



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

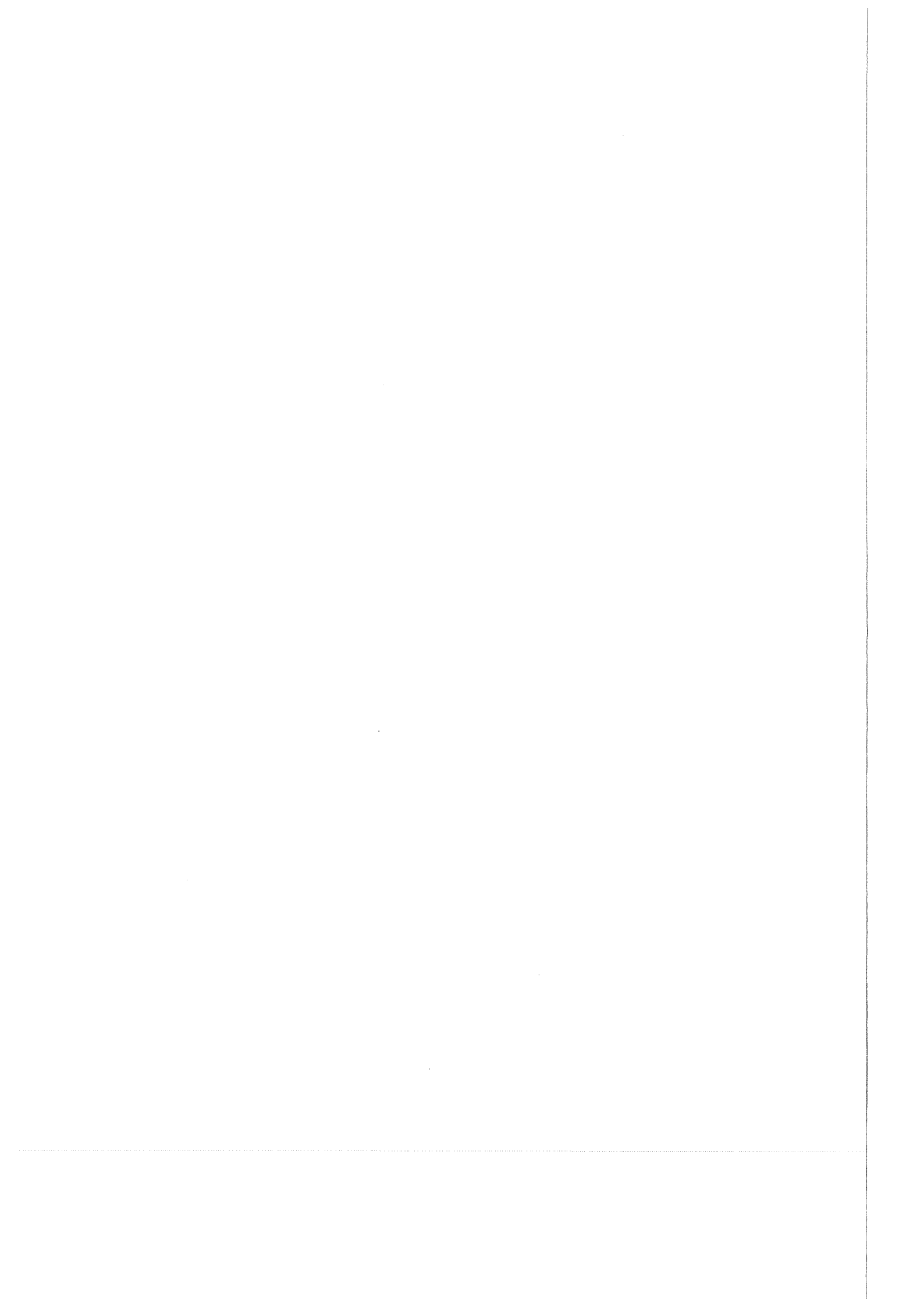
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 6165

**Sorption polyzyklischer
aromatischer Kohlenwasser-
stoffe an Böden in ölfreien und
in ölkontaminierten Systemen:
Vergleich verschiedener
Untersuchungsmethoden und
Modellierung**

T. Walter

Institut für Technische Chemie

September 1998



FORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6165

**Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Böden
in ölfreien und in ölkontaminierten Systemen:
Vergleich verschiedener Untersuchungsmethoden und Modellierung**

Thomas Walter

Institut für Technische Chemie

Von der Naturwissenschaftlich-Mathematischen Gesamtfakultät
der Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1998

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

ISSN 0947-8620

Abstract

Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Böden in ölfreien und in ölkontaminierten Systemen: Vergleich verschiedener Untersuchungsmethoden und Modellierung

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) wurde an verschiedenen Böden mit statischen und dynamischen Methoden untersucht. Auf der Grundlage eines Vierphasensystems aus Boden, wässriger Lösung, adsorbiertem und emulgiertem Öl wurde ein Modell zur Beschreibung der Adsorption im ölkontaminierten System entwickelt.

In Abwesenheit von Öl wurde eine analoge Verteilung der PAKs zwischen Boden und wässriger Lösung bei allen Untersuchungsmethoden beobachtet, die Adsorptionsraten können aus charakteristischen Parametern der beteiligten Komponenten berechnet werden. In Gegenwart einer lipophilen Phase wurde ein signifikant verändertes Verteilungsverhalten der PAKs festgestellt, in den meisten Fällen nahm dabei die Adsorption der aromatischen Substanzen mit zunehmendem Öl-Gehalt drastisch ab. In diesem System ermöglichte die Modellierung des Adsorptionsverhaltens eine detailliertere Interpretation der experimentellen Beobachtung und die Erweiterung der Berechnung der PAK-Adsorptionsraten aus charakteristischen Parametern auch auf ölhaltige Systeme.

Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils in systems with and without oil: comparison of different investigation methods and modelling

The adsorption and desorption behaviour of selected polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on different soils was investigated with static and dynamic methods. On the basis of a system including the four phases soil, water, oil adsorbed and oil in emulsion a model for the description of the adsorption behaviour in the presence of oil was developed.

Without oil a similar partitioning behaviour of the PAHs between soil and water was observed in all methods of experimental investigation, allowing the adsorption rates to be calculated from characteristic parameters of the components involved. The presence of a lipophilic phase has a significant influence on the sorption of the PAHs, usually resulting in a drastically decreased adsorption of the aromatic compounds with increasing oil content in the system. In this case the modelling of the adsorption behaviour enabled a more detailed interpretation of the experimental observations, as well as the calculation of the adsorption rates for the PAHs from characteristic parameters even in oil contaminated systems.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Grundlagen	3
2.2	Verteilungstheorie	7
2.3	Modellierung	10
3	Experimenteller Teil	17
3.1	Auswahl der Komponenten	17
3.1.1	Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe	17
3.1.2	Öle	21
3.1.3	Böden	26
3.2	Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung	27
3.2.1	Adsorptions- und Desorptionsversuche	27
3.2.2	Säulenversuche	29
3.3	Probenaufarbeitung	32
3.3.1	Proben ohne Öl	32
3.3.2	Proben mit Öl	32
3.3.3	Extraktion der Böden	33
3.4	Analytik	34
3.4.1	Gaschromatographie	34
3.4.2	Infrarot-Spektroskopie	35
3.4.3	Ionenchromatographie	35
4	Ergebnisse und Diskussion	36
4.1	Verfahrensvalidierung	36
4.1.1	Verfahrensoptimierung	36
4.1.2	Gleichgewichtseinstellung	43
4.1.3	Konkurrenzeffekte	45
4.1.4	Adsorptionsisotherme	46
4.2	Adsorptionsversuche	49
4.2.1	Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser	49
4.2.2	Adsorption der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl	58
4.2.3	Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl	60

4.3	Desorptionsversuche	71
4.3.1	Desorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser	71
4.3.2	Desorption der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl	74
4.3.3	Desorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl	78
4.4	Säulenversuche	91
4.4.1	Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule	91
4.4.2	Dynamische Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser	93
4.4.3	Dynamische Verteilung der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl	99
4.4.4	Dynamische Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl	101
5	Modellierung	106
5.1	Modellierung des Adsorptionsverhaltens	106
5.2	Vorhersage der Adsorptionsraten	122
6	Zusammenfassende Diskussion und Ausblick	131
7	Zusammenfassung	143
8	Literatur	146
9	Anhang	156
9.1	Abkürzungen	156
9.2	Chemikalien und Geräte	159
9.3	Meßwerte	161

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Altlastenflächen sind häufig mit hohen Gehalten organischer Schadstoffe belastet [2,5,101,105,140]. Insbesondere in Sondermülldeponien wird oft ein regelrechter Cocktail aus zahllosen organischen Einzelverbindungen gefunden [37,40-43,46,105,140]. Sie stellen ein erhebliches Gefährdungspotential bezüglich der Kontamination angrenzender Bodenbereiche und vor allem des Grundwassers dar und damit auch für Pflanzen, Tiere und Menschen.

In Arbeiten von Först et al. wurden Sickerwässer mehrerer Sonderabfall- und Hausmülldeponien auf ihre Gehalte an leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen sowie auf Benzol und dessen Alkylderivate untersucht [37,40-43]. Hauptkomponenten im Sickerwasser der Sondermülldeponien waren Dichlormethan, Di-, Tri- und Tetrachlorethen sowie Toluol mit Einzelgehalten von bis zu 24 mg/l. Auch die Gehalte an Chlorbenzolen, Chlorphenolen und Hexachlorcyclohexan-Isomeren, die in dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie bestimmt wurden, lagen in der gleichen Größenordnung [37,40]. Im Gegensatz dazu waren die Gehalte dieser Verbindungen im Sickerwasser der Hausmülldeponien meist um mehrere Größenordnungen unter den Werten für Sondermülldeponie-Sickerwässer, viele Einzelverbindungen konnten bei einer Nachweisgrenze von 1 µg/l überhaupt nicht detektiert werden.

Die Sickerwässer von Sondermülldeponien enthalten oftmals eine in der wäßrigen Lösung emulgierte, lipophile Öl-Phase [24,39,40,46,118,120]. Bei der Konzeption einer vierstufigen Reinigungsanlage zur Behandlung des Sickerwassers einer Sondermülldeponie wurde daher eine Phasentrennung dieser Emulsion als erster Reinigungsschritt des Sickerwassers vorgeschlagen [40]. Dabei erwies sich die abgetrennte, lipophile Phase als ausgesprochen starke Schadstoffsenske für organische Verbindungen, in der sich die meisten Substanzen der untersuchten Verbindungsklassen (leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe, Alkylbenzole, Chlorbenzole, Chlorphenole und Hexachlorcyclohexan-Isomere) zu über 90 % anreicherten. Lediglich die weniger lipophilen Substanzen Dichlormethan, 1,2-Dichlorethen, Benzol sowie bestimmte Dichlorphenol-Isomere befanden sich nach vollständiger Öl-Abscheidung noch in nennenswertem Umfang in der wäßrigen Lösung.

Die Vermutung lag daher nahe, daß die Anwesenheit einer lipophilen Phase im Sickerwasser eines Altlastenstandortes einen enormen Einfluß auf das Sorptionsverhalten und die Mobilität organischer Schadstoffe im Boden ausübt. Zur systematischen Untersuchung des Einflusses solcher zusätzlichen Öl-Phasen im System Boden/Wasser wurden Modellversuche konzipiert und durchgeführt, welche die Verhältnisse im Boden eines typischen Altlastenstandortes simulieren. In den bisherigen Arbeiten wurde dabei vor allem der Einfluß eines Modellöles aus Hexadecan und Pristan auf die Mobilität bestimmter chlororganischer Substanzen (Chlorbenzole, Chlorphenole, Hexachlorcyclohexan-Isomere, polychlorierte Biphenyle und Dibenzodioxine) untersucht [34-36,38]. Es wurde eine mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe signifikant abnehmende Adsorption der organischen Verbindungen an verschiedene Böden beobachtet. Dabei hängen das Ausmaß der Mobilisierung und der Öl-Gehalt, ab dem diese Verminderung der Adsorption zu beobachten ist, von bestimmten Substanzeigenschaften ab. Mit zunehmender Substanzlipophilie nimmt auch der Einfluß des Öles auf die Adsorption dieser

Verbindung zu und der Öl-Gehalt, bei dem diese Änderung eintritt (eine Art „Schwellenkonzentration“ des Öles), ab.

Neben den chlororganischen Substanzklassen wird vor allem den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aufgrund ihrer außerordentlichen Persistenz, ihrer toxischen Eigenschaften und der beachtlichen Mengen, die weltweit emittiert werden, eine große umwelttoxikologische Relevanz zugeschrieben [3,7,50,72,105,109,119] (siehe Kapitel 2.1). Hohe Gehalte dieser Substanzen werden an vielen typischen Altlastenstandorten wie Deponien, Teerfabriken, Raffinerien, Tankstellen, Flughäfen sowie auf ehemaligen Kokerei- und Gaswerksgeländen gefunden [5,9,56,72,76,84,85,99,105,120,122,136,138]. Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe können in allen Arten von Deponien auftreten, in die sie über Verbrennungsrückstände, Klärschlamm, Bauschutt oder Industrieabfälle gelangen [24,105,120]. Besonders hohe Gehalte werden insbesondere in Sondermülldeponien beobachtet, in denen Abfälle der chemischen Industrie eingelagert wurden.

Für die systematische Untersuchung des Einflusses einer lipophilen Phase auf das Sorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mußte das bislang auf chlororganische Verbindungen ausgerichtete Verfahren hinsichtlich der Aufarbeitung der Proben und der Analytik auf die Belange halogenfreier Substanzen modifiziert und validiert werden. Das statische und dynamische Verteilungsverhalten der aromatischen Verbindungen wurde mit unterschiedlichen Methoden untersucht und die dabei erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen. Außerdem sollte überprüft werden, ob die bisher hauptsächlich mit einem Modellöl aus Hexadecan und Pristan erhaltenen Ergebnisse sich auch auf Systeme, die mit real vorkommenden Ölen kontaminiert sind, übertragen lassen. Dazu wurden Adsorptionsversuche mit handelsüblichem Dieselöl sowie mit einem aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie abgetrennten Öl durchgeführt.

Ausgehend von den experimentellen Ergebnissen wurde versucht, das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Anwesenheit von Öl auf der Grundlage eines Vierphasensystems zu modellieren. Dies sollte einerseits zu einem besseren Verständnis der komplexen Verteilungsvorgänge organischer Substanzen in einem derartigen Mehrphasensystem beitragen, andererseits wurde auch überprüft, ob aus den Ergebnissen dieser Modellierung eine Vorhersage des Sorptionsverhaltens organischer Schadstoffe im ölkontaminierten System aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten abgeleitet werden kann.

2 Theoretischer Teil

2.1 Grundlagen

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Die Substanzklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK; englisch: polycyclic bzw. polynuclear aromatic hydrocarbons, PAH) umfaßt die unsubstituierten und nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff aufgebauten, aromatischen Ringsysteme, die je nach Definition mindestens zwei oder drei linear, angular oder ringförmig aneinander kondensierte Benzolringe enthalten [7,23,26,63,68,84,85,89,92,105,118,138,139]. Für die vor allem bei den höhermolekularen Aromaten relativ komplexen Nomenklatur-Regeln sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [55].

Den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird neben den chlororganischen Verbindungen eine ausgesprochen große umwelttoxikologische Relevanz zugeschrieben, die in erster Linie auf der außerordentlichen Persistenz, den toxischen Eigenschaften und den beachtlichen, weltweit emittierten Mengen dieser Verbindungen basiert [3,7,50,72,105,109,119]. Der Ausstoß der zumeist als völlig unerwünschte Nebenprodukte emittierten Aromaten wird weltweit auf etwa 4 336 000 Tonnen pro Jahr geschätzt [68], in Deutschland geht man von etwa 500 - 1000 Tonnen pro Jahr aus (alte Bundesländer), was bei gleichmäßiger Verteilung einem Eintrag von 20 - 40 g/ha entspricht [72,109].

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe entstehen sowohl auf natürlichem Weg als auch durch den Menschen verursacht, wobei die Mengen anthropogenen Ursprungs in der heutigen Zeit zweifelsfrei um ein Vielfaches größer sind als diejenigen, die auf natürliche Ursachen zurückzuführen sind [104,137]. So wurde mehrfach eine Vervielfachung der Gehalte in Böden und in Sedimenten von Oberflächengewässern festgestellt, welche auf die zunehmende industrielle Tätigkeit des Menschen während der vergangenen Jahrzehnte zurückgeführt wird [50,100,104,109].

Zu den natürlichen Ursachen der biogenen, pyrogenen und geochemischen Bildung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe gehören die Biosynthese vorwiegend niedermolekularer Verbindungen durch Pflanzen, Algen und spezifische Mikroorganismen, Emissionen aktiver Vulkane sowie Wald-, Moor-, Busch- und Steppenbrände [23,50,63,68,76,89,92,118,137,138]. Diese natürlichen Bildungsprozesse sorgen zwar für eine ubiquitäre, in der Regel aber nur geringe Hintergrundbelastung mit diesen organischen Substanzen. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe anthropogenen Ursprungs entstehen zum überwiegenden Teil als völlig unerwünschte Nebenprodukte bei der unvollständigen Verbrennung organischer Energieträger wie Holz, Kohle, Öl, Benzin- oder Dieselmotoren in Kokereien, Kraftwerken, Teerfabriken und Motoren, bei der Verbrennung anderer biogener Stoffe wie Torf, Garten- oder Feldabfälle sowie bei Pyrolyseprozessen [7,23,50,63,67-69,72,76,89,92,104,109,118,119,121,137,138]. Die gezielte industrielle Darstellung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe beschränkt sich ausschließlich auf niedermolekulare Verbindungen wie Naphthalin, Acenaphthen und Anthracen, die als Zwischenprodukte bei der Herstellung von Farb-

stoffen, Pharmaka, Fungiziden und Pestiziden dienen [68]. Für die höhermolekularen Substanzen ist kein industrieller Verwendungszweck bekannt.

Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe verbleiben einerseits in den bei diesen Verbrennungs- und Pyrolyseprozessen gebildeten Industrie- oder Abfallprodukten wie Teer, Pech, Ruß, Asphalt und Bitumen sowie in diversen Öl-Produkten und können darin in ausgesprochen hohen Konzentrationen enthalten sein [24,49,121,138]. Andererseits werden die aromatischen Substanzen gasförmig emittiert, adsorbieren in der Luft zum großen Teil an dort vorhandene Staub-, Kohle- und Rußpartikel und können so im gasförmigen oder im adsorbierten Zustand weiträumig verteilt werden [50,72,109,118,119,138,139]. Durch nasse (Auswaschung durch Niederschlag) oder trockene Deposition gelangen die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe schließlich in Oberflächengewässer sowie auf Pflanzen und Böden. Dies führt zu einer Verbreitung dieser Verbindungen auch in entlegene, wenig industrialisierte Gebiete. Als weltweit beobachtbare Hintergrundbelastung von Böden und Sedimenten mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen gilt ein Gehalt von 1 - 10 µg/kg; in Ballungsgebieten werden häufig Gehalte von 1 - 5 mg/kg beobachtet, an typischen Altlastenstandorten wie Kokerei- und Gaswerksgebiete sowie Teerfabriken und Sondermülldeponien sogar bis zu 10 g/kg und teilweise noch darüber [68,76,85,88,89].

Die Aufnahme niedermolekularer Aromaten aus dem Boden über die Wurzel ins Pflanzeninnere ist möglich, aber für die beobachteten Gehalte an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen meist weniger entscheidend als die Adsorption der Substanzen aus der Luft an äußere Pflanzenteile [11,23,53,63,110]. Gelegentlich ist eine Unterscheidung zwischen der Aufnahme in innere und der Adsorption an äußere Pflanzenteile schwierig und damit auch die Interpretation der analytischen Ergebnisse.

Die mikrobiologische Abbaubarkeit der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Eine vollständige Mineralisierung durch spezifische Bakterien wurde bisher nur bei den niedermolekularen Substanzen beobachtet [8,28,50,77,84,85,89,105,118,131-135,138]. Alle Aromaten können aber durch Bakterien, Hefe- oder Weißfäulepilze cometabolisch transformiert oder unspezifisch radikalisch oxidiert werden [50,77,84,85,89,105,118,138]. Dabei ist jedoch die Akkumulation von Metaboliten möglich, die meist eine größere Mobilität und zum Teil auch ein größeres toxisches Potential besitzen als die relativ reaktionsträgen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe selbst [8,50,85,104,105,111]. Die adsorptive Festlegung der aromatischen Substanzen an die organische Bodenmatrix beschränkt dabei deren Bioverfügbarkeit für die Mikroorganismen [8,9,15,44,67,72,84,109,122,129,131-135].

Die toxischen sowie die karzinogenen, mutagenen und teratogenen Eigenschaften der einzelnen Aromaten sind oftmals noch nicht vollständig geklärt [57,105,118,119]. Von bestimmten Einzelverbindungen wie Benzo[a]pyren ist deren enorm starkes karzinogenes Potential hinlänglich bekannt [56,57,63,72,84,89,104,105,118,119,121]. Rückblickend kann die karzinogene Wirkung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bis ins 18. Jahrhundert verfolgt werden; damals wurde in England eine erhöhte Rate von Krebserkrankungen bei Schornsteinfegern beobachtet, die aus heutiger Sicht auf die hohen Gehalte an Benzo[a]pyren im Ruß zurückgeführt wird [105,118,138]. Allgemein läßt sich ein zunehmendes toxisches, karzinogenes und mutagenes Potential mit zunehmender Molekülgröße feststellen, so daß bei

aromatischen Substanzen, die aus vier oder mehr Ringsystemen bestehen, daher mit toxischen Eigenschaften gerechnet werden muß [104,105,109]. Aufgrund der ausgeprägten Lipophilie dieser Substanzen werden hohe Bioakkumulationsraten beobachtet [6,11,63,105]. Deswegen und weil nur wenige Menschen mit akut toxisch wirksamen Dosen dieser Verbindungen in Berührung kommen, erscheint die Gefährdungsabschätzung bezüglich der chronischen Toxizität im allgemeinen wichtiger als diejenige bezüglich der akuten Toxizität.

Die Verbindungsklasse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeichnet sich durch eine ausgeprägte Schwerflüchtigkeit und eine geringe Wasserlöslichkeit aus. Innerhalb der Substanzklasse nehmen mit zunehmendem Molekulargewicht die Schmelz- und Siedepunkte sowie die lipophilen Eigenschaften und damit auch die Adsorption an organische Bodenbestandteile zu; der Dampfdruck und die Wasserlöslichkeit und damit die Mobilität der aromatischen Verbindungen in Boden, Wasser und Luft nehmen mit zunehmender Molekülgröße ab [76,127]. Aus diesen physikalisch-chemischen Eigenschaften der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe kann geschlossen werden, daß eine Ausgasung und Auswaschung aus kontaminierten Böden überwiegend von den niedermolekularen, toxikologisch weniger bedenklichen Verbindungen zu erwarten ist, während die höhermolekularen, toxikologisch relevanten Substanzen aufgrund ihres niedrigen Dampfdruckes, ihrer geringen Wasserlöslichkeit und ihrer starken Bindung an die organische Matrix fest an den Boden adsorbiert sein sollten. Diese bezüglich einer Abschätzung des Gefährdungspotentials für Grundwasser und Luft günstige Situation kann sich allerdings drastisch ändern, wenn sich außer dem Wasser noch organische Lösungsvermittler in der flüssigen Phase des Sickerwassers befinden, welche die Löslichkeit der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe stark erhöhen [7,9,21,87, 105,109,118,119,136,138].

Sorptionsverhalten an Böden

Das Sorptionsverhalten zahlreicher organischer Substanzen im System Boden/Wasser wurde vielfach untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß unpolare Verbindungen fast ausschließlich an die organischen Bestandteile des Bodens (Huminstoffe, Humin- und Fulvosäuren) adsorbieren [7,16,17,19,20,44,51,56,57,68,72,78,79,93,102,105,109,110,113,116,118,129,132-135,137, 145]. Dies veranlaßte Chiou et al. zu der Theorie, daß das Verhalten organischer Substanzen im System Boden/Wasser eher einer Verteilung in einem Zweiphasensystem aus nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln entspricht als einer Adsorption an eine begrenzte Anzahl von Adsorptionsplätzen [4,16,17,20,89,98,105,106] (siehe Kapitel 2.2). Dieser Verteilungstheorie wurde gelegentlich widersprochen [4,56,98,118,127,145], für unpolare, nicht ionisierbare organische Verbindungen beschreibt sie das beobachtete Verhalten jedoch oftmals ausreichend genau und ist somit ein geeignetes Mittel zur Abschätzung und eine gute Grundlage für die Vorhersage des Verteilungsverhaltens organischer Substanzen zwischen einem Boden und der ihn umgebenden wäßrigen Phase [70,72,82,138]. Probleme treten eventuell bei der Anwendung dieser Theorie auf polare oder ionisierbare organische Verbindungen auf, bei denen das Adsorptionsverhalten stark vom pH-Wert der Bodenlösung abhängen und die Bindung an die mineralische Bodenmatrix nicht mehr vernachlässigt werden kann [16,20,35,46,70,77,82,93, 94,112,113,130]. Ebenso ist bei Böden mit einem äußerst geringen organischen Kohlenstoffgehalt (unter etwa 0,1 - 0,3 %) selbst die Adsorption unpolarer organischer Substanzen an mineralische Bodenbestandteile nicht mehr vernachlässigbar [45,51,70,72,91,94,98,138].

Substanzen mit ausgeprägten lipophilen Eigenschaften wie beispielsweise polychlorierte Biphenyle und Dibenzodioxine sowie schwerflüchtige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sollten nach den Ergebnissen zahlreicher Untersuchungen im System Boden/Wasser eigentlich quantitativ an die organische Bodenmatrix adsorbieren. Aufgrund ihres geringen Dampfdruckes und ihrer geringen Wasserlöslichkeit dürfte somit von ihnen keinerlei Gefährdung für Luft und Grundwasser ausgehen [24,101]. Vor allem im Bereich von Altlastenflächen wurden aber dennoch zum Teil erhebliche Kontaminationen des Grundwassers mit ausgesprochen lipophilen Substanzen beobachtet [1,2,5,7,21,69,89,101,122,138]. Für den Transport organischer Verbindungen, die eigentlich eine sehr starke Bindung an die organische Bodenmatrix eingehen, müssen Komponenten verantwortlich sein, die bei der bloßen Betrachtung des Systems aus stationärem Boden und mobiler wäßriger Phase nicht berücksichtigt werden.

Ein Erklärungsansatz für dieses Phänomen besteht darin, wasserlösliche organische Bodenbestandteile für diese Verlagerung organischer Substanzen verantwortlich zu machen [4,7,16,18,28,31,48,51,52,61,62,69,72-75,78,86,88-90,109,118,138]. Durch Adsorption an die im Wasser kolloidal gelösten Bodenbestandteile kann die Mobilität der organischen Verbindungen wesentlich erhöht werden. Systematische Untersuchungen hierzu werden oft mit kommerziell erhältlichen Huminsäuren durchgeführt.

Ein anderer Erklärungsansatz basiert auf der Feststellung, daß organische Schadstoffe so gut wie nie als einzelne Substanz, sondern praktisch immer in Gesellschaft mit zahlreichen anderen organischen Verbindungen vorkommen [101,136]. Dies gilt insbesondere auch für Sickerwasser von Sondermülldeponien (siehe Kapitel 1) und von Altlastenstandorten, die typischerweise mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen kontaminiert sind. In dieser Mischung aus vielen organischen Verbindungen fungieren die vollständig oder zumindest besser wasserlöslichen organischen Substanzen als Lösungsvermittler für diejenigen, die in Wasser praktisch unlöslich sind. Unabhängig davon, ob eine homogene Lösung aus Wasser und darin löslichem oder eine Emulsion aus Wasser und darin unlöslichem organischen Cosolventen betrachtet wird, in fast allen Fällen wird eine erhöhte Mobilität schwerflüchtiger Verbindungen unter dem Einfluß organischer Lösungsvermittler festgestellt [7,9,13,15,16,21,28,29,34-36,38,51,53,58,59,61,62,66,69,80,86,87,89,94,96,101-103,105,109,116,118-120,136,138,140].

Die meisten systematischen Untersuchungen diesbezüglich wurden bisher mit wasserlöslichen organischen Stoffen wie Methanol und Ethanol oder mit oberflächenaktiven Substanzen durchgeführt [29,51,52,66,80,87,95,96,103,140,141,143]. Die Anwesenheit von Methanol in hohen Volumenanteilen führt zu einer Mobilisierung organischer Schadstoffe, ebenso können Tenside insbesondere auf polare organische Verbindungen mobilisierend wirken. Für derartige Zweiphasensysteme aus Boden und Wasser mit darin löslichen organischen Stoffen existieren bereits Ansätze zur Berechnung des Verteilungsverhaltens organischer Substanzen [80,140].

Bisher wurden nur wenige systematische Untersuchungen mit Emulsionen aus Wasser und darin unlöslichen organischen Lösungsmitteln bekannt [10,34-36,38,101,116-118]. Die Handhabung eines solchen Mehrphasensystems ist deutlich komplizierter als diejenige eines Zweiphasensystems, die erhaltenen Ergebnisse sind oftmals schwieriger zu interpretieren. Auch die theoretische Betrachtung und die Vorhersage der Verteilung einer organischen Substanz in Systemen mit drei oder vier Phasen ist wesentlich komplexer als diejenige im Zweiphasen-

system [117]. Ob die Gegenwart einer zusätzlichen Öl-Phase mobilisierend oder demobilisierend wirkt, hängt von der Zusammensetzung des Öles und den Eigenschaften der betrachteten Substanz ab. In den meisten Fällen wird allerdings eine zum Teil erhebliche Mobilisierung organischer Schadstoffe in Anwesenheit emulgierter, lipophiler Phasen beobachtet [9,13,21,34-36,38,53,58,89,94,101,102,105,109,116,118-120,125].

Bei einem Teil der Untersuchungen ist die Mobilisierung schwerflüchtiger organischer Schadstoffe durch Zusatz von oberflächenaktiven Substanzen und/oder pflanzlichen Ölen sogar erwünscht, um die Substanzen dadurch besser bioverfügbar zu machen und damit bei gleichzeitiger Zugabe geeigneter Mikroorganismen den mikrobiologischen Abbau dieser Verbindungen effektiver, also schneller und mit höheren Abbauraten, zu gestalten [9,13,15,28,58,109].

2.2 Verteilungstheorie

Nach Chiou kann die Verteilung einer organischen Substanz im System Boden/Wasser näherungsweise wie eine Verteilung im Zweiphasensystem aus Wasser und darin unlöslichem organischen Lösungsmittel betrachtet werden [4,16,17,20,89,98,105,106]. Diese Verteilungstheorie hat sicherlich nicht den Anspruch, die zahlreichen Einzelvorgänge in der komplexen Matrix Boden (reversible und irreversible Adsorption, Desorption, Diffusion u.a.) erklären zu können, sie erleichtert jedoch in dafür geeigneten Systemen aus Flüssigkeit und Festkörper die quantitative Auswertung und Interpretation der Versuchsergebnisse und ermöglicht die Vorhersage der Verteilung organischer Substanzen in diesem System durch Anwendung geeigneter Korrelationen.

Für die erfolgreiche Anwendung dieser Theorie sollten bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Das in diesen Untersuchungen betrachtete System der Verteilung lipophiler organischer Verbindungen (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) zwischen Boden und wässriger Phase ist hierfür sehr gut geeignet. Starke Dipol-Wechselwirkungen zwischen den Wassermolekülen und den mineralischen Bodenbestandteilen verhindern in einem solchen Fall die Adsorption der unpolaren organischen Substanzen an diesen Teil der Bodenmatrix [16,17,19,106]. Auch bei Vorliegen einer zusätzlichen lipophilen Phase lassen sich mit der Verteilungstheorie in modifizierter Form wertvolle Aussagen ableiten. Problematisch erweist sich dagegen die Anwendung dieser Theorie bei Adsorptionsvorgängen organischer Substanzen aus der Luft an einen Boden (Zweiphasensystem aus Festkörper und Gasphase) sowie bei Verteilungsvorgängen zwischen wässriger Phase und einem Boden, der ausgesprochen arm an organischem Kohlenstoff ist [4,16,17,45,51,70,72,91,94,98,138].

Bei der Sorption ionisierbarer organischer Verbindungen sollte beachtet werden, daß diese stark vom pH-Wert des Systems abhängen kann [16,20,35,46,70,77,82,93,94,112,113,130]. Bei der Adsorption von Chlorphenol-Derivaten an einen Boden in Abhängigkeit vom pH-Wert können beispielsweise drei Bereiche voneinander unterschieden werden [35,82]. Im sauren pH-Bereich wird eine nahezu konstante Adsorption auf hohem Niveau, im alkalischen pH-Bereich dagegen eine solche auf niedrigem Niveau festgestellt; im Übergangsbereich wird eine stark abnehmende Adsorption mit zunehmendem pH-Wert beobachtet. Die Wendepunkte dieser Adsorptionskurven entsprechen etwa den pK_s -Werten der Substanzen. Mit der Verteilungs-

theorie kann dieses Verhalten nicht erklärt werden, da sie keinen Parameter enthält, der die Abhängigkeit der Sorption vom pH-Wert des Systems berücksichtigt.

Alle Einschränkungen, bei denen sich die Anwendung der Verteilungstheorie als problematisch erweist, treffen für das untersuchte System aber nicht zu. Selbst die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an den kohlenstoffärmsten Boden dieser Untersuchungen (Standardboden 1 mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 0,7 %) läßt sich mit dieser Betrachtungsweise gut erklären, und es konnten keine von der Theorie abweichenden, systematischen Unterschiede zur Adsorption an die kohlenstoffreicheren Böden beobachtet werden.

Nach Chious Theorie sind nur geringe Enthalpien bei den Verteilungsvorgängen der organischen Verbindungen zwischen Boden und flüssiger Phase zu erwarten, die Umgebungstemperatur hat damit praktisch keinen Einfluß auf die Lage der Verteilungsgleichgewichte [4,16,20,51,89,106]; die Triebkraft für die Verteilung der organischen Substanzen resultiert überwiegend aus einer Zunahme der Entropie bei diesem Prozeß. Außerdem lassen sich nur sehr geringe Konkurrenzeffekte zwischen den einzelnen organischen Verbindungen einer Substanzmischung feststellen [4,16,17,19,88,89,106,118,128,129]. Sorptionsversuche mit unterschiedlichen Substanzkonzentrationen ergeben in der Regel eine lineare Isotherme, deren Steigung nahezu eins beträgt [4,16,51,71,89,93,94,106]. Die Lage der Verteilungsgleichgewichte und damit der relative Anteil einer organischen Verbindung am Boden und in der wäßrigen Phase ist innerhalb eines bestimmten Konzentrationsbereiches also unabhängig von der Ausgangskonzentration dieser Substanz. Die Freundlich-Sorptionsisotherme wird aus den experimentellen Daten nach folgender Formel berechnet [4,26,46,51,64,70,91,93,94,97,116,118,127,130,137,140]:

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} * \log c_e + \log K_f$$

Für $\frac{1}{n} = 1$ gilt:

$$K_f = K_d = \frac{x / m}{c_e}$$

x/m : Gehalt der am Boden adsorbierten Substanz in μg pro g Trockengewicht des Bodens

$1/n$: Steigung der Freundlich-Isotherme

c_e : Konzentration der in der wäßrigen Lösung gelösten Substanz in μg pro ml Lösung

K_f, K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

Die Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden ergibt für jede Substanz eine Ursprungsgerade, deren Steigung einem auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{oc} entspricht [4,10,51,52,56,57,59,60,64,70,82,89,91,93,94,97,102,105,112,117,118,128,130,132,135,137,138]. Dieser Verteilungskoeffizient ist durch die Normierung unabhängig von den Böden, an denen er bestimmt wurde.

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \Leftrightarrow K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

K_{oc} : auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

f_{oc} : organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens auf Massenbasis (g/g)

Sowohl die nicht normierten als auch die auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten lassen sich mit physikalisch-chemischen Parametern korrelieren, die ein Maß für die Lipophilie der Substanzen darstellen. Geeignet ist beispielsweise die Wasserlöslichkeit S_w , gelegentlich wird auch eine Korrelation mit bestimmten molekularen Indizes vorgeschlagen; der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} der organischen Verbindungen hat sich für diese Art der Korrelation allerdings bisher am besten bewährt [4,15-17,19,26-28,35,38,45,51,57,59,60,64,75,82,89,91,94,105,107,116,128,130,132,135,137,138,144].

$$\log K_{oc} = a * \log K_{ow} + b$$

$$\log K_d = \log K_{oc} + \log f_{oc} = a * \log K_{ow} + b + \log f_{oc} \Rightarrow$$

$$\log K_d = a * \log K_{ow} + c$$

$$\log K_{oc} = d * \log S_w + e$$

K_{oc} : auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

K_{ow} : Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Substanz

K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

S_w : Wasserlöslichkeit einer Substanz

a, b, c, d, e : Konstanten der Korrelationsgeraden

Mit Kenntnis des Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer organischen Verbindung (meist aus der Literatur) und des organischen Kohlenstoffgehaltes des betrachteten Bodens läßt sich somit die Verteilung dieser Substanz im System Boden/Wasser berechnen. Um die Ergebnisse der Säulenversuche mit denen der Batch-Experimente vergleichen zu können, ist die Berechnung eines dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{dyn} notwendig [12,30,62,65,71,75,79,96,112,115,140].

$$\frac{V_D}{V_o} = 1 + \frac{\Phi}{\Theta} * K_{dyn} \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{TG}{V_{zyl}} \quad \text{und} \quad \Theta = \frac{V_o}{V_{zyl}}$$

V_D : Durchbruchvolumen einer Substanz in ml

V_o : Totvolumen der Bodensäule in ml

V_{zyl} : geometrisches Volumen der Bodensäule in ml

TG : Trockengewicht des Bodens in g

Φ : Schüttdichte des Bodens in der Bodensäule in g/ml

Θ : Volumerverhältnis aus Totvolumen und geometrischem Volumen der Bodensäule (ml/ml)

K_{dyn} : dynamischer Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

Durch Umstellen der Gleichung und Kürzen des geometrischen Volumens der Bodensäule V_{zyl} wird die Formel zur Berechnung des dynamischen Verteilungskoeffizienten wesentlich vereinfacht.

$$K_{\text{dyn}} = \frac{V_D - V_o}{TG}$$

K_{dyn} : dynamischer Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

V_D : Durchbruchvolumen einer Substanz in ml

V_o : Totvolumen der Bodensäule in ml

TG: Trockengewicht des Bodens in g

Das Totvolumen der Bodensäule entspricht bei derartigen dynamischen Experimenten dem Durchbruchvolumen einer Substanz, die nicht am Boden adsorbiert wird. Die experimentelle Bestimmung des Totvolumens erfolgt daher üblicherweise mit einer wässrigen Halogenid- oder Nitratsalz-Lösung bzw. mit Isotopen-markiertem Wasser ($^3\text{H}_2\text{O}$) [12,28,47,62,71,75,79,95,96,115,124,140]. Sind die dynamischen Verteilungskoeffizienten aus den Säulenversuchen und die statischen aus den Adsorptions- oder den Desorptions-Experimenten miteinander vergleichbar, kann bei bekanntem Totvolumen der betrachteten Bodensäule und bei bekanntem Trockengewicht des Bodens aus den Ergebnissen der Batch-Versuche das Durchbruchvolumen organischer Substanzen vorhergesagt werden.

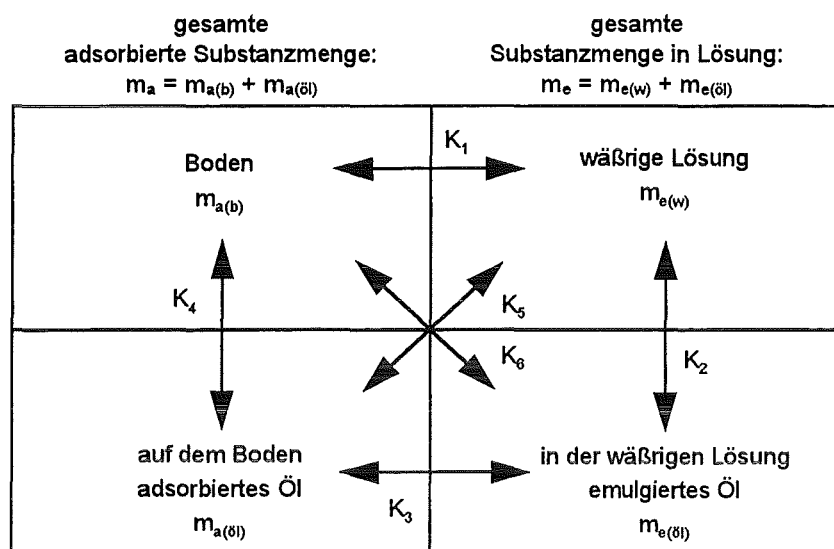
2.3 Modellierung

Für die Adsorptionsexperimente im ölkontaminierten System wurde durch Anpassung eines Vierphasenmodells an die experimentelle Beobachtung erreicht, das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in diesem komplexen Mehrphasensystem in einzelne Verteilungsvorgänge zu differenzieren und somit besser verständlich zu machen. Die experimentell beobachtete Verteilung der organischen Verbindungen zwischen flüssiger und fester Phase kann dann als Überlagerung verschiedener partieller Gleichgewichtseinstellungen beschrieben werden. Die Durchbruchkurven der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Säulenversuchen wurden im ölfreien System durch Anpassung einer Error-Funktion bzw. im ölkontaminierten System durch Anpassung eines Produkts aus dieser Error-Funktion und einem exponentiellen Faktor an die experimentellen Daten ermittelt. Der exponentielle Faktor beschreibt dabei die Konzentrationsabnahme der organischen Verbindungen bei größeren Eluatvolumina.

Adsorptionsversuche mit Öl

Durch die Zugabe einer zusätzlichen lipophilen Phase zum System Boden/Wasser erhöht sich die Anzahl der beteiligten Verteilungsvorgänge. Zu den beiden Phasen Boden und wässrige Lösung, zwischen denen nach Chious Theorie (siehe Kapitel 2.2) der einzige Verteilungsvorgang der organischen Substanzen im ölfreien System stattfindet, kommen zwei weitere Phasen hinzu [10,116,117]. Eine Phase ist der Teil des Öles, welcher sich in der Emulsion der flüssigen Phase befindet, die zweite zusätzliche Phase der andere Teil des Öles, welcher an den

Boden adsorbiert vorliegt. In Abbildung 2.3-1 sind dieses Mehrphasensystem und die beteiligten Verteilungsvorgänge skizziert.



- m_a : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in μg
- $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
- $m_{a(öl)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg
- m_e : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
- $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
- $m_{e(öl)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg
- K_1 - K_6 : partielle Verteilungskoeffizienten des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen jeweils zwei der vier beteiligten Phasen

Abbildung 2.3-1: Modell des Vierphasensystems und der beteiligten Verteilungsvorgänge bei Zugabe von Öl zum System Boden/Wasser

Aus der Annahme, daß im ölkontaminierten System vier Phasen vorliegen, zwischen denen die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe stattfindet, ergeben sich sechs Verteilungsgleichgewichte mit den dazugehörigen Verteilungskoeffizienten, von denen jedoch nur drei unabhängig voneinander sind (z.B. K_1 , K_2 , K_3). Die übrigen drei Verteilungskoeffizienten (K_4 , K_5 , K_6) ergeben sich dann je nach Definition zwangsweise durch Multiplikation oder durch Division aus den Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 . Zudem muß auch die Verteilung des Öles selbst zwischen wäßriger Lösung und Boden bei der Berechnung des Verteilungsverhaltens der aromatischen Substanzen berücksichtigt werden.

Neben der Verteilung der organischen Verbindungen zwischen wäßriger Lösung und Boden (dem einzigen Verteilungsvorgang im ölfreien System) spielen im ölhaltigen System also auch die Verteilung des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden sowie die Verteilung der Substanzen zwischen Boden und dem daran adsorbierten Öl und zwischen wäßriger Lösung und dem darin emulgierten Öl eine wichtige Rolle. Das an den Boden gebundene Öl sorgt für sich allein betrachtet für eine verstärkte Fixierung der polyzyklischen aromatischen Kohlen-

wasserstoffe, das in der Emulsion vorhandene Öl dagegen für eine erhöhte Mobilität. Der resultierende Nettoeffekt dieser Einflüsse ist von vornherein nicht absehbar, die Anwesenheit einer lipophilen Phase kann letztendlich die Mobilität einer organischen Verbindung insgesamt erhöhen aber auch vermindern (antagonistischer oder synergistischer Einfluß des Öles) [10,21, 22,25,94,116-118,123].

Für die Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurden unter der Annahme eines Vierphasensystems folgende Gleichungen aufgestellt:

$$K_{\text{öl}} = \frac{o_e / V}{o_a / \text{TG}}$$

$$K_1 = \frac{m_{a(b)} / \text{TG}}{m_{e(w)} / V} \qquad K_4 = \frac{m_{a(\text{öl})} / o_a}{m_{a(b)} / \text{TG}}$$

$$K_2 = \frac{m_{e(\text{öl})} / o_e}{m_{e(w)} / V} \qquad K_5 = \frac{m_{a(\text{öl})} / o_a}{m_{e(w)} / V}$$

$$K_3 = \frac{m_{a(\text{öl})} / o_a}{m_{e(\text{öl})} / o_e} \qquad K_6 = \frac{m_{e(\text{öl})} / o_e}{m_{a(b)} / \text{TG}}$$

- $K_{\text{öl}}$: Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden
 K_1 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen Boden und wäßriger Lösung
 K_2 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und wäßriger Lösung
 K_3 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl
 K_4 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen adsorbiertem Öl und Boden
 K_5 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen adsorbiertem Öl und wäßriger Lösung
 K_6 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und Boden
 TG: Trockengewicht des Bodens in g
 V: Volumen der wäßrigen Lösung in ml
 o_a : am Boden adsorbierte Öl-Menge in g
 o_e : in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl-Menge in g
 $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
 $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
 $m_{a(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg
 $m_{e(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg

Die Verteilung der verschiedenen Öle zwischen wäßriger Lösung und Boden wurde separat bestimmt (siehe Kapitel 4.2.2). Innerhalb des untersuchten Bereiches an Öl-Gehalten ist der Verteilungskoeffizient eines Öles an einem bestimmten Boden konstant. Da der Gehalt der Öle um ein Vielfaches größer war als der Gehalt der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wurde davon ausgegangen, daß die Anwesenheit der organischen Substanzen in dieser geringen Menge keinen Einfluß auf die Verteilung eines Öles ausübt.

Die Verteilungskoeffizienten K_1 bis K_6 beziehen sich auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen jeweils zwei der vier vorhandenen Phasen im ölhaltigen System. Der Verteilungskoeffizient K_1 beschreibt die Verteilung der organischen Substanzen zwischen Boden und wäßriger Lösung und entspricht damit dem Verteilungskoeffizienten K_d bzw. K_f aus den Batch-Versuchen ohne Öl. Der Verteilungskoeffizient K_2 beschreibt die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen dem Öl in Emulsion und der wäßrigen Phase, der Verteilungskoeffizient K_3 die Verteilung zwischen dem am Boden adsorbierten und dem in der flüssigen Phase emulgierten Öl. Die Verteilungskoeffizienten K_4 , K_5 und K_6 ergeben sich je nach Definition durch Multiplikation oder durch Division aus den Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 , enthalten somit keine zusätzlichen Informationen und wurden daher nicht explizit interpretiert.

Neben dem experimentell bestimmten und für ein betrachtetes System konstanten Verteilungskoeffizienten des Öles $K_{\delta 1}$ wurden folgende Bedingungen formuliert:

$$\begin{aligned} m_{\text{mess}} &= m_e = m_{e(w)} + m_{e(\text{öl})} \\ m_o - m_{\text{mess}} &= m_a = m_{a(b)} + m_{a(\text{öl})} \end{aligned}$$

- m_{mess} : analysierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
- m_e : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
- $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
- $m_{e(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg
- m_o : dotierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in μg
- m_a : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in μg
- $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
- $m_{a(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg

Der analysierte Meßwert m_{mess} entspricht der Gesamtmenge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase, welche sich aus der wäßrigen Lösung und dem darin emulgierten Öl zusammensetzt. Die Differenz aus dotierter und analysierter Substanzmenge ($m_o - m_{\text{mess}}$) entspricht der Gesamtmenge der organischen Verbindung, die sich am Boden und in dem daran adsorbierten Öl befindet.

Unter Vorgabe der drei Parameter $K_{\delta 1}$, m_o und m_{mess} wurde das Vierphasenmodell mittels nicht-linearer Regression an die experimentelle Beobachtung angepaßt. Die Ermittlung der drei unabhängigen Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 sowie die Darstellung der Veränderung der Substanzanteile in den vier beteiligten Phasen in Abhängigkeit vom Öl-Gehalt erleichtern das Verständnis der Verteilungsvorgänge und ermöglichen zusätzliche Aussagen über das experimentell beobachtete Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in diesem komplexen Mehrphasensystem (siehe Kapitel 5.1). Außerdem ist auf der Grundlage dieses Modells auch eine Vorhersage der Verteilung der organischen Verbindungen im ölkontaminierten System aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten möglich (siehe Kapitel 5.2).

Säulenversuche ohne Öl

Die Parameter der Durchbruchkurven des Natriumchlorids (siehe Kapitel 4.4.1) sowie der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System (siehe Kapitel 4.4.2) wurden durch Anpassung der folgenden Error-Funktion mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten ermittelt:

$$\frac{c_e}{c_o} = \frac{1}{2} * \frac{c_E}{c_o} * \left[\operatorname{erf} \left(\frac{V - V_D}{S_D} \right) + 1 \right]$$

c_e/c_o : Verhältnis aus Substanzkonzentration im wässrigen Eluat der Bodensäule und Ausgangskonzentration

c_E/c_o : Verhältnis aus Endkonzentration einer Substanz im wässrigen Eluat der Bodensäule nach vollständigem Substanzdurchbruch und Ausgangskonzentration

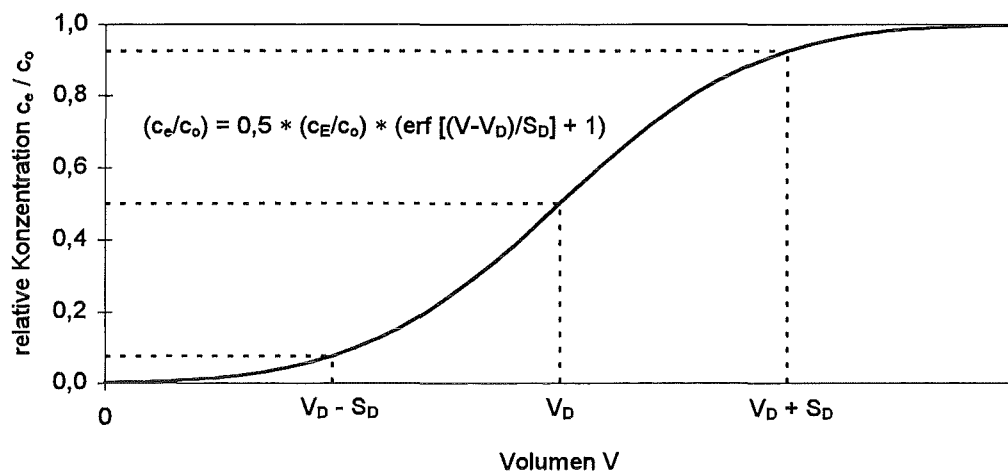
V : Volumen des wässrigen Eluats in ml

V_D : Durchbruchsvolumen einer Substanz in ml

S_D : Durchbruchsschärfe eines Substanzdurchbruchs in ml

Die Error-Funktion entspricht dabei folgendem Integral:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_0^x e^{-t^2} dt$$



V_D, S_D : Durchbruchsvolumen, Durchbruchsschärfe
 $V_D - S_D$ bis $V_D + S_D$: Durchbruchintervall

Abbildung 2.3-2: Regressionskurve auf der Grundlage einer Error-Funktion zur Beschreibung von Durchbruchkurven (Definition der weiteren Parameter: siehe oben)

Die Form der Regressionskurve und die Bedeutung der Parameter sind in Abbildung 2.3-2 skizziert. Dargestellt ist die Veränderung der relativen Substanzkonzentration im Eluat c_e/c_o in Abhängigkeit des durch die Bodensäule geleiteten Eluatvolumens V . Die relative Endkonzentration c_E/c_o markiert das konstante Konzentrationsplateau einer Verbindung nach vollständigem Substanzdurchbruch durch die Bodensäule. Das Durchbruchvolumen V_D entspricht dem Wendepunkt der punktsymmetrischen Durchbruchskurve und damit dem Volumen, bei dem der Substanzdurchbruch zur Hälfte erfolgt ist; die Durchbruchsschärfe S_D ergibt mit dem Durchbruchvolumen V_D das Durchbruchintervall $V_D - S_D$ bis $V_D + S_D$, in welchem 85 % des Substanzdurchbruchs stattfindet [36].

Säulenversuche mit Öl

Der Konzentrationsverlauf der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der Bodensäule bei den Säulenexperimenten mit 1 g/l Modellöl in der wäßrigen Lösung (siehe Kapitel 4.4.4) kann durch die Annahme erklärt werden, daß sich die im emulgierten Öl der Vorratslösung gelösten Substanzen abhängig vom Öl-Gehalt in der Bodensäule und damit vom betrachteten Zeitpunkt der Versuchsdurchführung unterschiedlich verhalten. Da der Boden zu Beginn der Versuchsdurchführung nicht mit Öl kontaminiert ist, wird ein Teil des emulgierten Modellöles an diesen adsorbiert. Die im emulgierten Öl der Vorratslösung gelösten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gehen aufgrund der äußerst geringen Lösungsfähigkeit des adsorbierten Öles für die aromatischen Verbindungen (siehe Kapitel 5.1) zum Teil wieder in die wäßrige Phase über. Die Substanzen verhalten sich daher anfangs nahezu wie im ölfreien System.

