen, flacheren und damit "mobileren" Teil der Isotherme oder gar in der Nähe der Sättigungskonzentration befinden.

Die Bodenwäsche sei hier nur exemplarisch für Sanierungsverfahren für PAK genannt. Die geringe Löslichkeit der toxisch relevanten PAK, der sehr langsame diffusive Austrag nach langer Gleichgewichtseinstellung (bei PAK-Schadensfällen oft Jahrzehnte) und die Verwendung ausschließlich polarer, oberflächenwirksamer Waschzusätze schränkt die effektive Anwendung dieses Verfahrens auf grobkörnige Materialien mit wenig C_{org} ein. Da als Alternativen häufig nur die eigentlich abzulehnende Deponierung (oder Versiegelung) oder die sehr effektive, aber teure und aufwendige thermische Behandlung des Bodens bleiben, kann für die Zukunft nur erhofft werden, daß die mikrobiellen Sanierungstechniken soweit optimiert werden, daß sie auch den Abbau von PAK ermöglichen, die mehr als vier Ringe aufweisen.

9. Literaturverzeichnis

- ABDEL-MOATI, A.R. (1990): Adsorption of dissolved organic carbon (DOC) on glass fibre filters during particulate organic carbon (POC) determination.- *Water Res.*, Vol. 24, No. 6: 763-764.
- ABDUL, A.S. & GIBSON, Th.L. (1986): Equilibrium batch experiments with six polycyclic aromatic hydrocarbons and two aquifer materials.- *Haz. Waste & Haz. Mat.*, Vol. 3, No. 2: 125-137.
- ABDUL, A.S., GIBSON, Th.L. & RAI, D.N. (1986): The effect of organic carbon on the adsorption of fluorene by aquifer materials.- *Haz. Waste & Haz. Mat.*, Vol. 3, No. 4: 429-440.
- ADAMSON, A.W. (1990): *Physical chemistry of surfaces*.- 5. Aufl., John Wiley & Sons, Inc., New York, Toronto: 777 S.
- ANTWEILER, H. & SCHLIPKÖTER, H.-W. (1978): Aufnahme und Wirkung organischer Immissionen - In: Aurand, K. (Hrsg.): *Organische Verunreinigungen in der Umwelt: Erkennen, Bewerten, Verminderung*.- 1. Aufl.; Berlin: E. Schmidt: 523-532.
- ASTLE, J.W., GOBAS, F.A.P.C., SHIU, W.-Y. & MACKAY, D. (1987): Lake sediments as historic records of atmospheric contamination by organic chemicals.- In: HITES, R.A. & EISENREICH, S.J. (Hrsg.): *sources and fates of aquatic pollutants*.- *Adv. in Chem. Sci.*, (ACS), 216, No. 3: 57-77.
- BALL, W.P. & ROBERTS, P.V. (1991a): Long-term Sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No. 7: 1223-1236.
- BALL, W.P. & ROBERTS, P.V. (1991b): Long-term Sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No. 7: 1237-1249.
- BARRICK, R.C. (1982): Flux of aliphatic and polycyclic aromatic hydrocarbons to central pudget sound from Seattle (Westpoint) primary sewage effluent.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 10: 682-692.
- BARROW, G.M. (1974a): *Physikalische Chemie - Teil II: Aufbau und Eigenschaften der Kerne, Atome und Moleküle*.- 2. Aufl., Bohmann-Verlag, Heidelberg, Wien; Vieweg, Braunschweig: 279 S.
- BARROW, G.M. (1974): *Physikalische Chemie - Teil III: Mischphasenthermodynamik, Elektrochemie, Reaktionskinetik*.- 2. Aufl., Bohmann-Verlag, Heidelberg, Wien; Vieweg, Braunschweig: 358 S.
- BATES, T.S., HAMILTON, S.E. & CLINE, J.D. (1984): Vertical transport and sedimentation of hydrocarbons in the central main basin of pudget sound, Washington.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 5: 299-305.
- BERNERT, J. & WÜRFEL, H. (1988): Betrachtungen über den Einfluß bei der Kohlehydrierung entstehender PAH-Emissionen auf den Arbeitsplatz und die Immissionen.- *Erdöl, Erdgas, Kohle*, 104, Heft 11: 465-469
- BEYER, H. (1976): *Lehrbuch der organischen Chemie*.- 18. Aufl., S. Hirzel Verlag, Stuttgart: 860 S.

- BIERMANN, H.W., MAC LEOD, H., ATKINSON, R., WINER, A.M. & PITTS, N. (1985): Kinetics of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with Naphthalene, Phenanthrene and Anthracene.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No.3: 244-248.
- BJORSETH, A. (Hrsg.) (1983): *Handbook of polycyclic aromatic hydrocarbons*.- Marcel Dekker, Inc., New York.
- BRIGGS, G.G. (1981): Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and the parachor.-*J. Agric. Food Chem.*, Vol. 29, No. 5: 1050-1059.
- BRORSTRÖM-LUNDEN, E. & LINDSKOG, A. (1985): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons during simulated stack gas sampling.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 4: 313-316.
- BRUNAUER, S., EMMET, P.H. & TELLER, E. (1938): Adsorption of gases in multimolecular layers.- *Journ. of the Am. Chem. Soc.*, 60(1): 309-319.
- BRUSSEAU, M.L. & RAO, P.S.C. (1991): Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No. 8: 1501-1506.
- BRUSSAU, M.L., LARSEN, T. & CHRISTENSEN, T.H. (1991): Rate-limited sorption and nonequilibrium transport of organic chemicals in low organic carbon aquifer materials.- *Water Resour. Res.*, Vol. 27, Nr. 6: 1137-1145.
- CHARACKLIS, W.G. & WILDERER P.A. (Hrsg.) (1989): *Structure and function of biofilms*.- John Wiley & Sons Ltd, New York.
- CHIOU, C.T., SCHMEDDING, D.W. & MANES, M. (1982): Partitioning of organic compounds in octanol/water-systems.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 1: 4-10.
- CHIOU, C.T., PORTER, P.E. & SCHMEDDING, D.W. (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 4: 227-231.
- CHIOU, C.T., LEE, J.-F. & BOYD, S.A. (1990): The surface area of soil organic matter.- *Environ. Sci. Technol.*, 24, 8: 1164-1166.
- CUNNINGHAM, A.B. (1989): Hydrodynamics and solute transport at the fluid-biofilm interface.- In: Characklis, W.G. & Wilderer, P.A. (Hrsg.): *Structure and function of biofilms*.- John Wiley & sons Ltd: 19-31.
- DI TORO, D.M. & HORZEMPA, L.M. (1982): Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption: Isotherms .- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 16, No. 9: 594-602.
- DOBBINS, D.C., THORNTON-MANNING, J.R., JONES, D.D. & FEDERLE, Th.W. (1987): Mineralization potential for phenol in subsurface soils.- *J. Environ. Qual.*, Vol. 16, No. 1: 54-58.
- DOLAN, J.W. (1991): Sample adsorption in liquid chromatography injection valves.- *LC ·GC Intl.*, Vol. 4, No. 2: 16-20.
- DONNELLEY, K.C., DAVOL, P., BROWN, K.W., ESTIRI, M. & THOMAS, J.C. (1987): Mutagenic activity of two soils amended with a wood-preserving waste.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 1: 57-64.
- EICEMAN, G.A., DAVANI, B., WILCOX, M.E., GARDEA, J.L. & DODSON, J.A. (1985): High molecular weight hydrocarbons including polycyclic aromatic hydrocarbons in natural gas