Im Gegensatz zu diesem wird aber keine konstante Endkonzentration auf hohem Niveau erreicht; statt dessen nimmt die Konzentration der Aromaten im Eluat der Bodensäule nach einem Maximum auf relativ niedrigem Niveau wieder ab. Die Konzentration des Modellöles selbst im wäßrigen Eluat der Bodensäule ist dabei während des gesamten Versuchsverlaufes äußerst gering (siehe Kapitel 4.4.3). Neben der anfänglichen Adsorption an den unkontaminierten Boden sorgen im weiteren Verlauf des Säulenexperimentes vermutlich andere Prozesse wie Mehrphasenadsorption und/oder die Akkumulation nicht eluierbarer Modellöl-Tröpfchen für eine fast vollständige Immobilisierung des Öles in der Bodensäule. Mit der Annahme, daß letztendlich nur der tatsächlich in der wäßrigen Phase gelöste Teil der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus der Bodensäule wieder eluiert wird und der Übergang aus dem Modellöl in die wäßrige Phase mit zunehmender Versuchsdauer und damit mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Bodensäule abnimmt, kann der beobachtete Konzentrationsverlauf der Aromaten im Eluat erklärt und unter Hinzunahme eines exponentiellen Faktors zur Error-Funktion, der die Abnahme der Substanzkonzentration bei größeren Eluatvolumina beschreibt, auch mathematisch berechnet werden.

$$\frac{c_e}{c_o} = \frac{1}{2} * \frac{c_E}{c_o} * \left[\operatorname{erf} \left(\frac{V - V_D}{S_D} \right) + 1 \right] * \left(a + e^{-b*V} \right)$$

c_e/c_o : Verhältnis aus Substanzkonzentration im wäßrigen Eluat der Bodensäule und Ausgangskonzentration

c_E/c_o : Verhältnis aus Endkonzentration einer Substanz im wäßrigen Eluat der Bodensäule nach vollständigem Substanzdurchbruch und Ausgangskonzentration

V : Volumen des wäßrigen Eluats in ml

V_D : Durchbruchvolumen einer Substanz in ml

S_D : Durchbruchsschärfe eines Substanzdurchbruchs in ml

a : Parameter des Grenzwertes der relativen Endkonzentration der Gesamt-Funktion

$[a*(c_E/c_o)]$

b : Parameter der exponentiellen Konzentrationsabnahme in ml^{-1}

Der vordere Teil dieser Funktion entspricht der Beschreibung des Substanzverhaltens im ölfreien System. Die Exponential-Funktion beschreibt die Abnahme der Substanzkonzentration im wäßrigen Eluat mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Bodensäule, der Parameter b ist dabei ein Maß für die Ausprägung dieser Konzentrationsabnahme. Der Parameter a ergibt durch Multiplikation mit der relativen theoretischen Endkonzentration der Error-Funktion c_E/c_o den Grenzwert der relativen Endkonzentration der Gesamt-Funktion $a*(c_E/c_o)$, dem das Verhältnis aus Substanzkonzentration im wäßrigen Eluat und Ausgangskonzentration bei großen Volumina zustrebt.

3 Experimenteller Teil

3.1 Auswahl der Komponenten

3.1.1 Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Für die meisten Untersuchungen wurde eine Mischung der neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Acenaphthen, Acenaphthylen, Anthracen, Benzo[a]anthracen, Chrysen, Fluoranthen, Fluoren, Phenanthren und Pyren verwendet. Diese Auswahl umfaßt Ringsysteme mit zwei, drei oder vier aneinander kondensierten Benzolringen und reicht vom relativ leichtflüchtigen Acenaphthylen bis zum schwerflüchtigen Benzo[a]anthracen, welches bereits an alle Böden dieser Untersuchungen praktisch quantitativ adsorbiert wird. Von den Aromaten mit noch höherem Molekulargewicht ist zu erwarten, daß sie ebenso wie Benzo[a]anthracen im ölfreien System quantitativ an alle Böden gebunden werden und sich in ihrem Verteilungsverhalten nicht wesentlich von diesem unterscheiden. Da also bezüglich des Sorptionsverhaltens an die untersuchten Böden von den äußerst schwerflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen keine wesentlichen Zusatzinformationen zu erwarten waren, wurden sie nicht in diese Untersuchungen einbezogen.

In Abbildung 3.1-1 sind die Strukturen der neun verwendeten Aromaten dargestellt. Für Versuche in Gegenwart eines aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie abgetrennten Öles (Sickeröl) wurden zur Dotierung die analogen, aber vollständig deuterierten Substanzen verwendet, um die zudotierten (deuterierten) Verbindungen von den bereits im Sickeröl enthaltenen (unmarkierten) polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen unterscheiden zu können.

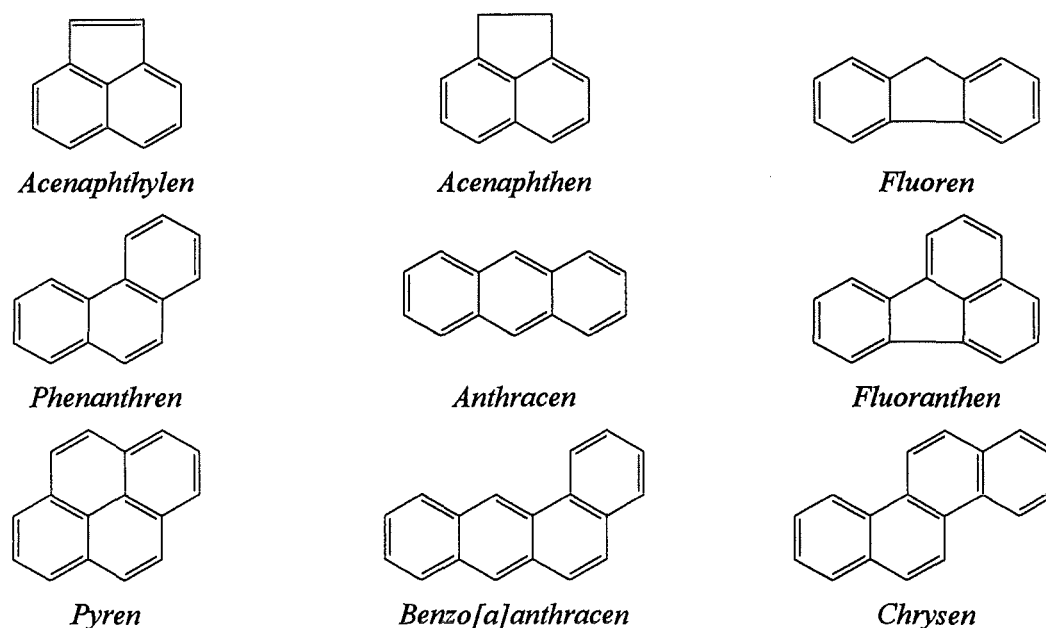


Abbildung 3.1-1: Strukturen der untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Zur Herstellung der Standardlösungen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden hochreine Lösungsmittel (Aceton nanograde, Hexan nanograde) verwendet. Mit diesen wurden auch sämtliche Glasgeräte unmittelbar vor deren Benutzung gespült. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden einzeln in 100 ml-Meßkolben eingewogen und in Aceton gelöst. Die deuterierten Substanzen wurden analog in 25 ml-Meßkolben eingewogen und ebenfalls in Aceton gelöst. In Tabelle 3.1-1 sind die Konzentrationen der Substanzen in den jeweiligen Einzelsubstanz-Standardlösungen zusammengefaßt. Aus diesen Urstandardlösungen wurden durch Mischen bestimmter Substanzen und durch Verdünnen mit Aceton oder Hexan weitere Standardlösungen zur Identifizierung, zur Quantifizierung und zum Dotieren der wäßrigen Proben hergestellt.

Tabelle 3.1-1: Konzentrationen [mg/l] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Einzelsubstanz-Standardlösungen

Substanz	PAH	PAD	Substanz	PAH	PAD
Acenaphthylen	499	536	Fluoranthren	509	516
Acenaphthen	592	528	Pyren	506	518
Fluoren	504	538	Benzo[a]anthracen	521	506
Phenanthren	498	492	Chrysen	615	542
Anthracen	499	578			

PAH: unmarkierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAD: vollständig deuterierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

In Abbildung 3.1-2 ist das Gaschromatogramm einer Standardlösung mit allen neun untersuchten Aromaten wiedergegeben. Die Zuordnung der Peaks zu den jeweiligen Substanzen erfolgte durch Identifizierung mittels massenselektiver Detektion sowie bei Verwendung des Flammenionisationsdetektors durch Injektion von verdünnten Einzelsubstanz-Standardlösungen und Vergleich der Retentionszeiten. Dazu wurde aus jeder Urstandardlösung eine weitere Einzelsubstanz-Standardlösung durch Verdünnung mit Hexan im Verhältnis von 1:100 hergestellt und injiziert. Die Retentionszeit einer Substanz war unabhängig davon, ob diese einzeln oder in einer Mischung injiziert wurde. Dadurch sowie aus den Ergebnissen der massenspektrometrischen Identifizierung war eine eindeutige Zuordnung der untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den Peaks des Gaschromatogramms möglich.

Die vollständig deuterierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe eluieren generell etwas früher von der GC-Säule als die analogen unmarkierten Substanzen. Die Differenz zwischen der Retentionszeit einer deuterierten und derjenigen einer unmarkierten Verbindung betrug allerdings maximal vier Sekunden; dadurch kam es bei der Anwendung des Flammenionisationsdetektors zu Peaküberlagerungen. Eine genaue Unterscheidung der deuterierten von den unmarkierten Substanzen sowie eine Quantifizierung aller Komponenten war daher mit diesem Detektionssystem nicht möglich. Die entsprechenden Proben wurden daraufhin mittels Atomemissionsdetektor analysiert, bei dem die Spektrallinien des Deuteriums und des Wasserstoffs eindeutig voneinander unterschieden werden konnten (siehe Kapitel 3.4.1).

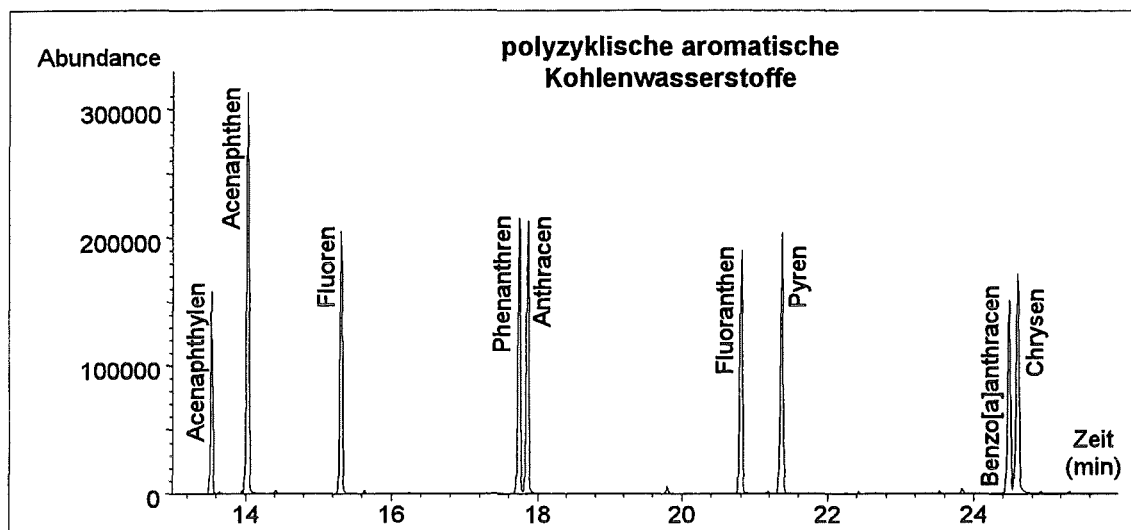


Abbildung 3.1-2: Gaschromatogramm der Standardmischung mit neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen

Die Quantifizierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte über externe Standardlösungen. Dazu mußte der lineare Detektionsbereich des Flammenionisationsdetektors und des Atomemissionsdetektors bestimmt werden. Aus den Urstandardlösungen der Einzelsubstanzen wurde hierfür eine Mischung aller neun Verbindungen in Aceton mit einer um den Faktor 10 kleineren Konzentration der Komponenten hergestellt. Aus dieser Standardmischung wurden durch Verdünnung mit Hexan im Verhältnis von 1:1, 1:5, 1:10 und 1:50 weitere Standardlösungen hergestellt und mehrfach gaschromatographisch analysiert. In Abbildung 3.1-3 ist die Korrelation der FID-Flächendaten mit den Substanzkonzentrationen dargestellt. Im untersuchten Konzentrationsbereich (1 - 60 mg/l) korrelieren die Flächendaten des Flammenionisationsdetektors und des Atomemissionsdetektors sehr gut mit den Konzentrationen der Verbindungen. Abweichungen vom linearen Verhalten konnten nicht festgestellt werden, die quadratischen Regressionskoeffizienten der berechneten Korrelationsgeraden lagen stets bei über 0,99. Bei allen Untersuchungen wurde durch Einengen oder Verdünnen der Probe erreicht, daß die Konzentration der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der injizierten Probenlösung in diesem linearen Detektionsbereich lag.

Die tatsächliche Quantifizierung der Substanzen in den Proben erfolgte über Standardlösungen, die durch Verdünnung aus derjenigen Standardmischung, welche auch zum Dotieren der Proben benutzt wurde, im erwarteten Konzentrationsbereich hergestellt und unmittelbar vor einer Meßreihe sowie zur Kontrolle auch währenddessen und danach mehrfach gaschromatographisch analysiert wurden.

Das Dotieren der wäßrigen Lösung für die Batch- und für die Säulenversuche erfolgte in der Regel mit einer Standardmischung aus allen neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen, die durch Mischen der Einzelsubstanz-Standardlösungen und Verdünnen mit Aceton im Verhältnis von 1:10 hergestellt wurde. Für bestimmte Versuche wie der Untersuchung von Konkurrenzeffekten und den Kontrollversuchen zur Adsorption in Gegenwart des Sickeröles wurden zusätzliche Standardlösungen hergestellt, in denen zwar die Konzentration der aroma-

tischen Substanzen stets identisch wie in der üblicherweise verwendeten Standardmischung war, die aber nicht alle neun Verbindungen enthielten (siehe Kapitel 4.1.3 und 4.2.3).

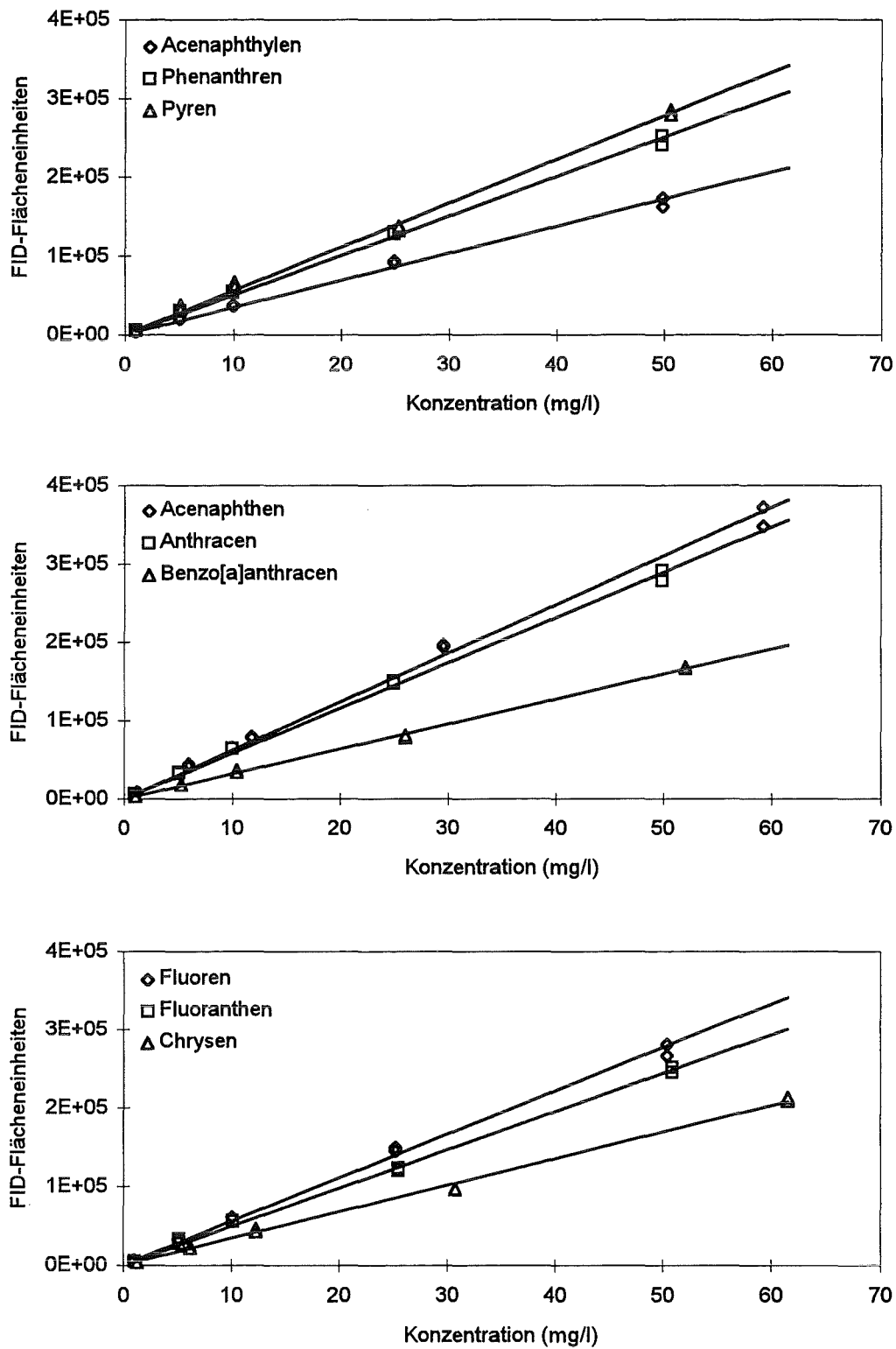


Abbildung 3.1-3: Eichdiagramme der neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zur Absicherung des linearen FID-Detektionsbereiches

3.1.2 Öle

Für die Versuche im ölkontaminierten System kamen verschiedene Öle zum Einsatz. Neben einem eigens hergestellten und bewußt einfach zusammengesetzten Modellöl wurde handelsübliches Dieselöl einer Tankstelle sowie ein aus dem Sickerwasser einer ehemaligen Sondermülldeponie abgeschiedenes Öl (Sickeröl) verwendet.

Modellöl

Als Modellöl wurde eine Mischung aus Hexadecan und Pristan (2,6,10,14-Tetramethylpentadecan, Norphytan) im Verhältnis 1:1 verwendet. Die Zuordnung der beiden Peaks im Gaschromatogramm erfolgte durch Injektion von Standardlösungen mit nur jeweils einer Modellöl-Substanz. Das leichterflüchtige Hexadecan eluiert wie erwartet früher von der gaschromatographischen Kapillarsäule als das schwererflüchtige Pristan.

Zur externen Quantifizierung des Modellöles mittels GC-FID wurde eine Standardlösung von 97,6 mg Modellöl in 100 ml Hexan hergestellt und ein Teil daraus im Verhältnis von 1:10 verdünnt. Die resultierende Standardlösung besaß eine Konzentration von 48,8 mg/l pro Substanz. Aus dieser Standardlösung wurden durch Verdünnung mit Hexan im Verhältnis von 1:1, 1:5, 1:10 und 1:50 weitere Standardlösungen hergestellt und mehrfach gaschromatographisch analysiert. In Abbildung 3.1-4 sind die Eichgeraden der beiden Modellöl-Substanzen wiedergegeben. Wie bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen korrelieren im untersuchten Konzentrationsbereich (1 - 50 mg/l) die FID-Flächendaten sehr gut mit der Konzentration der beiden Substanzen, die quadratischen Regressionskoeffizienten der berechneten Korrelationsgeraden liegen bei über 0,99. Durch Einengen oder Verdünnen der Proben wurde stets erreicht, daß die Konzentration der Modellöl-Substanzen in der injizierten Probenlösung in diesem linearen Detektionsbereich lag.

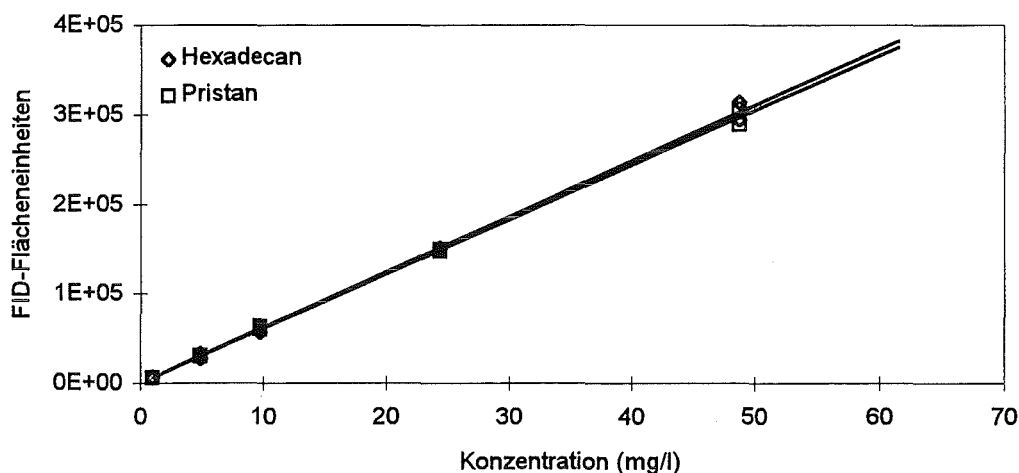


Abbildung 3.1-4: Eichdiagramme von Hexadecan und Pristan zur externen Quantifizierung des Modellöles mittels GC-FID

Dieselöl

Handelsübliches Dieselöl einer Tankstelle wurde auf seine Anteile an geradkettigen Alkanen untersucht und mit denen des Sickeröles verglichen. Zur Identifizierung der n-Alkane mittels GC-MSD und zu deren Quantifizierung mittels GC-FID wurde eine Lösung von 256,4 mg Dieselöl in 100 ml Hexan hergestellt und mehrfach analysiert. Wie aus dem Gaschromatogramm in Abbildung 3.1-5 ersichtlich ist, enthält dieses Öl sämtliche Substanzen der homologen Reihe der n-Alkane von Octan bis Pentacosan.

Tabelle 3.1-2: Konzentrationen [mg/l] der n-Alkane in der Standardlösung (c)

Substanz	c	Substanz	c	Substanz	c
Octan	101	Pentadecan	101	Docosan	139
Nonan	91	Hexadecan	98	Tricosan	119
Decan	120	Heptadecan	277	Tetracosan	103
Undecan	92	Octadecan	96	Pentacosan	127
Dodecan	121	Nonadecan	107	Hexacosan	101
Tridecan	91	Eicosan	131		
Tetradecan	97	Heneicosan	91		

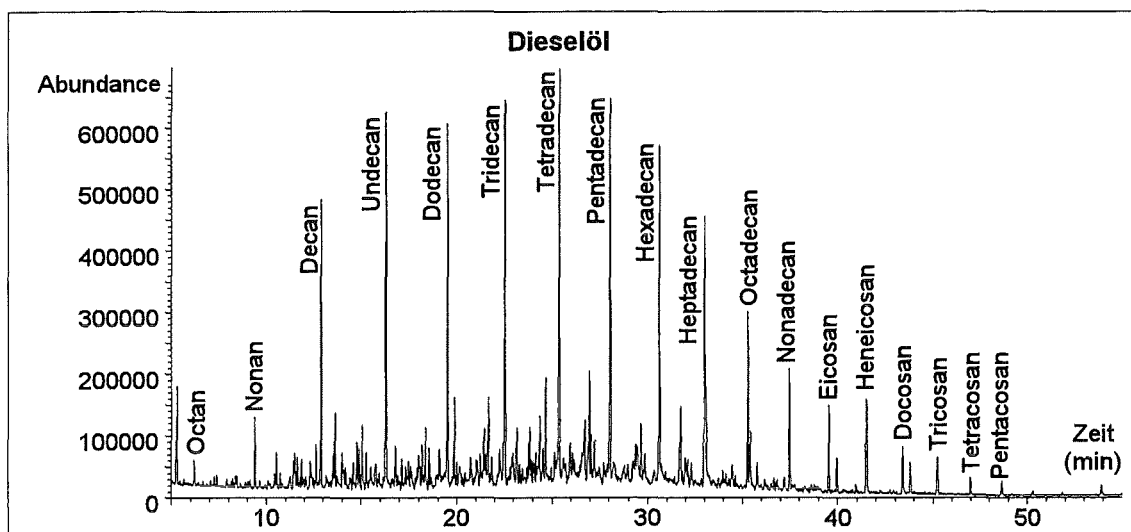


Abbildung 3.1-5: Gaschromatogramm des Dieselöles und Zuordnung der identifizierten n-Alkane

Die Quantifizierung der Alkane erfolgte über eine externe n-Alkan-Standardlösung, die alle identifizierten Kohlenwasserstoffe enthielt. Dazu wurden nacheinander alle Substanzen der homologen Reihe der n-Alkane von Octan bis Hexacosan in einen 100 ml-Meßkolben eingewogen und in Hexan gelöst. In Tabelle 3.1-2 sind die Konzentrationen der Alkane in dieser Standardlösung zusammengestellt. Die Quantifizierung der Kohlenwasserstoffe im Dieselöl ergab Einzelsubstanzgehalte zwischen 1,0 und 34,3 mg/g Dieselöl mit einem Maximum bei Pentadecan, der Gesamtgehalt der identifizierten Alkane betrug 265,2 mg/g Dieselöl (Tabelle 3.1-3). In der Literatur wird der Paraffin-Gehalt des Dieselöles mit etwa 46 % angegeben, wobei nicht zwischen geradkettigen und verzweigten Alkanen differenziert wird [14,54]. Der

in dieser Arbeit quantifizierte und ausschließlich die geradkettigen Alkane betreffende Anteil von 27 % ist daher durchaus plausibel.

Tabelle 3.1-3: Substanzgehalte [mg/g Öl] der n-Alkane Octan bis Pentacosan im Dieselöl (G) sowie deren relative Anteile [%] an der Alkan-Fraktion (A)

Substanz	G	A	Substanz	G	A
Octan	0,99	0,4	Heptadecan	17,77	6,7
Nonan	3,61	1,4	Octadecan	13,65	5,2
Decan	19,28	7,3	Nonadecan	9,74	3,7
Undecan	24,90	9,4	Eicosan	7,23	2,7
Dodecan	27,64	10,4	Heneicosan	6,69	2,5
Tridecan	29,61	11,2	Docosan	4,60	1,7
Tetradecan	33,75	12,7	Tricosan	2,50	0,9
Pentadecan	34,30	12,9	Tetracosan	1,71	0,6
Hexadecan	26,24	9,9	Pentacosan	0,97	0,4
Summe				265,18	100,0

Sickeröl

Das abgetrennte Öl aus dem Sickerwasser einer ehemaligen Sondermülldeponie (Sickeröl) wurde auf seine Anteile an geradkettigen Alkanen und an den neun üblicherweise untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Da das Gaschromatogramm des Sickeröles eine Vielzahl an Verbindungen ohne erkennbare Struktur enthielt, wurde vor der Identifizierung und Quantifizierung der interessierenden Substanzen eine säulenchromatographische Reinigung durchgeführt. Dazu wurden 133,2 mg Sickeröl in einen 10 ml-Meßkolben eingewogen und mittels Ultraschall-Behandlung in 5 ml Hexan gelöst. Die Lösung wurde anschließend über eine Aluminiumoxid-Säule (5 g Alumina N, Aktivität I) in eine aliphatische und eine aromatische Fraktion getrennt. Die Aliphaten wurden zuerst mit 150 ml Hexan, die Aromaten anschließend mit 150 ml Dichlormethan eluiert. Beide Fraktionen wurden auf ein definiertes Volumen von 50 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert.

Die Identifizierung der n-Alkane und der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte mittels GC-MSD. Wie aus dem Gaschromatogramm in Abbildung 3.1-6 hervorgeht, enthält das Sickeröl sämtliche Substanzen der homologen Reihe der n-Alkane von Decan bis Hexacosan sowie alle neun untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Die Quantifizierung der n-Alkane erfolgte über einen externen n-Alkan-Standard wie beim Dieselöl beschrieben. Die Einzelsubstanzgehalte der Alkane betragen zwischen 0,3 und 1,9 mg/g Sickeröl mit einem Maximum bei Tetradecan und der Gesamtgehalt der identifizierten Alkane 14,0 mg/g Sickeröl (Tabelle 3.1-4).

Qualitativ sind sich die aliphatische Fraktion des Sickeröles und das Dieselöl sehr ähnlich (siehe Abbildungen 3.1-5 und 3.1-6 sowie Tabellen 3.1-3 und 3.1-4). Bei beiden ist im Alkan-Muster ein kontinuierlicher Anstieg des Substanzgehaltes vom Octan bzw. Decan bis zu einem Maximum bei Tetra- bzw. Pentacosan zu beobachten und anschließend wiederum ein kontinuierliches Abfallen bis zum Penta- bzw. Hexacosan. Der Anteil der quantifizierten Alkane an der

Gesamtmenge des Öles ist mit 265,2 mg/g Dieselöl bzw. 14,0 mg/g Sickeröl dagegen sehr unterschiedlich. Diese Feststellung bedeutet vermutlich, daß das Sickeröl etwa 5 % Diesel- bzw. Heizöl enthält.

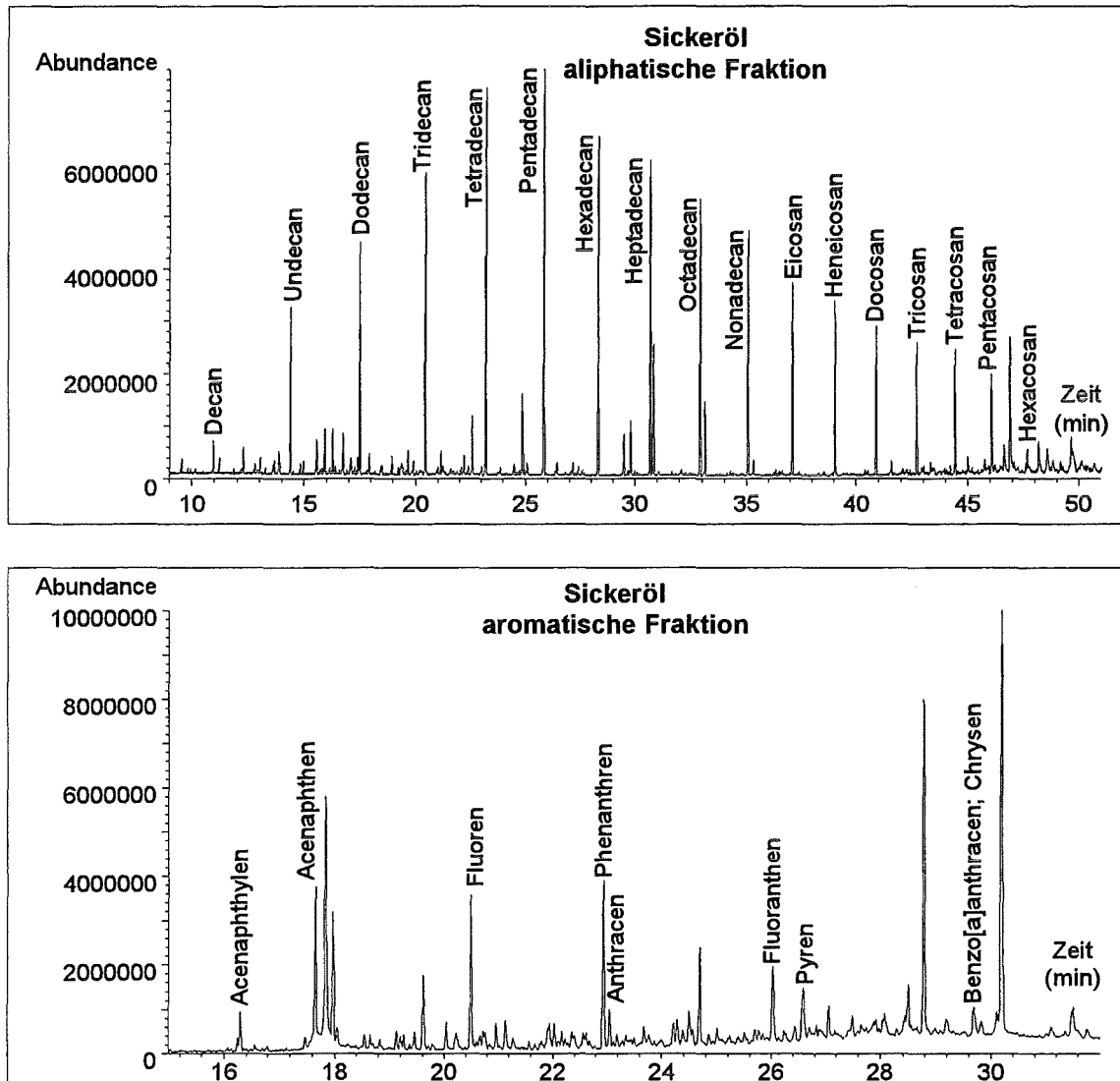


Abbildung 3.1-6: Gaschromatogramm der aliphatischen Fraktion (oben) und der aromatischen Fraktion (unten) aus dem Sickeröl einer Sondermülldeponie

Die Quantifizierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erfolgte über einen externen Standard wie in Kapitel 3.1.1 beschrieben. Die Einzelsubstanzgehalte der untersuchten Aromaten betragen zwischen 0,1 und 1,8 mg/g Sickeröl (Tabelle 3.1-5), sie liegen damit in der gleichen Größenordnung wie diejenigen der einzelnen Alkane. Der Gesamtgehalt der identifizierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe betrug 7,6 mg/g Sickeröl. Die aromatischen Hauptkomponenten des Sickeröles stimmen in etwa mit denjenigen des Anthracenöles, einem Destillations-Produkt des Kohleteers, überein [133]. Es ist daher möglich, daß die Kontamination des Sickerwassers mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zum Teil aus Einlagerungen von Anthracenöl bzw. von damit kontaminierten Gegenständen herrührt.

Table 3.1-4: Substanzgehalte [mg/g Öl] der n-Alkane Decan bis Hexacosan im Sickeröl einer Sondermülldeponie (G) sowie deren relative Anteile [%] an der Alkan-Fraktion (A)

Substanz	G	A	Substanz	G	A
Decan	0,30	2,1	Nonadecan	0,74	5,3
Undecan	0,86	6,2	Eicosan	0,69	4,9
Dodecan	1,28	9,1	Heneicosan	0,46	3,3
Tridecan	1,64	11,7	Docosan	0,37	2,6
Tetradecan	1,89	13,5	Tricosan	0,30	2,2
Pentadecan	1,67	11,9	Tetracosan	0,27	1,9
Hexadecan	1,25	8,9	Pentacosan	0,32	2,3
Heptadecan	0,89	6,3	Hexacosan	0,27	1,9
Octadecan	0,83	5,9			
Summe				14,03	100,0

Table 3.1-5: Substanzgehalte [mg/g Öl] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Sickeröl einer Sondermülldeponie (G)

Substanz	G	Substanz	G	Substanz	G
Acenaphthylen	0,68	Phenanthren	1,78	Pyren	0,43
Acenaphthen	1,60	Anthracen	0,35	Benzo[a]anthracen	0,35
Fluoren	1,58	Fluoranthen	0,74	Chrysen	0,09
Summe					7,60

IR-spektroskopische Untersuchung der Öle

Für die IR-spektroskopische Quantifizierung der verschiedenen Öle wurde je eine Standardlösung mit 18,0 mg Modellöl, 16,6 mg Dieselöl, 17,8 mg Sickeröl und 36,1 mg Squalan (2,6,10,15,19,23-Hexamethyltetracosan) in jeweils 50 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan hergestellt. Durch Verdünnung der Squalan-Standardlösung mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan im Verhältnis von 1:1, 1:5 und 1:10 wurden weitere Standardlösungen erhalten, die alle mehrfach IR-spektroskopisch analysiert wurden. Für die Quantifizierung wurde die CH₂-Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 2924 cm⁻¹ herangezogen; in Abbildung 3.1-7 ist die so erhaltene IR-Eichkurve des Squalans dargestellt.

Die Standardlösungen der drei Öle wurden ebenfalls mehrfach IR-spektroskopisch analysiert und die Öl-Gehalte mittels Squalan-Eichkurve quantifiziert. Aus der Differenz zwischen der Öl-Menge, die mittels Squalan-Eichkurve quantifiziert wurde, und derjenigen, die tatsächlich in der Standardlösung eingewogen war, wurden Korrekturfaktoren ermittelt, die bei der IR-spektroskopischen Quantifizierung der Öle in den Adsorptionsversuchen sowie bei der Überprüfung der gleichmäßigen Verteilung des Öles auf einem Boden bei dessen direkter Dotierung berücksichtigt wurden (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.3.2).

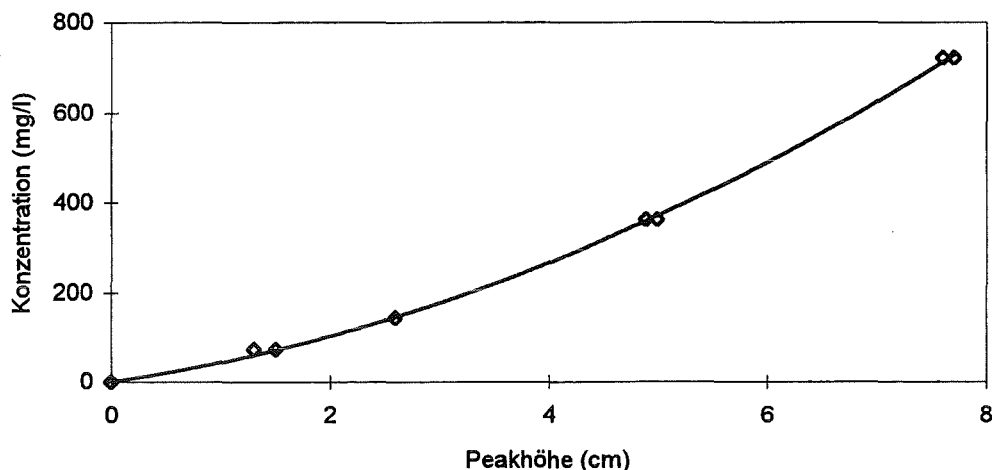


Abbildung 3.1-7: Eichkurve von Squalan zur externen Quantifizierung der Öle mittels IR-Spektrometer

3.1.3 Böden

In die Untersuchungen wurden drei Standardböden von der Landwirtschaftlichen Untersuchungs- und Forschungsanstalt LUFA (Speyer) sowie vier Böden aus dem Umland einer ehemaligen Sondermülldeponie einbezogen. Bei Standardboden 1 handelte es sich um einen schwach humosen Sand mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 0,7 %, bei Standardboden 2 um einen schwach humosen sandigen Lehm mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 1,3 % und bei Standardboden 3 um einen stark humosen lehmigen Sand mit einem organischen Kohlenstoffgehalt von 2,3 %. Bei den Böden A und B aus dem Umland der ehemaligen Sondermülldeponie handelte es sich um Böden aus einem nicht kontaminierten Bereich mit organischen Kohlenstoffgehalten von 12,6 % bzw. 8,2 %, die Böden C und D mit organischen Kohlenstoffgehalten von 3,6 % bzw. 2,1 % stammten hingegen aus einem kontaminierten Vorland-Bereich der Sondermülldeponie. Sämtliche Böden wurden vor der Durchführung der Versuche luftgetrocknet und auf Korngrößen ≤ 2 mm gesiebt. Weitere charakteristische Parameter der Böden sind in den Tabellen 3.1-6 und 3.1-7 zusammengefasst.

Tabelle 3.1-6: Charakteristische Parameter der Standardböden

Parameter	Boden 1	Boden 2	Boden 3
organischer Kohlenstoffgehalt [%]	0,7	1,3	2,3
pH-Wert	5,7	6,4	5,6
Kationenaustauschkapazität [mVal/100 g]	4,9	9,5	9,7
Korngrößenverteilung [%]			
Sand (0,06 - 2 mm)	87,4	63,9	81,9
Schluff (0,002 - 0,06 mm)	9,1	27,8	13,0
Ton (< 0,002 mm)	3,5	8,3	5,1

Tabelle 3.1-7: Charakteristische Parameter der Böden aus dem Umland einer ehemaligen Sondermülldeponie

Parameter	Boden A	Boden B	Boden C	Boden D
organischer				
Kohlenstoffgehalt [%]	12,6	8,2	3,6	2,1
pH-Wert	7,3	7,8	7,7	6,7
Korngrößenverteilung [%]				
Sand (0,06 - 2 mm)	3,5	5,0	62,5	64,9
Schluff (0,002 - 0,06 mm)	40,6	92,0	28,5	28,1
Ton (< 0,002 mm)	55,9	3,0	9,0	7,0

3.2 Experimenteller Aufbau und Versuchsdurchführung

3.2.1 Adsorptions- und Desorptionsversuche

Die Adsorptions- und Desorptions-Experimente (auch Batch- oder Schüttel-Versuche genannt) wurden in Anlehnung an die OECD-Richtlinie 106 „Adsorption/Desorption“ [70,97] durchgeführt. Als wäßrige Lösung wurde grundsätzlich eine 0,01 molare Calciumchlorid-Lösung verwendet und niemals destilliertes Wasser. Der Zusatz des Salzes bewirkt das Ausflocken kolloidal gelöster Bodenbestandteile und simuliert die Ionenstärke des natürlichen Bodengewässers [94,97]. Die Anwesenheit eines Salzes in der wäßrigen Lösung kann prinzipiell das Verteilungsverhalten organischer Verbindungen beeinflussen; aus einer zunehmenden Salzfracht resultiert in der Regel eine zunehmende Inkompatibilität zwischen der wäßrigen Phase und den darin vorhandenen lipophilen Molekülen und daraus wiederum eine zunehmende Adsorption der organischen Substanzen an den Boden. Dieser Aussalzeffekt wird jedoch in Bezug auf unpolare organische Verbindungen meist als äußerst gering und oftmals unsystematisch beschrieben [52,59,82,118].

Adsorption ohne Öl

In ein Zentrifugenglas mit Schraubverschluß und Teflondichtung wurde 5 g luftgetrockneter Boden eingewogen, 25 ml 0,01 molare wäßrige Calciumchlorid-Lösung zugegeben und schließlich mittels Konstriktionspipette 250 µl Standardlösung mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Aceton zudosiert. Die Anfangskonzentration der Aromaten in der wäßrigen Lösung betrug etwa 500 µg/l je Substanz und war um den Faktor 1000 geringer als die Konzentration der entsprechenden Verbindung in ihrer Einzelsubstanz-Standardlösung (siehe Tabelle 3.1-1; Verdünnung von 1:10 bei der Herstellung der Standardlösung mit allen neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen sowie Verdünnung von 1:100 beim Dotieren der wäßrigen Lösung). Zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes wurden die Proben 16 Stunden in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine geschüttelt. Anschließend wurden die Proben zehn Minuten bei 3000 U/min zentrifugiert und schließlich die wäßrige Phase in einen Scheidetrichter dekantiert.

Adsorption mit Öl

Die Zugabe des Öles (Modellöl, Dieselöl oder Sickeröl) zur Probe erfolgte auf drei unterschiedliche Arten. Bei den meisten Versuchen wurde das Öl in ein leeres Zentrifugenglas eingewogen, 25 ml wässrige Calciumchlorid-Lösung zugegeben und beides mit einem Ultraschallkopf mindestens 15 Sekunden lang behandelt, um eine fein verteilte Öl/Wasser-Emulsion zu erhalten. In diese Emulsion wurde 5 g Boden eingewogen und schließlich 250 µl Standardlösung mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zudotiert.

Im zweiten Versuchsmodus wurde das Öl in ein externes Glasgefäß eingewogen, mit dem entsprechenden Volumen 0,01 molarer wässriger Calciumchlorid-Lösung versetzt und beides mittels Ultraschall-Behandlung fein emulgiert. Unmittelbar darauf wurde ein Volumen von 25 ml dieser Emulsion in ein Zentrifugenglas, in das zuvor 5 g luftgetrockneter Boden eingewogen worden war, gegeben und schließlich 250 µl Standardlösung mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zudotiert. Im dritten Versuchsmodus wurde erst das Öl und dann die entsprechende Menge Boden in einen Rundkolben eingewogen und an einem Rotationsverdampfer mindestens eine Stunde lang geschüttelt, um eine gleichmäßige Verteilung des Öles auf dem Boden zu erreichen. Die Herstellung der Probe mit dem derart Öl-dotierten Boden erfolgte analog wie bei den Adsorptionsversuchen ohne Öl. Unabhängig von der gewählten Dotierungsmethode des Öles erfolgte die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, das Zentrifugieren der Probe und das Dekantieren der flüssigen Phase in allen Fällen wie bei der Adsorption ohne Öl beschrieben.

Desorption ohne Öl

Nach der Durchführung eines Adsorptionsschrittes ohne Öl wurde dem PAK-dotierten, feuchten Boden nach dem Zentrifugieren der Probe und dem Dekantieren der wässrigen Lösung die entsprechende Menge an frischer, undotierter Calciumchlorid-Lösung zugegeben, so daß das Gesamtvolumen der wässrigen Phase wiederum 25 ml betrug. Zur Einstellung des Desorptionsgleichgewichtes wurden die Proben 24 Stunden in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine geschüttelt. Das Zentrifugieren der Proben und das Dekantieren der wässrigen Phase erfolgte wie bei der Adsorption ohne Öl beschrieben. Bei den Desorptionsversuchen wurden grundsätzlich drei Desorptionsschritte unmittelbar hintereinander durchgeführt und die vom Boden desorbierten Substanzmengen für jeden Schritt separat bestimmt.

Desorption mit Öl

Auch bei den Desorptionsversuchen mit Öl erfolgte der Adsorptionsschritt stets ohne Öl wie oben beschrieben, um eine für die folgenden Desorptionsschritte ausreichende Menge der Substanzen an den Boden zu adsorbieren. Außerdem erschien es für Aussagen über das Desorptionsverhalten in Gegenwart einer Öl/Wasser-Emulsion sinnvoll, von einem nicht mit Öl kontaminierten Boden auszugehen.

Für die Desorptionsschritte wurde zu dem PAK-dotierten, feuchten Boden nach dem Zentrifugieren der Probe und dem Dekantieren der wässrigen Lösung eine entsprechende Menge an mittels Ultraschall-Behandlung fein verteilter Öl/Wasser-Emulsion hinzugefügt, so daß wiederum ein effektives Flüssigkeitsvolumen von 25 ml erhalten wurde. Die Einstellung des Desorptionsgleichgewichtes sowie das Zentrifugieren der Probe und das Dekantieren der flüssigen

Phase erfolgte wie bei der Desorption ohne Öl. Auch bei den Desorptionsversuchen im ölkontaminierten System wurden stets drei Desorptionsschritte unmittelbar hintereinander durchgeführt und die vom Boden desorbierten Substanzmengen für jeden Schritt separat bestimmt.

3.2.2 Säulenversuche

Die dynamischen Experimente wurden anfangs mit einer manuellen Säulenapparatur durchgeführt, wie sie in Abbildung 3.2-1 skizziert ist. Um einen kontinuierlichen Versuchsbetrieb auch über Nacht zu ermöglichen, wurde eine automatisierte Apparatur mit HPLC-Pumpe und 10 Wege-Ventil projektiert und wie in Abbildung 3.2-2 schematisch dargestellt aufgebaut. Säulenexperimente mit gesiebten Böden, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, gelten als gut reproduzierbar, die damit erhaltenen Ergebnisse stimmen in der Regel mit denjenigen aus Batch-Versuchen größenordnungsmäßig überein [30,70,96,115,124,140].

Säulenversuche ohne Öl

In eine Glassäule (Länge: 25 cm; Innendurchmesser: 4 cm) wurde zuerst etwas Glaswolle zum Verschließen des Säulenausgangs und eine untere Schicht von 20 g Seesand gegeben, anschließend die Säule mit 200 g luftgetrocknetem Boden (entspricht einer Bodensäule von 10 cm Höhe) und schließlich mit einer oberen Schicht von 20 g Seesand zur Vermeidung einer Eintropfstelle im Boden befüllt. Es wurde darauf geachtet, daß die Füllung der Bodensäule möglichst kompakt und ohne erkennbare Risse erfolgte. Die trockene Säule wurde anschließend mit 100 ml 0,01 molarer Calciumchlorid-Lösung gesättigt und über Nacht konditioniert. Die Sättigung der Bodensäule wurde dabei aufmerksam beobachtet; ein gleichmäßiges Laufen der Flüssigkeitsfront während des Zutropfens ließ auf eine kompakte Bodensäule ohne größere Risse und Löcher in der Bodenstruktur schließen, der Durchbruch der wäßrigen Lösung durch die trockene Säule nach 43 - 45 ml Calciumchlorid-Lösung zeigte reproduzierbare Bedingungen bei den verschiedenen Versuchsdurchführungen an.

Auf die gepackte und konditionierte Säule wurde ein 2 l-Vorratsgefäß mit der PAK-dotierten, wäßrigen Calciumchlorid-Lösung gesetzt und die Fraktionierung begonnen. Die Konzentration der aromatischen Substanzen in der wäßrigen Vorratslösung war identisch mit deren Anfangskonzentration in der wäßrigen Lösung bei den Batch-Versuchen (siehe Kapitel 3.2.1). Das Aufgeben der Substanzen auf die Bodensäule erfolgte kontinuierlich, die Durchflußgeschwindigkeit betrug stets 200 ml/h. Die einzelnen Fraktionen des Eluats aus der Säule wurden in 500 ml-Meßzylindern aufgefangen, in denen zur Vermeidung von Glaswandadsorptionseffekten jeweils 40 ml Hexan vorgelegt war. Es wurden je nach Versuchsdurchführung Fraktionen mit einem Volumen von etwa 200 ml bzw. 400 ml erhalten.

Sehr ähnlich erfolgte die Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule mit einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung. Die Bodensäule wurde hierbei jedoch mit einer verdünnten Natriumchlorid-Lösung (8,4 mg/l) gesättigt und konditioniert sowie die Fraktionierung mit einer um den Faktor 100 konzentrierteren Natriumchlorid-Lösung durchgeführt. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug wie bei den anderen Säulenversuchen 200 ml/h, das Volumen der einzelnen Fraktionen jedoch nur 15 ml. Die Fraktionen wurden in 25 ml-Meßzylindern aufgefangen und in verschließbare Probengläser überführt.

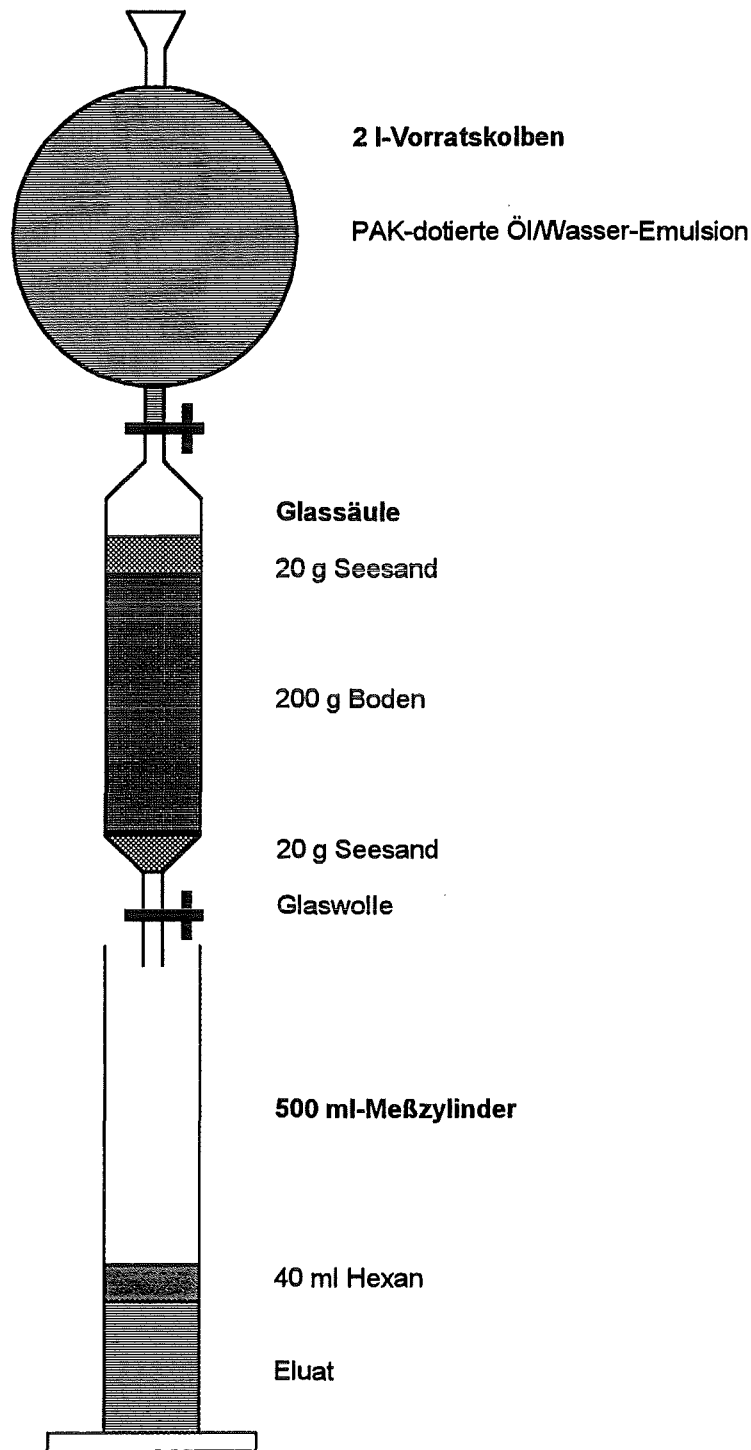


Abbildung 3.2-1: Manuelle Säulenapparatur zur Untersuchung des dynamischen Sorptionsverhaltens

Säulenversuche mit Öl

Ähnlich wie bei den Batch-Versuchen wurde auch bei den Säulenexperimenten die Öl-Dotierung der Probe auf unterschiedliche Arten durchgeführt. Bei den meisten Versuchen wurde das Öl in eine 1 l-Vorratsflasche mit großem Schliff (NS 60/46) eingewogen, anschließend 1 l 0,01 molare wäßrige Calciumchlorid-Lösung zugegeben und beides mindestens eine Minute

mittels Ultraschallkopf behandelt, um eine fein verteilte Öl/Wasser-Emulsion zu erhalten. Diese Emulsion wurde daraufhin sofort in das 2 l-Vorratsgefäß der Säulenapparatur überführt, mit der Standardlösung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe dotiert und die Fraktionierung gestartet. Die derart hergestellte Emulsion erwies sich über die gesamte Versuchsdauer eines Tages von zehn Stunden als ausgesprochen stabil. Die vorher erfolgte Packung und Konditionierung der Bodensäule sowie die Durchführung der Fraktionierung erfolgte wie bei den Säulenversuchen ohne Öl beschrieben.