- from consumer distribution pipelines and in pipeline residue.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 7: 603-608.
- EICEMAN, G.A., DAVANI, B. & INGRAM, J. (1986): Depth profiles for hydrocarbons and polycyclic aromatic hydrocarbons in soil beneath waste disposal pits from natural gas production.-*Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 5: 508-514.
- EINSELE, G., HEITFELD, K.-H., LEMPP, C. & SCHETELIG, K. (1985): Auflockerung in der Ingenieurgeologie; Übersicht, Feldansprache, Klassifikation (Verwitterungsprofile).- In: HEITFELD, K.-H. (Hrsg.): Ingenieurgeologische Probleme im Grenzbereich zwischen Fest- und Lockergesteinen.- Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 2-23.
- EINSELE, G., EISELE, G. & GRATHWOHL, P. (1988): Verteilung und Ausbreitung von leichtflüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffen (LCKW) im System Boden-Wasser-Luft.- *DGM*, 32, Heft 4: 102-107.
- FLEMMING, H.-C. (1991): Biofilme und Wassertechnologie - Teil I: Entstehung, Aufbau, Zusammensetzung und Eigenschaften von Biofilmen.- *GWF Wasser · Abwasser*, 132, Nr. 4: 197-207.
- FRANCK, H.G. & COLLIN, G. (1968): Steinkohlenteer - Chemie, Technologie und Verwendung.- 42 Abb.; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg: 245 S.
- FRANCK, H.G. & KNOP, A. (1979): Kohleveredlung - Chemie und Technologie.- 204 Abb., 94 Tab.; Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York: 331 S.
- FRANK, H.S. & EVANS, M.W. (1945): Free volume and entropy in condensed systems.- *J. Chem. Phys.*, Vol. 13, No. 11: 507-532.
- FREEMAN, D.J. & CATTELL, F.C.R. (1990): Woodburning as a source of atmospheric polycyclic aromatic hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 24, 10: 1581-1585.
- FUNK, W., BECKER, J. & GLÜCK, V. (1991): Laden sie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe doch mal zum Kaffee ein!- *Merck Spectrum*, 1: 24-28.
- FUTOMA, D.J., SMITH, S.R., SMITH, T.E. & TANAKA, J. (1981): Polycyclic aromatic hydrocarbons in water systems.- CRC Press Inc., Boca Raton, Florida
- GARBARINI, D.R. & LION, L.W. (1986): Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 12: 1263-1269.
- GAUTHIER, Th.D., SEITZ, R.W. & GRANT, C.L. (1987): Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on Pyrene K_{OC} values.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 21, No. 3: 243-248.
- GELBERT, G. & BOGUSLAWSKI, E. v. (1990): Soil and plant contamination with harmful substances after long time trials of sewage sludge application on arable land and grassland.- In Arendt, F., Hinsenveld, M. & van den Brink, W.J. (Hrsg.): *Contaminated Soil'90*.- Kluwer Acad. Publ.: 219-220.
- GOERLITZ, D.F. (1984): A column technique for determining sorption of organic solutes on the lithological structure of aquifers.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, No. 32: 37-44.
- GOERLITZ, D.F., TROUTMAN, D.E., GODSY, E.M. & FRANKS, B.J. (1985): Migration of wood-preserving chemicals in contaminated groundwater in a sand aquifer at Pensacola, Florida. - *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 10: 955-961.

- GRATHWOHL, P. (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone am Beispiel leichtflüchtiger aliphatischer Chlorkohlenwasserstoffe (Modellversuche).- TGA Reihe C, Nr. 1: 102 S.
- GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{OC} correlations.- Environ. Sci. Technol., Vol. 24, No. 11: 1687-1693.
- GRATHWOHL, P., FARRELL, J. & REINHARD, M. (1990): Desorption kinetics of volatile organic contaminants from aquifer materials.- In Arendt, F., Hinsenveld, M. & van den Brink, W.J. (Hrsg.): Contaminated Soil'90.- Kluwer Acad. Publ.: 343-350.
- GREGG, S.J. & SING, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity.- 2. Aufl., Academic Press, Inc., London, New York: 303 S.
- GRIMMER, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAH als Umweltcarcinogene.- Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochem., Bd. 38, Heft 7: 310-314.
- GROVES, F.R. (1988): Effect of cosolvents on the solubility of hydrocarbons in water.- Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 3: 282-286.
- GSCHWEND, P.M. & WU, S.-C. (1985): On the constancy of hydrophobic organic pollutants.- Environ. Sci. Technol., Vol. 19, No. 1: 90-96.
- HAGENMAIER, H. & KAUT, H. (1981): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Sedimenten von Neckar, Neckarnebenflüssen, Rhein und Donau.- Chemiker-Zeitung, 105, 6: 181-187.
- HAGENMAIER, H., KAUT, H. & KRAUSS, P. (1986): Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in sediments, sewage sludges and composts from municipal refuse by HPLC.- Intern. J. Environ. Anal. Chem., Vol. 23: 331-345.
- HANSCH, L. & LEO, A. (1979): Substituent constants for correlation analysis in chemistry and biology.- Elsevier Verlag, Amsterdam.
- HASSET, J.J. & BANWART, W.L. (1989): The sorption of nonpolar organics by soils and sediments.- Soil Science Society of America (SSSA) special publication, 22: 31-44.
- HARMSSEN, J., BOUTER, P., BRANSSEN, F. & VERSTEEG, G.J. (1988): Adsorption von Benzol, Toluol und Xylole an Böden.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 103-106.
- HARRISON, R.M., PERRY, R. & WELLINGS, R.A. (1978): Review paper polynuclear aromatic hydrocarbons in raw-potable- and waste waters.- Water Research, Vol. 9: 331-346.
- HAUGEN, D.A. & STAMOUDIS, V.C. (1986): Isolation and identification of mutagenic polycyclic aromatic hydrocarbons from a coal gasifier condensate.- Environmental Research, 41: 400-419.
- HELLMANN, H. (1991): Der sog. Korngrößen-Effekt - analysiert am Beispiel der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Küstensedimenten.- DGM, 35, H. 2: 46-52.
- HERBERT, M., SCHÜTH, Ch. & PYKA, W. (1992): Sorption polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) bei der Filtration von Wasserproben.- Wasser + Boden, Nr. 8: 504 - 507.
- HERBES, S.E. (1977): Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between dissolved and particulate phases in natural waters.- Water Research, Vol. 11: 493-496.
- HÖLTING, B. (1984): Hydrogeologie.- 2. Auflage, Enke Verlag; Stuttgart: 370 S.

- HORVATH, A.L. (1982): Halogenated Hydrocarbons.- New York (Dekker).
- HOSLER, K.R., BULMAN, T.L. & FOWLIE, P.J.A. (1988): Der Verbleib von Naphthalin, Anthrazen und Benzpyren im Boden bei einem für die Behandlung von Raffinerieabfällen genutzten Gelände.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 111-113.
- HUANG, P.M. (1980): Adsorption processes in soil.- In: HUTZINGER, O. (Hrsg.): The handbook of environmental chemistry.- Vol. 2; Springer Verlag: 47-59.
- ILLNER, H.M. (1990): Boden- und Grundwasserkontaminationen durch Holzschutzmittelbestandteile bei der Imprägnierung von Holz.- Tagungsband Sanierung kontaminierter Standorte 1990, Fortbildungszentrum Gesundheits- und Umweltschutz Berlin e.V. (FGU): 55-66.
- ISNARD, P. & LAMBERT, S. (1989): Aqueous solubility and n-octanol/water partition coefficient correlations.- Chemosphere, Vol. 18, Nos. 9/10: 1837-1853.
- JANSEN, A. (1990): Umweltanalytik - Einsatzmöglichkeiten der HPLC.- Labo 7, 8: 7-26.
- JOHNSEN, St. & GRIBBESTAD, I.S. (1988): Influence of humic substances on the formation of chlorinated polycyclic aromatic hydrocarbons during chlorination of polycyclic aromatic hydrocarbon polluted water.- Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 8: 978-981.
- JONES, K.C. (1988): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe im Bodensystem: Langfristige Änderungen, Verhalten und aktuelle Werte in England.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 367-375.
- JOSEPHSON, J. (1983): Subsurface organic contaminants - Environ. Sci. Technol., Vol. 17, No. 11: 518a-521a.
- KAMLET, M.J., DOHERTY, R.M., CARR, P.W., MACKAY, D., ABRAHAM, M.H. & TAFT, R.W. (1988): Linear solvation energy relationships. 44. Parameter estimation rules that allow accurate prediction of octanol/water partition coefficients and other solubility and toxicity properties of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons.- Environ. Sci. Technol., Vol. 22, No. 5: 503-509.
- KANGO, R.A. & QUINN, J.G. (1989): Adsorption studies of Xylenes and Ethylbenzene on soil and humic acid by a purge and trap gas chromatographic method.- Chemosphere, Vol. 19, Nos. 8/9: 1269-1276.
- KARICKHOFF, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils.- Chemosphere, Vol. 10, No. 8: 833-846.
- KARICKHOFF, S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems.- Journ. Hydr. Engin., Vol. 110, No. 6: 707-735.
- KARICKHOFF, S.W., BROWN, D.S. & SCOTT, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments.- Water Research, Vol. 13: 241-248.
- KARICKHOFF, S.W. & MORRIS, K.R. (1985): Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspension.- Environ. Toxicol. and Chem., Vol. 4: 469-479.
- KATZ, L.E., MCGINLEY, P.M., WEBER, W.J. & MILLER, C.T. (1989): An investigation of non-linearity and solute competitive effects in sorption of organic contaminants on aquifer soils.- Aus: International association on water pollution research and control; International symposium on process governing the movement and fate of contaminants in the subsurface environment. Stanford University, USA.

- KLAGES, F. (1969): Einführung in die organische Chemie.- De Gruyter Verlag, Berlin: 572S.
- KLEVENS, H.B. (1950): Solubilization of polycyclic hydrocarbons.- J. Phys. Colloid Chem., 54: 293-298.
- KICINSKI, H.-G. & KETTRUP, A. (1987): Vergleich stationärer HPLC-Phasen für die Trennung und Bestimmung polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (16 PAH's umfassender Standard nach NBS).- Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 20: 174-179.
- KICINSKI, H.-G. & KETTRUP, A. (1988): Festphasenextraktion und HPLC-Bestimmung von polycyclischen Aromaten aus Trinkwasser.- Vom Wasser, 71: 245-254.
- KINKELDEI, J., HAUSOTTER, W. & BARREIS, K.H. (1990): Bestimmung von PAKs mit HPLC und UV/FL-Detektion.- Chromatographie · Spektroskopie '90: 37-42.
- KINNIBURGH, D.G. (1986): General purpose adsorption isotherms.- Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 9: 895-904.
- KISHI, H. (1988): Boden-Ersatzstoffe zur Messung der Adsorption von Chemikalien an den Boden.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 75-82.
- KISHI, H. & HASHIMOTO, Y. (1989): Evaluation of the procedures for the measurement of water solubility and n-octanol/water partition coefficient of chemicals - Results of a ring test in Japan.- Chemosphere, Vol. 18, Nos. 9/10: 1749-1759.
- KISHI, H. & HASHIMOTO, Y. (1990): Contribution of soil constituents in adsorption of chemicals.- In Arendt, F., Hinsenveld, M. & van den Brink, W.J. (Hrsg.): Contaminated Soil'90.- Kluwer Acad. Publ.: 331-336
- KUHN, E.P., COLBERG, P.J., SCHNOOR, J.L., WANNER, O., ZEHNDER, A.J.B. & SCHWARZENBACH, R.P. (1985): Microbial transformations of substituted Benzenes during infiltration of river water to groundwater: Laboratory column studies.- Environ. Sci. Technol., Vol. 19, No. 10: 961-968.
- LAFHAMME, R.E. & HITES, R.A. (1979): The global distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in recent sediments.- Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 42: 289-303.
- LARSEN, T., KJELDSSEN, P., CHRISTENSEN, Th.H., SKOV, B. & REFSTRUP, M. (1988): Sorption spezifischer organischer Stoffe an Grundwasserleiter-Substanzen mit niedrigem Gehalt organischer Kohlenstoffe.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 2; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 1177-1179.
- LARSEN, T., KJELDSSEN, T.H., SKOV, B. & REFSTRUP (1989): Sorption of specific organics in low concentration on aquifer materials of low organic carbon content: Laboratory experiments.- In: KOBUS, H.E. & KINZELBACH, W. (Hrsg.): Contaminant Transport in Groundwater.- Proc. 3, IAHR/AIRH Symp. Stuttgart: 133-140.
- LEE, R.F., GARDNER, W.S., ANDERSON, J.W., BLAYLOCK, J.W. & BARWELL-CLARKE, J. (1978): Fate of polycyclic aromatic hydrocarbons in controlled ecosystems.- Environ. Sci. Technol., Vol. 12, No. 7: 832-838.
- LOPEZ-AVILA, V. & HITES, R.A. (1980): Organic compounds in an industrial wastewater. Their transport into sediments.- Environ. Sci. Technol., Vol. 14, No. 11: 1382-1390.
- MACKAY, D. & SHIU, W.Y. (1977): Aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons.- J. of Chem. and Engineer. Data, Vol. 22, No. 4: 399-402.