Im anderen Versuchsmodus wurde der Boden direkt mit dem Öl dotiert. Dazu wurde zuerst das Öl und anschließend die entsprechende Menge an Boden in einen Rundkolben eingewogen und beides am Rotationsverdampfer mindestens eine Stunde lang geschüttelt, um eine gleichmäßige Verteilung des Öles auf dem Boden zu erreichen. Die Glassäule wurde anschließend mit dem derart Öl-dotierten Boden befüllt. Die Sättigung und Konditionierung der Bodensäule sowie die Durchführung der Fraktionierung erfolgte wie bei den Säulenversuchen ohne Öl beschrieben.

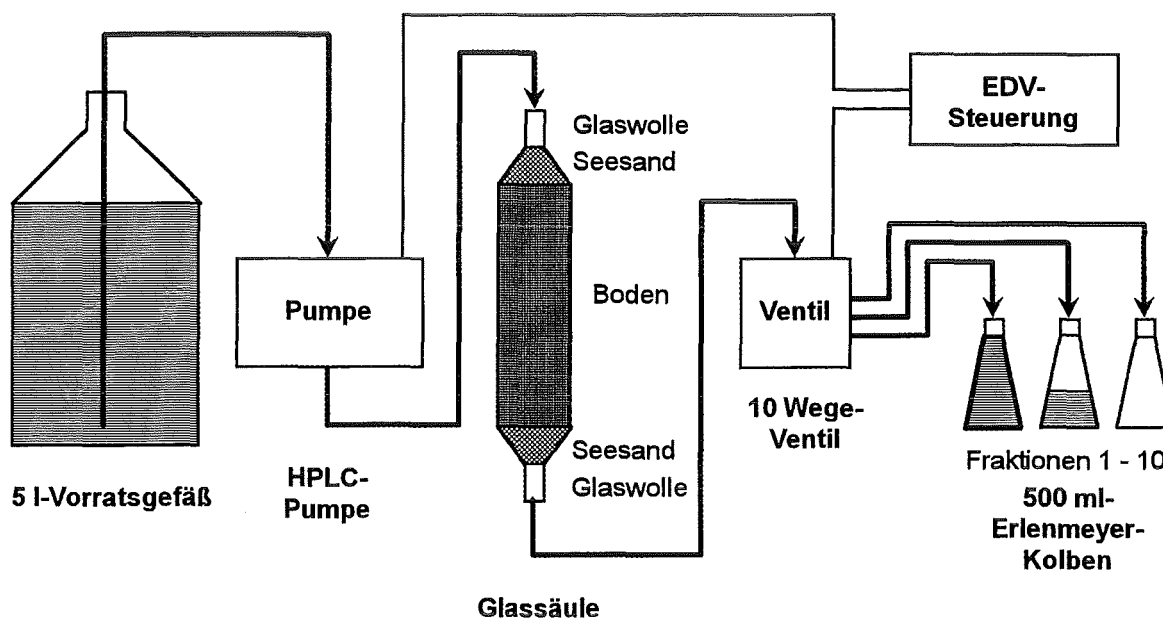


Abbildung 3.2-2: Automatisierte Säulenapparatur zur Untersuchung des dynamischen Sorptionsverhaltens

Säulenversuche mit automatisierter Säulenapparatur

Bei dieser Apparatur wurde eine druckbeständige Glassäule (Länge: 22 cm; Innendurchmesser: 4 cm) verwendet, die an den beiden dünneren Säulenenden mit Glaswolle und jeweils einer Schicht von 40 g Seesand sowie im dickeren Mittelteil mit 200 g luftgetrocknetem Boden (entspricht wie bei der manuellen Apparatur einer Bodensäule von 10 cm Höhe) befüllt wurde. Die Glassäule wurde nach der Befüllung an beiden Enden durch jeweils einen PTFE-Stempel mit eingelegter Glasfritte verschlossen. Die Konditionierung erfolgte wie bei der manuellen Apparatur mit 100 ml wässriger Calciumchlorid-Lösung. Es wurde wiederum auf ein gleichmäßiges Laufen der Flüssigkeitsfront geachtet, und ein Durchbruch der wässrigen Lösung

durch die trockene Säule nach 43 - 45 ml Calciumchlorid-Lösung (Durchbruchzeit von 13,0 - 13,5 min bei einem Volumenfluß von 200 ml/h = 3,33 ml/min) ließ auf reproduzierbare Bedingungen bei den verschiedenen Versuchsdurchführungen schließen.

Als Vorratsgefäß diente eine 5 l-Glasflasche, aus der mittels HPLC-Pumpe die wäßrige Lösung in die Glassäule befördert wurde. Die Durchflußgeschwindigkeit betrug wiederum 200 ml/h. Das Eluat der Säule wurde über ein 10 Wege-Ventil in 500 ml-Erlenmeyer-Kolben mit vorgelegten 40 ml Hexan zur Vermeidung von Glaswandadsorptionseffekten fraktioniert. Das Volumen der einzelnen Fraktionen betrug etwa 400 ml. Mit dieser Apparatur konnten in einem Durchgang maximal zehn Fraktionen erhalten werden; es war aber während des Betriebes der Apparatur möglich, das Vorratsgefäß aufzufüllen und die bereits gefüllten Fraktionsgefäße durch leere zu ersetzen. Somit war auch eine längere kontinuierliche Versuchsdurchführung mit mehr als zehn Fraktionen möglich.

3.3 Probenaufarbeitung

3.3.1 Proben ohne Öl

Die wäßrigen Eluate der Proben wurden in ausreichend dimensionierte Scheidetrichter überführt (100 ml-Scheidetrichter bei den Batch-Versuchen, 500 ml-Scheidetrichter bei den Säulenversuchen) und mit soviel Hexan versetzt, daß ein Hexan:Wasser-Verhältnis von 1:2,5 bei den Batch-Versuchen bzw. 1:5 bei den Säulenversuchen erhalten wurde. Die organischen Substanzen wurden durch Schütteln (fünf Minuten) aus der wäßrigen Lösung extrahiert. Nach dem Separieren der beiden Phasen (zehn Minuten) wurde die wäßrige Phase in einen Meßzylinder abgelassen, ihr genaues Volumen bestimmt und anschließend verworfen. Die organische Phase wurde über 5 - 10 g Natriumsulfat getrocknet. Die organischen Lösungen wurden mittels eines „Closed Cell Concentrator“-Gerätes („TurboVap“) auf ein definiertes Volumen von 1 ml bzw. 2 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.1).

3.3.2 Proben mit Öl

Die Extraktion der Substanzen aus der wäßrigen Lösung erfolgte wie bei den Proben ohne Öl beschrieben. Da eine hohe Öl-Konzentration in der Probe die gaschromatographische Analyse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe erheblich störte, mußten die aromatischen Substanzen von den aliphatischen Öl-Komponenten abgetrennt werden. Hierfür wurde die organische Lösung chromatographisch mittels Aluminiumoxid-Säule in eine aliphatische und eine aromatische Fraktion getrennt.

Der Säulenausgang einer kleinen Glassäule (Durchmesser: 1 cm; Höhe: 10 cm) wurde dazu mit etwas Glaswolle verschlossen, dann die Säule mit 5 g Aluminiumoxid (Alumina N, Aktivität I) und einer darüber liegenden Schicht von 1 g Natriumsulfat luftblasenfrei befüllt. Das chromatographische Material wurde zunächst mit 30 ml Hexan gespült, bevor die Auftragung der auf ein Volumen von 1 ml eingengten organischen Probenlösung erfolgte. Die aliphatischen Komponenten wurden zuerst mit 50 - 150 ml Hexan eluiert; die verwendete Menge an Hexan wurde dabei der Öl-Menge in der Probe angepaßt (siehe Kapitel 4.1.1). Die aromatischen Substanzen wurden anschließend mit 30 ml Dichlormethan eluiert. Der gereinigte Extrakt mit den polyzy-

klischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wurde auf ein definiertes Volumen von 1 ml bzw. 2 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.1).

Die Quantifizierung der Öl-Komponenten erfolgte gaschromatographisch oder IR-spektroskopisch. Für die gaschromatographische Analyse wurde entweder der Hexan-Extrakt der wäßrigen Lösung direkt (Proben mit Öl aber ohne PAKs) oder die aliphatische Fraktion der säulenchromatographischen Trennung an Aluminiumoxid (Proben mit Öl und mit PAKs) verwendet. Die organischen Lösungen des Öles wurden durch Verdünnen oder durch Einengen auf ein definiertes Volumen eingestellt und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.1). Die gaschromatographische Quantifizierung von Öl-Komponenten wurde nur bei dem definiert zusammengesetzten Modellöl angewandt.

Für die bei allen Ölen durchgeführte IR-spektroskopische Quantifizierung wurden die organischen Substanzen mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan statt mit Hexan aus der wäßrigen Phase der Proben extrahiert. Die Extraktionsprozedur selbst sowie das Separieren der beiden Phasen und das Trocknen der organischen Lösung wurde analog zu den Proben ohne Öl durchgeführt. Die organischen Lösungen der Öl-Komponenten wurden gegebenenfalls bei Proben mit hohen Öl-Gehalten mit weiterem 1,1,2-Trichlortrifluorethan in definiertem Maß verdünnt und unmittelbar darauf IR-spektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.2).

3.3.3 Extraktion der Böden

Die direkte Extraktion organischer Verbindungen aus einem Boden wurde auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt. Für die Bilanzierung der Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen flüssiger und fester Phase (siehe Kapitel 4.1.1) wurde eine Soxhlet-Extraktion des Bodens mit Hexan durchgeführt. Nach der Einstellung des Adsorptions-Gleichgewichtes, dem Zentrifugieren der Probe und dem Dekantieren der wäßrigen Phase (siehe Kapitel 3.2.1) wurde der feuchte Boden mit 5 g Natriumsulfat vermischt und diese Mischung in eine Extraktionshülse überführt. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden 24 Stunden lang in einer Soxhlet-Extraktionsapparatur mit 200 ml Hexan als Extraktionsmittel aus dem Boden herausgelöst. Der organische Extrakt wurde anschließend auf ein definiertes Volumen von 1 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.1).

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Öl-Verteilung auf einem Boden bei dessen direkter Dotierung (siehe Kapitel 4.3.2) wurden die Öl-Komponenten durch Schütteln des kontaminierten Bodens mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan aus diesem wieder extrahiert („kalte Extraktion“). Dazu wurden 378,0 mg Modellöl und 18,9 g Standardboden 1 in einen Kolben eingewogen (entspricht 20 mg Öl pro g Boden bzw. 100 mg Öl pro 5 g Boden) und anschließend das Öl durch einstündiges Schütteln am Rotationsverdampfer auf dem Boden verteilt. Von dem derart Öl-dotierten Boden wurden drei Proben à 5 g entnommen, mit jeweils 5 g Natriumsulfat und 25 ml 1,1,2-Trichlortrifluorethan versetzt und die Modellöl-Substanzen durch Schütteln in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine (30 Minuten) aus dem Boden wieder extrahiert. Nach dem Absetzen des Bodens wurden die organischen Extrakte der Proben dekantiert. Von jedem Extrakt wurde ein definiertes Volumen entnommen, mit weiterem 1,1,2-Trichlortrifluorethan im Verhältnis von 1:25 verdünnt und unmittelbar darauf IR-spektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.2).

3.4 Analytik

3.4.1 Gaschromatographie

Für die gaschromatographischen Analysen mit Elektroneneinfangdetektor (ECD) und Flammenionisationsdetektor (FID) wurden Gaschromatographen der Firma Carlo Erba (Modelle HRGC 4160 Fractovap Series, GC 6000 Vega Series 2 und HRGC 5160 Mega Series mit Autosampler) benutzt. Alle Geräte waren mit einer automatischen Einheit, die zur Injektion der Probe pneumatisch auf splitlosen Betrieb umschalten konnte, ausgestattet. Jeder dieser Gaschromatographen verfügte über einen Elektroneneinfangdetektor und einen Flammenionisationsdetektor, die hintereinander geschaltet im sogenannten Tandem-Betrieb arbeiteten. Als Trägergas für diese Detektoren wurde Stickstoff verwendet.

<u>GC-Bedingungen</u>		<u>Elektroneneinfangdetektor</u>	
Helium-Vordruck	120 kPa	Betriebsweise	konstanter Strom
Helium-Durchfluß	2 ml/min	Anregungsspannung	5 V
Split	20 ml/min	Impulsrate	1 μ s
Septumspülung	5 ml/min	Grundfrequenz	5 - 10 kHz
Make-Up-Gas (Stickstoff)	150 kPa	<u>Flammenionisationsdetektor</u>	
Injektortemperatur	320°C	Wasserstoff	80 kPa
Detektortemperatur	330°C	Luft	100 kPa

Für die gaschromatographischen Analysen mit massenselektivem Detektor (MSD) und mit Atomemissionsdetektor (AED) wurden Gaschromatographen der Firma Hewlett Packard (Modell HP 5890 Series II mit Autosampler und massenselektivem Detektor bzw. Atomemissionsdetektor) benutzt. Die Injektion der Proben erfolgte splitlos. Die massenselektive Detektion wurde zur Identifizierung der Substanzen im Totalionenchromatogramm-Modus durchgeführt. Die Detektion der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mittels Atomemissionsdetektor erfolgte auf der Spektrallinie des Deuteriums von 307 nm und auf der Spektrallinie des Wasserstoffes von 308 nm. Damit war bei Versuchen mit Sickeröl eine Unterscheidung der zudotierten, vollständig deuterierten Aromaten von den im Öl vorhandenen, unmarkierten Substanzen möglich.

Als Trennsäule waren in den Carlo Erba-Gaschromatographen XTI 5-“Fused Silica“-Kapillarsäulen (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 μ m) eingebaut. Diese konnten bis auf eine Endtemperatur von 360°C aufgeheizt werden. In den Hewlett Packard-Gaschromatographen waren DB 5-“Fused Silica“-Kapillarsäulen (Länge: 30 m; Innendurchmesser: 0,25 mm; Filmdicke: 0,25 μ m) eingebaut. Diese konnten bis auf eine Endtemperatur von 300°C aufgeheizt werden. Die Injektion der Probe erfolgte sowohl manuell als auch mittels Autosampler stets splitlos mit 10 μ l-Spritzen, das injizierte Probenvolumen betrug entweder 1 μ l oder 2 μ l.

Temperaturprogramm

Die Anfangstemperatur betrug bei den gaschromatographischen Analysen stets 50°C. Unmittelbar nach der Injektion der Probe wurde mit einer Heizrate von 10°C/min bis zur Endtemperatur aufgeheizt. Die Endtemperatur betrug bei Verwendung von DB 5-Säulen 280°C, bei

Verwendung von XTI 5-Säulen 320°C. Diese Endtemperatur wurde zum Austreiben von Verunreinigungen aus der Kapillarsäule über eine Zeitspanne von zehn Minuten beibehalten.

3.4.2 Infrarot-Spektroskopie

Die IR-spektroskopischen Analysen der verschiedenen Öle wurden mit einem Spektrometer der Firma Beckman (Modell Microlab 600) durchgeführt. Die Probenlösung wurde in Quarzküvetten mit einer Schichtdicke von 1 cm gegen reines 1,1,2-Trichlortrifluorethan als Referenz gemessen. Der vermessene Wellenzahlbereich betrug 3400 - 2600 cm^{-1} , die quantitative Auswertung erfolgte über Peakhöhenbestimmung der CH_2 -Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von 2924 cm^{-1} .

3.4.3 Ionenchromatographie

Für die ionenchromatographischen Analysen der wäßrigen Natriumchlorid-Lösung zur Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule wurde ein Gerät der Firma Metrohm mit Autosampler und Leitfähigkeitsdetektor verwendet [114]. Eingebaut war eine „Supersep“-Trennsäule derselben Firma (Länge: 200 mm; Innendurchmesser: 4 mm). Die wäßrigen Fraktionen der Bodensäule wurden vor der Messung durch Filtration (0,45 μm -Membranfilter) gereinigt und gegebenenfalls mit destilliertem Wasser in einem definierten Verhältnis verdünnt. Das injizierte Probenvolumen betrug 100 μl , als Eluent wurde eine entgaste 0,0025 molare Phthalsäure-Lösung (eingestellt auf pH = 4,0 mit Tris(hydroxymethyl)-aminomethan) verwendet.

IC-Bedingungen

Druck	5,5 - 7,0 MPa
Flußrate	1,5 ml/min
Detektortemperatur	30°C

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Verfahrensvalidierung

4.1.1 Verfahrensoptimierung

Vor der Durchführung einer experimentellen Meßreihe wurden die Versuchsmethode auf Verluste durch Glaswandadsorptionseffekte und die einzelnen Schritte der Probenaufarbeitung (Extraktion der Substanzen aus der wäßrigen Lösung, Einengung der organischen Lösung, säulenchromatographisches Clean-Up-Verfahren an Aluminiumoxid) hinsichtlich ihrer Wiederfindungsraten an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Zusätzlich wurde die Wiederfindung der aromatischen Substanzen nach Durchführung und kompletter Aufarbeitung eines Batch-Versuches inklusive säulenchromatographischer Reinigung bestimmt sowie eine Bilanzierung der PAK-Verteilung zwischen Boden und wäßriger Phase vorgenommen.

Glaswandadsorptionseffekte

Zur Überprüfung, ob an der Gefäßwand der Zentrifugengläser bei den Batch-Versuchen Adsorptionseffekte zu beobachten sind, wurden zuerst Proben ohne Zugabe eines Bodens untersucht. Nach einer Schüttelzeit von 16 Stunden wurde neben der üblichen Extraktion der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus der wäßrigen Lösung (siehe Kapitel 3.3.1) zusätzlich das entleerte Zentrifugenglas mit Hexan versetzt, um damit die möglicherweise an der Gefäßwand adsorbierten Substanzen zu erfassen.

Wie aus Abbildung 4.1-1 ersichtlich, wurde bei dieser Versuchsdurchführung eine erhebliche, bei den schwerflüchtigen Aromaten sogar quantitative Adsorption an die Wand des Probenglases festgestellt. Das Ausmaß der Glaswandadsorption nimmt dabei mit zunehmender Substanzlipophilie stark zu. Auch bei Verwendung spezieller Zentrifugengefäße aus FEP (perfluoriertes Ethylen-Propylen-Copolymer, ein Teflon-ähnliches Polymer, aber wesentlich transparenter als dieses) wird unter identischen Versuchsbedingungen eine erhebliche Gefäßwandadsorption der aromatischen Verbindungen festgestellt.

Daraufhin wurde ein weiterer Batch-Versuch mit Standardboden 1 in einem üblichen Zentrifugenglas durchgeführt. Um nach der Versuchsdurchführung die Glaswand auf Adsorptionseffekte untersuchen zu können, mußte der abdekantierte, aber noch feuchte Boden aus dem Zentrifugenglas entfernt werden. Dazu wurde der Boden 24 Stunden gefriergetrocknet und anschließend mechanisch so vollständig wie möglich aus dem Probenglas entfernt. Das entleerte Zentrifugenglas wurde mit Hexan versetzt und die organische Lösung auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Im Gegensatz zu den Batch-Versuchen ohne einen Boden konnten bei dieser Versuchsdurchführung keine Substanzen an der Glaswand nachgewiesen werden.

Gefäßwandadsorptionseffekte sind demnach nur dann zu befürchten, wenn sich eine wäßrige Lösung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Abwesenheit eines Bodens längere Zeit in einem Glas- oder FEP-Gefäß befindet. In Gegenwart eines Bodens findet die Verteilung der Substanzen dagegen ausschließlich zwischen wäßriger Phase und diesem Boden statt, eine zusätzliche Adsorption an Gefäßwände ist nicht zu befürchten. Diese Feststellung stimmt mit den in anderen Arbeiten geäußerten Beobachtungen überein [19,56,86]. Da bei der Durchführung der Batch-Versuche wäßrige PAK-Lösungen grundsätzlich nur in Verbindung mit einem Boden vorkommen, konnte davon ausgegangen werden, daß bei diesen Experimenten keine Substanzverluste durch störende Glaswandadsorptionseffekte auftreten.

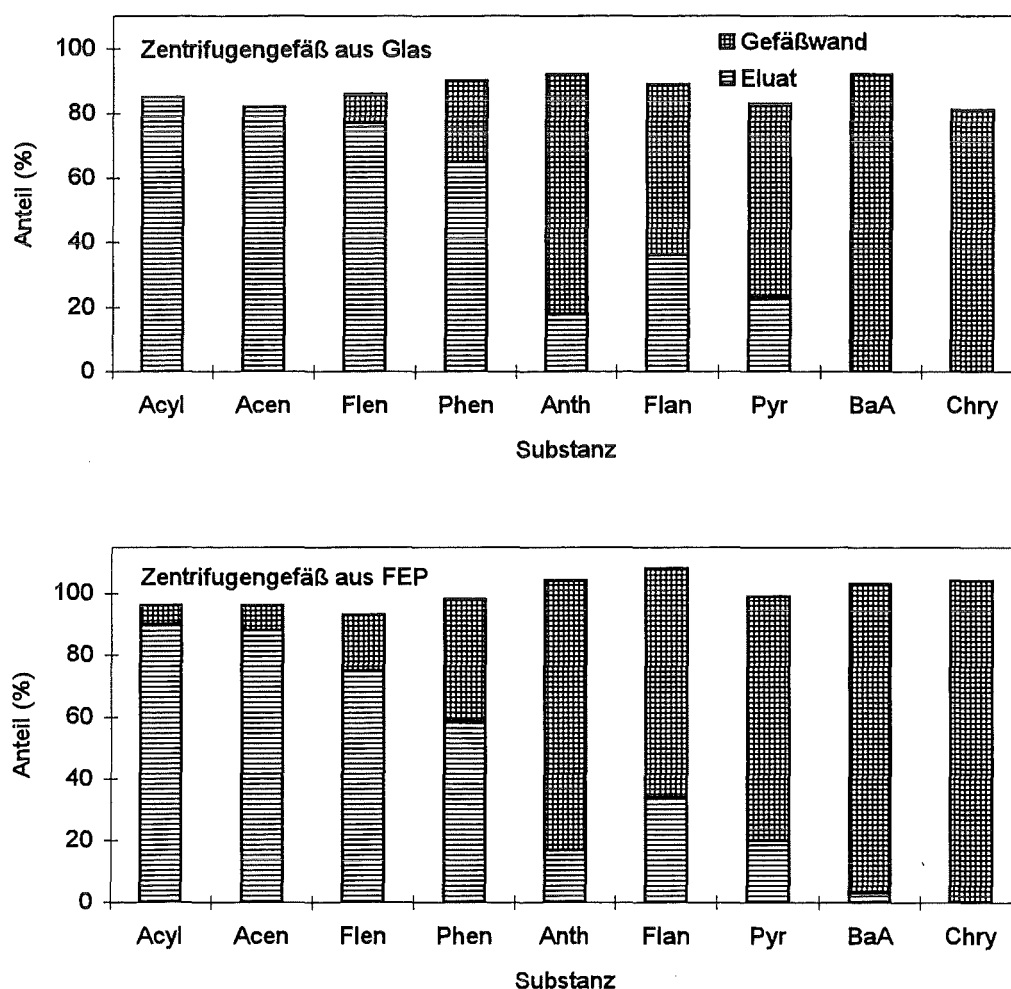


Abbildung 4.1-1: Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen der wäßrigen Lösung und den Wänden eines Zentrifugengefäßes aus Glas (oben) bzw. aus FEP (unten) nach Durchführung eines Batch-Versuches ohne Boden (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang)

Bei den Säulenversuchen mußte dagegen aufgrund der gewählten Versuchsdurchführung mit eventuell auftretenden Substanzverlusten durch Glaswandadsorption im Vorratskolben gerechnet werden. Deshalb wurde grundsätzlich nach jeder Versuchsdurchführung das Vorratsgefäß mit Hexan versetzt und die organische Lösung auf polyzyklische aromatische Kohlenwasser-

stoffe untersucht. Tabelle 4.1-1 gibt die Ergebnisse der Extraktion des Vorratsgefäßes nach den Säulenversuchen mit 8 l Eluat wieder. Die an der Glaswand adsorbierten Substanzmengen betragen bei den Säulenversuchen ohne Öl maximal 3,8 % der eingesetzten Menge der betreffenden Verbindung, bei den Säulenversuchen mit Modellöl nur maximal 0,9 %. Da ein Durchbruch durch die Bodensäule lediglich bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren beobachtet werden konnte (siehe Kapitel 4.4.2 und 4.4.4) und diese Verbindungen auch in Abwesenheit von Öl einer nur sehr geringen Glaswandadsorption unterliegen, wurde dieser Effekt bei der Auswertung der Säulenversuche nicht weiter berücksichtigt.

Tabelle 4.1-1: Glaswandadsorption [% bezüglich der gesamten Substanzmenge] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vorratsgefäß nach Durchführung von Säulenversuchen mit 8 l Eluat

Substanz	Versuch A	Versuch B	Substanz	Versuch A	Versuch B
Acenaphthylen	0,1	0,6	Fluoranthren	2,7	0,7
Acenaphthen	0,1	0,2	Pyren	2,9	0,7
Fluoren	0,5	0,9	Benzo[a]anthracen	3,8	0,5
Phenanthren	1,4	0,9	Chrysen	3,6	0,3
Anthracen	2,4	0,8			

Versuch A: Säulenversuch ohne Öl

Versuch B: Säulenversuch mit 1 g/l Modellöl

PAK-Extraktion aus wäßriger Lösung

Zur Überprüfung, ob eine einmalige Extraktion mit Hexan im Verhältnis Hexan:Wasser von 1:2,5 (Batch-Versuche) bzw. 1:5 (Säulenversuche) ausreicht, um die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe quantitativ aus der wäßrigen Lösung in die organische Phase zu überführen, wurden mehrmals bereits extrahierte, wäßrige Lösungen einer zweiten Extraktion mit demselben Volumen an Hexan unterzogen. In den wäßrigen Lösungen der Batch-Versuche konnten grundsätzlich keine Substanzen im zweiten Extrakt nachgewiesen werden, die Überführung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe durch einmaliges, fünfminütiges Schütteln mit 10 ml Hexan erfolgt demnach quantitativ.

Bei den Säulenversuchen wurden für diese Untersuchungen Fraktionen ausgewählt, bei denen der Durchbruch der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren durch die Bodensäule bereits erfolgt war und somit relativ hohe Substanzkonzentrationen in der wäßrigen Lösung vorlagen. In einigen Fällen konnten diese Substanzen im zweiten Extrakt der wäßrigen Fraktion detektiert werden, allerdings nur zu maximal 0,5 % bezüglich der Substanzmenge im ersten Extrakt. Dies bedeutet, daß bei der ersten Extraktion einer wäßrigen Fraktion mindestens 99,5 % der darin befindlichen Substanzmenge erfaßt wird. Das Extraktionsverfahren wurde daraufhin so belassen und der mit den minimalen Verlusten verbundene kleine Fehler bei der Auswertung dieser Versuche nicht weiter berücksichtigt.

Einengung am „TurboVap“

Das Einengen der organischen Lösungen erfolgte an einem „Closed-Cell-Concentrator“-Gerät („TurboVap“) bei einer Temperatur von 40°C und bei Umgebungsdruck. Es wurde untersucht, ob bei diesem Einengungsschritt Substanzverluste insbesondere bei den leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auftreten. Es wurde zudem geprüft, ob das verwendete Lösungsmittel einen Einfluß auf die Wiederfindung der Substanzen bei diesem Aufarbeitungsschritt hat. Dazu wurde jeweils eine Lösung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in 30 ml Hexan und in 30 ml Dichlormethan hergestellt, beide auf ein definiertes Volumen von 1 ml eingengt und gaschromatographisch analysiert. Wie aus Abbildung 4.1-2 hervorgeht, betrug die Wiederfindung der Substanzen meist mehr als 80 %. Hinsichtlich der verwendeten Lösungsmittel Hexan und Dichlormethan konnte kein signifikanter Unterschied in der Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt werden; ebenso wurden keine substanzspezifischen Verluste der leichterflüchtigen Verbindungen bei diesem Einengungsverfahren beobachtet.

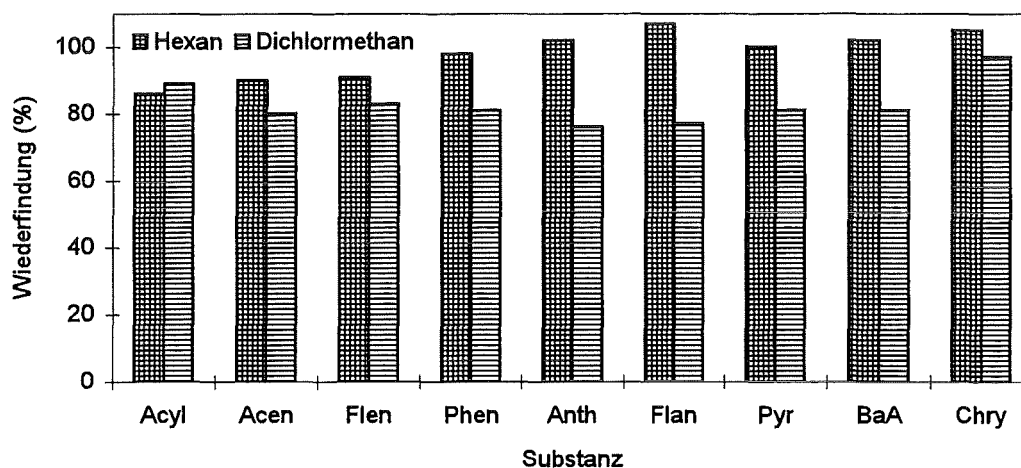


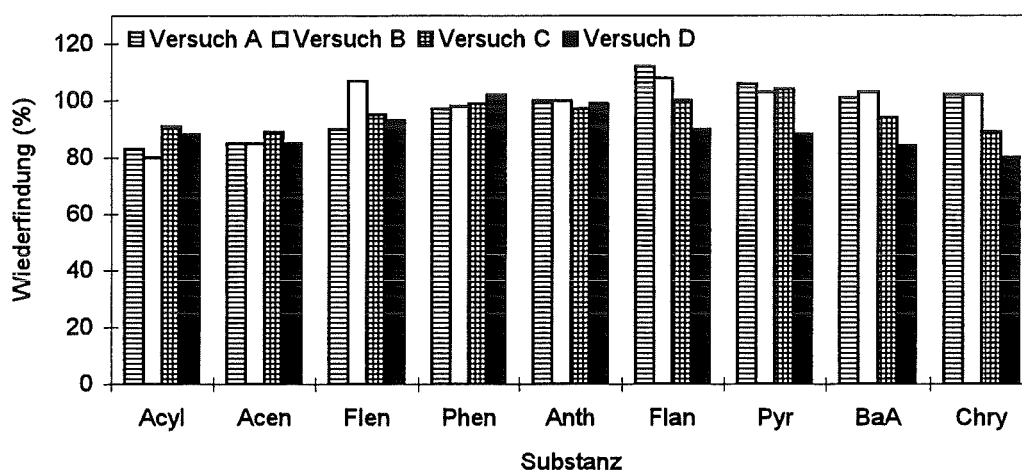
Abbildung 4.1-2: Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Einengung aus organischen Lösungen mit unterschiedlichen Lösungsmitteln (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang)

Säulenchromatographische Reinigung an Aluminiumoxid

Da die gaschromatographische Analyse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe je nach Detektionssystem durch hohe Öl-Konzentrationen in der Probe zum Teil erheblich gestört wurde, mußte ein Reinigungsverfahren entwickelt werden, welches die aliphatischen Öl-Komponenten von den aromatischen Substanzen weitestgehend abtrennt. In früheren Experimenten wurden verschiedene chromatographische Materialien sowie unterschiedliche Mischungsverhältnisse der Lösungsmittel Dichlormethan und Hexan zum Eluieren der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe untersucht [126]. Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung von Alumina N, Aktivität I, als säulenchromatographisches Material sowie von reinem Dichlormethan als Eluent der Aromaten sowohl die beste Trennleistung als auch die höchste Wiederfindung der aromatischen Substanzen erreicht wird. Bei den folgenden Untersuchungen wurde nun der Frage nachgegangen, ob die Eluierung des Öles mit unterschied-

lichen Mengen an Hexan einen Einfluß auf die Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der nachfolgenden Fraktion hat.

Hierfür wurden vier Versuche durchgeführt; bei zwei Proben (eine ohne Öl und eine mit 50 mg Modellöl) wurde für die Aliphaten-Fraktion 50 ml Hexan, bei den anderen beiden Proben (eine ohne Öl und eine mit 125 mg Modellöl) 150 ml Hexan eingesetzt. Der Aufbau und die Durchführung des säulenchromatographischen Clean-Up-Verfahrens ist in Kapitel 3.3.2 beschrieben. Zusätzlich wurde bei den Proben ohne Öl auch die Aliphaten-Fraktion sowie bei allen Proben eine dritte Fraktion (Kontroll-Fraktion), die nach der Aromaten-Fraktion mit weiteren 30 ml Dichlormethan erhalten wurde, auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht. Mit den Kontroll-Fractionen sollte überprüft werden, ob ein Volumen von 30 ml Dichlormethan ausreicht, die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe quantitativ aus der Aluminiumoxid-Säule zu eluieren.



Versuch A: Probe ohne Öl, Aliphaten-Fraktion mit 50 ml Hexan
 Versuch B: Probe mit 50 mg Modellöl, Aliphaten-Fraktion mit 50 ml Hexan
 Versuch C: Probe ohne Öl, Aliphaten-Fraktion mit 150 ml Hexan
 Versuch D: Probe mit 125 mg Modellöl, Aliphaten-Fraktion mit 150 ml Hexan

Abbildung 4.1-3: Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Aromaten-Fraktion nach säulenchromatographischem Clean-Up-Verfahren an Aluminiumoxid (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang)

In Abbildung 4.1-3 sind die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt. Sowohl in den untersuchten Aliphaten-Fractionen der Proben ohne Öl als auch in den Kontroll-Fractionen aller Proben konnten keine aromatischen Substanzen nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Modellöl sowie dessen Eluierung in die erste Fraktion mit unterschiedlichen Mengen an Hexan hat keinen Einfluß auf die Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der zweiten Fraktion. Die Menge an Hexan kann demnach an den Öl-Gehalt in der Probe angepaßt werden, um eine möglichst vollständige Abtrennung zu erreichen, ohne daß dadurch Verluste der Aromaten zu befürchten sind. Für die Reinigung der Proben mit Öl wurden daraufhin unterschiedliche Hexan-Volumina eingesetzt; die aliphatischen Komponenten

wurden bei Proben mit weniger als 50 mg Öl mit 50 ml Hexan, bei Proben mit 50 - 100 mg Öl mit 100 ml Hexan und bei Proben mit mehr als 100 mg Öl mit 150 ml Hexan eluiert.

Bei der Aufarbeitung der Proben mit Sickeröl stellte sich später allerdings heraus, daß bei Verwendung von 100 ml bzw. 150 ml Hexan die leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen und Acenaphthen zum Teil vermutlich doch in die erste Fraktion eluiert werden. Die Reinigung mit weniger Hexan hatte allerdings zur Folge, daß die Chromatogramme sehr überladen waren und die Auswertung der meisten unmarkierten Verbindungen praktisch unmöglich wurde. Deshalb wurde die Reinigung der Proben mit hohen Sickeröl-Gehalten weiterhin mit einer entsprechend großen Menge Hexan durchgeführt und auf die Auswertung der Substanzen Acenaphthylen und Acenaphthen bei diesen Proben verzichtet (siehe Kapitel 4.2.3).

Gesamtverfahrenswiederfindung

Die Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Durchführung und kompletter Aufarbeitung eines Batch-Versuches inklusive säulenchromatographischem Clean-Up-Verfahren wurde mit einer Probe ohne Zugabe eines Bodens bestimmt. Die Durchführung des Experimentes und die Aufarbeitung der Probe erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.1 und 3.3.2 beschrieben. Um die nach einer Schüttelzeit von 16 Stunden an den Gefäßwänden des Zentrifugenglases adsorbierten Substanzen (siehe oben) ebenfalls zu erfassen, wurde das Probenglas nach dem Dekantieren der wäßrigen Lösung mit Hexan versetzt, der Gefäßwand-Extrakt mit dem organischen Extrakt der wäßrigen Lösung vereinigt und beides zusammen weiter aufgearbeitet.

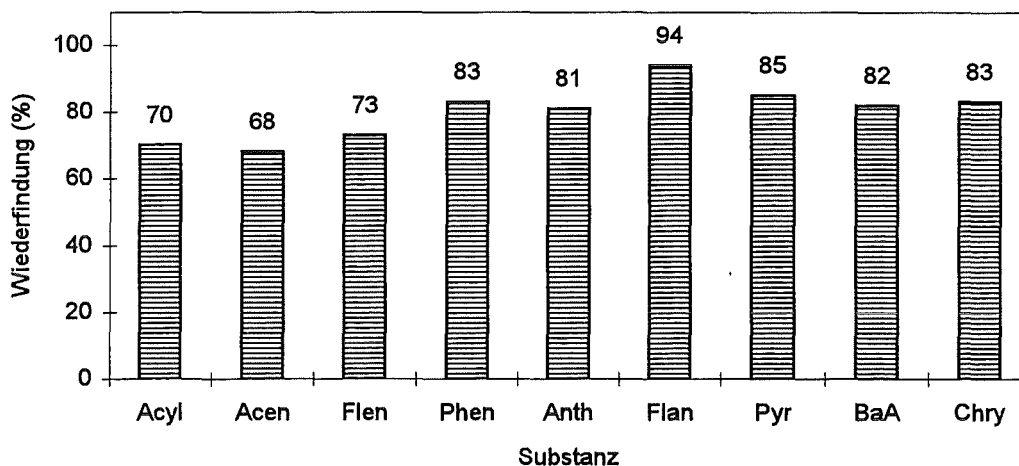


Abbildung 4.1-4: Wiederfindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Durchführung eines Batch-Versuches ohne Boden mit kompletter Aufarbeitung der Probe inklusive säulenchromatographischer Reinigung (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang)

Wie aus Abbildung 4.1-4 hervorgeht, liegen die Wiederfindungsraten der meisten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Durchführung des gesamten Verfahrens bei über 80 %. Lediglich die Wiederfindung der drei leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren ist etwas geringer als die der übrigen Aromaten, was aufgrund der Ergebnisse aus den Untersuchungen der Einzelschritte auch zu erwarten war. Angesichts der aufwendigen Aufarbeitung der Proben inklusive eines säulenchromatographischen Reinigungsverfahrens und zweier Einengungsschritte der organischen Lösung sind Wiederfindungsraten in dieser Größenordnung durchaus zufriedenstellend. Die Batch-Versuche wurden daraufhin in dieser Form durchgeführt und die Proben wie beschrieben aufgearbeitet.

Bilanzierung der PAK-Verteilung zwischen Boden und wäßriger Lösung

Die am Boden adsorbierte Menge einer Substanz wurde in der Regel berechnet als Differenz zwischen der eingesetzten und der in der wäßrigen Lösung detektierten Substanzmenge. Da Glaswandadsorptionseffekte in Gegenwart eines Bodens bei den Batch-Versuchen ausgeschlossen werden konnten (siehe oben), kann davon ausgegangen werden, daß außer durch Substanzverluste bei der Probenaufarbeitung keine systematischen Fehler bei dieser Berechnung auftreten.

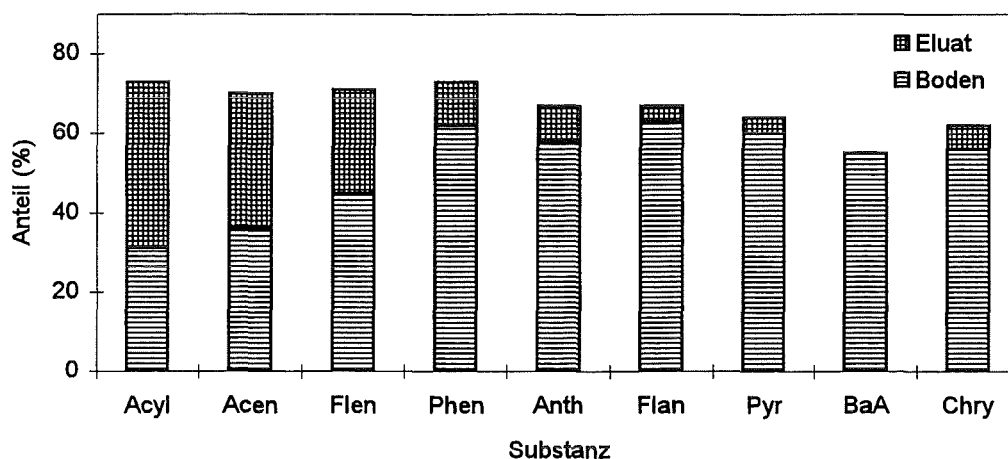


Abbildung 4.1-5: Bilanzierung der Verteilung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang) zwischen wäßriger Lösung und Standardboden 1 (Soxhlet-Extraktion des Bodens mit Hexan)

Zur Überprüfung, ob sich die adsorbierten Substanzmengen auch durch Extraktion des Bodens bestimmen lassen, wurde der abdekantierte Standardboden 1 eines Adsorptionsversuches ohne Öl mittels Soxhlet-Apparatur extrahiert und der Extrakt auf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe untersucht (siehe Kapitel 3.2.1 und 3.3.3). In Abbildung 4.1-5 sind die Ergebnisse dieser Bilanzierung dargestellt. Für die meisten Verbindungen ist eine zufriedenstellende Bilanzierung möglich; die Summe der Substanzmengen, die in der wäßrigen Lösung und im Bodenextrakt detektiert wurden, beträgt für die meisten Aromaten mehr als 65 % der dotierten Substanzmenge. Bei den schwererflüchtigen Substanzen Pyren, Chrysen und vor allem bei Benzo[a]anthracen ist die insgesamt nachgewiesene Substanzmenge etwas niedriger. Bei

diesen Substanzen verhindert vermutlich deren starke Fixierung an den Boden eine zufriedenstellende Bilanzierung mittels Soxhlet-Extraktion. Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchungen bezüglich der Versuchsdurchführung und der Probenaufarbeitung (Extraktion der wäßrigen Lösung verläuft quantitativ, Glaswandadsorptionseffekte treten in Gegenwart eines Bodens nicht auf) kann davon ausgegangen werden, daß diese Substanzverluste bei der Soxhlet-Extraktion auf irreversibel gebundene und daher nicht extrahierbare Rückstände der schwererflüchtigen Verbindungen zurückzuführen sind und nicht auf andere systematische Fehler.

4.1.2 Gleichgewichtseinstellung

In einer Versuchsreihe an Standardboden 1 wurde untersucht, ob innerhalb der durch die OECD-Richtlinie 106 vorgegebenen Schüttelzeit von 16 Stunden [97] ein stabiles Verteilungsgleichgewicht der Substanzen zwischen Boden und wäßriger Phase erreicht wird. Dazu wurden mehrere Adsorptionsversuche ohne Öl wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben durchgeführt, allerdings mit unterschiedlicher Schütteldauer der Proben (30 Minuten bis 32 Stunden). Die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie in Kapitel 3.3.1 dargestellt. In Abbildung 4.1-6 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihe dargestellt. Die leichterflüchtigen Substanzen erreichen bereits nach zwei bis vier Stunden eine stabile Gleichgewichtsverteilung zwischen Boden und wäßriger Lösung, lediglich die schwererflüchtigen Aromaten Benzo[a]anthracen und Chrysen benötigen mit etwa acht Stunden dafür etwas länger. Die Feststellung, daß sich die Einstellung des vollständigen Adsorptions-Gleichgewichtes einer organischen Substanz zwischen einem Boden und der ihn umgebenden wäßrigen Phase innerhalb relativ kurzer Zeit (einige Minuten bis wenige Stunden) vollzieht, stimmt mit den Ergebnissen anderer Untersuchungen überein [21,113,138].

In der durch die OECD-Richtlinie vorgegebenen Schüttelzeit von 16 Stunden wird also von allen untersuchten Substanzen ein stabiles Verteilungsgleichgewicht erreicht, welches sich bis zur maximal untersuchten Schütteldauer von 32 Stunden nicht mehr signifikant ändert. Die Durchführung der Adsorptionsversuche erfolgte dementsprechend mit einer Schüttelzeit von 16 Stunden. Bei den einzelnen Desorptionsschritten wurden die Proben jeweils 24 Stunden geschüttelt, ohne daß durch diese Verlängerung abweichende Ergebnisse im Vergleich zur Standard-Schüttelzeit von 16 Stunden zu befürchten waren.

Die in der Literatur oft zitierte Zweiphasenkinetik, nach der zuerst eine schnelle Adsorption der organischen Substanzen an die äußeren Oberflächen der Bodenbestandteile und anschließend eine wesentlich langsamere Diffusion in das Innere des Korngerüsts, in dem die Verbindungen praktisch irreversibel fixiert werden, beobachtet wird [1,4,8,29,56,67,70,89,98,110,131-135,138,142], konnte bei diesen Untersuchungen nicht festgestellt werden. Um dieses auch Nicht-Singularität der Gleichgewichtseinstellung genannte Phänomen beobachten zu können, ist meist eine wesentlich längere Versuchsdauer (Batch-Versuche über mehrere Tage) notwendig. Außerdem ist ein System, bei dem die organischen Substanzen bereits bei der schnellen, reversiblen Gleichgewichtseinstellung fast quantitativ an den Boden adsorbieren, wie das bei den schwererflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen selbst am kohlenstoffärmsten Boden dieser Untersuchungen der Fall ist, auch ungeeignet, eine darauffolgende, weitere Zunahme der Adsorptionsrate zu beobachten.

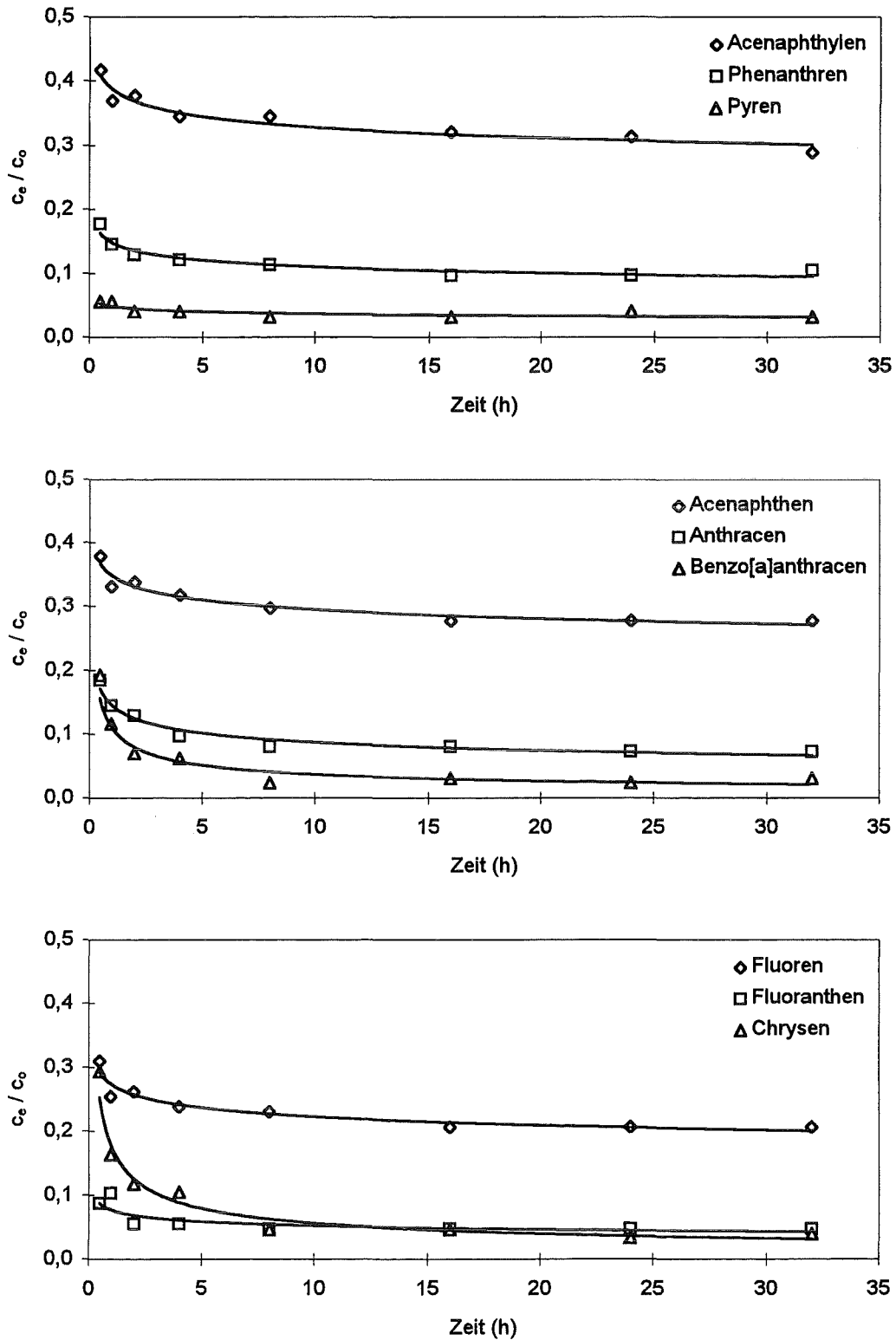


Abbildung 4.1-6: Diagramme der Verteilung polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe zwischen wässriger Lösung und Standardboden 1 bei unterschiedlicher Schütteldauer der Proben (Ordinate: relative Substanzkonzentration in der wässrigen Lösung c_e/c_0)

4.1.3 Konkurrenzeffekte

Die Proben der Adsorptions- und Desorptionsversuche wurden in der Regel mit einer Standardlösung dotiert, in der alle untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe enthalten waren. Zur Prüfung der Frage, ob dabei Konkurrenzeffekte auftreten, also die Verwendung einer Substanzmischung Auswirkungen auf die Sorption der einzelnen Verbindungen hat, wurden drei Aromaten (Acenaphthylen, Phenanthren und Pyren) ausgewählt und Adsorptionsversuche an den Standardböden 1 und 3 mit jeweils nur einer einzigen Verbindung durchgeführt. Die Konzentration der Einzelsubstanz entsprach dabei exakt derjenigen, die diese Verbindung auch in der Substanzmischung hatte (siehe Kapitel 3.2.1). Die Durchführung der Versuche und die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.1 und 3.3.1 beschrieben. Die ermittelten Adsorptionsraten der Einzelsubstanzen wurden mit denen anderer Versuche, bei denen grundsätzlich eine Mischung aus allen Verbindungen eingesetzt wurde (siehe Kapitel 4.2.1), verglichen.

Abbildung 4.1-7 gibt die Ergebnisse dieser Untersuchungen wieder. Bei der Adsorption von Einzelsubstanzen liegen deren Adsorptionsraten tendentiell etwas höher als bei der Adsorption aus einer Substanzmischung heraus. Dieser Effekt ist bei der leichterflüchtigen Verbindung Acenaphthylen am kohlenstoffärmeren Boden 1 stärker ausgeprägt als bei den schwererflüchtigen Substanzen am kohlenstoffreicheren Boden 3. Die Konkurrenzeffekte zwischen den einzelnen Aromaten untereinander sind aber insgesamt betrachtet äußerst gering. In Anwesenheit von Öl ist zu erwarten, daß diese Effekte sogar noch weniger ausgeprägt sind als im untersuchten ölfreien System, da die Gegenwart des Öles einen nivellierenden Einfluß auf die Sorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausübt und damit substanzspezifische Unterschiede bezüglich der Verteilung zwischen Boden und flüssiger Phase weitgehend unterdrückt (siehe Kapitel 4.2.3 und 4.3.3).

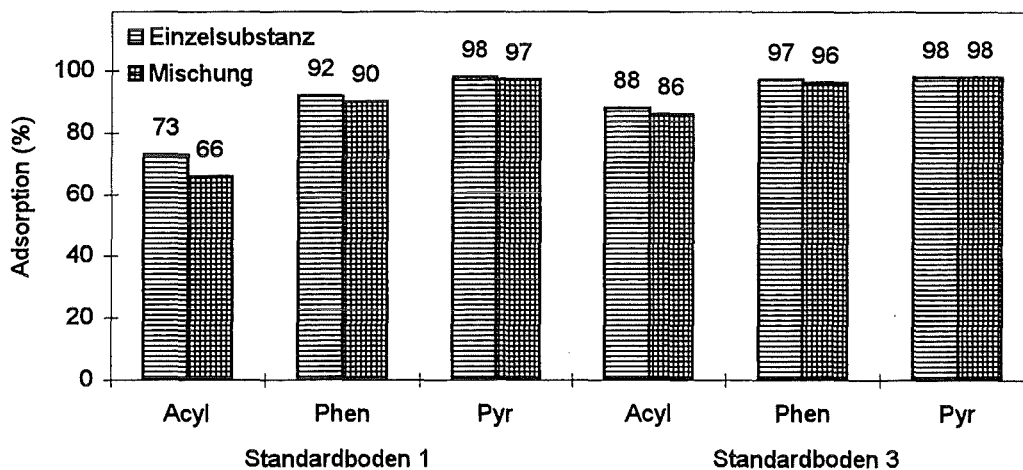


Abbildung 4.1-7: Vergleich der Adsorption der Substanzen Acenaphthylen, Phenanthren und Pyren an den Standardböden 1 und 3 als Einzelsubstanz mit der Adsorption aus einer alle neun polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe enthaltenden Mischung heraus (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang)

Die aromatischen Substanzen beeinflussen sich also gegenseitig in ihrem Adsorptionsverhalten nur unwesentlich, wobei dieser Einfluß mit zunehmender Substanzlipophilie, mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens und vermutlich auch mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe sogar noch weiter abnimmt bzw. völlig unterbunden wird.

4.1.4 Adsorptionsisotherme

Es wurde untersucht, ob die Anfangskonzentration der Substanzen einen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausübt. Dazu wurden mehrere Adsorptionsversuche an Standardboden 1 mit unterschiedlichen PAK-Konzentrationen in der wäßrigen Phase durchgeführt. Die Ausgangskonzentrationen der Aromaten sind in Tabelle 4.1-2 angegeben und lagen zwischen 100 und 1000 µg/l je Substanz. Die Durchführung der Versuche und die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.1 und 3.3.1 dargestellt. Die analysierte Substanzkonzentration in der wäßrigen Lösung sowie die daraus abgeleitete Substanzmenge am Boden lassen sich in einem doppeltlogarithmischen Maßstab darstellen, woraus die Parameter der Freundlich-Adsorptionsisotherme mit der in Kapitel 2.2 näher erläuterten Gleichung ermittelt werden können.

$$\log \frac{x}{m} = \frac{1}{n} * \log c_0 + \log K_f$$

x/m: Gehalt der am Boden adsorbierten Substanz in µg pro g Trockengewicht des Bodens

1/n: Steigung der Freundlich-Adsorptionsisotherme

c₀: Konzentration der in der wäßrigen Lösung gelösten Substanz in µg pro ml Lösung

K_f: Freundlich-Adsorptionskoeffizient

Tabelle 4.1-2: Anfangskonzentrationen [µg/l] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Lösung von vier Proben zur Bestimmung der Freundlich-Adsorptionsisothermen

Substanz	Probe 1	Probe 2	Probe 3	Probe 4
Acenaphthylen	100	200	399	798
Acenaphthen	118	237	474	947
Fluoren	101	202	403	806
Phenanthren	100	199	398	797
Anthracen	100	200	399	798
Fluoranthren	102	204	407	814
Pyren	101	202	405	810
Benzo[a]anthracen	104	208	417	834
Chrysen	123	246	492	984

In Abbildung 4.1-8 sind die erhaltenen Freundlich-Isothermen von fünf Substanzen dargestellt. Die vier schwererflüchtigen Verbindungen Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen konnten lediglich in einer Probe bzw. in zwei Proben mit höherer Ausgangskonzentration detektiert werden; dies reicht aber für eine signifikante lineare Regression nicht aus. Für die fünf leichterflüchtigen Aromaten sind die Parameter der ermittelten Freundlich-Geraden sowie

zum Vergleich die mit einer einzigen Substanzkonzentration bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d aus den anderen Adsorptionsversuchen an Boden 1 (siehe Kapitel 4.2.1) in Tabelle 4.1-3 zusammengestellt. Mit quadratischen Regressionskoeffizienten von über 0,99 ergeben sich Freundlich-Adsorptionsisothermen mit einer Steigung nahe eins. Die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zeigen damit im untersuchten Konzentrationsbereich ein nahezu lineares Adsorptionsverhalten. Die Freundlich-Adsorptionskoeffizienten K_f stimmen mit den nur mit einer Konzentration bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d vor allem für die leichterflüchtigen Aromaten gut überein.

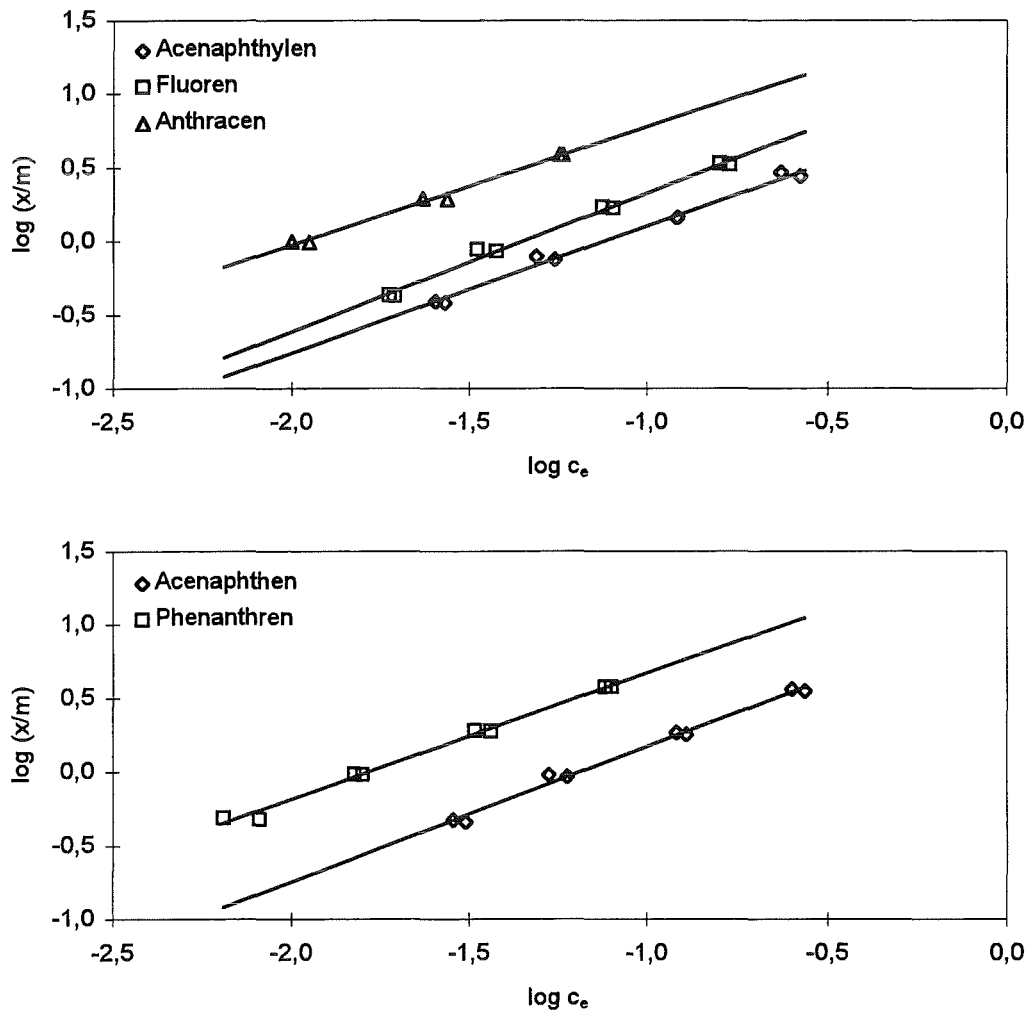


Abbildung 4.1-8: Freundlich-Adsorptionsisothermen von fünf polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an Standardboden 1 (x/m : Substanzgehalt am Boden in $\mu\text{g/g}$ Trockengewicht; c_e : Substanzkonzentration in der wässrigen Lösung in $\mu\text{g/ml}$)

Dieses lineare Adsorptionsverhalten bedeutet anschaulich, daß das Verteilungsgleichgewicht der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches unabhängig von der Anfangskonzentration der jeweiligen Verbindung ist und jede Substanz zu einem bestimmten, nicht von der Ausgangsmenge abhängigen relativen Anteil am Boden adsorbiert wird. Dies ermöglicht die Übertragung der Versuchsergebnisse, die nur

mit einer einzigen Substanzkonzentration bestimmt wurden, auch auf andere Konzentrationen innerhalb des linearen Bereiches der Freundlich-Isothermen.

Tabelle 4.1-3: Parameter der Freundlich-Adsorptionsisothermen (Steigung $1/n$, Freundlich-Verteilungskoeffizient K_f , quadratischer Regressionskoeffizient r^2) sowie zum Vergleich die nur mit einer Substanzkonzentration bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d von fünf polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an Standardboden 1

Substanz	$1/n$	K_f	r^2	K_d
Acenaphthylen	0,86	9,32	0,991	10,11
Acenaphthen	0,92	12,32	0,991	12,29
Fluoren	0,94	18,78	0,993	17,85
Phenanthren	0,86	33,57	0,993	44,69
Anthracen	0,80	37,69	0,992	60,36

4.2 Adsorptionsversuche

4.2.1 Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser

Die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde an allen Standardböden und an allen Böden aus dem Umland einer ehemaligen Sondermülldeponie (siehe Kapitel 3.1.3) mehrfach bestimmt. Die Durchführung der Adsorptionsversuche und die Aufarbeitung der Proben erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.1 und 3.3.1 beschrieben. Die Quantifizierung der Substanzen erfolgte gaschromatographisch wie in Kapitel 3.4.1 dargestellt. Die Nachweisgrenzen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Durchführung der Batch-Versuche wurden mittels Flammenionisationsdetektor anhand eines Signal:Rausch-Verhältnisses von 3:1 ermittelt und sind in Tabelle 4.2-1 zusammengestellt. Die Nachweisgrenzen der Substanzen liegen zwischen 5 µg/l und 10 µg/l; für alle polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bedeutet dies, daß eine Verbindung unterhalb der Nachweisgrenze zu weniger als 1 % der Ausgangskonzentration in der wäßrigen Lösung vorliegt oder umgekehrt ihre Adsorption an den jeweiligen Boden mindestens 99 % beträgt.

Tabelle 4.2-1: Nachweisgrenzen [µg/l] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Lösung eines Batch-Versuches (NWG)

Substanz	NWG	Substanz	NWG	Substanz	NWG
Acenaphthylen	8,7	Phenanthren	5,9	Pyren	5,4
Acenaphthen	4,9	Anthracen	5,2	Benzo[a]anthracen	9,6
Fluoren	5,4	Fluoranthen	5,9	Chrysen	8,6

Die Adsorptionsversuche an den verschiedenen Böden wurden stets mit derselben Substanzkonzentration durchgeführt. Die nach der Dotierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Lösung resultierende Anfangskonzentration betrug etwa 500 µg/l je Substanz und war um den Faktor 1000 geringer als die Konzentration der jeweiligen Verbindung in ihrer Einzelsubstanz-Standardlösung (siehe Kapitel 3.1.1). Da Glaswandadsorptionseffekte in Gegenwart eines Bodens ausgeschlossen werden konnten (siehe Kapitel 4.1.1), wurde die am Boden adsorbierte Menge einer Verbindung aus der Differenz zwischen zudotierter und im Eluat detektierter Substanzmenge ermittelt. Der Verteilungskoeffizient K_d einer Substanz wurde für jeden Boden mit der in Kapitel 2.2 näher erläuterten Gleichung berechnet.

$$K_d = \frac{x / m}{c_e}$$

K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

x/m : Gehalt der am Boden adsorbierten Substanz in µg pro g Trockengewicht des Bodens

c_e : Konzentration der in der wäßrigen Lösung gelösten Substanz in µg pro ml Lösung

Tabelle 4.2-2: Mittelwerte der relativen Substanzkonzentration im Eluat (c_e/c_o) nach Adsorption an die untersuchten Böden mit Standardabweichung ($\pm S$) sowie die aus den Substanzgehalten am Boden und in der wässrigen Lösung berechneten Verteilungskoeffizienten (K_d und $\log K_d$) für Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen

Substanz	Boden	C_{org}	c_e / c_o	$\pm S$	K_d	$\log K_d$
Acenaphthylen	Boden 1	0,7 %	0,34	0,02	10,11	1,00
	Boden 2	1,3 %	0,29	0,01	13,26	1,12
	Boden D	2,1 %	0,22	0,01	19,84	1,30
	Boden 3	2,3 %	0,14	0,01	33,68	1,53
	Boden C	3,6 %	0,13	0,01	39,31	1,59
	Boden B	8,2 %	0,06	0,01	106,49	2,03
	Boden A	12,6 %	0,05	< 0,01	142,57	2,15
Acenaphthen	Boden 1	0,7 %	0,30	0,02	12,29	1,09
	Boden 2	1,3 %	0,25	0,01	16,08	1,21
	Boden D	2,1 %	0,18	0,01	24,52	1,39
	Boden 3	2,3 %	0,12	< 0,01	40,28	1,61
	Boden C	3,6 %	0,11	< 0,01	48,51	1,69
	Boden B	8,2 %	0,04	< 0,01	141,11	2,15
	Boden A	12,6 %	0,04	< 0,01	182,90	2,26
Fluoren	Boden 1	0,7 %	0,23	0,01	17,85	1,25
	Boden 2	1,3 %	0,18	< 0,01	25,04	1,40
	Boden D	2,1 %	0,14	< 0,01	33,37	1,52
	Boden 3	2,3 %	0,08	< 0,01	62,84	1,80
	Boden C	3,6 %	0,08	0,01	69,41	1,84
	Boden B	8,2 %	0,03	0,01	175,13	2,24
	Boden A	12,6 %	0,03	< 0,01	193,50	2,29
Phenanthren	Boden 1	0,7 %	0,10	0,01	44,69	1,65
	Boden 2	1,3 %	0,08	< 0,01	58,25	1,77
	Boden D	2,1 %	0,06	0,01	94,13	1,97
	Boden 3	2,3 %	0,04	< 0,01	136,14	2,13
	Boden C	3,6 %	0,03	< 0,01	178,11	2,25
	Boden B	8,2 %	0,02	0,01	379,84	2,58
	Boden A	12,6 %	0,02	< 0,01	395,73	2,60
Anthracen	Boden 1	0,7 %	0,08	0,01	60,36	1,78
	Boden 2	1,3 %	0,07	0,01	76,07	1,88
	Boden D	2,1 %	0,03	< 0,01	154,84	2,19
	Boden 3	2,3 %	0,03	< 0,01	181,13	2,26
	Boden C	3,6 %	0,02	< 0,01	266,79	2,43
	Boden B	8,2 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden A	12,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.

C_{org} = organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens

n.b. = nicht berechenbar

Tabelle 4.2-3: Mittelwerte der relativen Substanzkonzentration im Eluat (c_e/c_o) nach Adsorption an die untersuchten Böden mit Standardabweichung ($\pm S$) sowie die aus den Substanzgehalten am Boden und in der wässrigen Lösung berechneten Verteilungskoeffizienten (K_d und $\log K_d$) für Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen

Substanz	Boden	C_{org}	c_e / c_o	$\pm S$	K_d	$\log K_d$
Fluoranthren	Boden 1	0,7 %	0,04	0,01	113,54	2,06
	Boden 2	1,3 %	0,04	< 0,01	120,26	2,08
	Boden D	2,1 %	0,03	< 0,01	171,09	2,23
	Boden 3	2,3 %	0,02	< 0,01	283,52	2,45
	Boden C	3,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden B	8,2 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden A	12,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
Pyren	Boden 1	0,7 %	0,03	< 0,01	159,46	2,20
	Boden 2	1,3 %	0,03	0,01	157,28	2,20
	Boden D	2,1 %	0,03	0,01	202,15	2,31
	Boden 3	2,3 %	0,02	< 0,01	227,29	2,36
	Boden C	3,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden B	8,2 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden A	12,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
Benzo[a]anthracen	Boden 1	0,7 %	0,03	< 0,01	201,60	2,30
	Boden 2	1,3 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden D	2,1 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden 3	2,3 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden C	3,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden B	8,2 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden A	12,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
Chrysen	Boden 1	0,7 %	0,04	0,01	137,80	2,14
	Boden 2	1,3 %	0,03	< 0,01	181,86	2,26
	Boden D	2,1 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden 3	2,3 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden C	3,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden B	8,2 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.
	Boden A	12,6 %	< 0,01	-	n.b.	n.b.

C_{org} = organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens

n.b. = nicht berechenbar

Das Volumen der wässrigen Lösung betrug bei allen Adsorptionsversuchen 25 ml. Das Trockengewicht der Böden wurde mehrfach nach der von der OECD vorgeschlagenen Methode (Erhitzen des luftgetrockneten Bodens auf 100°C über zwölf Stunden) bestimmt [97]. Es nimmt mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ab. Für die Batch-Versuche wurden stets 5 g eines luftgetrockneten Bodens verwendet, das entsprechende Trockengewicht des Bodens betrug beim Standardboden 1 ($C_{org} = 0,7 \%$) 4,8 g, beim Standardboden 2 ($C_{org} = 1,3 \%$) 4,7 g, beim Standardboden 3 ($C_{org} = 2,3 \%$) 4,4 g, beim Boden A aus dem Umland der ehemaligen Sondermülldeponie ($C_{org} = 12,6 \%$) 3,7 g, beim Boden B ($C_{org} =$

8,2 %) 4,0 g, beim Boden C ($C_{\text{org}} = 3,6 \%$) 4,3 g und beim Boden D ($C_{\text{org}} = 2,1 \%$) 4,5 g. Am Standardboden 1 wurden insgesamt 22, am Boden A sieben, am Standardboden 3 vier und an den übrigen Böden jeweils zwei voneinander unabhängige Adsorptionsversuche durchgeführt. In den Tabellen 4.2-2 und 4.2-3 sind die Mittelwerte der relativen Substanzkonzentration im Eluat mit Standardabweichung sowie die aus den Gehalten einer Substanz am Boden und in der wässrigen Lösung berechneten Verteilungskoeffizienten für alle polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an allen untersuchten Böden zusammengestellt. Die Böden sind in diesen Tabellen nach ansteigendem organischen Kohlenstoffgehalt angeordnet.

Die im Eluat detektierte Substanzmenge nimmt sowohl mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens als auch mit zunehmender Lipophilie der Substanz ab. Umgekehrt nimmt in diesen Richtungen die Adsorption am Boden und damit auch der K_d -Wert zu. Die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt am kohlenstoffärmsten Boden zwischen 66 % und 97 % und am kohlenstoffreichsten Boden zwischen 95 % und über 99 %. Die relative Standardabweichung der Mittelwerte der experimentellen Daten aus mehreren voneinander unabhängigen Versuchsdurchführungen beträgt meist weniger als 10 %, lediglich bei den schwererflüchtigen Substanzen Fluoranthen, Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen sowie an den kohlenstoffreichen Böden A und B liegt sie in der Regel etwas darüber. Wie aus den Tabellen 4.2-2 und 4.2-3 ersichtlich liegt die absolute Standardabweichung auch in diesen Fällen in der gleichen Größenordnung wie bei den leichterflüchtigen Aromaten an den kohlenstoffärmeren Böden, der äußerst kleine Mittelwert der Substanzmenge im Eluat sorgt allerdings für entsprechend größere Werte bei der relativen Standardabweichung.

Die Beobachtung, daß die Adsorption der Substanzen mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens bzw. mit zunehmender Substanzlipophilie ansteigt, läßt sich durch Korrelation der Verteilungskoeffizienten K_d mit den entsprechenden Parametern der Böden bzw. der Substanzen veranschaulichen. Grundlage für diese Betrachtungen ist die in Kapitel 2.2 beschriebene Verteilungstheorie, nach der die Verteilung einer Substanz zwischen Boden und wässriger Lösung analog einer Verteilung in einem Zweiphasensystem aus nicht miteinander mischbaren Flüssigkeiten behandelt werden kann. Daraus ergeben sich die folgenden Möglichkeiten der Korrelationen und Berechnungen:

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \Leftrightarrow K_d = K_{oc} * f_{oc}$$

$$\log K_{oc} = a * \log K_{ow} + b$$

$$\log K_d = \log K_{oc} + \log f_{oc} = a * \log K_{ow} + b + \log f_{oc} \Rightarrow$$

$$\log K_d = a * \log K_{ow} + c$$

K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

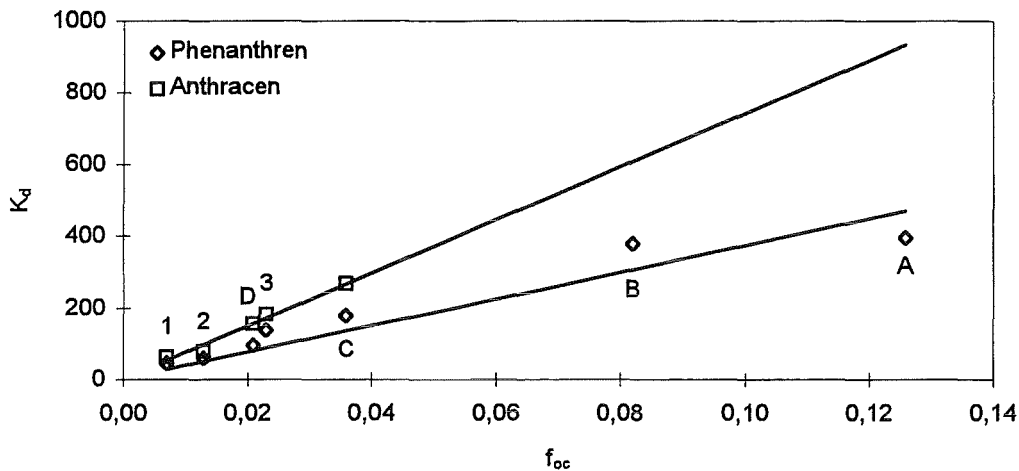
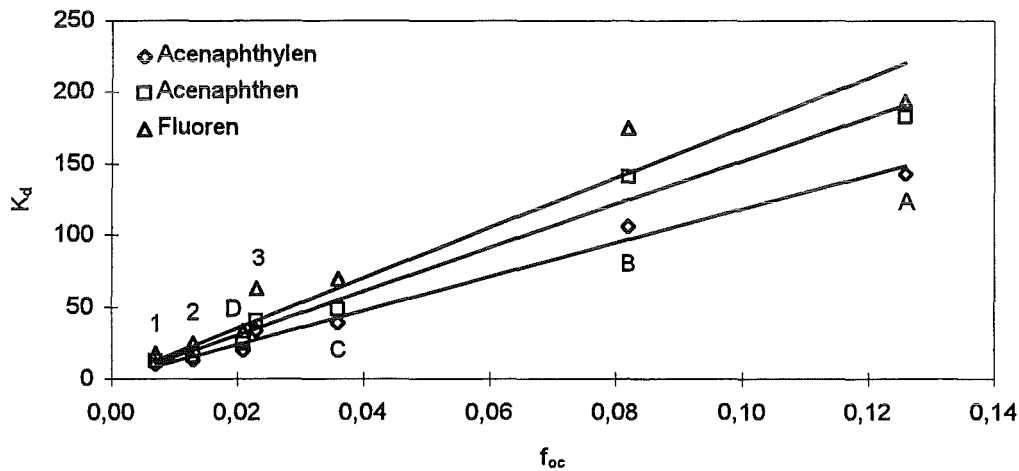
K_{oc} : auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

f_{oc} : organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens auf Massenbasis (g/g)

K_{ow} : Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Substanz

a, b, c : Konstanten der Korrelationsgeraden

Die Korrelation der Verteilungskoeffizienten K_d mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden f_{oc} ergibt für jede Substanz eine Ursprungsgerade, deren Steigung einem normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} entspricht. Die positiven Werte der Geradensteigungen verdeutlichen, daß die Adsorptionsrate einer Substanz mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ebenfalls ansteigt. Der Verteilungskoeffizient K_{oc} ist durch die Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt unabhängig von den Eigenschaften der Böden, an denen er bestimmt wurde. Aus einer zufriedenstellenden Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten K_d und dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden f_{oc} kann gefolgert werden, daß die organische Bodenmatrix der für die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe praktisch allein verantwortliche Parameter eines Bodens ist.



1, 2, 3: Standardböden 1, 2 und 3

A, B, C, D: Böden A, B, C und D aus dem Umland einer ehemaligen Sondermülldeponie

Abbildung 4.2-1: Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_d mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden f_{oc} für fünf polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

In Abbildung 4.2-1 ist diese Korrelation für fünf aromatische Substanzen dargestellt. Die entsprechende Korrelation für die schwererflüchtigen Verbindungen Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen ist schwierig, weil bei ihnen nur wenige Meßwerte aus den Adsorptionsversuchen an den kohlenstoffärmeren Böden zur Verfügung stehen, während aufgrund der praktisch quantitativ verlaufenden Adsorption an die kohlenstoffreicheren Böden eine Berechnung der K_d -Werte nicht möglich ist. Aber auch bei Vorliegen nur eines einzigen Meßwertes wie bei Benzo[a]anthracen ist die Berechnung eines K_{oc} -Wertes über die Beziehung zwischen den Verteilungskoeffizienten K_d und K_{oc} möglich; die derart bestimmten normierten Verteilungskoeffizienten sind aber sicherlich weniger genau als die aus den Versuchen an allen Böden ermittelten K_{oc} -Werte. Die Ergebnisse der Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten K_d und dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens f_{oc} , die normierten Verteilungskoeffizienten (K_{oc} und $\log K_{oc}$) sowie die quadratischen Regressionskoeffizienten der Korrelationsgeraden, sind in Tabelle 4.2-4 zusammengefaßt. Außerdem sind die der Literatur entnommenen Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit aufgeführt [83,105,108]. Diese stellen ein direktes Maß für die lipophilen Eigenschaften der Substanzen dar.

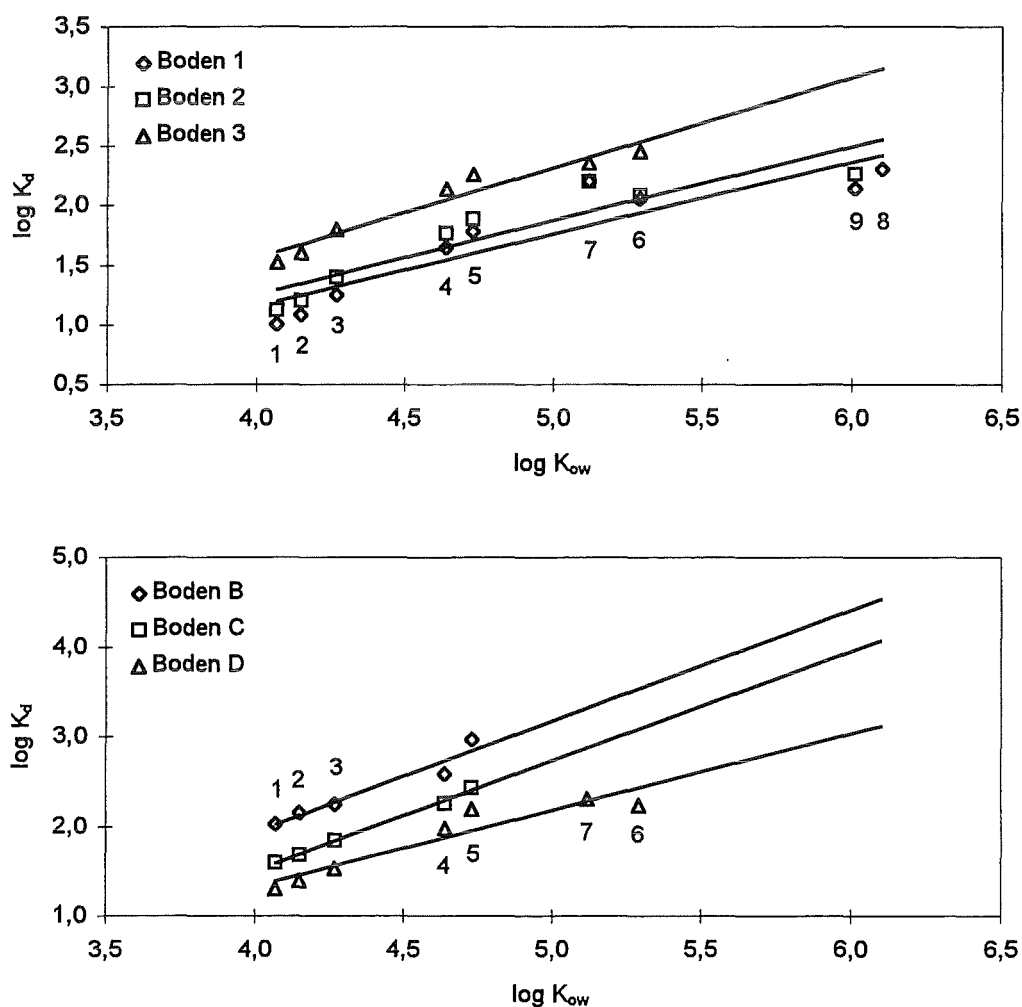
Tabelle 4.2-4: Parameter der Regressionsgeraden aus der Korrelation der Verteilungskoeffizienten K_d mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden f_{oc} (normierter Verteilungskoeffizient K_{oc} und $\log K_{oc}$, quadratischer Regressionskoeffizient r^2) sowie der Literatur entnommene Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Substanz	K_{oc}	r^2	$\log K_{oc}$	$\log K_{ow}$
Acenaphthylen	1178	0,992	3,07	4,07
Acenaphthen	1519	0,990	3,18	4,15
Fluoren	1748	0,974	3,24	4,27
Phenanthren	3731	0,936	3,57	4,64
Anthracen	7421	0,951	3,87	4,73
Fluoranthren	10498	-	4,02	5,29
Pyren	10634	-	4,03	5,12
Benzo[a]anthracen	28800	-	4,46	6,10
Chrysen	15255	-	4,18	6,01

Für Abbildung 4.2-1 wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit der für einen Boden gemittelte K_d -Wert verwendet. Eine exakte Gewichtung der unterschiedlichen Anzahl an Adsorptionsversuchen, die an den verschiedenen Böden durchgeführt wurden, wird durch die Berücksichtigung jedes einzelnen Verteilungskoeffizienten aller Adsorptionsexperimente erreicht. Die entsprechenden Korrelationsdiagramme sind aber aufgrund der Darstellung vieler Einzelversuche sehr unübersichtlich, und die resultierenden normierten Verteilungskoeffizienten unterscheiden sich von den oben angegebenen K_{oc} -Werten nur unwesentlich.

Die Korrelation der Verteilungskoeffizienten K_d mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} der Substanzen erfolgt in einem doppeltlogarithmischen Maßstab. Nach der Verteilungstheorie ergibt sich für jeden Boden ein linearer Zusammenhang zwischen den $\log K_d$ - und den $\log K_{ow}$ -Werten. Die erhaltenen Regressionsgeraden sollten parallel zueinander verlaufen,

da sich die Geradengleichungen theoretisch nicht in ihrer Steigung, sondern nur in ihrem Ordinatenschnittpunkt durch einen vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens abhängigen Faktor unterscheiden. In Abbildung 4.2-2 ist diese Korrelation zwischen den Boden/Wasser- und den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten wiedergegeben. Sie ergibt Korrelationsgeraden mit quadratischen Regressionskoeffizienten von 0,83 bis 0,94 für die Standardböden 1, 2 und 3 sowie von 0,89 bis 1,00 für die Böden B, C und D. Für den Boden A konnte keine derartige Korrelation erstellt werden, da dieser Boden durch seinen hohen organischen Kohlenstoffgehalt die meisten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe praktisch quantitativ adsorbiert und dadurch für eine signifikante Korrelation zu wenige Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten zur Verfügung stehen.



1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthen, 7 Pyren, 8 Benzo[a]anthracen, 9 Chrysen

Abbildung 4.2-2: Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_d$) mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Standardböden (oben) und für die Böden aus dem Umland einer ehemaligen Sondermülldeponie (unten)

Die positiven Werte der Geradensteigungen verdeutlichen, daß mit zunehmendem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und damit mit zunehmender Substanzlipophilie die Adsorption an einen bestimmten Boden ebenfalls zunimmt. Die Regressionsgeraden verlaufen bei den Standardböden und bei den Böden aus dem Umland der ehemaligen Sondermülldeponie jeweils annähernd parallel zueinander. Je höher der organische Kohlenstoffgehalt eines Bodens ist, desto mehr wird dessen Regressionsgerade zu größeren Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten hin verschoben. Die Regressionsgeraden der Böden aus dem Sondermülldeponie-Umland verlaufen allerdings durchweg steiler als die der Standardböden. Die Ursache für diese Beobachtung ist nicht bekannt. Es können jedoch Unterschiede in den Eigenschaften der Standardböden und der Böden aus dem Umland der ehemaligen Sondermülldeponie vermutet werden, welche die Adsorption der Substanzen in einem untergeordneten Maß beeinflussen, aber durch die ausschließliche Berücksichtigung des organischen Kohlenstoffgehaltes in der Verteilungstheorie nicht erfaßt werden.

Für die Vorhersage der Verteilung einer Substanz mit bekanntem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten zwischen der wäßrigen Phase und einem Boden mit bekanntem organischen Kohlenstoffgehalt ist die Korrelation zwischen den normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten und den K_{ow} -Werten sinnvoll. Diese Korrelation erfolgt wie bei der dargestellten Korrelation zwischen den Verteilungskoeffizienten K_d und K_{ow} im doppeltlogarithmischen Maßstab. Nach der Verteilungstheorie ergibt sich eine einzige Korrelationsgerade, die praktisch einer Vereinigung der parallelen Regressionsgeraden für verschiedene Böden bei der Korrelation von $\log K_d$ und $\log K_{ow}$ entspricht und durch die Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt unabhängig von den Eigenschaften eines Bodens ist. In Abbildung 4.2-3 ist diese Korrelation zwischen $\log K_{oc}$ - und $\log K_{ow}$ -Werten dargestellt. Es ergibt sich ein linearer Zusammenhang mit einem quadratischen Regressionskoeffizienten von 0,91. Zu Vergleichszwecken wurden zusätzlich auch Ergebnisse von Adsorptionsversuchen mit Chlorbenzolen und mit Hexachlorcyclohexan-Isomeren (HCH) aus einer anderen Arbeit in diese Abbildung mit einbezogen [32].

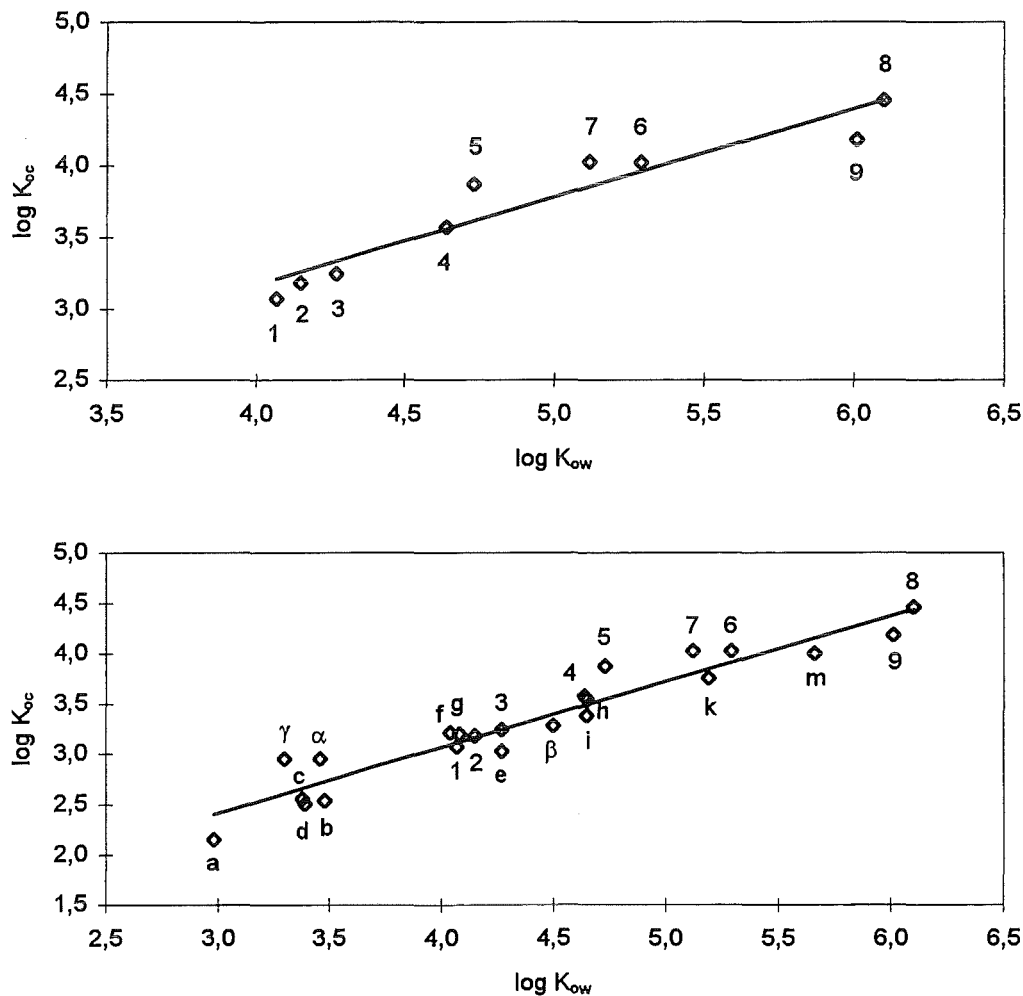
Trotz der Unterschiede zwischen den drei Substanzgruppen (Chlorbenzole sind aromatisch und chloriert, polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe sind aromatisch aber nicht chloriert, Hexachlorcyclohexan-Isomere sind chloriert aber nicht aromatisch), stimmen die Korrelationen zwischen den Verteilungskoeffizienten K_{oc} und K_{ow} ausgesprochen gut miteinander überein. Die Geradengleichungen der linearen Regression lauten für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe separat sowie für alle drei Substanzgruppen zusammen wie folgt:

$$\text{PAK:} \quad \log K_{oc} = 0,616 * \log K_{ow} + 0,699 \quad r^2 = 0,907$$

$$\text{PAK, HCH, Chlorbenzole:} \quad \log K_{oc} = 0,652 * \log K_{ow} + 0,458 \quad r^2 = 0,917$$

Die Geradengleichung der linearen Regression ändert sich bei Berücksichtigung der chlorierten Verbindungen nur unwesentlich. Mit diesen Gleichungen läßt sich bei bekanntem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz deren normierter Verteilungskoeffizient K_{oc} berechnen. Aus dem normierten Verteilungskoeffizienten kann bei bekanntem organischen Kohlenstoffgehalt eines Bodens der tatsächliche Verteilungskoeffizient K_d dieser Substanz an dem betrachteten Boden ermittelt werden und aus diesem wiederum bei bekanntem Volumen

der wässrigen Lösung und bekanntem Trockengewicht des Bodens die relativen Anteile der Substanz in der flüssigen und in der festen Phase. Ist darüber hinaus die Gesamtmenge der Substanz im System bekannt, lassen sich auch die absoluten Substanzmengen am Boden und in der wässrigen Lösung berechnen. Damit kann auf sehr einfache Weise aus einem Literaturwert (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient der Substanz) und einem Parameter des Bodens (organischer Kohlenstoffgehalt) die Verteilung einer Substanz im betrachteten System ermittelt sowie eine nützliche Abschätzung des gelösten Substanzanteiles und der zu erwartenden Mobilität dieser Verbindung vorgenommen werden.



- PAK: 1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthren, 7 Pyren, 8 Benzo[a]anthracen, 9 Chrysen
- Chlorbenzole: a Monochlorbenzol, b o-Dichlorbenzol, c m-Dichlorbenzol, d p-Dichlorbenzol, e 1,2,3-Trichlorbenzol, f 1,2,4-Trichlorbenzol, g 1,3,5-Trichlorbenzol, h 1,2,3,4-Tetrachlorbenzol, i 1,2,3,5-Tetrachlorbenzol, k Pentachlorbenzol, m Hexachlorbenzol
- HCH-Isomere: α α -Hexachlorcyclohexan, β β -Hexachlorcyclohexan, γ γ -Hexachlorcyclohexan

Abbildung 4.2-3: Korrelation der normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$) mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (oben) sowie in Verbindung mit Chlorbenzolen und Hexachlorcyclohexan-Isomeren (unten)

4.2.2 Adsorption der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl

Die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurde an verschiedenen Böden und mit unterschiedlichen Ölen durchgeführt. Um mit den dabei erhaltenen Versuchsdaten Berechnungen durchführen zu können, war es notwendig, auch die Verteilung des Öles selbst zwischen fester und flüssiger Phase zu ermitteln. Dazu wurde im Konzentrationsbereich zwischen 0,1 g/l und 5,9 g/l die Adsorption des Modellöles, des Dieselöles und des Sickeröles am Standardboden 1 untersucht. Die experimentellen Daten der Adsorption des Modellöles am Standardboden 3 wurden einer anderen Arbeit entnommen [33,38]. Die Durchführung der Adsorptionsversuche erfolgte wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben; die Aufarbeitung der Proben wurde wie in Kapitel 3.3.2 dargestellt mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan als Extraktionsmittel der verschiedenen Öle aus der wäßrigen Phase durchgeführt. Die organischen Lösungen wurden IR-spektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.2), die Quantifizierung des im Eluat vorhandenen Öles erfolgte über eine Squalan-Eichkurve unter Berücksichtigung des von dem jeweiligen Öl abhängigen Korrekturfaktors (siehe Kapitel 3.1.2).

Tabelle 4.2-5: Absolutmengen an Öl [mg] in der Probe insgesamt ($m_{\text{öl}}$) und in der flüssigen Phase (m_e) nach Adsorption an die Standardböden 1 und 3

Modellöl an Boden 3		Modellöl an Boden 1		Dieselöl an Boden 1		Sickeröl an Boden 1	
$m_{\text{öl}}$	m_e	$m_{\text{öl}}$	m_e	$m_{\text{öl}}$	m_e	$m_{\text{öl}}$	m_e
4,8	2,2	2,0	0,5	5,1	2,9	1,7	< 0,2
14,4	5,9	15,0	6,6	12,2	8,6	11,1	0,7
23,0	9,7	24,1	12,3	24,4	16,5	28,2	2,8
30,0	12,7	25,6	15,8	26,2	15,4	29,9	1,4
55,2	23,0	52,3	32,1	49,9	34,3	57,5	4,9
99,4	47,4	75,6	44,4	86,3	59,9	72,4	7,8
149,6	83,8	98,5	51,9	111,0	71,7	97,3	11,2
250,2	122,3	120,5	68,5	133,0	90,3	124,3	15,6
		130,1	75,0	147,2	92,1	130,8	13,4
						143,2	20,2

In Tabelle 4.2-5 sind die Ausgangsmengen und die nach einer Schüttelzeit von 16 Stunden in der flüssigen Phase detektierten Mengen an Öl für alle untersuchten Systeme zusammengestellt. Die Darstellung der im Eluat analysierten Öl-Konzentration c_e gegen die Ausgangskonzentration $c_{\text{öl}}$ ergibt in allen Fällen eine Ursprungsgerade (Abbildung 4.2-4). Der adsorbierte Anteil eines Öles hängt damit im untersuchten Konzentrationsbereich linear von der eingesetzten Öl-Menge ab, die relative Verteilung des Öles zwischen Boden und flüssiger Phase ist unabhängig von der Ausgangskonzentration des Öles in der Probe. Abweichungen vom linearen Adsorptionsverhalten konnten weder für niedrige noch für hohe Öl-Gehalte festgestellt werden. Die Gleichungen der bei der linearen Regression erhaltenen Ursprungsgeraden lauten für die verschiedenen Öle an den Böden 1 und 3 wie folgt:

Modellöl an Boden 3:	$c_e = 0,500 * c_{öl}$	$r^2 = 0,991$
Modellöl an Boden 1:	$c_e = 0,567 * c_{öl}$	$r^2 = 0,995$
Dieselöl an Boden 1:	$c_e = 0,655 * c_{öl}$	$r^2 = 0,995$
Sickeröl an Boden 1:	$c_e = 0,119 * c_{öl}$	$r^2 = 0,943$

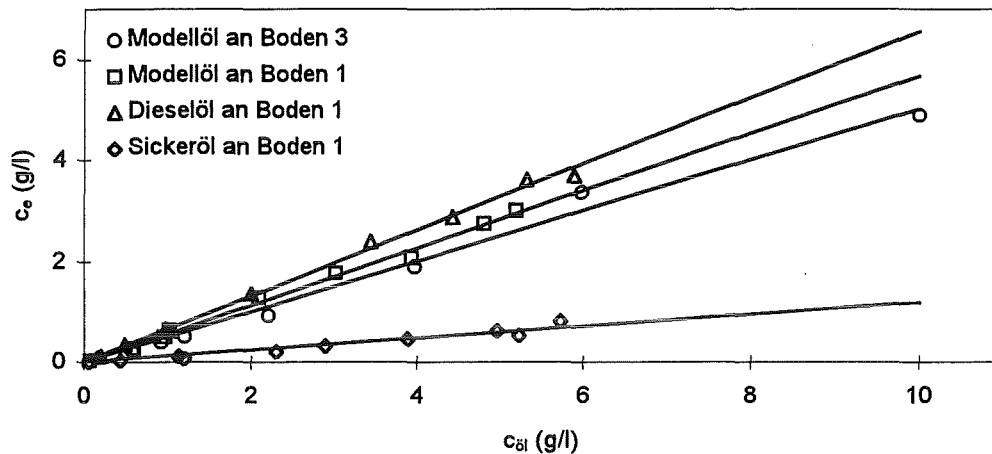


Abbildung 4.2-4: Abhängigkeit des Öl-Gehaltes in der flüssigen Phase (c_e) von der Ausgangskonzentration des Öles ($c_{öl}$)

Die Adsorption des Sickeröles an den Boden 1 ist mit 88 % am ausgeprägtesten. Selbst bei Berücksichtigung der Tatsache, daß das Sickeröl nur zu 54 % aus mit Hexan extrahierbaren, organischen Verbindungen besteht (der übrige Teil setzt sich vermutlich aus Wasser und darin gelösten Salzen zusammen), ist die Adsorptionsrate mit 78 % bezogen auf den organischen Sickeröl-Anteil immer noch wesentlich höher als die des Modellöles und des Dieselöles. Die Adsorptionsraten des Modell- und des Dieselöles an Boden 1 liegen in der gleichen Größenordnung, wobei das Modellöl mit 43 % etwas stärker an den Boden gebunden wird als das Dieselöl mit 34 %. An den kohlenstoffreicheren Boden 3 adsorbiert das Modellöl mit 50 % etwas mehr als an den kohlenstoffärmeren Boden 1. Die Verteilung eines Öles zwischen flüssiger und fester Phase hängt demnach auch vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ab, hauptsächlich aber von der chemischen Zusammensetzung des Öles. Ein hoher Anteil an schwerflüchtigen organischen Substanzen wie im Sickeröl sorgt für eine ausgesprochen starke Fixierung an den Boden.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Öl-Gehalt in der flüssigen Phase und der Ausgangskonzentration des Öles wurde in die Berechnung der partiellen Verteilungskoeffizienten für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl mit einbezogen (siehe Kapitel 5.1). Dabei wurde angenommen, daß die Anwesenheit der im Vergleich zum Öl-Gehalt äußerst geringen Mengen der aromatischen Substanzen (Faktor 100 - 10000 geringer) keinen Einfluß auf das Verteilungsverhalten der Öle zwischen fester und flüssiger Phase ausübt.

4.2.3 Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl

Für die Untersuchung des Einflusses von Öl auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen Boden und flüssiger Phase wurden verschiedene Böden und unterschiedliche Öle verwendet. An den Böden 1 und 3 wurde der Einfluß des Modellöles aus Hexadecan und Pristan auf die Adsorption der aromatischen Substanzen untersucht. Am Boden 1 wurden darüber hinaus verschiedene Methoden der Probenherstellung angewandt und miteinander verglichen. Bei der üblichen Methode, die auch am Boden 3 sowie bei den anderen Ölen zur Anwendung kam, wurde das Öl direkt als erste Komponente in das leere Probenglas eingewogen (Methode 1). Bei der zweiten Methode wurde das Öl in ein separates Glasgefäß eingewogen, wäßrige Calciumchlorid-Lösung in entsprechender Menge zugegeben und beides durch Behandlung mit Ultraschall fein emulgiert. Von dieser Emulsion wurde unmittelbar nach der Ultraschall-Behandlung ein Volumen von 25 ml in das Probenglas zum bereits eingewogenen Boden gegeben (Methode 2). Bei der dritten Methode wurde das Öl in einen Rundkolben eingewogen und anschließend die entsprechende Menge an luftgetrocknetem Boden zugegeben. Die Verteilung des Öles auf dem Boden erfolgte durch einstündiges Schütteln am Rotationsverdampfer. In einem Validierungsversuch wurde sichergestellt, daß das Öl bei dieser Methode tatsächlich gleichmäßig auf dem Boden verteilt wird (siehe Kapitel 4.3.2). Unmittelbar nach der Verteilung des Öles auf dem Boden wurde dieser in das Probenglas eingewogen (Methode 3).

Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche an Boden 3 wurden einer früheren Arbeit entnommen [125,126] und sind an dieser Stelle zum Vergleich noch einmal mit aufgeführt. Außerdem wurden sie in die Modellierung des Adsorptionsverhaltens einbezogen (siehe Kapitel 5.1). Es wurde ebenfalls untersucht, ob die Versuchsergebnisse, die in Gegenwart des aus lediglich zwei aliphatischen Substanzen bestehenden Modellöles erhalten wurden, auch auf Systeme übertragen werden können, die mit sehr viel komplexer zusammengesetzten, realen Ölen kontaminiert sind. Dazu wurde am Boden 1 sowohl der Einfluß von handelsüblichem Dieselöl als auch der eines aus dem Sickerwasser einer ehemaligen Sondermülldeponie abgetrennten Öles (Sickeröl) auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen fester und flüssiger Phase untersucht.

Die Durchführung der Adsorptionsversuche erfolgte wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Die Anfangskonzentration der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Lösung betrug wie bei den Adsorptionsversuchen ohne Öl etwa 500 µg/l je Substanz (siehe Kapitel 4.2.1). Die Aufarbeitung der Proben erfolgte inklusive säulenchromatographischer Reinigung der organischen Lösung an Aluminiumoxid wie in Kapitel 3.3.2 dargestellt. Alle Proben mit Modellöl und mit Dieselöl sowie einzelne Proben mit Sickeröl wurden mittels GC-FID analysiert, die meisten Proben mit Sickeröl jedoch zur Unterscheidung der zudotierten, vollständig deuterierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von den im Sickeröl bereits enthaltenen, unmarkierten Substanzen mittels GC-AED (siehe Kapitel 3.4.1). Die am Boden adsorbierte Menge einer Verbindung wurde wie bei den Proben ohne Öl aus der Differenz zwischen zudotierter und im Eluat detektierter Substanzmenge ermittelt.

In Tabelle 4.2-6 sowie in den Abbildungen 4.2-5 und 4.2-6 sind die Ergebnisse der Adsorptionsversuche mit Modellöl an den Böden 1 und 3 dargestellt. Die in Tabelle 4.2-6 angege-

benen Werte sind zumindest Mittelwerte aus mehreren gaschromatographischen Analysen einer Probe, in einigen Fällen aus Gründen der Übersichtlichkeit auch Mittelwerte aus mehreren voneinander unabhängigen Versuchsdurchführungen. In den Abbildungen 4.2-5 und 4.2-6 sowie im Anhang sind dagegen die Werte der einzelnen Experimente separat aufgeführt.

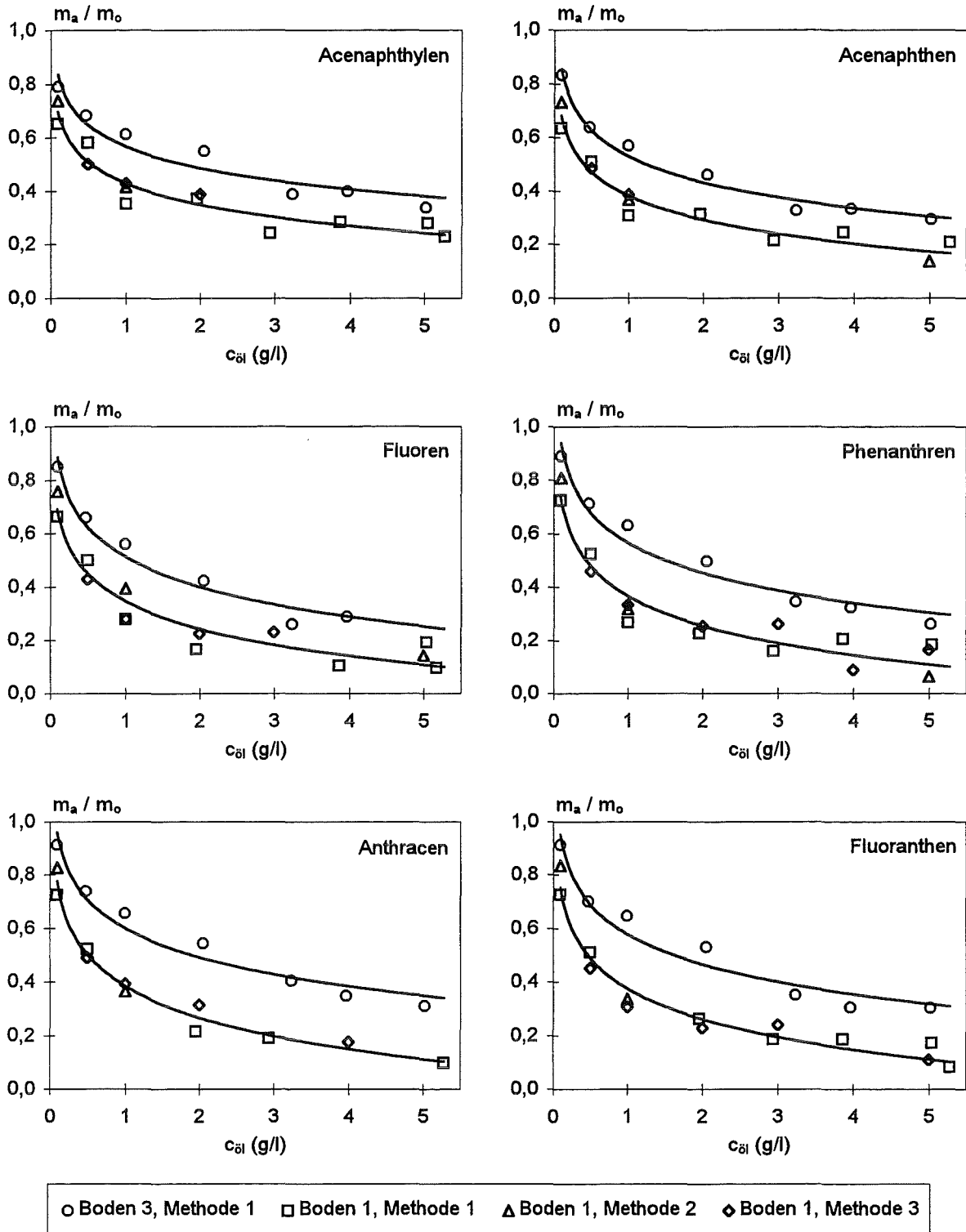
Tabelle 4.2-6: Relative Substanzkonzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat (c_e/c_0) nach Adsorption an Boden 1 bzw. an Boden 3 in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Modellöl

Boden 1		Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]						
Substanz	0,1	0,5	1,0	2,0	3,0	3,9	5,0	5,2
Acenaphthylen	0,28	0,46	0,60	0,62	0,76	0,72	0,82	0,77
Acenaphthen	0,27	0,50	0,65	0,64	0,79	0,76	0,80	0,79
Fluoren	0,25	0,54	0,68	0,80	0,77	0,90	0,83	0,91
Phenanthren	0,19	0,51	0,69	0,76	0,79	0,85	0,86	n.q.
Anthracen	0,17	0,49	0,66	0,73	0,74	0,78	0,72	0,90
Fluoranthren	0,16	0,52	0,73	0,75	0,79	0,88	0,89	0,92
Pyren	0,15	0,49	0,69	0,74	0,77	0,87	0,84	0,92
Benzo[a]anthracen	0,13	0,48	0,65	0,72	0,78	0,90	0,83	0,88
Chrysen	0,18	0,46	0,64	0,72	0,76	0,89	0,83	0,84

Boden 3		Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]					
Substanz	0,1	0,5	1,0	2,1	3,2	4,0	5,0
Acenaphthylen	0,21	0,32	0,39	0,45	0,61	0,60	0,66
Acenaphthen	0,17	0,36	0,43	0,54	0,67	0,67	0,71
Fluoren	0,15	0,34	0,44	0,58	0,74	0,71	n.q.
Phenanthren	0,11	0,29	0,37	0,50	0,65	0,68	0,74
Anthracen	0,09	0,26	0,34	0,46	0,60	0,65	0,69
Fluoranthren	0,09	0,30	0,35	0,47	0,65	0,69	0,70
Pyren	0,09	0,29	0,36	0,49	0,69	0,70	0,74
Benzo[a]anthracen	0,10	0,29	0,36	0,48	0,69	0,70	0,75
Chrysen	0,08	0,26	0,34	0,46	0,65	0,66	0,72

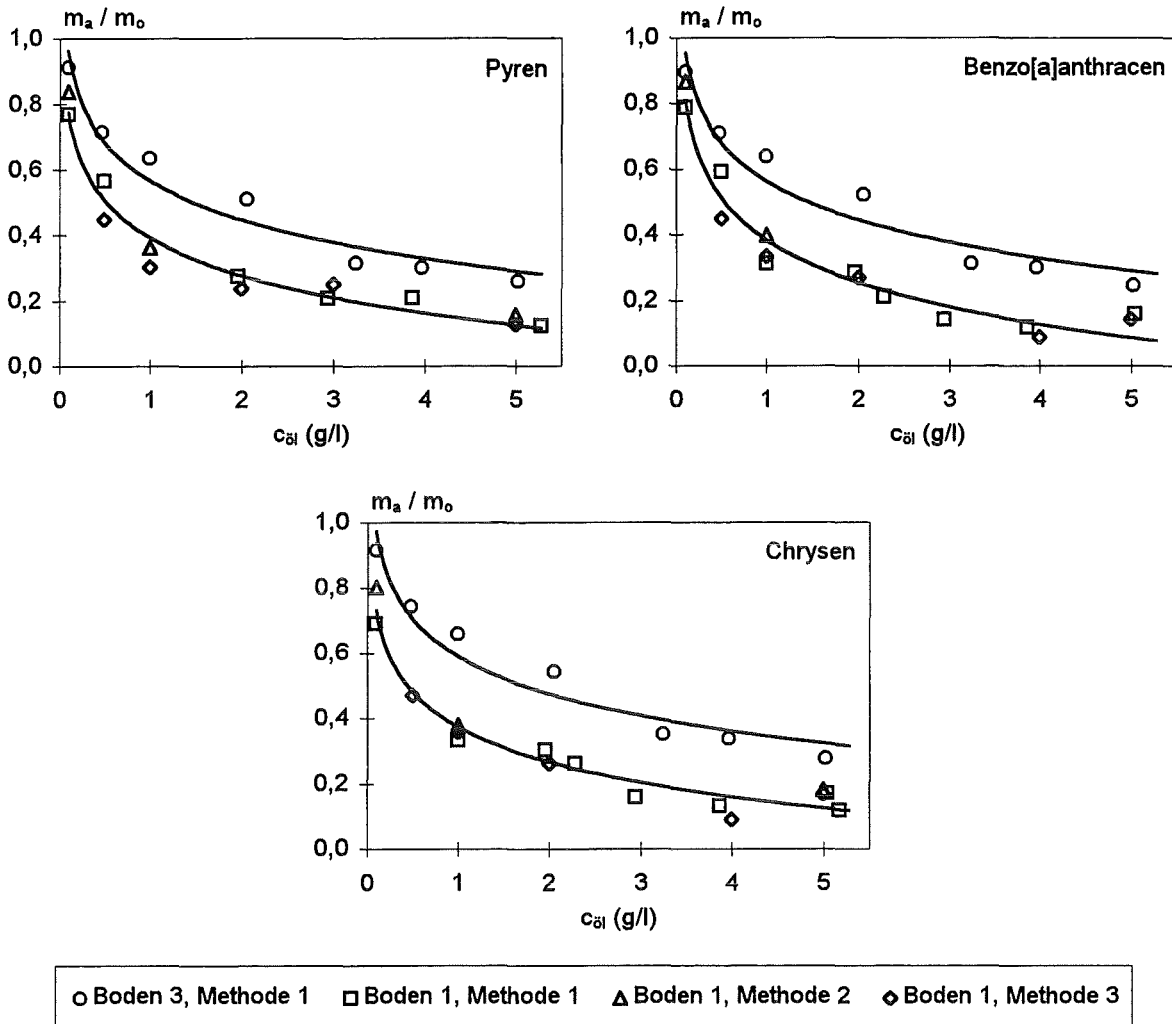
n.q. = nicht quantifizierbar

Bei hohen Öl-Gehalten in der Probe konnten nicht immer alle polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe quantifiziert werden. Problematisch erwies sich in diesen Fällen die säulenchromatographische Abtrennung der aliphatischen Modellöl-Substanzen von den aromatischen Verbindungen. Wurde das Modellöl mit einer relativ geringen Menge Hexan (50 ml) eluiert, enthielt auch die nachfolgende Aromaten-Fraktion noch erhebliche Mengen an Öl, was vor allem die Quantifizierung der Substanz Fluoren, in sehr seltenen Fällen auch noch die der schwererflüchtigen Verbindungen störte. Umgekehrt führte das Eluieren der aliphatischen Modellöl-Substanzen mit einer relativ großen Menge Hexan (100 - 150 ml) vermutlich zur vorzeitigen Eluierung eines Teils der beiden leichterflüchtigen Aromaten Acenaphthylen und Acenaphthen in die erste Fraktion, was deren vollständige Quantifizierung in der nachfolgenden Aromaten-Fraktion unmöglich machte. Weil für eine Versuchsreihe aber zahlreiche Einzelversuche durchgeführt wurden, konnten trotz Wegfall einzelner Werte signifikante Aussagen abgeleitet werden.