- MACKAY, D. & POWERS, B. (1987): Sorption of hydrophobic chemicals from water: A hypothesis for the mechanism of the particle concentration effect.- *Chemosphere*, Vol. 16, No. 4: 745-757.
- MALLON, B.J. & HARRISON, F.L. (1984): Octanol-water partition coefficient of Benzo(a)pyrene: measurement, calculation and environmental implications.- *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 32: 316-323.
- MARKELL, C., HAGEN, D.F. & BUNELLE, V.A. (1991): New technologies in solid-phase extraction.- *LC · GC Intl.*, Vol. 4, No. 6: 10-14.
- MARSAL, D. (1967): *Statistische Methoden für Erdwissenschaftler*.- Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart: 152 S.
- MCCANN, J. & AMES, B.N. (1975): A simple method for detecting environmental carcinogens as mutagens.- *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 271, 5.
- MCCARTY, P.L., REINHARD, M. & RITTMANN, B.E. (1981): Trace organics in groundwater.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 15, No. 1: 40-51.
- MEANS, J.C., WOOD, S.G., HASSET, J.J. & BANWART, W.L. (1980a): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 14, No. 12: 1524-1528.
- MEANS, J.C., HASSET, J.J., WOOD, S.G., BANWART, W.L., ALI, S. & KHAN, A. (1980b): Sorption properties of polynuclear aromatic hydrocarbons and sediments: Heterocyclic and substituted compounds - In: BJORSETH, A. et al.: *Polynuclear aromatic hydrocarbons chemistry and biological effects*.- Batelle Press, Columbus, OH: 395-404.
- MERRILL, E.G. & WADE, T.L. (1985): Carbonized coal products as a source of aromatic hydrocarbons to sediments from a highly industrialized estuary.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 7: 597-603.
- MIHELICIC, J.R. & LUTHY, R.G. (1991): Sorption and microbial degradation of naphthalene in soil-water suspensions under denitrification conditions.- *Environ. Sci. Technol.*, 25, 1: 169-177.
- MILLER, M.M., WASIK, S., HUANG, G.-L., SHIU, W.-Y. & MACKAY, D. (1985): Relationship between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 6: 522-529.
- NEFF, J.M. (1979): *Polycyclic aromatic hydrocarbons in the aquatic environment*. - Applied Science Publishers LTD; London.
- NEUE, G. (1988): Anthracene adsorbed at the solid/liquid interface. A ²H-NMR study of the dynamics and structure.- *Z. Naturforsch.*, 43a: 30-34.
- NKEDI-KIZZA, P., RAO, P.S.C. & HORNSBY, A.G. (1985): Influence of organic solvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 19, No. 10: 975-979.
- NISHIOKA, M., CHANG, H.-C. & LEE, M.L. (1986): Structural characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbon isomers in coal tars and combustion products.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 20, No. 10: 1023-1027.
- OSTEROTH, D. (1985): *Soda, Teer und Schwefelsäure - Der Weg zur Großchemie*.- Rowohlt Taschenbuch Verlag GmbH, Reinbek bei Hamburg: 254 S.

- PEDERSEN, K. (1982): Development and regulation of microbial biofilms in flowing water systems.- Akademisk Avhandling, Department of marine microbiology, University of Göteborg; Sweden.
- PEREIRA, W.E., ROSTAD, C.E., GARBARINO, J.R. & HULT, M.F. (1983): Groundwater contamination by organic bases derived from coal-tar wastes. - Environ. Toxicol. Chemistry, Vol. 2: 283-294.
- PIGNATELLO, J.J. (1989): Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments.- SSSA special publication, 22: 45-80.
- PINAL, R., RAO, P.S.C., LEE, L.S., CLINE, P.V. & YALKOWSKY, S.H. (1990): Cosolvency of partially miscible organic solvents on the solubility of hydrophobic organic chemicals.- Environ. Sci. Technol., Vol. 24, No. 5: 639-647.
- PODOLL, R.Th., IRWIN, K.C. & PARISH, H.J. (1989): Dynamic studies of naphthalene sorption on soil from aqueous solution.- Chemosphere, Vol. 18, Nos. 11/12: 2399-2412.
- PÜTTMANN, W. (1988): Analytik des mikrobiellen Abbaus von Mineralölen in kontaminierten Böden.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 189-199.
- RAO, P.S.C., HORNSBY, A.G., KILCREASE, D.P. & NKEDI-KIZZA, P. (1985): Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: Model development and preliminary evaluation - J. Environ. Qual., Vol. 14, No. 3: 376-383.
- RAO, P.S.C., LEE, L.S. & PINAL, R. (1990): Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals.- Environ. Sci. Technol., Vol. 24, No. 5: 647-654.
- RIPPEN, G. (1988): Handbuch Umweltchemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren, Vorschriften.- Landsberg/Lech: ecomed. - Losebl.-Ausg.
- ROGERS, R.D., MCFARLANE, J.C. & CROSS, A.J. (1980): Adsorption and desorption of Benzene in two soils and montmorillonite clay.- Environ. Sci. Technol., Vol. 14, No. 4: 457-460.
- RUSKE, W. (1970): Einführung in die organische Chemie.- 2. Aufl., Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.: 725 S.
- SANNS, M. (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone.- TGA, Reihe C, Nr. 5: 121S.
- SHELLENBERG, K., LEUENBERGER, Ch. & SCHWARZENBACH, R.P. (1984): Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials.- Environ. Sci. Technol., Vol. 18, No. 9: 652-657.
- SCHLICHTING, E. & BLUME, H.-P. (1966): Bodenkundliches Praktikum.- Paul Parey Verlag, Hamburg.
- SCHOMBURG, G. (1987): Gaschromatographie.- 2. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (FRG).
- SCHWARZENBACH, R.P. & WESTALL, J. (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater.- Environ. Sci. Technol., Vol. 15, No. 11: 1360-1367.
- SCHWARZENBACH, R.P., GIGER, W., HOEHN, E. & SCHNEIDER, J.K. (1983): Behavior of organic compounds during infiltration of river water to groundwater. Field studies.- Environ. Sci. Technol., Vol. 17, No. 8: 472-479.