Methode 1: Einwaage des Öles in das Probenglas
 Methode 2: Zugabe einer fein verteilten Öl/Wasser-Emulsion
 Methode 3: direkte Dotierung und Verteilung des Öles auf dem Boden

Abbildung 4.2-5: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren an Boden 1 und an Boden 3 in Gegenwart von Modellöl (Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)



Methode 1: Einwaage des Öles in das Probenglas
 Methode 2: Zugabe einer fein verteilten Öl/Wasser-Emulsion
 Methode 3: direkte Dotierung und Verteilung des Öles auf dem Boden

Abbildung 4.2-6: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 und an Boden 3 in Gegenwart von Modellöl (Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

Am Boden 1 wurde der Einfluß des Modellöles auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in insgesamt 20 Einzelexperimenten untersucht. Die oben beschriebenen unterschiedlichen Methoden der Probenherstellung haben keinen systematischen Einfluß auf das Ergebnis. Das System Boden/Wasser/Öl erweist sich in dieser Hinsicht als ausgesprochen stabil. Die Verteilung der aromatischen Substanzen ist also unabhängig davon, ob das Öl in einer Emulsion mit der wäßrigen Calciumchlorid-Lösung, auf dem Boden verteilt oder separat in das Probenglas gegeben wird. Außerdem sind die Ergebnisse der Versuchsreihen innerhalb bestimmter Fehlergrenzen über einen längeren Zeitraum sehr gut reproduzierbar.

Die Adsorption aller Substanzen nimmt in Gegenwart des Modellöles stark ab. Ausgehend von einer Adsorptionsrate zwischen 66 % und 97 % am Boden 1 im ölfreien System sinkt sie innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches des Öles auf eine Adsorptionsrate von etwa 10 - 20 %. Die Fähigkeit des Bodens, in Gegenwart einer zusätzlichen lipophilen Phase die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu binden, nimmt schon bei einer relativ geringen Menge an Öl sehr stark ab. Am kohlenstoffreicheren Boden 3 nimmt die Adsorption der aromatischen Substanzen innerhalb desselben Konzentrationsbereiches des Modellöles von 86 % bis über 99 % im ölfreien System auf etwa 30 - 40 % bei höheren Öl-Gehalten ab. Das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 3 ist praktisch analog zu demjenigen an Boden 1, jedoch zu größeren Adsorptionsraten hin verschoben. Der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens, der im ölfreien System der entscheidende Bodenparameter für das Ausmaß der Adsorption einer organischen Verbindung ist (siehe Kapitel 4.2.1), bleibt demnach auch in Gegenwart des Modellöles vollständig erhalten. Die Differenz zwischen den Adsorptionsraten einer Substanz an den beiden Böden 1 und 3 aufgrund der unterschiedlichen organischen Kohlenstoffgehalte bleibt über den gesamten untersuchten Konzentrationsbereich des Öles nahezu konstant.

Zur Prüfung der Frage, ob die mit dem Modellöl erhaltenen Ergebnisse auch auf Systeme übertragen werden können, die mit wesentlich komplexer zusammengesetzten Ölen kontaminiert sind, wurden weitere Adsorptionsversuche an Boden 1 mit handelsüblichem Dieselöl und mit einem aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie abgetrennten Öl (Sickeröl) durchgeführt. Die Proben wurden nach der meist angewandten Methode 1 hergestellt (direkte Öl-Einwaage in das Zentrifugenglas). Um eventuell vorhandene Unterschiede im Adsorptionsverhalten zwischen den zudotierten und den im Sickeröl bereits enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen feststellen zu können, wurden bei diesen Experimenten vollständig deuterierte Substanzen zur Dotierung verwendet und die gereinigten Proben mittels GC-AED analysiert.

In Tabelle 4.2-7 sowie in den Abbildungen 4.2-7 und 4.2-8 sind die Ergebnisse dieser Versuchsreihen dargestellt. Die in Tabelle 4.2-7 angegebenen Werte sind wiederum Mittelwerte aus mehreren gaschromatographischen Analysen einer Probe, in einigen Fällen aus Gründen der Übersichtlichkeit auch Mittelwerte aus mehreren voneinander unabhängigen Versuchsdurchführungen. Da bei den Adsorptionsexperimenten in Gegenwart von Sickeröl kein signifikanter Unterschied zwischen den Adsorptionsraten der zudotierten, vollständig deuterierten und der im Öl bereits enthaltenen, unmarkierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt wurde, sind die für das Sickeröl-kontaminierte System angegebenen Werte zudem auch noch Mittelwerte dieser Versuchsergebnisse. In den Abbildungen 4.2-7 und 4.2-8 sowie im Anhang sind dagegen die Werte der einzelnen Experimente separat aufgeführt. Die Adsorptionsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe am Boden 1 in Gegenwart von Modellöl sind zu Vergleichszwecken in diesen Abbildungen noch einmal mit aufgeführt.

Wiederum konnten nicht alle Verbindungen in allen Proben quantifiziert werden. Das Dieselöl enthält unter anderem Naphthalin und alkylierte Naphthalin-Derivate, welche die Analyse der leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausgesprochen stören. Diese störenden Substanzen werden durch den säulenchromatographische Reinigungsschritt an Aluminiumoxid nur unvollständig abgetrennt, da sie ebenfalls aromatische Verbindungen

darstellen und das Clean-Up-Verfahren in erster Linie zur Abtrennung aliphatischer Substanzen geeignet ist. Die Störung macht sich insbesondere bei den Proben mit höheren Öl-Gehalten bemerkbar, bei denen nur noch die Analysenergebnisse der schwerflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sinnvoll ausgewertet werden konnten.

Bei den Versuchen mit Sickeröl spielen derartige Störungen praktisch keine Rolle. Obwohl das Sickeröl im Vergleich zum Dieselöl eine viel größere Anzahl an Einzelsubstanzen enthält, insbesondere auch schwererflüchtige Aromaten, beeinträchtigt dies die Quantifizierung der untersuchten aromatischen Verbindungen nur wenig, weil die Konzentration der einzelnen Substanzen im Sickeröl wesentlich geringer ist als diejenige im Dieselöl (siehe Kapitel 3.1.2). Lediglich die leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen und Acenaphthen konnten in den Proben mit hohen Sickeröl-Gehalten nicht detektiert werden, weil sie vermutlich bei der säulenchromatographischen Reinigung durch die Verwendung relativ großer Mengen Hexan (100 - 150 ml) zum Teil in die erste Fraktion eluiert wurden.

Tabelle 4.2-7: Relative Substanzkonzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat (c_e/c_o) nach Adsorption an Boden 1 in Gegenwart unterschiedlicher Mengen an Dieselöl bzw. an Sickeröl

<i>Boden 1</i> Substanz	Ausgangskonzentration des Dieselöles [g/l]						
	0,1	0,4	1,0	2,4	2,9	4,2	4,9
Acenaphthylen	0,31	0,59	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Acenaphthen	0,27	0,63	0,85	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Fluoren	0,27	0,55	0,87	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Phenanthren	0,16	0,54	0,92	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.
Anthracen	0,15	0,45	0,69	0,86	n.q.	0,90	0,85
Fluoranthren	0,11	0,45	0,66	0,67	0,85	0,74	n.q.
Pyren	0,10	0,44	0,58	0,66	0,87	0,78	0,83
Benzo[a]anthracen	0,10	0,53	0,74	0,56	0,81	0,92	0,92
Chrysen	0,16	0,51	0,71	0,53	0,75	0,86	0,86

<i>Boden 1</i> Substanz	Ausgangskonzentration des Sickeröles [g/l]						
	0,1	0,4	1,0	2,0	3,1	4,1	5,2
Acenaphthylen	0,23	0,15	0,21	0,17	n.q.	n.q.	n.q.
Acenaphthen	0,22	0,15	0,18	0,12	n.q.	n.q.	n.q.
Fluoren	0,14	0,14	0,17	0,20	0,24	0,19	0,15
Phenanthren	0,06	0,08	0,18	0,16	0,25	0,20	0,15
Anthracen	0,08	0,18	0,20	0,13	0,22	0,18	0,13
Fluoranthren	0,03	0,10	0,16	0,28	0,32	0,23	0,18
Pyren	0,03	0,06	0,15	0,21	0,31	0,23	0,15
Benzo[a]anthracen	0,03	0,05	0,17	0,23	0,39	0,35	0,27
Chrysen	< 0,01	0,07	0,16	0,20	0,24	0,27	0,21

n.q. = nicht quantifizierbar

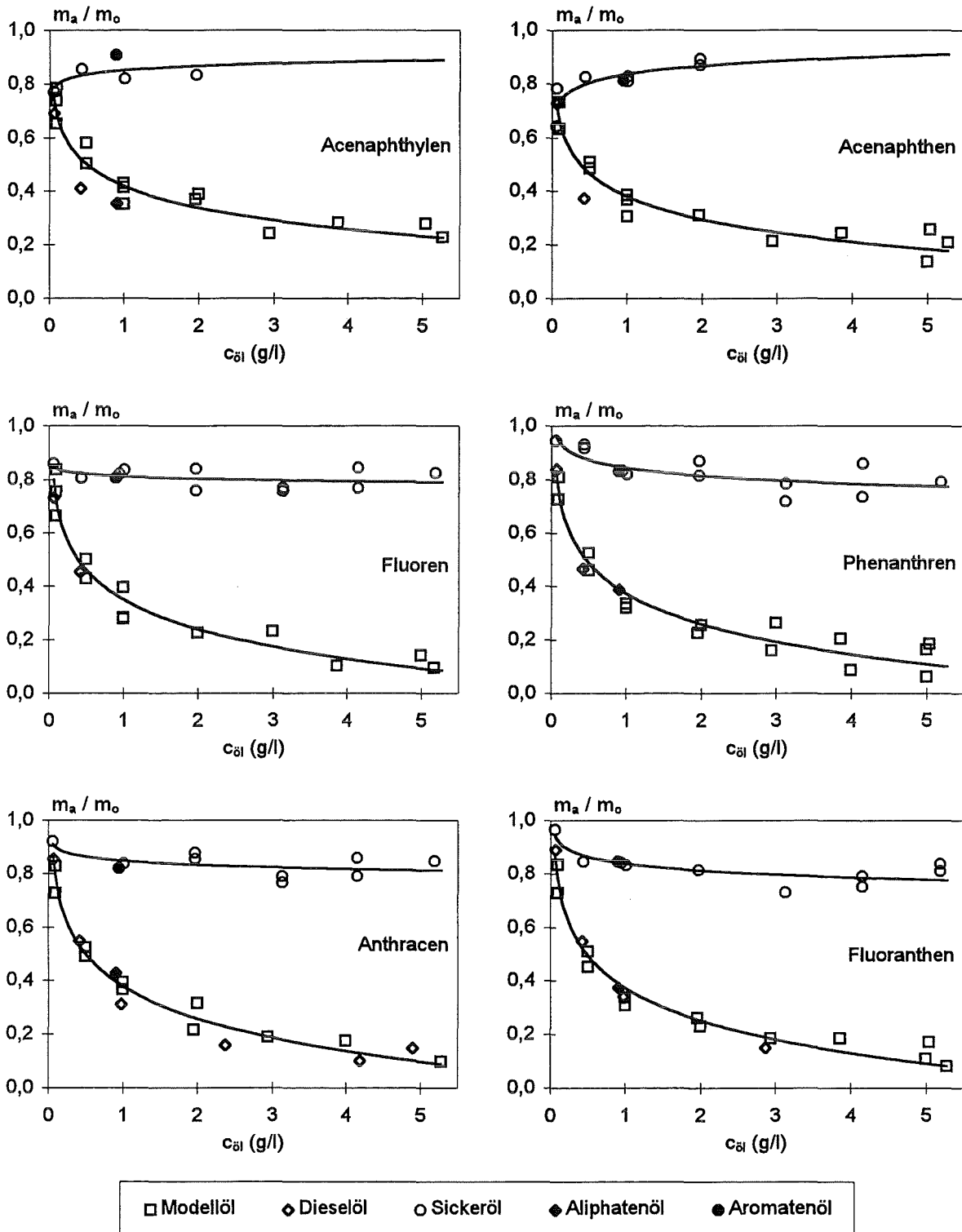


Abbildung 4.2-7: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren an Boden 1 in Gegenwart von Modellöl, Dieselöl und Sickeröl sowie der Sickeröl-Fractionen Aliphatenöl und Aromatenöl (Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

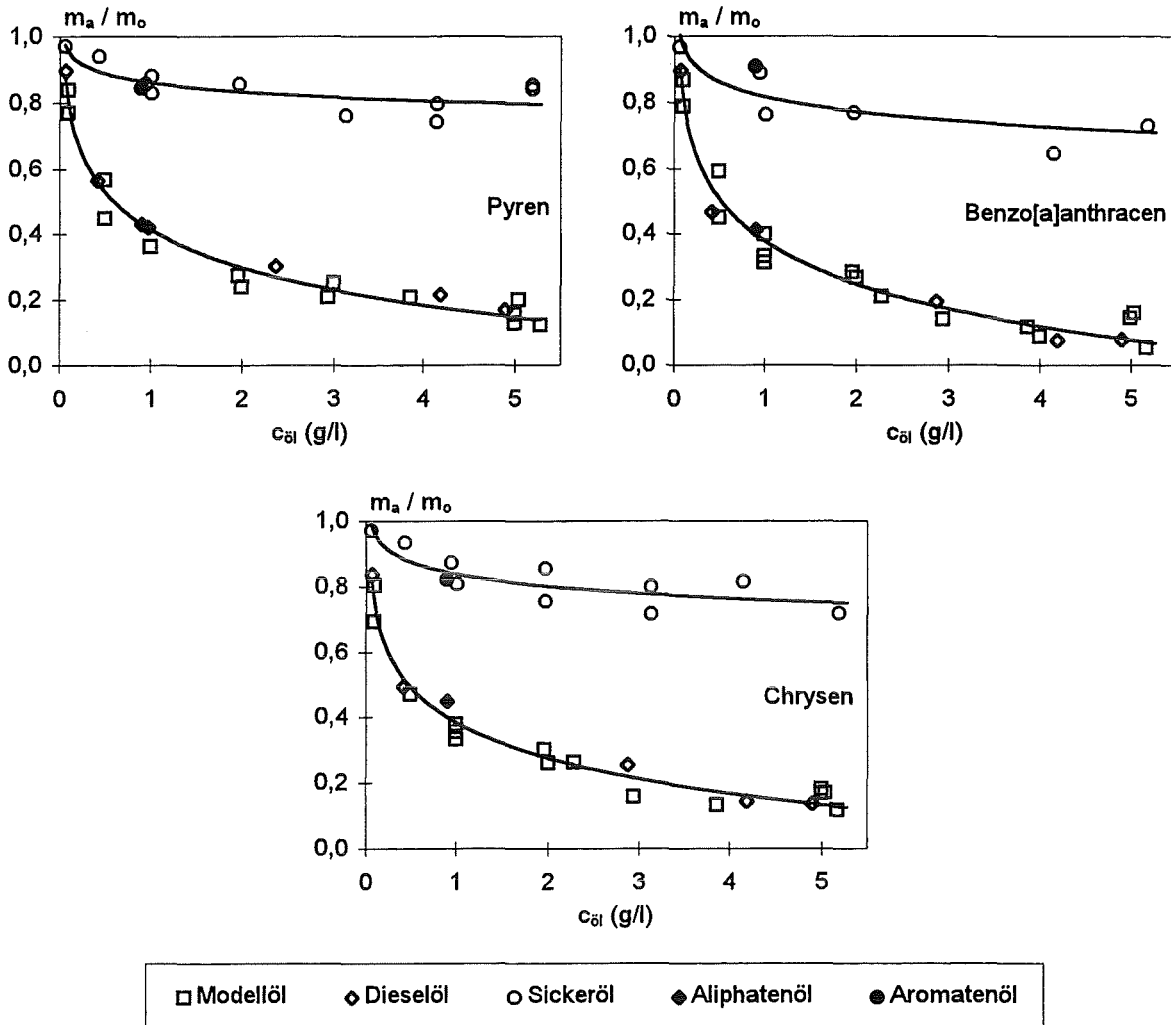


Abbildung 4.2-8: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 in Gegenwart von Modellöl, Dieselöl und Sickeröl sowie der Sickeröl-Fractionen Aliphatenöl und Aromatenöl (Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

Der Einfluß des Dieselöles auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen flüssiger und fester Phase ist dem des Modellöles praktisch identisch. Ein systematischer Unterschied zwischen den Adsorptionsraten an Boden 1 in Gegenwart von Modellöl und denjenigen in Gegenwart von Dieselöl wurde nicht beobachtet. Die Tatsache, daß das Dieselöl wesentlich mehr Einzelsubstanzen enthält als das Modellöl, insbesondere auch leichterflüchtige aromatische Verbindungen, die im Modellöl überhaupt nicht enthalten sind, ändert demnach am Einfluß des Öles auf das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe praktisch nichts. Umgekehrt lassen sich also die Ergebnisse der Versuche in Gegenwart des Modellöles sehr gut auf Systeme, die mit Dieselöl oder mit ähnlichen Ölen kontaminiert sind, übertragen.

Anders stellt sich der Einfluß des Sickeröles dar. Dieses Öl enthält zum einen noch Wasser und darin gelöste Salze, zum anderen erhebliche Mengen an schwerflüchtigen organischen Verbindungen wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, polychlorierte Biphenyle, Dibenzofurane und Dibenzodioxine. Die Wirkung dieses Öles auf die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist substanzabhängig. Bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen und Acenaphthen, die im System ohne Öl zu etwa 65 - 70 % am Boden 1 adsorbiert werden, kommt es in Anwesenheit des Sickeröles sogar zu einer leicht verstärkten Adsorption. Dies ist der einzige Fall bei den Adsorptionsversuchen im ölkontaminierten System, bei dem durch die Zugabe einer lipophilen Phase eine verminderte Mobilität organischer Substanzen beobachtet wurde. Die Adsorption der Substanz Fluoren an den Boden 1 bleibt bei Zugabe von Sickeröl praktisch unverändert. Die Adsorption der schwererflüchtigen aromatischen Verbindungen, die im ölfreien System allerdings auch zu über 90 % am Boden 1 gebunden werden, wird durch die Zugabe von Sickeröl zwar erniedrigt, aber in wesentlich geringerem Ausmaß als durch die Zugabe von Modellöl oder Dieselöl.

Zwischen der Adsorption der zudotierten, vollständig deuterierten Substanzen und der Adsorption der im Sickeröl bereits enthaltenen, unmarkierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Im Sickeröl gelöste Substanzen lassen in ihrem Verteilungsverhalten zwischen fester und flüssiger Phase also keinerlei Matrixeffekte erkennen.

Eine Darstellung der Adsorption der aromatischen Substanzen in Abhängigkeit vom organischen bzw. vom emulgierten Öl-Gehalt statt von der Ausgangskonzentration des Öles ergibt Adsorptionsdiagramme, bei denen die Werte der Substanzen aus den Versuchen mit Sickeröl gegenüber denen mit Modellöl und mit Dieselöl zu kleineren Abszissenwerten hin verschoben sind. Der prinzipielle Unterschied im Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sickeröl einerseits sowie in Gegenwart von Modellöl oder Dieselöl andererseits bleibt aber bei allen Darstellungsmöglichkeiten der Adsorptionsdiagramme bestehen, und es kommt nicht zu einer grundlegenden Annäherung der verschiedenen Adsorptionskurven.

Zur Überprüfung der Vermutung, daß der hohe Anteil an schwerflüchtigen aromatischen Verbindungen im Sickeröl für die wesentlich geringere Mobilisierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Adsorptionsversuchen verantwortlich ist, wurde in einem weiteren Experiment das Sickeröl in zwei Fraktionen getrennt und mit beiden erhaltenen Ölen jeweils ein Adsorptionsversuch durchgeführt. Eine Fraktion enthielt überwiegend die aliphatischen Bestandteile des Sickeröles (Aliphatenöl), die andere überwiegend die aromatischen Bestandteile (Aromatenöl). Zur Trennung des Sickeröles in diese beiden Fraktionen wurde das übliche säulenchromatographische Verfahren in modifizierter Form mit doppelter Menge Aluminiumoxid (10 g Alumina N, Aktivität I) und mit angepaßten Lösungsmittel-Volumina zur Eluierung (200 ml Hexan zum Eluieren der Aliphaten, 200 ml Dichlormethan zum Eluieren der Aromaten) angewandt (siehe Kapitel 3.3.2). Zum Aufgeben des Sickeröles auf die chromatographische Säule wurde dieses in 3 ml Hexan gelöst. Das Lösungsmittel der beiden Fraktionen wurde anschließend vollständig entfernt (Abdestillieren des größten Teils am Rotationsverdampfer, anschließend Entfernen der Lösungsmittelreste durch Abblasen mit Stickstoff).

Die beiden so erhaltenen Öle wurden für je einen Adsorptionsversuch verwendet. In Tabelle 4.2-8 sind die Ergebnisse dieser Versuche aufgeführt; die Werte wurden auch bereits in den Abbildungen 4.2-7 und 4.2-8 berücksichtigt und sind dort entsprechend gekennzeichnet. Tatsächlich beeinflusst das Aliphatenöl die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ähnlich wie das Modellöl und das Dieselöl, während sich im Gegensatz dazu die aromatischen Verbindungen in Gegenwart des Aromatenöles praktisch identisch verhalten wie in Gegenwart des Sickeröles selbst.

Tabelle 4.2-8: Relative Substanzkonzentrationen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat (c_e/c_0) nach Adsorption an Boden 1 in Gegenwart von 0,9 g/l Aliphatenöl bzw. 0,9 g/l Aromatenöl

Substanz	Versuch A	Versuch B	Substanz	Versuch A	Versuch B
Acenaphthylen	0,65	0,09	Fluoranthren	0,63	0,16
Acenaphthen	0,85	0,03	Pyren	0,57	0,16
Fluoren	0,53	0,20	Benzo[a]anthracen	0,59	0,09
Phenanthren	0,61	0,17	Chrysen	0,55	0,18
Anthracen	0,57	0,24			

Versuch A: Adsorptionsversuch mit der Sickeröl-Fraktion Aliphatenöl

Versuch B: Adsorptionsversuch mit der Sickeröl-Fraktion Aromatenöl

Der hohe Anteil schwerflüchtiger organischer Verbindungen im Sickeröl ist also für dessen wesentlich geringere mobilisierende Wirkung auf die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vergleich zum Dieselöl verantwortlich. Das meist verwendete Modellöl aus Hexadecan und Pristan ist also nur für einen Teil der real vorkommenden Öle charakteristisch. Die Ergebnisse, die mit diesem Öl erhalten wurden, lassen sich problemlos auf Systeme übertragen, bei denen Öle mit überwiegend leichtflüchtigen, aliphatischen und aromatischen organischen Inhaltsstoffen beteiligt sind (Dieselöl, Heizöl und ähnliche Öle), nicht jedoch auf solche, die mit Ölen, die zum großen Teil aus schwerflüchtigen aromatischen Verbindungen bestehen (schwerflüchtige Deponieöle aus Sondermülldeponien, Anthracenöl, PCB-Öl und ähnliche Öle), kontaminiert sind.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen machen außerdem deutlich, daß der Einfluß eines Öles auf die Verteilung organischer Substanzen zwischen flüssiger und fester Phase sehr unterschiedlich sein kann. Je nach Beschaffenheit und Zusammensetzung des Öles sowie den Eigenschaften der betrachteten Substanz kann die Gegenwart einer zusätzlichen lipophilen Phase die Mobilität einer organischen Verbindung entweder stark oder nur schwach erhöhen, in Ausnahmefällen sogar auch erniedrigen. Ein berechenbarer Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung eines Öles und dessen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten organischer Substanzen konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht aufgestellt werden. Sinnvoll wäre in diesem Zusammenhang die Untersuchung des Einflusses weiterer Öle auf das Adsorptionsverhalten organischer Verbindungen und der Versuch, einen systematischen Zusammenhang zwischen den dabei auftretenden Unterschieden und einem leicht zugänglichen, charakteristischen Parameter des Öles zu erarbeiten.

Durch die Modellierung des Adsorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe auf der Grundlage eines Vierphasensystems aus Boden, wäßriger Lösung, adsorbiertem und emulgiertem Öl wurde dennoch eine Differenzierung der experimentell beobachtbaren Verteilung in einzelne Verteilungsvorgänge zwischen den beteiligten Phasen erreicht (siehe Kapitel 5.1). Dadurch können die Versuchsergebnisse im ölkontaminierten System detaillierter interpretiert und zusätzliche Aussagen abgeleitet werden. Analog zur Vorhersage der Verteilung von organischen Substanzen im ölfreien System aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten (siehe Kapitel 2.2 und 4.2.1) ist aus den Ergebnissen der Modellierung auch eine derartige Prognostizierbarkeit im ölkontaminierten System ableitbar (siehe Kapitel 5.2).

4.3 Desorptionsversuche

4.3.1 Desorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser

Die Untersuchung des Desorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und des Modellöles (siehe Kapitel 4.3.2) erfolgte am kohlenstoffärmsten und am kohlenstoffreichsten Boden (Böden 1 und A). Die Durchführung der Experimente erfolgte in Anlehnung an die OECD-Richtlinie 106 wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Wie darin vorgeschlagen wurden nach dem Adsorptionsverfahren drei Desorptionsschritte durchgeführt, indem zum PAK-dotierten Boden die entsprechende Menge an undotierter, wäßriger Calciumchlorid-Lösung zugegeben wurde; im Gegensatz zur OECD-Richtlinie wurden die Eluate der Desorptionsschritte aber nicht vereinigt, sondern separat aufgearbeitet und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.3.1 und 3.4.1).

In Tabelle 4.3-1 und in den Abbildungen 4.3-1 und 4.3-2 sind die Ergebnisse der Desorptionsversuche der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an den Böden 1 und A im ölfreien System zusammengestellt. Alle Werte sind Mittelwerte aus mehrfachen Analysen zweier voneinander unabhängiger Versuchsdurchführungen an jedem Boden. Die im Eluat analysierten (Tabelle 4.3-1) sowie die nach einem Desorptionsschritt am Boden noch verbliebenen, adsorbierten Substanzmengen (Abbildung 4.3-1) wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit grundsätzlich auf die im Adsorptionsschritt an den Boden gebundene Menge der jeweiligen Verbindung $m_{a(ads)}$ bezogen. Die Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten beziehen sich dagegen auf die bei jedem einzelnen Verfahrensschritt tatsächlich im Gleichgewichts-System vorhandenen Substanzgehalte. Die Berechnung der normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{oc} erfolgte analog wie bei den Adsorptionsversuchen nach den Gleichungen der in Kapitel 2.2 beschriebenen Verteilungstheorie.

$$K_d = \frac{x / m}{c_e} \quad \Rightarrow \quad K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}}$$

K_d : Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

K_{oc} : auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

x/m : Gehalt der am Boden adsorbierten Substanz in μg pro g Trockengewicht des Bodens

c_e : Konzentration der in der wäßrigen Lösung gelösten Substanz in μg pro ml Lösung

f_{oc} : organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens auf Massenbasis (g/g)

Von Boden 1 werden in drei Desorptionsschritten je nach Lipophilie der Substanz zwischen 2 % und 50 % der adsorbierten Menge wieder desorbiert. Je lipophiler eine Substanz ist, desto stärker wird sie am Boden gebunden und um so geringer ist damit ihre Desorptionsrate. Am Boden A mit seinem wesentlich höheren organischen Kohlenstoffgehalt werden die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sehr viel stärker adsorbiert als an Boden 1. Von diesem Boden läßt sich nur ein sehr geringer Teil (6 - 7 %) der leichterflüchtigen Verbindungen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren wieder desorbieren, die schwererflüchtigen Aromaten bleiben praktisch quantitativ am Boden adsorbiert. Daher beziehen sich die Abbildungen 4.3-1 und 4.3-2 auch nur auf das Desorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen

Kohlenwasserstoffe an Boden 1; analoge Diagramme für den Boden A sind aufgrund der quantitativen Adsorption fast aller Substanzen und der damit fehlenden Möglichkeit, für diese Verbindungen Verteilungskoeffizienten zu berechnen, nur sehr eingeschränkt realisierbar. In die Abbildungen des Kapitels 4.3.3 wurden diese Desorptionskurven der aromatischen Verbindungen aber mit einbezogen.

Tabelle 4.3-1: Relative Substanzmengen ($m_e/m_{a(ads)}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der drei Desorptionsschritte von Boden 1 und von Boden A sowie die aus eluierter und adsorbierter Substanzmenge berechneten normierten Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$)

<i>Boden 1</i> Substanz	Adsorption	1. Desorption		2. Desorption		3. Desorption	
	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$
Acenaphthylen	3,12	0,26	3,33	0,14	3,49	0,10	3,59
Acenaphthen	3,24	0,21	3,44	0,13	3,59	0,09	3,70
Fluoren	3,41	0,18	3,53	0,13	3,59	0,09	3,69
Phenanthren	3,81	0,06	3,92	0,06	4,01	0,05	4,05
Anthracen	3,93	0,06	4,05	0,05	4,13	0,04	4,25
Fluoranthren	4,22	0,03	4,43	0,03	4,38	0,02	4,46
Pyren	4,31	0,02	4,51	0,02	4,48	0,01	4,69
Benzo[a]anthracen	n.b.	0,02	4,49	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Chrysen	4,43	0,02	4,52	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.

<i>Boden A</i> Substanz	Adsorption	1. Desorption		2. Desorption		3. Desorption	
	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$	$m_e/m_{a(ads)}$	$\log K_{oc}$
Acenaphthylen	3,12	0,03	3,19	0,04	3,14	< 0,01	n.b.
Acenaphthen	3,21	0,02	3,37	0,02	3,49	0,02	3,44
Fluoren	3,13	0,02	3,36	0,02	3,42	0,02	3,46
Phenanthren	3,52	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Anthracen	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Fluoranthren	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Pyren	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Benzo[a]anthracen	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.
Chrysen	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.	< 0,01	n.b.

n.b. = nicht berechenbar

Die zunehmende Bindung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe am Boden mit zunehmender Substanzlipophilie wird auch durch die in gleicher Richtung zunehmenden Verteilungskoeffizienten verdeutlicht (Abbildung 4.3-2). Die Korrelation zwischen den $\log K_{oc}$ - und den $\log K_{ow}$ -Werten (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe: siehe Kapitel 4.2.1) für die Adsorption entspricht der bereits in Kapitel 4.2.1 dargestellten Korrelation. In einem idealen Gleichgewichts-System sollte die Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten für die Adsorption und für die Desorptionen mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen eine einzige Gerade ergeben. In diesem idealen System wäre das Verteilungs-Gleichgewicht zwischen fester und flüssiger Phase unabhängig davon, ob die Gleichgewichtseinstellung durch einen Adsorptionsschritt an den Boden oder durch einen Desorptionsschritt vom Boden erfolgt.

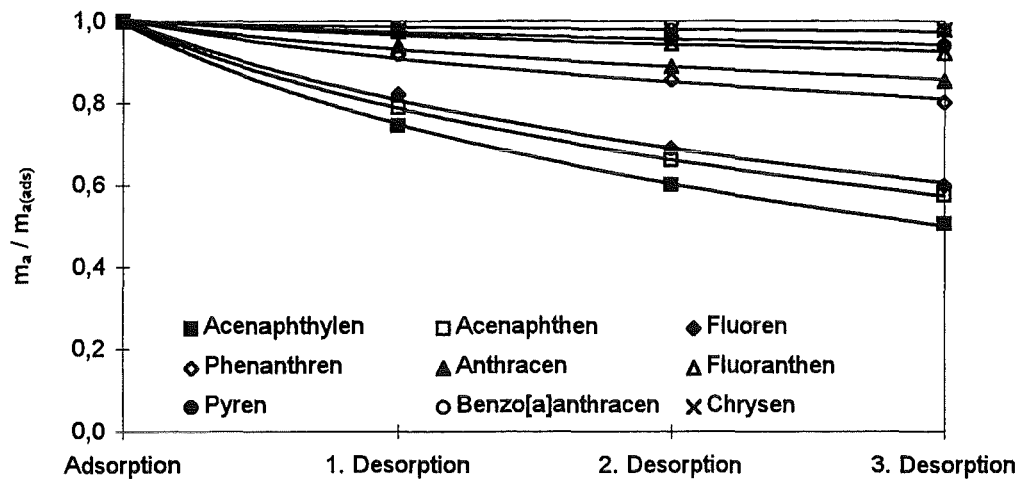
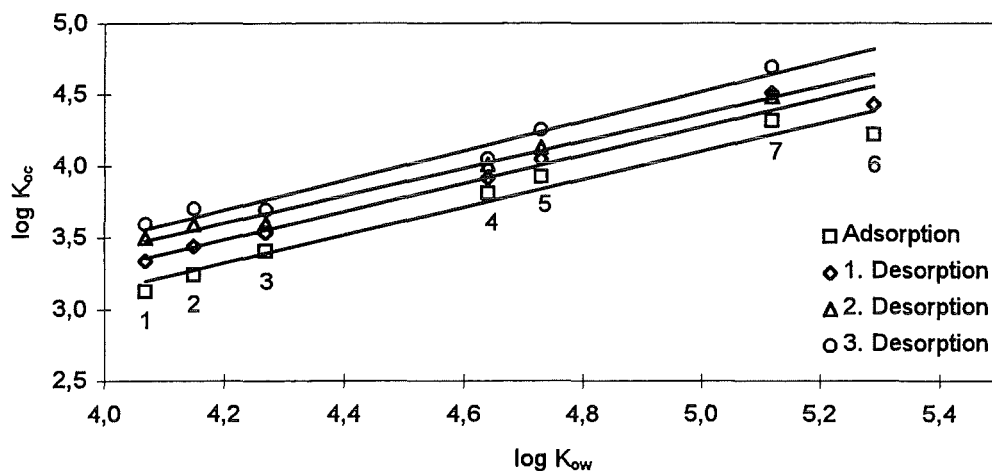


Abbildung 4.3-1: Desorptionsdiagramm der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 (Ordinate: am Boden verbliebene Substanzmenge m_a relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)



1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthren, 7 Pyren

Abbildung 4.3-2: Korrelation der normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{oc}$) für die Adsorption und die nachfolgenden drei Desorptionen mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für Boden 1

Tatsächlich aber kann ausgehend von der Adsorption über die erste und zweite bis zur dritten Desorption eine annähernd parallele Verschiebung der Regressionsgeraden zu höheren Verteilungskoeffizienten festgestellt werden. Mit zunehmender Zeitspanne der Kontamination eines Bodens nimmt die relative Substanzmenge, die vom Boden wieder desorbiert werden kann, ab. Dieser Hysterese-Effekt kann prinzipiell auf verschiedenen Ursachen beruhen wie beispielsweise auf irreversiblen Adsorptionseffekten, dem Nicht-Erreichen des Gleichgewichts-Zustandes bei der Adsorption oder der Desorption sowie auf chemischen oder biologischen Umwandlungsprozessen der Moleküle [70,75,86,94,98,118]. Eine chemische Umwandlung der Mole-

küle ist aber sehr unwahrscheinlich, da die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe reaktionsträge und ausgesprochen persistent sind (siehe Kapitel 2.1). Fast ebenso unwahrscheinlich ist eine biologische Umwandlung innerhalb der Versuchsdauer ohne Zusatz spezifischer Mikroorganismen. Auch das Nicht-Erreichen des Gleichgewichts-Zustandes innerhalb der gewählten Schütteldauer kann aufgrund entsprechender Validierungsexperimente praktisch ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.1.2).

Sehr wahrscheinlich ist dagegen, daß mit zunehmender Kontaktzeit der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe am Boden auch der Anteil der Substanzen, die nach einer Diffusion in das Innere des Korngerüsts dort irreversibel gebunden werden und deshalb vom Boden nicht mehr desorbieren können, ebenfalls zunimmt. Die $\log K_{oc}$ -Werte nehmen von einem Sorptionsschritt zum nächsten um etwa 0,15 zu, der normierte Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Substanz für einen bestimmten Desorptionsschritt ist damit ungefähr 1,4 mal so groß wie derjenige des vorhergehenden Verfahrensschrittes. Damit wird also im realen System eine Abhängigkeit der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten vom jeweiligen Verfahrensschritt und damit auch von der Zeitspanne der Kontamination des Bodens beobachtet.

4.3.2 Desorption der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl

Für die Untersuchung der Desorption des Modellöles wurden zwei Methoden der Dotierung angewandt. Zum einen wurde das Modellöl in das Probenglas eingewogen und aus einer mittels Ultraschall-Behandlung fein verteilten Öl/Wasser-Emulsion heraus an den Boden adsorbiert; zum anderen wurde das Modellöl direkt auf den Boden dotiert und am Rotationsverdampfer durch einstündiges Schütteln gleichmäßig auf diesem verteilt. In beiden Fällen wurden nach der Dotierung drei Desorptionsschritte durchgeführt, indem zum Öl-dotierten Boden das entsprechende Volumen an wäßriger Calciumchlorid-Lösung zugegeben wurde (siehe Kapitel 3.2.1). Die Untersuchungen wurden wie die Desorptionsexperimente der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe am kohlenstoffärmsten und am kohlenstoffreichsten Boden (Böden 1 und A) durchgeführt. Die Eluate der drei Desorptionen sowie bei der ersten Methode auch der Adsorption wurden separat aufgearbeitet und gaschromatographisch oder IR-spektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 3.3.2, 3.4.1 und 3.4.2).

In einem Validierungsexperiment wurde zuvor untersucht, ob bei der direkten Dotierung des Bodens das Modellöl gleichmäßig auf diesem verteilt wird. Dazu wurde Modellöl auf den Standardboden 1 dotiert (Öl-Gehalt von 20 mg Öl pro g Boden bzw. 100 mg Öl pro 5 g Boden) und auf diesem durch einstündiges Schütteln am Rotationsverdampfer verteilt. Von dem derart Öl-dotierten Boden wurden drei Proben entnommen, mit Natriumsulfat und mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan versetzt und die Modellöl-Substanzen durch Schütteln in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine (30 Minuten) aus dem Boden wieder extrahiert (siehe Kapitel 3.3.3). Nach dem Absetzen des Bodens wurden die organischen Extrakte der Proben dekantiert, mit weiterem 1,1,2-Trichlortrifluorethan verdünnt und mehrfach IR-spektroskopisch analysiert (siehe Kapitel 3.4.2). Der Modellöl-Gehalt der Proben wurde mittels Squalan-Eichkurve unter Berücksichtigung eines Korrekturfaktors quantifiziert.

Die Infrarot-Spektren der drei Proben waren praktisch identisch, die Quantifizierung der Peak-längen ergab einen gemittelten Modellöl-Gehalt von 103,5 mg Öl auf 5 g Boden (theoretisch 100 mg Öl auf 5 g Boden) mit einer relativen Standardabweichung von 4,3 % ($\pm 4,5$ mg Öl pro

5 g Boden). Bei sorgfältiger Durchführung der direkten Öl-Dotierung des Bodens und der anschließenden Verteilung durch einstündiges Schütteln am Rotationsverdampfer wird also eine gleichmäßige, reproduzierbare Verteilung des Öles auf dem Boden erreicht. Darüber hinaus verläuft die Extraktion des Modellöles von Boden 1 durch Behandlung mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan in einer Über-Kopf-Schüttelmaschine quantitativ. Diese Form der Öl-Dotierung wurde daraufhin für die Adsorptionsversuche der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System (siehe Kapitel 4.2.3), die Desorptionsexperimente des Modellöles sowie zur Untersuchung des dynamischen Modellöl-Verhaltens (siehe Kapitel 4.4.3) angewandt.

Tabelle 4.3-2: Absolutmengen [mg] des Modellöles im Eluat der drei Desorptionsschritte von Boden 1 und von Boden A nach Adsorption des Öles aus einer Emulsion

	<i>Boden 1</i> adsorbierte Öl-Menge [mg]		<i>Boden A</i> adsorbierte Öl-Menge [mg]		
	6,9	18,1	12,4	24,8	96,5
1. Desorption	0,102	0,457	0,075	0,078	8,804
2. Desorption	0,058	0,211	0,044	0,061	0,361
3. Desorption	0,024	0,142	0,034	0,037	0,176

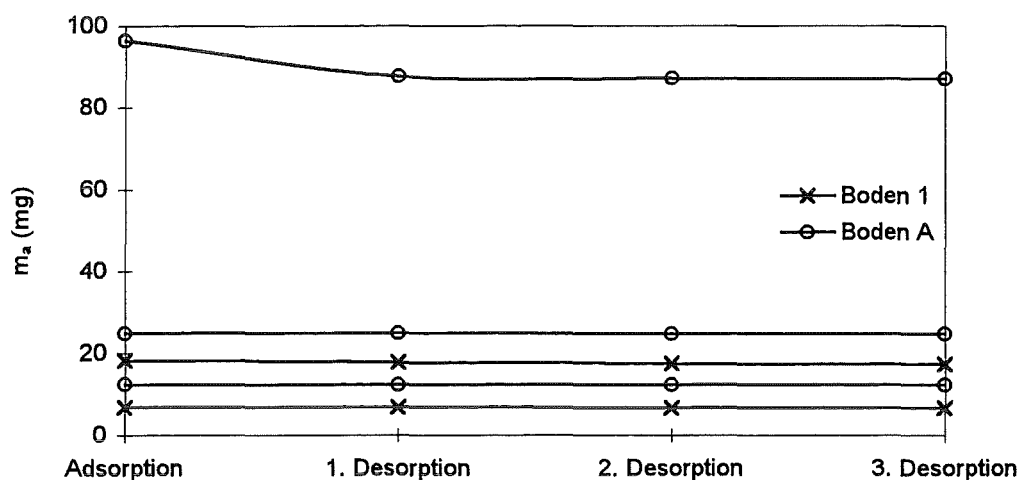


Abbildung 4.3-3: Desorptionsdiagramm des Modellöles an Boden 1 und an Boden A nach Adsorption des Öles aus einer Emulsion (Ordinate: am Boden verbliebene Absolutmenge des Öles m_a)

Nach der ersten Methode (Adsorption des Öles aus einer Emulsion) wurden zwei Desorptionsexperimente an Boden 1 und drei Desorptionsexperimente an Boden A durchgeführt. Der Modellöl-Gehalt in der wässrigen Lösung des Adsorptionsschrittes betrug zwischen 0,5 g/l und 5 g/l, die daraus adsorbierte Öl-Menge an 5 g Boden zwischen 6,9 mg und 96,5 mg. Die Ergebnisse der mit diesen Öl-dotierten Böden durchgeführten Desorptionsexperimente sind in Tabelle 4.3-2 und in Abbildung 4.3-3 dargestellt. Bei geringen Öl-Gehalten am Boden (6,9 - 24,8 mg) wurde nur ein sehr kleiner Teil (1 - 4 %) des adsorbierten Öles wieder desorbiert.

Das aus einer Öl/Wasser-Emulsion heraus adsorbierte Modellöl wird also sehr stark an den Boden gebunden und unabhängig von dessen organischem Kohlenstoffgehalt nur in sehr geringem Ausmaß wieder in eine wäßrige Lösung eluiert. Eine etwas größere Desorptionsrate wurde nur bei hohem Öl-Gehalt beobachtet; aus dem mit 96,5 mg Öl dotierten Boden A wurde in drei Desorptionsschritten immerhin 10 % des adsorbierten Modellöles wieder eluiert.

Tabelle 4.3-3: Absolutmengen [mg] des Modellöles im Eluat der drei Desorptionsschritte von Boden 1 und von Boden A nach direkter Öl-Dotierung des Bodens und unterschiedlicher Zeitspanne der Kontamination

		<i>Boden 1</i>		<i>Boden A</i>	
		dotierte Öl-Menge [mg]		dotierte Öl-Menge [mg]	
		15	100	12,4	96,5
Versuch A	1. Desorption	4,978	61,543	0,035	17,917
	2. Desorption	1,556	10,181	0,034	6,909
	3. Desorption	0,877	0,238	0,029	0,536
Versuch B	1. Desorption	0,272	46,062	0,009	9,130
	2. Desorption	0,138	8,314	0,020	9,443
	3. Desorption	0,107	0,269	0,007	2,397
Versuch C	1. Desorption	-	-	0,020	10,664
	2. Desorption	-	-	0,016	1,334
	3. Desorption	-	-	0,010	0,848

Versuch A: Desorption unmittelbar nach der Öl-Dotierung

Versuch B: Desorption eine Woche nach der Öl-Dotierung

Versuch C: Desorption vier Wochen nach der Öl-Dotierung

Anders stellt sich die Situation bei Anwendung der zweiten Untersuchungsmethode dar. Die Ergebnisse dieser Desorptionsexperimente sind in Tabelle 4.3-3 und in Abbildung 4.3-4 wiedergegeben. Beide Böden wurden mit zwei unterschiedlichen Mengen an Modellöl dotiert und Desorptionsexperimente sowohl unmittelbar nach der Dotierung als auch eine Woche später durchgeführt. An Boden A wurde die Öl-Desorption außerdem auch noch vier Wochen nach der Dotierung wiederholt. Lediglich bei geringer Öl-Dotierung des Bodens A liefern beide Methoden dieselben Ergebnisse. In diesem Fall wird das Modellöl nahezu quantitativ an den Boden adsorbiert und nur ein sehr geringer Anteil (1 % der adsorbierten Öl-Menge) durch die Desorption unmittelbar nach der Dotierung wieder in die wäßrige Lösung eluiert. Aus diesem Grund ist auch eine Verminderung der Desorptionsrate bei den Versuchen, die eine Woche bzw. vier Wochen nach der Dotierung durchgeführt wurden, kaum festzustellen.

In allen anderen Fällen wurde das direkt auf den Boden dotierte Modellöl in wesentlich größerem Ausmaß vom Boden wieder desorbiert als das aus einer Emulsion heraus adsorbierte Öl. Bei Durchführung der Desorptionsexperimente unmittelbar nach der Öl-Dotierung des Bodens wurden von Boden 1 etwa 50 - 70 % des adsorbierten Modellöles in die wäßrige Lösung eluiert, von dem mit 96,5 mg Öl dotierten Boden A immerhin noch 20 %. Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Adsorptionsversuche der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System, bei denen die Art der Öl-Dotierung keinen erkennbaren Einfluß auf

das Adsorptionsverhalten der aromatischen Substanzen ausübt (siehe Kapitel 4.2.3), ist das Desorptionsverhalten des Modellöles selbst von der Dotierungsmethode abhängig.

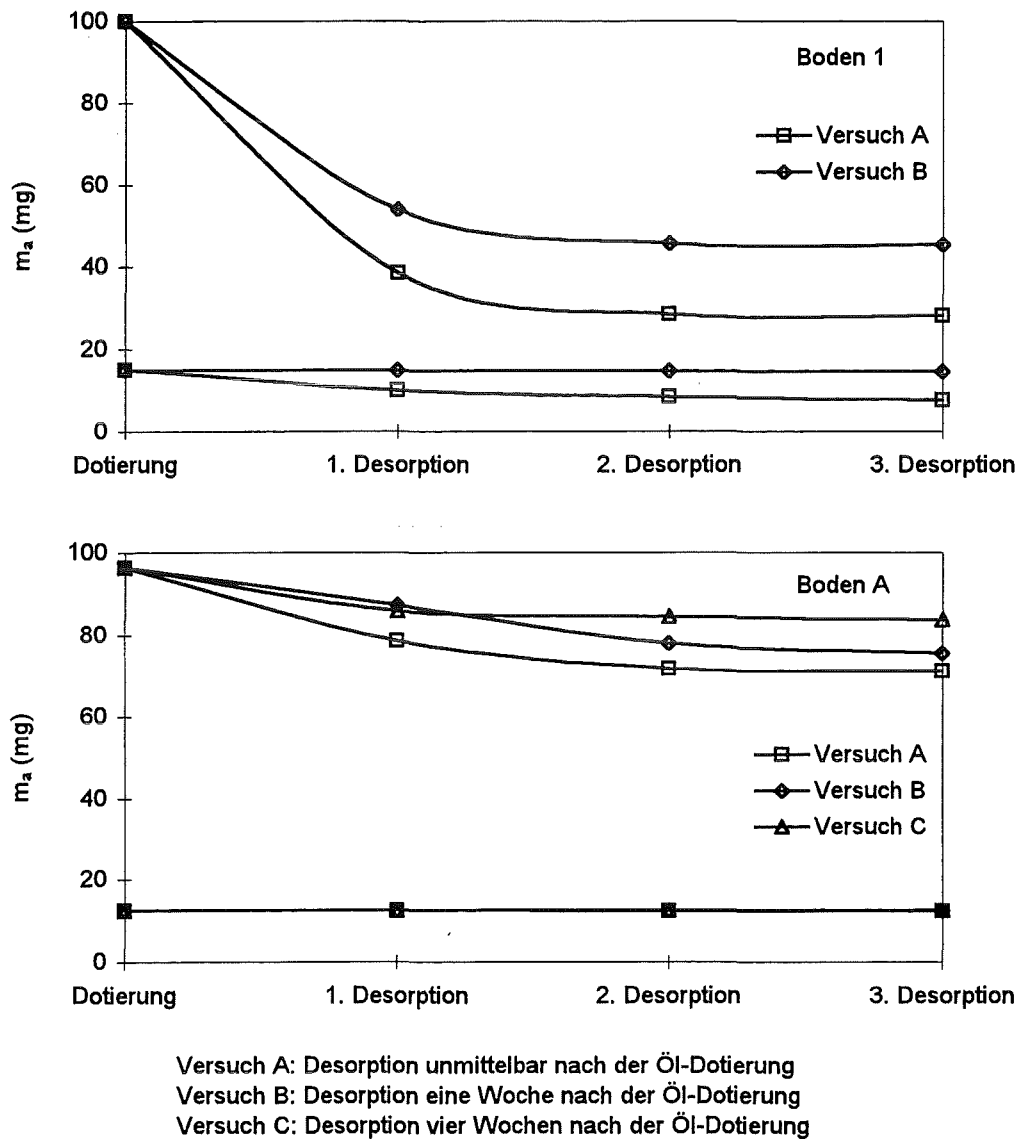


Abbildung 4.3-4: Desorptionsdiagramm des Modellöles an Boden 1 (oben) und an Boden A (unten) nach direkter Öl-Dotierung des Bodens und unterschiedlicher Zeitspanne der Kontamination (Ordinate: am Boden verbliebene Absolutmenge des Öles m_a)

Bei Durchführung der Desorptionsversuche eine Woche bzw. vier Wochen nach der Dotierung des Bodens wurde erheblich weniger Modellöl vom Boden wieder desorbiert. Daraus wird eine Zunahme der irreversiblen Adsorption des Öles an den Boden mit zunehmender Zeitspanne der Kontamination deutlich. Dieser Effekt ist am kohlenstoffärmeren Boden 1 ausgeprägter zu beobachten als am kohlenstoffreicheren Boden A. An Boden 1 nimmt die Desorptionsrate innerhalb einer Woche von 49 % auf 3 % (bei einer Dotierung von 15 mg Öl auf 5 g Boden) bzw. von 72 % auf 55 % (bei einer Dotierung von 100 mg Öl auf 5 g Boden) ab, am mit 96,5 mg Öl dotierten Boden A lediglich von 26 % auf 22 %.

Das Desorptionsverhalten des Modellöles hängt also wesentlich davon ab, wie es auf den Boden dotiert wurde und wie lange die Zeitspanne zwischen Dotierung und Durchführung der Desorption ist. Nach Adsorption des Modellöles aus einer Emulsion wird dieses sehr fest an den Boden gebunden und kann nur zu einem relativ geringen Teil vom Boden wieder desorbiert werden. Bei geringen Öl-Gehalten kann bei dieser Dotierungsmethode ein Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens auf das Desorptionsverhalten des Öles nicht beobachtet werden. Unmittelbar nach der direkten Dotierung des Bodens wird ein wesentlich größerer Teil des Modellöles wieder desorbiert als nach der Dotierung durch Adsorption aus einer Emulsion. Außerdem wurde bei der Methode der direkten Öl-Dotierung ein signifikanter Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens auf das Desorptionsverhalten des Modellöles festgestellt. Am kohlenstoffreicheren Boden wird das Öl fester gebunden als am kohlenstoffärmeren, die Desorption von Boden A ist dementsprechend geringer als die von Boden 1. Die Desorptionsraten nehmen außerdem mit zunehmender Zeitspanne der Öl-Kontamination des Bodens ab; das Desorptionsverhalten des Modellöles eine Woche nach der direkten Dotierung des Bodens ist ähnlich demjenigen, welches unmittelbar nach der Adsorption des Öles aus einer Emulsion heraus beobachtet wurde.

4.3.3 Desorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl

Für die Untersuchung des Desorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurde wie im System Boden/Wasser der kohlenstoffärmste und der kohlenstoffreichste Boden (Böden 1 und A) verwendet. Die Durchführung der Adsorption und der nachfolgenden drei Desorptionsschritte erfolgte wie in Kapitel 3.2.1 dargestellt. Der Adsorptionsschritt wurde auch bei diesen Versuchen grundsätzlich ohne Öl durchgeführt, um für die drei folgenden Desorptionsschritte ausreichende Substanzmengen an den Boden zu binden. Für die Desorptionen wurde dem abdekantierten, PAK-dotierten Boden das entsprechende Volumen einer mittels Ultraschall-Behandlung fein verteilten Emulsion aus Modellöl und wäßriger Calciumchlorid-Lösung zugegeben. Die Eluate der einzelnen Desorptionsschritte wurden wie bei den Versuchen ohne Öl separat aufgearbeitet, allerdings inklusive säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid, und gaschromatographisch analysiert (siehe Kapitel 3.3.2 und 3.4.1).

In einem Validierungsexperiment wurde zuvor die Reproduzierbarkeit der Desorptionsversuche von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Modellöl untersucht. Dazu wurden drei unabhängige Versuche an Standardboden 1 mit einem Öl-Gehalt von 1 g/l in der wäßrigen Calciumchlorid-Lösung durchgeführt. Die in den drei Desorptionsschritten insgesamt vom Boden wieder desorbierten Substanzmengen relativ zur ursprünglich adsorbierten Menge der jeweiligen Verbindung sind in Tabelle 4.3-4 und in Abbildung 4.3-5 wiedergegeben. Mit Ausnahme der leichterflüchtigen Aromaten Acenaphthylen und Acenaphthen (Desorptionsraten von 39 % bzw. 25 % in drei Desorptionsschritten) wurden die Substanzen durch die Öl/Wasser-Emulsion zu etwa 60 - 70 % vom Boden wieder eluiert. Die Standardabweichung des Mittelwertes der drei Proben liegt zwischen 0,04 und 0,08.

Tabelle 4.3-4: Relative Substanzmengen ($m_e/m_{a(ads)}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der drei Desorptionsschritte von Boden 1 bei einem Modellöl-Gehalt von 1 g/l (Proben 1 - 3) sowie die daraus resultierenden Mittelwerte mit Standardabweichung ($MW \pm S$)

Substanz	Probe 1	Probe 2	Probe 3	MW \pm S
Acenaphthylen	0,33	0,43	0,41	0,39 \pm 0,05
Acenaphthen	0,19	0,29	0,28	0,25 \pm 0,06
Fluoren	0,65	0,61	0,55	0,61 \pm 0,05
Phenanthren	0,81	0,71	0,64	0,72 \pm 0,08
Anthracen	0,69	0,64	0,60	0,65 \pm 0,04
Fluoranthren	0,77	0,66	0,66	0,69 \pm 0,06
Pyren	0,68	0,61	0,58	0,62 \pm 0,05
Benzo[a]anthracen	0,68	0,59	0,54	0,60 \pm 0,07
Chrysen	0,68	0,59	0,53	0,60 \pm 0,08

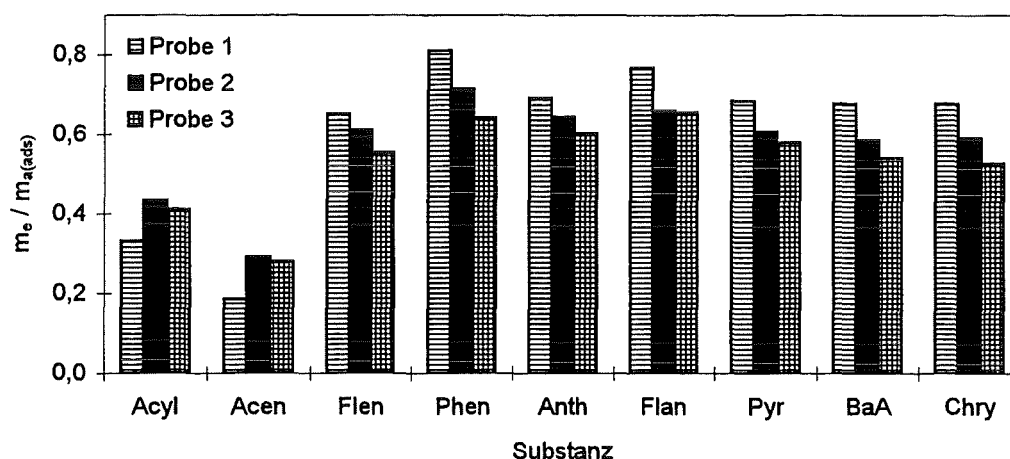


Abbildung 4.3-5: Desorptionsdiagramm der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (Abkürzung der Substanznamen: siehe Anhang) an Boden 1 bei einem Modellöl-Gehalt von 1 g/l (Untersuchung der Reproduzierbarkeit mit drei voneinander unabhängigen Proben; Ordinate: im wässrigen Eluat der drei Desorptionsschritte gelöste Substanzmenge m_e relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)

Der statistische Fehler bei der Durchführung von Desorptionsversuchen in Anwesenheit von Öl kann prinzipiell etwas größer sein als bei der Versuchsdurchführung im ölfreien System, da eine fein verteilte Öl/Wasser-Emulsion schwieriger zu handhaben ist als eine homogene wässrige Lösung. Mit einer Standardabweichung von maximal etwa $\pm 0,1$ pro Einzelversuch können aber aus einer Versuchsreihe mit mehreren Einzelversuchen auch im ölkontaminierten System gesicherte Aussagen über das Desorptionsverhalten polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe abgeleitet werden.

Tabelle 4.3-5: Relative Substanzmengen ($m_e/m_{a(ads)}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der drei Desorptionsschritte von Boden 1 und von Boden A bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl

Substanz		Boden 1 Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]				Boden A Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]			
		0,1	0,5	1	5	0,5	1	5	20
Acenaphthylen	D1	0,18	0,28	0,48	0,87	0,12	0,17	0,57	0,88
	D2	0,11	0,18	0,14	< 0,01	< 0,01	0,10	0,09	0,08
	D3	0,09	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02
Acenaphthen	D1	0,11	0,41	0,51	0,76	0,09	0,10	0,52	0,63
	D2	0,07	0,15	0,09	0,03	0,04	0,10	0,06	0,07
	D3	0,06	0,03	0,01	< 0,01	0,01	0,02	< 0,01	0,02
Fluoren	D1	0,11	0,48	0,59	0,77	0,12	0,19	0,45	n.q.
	D2	0,08	0,20	0,13	0,05	0,05	0,13	0,06	n.q.
	D3	0,06	0,04	0,03	< 0,01	0,02	0,02	0,03	n.q.
Phenanthren	D1	0,06	0,45	0,59	0,87	0,09	0,18	0,58	0,60
	D2	0,05	0,22	0,15	0,05	0,04	0,10	0,06	0,07
	D3	0,04	0,05	0,03	< 0,01	< 0,01	0,02	0,02	0,02
Anthracen	D1	0,03	0,40	0,52	0,64	0,07	0,15	0,49	0,51
	D2	0,03	0,19	0,12	0,03	0,03	0,09	0,05	0,05
	D3	0,02	0,04	0,02	< 0,01	< 0,01	0,01	0,01	0,01
Fluoranthren	D1	0,03	0,46	0,58	0,87	0,15	0,21	0,57	0,66
	D2	0,03	0,21	0,14	0,06	0,05	0,12	0,07	0,07
	D3	0,02	0,05	0,03	0,02	< 0,01	0,02	0,02	0,03
Pyren	D1	0,03	0,42	0,51	0,80	0,11	0,20	0,52	0,61
	D2	0,02	0,18	0,14	0,06	0,04	0,11	0,06	0,06
	D3	0,02	0,05	0,03	0,02	< 0,01	0,01	0,02	0,03
Benzo[a]anthracen	D1	< 0,01	0,42	0,53	0,74	0,11	0,23	0,62	0,85
	D2	< 0,01	0,18	0,13	0,07	0,04	0,13	0,06	0,07
	D3	< 0,01	0,07	0,03	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,03
Chrysen	D1	< 0,01	0,42	0,44	0,63	0,10	0,21	0,59	0,80
	D2	< 0,01	0,18	0,11	0,04	0,03	0,12	0,06	0,06
	D3	< 0,01	0,05	0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,01	0,02

D1, D2, D3 = Desorptionsschritt 1, 2, 3

n.q. = nicht quantifizierbar

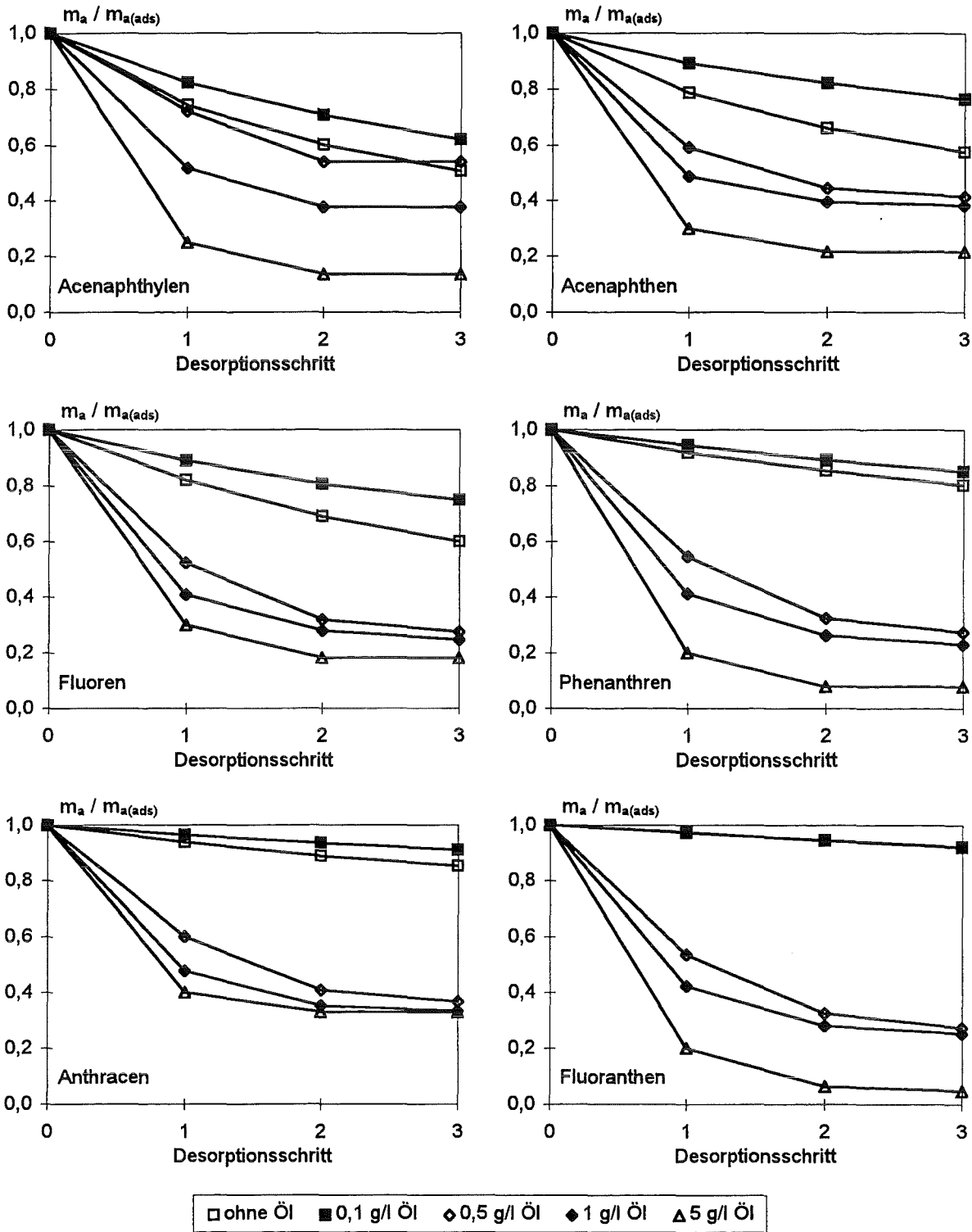


Abbildung 4.3-6: Desorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren an Boden 1 bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl (Ordinate: am Boden verbliebene Substanzmenge m_a relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)

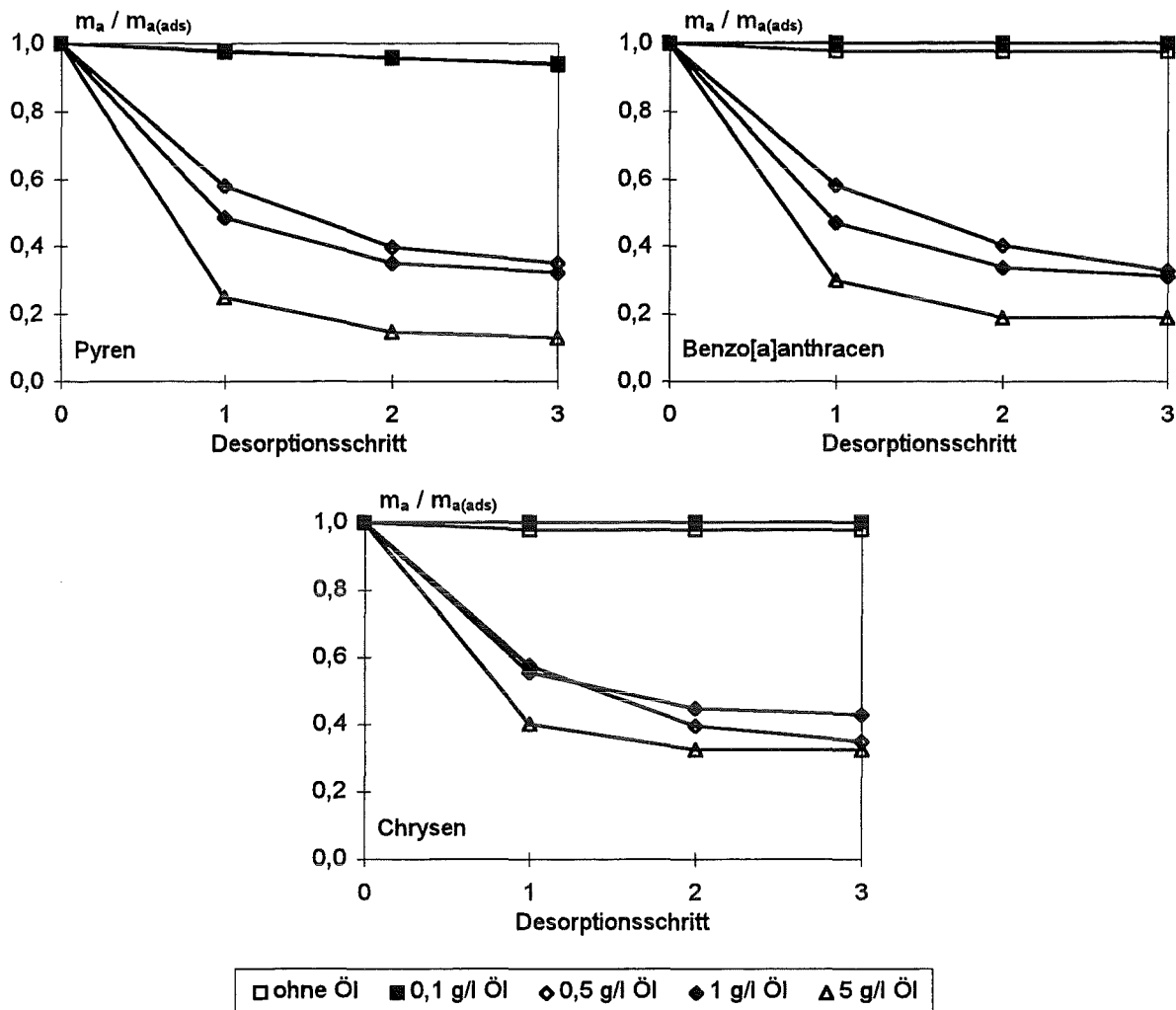


Abbildung 4.3-7: Desorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl (Ordinate: am Boden verbliebene Substanzmenge m_a relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)

Die Ergebnisse der Desorptionsversuche mit Modellöl an den Böden 1 und A sind in Tabelle 4.3-5 und in den Abbildungen 4.3-6 bis 4.3-9 zusammengefasst. Die eluierten und die am Boden verbliebenen Substanzmengen sind wiederum auf die durch das Adsorptionsverfahren jeweils adsorbierte Menge der Verbindung $m_{a(ads)}$ bezogen. In die Diagramme wurde zum Vergleich auch das Desorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System mit einbezogen (siehe Kapitel 4.3.1).

An Boden 1 wurden vier Versuche mit Öl-Gehalten zwischen 0,1 g/l und 5 g/l durchgeführt. Im Vergleich zum ölfreien System wird bei Zugabe einer sehr geringen Menge an Modellöl (0,1 g/l) die Desorption der leichterflüchtigen Aromaten Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren sogar um bis zu 18 % vermindert, die Bindung an den Boden also dementsprechend verstärkt. Das Desorptionsverhalten der schwererflüchtigen Aromaten bleibt bei Zugabe von 0,1 g/l Öl im Vergleich zum ölfreien System praktisch unverändert; aufgrund der nahezu quantitativen Adsorption dieser Substanzen an den Boden im System ohne Öl könnte eine Verminderung der Desorption allerdings auch kaum festgestellt werden. Die Zugabe größerer

Mengen an Öl verstärkt bei allen neun untersuchten Verbindungen das Ausmaß der Desorption beträchtlich, wobei die größte Zunahme der Desorptionsraten beim Übergang von 0,1 g/l auf 0,5 g/l Öl zu beobachten ist (Ausnahme: Acenaphthylen). Eine weitere Zunahme des Öl-Gehaltes erhöht zwar auch weiterhin die Desorptionsraten der Substanzen, allerdings nicht mehr in einem solchen Ausmaß wie beim Übergang von 0,1 g/l auf 0,5 g/l Modellöl.

Diese Beobachtung ist mit dem Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 vergleichbar (siehe Kapitel 4.2.3). Die stärkste Verminderung der Adsorption wird hier ebenfalls beim Übergang von 0,1 g/l auf 0,5 g/l Modellöl festgestellt, bei Zugabe größerer Öl-Mengen wird das Ausmaß der Adsorptionsverminderung immer kleiner. Eine vollständige Desorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe konnte auch bei hohen Öl-Gehalten nicht beobachtet werden. Die am Boden verbleibende Menge einer Substanz pendelt sich nach drei Desorptionen in Gegenwart von 5 g/l Modellöl bei den meisten Verbindungen zwischen 10 % und 30 % der ursprünglich adsorbierten Substanzmenge ein.

An Boden A wurden ebenfalls vier Versuche mit Öl-Gehalten zwischen 0,5 g/l und 20 g/l durchgeführt. Für diesen Boden wird bei allen Verbindungen eine Erhöhung der Desorptionsraten mit zunehmendem Öl-Gehalt festgestellt; allerdings könnte in Analogie zur Situation der schwererflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 eine Verminderung der Desorption aufgrund der praktisch quantitativen Adsorption der Substanzen an diesen kohlenstoffreichen Boden auch nicht beobachtet werden. Die größte Zunahme der Desorptionsraten ist beim Übergang von 1 g/l auf 5 g/l Modellöl zu beobachten (Ausnahme: Fluoren), also erst bei wesentlich höheren Öl-Gehalten, als dies bei Boden 1 der Fall ist. Bei den meisten aromatischen Verbindungen wird auch in Gegenwart von 20 g/l Modellöl nicht die gesamte adsorbierte Menge in drei Desorptionsschritten wieder eluiert, sondern es verbleiben zwischen 20 % und 40 % der ursprünglich adsorbierten Substanzmenge als nicht desorbierbarer Rückstand am Boden.

Die Desorptionsversuche in Gegenwart von 0,5 g/l, 1 g/l und 5 g/l Modellöl können direkt miteinander verglichen werden, da diese an beiden Böden durchgeführt wurden. Die Desorptionsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von Boden 1 sind grundsätzlich größer als diejenigen von Boden A; aufgrund des höheren organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens A werden die aromatischen Verbindungen an diesen stärker gebunden als an Boden 1. Mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe nimmt die Differenz zwischen den Desorptionsraten einer Substanz von Boden 1 und von Boden A signifikant ab. Während bei einem Öl-Gehalt von 0,5 g/l die Desorptionsrate einer aromatischen Verbindung von Boden 1 um durchschnittlich 50 % größer ist als diejenige von Boden A, beträgt diese Differenz beim zehnfachen Öl-Gehalt nur noch durchschnittlich 20 %. Das Desorptionsverhalten der einzelnen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist dabei im ölkontaminierten System im Gegensatz zum ölfreien einander sehr ähnlich und nahezu unabhängig von der Lipophilie der jeweiligen Substanz (siehe unten).

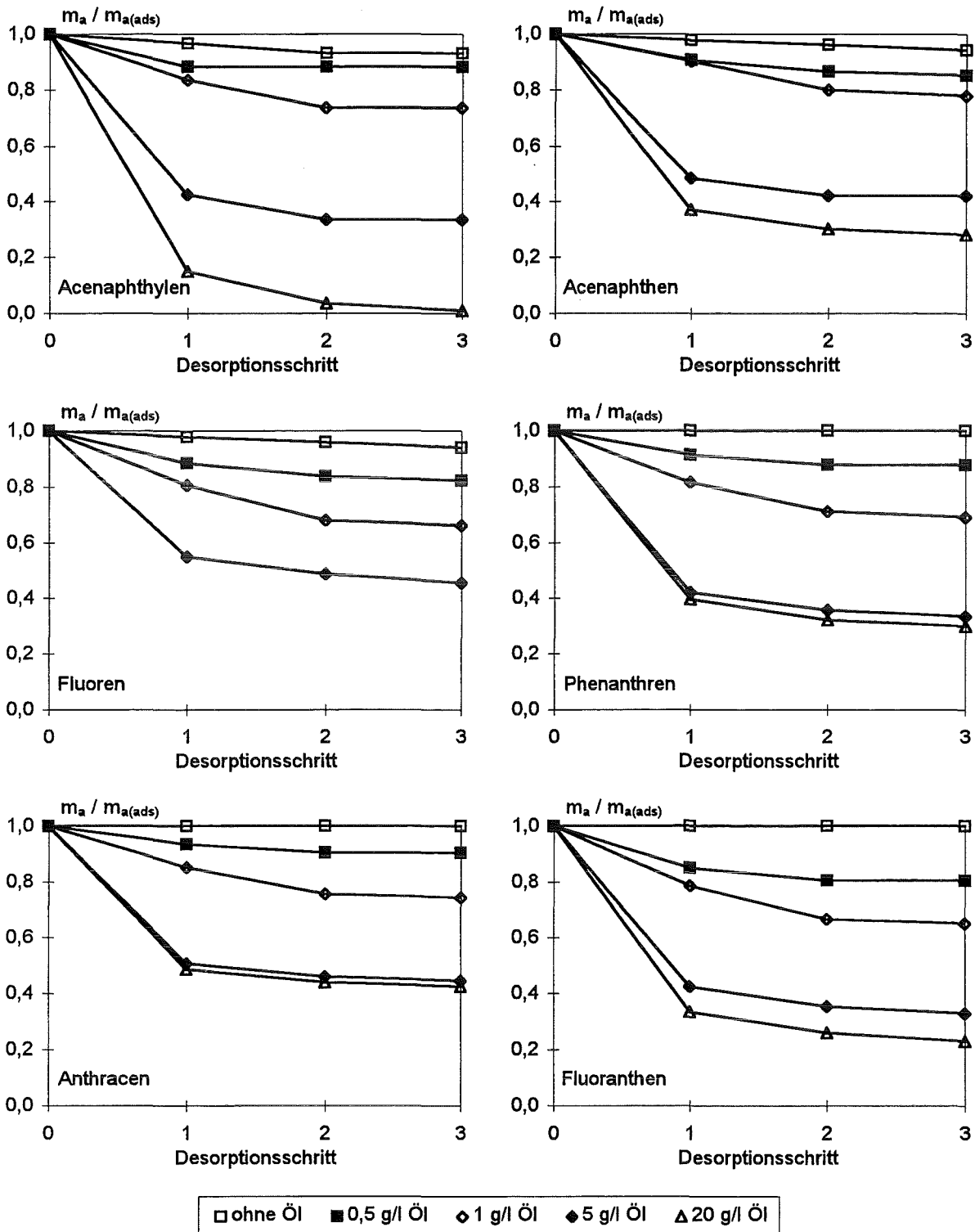


Abbildung 4.3-8: Desorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren an Boden A bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl (Ordinate: am Boden verbliebene Substanzmenge m_a relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)

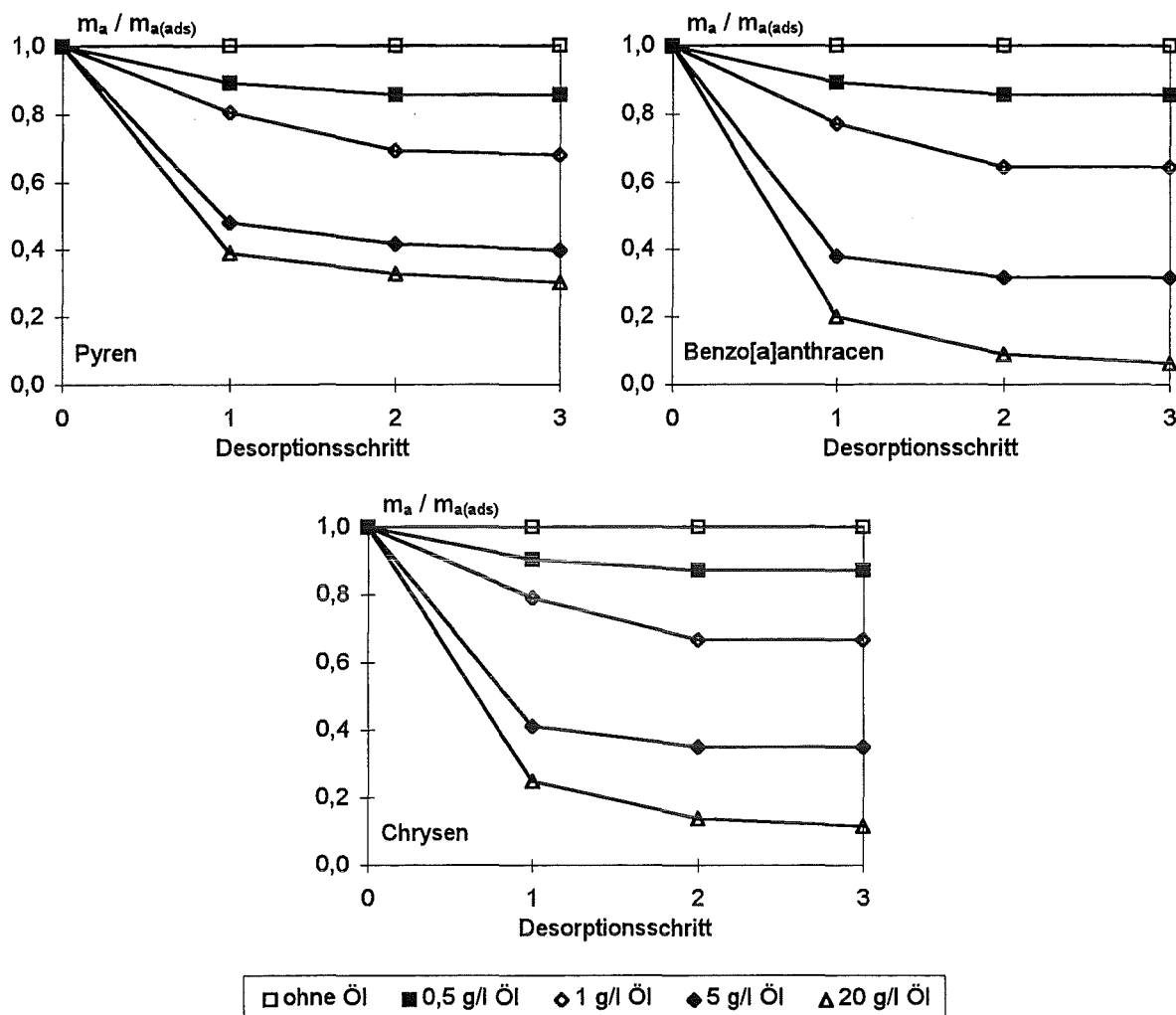


Abbildung 4.3-9: Desorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden A bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl (Ordinate: am Boden verbliebene Substanzmenge m_a relativ zur ursprünglich adsorbierten $m_{a(ads)}$)

Die Abnahme der Differenz zwischen den Desorptionsraten einer aromatischen Verbindung von Boden 1 und von Boden A bedeutet, daß der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes eines Bodens, der im ölfreien System und in Gegenwart geringer Öl-Mengen ein entscheidender Parameter für die Sorption unpolarer, organischer Substanzen ist, mit zunehmendem Öl-Gehalt an Relevanz verliert. Der kohlenstoffreiche Boden A vermag in Gegenwart größerer Öl-Mengen nicht mehr die Substanzmenge zusätzlich zu binden, die seinem hohen organischen Kohlenstoffgehalt entsprechen würde. Der zunehmende Einfluß einer lipophilen Phase drängt also den Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes eines Bodens immer weiter zurück. Diese Beobachtung wurde bei den Adsorptionsversuchen in Anwesenheit von Modellöl so nicht gemacht (siehe Kapitel 4.2.3); allerdings wurden die Adsorptionsexperimente auch an den Böden 1 und 3 durchgeführt, deren Kohlenstoffgehalte keine solch große Differenz aufweisen wie die Kohlenstoffgehalte der für die Desorptionsversuche verwendeten Böden 1 und A.

Berechnung normierter Verteilungskoeffizienten und Korrelation

In Anlehnung an die in Kapitel 2.2 beschriebene Verteilungstheorie wurden für alle Desorptionsschritte Verteilungskoeffizienten aus der adsorbierten und der eluierten Substanzmenge berechnet (Tabelle 4.3-6). Es handelt sich bei diesen Verteilungskoeffizienten allerdings nicht um reine Boden/Wasser-Koeffizienten wie bei den Versuchen im ölfreien System, sondern um Verteilungskoeffizienten zwischen fester und flüssiger Phase, wobei sich die feste Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl, die flüssige Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl zusammensetzt. Die Verteilungskoeffizienten wurden zudem noch auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normiert.

$$K_d = \frac{m_a / TG}{m_e / V} \Rightarrow K_{oc} = K_d / f_{oc}$$

- K_d*: Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase
K_{oc}: auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase
m_a: Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in µg
m_e: Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in µg
TG: Trockengewicht des Bodens in g
V: Volumen der wäßrigen Lösung in ml
f_{oc}: organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens auf Massenbasis (g/g)

Die Korrelation der auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierten Verteilungskoeffizienten mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (log *K_{ow}*-Werte: siehe Kapitel 4.2.1) ist in den Abbildungen 4.3-10 und 4.3-11 wiedergegeben. In allen Fällen nehmen die Verteilungskoeffizienten vom ersten zum dritten Desorptionsschritt zu, die entsprechenden Regressionsgeraden werden von einem Desorptionsschritt zum nächsten annähernd parallel zu höheren Verteilungskoeffizienten hin verschoben. Mit zunehmender Zeitspanne der Kontamination des Bodens nimmt damit der Anteil einer Substanz, der vom Boden wieder desorbiert werden kann, ab. Dies beruht vermutlich wie im ölfreien System auf einer Zunahme der irreversiblen Adsorption eines Teils der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Inneren des Korngerüsts der Bodenmatrix (siehe Kapitel 4.3.1).

Die Regressionsgeraden für die drei Desorptionsschritte von Boden 1 mit 0,1 g/l Modellöl haben positive Steigungen und sind damit denjenigen des ölfreien Systems ähnlich (siehe Kapitel 4.3.1). Bei sehr geringen Öl-Gehalten werden die lipophileren Substanzen ebenso wie im ölfreien System stärker an den Boden gebunden als die weniger lipophilen Verbindungen. Bei höheren Öl-Gehalten ist demgegenüber das Sorptionsverhalten der Aromaten an beiden untersuchten Böden praktisch unabhängig von der Substanzlipophilie. Alle neun untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe werden in den einzelnen Desorptionsschritten in nahezu gleichem Ausmaß vom Boden wieder eluiert. Diese Beobachtung wird durch Regressionsgeraden verdeutlicht, die eine nur sehr geringe positive oder negative Steigung aufweisen und damit annähernd parallel zur Abszissenachse verlaufen.

Tabelle 4.3-6: Auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierte Verteilungskoeffizienten zwischen fester und flüssiger Phase ($\log K_{od}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Desorptionsversuche an Boden 1 und an Boden A bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl

Substanz		Boden 1 Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]				Boden A Ausgangskonzentration des Modellöles [g/l]			
		0,1	0,5	1	5	0,5	1	5	20
Acenaphthylen	D1	3,54	3,29	2,90	2,06	2,60	2,43	1,60	0,85
	D2	3,66	3,34	3,30	n.b.	n.b.	2,60	2,29	1,36
	D3	3,72	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	1,34
Acenaphthen	D1	3,78	3,03	2,85	2,38	2,72	2,70	1,70	1,50
	D2	3,94	3,35	3,51	3,76	3,05	2,62	2,56	2,37
	D3	4,00	4,00	4,32	n.b.	3,50	3,31	n.b.	2,84
Fluoren	D1	3,78	2,91	2,71	2,36	2,61	2,35	1,81	n.b.
	D2	3,86	3,07	3,21	3,42	2,97	2,46	2,63	n.b.
	D3	3,99	3,68	3,75	n.b.	3,45	3,31	2,88	n.b.
Phenanthren	D1	4,10	2,95	2,72	2,04	2,76	2,37	1,59	1,55
	D2	4,10	3,04	3,11	3,06	3,11	2,56	2,48	2,36
	D3	4,19	3,61	3,75	n.b.	n.b.	3,26	2,89	2,83
Anthracen	D1	4,31	3,05	2,83	2,62	2,88	2,49	1,74	1,71
	D2	4,35	3,21	3,32	3,89	3,22	2,63	2,73	2,72
	D3	4,44	3,82	4,10	n.b.	n.b.	3,50	3,22	3,19
Fluoranthren	D1	4,42	2,93	2,74	2,04	2,48	2,30	1,60	1,43
	D2	4,42	3,06	3,16	2,87	2,97	2,47	2,42	2,27
	D3	4,46	3,58	3,85	3,30	n.b.	3,36	2,86	2,61
Pyren	D1	4,44	3,01	2,85	2,28	2,64	2,34	1,69	1,54
	D2	4,60	3,21	3,28	3,28	3,10	2,53	2,54	2,45
	D3	4,55	3,75	3,93	3,76	n.b.	3,42	3,07	2,78
Benzo[a]anthracen	D1	n.b.	3,01	2,82	2,41	2,65	2,26	1,52	0,99
	D2	n.b.	3,22	3,28	3,32	3,11	2,43	2,42	1,86
	D3	n.b.	3,52	3,95	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,12
Chrysen	D1	n.b.	3,00	2,97	2,64	2,70	2,30	1,57	1,12
	D2	n.b.	3,21	3,49	3,74	3,16	2,47	2,48	2,11
	D3	n.b.	3,75	4,21	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	2,43

D1, D2, D3 = Desorptionsschritt 1, 2, 3

n.b. = nicht berechenbar

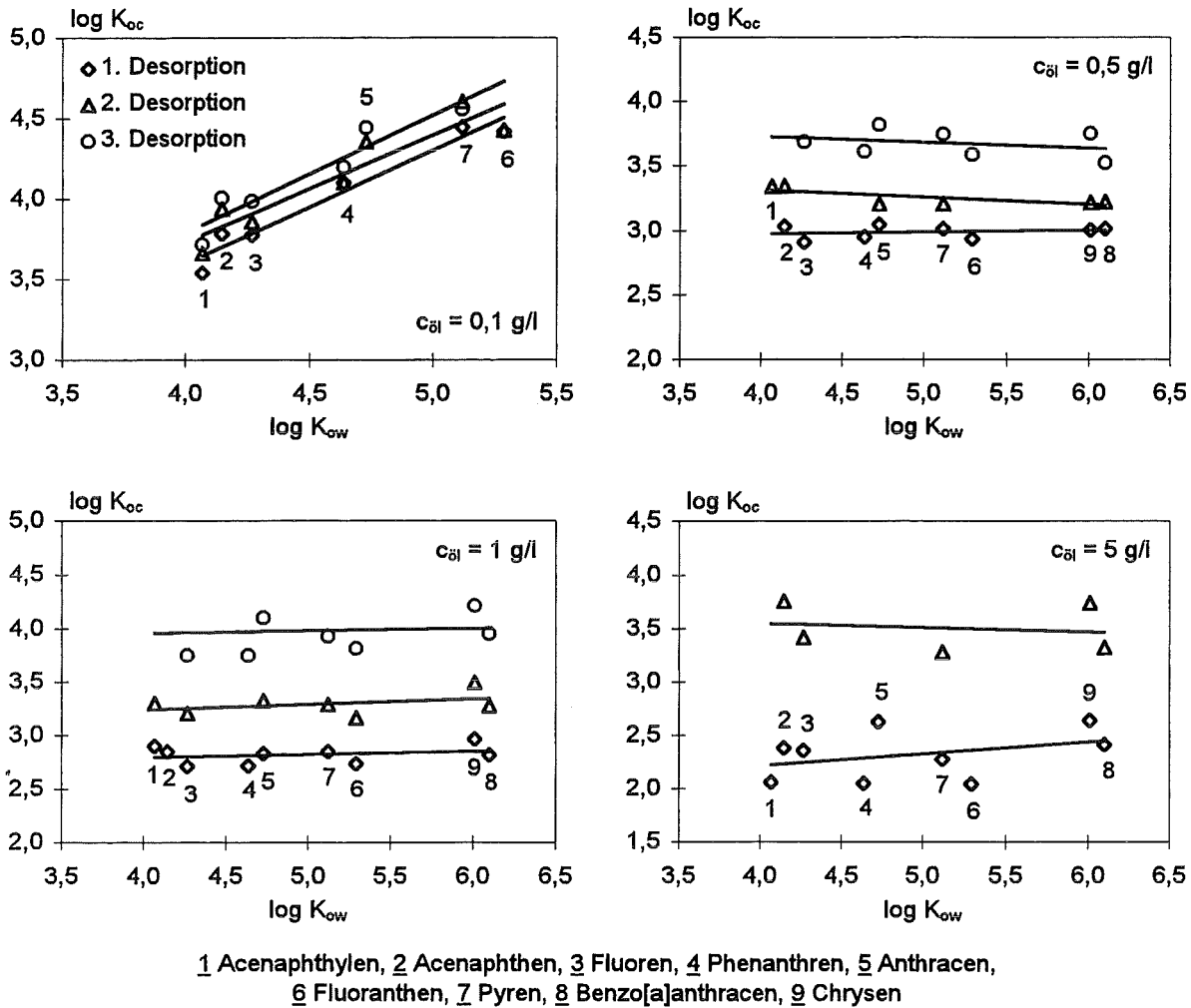
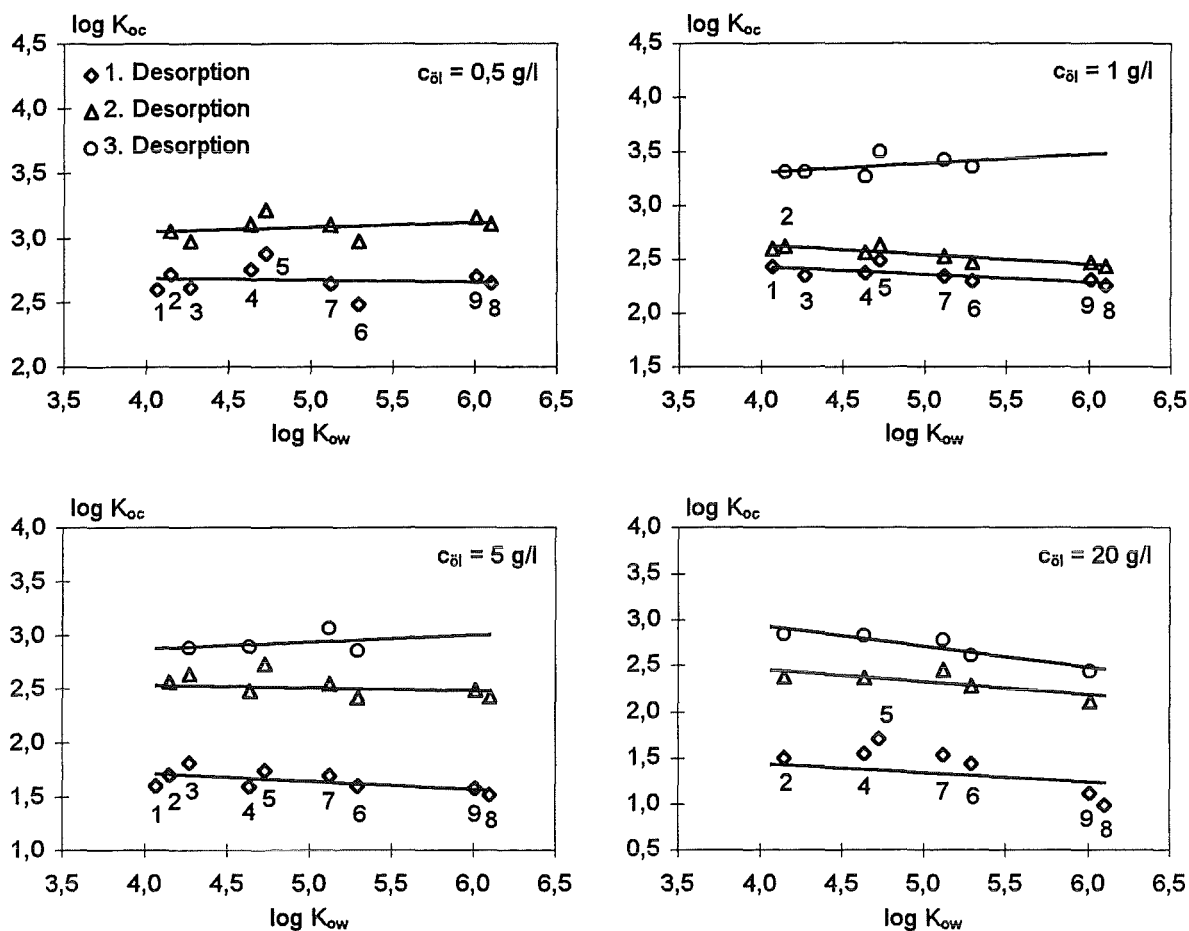


Abbildung 4.3-10: Korrelation der auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssiger und fester Phase ($\log K_{oc}$) mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Desorptionsversuche an Boden 1 bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl ($c_{öl}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)

Diese Feststellung kann auf den ersten Blick als Widerspruch zu den Ergebnissen der Modellierung des Adsorptionsverhaltens der Aromaten im ölkontaminierten System (siehe Kapitel 5.1) aufgefaßt werden. Die Ergebnisse der Modellierung verdeutlichen aber bei detaillierter Betrachtung, daß eine lipophilere Verbindung zwar einerseits weiterhin stärker an den Boden gebunden wird als eine weniger lipophile Substanz, andererseits sich aber auch in größerem Ausmaß im emulgierten Öl der flüssigen Phase löst. Diese beiden Effekte sind gegenläufig und kompensieren sich bei den untersuchten Öl-Gehalten gegenseitig, so daß die bei den Desorptionsversuchen ermittelten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssiger und fester Phase in erster Näherung unabhängig von der Lipophilie einer Verbindung sind. Dieser Nivellierungseffekt einer Öl-Phase auf unterschiedlich lipophile Verbindungen einer Substanzklasse wird auch in einer anderen Arbeit beschrieben [118].



1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen,
6 Fluoranthren, 7 Pyren, 8 Benzo[a]anthracen, 9 Chrysen

Abbildung 4.3-11: Korrelation der auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierten Verteilungskoeffizienten zwischen flüssiger und fester Phase ($\log K_{oc}$) mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe für die Desorptionsversuche an Boden A bei unterschiedlichen Gehalten an Modellöl ($c_{öl}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)

Die Normierung der Verteilungskoeffizienten der Desorptionsversuche auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens führt nicht zu einer vollständigen Angleichung wie im ölfreien System. Während die Desorptionsraten an Boden A geringer und damit die nicht normierten Verteilungskoeffizienten größer sind als an Boden 1, verhält es sich bei den normierten Verteilungskoeffizienten genau umgekehrt. Daraus wird die bereits oben beschriebene Feststellung deutlich, daß mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes eines Bodens auf die Sorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe abnimmt. Die größeren Werte der nicht normierten Verteilungskoeffizienten an Boden A verdeutlichen, daß an diesen aufgrund seines höheren organischen Kohlenstoffgehaltes auch im ölkontaminierten System die aromatischen Verbindungen stärker adsorbiert werden als an Boden 1, aber nicht mehr wie im ölfreien System in dem Ausmaß, wie es der Differenz zwischen den Kohlenstoffgehalten der beiden Böden entsprechen würde. Deswegen sind die normierten Verteilungskoeffizienten an Boden A kleiner als an Boden 1.

Die Anwesenheit einer zusätzlichen, lipophilen Öl-Phase verdrängt demnach bereits bei niedrigen Öl-Gehalten (ab 0,5 g/l) den Einfluß der Substanzlipophilie auf das Sorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe vollständig, das Verhalten der einzelnen Verbindungen wird praktisch nivelliert. Der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes eines Bodens bleibt demgegenüber auch bei den höheren untersuchten Öl-Gehalten bestehen, nimmt aber mit zunehmender Menge an Modellöl in der Probe ab. Eine vollständige Nivellierung der Sorptionseigenschaften der Böden wurde jedoch im untersuchten Bereich an Öl-Gehalten nicht beobachtet.

4.4 Säulenversuche

4.4.1 Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule

Die Bestimmung des Totvolumens V_0 der Bodensäule aus 200 g Standardboden 1, mit der die dynamischen Experimente der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe durchgeführt wurden, erfolgte mit Chlorid als nicht am Boden adsorbierenden Tracer. Das Totvolumen wurde sowohl mit der manuellen als auch mit der automatisierten Säulenapparatur bestimmt (siehe Kapitel 3.2.2). Dazu wurden konzentrierte Natriumchlorid-Standardlösungen (419,2 mg bzw. 420,7 mg Natriumchlorid in 500 ml Wasser, entspricht einer Chlorid-Konzentration von 508,6 mg/l bzw. 510,4 mg/l) und durch Verdünnen eines Teils mit Wasser im Verhältnis von 1:100 verdünnte Natriumchlorid-Standardlösungen hergestellt.

Der Boden wurde mit soviel verdünnter Natriumchlorid-Lösung gespült, bis das wäßrige Eluat der Bodensäule wieder farblos war (etwa 200 ml). Anschließend wurde die Bodensäule über Nacht konditioniert. Bei der Fraktionierung der Säule mit konzentrierter Natriumchlorid-Lösung wurden zehn bzw. zwölf Fraktionen à 15 ml in 25 ml-Meßzylindern aufgefangen und in verschließbare Probengläser überführt. Die Chlorid-Konzentration der einzelnen Fraktionen sowie zur Kontrolle auch diejenige der Standardlösungen wurde ionenchromatographisch analysiert und quantifiziert (siehe Kapitel 3.4.3).

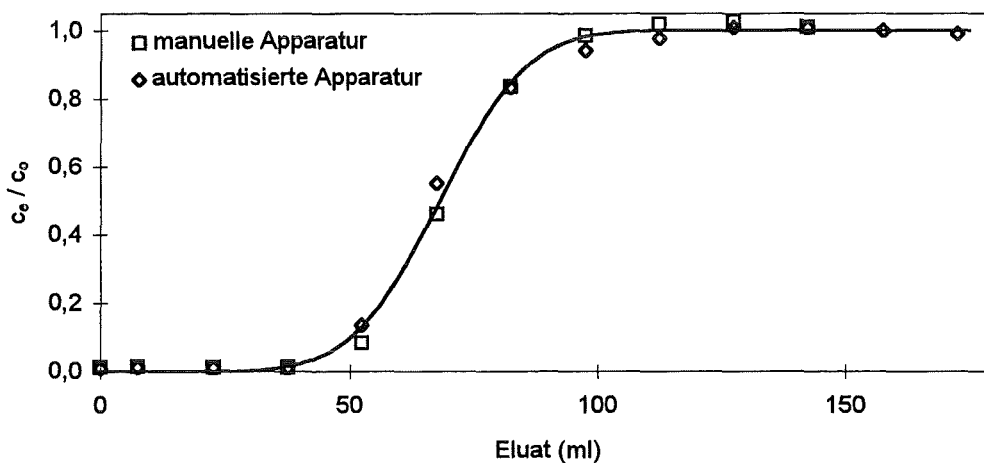


Abbildung 4.4-1: Durchbruchskurve von Natriumchlorid an Boden 1 zur Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule (Punkte: Meßwerte; Linie: Regressionskurve; Ordinate: relative Substanzkonzentration c_e/c_0 im wäßrigen Eluat der Bodensäule)

Die Durchbruchskurve der wäßrigen Chlorid-Lösung ist in Abbildung 4.4-1 dargestellt. Die Parameter der Durchbruchskurve, die durch Anpassung der in Kapitel 2.3 näher erläuterten Error-Funktion mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten ermittelt wurden, sind in Tabelle 4.4-1 zusammengestellt.

$$\frac{c_e}{c_o} = \frac{1}{2} * \frac{c_E}{c_o} * \left[\operatorname{erf} \left(\frac{V - V_D}{S_D} \right) + 1 \right] \quad \text{mit} \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_0^x e^{-t^2} dt$$

c_e/c_o : Verhältnis aus Substanzkonzentration im wäßrigen Eluat der Bodensäule und Ausgangskonzentration

c_E/c_o : Verhältnis aus Endkonzentration einer Substanz im wäßrigen Eluat der Bodensäule nach vollständigem Substanzdurchbruch und Ausgangskonzentration

V : Volumen des wäßrigen Eluats in ml

V_D : Durchbruchsvolumen einer Substanz in ml

S_D : Durchbruchsschärfe eines Substanzdurchbruchs in ml

Tabelle 4.4-1: Durch Anpassung der Error-Funktion an die Meßwerte der Durchbruchskurve von Natriumchlorid an Boden 1 ermittelte Parameter (Durchbruchsvolumen V_D [ml], Durchbruchsschärfe S_D [ml] und relative Endkonzentration c_E/c_o jeweils mit Standardabweichung S)

	$V_D \pm S$	$S_D \pm S$	$c_E/c_o \pm S$
manuelle Apparatur	69,6 ± 0,4	18,9 ± 0,8	1,01 ± 0,01
automatisierte Apparatur	66,7 ± 0,6	20,4 ± 1,3	0,99 ± 0,01
Mittelwert aus beiden Versuchen	68,1 ± 0,5	19,7 ± 1,0	1,00 ± 0,01

Die Ergebnisse, die mit der manuellen und mit der automatisierten Säulenapparatur erhalten wurden, sind praktisch identisch. Dies bestätigt die nahezu vollständige Übereinstimmung der dynamischen Verhältnisse in der manuellen und in der automatisierten Säulenapparatur und damit die Möglichkeit, die Ergebnisse, die an den beiden verschiedenen Versuchsapparaturen erhalten wurden, direkt miteinander zu vergleichen. Das Durchbruchsvolumen V_D der Natriumchlorid-Lösung, welches die Eluatmenge markiert, bei dem der Durchbruch zur Hälfte erfolgt ist (Wendepunkt der punktsymmetrischen Durchbruchskurve), und im Fall des nicht am Boden adsorbierenden Chlorid-Ions gleichzeitig das Totvolumen der Bodensäule bei derartigen Säulenexperimenten darstellt, beträgt 68 ml. Die Durchbruchsschärfe S_D ergibt zusammen mit dem Durchbruchsvolumen V_D das Durchbruchintervall $V_D - S_D$ bis $V_D + S_D$, in dem 85 % des Substanzdurchbruchs stattfindet. Die relative Endkonzentration c_E/c_o , welche das Plateau nach vollständigem Substanzdurchbruch durch die Bodensäule angibt, liegt bei 100 %.