- SERVOS, M.R. & MUIR, D.C.G. (1989): Effect of suspended sediment concentration on the sediment to water partition coefficient for 1,3,6,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin.- Environ. Sci. Technol., Vol. 23, No. 10: 1302-1306.
- SIMS, R.C. & OVERCASH, M.R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds (PNA) in soil-plant systems.- Residue Reviews, Vol. 88; Springer Verlag New York, Inc.: 1-68.
- SMITH, J.A., WITKOWSKI P.J. & FUSILLO (1988): Manmade organic compounds in the surface waters of the Unites States - A review of current understanding.- U.S. Geological Survey, Circular 1007.
- SMITH, J.N. & LEVY, E.M. (1990): Geochronology for polycyclic aromatic hydrocarbon contamination in sediments of the Saguenay Fjord.- Environ. Sci. Technol., Vol. 24, No. 6: 874-879.
- SOLTYS, P.A., MAUNEY, Th., NATUSCH, D.F.S. & SCHURE, M.R. (1986): Time-resolved solvent extraction of coal fly ash: Retention of Benzo[*a*]pyrene by carbonaceous components and solvent effects.- Environ. Sci. Technol., Vol. 20, No. 2: 175-180.
- STAHL, M., LÜHRMANN, M., KICINSKI, H.-G. & KETTRUP, A. (1989): Festphasenextraktion von Triazin-Herbiziden aus Wasser mit anschließender Bestimmung durch Hochleistungsflüssigkeits-Chromatographie.- Z. Wasser-Abwasser-Forsch., 22: 124-127.
- STARKE, U., HERBERT, M. & EINSELE, G. (1991): Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden und Grundwasser - Teil I Grundlagen zur Beurteilung von Schadensfällen.- Bodenschutz, Erich Schmidt Verlag, BoS 9. Lfg. X/91; 1680: 1-38.
- STAUFFER, T.B. & MACINTYRE, W.G. (1986): Sorption of low-polarity organic compounds on oxide minerals and aquifer materials.- Environ. Tox. Chem., 15: 949-955.
- STAUFFER, T.B., WICKMAN, D.C., MACINTYRE, W.G. & BURRIS, D.R. (1988): Grenzen des K_{OC} -Konzepts - Folgerungen aus der Sorption von 1-Methylnaphthalin durch organisch beschichtete Mineralien.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 115-118.
- TAKADA, H., ONDA, T. & OGURA, N. (1990): Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in urban streets dusts and their source materials by capillary gas chromatography.- Environ. Sci. Technol., Vol. 24, No. 8: 1179-1186.
- TEBAAY, R.H. & BRÜMMER, G.W. (1989): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in der Umwelt unter besonderer Berücksichtigung der Belastung von Böden.- Vortrag Fachtagung: Umweltforschung an der Landwirtschaftlichen Fakultät der Universität Bonn zum Thema "Bodenbelastung und Bodenschutz": 14S.
- THOMÉ-KOZMIENSKY, K. (1988): Altlasten 2.- EF-Verlag für Energie und Umwelttechnik, Berlin.
- VERSCHUEREN, K. (1983): Handbook of environmental data on organic chemicals.- 2. Aufl., Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York: 1310S.
- VOICE, Th.C. & WEBER, W.J. (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids - I. Theory and background.- Water Res., Vol. 17, No. 10: 1433-1441.
- VOICE, Th.C., RICE, C.P. & WEBER, W.J. (1983): Effect of solids concentration on the sorptive partitioning of hydrophobic pollutants in aquatic systems.- Environ. Sci. Technol., Vol. 17, No. 9: 513-518.

- VON OEPEN, B., KÖRDEL, W. & KLEIN, W. (1989): Soil preparation for the estimation of adsorption coefficients (K_{OC}) of organic chemicals.- *Chemosphere*, Vol. 18, Nos. 7/8: 1495-1511.
- WALTERS, R.W. (1981): Relationship between molecular and physicochemical properties of polycyclic aromatic hydrocarbons and adsorptiv behavior in aquatic systems.- Ph.D. Thesis, Carnegie-Mellon-University, Pittsburgh, Pennsylvania.
- WALTERS, R.W. & LUTHY, R.G. (1984a): Liquid/suspended solid phase partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in coal coking wastewater.- *Water Res.*, Vol. 18, No. 7: 795-809.
- WALTERS, R.W. & LUTHY, R.G. (1984b): Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 18, No. 6: 395-403.
- WALTERS, R.W. & GIUSEPPI-ELIE, A. (1988): Sorption of 2,3,7,8-Tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin to soils from water/methanol mixtures.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 22, No. 7: 819-825.
- WANG, X., YU, X. & BARTHA, R. (1990): Effect of bioremediation on polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 24, No. 7: 1086-1089.
- WARD, C.H., THOMAS, J.M. & GORDY, V.R. (1989): Biodegradation of BTEX in subsurface materials contaminated with gasoline: Granger, Indiana.- Aus: International association on water pollution research and control; International symposium on process governing the movement and fate of contaminants in the subsurface environment. Stanford University, USA.
- WEBER, W.J., VOICE, Th.C., PIRBAZARI, M., HUNT, G.E. & ULANOFF, D.M. (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids - II. Sorbent and evaluation studies.- *Water Res.*, Vol. 17, No. 10: 1443-1452.
- WERNER, P. & BRAUCH, H.-J. (1988): Der Abbau von Kohlenwasserstoffen in kontaminierten Standorten durch In-Situ- und On-Site-Maßnahmen.- In: Wolf, K., van den Brink, W.J. und Colon, F.J. (Hrsg.): Altlastensanierung'88.- Band 1; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London: 707-720.
- WERSHAW, R.L., FISHMAN, M.J., GRABBE, R.R. & LOWE, L.E. (1987): Methods for the determination of organic substances in water and fluvial sediments.- In: Techniques of water-resources investigations of the United States Geological Survey, Book 5, Chapter A3: 1-63.
- WILD, S.R., MCGRATH, S.P. & JONES, K.C. (1990a): The polynuclear aromatic hydrocarbon (PAH) content of archived sewage sludge.- *Chemosphere*, Vol. 20, No. 6: 703-716.
- WILD, S.R., BERROW, M.L. & JONES, K.C. (1990b): The fate and long-term persistence of polynuclear aromatic hydrocarbons (PAHs) in agricultural soils amended with sewage sludges.- In Arendt, F., Hinsenveld, M. & van den Brink, W.J. (Hrsg.): Contaminated Soil'90.- Kluwer Acad. Publ.: 457-462.
- YALKOWSKY, S.H. & VALVANI, S.C. (1979): Solubilities and partitioning - 2. Relationships between aqueous solubilities, partition coefficients, and molecular surface areas of rigid aromatic hydrocarbons - *J. Chem. Engineer. Data*, Vol. 24, No. 2: 127-129.
- ZANDER, M. (1980): Polycyclic aromatic and heteroaramatic hydrocarbons.- In: HUTZINGER, O. (Hrsg.): The handbook of environmental chemistry.- Vol. 2; Springer Verlag: 109-131.
- Trinkwasserverordnung (TrinkwV 1986) vom 22.05.1986.- *Bundesgesetzblatt*, T. I, Nr. 22, Bonn: 760-773.