Das nicht am Boden adsorbierende Chlorid-Ion wird also wieder quantitativ aus der Bodensäule eluiert. Die Aufarbeitung der wäßrigen Fraktionen aus der Bodensäule führt demnach zu keinerlei Substanzverlusten, ebenso können Verluste durch irreversible Adsorptionsprozesse an den Boden ausgeschlossen werden. Damit sind bei dieser Methode der Durchführung der dynamischen Experimente keine systematischen Fehler zu erkennen. Aufgrund der nahezu identischen Ergebnisse bei der Bestimmung des Totvolumens mittels manueller bzw. automatisierter Säulenapparatur wurde für die Berechnung der dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten generell der aus beiden Versuchen gemittelte Wert des Totvolumens eingesetzt (siehe Kapitel 4.4.2 und 4.4.4).

4.4.2 Dynamische Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser

Das dynamische Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System wurde an einer Bodensäule aus 200 g Standardboden 1 untersucht. Die Durchführung der Fraktionierung sowie die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.3.1 dargestellt. Die Quantifizierung der Substanzen wurde gaschromatographisch durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1).

Die Nachweisgrenzen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei der Durchführung der Säulenversuche wurden in Analogie zu den Batch-Versuchen (siehe Kapitel 4.2.1) anhand eines Signal:Rausch-Verhältnisses von 3:1 ermittelt (Tabelle 4.4-2). Die Nachweisgrenzen liegen zwischen 0,4 µg/l und 0,7 µg/l und sind damit etwa um den Faktor 10 empfindlicher als bei den Batch-Versuchen. Diese empfindlicheren Nachweisgrenzen der aromatischen Substanzen bei der Durchführung der Säulenversuche beruhen darauf, daß die organischen Verbindungen aus den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule wesentlich stärker aufkonzentriert wurden als aus den wäßrigen Lösungen der Batch-Versuche. Für alle polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bedeutet dies, daß eine nicht mehr detektierbare Substanz zu weniger als 0,1 % der Ausgangskonzentration in der betrachteten wäßrigen Fraktion der Bodensäule vorlag.

Tabelle 4.4-2: Nachweisgrenzen [µg/l] der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule (NWG)

Substanz	NWG	Substanz	NWG	Substanz	NWG
Acenaphthylen	0,6	Phenanthren	0,5	Pyren	0,4
Acenaphthen	0,4	Anthracen	0,5	Benzo[a]anthracen	0,7
Fluoren	0,4	Fluoranthren	0,5	Chrysen	0,5

Die Durchführung der dynamischen Experimente an Boden 1 erfolgte mit einer einzigen Substanzkonzentration. Diese war mit der Ausgangskonzentration der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei den Adsorptionsversuchen identisch (siehe Kapitel 4.2.1) und betrug in der wäßrigen Vorratslösung etwa 500 µg/l je Substanz. Zur Untersuchung des dynamischen Verhaltens der aromatischen Substanzen an Boden 1 im ölfreien System wurden zwei Versuche durchgeführt. In einem Versuch wurden zehn Fraktionen à 200 ml erhalten, im anderen 20 Fraktionen à 400 ml. Nach Beendigung der Fraktionierung wurde grundsätzlich der Vorratskolben mit Hexan versetzt und auf Glaswandadsorptionseffekte untersucht (siehe Kapitel 4.1.1). Da der Verlust durch Adsorption im Vorratsgefäß bei den im Eluat detektierbaren aromatischen Verbindungen nur maximal 2 % der insgesamt dotierten Substanzmenge betrug, wurde er bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt.

In Abbildung 4.2-2 sind die Durchbruchkurven der eluierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe dargestellt. Ein vollständiger Durchbruch durch die Bodensäule mit konstanter Endkonzentration wurde nur bei den drei leichterflüchtigen Verbindungen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren beobachtet. Die Substanzen Phenanthren und Anthracen

konnten in den späteren Fraktionen nachgewiesen werden, bei ihnen wurde aber innerhalb des Eluatvolumens von 8 l kein vollständiger Durchbruch erreicht. Die Aromaten Fluoranthren und Pyren wurden in den letzten Fraktionen des Versuches mit 8 l Eluat in minimalem Ausmaß detektiert (maximal 0,3 % der Ausgangskonzentration), die Substanzmenge der schwerflüchtigen Verbindungen Benzo[a]anthracen und Chrysen lag in allen Fraktionen unterhalb der Nachweisgrenze. Die Bestimmung der Parameter der Durchbruchkurven durch Anpassung der Error-Funktion mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten sowie die Berechnung der dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten erfolgte daher nur für die fünf polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren und Anthracen. Die derart ermittelten Parameter für die Substanzen Phenanthren und Anthracen sind zudem noch relativ unsicher, weil bei diesen innerhalb des untersuchten Eluatvolumens von 8 l eben kein vollständiger Substanzdurchbruch durch die Bodensäule beobachtet werden konnte.

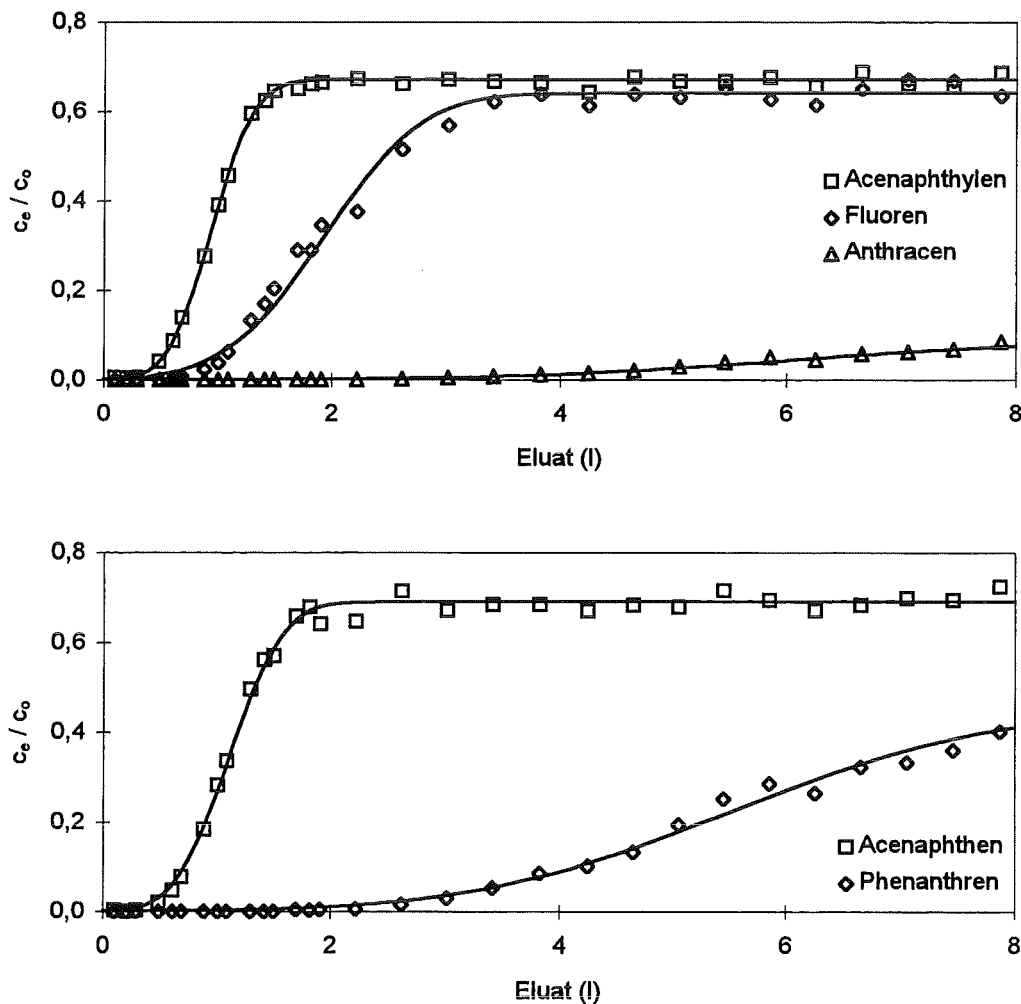


Abbildung 4.4-2: Durchbruchkurven der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 (Punkte: Meßwerte; Linien: Regressionskurven; Ordinate: relative Substanzkonzentration c_e/c_0 im wässrigen Eluat der Bodensäule)

Die Übereinstimmung der Daten in den frühen Fraktionen bis zu 2 l Eluat, die aus zwei unabhängigen Versuchsdurchführungen stammen, zeigt eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse insbesondere vor und während eines Substanzdurchbruchs an. Die etwas stärkeren Schwankungen im weiteren Verlauf der Durchbruchskurven liegen vermutlich daran, daß der Versuch mit 8 l Eluat an der manuellen Apparatur durchgeführt wurde und damit kein kontinuierlicher Versuchsbetrieb möglich war. Nach jeweils 2 l Eluat und fünf Fraktionen innerhalb von zehn Stunden wurde die Apparatur 14 Stunden abgestellt, bevor weiter fraktioniert werden konnte. Vermutlich sorgen in dieser Zeit, in der die Apparatur nicht betrieben wird, Diffusions- und Adsorptionsprozesse der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Bodensäule dafür, daß die nach Wiederaufnahme der Fraktionierung analysierten Substanzkonzentrationen etwas unterhalb des Durchbruchsniveaus liegen.

Tabelle 4.4-3: Durch Anpassung der Error-Funktion an die Meßwerte der Durchbruchskurven der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 ermittelte Parameter (Durchbruchsvolumen V_D [ml], Durchbruchsschärfe S_D [ml] und relative Endkonzentration c_E/c_0) sowie die aus dem Durchbruchsvolumen berechneten Durchbruchsmengen M_D [μg] (alle Parameter mit Standardabweichung S)

Substanz	$V_D \pm S$	$S_D \pm S$	$c_E/c_0 \pm S$	$M_D \pm S$
Acenaphthylen	955 \pm 24	416 \pm 47	0,67 \pm 0,01	477 \pm 12
Acenaphthen	1117 \pm 29	518 \pm 56	0,69 \pm 0,01	661 \pm 17
Fluoren	1932 \pm 55	1054 \pm 106	0,64 \pm 0,01	974 \pm 28
Phenanthren	5538 \pm 210	2554 \pm 254	0,45 \pm 0,03	2758 \pm 105
Anthracen	6132 \pm 273	2702 \pm 278	0,09 \pm 0,01	3060 \pm 136

Die Parameter der Durchbruchskurven, die durch Anpassung der Error-Funktion mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten ermittelt wurden (siehe Kapitel 2.3), sowie die durch Multiplikation des Durchbruchsvolumens V_D mit der Ausgangskonzentration c_0 einer Substanz berechneten Durchbruchsmengen M_D ($M_D = V_D * c_0$) sind in Tabelle 4.4-3 zusammengestellt. Das Durchbruchsvolumen V_D (Wendepunkt der Durchbruchskurve, bei dem die Hälfte des Substanzdurchbruchs erreicht ist) und damit bei annähernd identischen Ausgangskonzentrationen der Verbindungen auch die Durchbruchsmenge M_D sowie die Durchbruchsschärfe S_D (Parameter des Durchbruchsintervalles $V_D - S_D$ bis $V_D + S_D$, in dem 85 % des Substanzdurchbruchs stattfindet) nehmen mit zunehmender Substanzlipophilie zu. Je lipophiler eine organische Verbindung ist, desto weiter wird ihr Durchbruch zu höherem Eluatvolumen verschoben und desto flacher ist der Anstieg der Durchbruchskurve. Der Boden vermag also die schwererflüchtigen Substanzen in stärkerem Ausmaß zu binden und zurückzuhalten als die leichterflüchtigen.

Dagegen ist die Endkonzentration c_E/c_0 bei den aromatischen Verbindungen, bei denen experimentell ein konstantes Durchbruchsplattform erreicht wurde, unabhängig von der Substanzlipophilie. Sie liegt für die Aromaten Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren zwischen 64 % und 69 % der Ausgangskonzentration und damit einiges niedriger als die Endkonzentration des Natriumchlorids bei der Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule (siehe Kapitel 4.4.1). Die im Vergleich zur Durchführung des Säulenversuches mit Natriumchlorid wesentlich

aufwendigere Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen aus der Bodensäule für die Quantifizierung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist sicherlich ein Grund für diese Substanzverluste. Während der wesentlich längeren Versuchsdauer werden die Wiederfindungsraten vermutlich auch durch irreversible Adsorptionsprozesse der organischen Verbindungen an den Boden verringert. Die durch die Anpassung der Error-Funktion an die experimentelle Beobachtung ermittelten Endkonzentrationen für die Substanzen Phenanthren und Anthracen sind vermutlich viel zu niedrig und eben eine Folge dessen, daß bei diesen experimentell kein konstantes Durchbruchplateau erreicht wurde.

Aus dem Durchbruchvolumen V_D einer Substanz, dem Totvolumen V_o der Bodensäule (68,1 ml; siehe Kapitel 4.4.1) und dem Trockengewicht TG des Bodens (192 g bei 200 g luftgetrocknetem Standardboden 1) kann ein dynamischer Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{dyn} nach der in Kapitel 2.2 näher erläuterten Gleichung berechnet werden.

$$\frac{V_D}{V_o} = 1 + \frac{\Phi}{\Theta} * K_{dyn} \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{TG}{V_{zyl}} \quad \text{und} \quad \Theta = \frac{V_o}{V_{zyl}}$$

$$\Rightarrow K_{dyn} = \frac{V_D - V_o}{TG}$$

V_D : Durchbruchvolumen einer Substanz in ml

V_o : Totvolumen der Bodensäule in ml

V_{zyl} : geometrisches Volumen der Bodensäule in ml

TG: Trockengewicht des Bodens in g

Φ : Schüttdichte des Bodens in der Bodensäule in g/ml

Θ : Volumenverhältnis aus Totvolumen und geometrischem Volumen der Bodensäule (ml/ml)

K_{dyn} : dynamischer Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

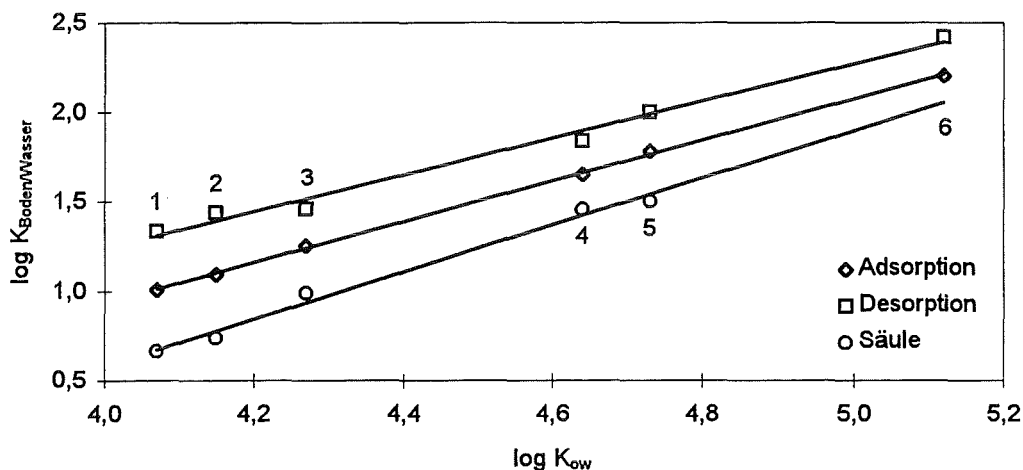
In Tabelle 4.4-4 und in Abbildung 4.4-3 werden die Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten, die durch die verschiedenen Untersuchungsmethoden bestimmt wurden, miteinander verglichen. Die dynamischen Verteilungskoeffizienten K_{dyn} der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus den Säulenversuchen sind grundsätzlich kleiner als die statischen Verteilungskoeffizienten aus den Adsorptionsversuchen (K_{ads} ; siehe Kapitel 4.2.1) und aus den Desorptionsversuchen (K_{des} ; siehe Kapitel 4.3.1). Die hier aufgeführten Verteilungskoeffizienten für die Desorptionsversuche sind gemittelte Werte aus allen drei durchgeführten Desorptionsschritten und entsprechen daher in etwa denjenigen der zweiten Desorption.

Der Verteilungskoeffizient K_{des} ist für eine Substanz etwa doppelt so groß wie der Verteilungskoeffizient K_{ads} und dieser wiederum ungefähr doppelt so groß wie der Verteilungskoeffizient K_{dyn} . Die Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt Regressionsgeraden, die ähnliche Steigungen besitzen und damit für die verschiedenen Untersuchungsmethoden in etwa parallel zueinander verlaufen. Die positiven Steigungen dieser Korrelationsgeraden verdeutlichen erneut, daß im ölfreien System mit zunehmender Substanzlipophilie unabhängig von der Untersuchungsmethode der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient und damit auch das Ausmaß der Adsorption einer organischen Verbindung an den betrachteten Boden zunimmt.

Tabelle 4.4-4: Vergleich der dynamischen Verteilungskoeffizienten aus den Säulenversuchen (K_{dyn} und $\log K_{dyn}$) mit den statischen Verteilungskoeffizienten aus den Adsorptionsversuchen (K_{ads} und $\log K_{ads}$) und aus den Desorptionsversuchen (K_{des} und $\log K_{des}$) für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 sowie der Literatur entnommene Oktanol/Wasser- Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$)

Substanz	$\log K_{ow}$	Säulen-Versuche		Adsorptions-Versuche		Desorptions-Versuche	
		K_{dyn}	$\log K_{dyn}$	K_{ads}	$\log K_{ads}$	K_{des}	$\log K_{des}$
Acenaphthylen	4,07	4,62	0,66	10,11	1,00	21,48	1,33
Acenaphthen	4,15	5,46	0,74	12,29	1,09	27,18	1,43
Fluoren	4,27	9,71	0,99	17,85	1,25	28,63	1,46
Phenanthren	4,64	28,49	1,45	44,69	1,65	69,01	1,84
Anthracen	4,73	31,58	1,50	60,36	1,78	99,30	2,00
Pyren	5,12	n.b.	n.b.	159,46	2,20	262,18	2,42

n.b. = nicht berechenbar



1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Pyren

Abbildung 4.4-3: Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten aus den Säulenversuchen ($\log K_{Boden/Wasser} \equiv \log K_{dyn}$), aus den Adsorptionsversuchen ($\log K_{Boden/Wasser} \equiv \log K_{ads}$) und aus den Desorptionsversuchen ($\log K_{Boden/Wasser} \equiv \log K_{des}$) an Boden 1 mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe

Die Beobachtung, daß die Verteilungskoeffizienten aus den Desorptionsversuchen größer sind als diejenigen aus den Adsorptionsversuchen, beruht vermutlich auf einer zunehmenden irreversiblen Fixierung eines Teils der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Inneren des Korngerüsts der Bodenmatrix (siehe Kapitel 4.3.1). Die Beobachtung, daß die dynamischen Verteilungskoeffizienten aus den Säulenexperimenten kleiner sind als die statischen aus den Adsorptionsversuchen, beruht wahrscheinlich darauf, daß sich bei dem gewählten Volumenfluß von 200 ml/h die Sorptionsgleichgewichte in der Bodensäule nicht vollständig einstellen können. Trotz der sehr guten Reproduzierbarkeit der experimentellen Ergebnisse

vollzieht sich daher der Substanzdurchbruch durch die Bodensäule bei geringerem Eluatvolumen, als es im idealen System der vollständigen Einstellung aller Adsorptions- und Desorptions-Gleichgewichte zwischen Boden und wäßriger Phase zu erwarten wäre. Auch in anderen Arbeiten wurde beobachtet, daß dynamische Verteilungskoeffizienten oftmals kleiner sind als statische, und dies auf die unvollständige Einstellung der Sorptionsgleichgewichte in der Bodensäule zurückgeführt [30,71,75,79,81,95,96]. Der prinzipiell ebenfalls denkbare Erklärungsansatz, daß umgekehrt die statischen Verteilungskoeffizienten aus den Adsorptionsversuchen aufgrund irreversibler Adsorptionseffekte bzw. chemischer oder biologischer Umwandlung eines Teils der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe während der Versuchsdurchführung zu groß sind, kann aufgrund entsprechender Validierungsexperimente zur Gleichgewichtseinstellung praktisch ausgeschlossen werden (siehe Kapitel 4.1.2).

Trotz der unterschiedlichen Ergebnisse der verschiedenen Untersuchungsmethoden bei detaillierter Betrachtung, liegen alle beobachteten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten in der gleichen Größenordnung. Damit ist es unter Berücksichtigung der Unterschiede bzw. durch Einführung eines entsprechenden Korrekturfaktors möglich, aus statischen Verteilungskoeffizienten auf das dynamische Durchbruchverhalten einer organischen Substanz am betrachteten Boden zu schließen. Aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz und dem organischen Kohlenstoffgehalt eines Bodens kann der statische Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient bezüglich der Adsorption berechnet werden (siehe Kapitel 4.2.1). In erster Näherung entspricht dieser dem dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten, aus dem wiederum bei bekanntem Totvolumen der Bodensäule und bei bekanntem Trockengewicht des Bodens das Durchbruchvolumen dieser organischen Verbindung ermittelt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß vermutlich in Abhängigkeit von den vorherrschenden dynamischen Verhältnissen in einer Bodensäule der experimentell beobachtete Substanzdurchbruch eher früher stattfindet, als nach dieser Berechnung zu erwarten wäre. Bei dynamischen Bedingungen, die denjenigen dieser Untersuchungen ähnlich sind, kann dies auch durch die Einführung eines empirischen Korrekturfaktors berücksichtigt werden. Damit läßt sich für solche Fälle der Substanzdurchbruch durch die Bodensäule rechnerisch relativ genau ermitteln.

Eine Annäherung der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten aus den Säulenexperimenten und aus den Adsorptionsversuchen wird auch durch eine modifizierte Gleichung zur Berechnung des dynamischen Verteilungskoeffizienten erreicht [124]:

$$\frac{V_D}{V_0} = 1 + K_{\text{dyn}} * \Phi * \frac{1 - \Theta}{\Theta} \quad \text{mit} \quad \Phi = \frac{TG}{V_{\text{zyl}}} \quad \text{und} \quad \Theta = \frac{V_0}{V_{\text{zyl}}}$$

V_D : Durchbruchvolumen einer Substanz in ml

V_0 : Totvolumen der Bodensäule in ml

V_{zyl} : geometrisches Volumen der Bodensäule in ml

TG: Trockengewicht des Bodens in g

Φ : Schüttdichte des Bodens in der Bodensäule in g/ml

Θ : Volumenverhältnis aus Totvolumen und geometrischem Volumen der Bodensäule (ml/ml)

K_{dyn} : dynamischer Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

Diese Gleichung unterscheidet sich von derjenigen des idealen säulenchromatographischen Systems zur Berechnung der dynamischen Koeffizienten (siehe oben und Kapitel 2.2) lediglich durch den zusätzlichen Faktor $(1 - \Theta)$. Dieser berücksichtigt, daß bei Annäherung des Totvolumens der Bodensäule an deren geometrisches Volumen das Durchbruchsvolumen aller Substanzen zwangsweise dem Totvolumen zustrebt. Die nach dieser Gleichung berechneten dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten sind um den Faktor $[1 / (1 - \Theta)]$ größer (Faktor von 2,18 bei der in dieser Arbeit verwendeten Bodensäule) als die nach der Gleichung des idealen Systems ermittelten Werte. Die derart berechneten dynamischen Koeffizienten sind also für das hier untersuchte System etwa doppelt so groß wie die in Tabelle 4.4-4 angegebenen Werte und stimmen damit ausgesprochen gut mit den statischen Verteilungskoeffizienten aus den Adsorptionsversuchen überein.

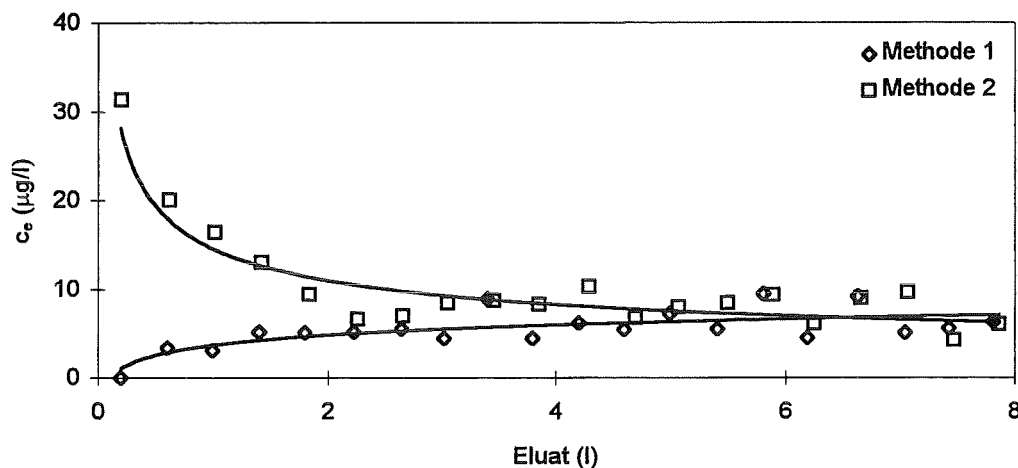
4.4.3 Dynamische Verteilung der Öl-Komponenten im System Boden/Wasser/Öl

Das dynamische Verteilungsverhalten des Modellöles wurde analog zu den Versuchen mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen an einer Bodensäule aus 200 g Standardboden 1 untersucht. Die Dotierung der Bodensäule mit dem Modellöl wurde wie bei der Untersuchung des Desorptionsverhaltens (siehe Kapitel 4.3.2) auf zwei unterschiedliche Arten durchgeführt. Bei der ersten Methode wurde das Modellöl in eine 1 l-Vorratsflasche mit großem Schliff (NS 60/46) eingewogen, 110,01 molare wäßrige Calciumchlorid-Lösung zugegeben und beides mittels Ultraschall-Behandlung fein emulgiert. Die Öl/Wasser-Emulsion mit einem Öl-Gehalt von 1 g/l wurde anschließend in das Vorratsgefäß der Säulenapparatur überführt und unmittelbar darauf die Versuchsdurchführung begonnen. Die derart hergestellte Emulsion erwies sich über die gesamte Versuchsdauer eines Tages von zehn Stunden als ausgesprochen stabil. Bei der zweiten Methode wurde nicht die wäßrige Lösung sondern der luftgetrocknete Boden mit dem Modellöl dotiert. Dazu wurden 4,6 g Öl und 230 g Standardboden 1 in einen Rundkolben eingewogen und das Öl durch einstündiges Schütteln am Rotationsverdampfer gleichmäßig auf dem Boden verteilt (Validierung dieser Art der Öl-Dotierung siehe Kapitel 4.3.2). Von dem derart Öl-dotierten Boden wurden 204 g (entspricht 200 g Boden und 4 g Modellöl) in die Glassäule eingewogen und die Fraktionierung mit undotierter, wäßriger Calciumchlorid-Lösung durchgeführt.

Bei beiden Versuchen wurden jeweils 20 Fraktionen à 400 ml erhalten. Die Durchführung der Fraktionierung und die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.3.2 dargestellt. Aufgrund der geringen Mengen an Öl im Eluat wurde die Quantifizierung der Modellöl-Substanzen gaschromatographisch mittels Flammenionisationsdetektor durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1). Die Nachweisgrenze der beiden Modellöl-Substanzen wurde anhand eines Signal:Rausch-Verhältnisses von 3:1 ermittelt und beträgt für jede Substanz absolut etwa 1 µg. Bei einem durchschnittlichen Fraktionsvolumen von 400 ml entspricht dies einer Konzentration von 2,5 µg/l. Angesichts des relativ hohen Modellöl-Gehaltes in der Bodensäule ist diese Nachweisgrenze sehr empfindlich und beträgt relativ zur Anfangskonzentration des Öles in der Vorratslösung von 1 g/l bei der ersten Methode lediglich 0,0005 %.

Nach Durchführung des Säulenexperimentes mit der Öl/Wasser-Emulsion wurde wie bei den Versuchen mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen auch der Vorratskolben mit Hexan versetzt und auf Glaswandadsorptionseffekte untersucht. Die Quantifizierung der

beiden Modellöl-Substanzen ergab eine Glaswandadsorption im Vorratsgefäß von 42,7 mg Hexadecan und 43,2 mg Pristan (insgesamt also 85,9 mg Modellöl) nach der Durchführung des kompletten Säulenversuches. Dies entspricht etwa 1 % der Gesamtmenge von 8 g eingesetztem Modellöl (8 l Eluat mit einem Öl-Gehalt von 1 g/l), die Adsorption des Öles an die Gefäßwand des Vorratskolbens liegt damit in der gleichen Größenordnung wie diejenige der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 4.1.1). Aufgrund der Tatsache, daß damit nur ein sehr geringer Teil des Modellöles dem Säulenexperiment entzogen wird, wurden die Verluste durch Glaswandadsorption im Vorratsgefäß nicht weiter berücksichtigt.



Methode 1: Säulenversuch mit fein verteilter Öl/Wasser-Emulsion
Methode 2: Säulenversuch mit Öl-dotiertem Boden

Abbildung 4.4-4: Konzentration des Modellöles c_e im Eluat der Bodensäule aus Standardboden 1 bei unterschiedlichen Dotiermethoden des Öles

Wie aus Abbildung 4.4-4 ersichtlich ist die Konzentration des Modellöles im Eluat der Bodensäule bei beiden Methoden äußerst gering. Bei der ersten Methode (Öl in Emulsion) wurden in allen 20 Fraktionen zusammen nur 51 µg Modellöl detektiert (entspricht 0,0006 % der Öl-Gesamtmenge von 8 g), bei der zweiten Methode (Öl-Dotierung des Bodens) waren es 94 µg (entspricht 0,0024 % der Öl-Gesamtmenge von 4 g). In keinem Fall wurde innerhalb des Eluatvolumens von 8 l ein Durchbruch des Modellöles analog zu demjenigen der leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen beobachtet (siehe Kapitel 4.4.2).

Die Unterschiede des Modellöl-Verhaltens bei den beiden verschiedenen Dotiermethoden sind angesichts der insgesamt nur sehr geringen Öl-Mengen im Eluat von untergeordneter Bedeutung. Bei der ersten Methode muß das Öl erst die komplette Bodensäule passieren, um in das Eluat zu gelangen; daher wurde in diesem Fall ein leichter Anstieg des Öl-Gehaltes in den ersten Fraktionen beobachtet. Bei der zweiten Methode, bei der die gesamte Bodensäule gleichmäßig mit Öl dotiert war, wurde umgekehrt ein leichtes Abfallen des Öl-Gehaltes in den ersten Fraktionen festgestellt. Bei beiden Methoden stellt sich nach sehr kurzer Versuchsdauer unabhängig von der Dotiermethode eine relativ konstante Öl-Konzentration von 5 - 10 µg/l im Eluat der Bodensäule ein.

Das Verhalten des Modellöles im Säulenexperiment steht im Gegensatz zu dessen Verhalten in den Adsorptionsversuchen, bei denen das eingesetzte Modellöl über einen weiten Bereich an Öl-Gehalten nur in wesentlich geringerem Ausmaß (zu etwa 43 %) an den Boden gebunden wird (siehe Kapitel 4.2.2). Die Ergebnisse der Adsorptionsversuche lassen sich daher im Gegensatz zur Situation bei den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (siehe Kapitel 4.4.2) nicht auf dynamische Verhältnisse übertragen. Parallelen lassen sich eher zwischen dem Verhalten des Öles in der Bodensäule und demjenigen in den Desorptionsversuchen (siehe Kapitel 4.3.2) beobachten. Zumindest bei den Desorptionsexperimenten nach Adsorption des Modellöles aus einer Öl/Wasser-Emulsion heraus läßt sich wie bei den Säulenversuchen feststellen, daß einmal an den Boden gebundenes Öl durch wäßrige Lösungen nur zu einem äußerst geringen Teil von diesem wieder eluiert wird. Im Gegensatz dazu wurden jedoch größere Mengen des direkt auf den Boden dotierten Öles durch eine wäßrige Calciumchlorid-Lösung wieder desorbiert. Die Abhängigkeit des Verteilungsverhaltens des Modellöles von der Dotierungsmethode wurde bei den Säulenexperimenten mit Modellöl indes nicht beobachtet.

Das dynamische Verhalten des Modellöles unterscheidet sich außerdem signifikant von dem der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Bei dem im Vergleich zur Ausgangskonzentration der einzelnen aromatischen Verbindungen wesentlich höheren Öl-Gehalt in der Bodensäule dominieren demnach andere Sorptions- und Verteilungsprozesse, wie beispielsweise Mehrphasenadsorption und Akkumulation nicht eluierbarer Modellöl-Tröpfchen, die für eine fast vollständige Immobilisierung des Öles in der Bodensäule sorgen.

4.4.4 Dynamische Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl

Das dynamische Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurde ebenfalls an einer Bodensäule aus 200 g Standardboden 1 mit einem Modellöl-Gehalt von 1 g/l in der emulgierten Vorratslösung untersucht. Die Durchführung der Fraktionierung sowie die Aufarbeitung der einzelnen Fraktionen inklusive säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid erfolgte wie in den Kapiteln 3.2.2 und 3.3.2 dargestellt. Die Quantifizierung der Substanzen wurde gaschromatographisch durchgeführt (siehe Kapitel 3.4.1).

Die Konzentration der zusammen mit dem Modellöl auf die Bodensäule dotierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe war dieselbe wie im ölfreien System (siehe Kapitel 4.4.2). Es wurden zwei Experimente mit demselben Modellöl-Gehalt von 1 g/l in der emulgierten Vorratslösung durchgeführt, um die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse zu überprüfen. In einem Versuch wurden zehn Fraktionen, im anderen 20 Fraktionen à 400 ml erhalten. Nach Beendigung der Fraktionierung wurde grundsätzlich der Vorratskolben mit Hexan versetzt und auf Glaswandadsorptionseffekte untersucht. Die Verluste an polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen durch Glaswandadsorption im Vorratskolben waren mit weniger als 1 % der jeweils dotierten Gesamtmenge einer Verbindung noch geringer als bei den Säulenversuchen ohne Öl (siehe Kapitel 4.1.1) und wurden bei der Auswertung nicht weiter berücksichtigt. Die Quantifizierung des an die Glaswand des Vorratsgefäßes adsorbierbaren Modellöles ergab eine Gesamtmenge der beiden Modellöl-Substanzen von 54,7 mg. Dies entspricht wie bei der alleinigen Untersuchung des dynamischen Modellöl-Verhaltens ohne polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (siehe Kapitel 4.4.3) etwa 1 % der dotierten

Gesamtmenge an Öl und liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei den aromatischen Verbindungen. Der Verlust an Modellöl durch die Glaswandadsorption im Vorratskolben wurde daraufhin ebenfalls vernachlässigt.

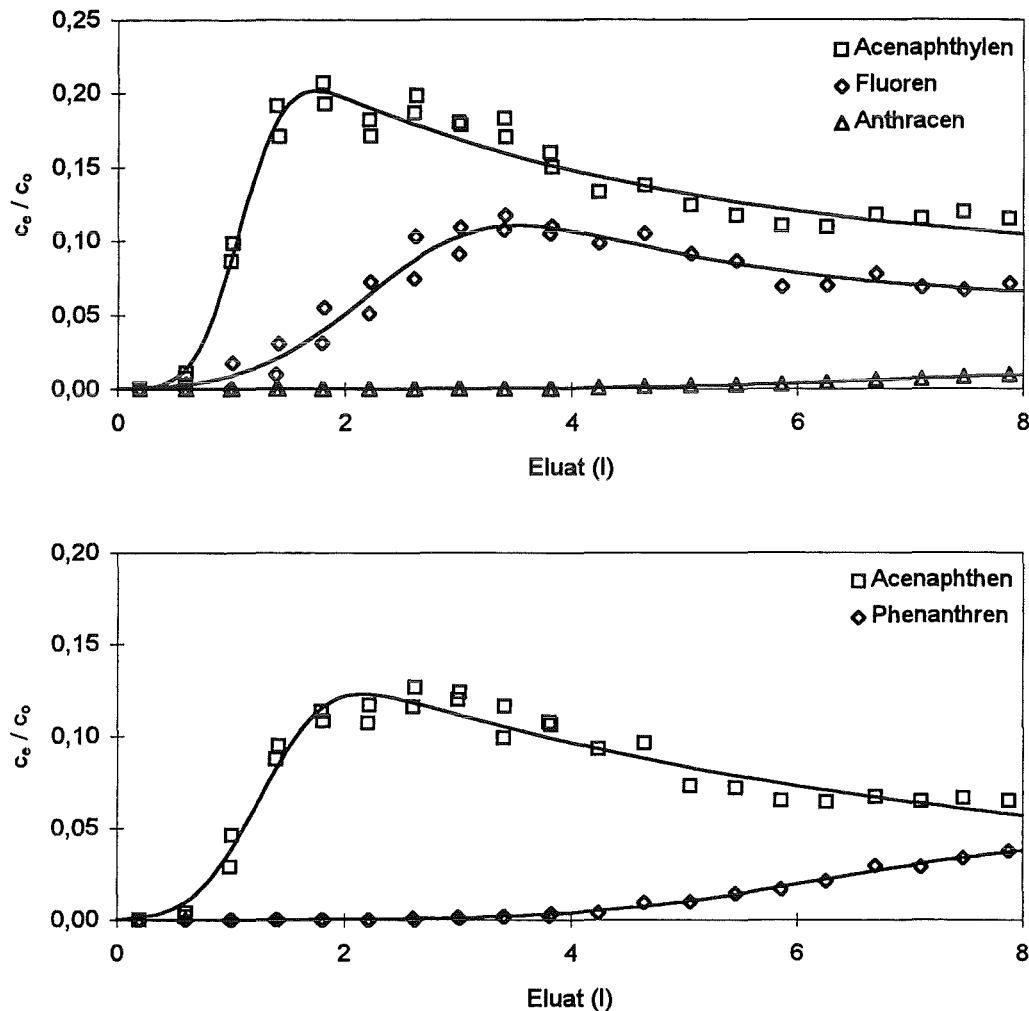


Abbildung 4.4-5: Konzentrationsverlauf der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der Säulenversuche an Boden 1 mit 1 g/l Modellöl (Punkte: Meßwerte; Linien: Regressionskurven; Ordinate: relative Substanzkonzentration c_e/c_0 im wäßrigen Eluat der Bodensäule)

In Abbildung 4.4-5 ist der beobachtete Konzentrationsverlauf der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der Bodensäule bei den Säulenexperimenten mit Modellöl dargestellt. Die Übereinstimmung der Meßwerte innerhalb des Eluatvolumens bis zu 4 l, die aus zwei unabhängigen Versuchsdurchführungen stammen, läßt auf eine sehr gute Reproduzierbarkeit der experimentellen Bedingungen und der erhaltenen Ergebnisse schließen. Ähnlich wie bei den Experimenten ohne Öl ist eine Art Durchbruch nur bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren zu beobachten. Die Aromaten Phenanthren und Anthracen wurden lediglich in den späteren Fraktionen in geringem Ausmaß nachgewiesen, die schwerflüchtigen Verbindungen Fluoranthren, Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen konnten innerhalb des untersuchten Eluatvolumens von 8 l überhaupt nicht detektiert werden.

Im Gegensatz zu den Säulenversuchen ohne Öl wird im Modellöl-kontaminierten dynamischen System kein konstantes Konzentrationsplateau nach vollständigem Substanzdurchbruch erreicht. Die Konzentration der leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der Bodensäule nimmt statt dessen nach einem Maximum auf relativ niedrigem Niveau ($c_E/c_0 = 0,1$ bis $0,2$) wieder ab. Mit der Annahme, daß der zu Beginn des Säulenexperimentes nicht kontaminierte Boden Modellöl aus der Emulsion adsorbiert und daraufhin die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem adsorbierten Öl aufgrund seiner äußerst geringen Lösungsfähigkeit für die organischen Verbindungen wieder in die wäßrige Phase freigesetzt werden, läßt sich das anfangs zum ölfreien System analoge Verhalten der aromatischen Substanzen erklären. Mit zunehmender Versuchsdauer und dadurch zunehmendem Öl-Gehalt in der Bodensäule nimmt das Ausmaß der Modellöl-Adsorption an den dann bereits ölkontaminierten Boden wieder ab und dadurch bedingt auch der Übergang der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus dem Modellöl in die wäßrige Phase sowie deren Konzentration im Eluat der Bodensäule. Dieser Erklärungsansatz resultiert aus den Ergebnissen der Modellierung des Adsorptionsverhaltens der aromatischen Verbindungen im ölkontaminierten System (siehe Kapitel 5.1), nach denen bei einem Modellöl-Gehalt von 1 g/l an Boden 1 die Löslichkeit der drei leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren zwar im emulgierten Öl größer, im adsorbierten Öl jedoch kleiner als diejenige in der wäßrigen Phase ist.

Damit kann der beobachtete Konzentrationsverlauf der leichterflüchtigen Aromaten im Eluat der Bodensäule erklärt und unter Hinzunahme eines Exponentialterms zur Error-Funktion auch mathematisch beschrieben werden. Dieser in Kapitel 2.3 näher erläuterten, mathematischen Betrachtung des Konzentrationsverlaufes liegt die Vorstellung zugrunde, daß nach der Adsorption eines bestimmten Teils des Modellöles aus der Emulsion an den Boden nur noch der tatsächlich in der wäßrigen Phase gelöste Anteil eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes aus der Bodensäule wieder eluiert wird. Der wesentlich größere Teil der Substanz, der sich im lipophilen Öl befindet, verbleibt aufgrund der Tatsache, daß innerhalb des untersuchten Eluatvolumens von 8 l kein Durchbruch des Modellöles erfolgt (siehe Kapitel 4.4.3), in der Bodensäule.

$$\frac{c_e}{c_0} = \frac{1}{2} * \frac{c_E}{c_0} * \left[\operatorname{erf} \left(\frac{V - V_D}{S_D} \right) + 1 \right] * (a + e^{-b * V}) \quad \text{mit} \quad \operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} * \int_0^x e^{-t^2} dt$$

c_e/c_0 : Verhältnis aus Substanzkonzentration im wäßrigen Eluat der Bodensäule und Ausgangskonzentration

c_E/c_0 : Verhältnis aus Endkonzentration einer Substanz im wäßrigen Eluat der Bodensäule nach vollständigem Substanzdurchbruch und Ausgangskonzentration

V : Volumen des wäßrigen Eluats in ml

V_D : Durchbruchsvolumen einer Substanz in ml

S_D : Durchbruchsschärfe eines Substanzdurchbruchs in ml

a : Parameter des Grenzwertes der relativen Endkonzentration der Gesamt-Funktion
[$a * (c_E/c_0)$]

b : Parameter der exponentiellen Konzentrationsabnahme in ml^{-1}

Tabelle 4.4-5: Durch Anpassung des Produkts aus Error-Funktion und Exponentialterm an die Meßwerte des Konzentrationsverlaufes der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der Säulenversuche an Boden 1 mit 1 g/l Modellöl ermittelte Parameter (Durchbruchsvolumen V_D [ml], Durchbruchsschärfe S_D [ml], relative theoretische Endkonzentration der Error-Funktion c_E/c_o , Parameter b des Exponentialterms [ml^{-1}] sowie relative Endkonzentration der Gesamt-Funktion $a \cdot c_E/c_o$)

Substanz	V_D	S_D	c_E/c_o	b	$a \cdot (c_E/c_o)$
Acenaphthylen	1103	443	0,20	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,084
Acenaphthen	1318	650	0,16	$1,9 \cdot 10^{-4}$	0,023
Fluoren	2535	1160	0,37	$4,9 \cdot 10^{-4}$	0,058
Phenanthren	6284	2372	0,07	$14,7 \cdot 10^{-4}$	0,044
Anthracen	7162	2417	0,02	$0,7 \cdot 10^{-4}$	0,003

In Tabelle 4.4-5 sind die Parameter, die durch Anpassung des Produkts aus Error-Funktion und Exponentialterm mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten ermittelt wurden, zusammengestellt. Das Durchbruchsvolumen V_D (Wendepunkt der Durchbruchskurve, bei dem die Hälfte des Substanzdurchbruchs erreicht ist) und die Durchbruchsschärfe S_D (Parameter des Durchbruchsintervalles $V_D - S_D$ bis $V_D + S_D$, in dem 85 % des Substanzdurchbruchs stattfindet) sind bei allen fünf Substanzen sehr ähnlich zu den entsprechenden Werten aus den Säulenversuchen ohne Öl (siehe Kapitel 4.4.2) und nehmen ebenfalls mit zunehmender Substanzlipophilie zu. Das Durchbruchsvolumen im ölkontaminierten System ist jeweils geringfügig größer als das entsprechende im ölfreien System.

Die relative theoretische Endkonzentration der Error-Funktion c_E/c_o , die bei den meisten Substanzen gar nicht erreicht wird, ist wesentlich kleiner als bei den Säulenversuchen ohne Öl. Eine Konstanz dieses Wertes oder eine definierte Abhängigkeit von substanzspezifischen Eigenschaften kann bei dieser Größe ebenso wie bei dem Parameter b des Exponentialterms nicht beobachtet werden. Das Produkt $a \cdot (c_E/c_o)$, welches den Grenzwert der relativen Endkonzentration der gesamten mathematischen Funktion bei großen Volumina markiert, nimmt jedoch mit zunehmender Substanzlipophilie ab (Ausnahme: Acenaphthen). Dies stimmt mit dem Erklärungsansatz überein, daß letztendlich nur der Teil eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes, der tatsächlich in der wäßrigen Phase gelöst ist, aus der Bodensäule wieder eluiert wird. Da mit zunehmender Lipophilie der Substanzen deren Wasserlöslichkeit abnimmt, nimmt somit auch der Grenzwert der Endkonzentration in dieser Richtung ab. Dieser Grenzwert liegt in der gleichen Größenordnung wie die Konzentration der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der wäßrigen Phase des Vierphasensystems bei der Modellierung des Adsorptionsverhaltens (siehe Kapitel 5.1).

Das dynamische Verhalten der aromatischen Substanzen im ölkontaminierten Säulenexperiment ist aus den Ergebnissen der Adsorptionsversuche nur bedingt abschätzbar. Das Durchbruchsvolumen V_D kann wie im ölfreien System bei bekanntem Totvolumen der Bodensäule und bei bekanntem Trockengewicht des Bodens ebenfalls aus dem entsprechenden statischen Verteilungskoeffizienten berechnet werden (siehe Kapitel 4.4.2). Der Grenzwert der relativen Endkonzentration der vollständigen mathematischen Funktion $a \cdot (c_E/c_o)$ entspricht etwa dem Anteil der Substanz in der wäßrigen Phase des Vierphasensystems bei der Model-

lierung der Adsorption (siehe Kapitel 5.1). Da aber aus den vorliegenden Ergebnissen weder die relative theoretische Endkonzentration der Error-Funktion c_E/c_0 noch der Parameter b des Exponentialterms eine Konstanz oder eine definierte Abhängigkeit von bestimmten Subanzeigenschaften erkennen lassen, ist die vollständige Abschätzung des Konzentrationsverlaufes der aromatischen Verbindungen im Eluat der ölkontaminierten Bodensäule nicht möglich. Zudem bezieht sich die mathematische Beschreibung dieses Konzentrationsverlaufes lediglich auf den untersuchten Bereich von 8 l Eluat. Eine Vorhersage des dynamischen Verhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei größeren Volumina ist aus den vorliegenden Versuchsergebnissen nicht ableitbar.

Der signifikante Unterschied der Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System zwischen statischem und dynamischem Versuchsmodus beruht auf dem bei diesen beiden Methoden ebenfalls unterschiedlichen Verhalten des Modellöles selbst (siehe Kapitel 4.2.2 und 4.4.3). Neben der anfänglichen Adsorption des Öles an den unkontaminierten Boden sorgen im weiteren Verlauf des Säulenexperimentes vermutlich andere Prozesse wie Mehrphasenadsorption und/oder die Akkumulation nicht eluierbarer Modellöl-Tröpfchen für eine fast vollständige Immobilisierung des Öles in der Bodensäule. Da das lipophile Öl einen starken Einfluß auf das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ausübt, ist der Unterschied im Verhalten des Öles auch bei den aromatischen Substanzen bemerkbar. Die Verteilung der aromatischen Verbindungen gleicht sich aber nicht an diejenige des Modellöles an. Auch eine Nivellierung der Eigenschaften der einzelnen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe untereinander wird bei den Säulenexperimenten mit Öl im Gegensatz zu den Desorptionsversuchen im ölkontaminierten System (siehe Kapitel 4.3.3) nicht beobachtet.

Eine Differenzierung der experimentell beobachtbaren Verteilung zwischen flüssiger und fester Phase in partielle Gleichgewichtseinstellungen zwischen den vier angenommenen Phasen bei der Modellierung der Adsorption (siehe Kapitel 5.1) liefert also sinnvolle Ansätze zur Erklärung experimentell festgestellter Unterschiede zwischen den statischen und den dynamischen Versuchsergebnissen. Ein besseres Verständnis des unterschiedlichen Modellöl-Verhaltens im statischen und im dynamischen Versuchsmodus sowie Erkenntnisse über das dynamische Verhalten sowohl der aromatischen Verbindungen als auch des Modellöles über den untersuchten Bereich von 8 l Eluat hinaus könnten für eine vollständige Vorhersage des dynamischen Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten im Säulenexperiment mit Öl nützlich sein.

5 Modellierung

5.1 Modellierung des Adsorptionsverhaltens

Für die Modellierung des Adsorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurde von der Vorstellung ausgegangen, daß durch die Zugabe einer zusätzlichen lipophilen Phase zum Zweiphasensystem Boden/Wasser ein Vierphasensystem aus Boden und daran adsorbiertem Öl sowie wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl entsteht (siehe Kapitel 2.3). Unter der Annahme, daß innerhalb der Schüttelzeit von 16 Stunden zwischen allen beteiligten Phasen ein stabiler Gleichgewichtszustand erreicht wird, kann die experimentell beobachtete Verteilung der aromatischen Substanzen zwischen flüssiger und fester Phase in partielle Gleichgewichte zwischen den vier einzelnen Phasen differenziert werden. Aus dem Vierphasenmodell resultieren sechs partielle Gleichgewichte mit den dazugehörigen Verteilungskoeffizienten, von denen jedoch nur drei (z.B. K_1 , K_2 und K_3) unabhängig voneinander sind, während sich die anderen Verteilungskoeffizienten (K_4 , K_5 und K_6) dann je nach Definition zwangsläufig durch Multiplikation oder durch Division aus den Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 ergeben.

Da die Verteilung des Öles selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Vierphasensystem beeinflusst, ist zur Beschreibung dieses Gleichgewichtes ein weiterer Verteilungskoeffizient $K_{\delta 1}$ erforderlich.

$$K_{\delta 1} = \frac{o_e / V}{o_a / TG}$$

- $K_{\delta 1}$: Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden
 TG: Trockengewicht des Bodens in g
 V: Volumen der wäßrigen Lösung in ml
 o_a : am Boden adsorbierte Öl-Menge in g
 o_e : in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl-Menge in g

Die Bestimmung des Verteilungskoeffizienten $K_{\delta 1}$ erfolgte separat (siehe Kapitel 4.2.2). Die Verteilung der verschiedenen Öle zwischen Boden und wäßriger Phase ist im untersuchten Konzentrationsbereich linear, der Verteilungskoeffizient $K_{\delta 1}$ für ein betrachtetes System Boden/Wasser/Öl also konstant. Da die zudotierte Menge des Öles um den Faktor 100 - 10000 größer war als die Ausgangskonzentration der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, wurde davon ausgegangen, daß die Anwesenheit der aromatischen Verbindungen in dieser geringen Menge keinen Einfluß auf die Verteilung des Öles ausübt.

Zur Beschreibung des Vierphasensystems wurden die in Kapitel 2.3 näher erläuterten Bestimmungsgleichungen für die partiellen Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 formuliert.

$$K_1 = \frac{m_{a(b)} / TG}{m_{e(w)} / V}$$

$$K_2 = \frac{m_{e(\bar{o})} / o_e}{m_{e(w)} / V}$$

$$K_3 = \frac{m_{a(\bar{o})} / o_a}{m_{e(\bar{o})} / o_e}$$

K_1 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen Boden und wäßriger Lösung

K_2 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und wäßriger Lösung

K_3 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl

$m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg

$m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg

$m_{a(\bar{o})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg

$m_{e(\bar{o})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg

TG: Trockengewicht des Bodens in g

V: Volumen der wäßrigen Lösung in ml

o_a : am Boden adsorbierte Öl-Menge in g

o_e : in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl-Menge in g

Die Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 beziehen sich auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen jeweils zwei der vier vorhandenen Phasen im ölhaltigen System. Der Verteilungskoeffizient K_1 beschreibt die Verteilung der organischen Substanzen zwischen Boden und wäßriger Lösung und entspricht damit dem Verteilungskoeffizienten K_d bzw. K_f aus den Batch-Versuchen ohne Öl. Der Verteilungskoeffizient K_2 beschreibt die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen dem in der flüssigen Phase emulgierten Öl und der wäßrigen Lösung, der Verteilungskoeffizient K_3 die Verteilung zwischen dem am Boden adsorbierten und dem in der wäßrigen Lösung emulgierten Öl.

Die Auswahl dieser drei Verteilungskoeffizienten erschien sinnvoll, weil mit ihnen die Beschreibung des Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im System Boden/Wasser/Öl am anschaulichsten zu verwirklichen ist. Die übrigen drei Verteilungskoeffizienten des Vierphasensystems (K_4 , K_5 und K_6 ; siehe Kapitel 2.3), die sich je nach Definition zwangsweise durch Multiplikation oder durch Division aus den Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 ergeben, enthalten keine zusätzlichen Informationen und wurden deshalb nicht explizit interpretiert.