Anhang

Probe	Dichte (g/m ³)	Kornverteilung (%)			Ton	C _{org} (%)	S _{sp} (m ² /g)	KAK (μmol/g)	Karbonatgehalt (%)
		Kies	Sand	Schluff					
Böden/Sand/Löß									
Lö4	2.69	0.00	17.60	76.40	6.00	0.06	6.75	95.90	28.69
N2	2.68	0.00	6.10	89.30	4.60	0.27	4.83	100.05	33.28
RS1	2.65	0.00	96.70	2.80	0.50	0.02	1.11	23.38	4.69
Bt2	2.75	0.00	3.40	72.50	24.20	0.05	6.23	141.55	0.73
AL	2.72	0.00	2.40	51.10	46.50	0.50	41.82	211.16	7.51
SK	2.74	0.00	6.00	43.70	50.30	0.47	7.90	195.35	29.19
m4a	2.68	0.00	2.60	87.40	10.00	0.17	8.10	115.73	35.94
QK	2.65	91.50	8.50	0.00	0.00	0.003	0.05	n.b.	n.b.
QS	2.65	0.00	100.00	0.00	0.00	0.006	0.31	n.b.	n.b.
NS	2.67	0.00	95.90	2.60	1.50	0.05	1.33	86.33	14.76
Ren	2.66	0.00	7.70	64.20	28.10	3.36	17.65	321.18	2.22
Kaol	2.59	0.00	0.00	0.00	100.00	0.03	1.83	n.b.	n.b.
QM	2.65	0.00	48.40	36.50	15.10	0.02	0.50	n.b.	n.b.
Torf	1.50	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	33.35	n.b.	n.b.	n.b.
Pelite/Sandsteine									
km3/1	2.76	0.00	0.80	46.10	53.10	0.013	71.76	159.48	7.18
le1	2.59	0.00	0.30	33.90	65.80	6.43	14.48	217.85	15.80
ro4	2.63	0.00	84.10	7.70	8.20	0.04	7.90	44.24	8.67
km2	2.75	0.00	4.30	47.70	48.00	0.69	21.10	101.89	2.97
km4	2.69	0.00	69.60	17.40	13.00	0.015	14.84	134.46	21.10
mu1	2.76	0.00	3.70	41.20	55.10	0.13	48.81	213.54	5.94
ba1	2.70	0.00	0.60	36.30	63.10	1.17	37.89	161.20	37.89
Kohlen									
Braunkohle	1.25	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	83.52	18.50	n.b.	n.b.
Flammkohle	1.30	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	83.59	6.95	n.b.	n.b.

n.b. = nicht bestimmt

n.b. = nicht bestimmt

Tab. A.1 und A.2: Bodenphysikalische Parameter der verwendeten Proben.

Probe Böden/Sand/Löß	Abzentrifugiert bis µm Durchmesser	Probe Pelite/Sandsteine	Abzentrifugiert bis µm Durchmesser	Probe Torf/Kohlen	Abzentrifugiert bis µm Durchmesser
Lö4	0.11	km3/1	0.11	Torf	0.21
N2	0.11	le1	0.12	Br	0.30
RS1	0.12	ro4	0.12	Fl	0.27
Bt2	0.11	km2	0.11		
AL	0.11	km4	0.11		
SK	0.11	mu1	0.11		
m4a	0.11	ba1	0.11		
QK	0.12				
QS	0.12				
NS	0.11				
Ren	0.11				
Kaol	0.12				
QM	0.12				

Tab. A.3: Kleinste in der wässrigen Phase verbliebene Korngröße nach der Zentrifugation.

Probe	C _{sa} aus Extrakt (µg/kg)	C _{sg} gerechnet (µg/kg)
Al	68290.9	73535.9
ba1	633443.3	429698.7
Bt2	52264.6	63007.3
km2	677490.1	428226.8
km3/1	n.e.	63299.9
km4	445147.5	416488.2
le1	n.e.	146080.6
Lö4	n.e.	33919.8
m4a	52927.4	40002.7
mu1	646420.3	430323.6
N2	n.e.	39996.3
NS	253618.6	409999.5
QK	n.e.	3207.7
QS	n.e.	8230.9
Ren	300991.0	426943.6
ro4	62963.1	41700.8
RS1	74866.6	78368.2
SK	149933.9	141131.6

n.e. = nicht extrahiert

Tab. A.4: Einzelergebnisse der gerechneten und der extrahierten ANY-Schadstoffkonzentrationen an der Festphase (Sorptionsversuche).

Probe	C _s aus Extrakt (µg/kg)	C _s gerechnet (µg/kg)	C _s aus Extrakt Desorpt. (µg/kg)	C _s gerechnet Desorption (µg/kg)
Al	12007.8	10576.0	11802.2	10441.3
ba1	11545.6	11756.1	11841.9	11727.4
Bt2	2985.0	2151.0	1044.2	1020.2
Km2	9551.7	11348.6	8976.6	11313.4
Km3	2291.9	2408.8	1246.4	2075.2
Km4	1712.8	2356.5	1941.3	1390.5
le1	n.e.	11772.5	n.e.	11761.2
L54	1785.6	1545.1	676.0	699.6
m4a	3150.6	2067.3	1160.8	947.9
mu1	2509.5	4233.3	2736.0	4344.3
N2	3816.0	3338.9	2842.2	3393.3
NS	2600.0	2533.4	2791.2	2510.0
QK	818.4	684.5	21.1	59.4
QS	373.8	584.6	41.3	33.5
Ren	11121.9	11507.0	10402.3	11313.0
ro4	1723.4	2787.4	2013.0	2645.0
RS1	1247.1	1969.3	1921.1	2008.8
SK	13120.8	10983.4	13625.0	10905.2

n.e. = nicht extrahiert

Tab. A.5: Einzelergebnisse der gerechneten und der extrahierten FLA-Schadstoffkonzentrationen an der Festphase (Sorptions- und Desorptionsversuche).

C _w gem.	C _{ger.}	C _s aus K _{BET} u. C _{max} aus linearisierter BET	C _s aus K _{BET} u. C _{max} K _{BET} und C _{max} aus K _{OC}	C _s aus K _d lin. Isothermenteil	C _s aus K _d K _d aus K _{OC}
0.6	69.4	55.3	54.9	68.1	89.1
1.1	104.1	94.3	93.7	119.5	156.3
1.3	129.4	108.6	108.0	139.2	182.0
2.2	188.5	180.3	179.7	244.1	319.1
5.6	403.9	386.5	388.1	617.4	807.1
10.2	685.5	595.4	602.0	1130.2	1477.6
26.2	978.7	1096.9	1121.4		
30.6	1138.2	1225.1	1254.5		
43.9	1502.9	1666.3	1712.2		
52.5	2045.8	2045.3	2104.7		
60.8	2839.4	2548.3	2625.3		

Tab. A.6: Vergleich der gerechneten C_s-Werte aus der FLA-Isotherme der Probe ro4 mit denen aus den angegebenen Sorptionsparametern.

$C_{Wgem.}$	$C_{Sger.}$	C_S aus K_{BET} u. C_{max} aus linearisierter BET	C_S aus K_{BET} u. C_{max} K_{BET} und C_{max} aus K_{OC}	C_S aus K_d lin. Isothermenteil	C_S aus K_d K_d aus K_{OC}
0.07	137.4	137.7	148.8	141.0	111.9
0.08	170.8	162.2	175.5	166.7	132.2
0.09	214.9	193.6	209.9	199.8	158.5
0.12	268.5	240.7	261.7	250.0	198.3
0.17	343.5	335.2	368.4	352.5	279.6
0.20	441.2	404.4	443.9	429.5	340.7
0.30	609.7	591.4	656.4	644.5	511.1
0.39	782.3	752.8	843.8	839.7	666.1
0.50	1030.0	926.4	1049.3	1059.8	840.6
0.79	1375.0	1371.8	1597.1	1679.4	1332.1
1.23	1791.7	1949.2	2353.6	2622.3	2080.1
1.59	2231.9	2350.5	2912.5	3392.9	2691.3
1.88	2721.0	2639.7	3333.1	4019.6	3188.4
2.51	3254.7	3171.1	4147.1	5361.8	4253.0
4.54	4024.5	4373.3	6197.9		
5.81	4831.4	4892.4	7173.9		
10.39	5741.4	6158.6	9738.8		
14.05	6684.2	6868.5	11233.4		
20.09	7732.6	7853.5	13285.7		
24.32	8798.2	8510.9	14620.0		
32.58	9869.3	9864.5	17284.9		
37.60	10820.0	10797.3	19077.1		

Tab. A.7: Vergleich der gerechneten C_S -Werte aus der FLA-Isotherme der Probe SK mit denen aus den angegebenen Sorptionsparametern.

$C_{Wgem.}$	$C_{Sger.}$	C_S aus K_{BET} u. C_{max} aus linearisierter BET	C_S aus K_{BET} u. C_{max} K_{BET} und C_{max} aus K_{OC}	C_S aus K_d lin. Isothermenteil	C_S aus K_d K_d aus K_{OC}
8.3	41.9	14.6	17.5	23.0	21.4
29.6	81.4	52.3	62.8	82.3	76.7
58.3	153.2	103.5	124.1	162.5	151.3
113.5	236.9	202.2	242.3	316.0	294.4
684.4	944.3	1275.9	1518.4	1906.2	1775.7
1644.0	2102.2	3335.7	3928.3		
2486.7	3082.2	5497.4	6417.7		
4951.2	11297.7	15372.4	17533.2		
6578.5	36851.0	29059.3	32692.5		
7600.2	78368.2	46813.0	52244.3		

Tab. A.8: Vergleich der gerechneten C_S -Werte aus der ANY-Isotherme der Probe RS1 mit denen aus den angegebenen Sorptionsparametern.

$C_{wgem.}$	$C_{g\ ger.}$	C_g aus K_{BET} u. C_{max} aus linearisierter BET	C_g aus K_{BET} u. C_{max} K_{BET} und C_{max} aus K_{OC}	C_g aus K_d lin. Isothermentell	C_g aus K_d K_d aus K_{OC}
0.4	95.2	70.4	1532.2	63.8	174.5
4.4	343.7	768.1	16633.3	696.3	1903.4
6.9	881.4	1214.4	26212.7	1100.9	3009.2
14.9	2893.8	2628.6	56173.5	2383.2	6514.3
17.0	4384.9	2999.5	63931.8	2719.5	7433.6
34.8	10955.8	6119.1	127634.9	5549.0	15168.1
106.3	30516.6	18691.5	359181.5	16962.8	46367.3
1050.0	209960.0	184757.3	1836904.5	167530.8	457941.2
1601.3	320203.1	284288.7	2276940.2	255285.1	697815.1
2602.2	426943.6	478883.9	2936964.0	414838.3	1133949.5

Tab. A.9: Vergleich der gerechneten C_g -Werte aus der ANY-Isotherme der Probe Ren mit denen aus den angegebenen Sorptionsparametern.

FLA Probe	BET r^2	ANY Probe	BET r^2
Al	0.98	Al	0.78
ba1	0.93	ba1	0.89
Br	0.98	Bt2	0.97
Bt2	0.98	km2	0.85
Fl	0.99	km3	0.93
Kaol	0.99	km4	0.98
km2	0.94	L54	0.87
km3/1	0.98	m4a	0.71
km4	0.94	mu1	0.77
L54	0.98	N2	0.75
m4a	0.99	NS	0.92
mu1	0.70	QK	0.93
N2	0.93	QS	0.95
NS	0.88	Ren	0.98
QK	0.99	ro4	0.92
QKI	0.94	RS1	0.93
QM	0.77	SK	0.78
QS	0.96		
QSI	0.91		
Ren	0.92		
ro4	0.96		
RS1	0.88		
SK	1.00		
Torf	0.87		

Tab. A.10: Korrelationskoeffizienten der linearisierten BET-Isothermen von FLA und ANY.

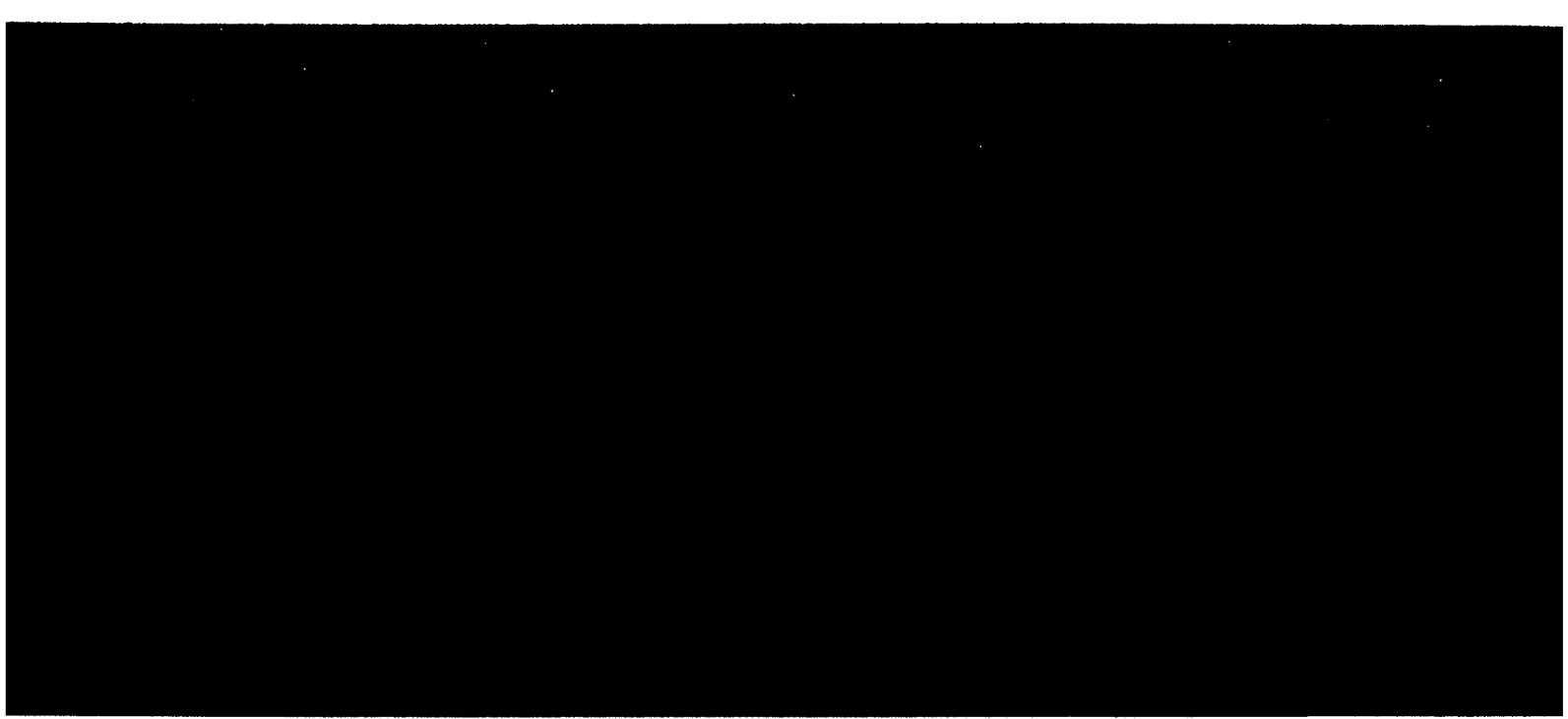
Probe	K_d aus Isotherme	K_{BET} aus Isotherme	K_{BET} aus ger. K_{oc}	C_{max} aus Isotherme	C_{max} aus ger. K_{oc}
Al	1382.7	25.4	29.4	6441.4	13866.2
ba1	3860.4	15.6	36.8	25535.7	32308.2
Br	41050.1	32.5	107.3	149703.9	2316205.4
Bt2	59.3	11.7	8.3	716.7	1414.4
Fl	22939.6	27.4	80.0	101236.3	2318146.7
Kaol	57.7	12.2	4.7	604.0	734.9
km2	2368.6	20.6	26.4	10996.6	19135.3
km3/1	132.7	16.5	11.5	1191.5	360.5
km4	65.7	6.6	7.5	1035.2	416.0
le1	4713.4	30.0	46.1	27727.6	178263.5
Lö4	94.5	12.7	9.1	590.4	1719.4
m4a	426.2	13.6	13.0	1126.0	4770.0
mu1	441.4	14.1	20.5	4093.2	3605.2
N2	364.8	12.9	12.7	3310.1	7376.8
NS	77.3	6.1	5.2	1446.4	1358.9
OK	24.9	3.4	0.8	134.1	74.9
QM	33.6	8.5	2.9	388.0	499.2
QS	13.6	6.5	1.7	298.9	152.5
Ren	2710.3	18.1	40.2	14193.9	93236.1
ro4	110.3	8.7	8.3	1073.5	1109.3
RS1	38.4	6.3	3.7	748.1	554.7
SK	2136.6	29.9	17.5	7111.4	13034.2
Torf	12239.0	33.4	109.8	32492.9	924873.7

Probe	K_d aus Isotherme	K_{BET} aus Isotherme	K_{BET} aus ger. K_{oc}	C_{max} aus Isotherme	C_{max} aus ger. K_{oc}
Al	145.4	16.2	10.8	56730.9	385431.6
ba1	1722.3	18.5	13.5	920702.2	898055.7
Bt2	21.3	8.1	3.1	19507.2	39314.0
km2	574.8	10.5	9.7	468705.1	531895.6
km3/1	6.3	1.7	4.2	31751.8	10021.2
km4	16.2	3.5	2.8	46581.9	11563.0
Lö4	4.6	3.9	3.3	12881.3	47793.5
m4a	6.3	2.7	4.8	18469.7	132588.5
mu1	32.0	11.2	7.5	47767.0	100212.2
N2	10.1	3.7	4.7	27501.6	205049.6
NS	16.7	2.8	1.9	59402.5	37772.3
OK	0.7	0.2	0.3	1203.5	2081.3
QS	1.4	1.9	0.6	5274.1	4239.8
Ren	159.6	2.1	14.8	829940.4	2591642.2
ro4	3.7	2.4	3.1	8261.9	30834.5
RS1	2.8	1.3	1.4	14056.0	15417.3
SK	171.1	14.4	6.4	91006.7	362305.7

Tab. A.11 (oben) und A.12 (unten): BET-Sorptionsparameter der Sorptionsversuche und K_d abgelesen bei 1% der Wasserlöslichkeit von ANY (oben) und FLA (unten).

In der Reihe C der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:

- Nr. 1: Grathwohl, P. (1989): Verteilung unpolarer organischer Verbindungen in der wasserunge-sättigten Bodenzone am Beispiel der leichtflüchtigen aliphatischen Chlorkohlenwasser-stoffe. 102 S.
- Nr. 2: Eisele, G. (1989): Labor- und Felduntersuchungen zur Ausbreitung und Verteilung leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe (LCKW) im Übergangsbereich wasserun-gesättigte/wassergesättigte Zone. 84 S.
- Nr. 3: Ehmann, M. (1989): Auswirkungen atmogener Stoffeinträge auf Boden- und Grundwässer sowie Stoffbilanzierungen in drei bewaldeten Einzugsgebieten im Oberen Buntsandstein (Nordschwarzwald). 134 S.
- Nr. 4: Irouschek, T. (1990): Hydrogeologie und Stoffumsatz im Buntsandstein des Nordschwarz-waldes. 144 S.
- Nr. 5: Sanns, M. (1990): Experimentelle Untersuchungen zum Ausbreitungsverhalten von leicht-flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen (LCKW) in der wassergesättigten Zone. 122 S.
- Nr. 6: Seeger, T. (1990): Fluß- und Stofffrachtseparation im Buntsandstein des Nordschwarz-waldes. 154 S.
- Nr. 7: Einsele, G. & Pfeffer, K.-H. (Hrsg.) (1990): Untersuchungen über die Auswirkungen des Reaktorunfalls von Tschernobyl auf Böden, Klärschlamm und Sickerwasser im Raum von Oberschwaben und Tübingen. 151 S.
- Nr. 8: Douveas, N.-G. (1990): Verwitterungstiefe und Untergrundabdichtung beim Talsperren-bau in dem verkarsteten Nord-Pindos-Flysch (Projekt Pigai-Aoos, NW-Griechenland). 165 S.
- Nr. 9: Schlöser, H. (1991): Quantifizierung der Silikatverwitterung in karbonatfreien Deck-schichten des Mittleren Buntsandsteins im Nordschwarzwald. 93 S.
- Nr. 10: Köhler, W.-R. (1992): Beschaffenheit ausgewählter, nicht direkt anthropogen beeinflusster oberflächennaher und tiefer Grundwasservorkommen in Baden-Württemberg. 141 S.
- Nr. 11: Bundschuh, J. (1991): Der Aquifer als thermodynamisch offenes System. - Untersuchen-gen zum Wärmetransport in oberflächennahen Grundwasserleitern unter besonderer Be-rücksichtigung von Quellwassertemperaturen (Modellversuche und Geländebeispiele). 100 S.



[The central portion of the page contains a large area of white space, which appears to be either a significant redaction or a blank page. There are a few very small, faint dark specks scattered across this area, likely due to scanning artifacts.]