Außer dem experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten $K_{\text{öl}}$ wurden für die Modellierung des Adsorptionsverhaltens der aromatischen Substanzen im ölkontaminierten System folgende Bedingungen formuliert:

$$m_{\text{mess}} = m_e = m_{e(w)} + m_{e(\text{öl})}$$

$$m_o - m_{\text{mess}} = m_a = m_{a(b)} + m_{a(\text{öl})}$$

- m_{mess} : analysierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
- m_e : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
- $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
- $m_{e(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg
- m_o : dotierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in μg
- m_a : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in μg
- $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
- $m_{a(\text{öl})}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg

Der analysierte Meßwert entspricht der Menge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase insgesamt, welche sich aus der wäßrigen Lösung und dem darin emulgierten Öl zusammensetzt. Die Differenz aus zudotierter und analysierter Substanzmenge entspricht der gesamten adsorbierten Menge der organischen Verbindung, die sich am Boden und in dem daran gebundenen Öl befindet.

Unter Vorgabe der drei bekannten Größen $K_{\text{öl}}$, m_o und m_{mess} wurden die partiellen Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 durch Anpassung des Vierphasenmodells mittels nicht-linearer Regression an die Ergebnisse der Adsorptionsversuche ermittelt. Berücksichtigt wurden dabei alle Experimente im ölkontaminierten und im ölfreien System. Die derart bestimmten Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Standardboden 1 in Gegenwart von Modellöl, Dieselöl und Sickeröl (Ausgangskonzentration der Öle: 0,1 - 5,3 g/l) sind in Tabelle 5.1-1 zusammengestellt, die entsprechenden Werte der aromatischen Verbindungen an Standardboden 3 in Gegenwart von Modellöl (Ausgangskonzentration des Öles: 0,1 - 5,0 g/l) in Tabelle 5.1-2. Zum Vergleich mit dem partiellen Verteilungskoeffizienten K_1 sind außerdem die im ölfreien System bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d (siehe Kapitel 4.2.1) mit aufgeführt.

Der Verteilungskoeffizient K_1 beschreibt die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen den beiden Phasen Boden und wäßrige Lösung. Er entspricht damit dem Verteilungskoeffizienten K_d im ölfreien System und unterscheidet sich auch dann nicht signifikant von diesem Wert, wenn er im ölkontaminierten System durch Anpassung des Vierphasenmodells an die experimentelle Beobachtung frei ermittelt wird. Der Verteilungskoeffizient K_1 ist damit unabhängig von der für die Untersuchung des Adsorptionsverhaltens verwendeten lipophilen Phase. Er nimmt analog zum K_d -Wert im ölfreien System mit zunehmender Substanzlipophilie und mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens zu. In Abbildung 5.1-1 ist die Korrelation der $\log K_1$ -Werte aus der Modellierung der Adsorption mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ($\log K_{\text{ow}}$ -Werte: siehe Kapitel 4.2.1) dargestellt. Für den Boden 1 wurden hierfür gemittelte K_1 -Werte aus den Adsorptionsexperimenten mit Modellöl, Dieselöl und Sickeröl verwendet.

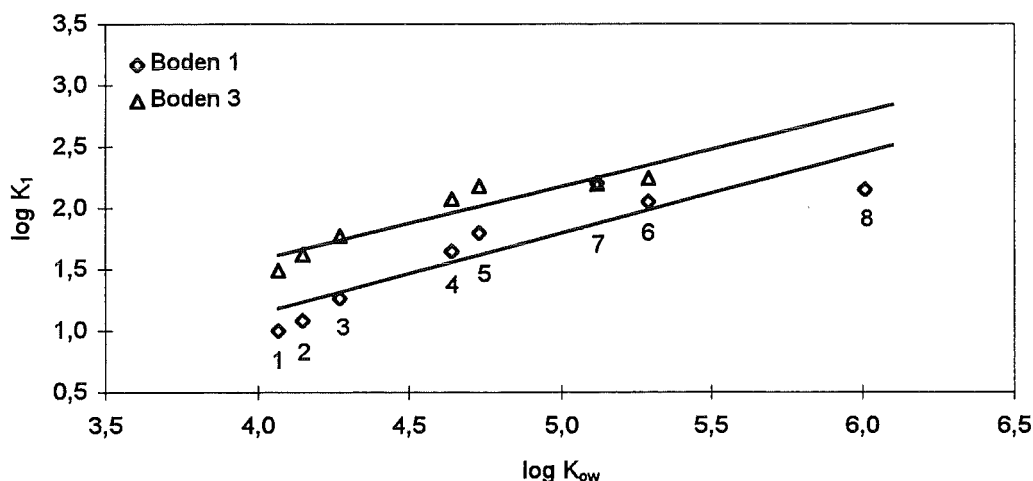
Tabelle 5.1-1: Durch Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 in Gegenwart von Modellöl, Dieselöl oder Sickeröl ermittelte Verteilungskoeffizienten K_1 (Boden/Wasser), K_2 (emulgiertes Öl/Wasser) und K_3 (adsorbiertes Öl/emulgiertes Öl) jeweils mit Standardabweichung S sowie zum Vergleich die im ölfreien System bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d

<i>Boden 1 mit Modellöl (0,1 - 5,3 g/l)</i>				
Substanz	K_d	$K_1 \pm S_1$	$K_2 \pm S_2$	$K_3 \pm S_3$
Acenaphthylen	10,11	10,12 ± 0,48	2819 ± 738	0,07 ± 0,13
Acenaphthen	12,29	12,00 ± 0,50	5778 ± 1116	0,18 ± 0,09
Fluoren	17,85	18,20 ± 1,19	10998 ± 2083	0,01 ± 0,06
Phenanthren	44,69	46,29 ± 4,76	30914 ± 5223	0,05 ± 0,05
Anthracen	60,36	64,23 ± 11,07	47904 ± 12280	0,21 ± 0,09
Fluoranthen	113,54	114,97 ± 30,06	83886 ± 25816	0,03 ± 0,04
Pyren	159,46	168,59 ± 54,69	113712 ± 40828	0,06 ± 0,05
Benzo[a]anthracen	201,60	519,53 ± 1291,02	319603 ± 813174	0,07 ± 0,19
Chrysen	137,80	139,71 ± 46,34	87782 ± 32936	0,11 ± 0,07
<i>Boden 1 mit Dieselöl (0,1 - 4,9 g/l)</i>				
Substanz	K_d	$K_1 \pm S_1$	$K_2 \pm S_2$	$K_3 \pm S_3$
Acenaphthylen	10,11	10,03 ± 0,53	15001 ± 10521	0,87 ± 0,81
Acenaphthen	12,29	12,11 ± 3,46	16745 ± 19264	< 0,01
Fluoren	17,85	17,63 ± 0,68	17036 ± 7862	1,14 ± 0,77
Phenanthren	44,69	44,86 ± 2,00	29751 ± 5345	0,23 ± 0,24
Anthracen	60,36	61,38 ± 4,73	31351 ± 3925	< 0,01
Fluoranthen	113,54	110,28 ± 18,26	72300 ± 16773	0,36 ± 0,14
Pyren	159,46	154,15 ± 33,53	73596 ± 19075	0,21 ± 0,11
Benzo[a]anthracen	201,60	300,11 ± 347,33	192576 ± 230768	0,01 ± 0,08
Chrysen	137,80	139,40 ± 26,86	92340 ± 21287	0,19 ± 0,08
<i>Boden 1 mit Sickeröl (0,1 - 5,2 g/l)</i>				
Substanz	K_d	$K_1 \pm S_1$	$K_2 \pm S_2$	$K_3 \pm S_3$
Acenaphthylen	10,11	9,90 ± 0,72	45043 ± 67788	1,20 ± 1,55
Acenaphthen	12,29	12,22 ± 0,72	76671 ± 81811	0,86 ± 1,05
Fluoren	17,85	19,58 ± 1,15	1 ± 1239	840,71 ± 3346,23
Phenanthren	44,69	41,20 ± 7,55	14814 ± 9840	0,43 ± 0,33
Anthracen	60,36	61,02 ± 8,56	72317 ± 160526	0,79 ± 1,81
Fluoranthen	113,54	111,62 ± 31,88	74020 ± 33061	0,44 ± 0,21
Pyren	159,46	159,73 ± 65,48	142173 ± 93877	0,49 ± 0,35
Benzo[a]anthracen	201,60	681,48 ± 2322,20	138539 ± 512223	0,03 ± 0,20
Chrysen	137,80	141,37 ± 31,42	88962 ± 42170	0,41 ± 0,25

Tabelle 5.1-2: Durch Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 3 in Gegenwart von Modellöl ermittelte Verteilungskoeffizienten K_1 (Boden/Wasser), K_2 (emulgiertes Öl/Wasser) und K_3 (adsorbiertes Öl/emulgiertes Öl) jeweils mit Standardabweichung S sowie zum Vergleich die im ölfreien System bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d

Substanz	Boden 3 mit Modellöl (0,1 - 5,0 g/l)			
	K_d	$K_1 \pm S_1$	$K_2 \pm S_2$	$K_3 \pm S_3$
Acenaphthylen	33,68	30,58 ± 2,91	5242 ± 1250	0,17 ± 0,14
Acenaphthen	40,28	41,45 ± 4,14	11521 ± 2108	0,19 ± 0,08
Fluoren	62,84	58,78 ± 8,47	16069 ± 3536	0,06 ± 0,07
Phenanthren	136,14	116,95 ± 27,62	24041 ± 6940	0,05 ± 0,06
Anthracen	181,13	151,14 ± 46,50	27645 ± 10018	0,09 ± 0,08
Fluoranthren	283,52	174,93 ± 143,47	37011 ± 34150	0,09 ± 0,16
Pyren	227,29	156,47 ± 98,18	31337 ± 22313	< 0,01
Benzo[a]anthracen	n.b.	77,66 ± 31,45	14816 ± 62124	< 0,01
Chrysen	n.b.	97,08 ± 88,23	16282 ± 15215	< 0,01

n.b. = nicht berechenbar



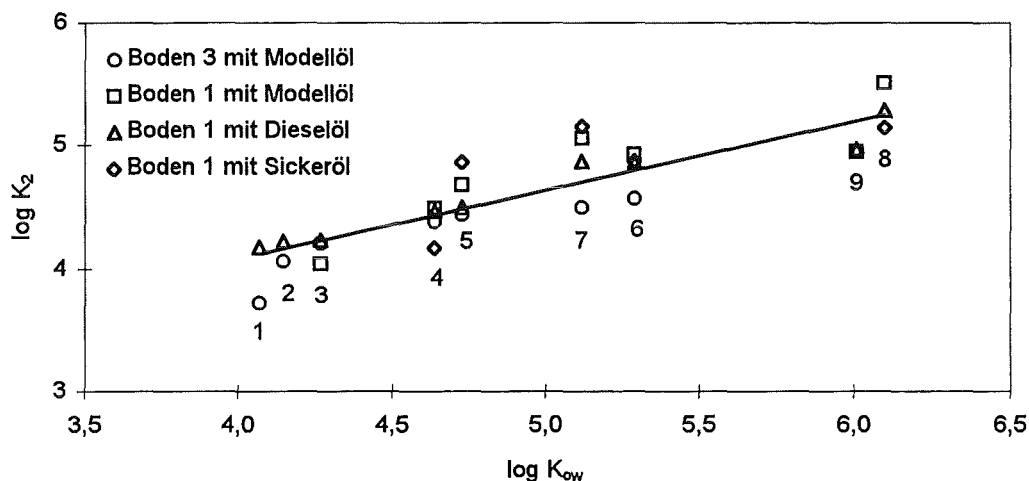
1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthren, 7 Pyren, 8 Chrysen

Abbildung 5.1-1: Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_1$) aus der Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 und an Boden 3 mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der Substanzen

Die Korrelation der $\log K_1$ -Werte aus der Modellierung mit den $\log K_{ow}$ -Werten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt wie bei den Adsorptionsversuchen ohne Öl eine lineare Abhängigkeit, wobei die Regressionsgerade für Boden 3 im Vergleich zu Boden 1 annähernd parallel zu höheren Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten verschoben ist. Dies verdeutlicht die verstärkte Adsorption der aromatischen Verbindungen an diesen Boden aufgrund seines höheren organischen Kohlenstoffgehaltes. Die Normierung der K_1 -Werte auf

den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens sowie die Korrelation der normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der organischen Substanzen entspricht völlig dem analogen Vorgehen bei den Adsorptionsversuchen ohne Öl (siehe Kapitel 4.2.1). Umgekehrt lassen sich die Verteilungskoeffizienten K_1 genauso wie die Verteilungskoeffizienten K_d aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei bekanntem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens berechnen.

Der Verteilungskoeffizient K_2 beschreibt die Verteilung der aromatischen Substanzen zwischen der wäßrigen Lösung und dem darin emulgierten Öl. Auch dieser Verteilungskoeffizient nimmt mit zunehmender Substanzlipophilie zu. Je lipophiler also eine organische Verbindung ist, desto größer ist ihre Löslichkeit im emulgierten Öl. Die Korrelation der $\log K_2$ -Werte mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ist in Abbildung 5.1-2 dargestellt. In erster Näherung kann aus dieser Korrelation gefolgert werden, daß der Verteilungskoeffizient zwischen wäßriger Phase und dem darin emulgierten Öl unabhängig vom Boden der Untersuchung und auch unabhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Öles ist. Obwohl sich der Einfluß des Sickeröles auf die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe deutlich von dem des Modellöles oder Dieselöles unterscheidet, ist die Löslichkeit der aromatischen Verbindungen in allen emulgierten Öl-Phasen praktisch identisch. Der experimentell beobachtete Unterschied zwischen dem Sickeröl-kontaminierten System einerseits und dem Modellöl- oder Dieselöl-kontaminierten System andererseits beruht also primär nicht auf Unterschieden im Verteilungsverhalten der Aromaten in den Öl-Phasen, sondern auf der unterschiedlichen Verteilung der Öle selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung.



1 Acenaphthylen, 2 Acenaphthen, 3 Fluoren, 4 Phenanthren, 5 Anthracen, 6 Fluoranthren,
7 Pyren, 8 Benzo[a]anthracen, 9 Chrysen

Abbildung 5.1-2: Korrelation der Verteilungskoeffizienten zwischen wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl ($\log K_2$) aus der Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 und an Boden 3 mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{ow}$) der Substanzen

Die lineare Abhängigkeit der $\log K_2$ -Werte von den $\log K_{ow}$ -Werten ergibt folgenden Zusammenhang:

$$\log K_2 = 0,557 * \log K_{ow} + 1,850 \quad r^2 = 0,77$$

Unter dem Vorbehalt, daß dieser Zusammenhang auch für andere, in dieser Arbeit nicht untersuchte Öle gültig ist, läßt sich der Verteilungskoeffizient K_2 sehr einfach aus dem Okta-nol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer organischen Substanz berechnen.

Der Verteilungskoeffizient K_3 , der die Verteilung der aromatischen Substanzen zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl beschreibt, läßt im Gegensatz zu den Verteilungskoeffizienten K_1 und K_2 keine derartig systematische Abhängigkeit erkennen. Die Genauigkeit der Bestimmung dieses Verteilungskoeffizienten ist außerdem wesentlich geringer als diejenige der anderen beiden Koeffizienten. Während die relative Standardabweichung der K_1 -Werte im Durchschnitt 15 % und diejenige der K_2 -Werte 38 % beträgt, liegt die entsprechende Standardabweichung der K_3 -Werte im Durchschnitt bei immerhin 87 %, und ihr Wert entspricht oftmals sogar einem Vielfachen des Verteilungskoeffizienten selbst.

Trotz dieser Unsicherheit ist in fast allen Fällen der Verteilungskoeffizient K_3 kleiner als eins. Die Affinität der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den beiden Öl-Phasen ist demnach nicht identisch, die Löslichkeit einer organischen Substanz im emulgierten Öl ist weit- aus größer als im adsorbierten Öl. Die Differenz der Löslichkeit in den beiden Öl-Phasen ist abhängig von der Zusammensetzung des Öles. Mit Ausnahme von Benzo[a]anthracen ist der Verteilungskoeffizient K_3 für eine Substanz stets in Gegenwart von Sickeröl am größten und einer Gleichverteilung in den beiden Öl-Phasen ($K_3 = 1$) am nächsten. Bei diesem Öl ist also der Affinitäts-Unterschied der organischen Verbindungen zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl geringer als beim Modellöl und beim Dieselöl.

Da aber weder eine Unabhängigkeit noch eine eindeutig quantifizierbare Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_3 von charakteristischen Eigenschaften der Substanzen oder der Öle aus den vorliegenden Ergebnissen ableitbar ist, kann eine Abschätzung dieses Wertes analog zur Berechnung der Koeffizienten K_1 und K_2 nicht vorgenommen werden. Aus diesem Grund wurde neben der exakten Berechnung der PAK-Gehalte in den einzelnen Phasen auch geprüft, ob bei Vernachlässigung des Verteilungskoeffizienten K_3 eine sinnvolle Vorhersage der Verteilung der aromatischen Verbindungen im System Boden/Wasser/Öl aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten möglich ist (siehe Kapitel 5.2).

Zur Berechnung der Substanzgehalte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den vier beteiligten Phasen wurden die Bestimmungsgleichungen der partiellen Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 nach den Substanzmengen in den einzelnen Phasen $m_{a(b)}$, $m_{e(w)}$, $m_{a(öl)}$ und $m_{e(öl)}$ aufgelöst. Der Nenner und die Summanden der dadurch erhaltenen Gleichungen wurden in den folgenden Formeln aus Gründen der Übersichtlichkeit rein formal durch die Buchstaben a bis f und N substituiert.

Boden	wäßrige Lösung
$\frac{m_{a(b)}}{m_o} = \frac{a + c}{N}$	$\frac{m_{e(w)}}{m_o} = \frac{b + d}{N}$
$\frac{m_{a(\delta l)}}{m_o} = \frac{e}{N}$	$\frac{m_{e(\delta l)}}{m_o} = \frac{f}{N}$
auf dem Boden adsorbiertes Öl	in der wäßrigen Lösung emulgiertes Öl

mit dem Nenner
und mit den Summanden

$$N = a + b + c + d + e + f$$

$$a = K_1 * (TG)^2$$

$$b = TG * V$$

$$c = K_{\delta l} * K_1 * TG * V$$

$$d = K_{\delta l} * V^2$$

$$e = K_2 * K_3 * o_o * TG$$

$$f = K_{\delta l} * K_2 * o_o * V$$

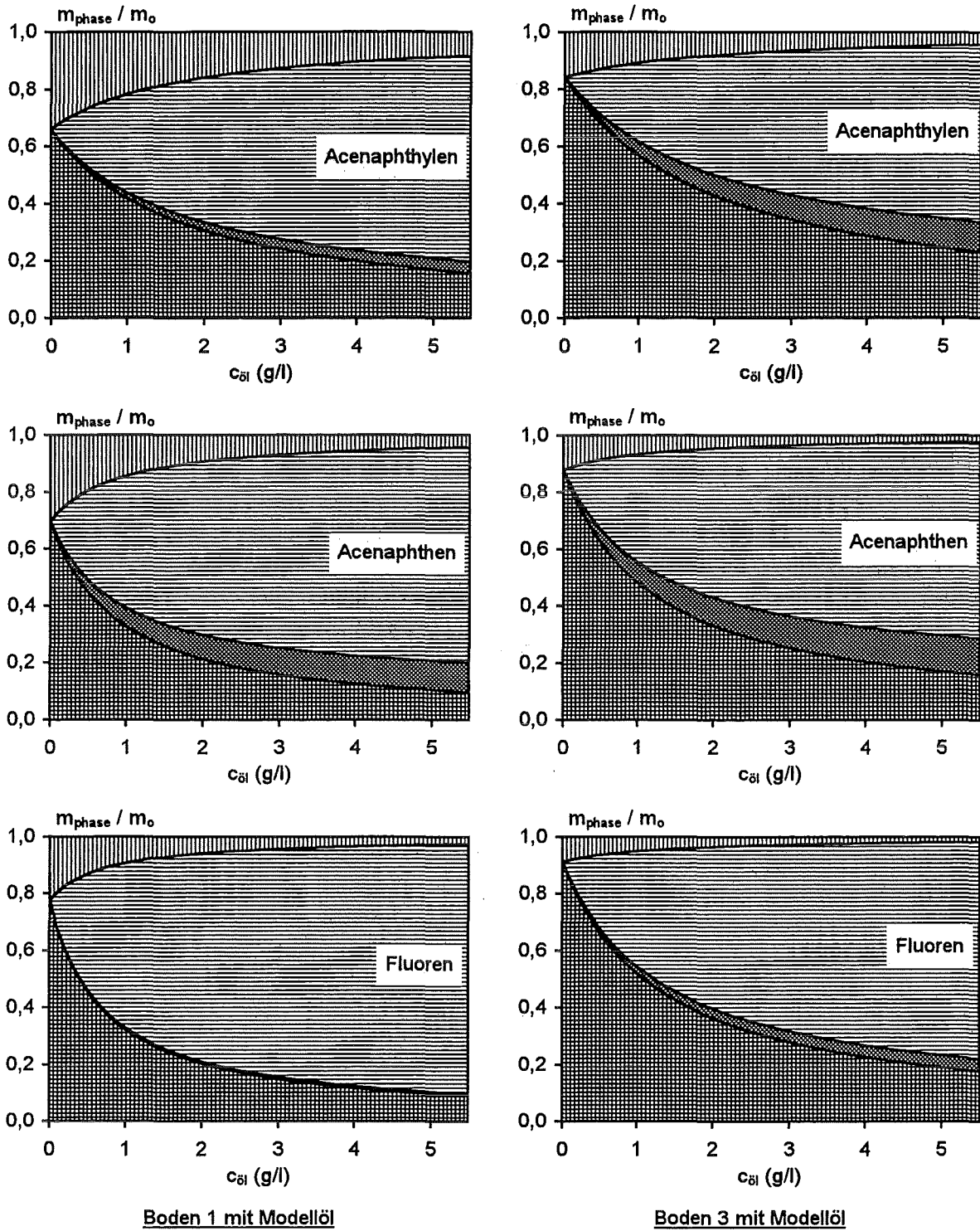
- m_o : dotierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in μg
 $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
 $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
 $m_{a(\delta l)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg
 $m_{e(\delta l)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg
 K_1 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen Boden und wäßriger Lösung
 K_2 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und wäßriger Lösung
 K_3 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl
 $K_{\delta l}$: Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden
 o_o : dotierte Öl-Menge in g
 TG : Trockengewicht des Bodens in g
 V : Volumen der wäßrigen Lösung in ml

Die experimentell analysierte Substanzmenge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl sowie diejenige in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl entsprechen der Summe der Substanzmengen in den jeweiligen Phasen.

$$\frac{m_{\text{mess}}}{m_o} = \frac{m_e}{m_o} = \frac{m_{e(w)} + m_{e(\delta l)}}{m_o} = \frac{b + d + f}{N}$$

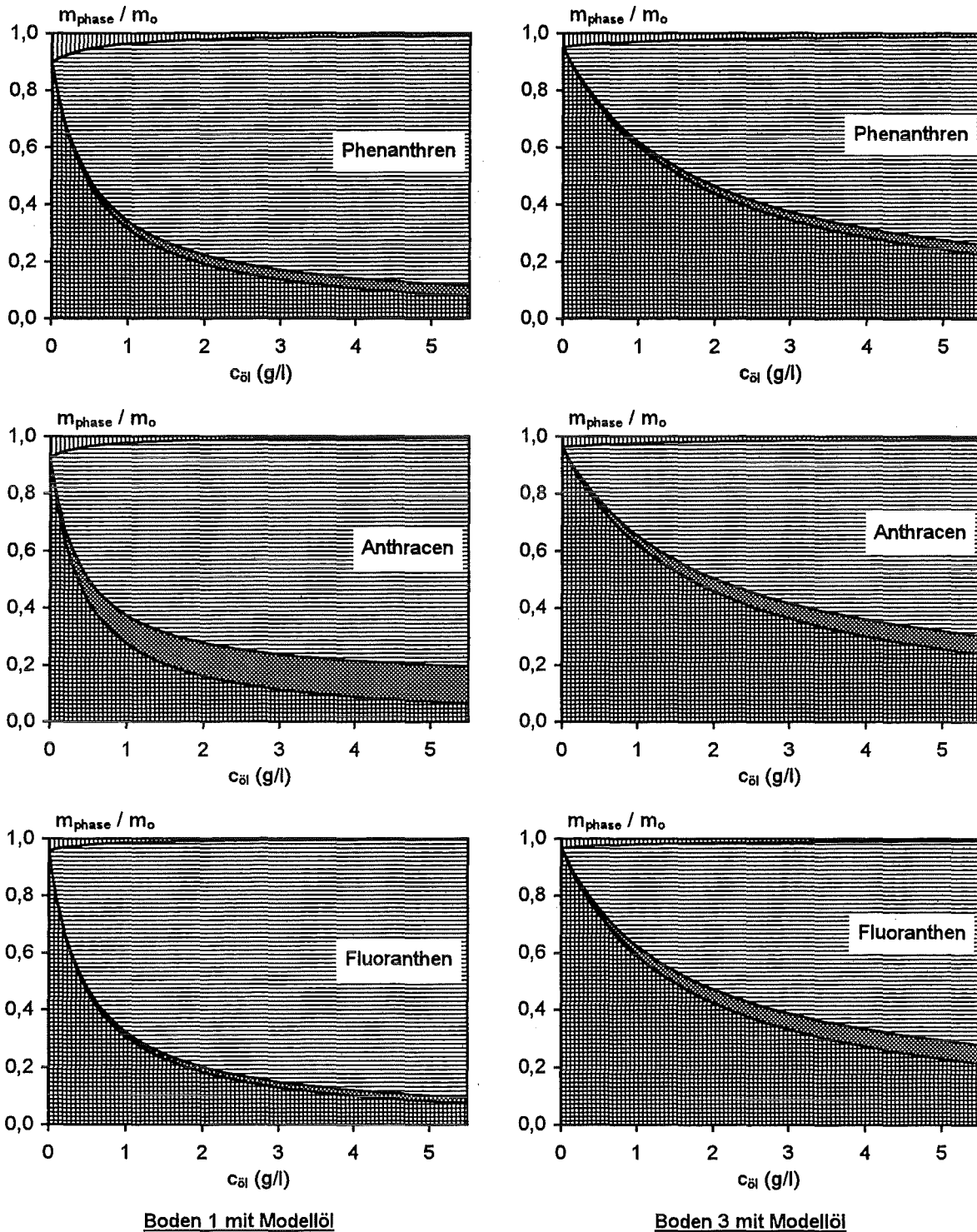
$$\frac{m_o - m_{\text{mess}}}{m_o} = \frac{m_a}{m_o} = \frac{m_{a(b)} + m_{a(\delta l)}}{m_o} = \frac{a + c + e}{N}$$

- m_{mess} : analysierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
 m_e : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
 m_a : Gesamtmenge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in μg



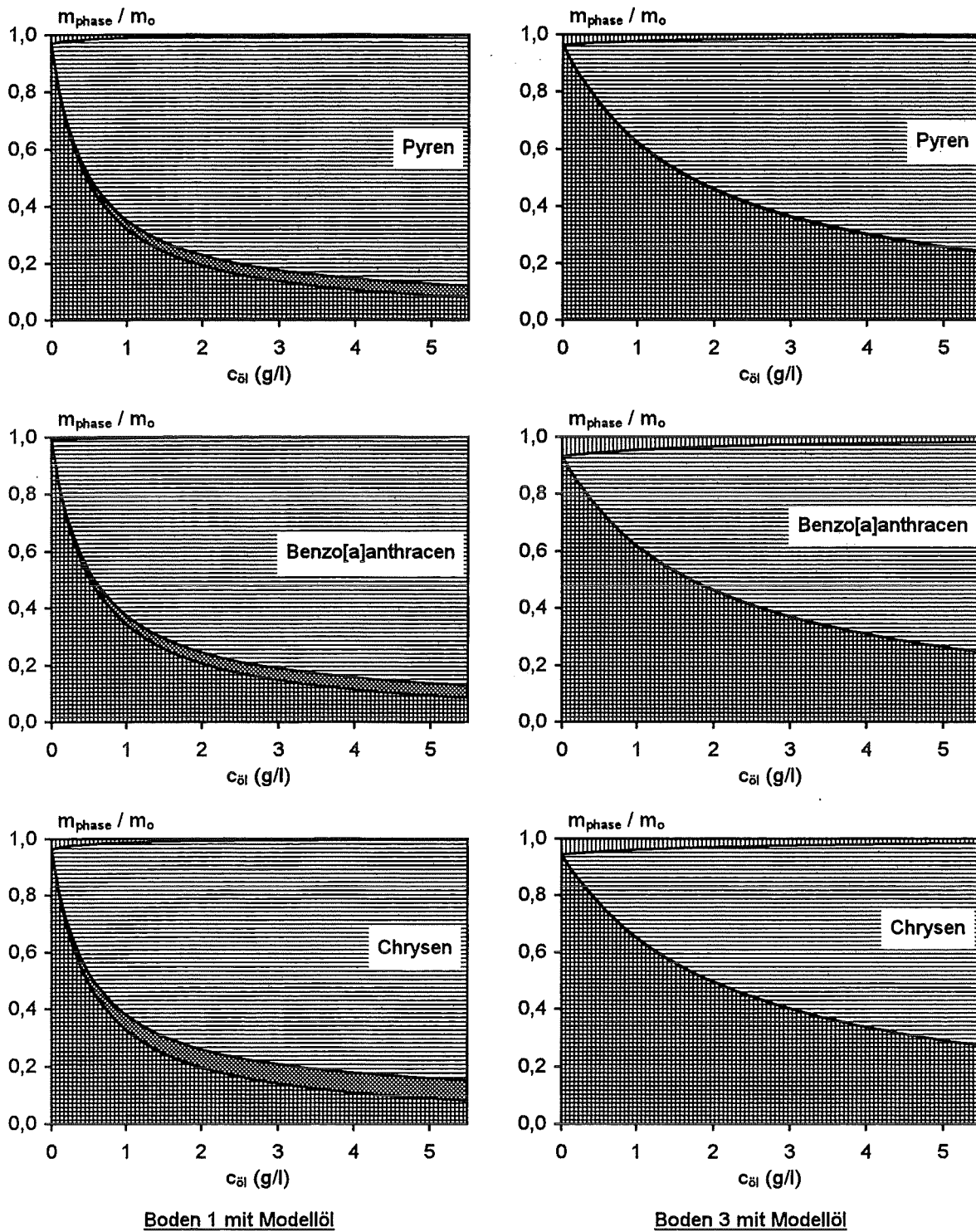
▨ PAK am Boden ▩ PAK im adsorbierten Öl ▤ PAK im emulgierten Öl ▧ PAK in wässriger Lösung

Abbildung 5.1-3: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren an Boden 1 (linke Spalte) und an Boden 3 (rechte Spalte) in Gegenwart von Modellöl ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{phase} \equiv m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{phase} \equiv m_{a(öl)}$), emulgiertes Öl ($m_{phase} \equiv m_{e(öl)}$) und wässrige Lösung ($m_{phase} \equiv m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{öl}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)



PAK in wässriger Lösung
 PAK in emulgierten Öl
 PAK im adsorbierten Öl
 PAK am Boden

Abbildung 5.1-4: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen an Boden 1 (linke Spalte) und an Boden 3 (rechte Spalte) in Gegenwart von Modellöl ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{phase} = m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{phase} = m_{a(öl)}$), emulgiertes Öl ($m_{phase} = m_{e(öl)}$) und wässrige Lösung ($m_{phase} = m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{öl}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)



PAK am Boden

 PAK im adsorbierten Öl

 PAK im emulgierten Öl

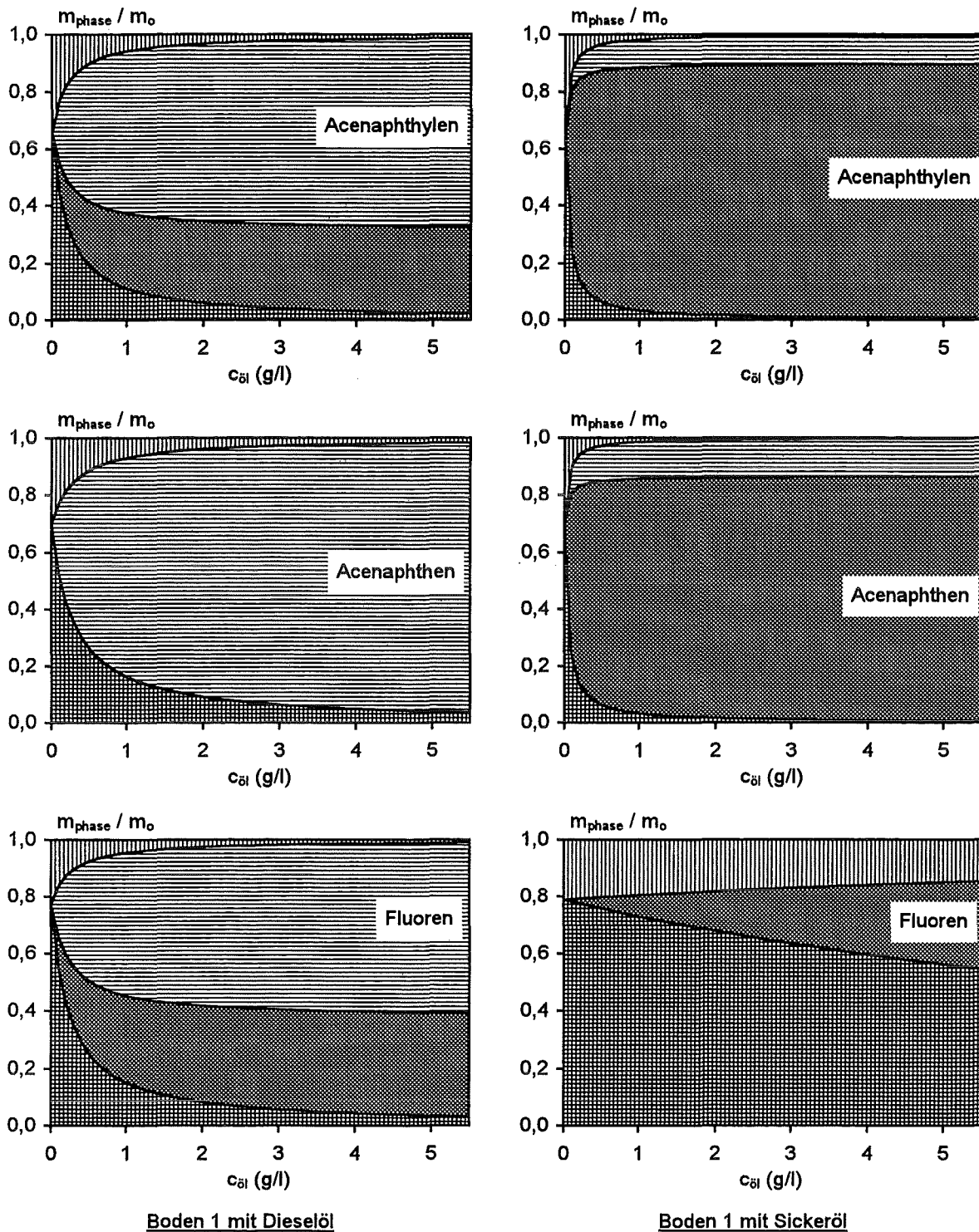
 PAK in wässriger Lösung

Abbildung 5.1-5: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 (linke Spalte) und an Boden 3 (rechte Spalte) in Gegenwart von Modellöl ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(\text{öl})}$), emulgiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(\text{öl})}$) und wässrige Lösung ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{\text{öl}}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)

In den Abbildungen 5.1-3 bis 5.1-8 sind die aus den umgeformten Bestimmungsgleichungen der partiellen Verteilungskoeffizienten ermittelten Einzelgehalte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den vier beteiligten Phasen des ölkontaminierten Systems dargestellt. Der Parameter m_{phase}/m_0 bezeichnet dabei die relative Substanzmenge in den vier Phasen Boden ($m_{\text{phase}} \equiv m_{\text{a(b)}}$), adsorbiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{\text{a(öl)}}$), wäßrige Lösung ($m_{\text{phase}} \equiv m_{\text{e(w)}}$) und emulgiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{\text{e(öl)}}$) des ölkontaminierten Systems. Die Summe aus am Boden adsorbierter und im adsorbierten Öl gelöster Substanzmenge (mittlere der drei Linien im Diagramm) entspricht der adsorbierten Menge insgesamt und damit den Adsorptionskurven in den Diagrammen der Kapitel 4.2.3 und 5.2. Die Summe der Substanzmengen in allen beteiligten Phasen entspricht definitionsgemäß der insgesamt zudotierte Menge m_0 eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes ($\sum m_{\text{phase}} = m_0$ bzw. $\sum m_{\text{phase}}/m_0 = 1$).

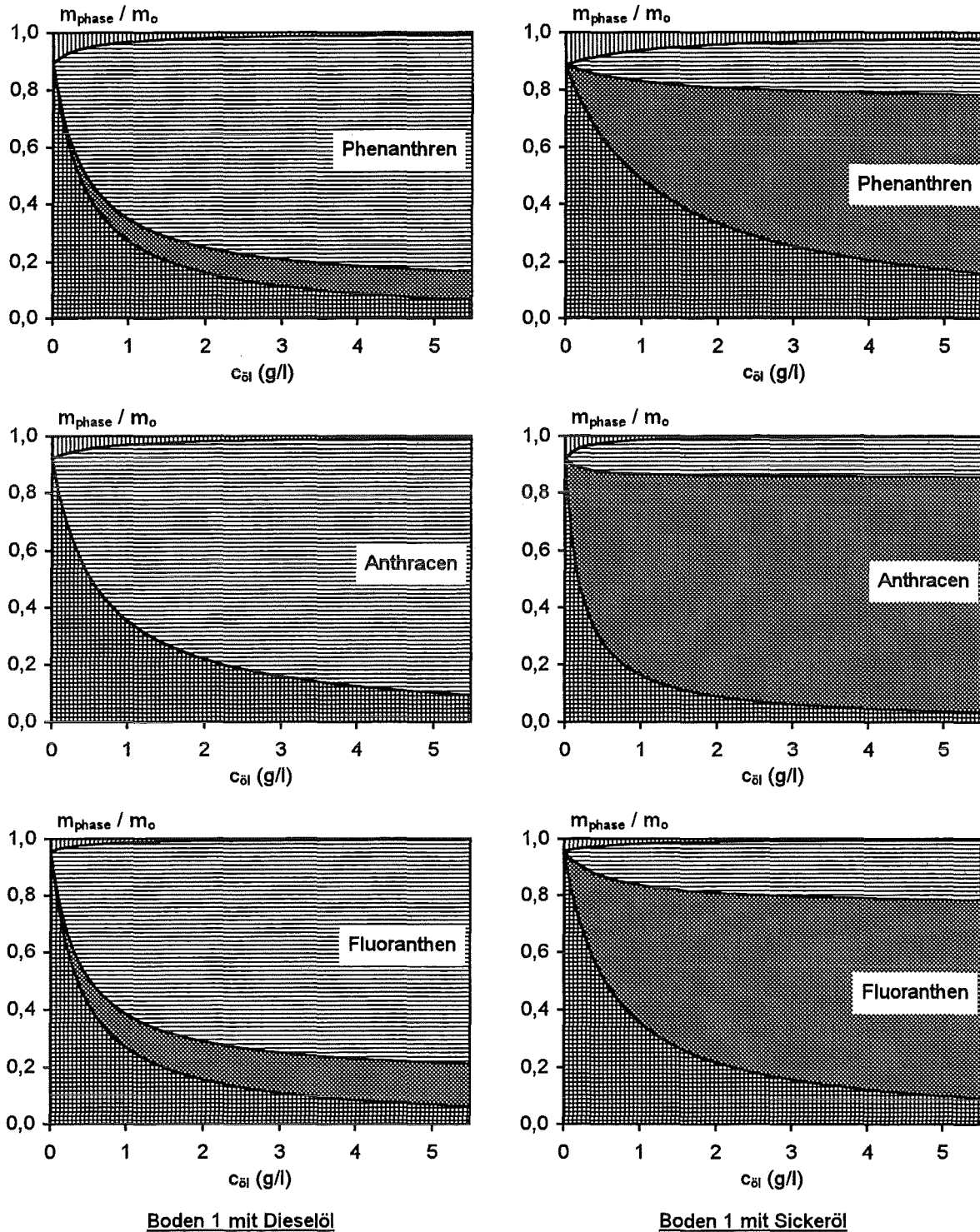
In allen untersuchten Systemen nimmt mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe der Gehalt einer Substanz am Boden und in der wäßrigen Lösung grundsätzlich ab. Dies gilt auch für die seltenen Fälle, in denen die Adsorption einer Verbindung insgesamt zunimmt. Im Gegensatz dazu nimmt die Substanzmenge in den beiden Öl-Phasen zu. Die Löslichkeit einer aromatischen Verbindung im emulgierten und im adsorbierten Öl ist in allen Fällen unterschiedlich und abhängig von der Zusammensetzung des verwendeten Öles. In Gegenwart von Modellöl oder Dieselöl ist die Menge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl wesentlich größer als im adsorbierten Öl, in Gegenwart von Sickeröl ist dieses Verhältnis genau umgekehrt. Obwohl der Verteilungskoeffizient K_3 auch in diesem Fall meist kleiner als eins ist, der Gehalt einer aromatischen Verbindung im adsorbierten Öl also geringer als im emulgierten Öl, hat die Verteilung des Sickeröles selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung zur Folge, daß die Substanzmenge umgekehrt im adsorbierten Öl größer ist als diejenige im emulgierten Öl. Das unterschiedliche Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Modellöl oder Dieselöl einerseits sowie von Sickeröl andererseits resultiert also primär nicht aus einer entgegengesetzten Verteilung der aromatischen Verbindungen zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl, sondern aus der unterschiedlichen Verteilung der Öle selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung.

Im System mit Modell- oder Dieselöl ändern sich die Substanzmengen in der wäßrigen Lösung und im adsorbierten Öl bei verschiedenen Öl-Gehalten in der Probe nur wenig. Aus der Abnahme des am Boden adsorbierten und der Zunahme des im emulgierten Öl gelösten Anteiles einer Substanz mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe resultiert die experimentell festgestellte Abnahme der Adsorption insgesamt. Im Gegensatz dazu nimmt im Sickeröl-kontaminierten System nicht der Anteil der organischen Verbindung im emulgierten, sondern derjenige im adsorbierten Öl am stärksten zu. Die Änderung der Substanzkonzentration in der wäßrigen Phase ist wie in Anwesenheit der anderen Öle relativ gering, der Anteil eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl steigt für hohe Sickeröl-Gehalte lediglich auf etwa 10 - 20 % der gesamten Substanzmenge an. Die Abnahme des am Boden adsorbierten Anteiles einer Verbindung wird jedoch durch die Zunahme des im adsorbierten Öl gelösten Substanzanteiles teilweise wieder kompensiert, und es resultiert die experimentell beobachtete, vergleichsweise geringe Änderung des Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Gegenwart von Sickeröl.



▨ PAK am Boden ▩ PAK im adsorbierten Öl ▤ PAK im emulgierten Öl □ PAK in wässriger Lösung

Abbildung 5.1-6: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl (linke Spalte) und von Sickeröl (rechte Spalte) ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(\text{öl})}$), emulgiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(\text{öl})}$) und wässrige Lösung ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{\text{öl}}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)



PAK am Boden

 PAK im adsorbierten Öl

 PAK in emulgierten Öl

 PAK in wässriger Lösung

Abbildung 5.1-7: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl (linke Spalte) und von Sickeröl (rechte Spalte) ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{a(\text{öl})}$), emulgiertes Öl ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(\text{öl})}$) und wässrige Lösung ($m_{\text{phase}} \equiv m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{\text{öl}}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)

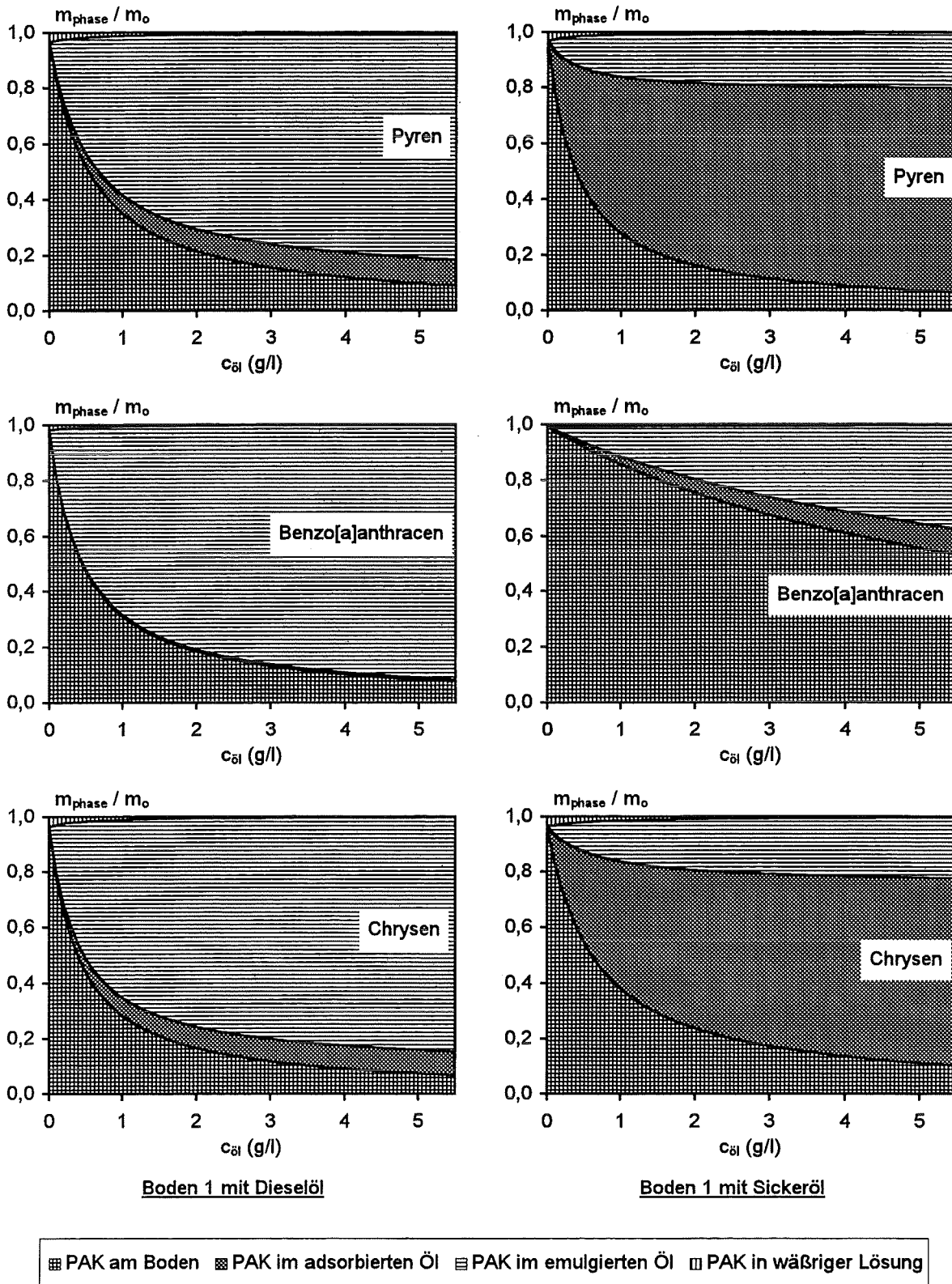


Abbildung 5.1-8: Durch Modellierung der Adsorption der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl (linke Spalte) und von Sickeröl (rechte Spalte) ermittelte relative Substanzmengen (m_{phase}/m_o) in den vier Phasen Boden ($m_{phase} \equiv m_{a(b)}$), adsorbiertes Öl ($m_{phase} \equiv m_{a(öl)}$), emulgiertes Öl ($m_{phase} \equiv m_{e(öl)}$) und wässrige Lösung ($m_{phase} \equiv m_{e(w)}$) des ölkontaminierten Systems ($c_{öl}$: Ausgangskonzentration des Öles in g/l)

Die ungewöhnlichen Adsorptionsdiagramme der Substanzen Fluoren und Benzo[a]anthracen in Anwesenheit von Sickeröl haben ihre Ursache vermutlich im annähernd linearen Verlauf der Meßwerte. Während die Adsorption von Fluoren durch die Zugabe von Sickeröl praktisch unverändert bleibt, nimmt die Adsorption von Benzo[a]anthracen mit zunehmendem Öl-Gehalt nahezu linear ab. Dieses lineare Verhalten der beiden Substanzen erschwert die Bestimmung sinnvoller Verteilungskoeffizienten mittels nicht-linearer Regression und damit auch die Berechnung der Substanzmengen in den einzelnen Phasen enorm. Daher wurde den zu den übrigen aromatischen Verbindungen abweichenden Ergebnissen dieser beiden Substanzen im Sickeröl-kontaminierten System keine besondere Beachtung geschenkt.

Die Unterschiede im Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei verschiedenen Böden sowie zwischen dem Modellöl-kontaminierten und dem Dieselöl-kontaminierten System sind zum oben beschriebenen Unterschied zwischen Modellöl und Dieselöl einerseits und Sickeröl andererseits vergleichsweise gering. Der Einfluß des Modellöles und des Dieselöles auf die Verteilung der Substanzen ist vor allem bei den schwererflüchtigen Aromaten nahezu identisch, und auch die Substanzmengen in den vier Phasen sind in beiden ölhaltigen Systemen einander sehr ähnlich. Bei den leichterflüchtigen Aromaten ist die Abnahme des am Boden adsorbierten und die Zunahme des im emulgierten Öl gelösten Anteil einer Substanz bei niedrigen Öl-Gehalten in Gegenwart von Dieselöl stärker ausgeprägt als in Gegenwart von Modellöl, die entsprechenden Kurven verlaufen daher etwas steiler.

An den kohlenstoffreicheren Boden 3 werden die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei allen untersuchten Modellöl-Gehalten in größerem Ausmaß adsorbiert als an den kohlenstoffärmeren Boden 1. Der am Boden adsorbierte Anteil einer Substanz ist beim Boden 1 stets geringer, der im emulgierten Öl gelöste Anteil dagegen grundsätzlich größer als beim Boden 3. Aus beiden Effekten resultiert, daß die experimentell beobachtete Zunahme der Adsorption mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens auch in Gegenwart von Öl erhalten bleibt. Bei den leichterflüchtigen Verbindungen verlaufen die Adsorptionskurven annähernd äquidistant, die Differenz zwischen den Adsorptionsraten einer Substanz an den beiden Böden ändert sich also innerhalb des untersuchten Bereiches an Öl-Gehalten praktisch nicht. Die schwererflüchtigen Aromaten adsorbieren dagegen im ölfreien System aufgrund ihres ausgeprägten lipophilen Charakters an beide Böden nahezu quantitativ. Die Adsorption an Boden 1 nimmt mit zunehmendem Öl-Gehalt anfangs stärker ab als die Adsorption an Boden 3, bei höheren Öl-Gehalten verlaufen die beiden Adsorptionskurven aber wie bei den leichterflüchtigen Aromaten wiederum annähernd äquidistant.

Die Modellierung des Adsorptionsverhaltens in Gegenwart von Öl auf der Grundlage eines Vierphasensystems ermöglicht also eine detailliertere Interpretation der experimentellen Beobachtung, zusätzliche Aussagen können daraus abgeleitet werden. Die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System hängt in erster Linie von der Menge und der Zusammensetzung des untersuchten Öles sowie vom organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens ab. Der Einfluß der Zusammensetzung eines Öles beruht dabei primär nicht auf einer unterschiedlichen Verteilung der aromatischen Substanzen zwischen den beiden lipophilen Phasen adsorbiertes und emulgiertes Öl, sondern auf der unterschiedlichen Verteilung der verschiedenen Öle selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung, die sich ausgesprochen stark auf das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe auswirkt.

5.2 Vorhersage der Adsorptionsraten

Um die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System quantitativ vorhersagen zu können, ist die Berechnung der partiellen Verteilungskoeffizienten des Vierphasensystems aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten notwendig. Aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der aromatischen Substanzen und dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens lassen sich die Verteilungskoeffizienten K_1 (Boden/wäßrige Lösung) und K_2 (emulgiertes Öl/wäßrige Lösung) berechnen. Der Verteilungskoeffizient des Öles $K_{\delta 1}$ zwischen Boden und wäßriger Lösung kann für ein bestimmtes Öl im betrachteten System mit geringem Aufwand experimentell bestimmt werden.

$$\log K_{oc} = 0,616 * \log K_{ow} + 0,699 \text{ (siehe Kapitel 4.2.1)} \Rightarrow K_{oc}$$

$$\Rightarrow K_1 = K_{oc} * f_{oc}$$

$$\log K_2 = 0,557 * \log K_{ow} + 1,850 \text{ (siehe Kapitel 5.1)} \Rightarrow K_2$$

$$K_{\delta 1} = \frac{o_e / V}{o_a / TG} = \frac{f_{\delta 1} * TG}{(1 - f_{\delta 1}) * V} \quad \text{mit } f_{\delta 1} \text{ aus } c_e = f_{\delta 1} * c_{\delta 1} \text{ (siehe Kapitel 4.2.2)}$$

K_1 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen Boden und wäßriger Lösung

K_2 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und wäßriger Lösung

K_{ow} : Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Substanz

K_{oc} : auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase

f_{oc} : organischer Kohlenstoffgehalt eines Bodens auf Massenbasis (g/g)

$K_{\delta 1}$: Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden

$f_{\delta 1}$: Anteil des Öles in der Emulsion

o_a : am Boden adsorbierte Öl-Menge in g

o_e : in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl-Menge in g

TG: Trockengewicht des Bodens in g

V: Volumen der wäßrigen Lösung in ml

c_e : Öl-Gehalt in der wäßrigen Lösung in g/l

$c_{\delta 1}$: Ausgangskonzentration des Öles in der wäßrigen Lösung in g/l

Da jedoch aus den vorliegenden Ergebnissen eine quantifizierbare Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten K_3 (adsorbiertes Öl/emulgiertes Öl) der aromatischen Verbindungen von charakteristischen Eigenschaften der beteiligten Komponenten nicht ableitbar ist, kann eine Berechnung des Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit den vollständigen mathematischen Formeln auf der Grundlage des Vierphasenmodells nicht durchgeführt werden. Deshalb wurde geprüft, ob eine sinnvolle Abschätzung des Verteilungsverhaltens auch unter Vernachlässigung des K_3 -Wertes ($K_3 = 0$) möglich ist. Die Bestimmungsgleichungen der partiellen Verteilungskoeffizienten (siehe Kapitel 2.3 und 5.1) wurden hierfür erneut nach den Substanzmengen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den einzelnen Phasen aufgelöst.

Boden	wäßrige Lösung
$\frac{m_{a(b)}}{m_o} = \frac{a + c}{N}$	$\frac{m_{e(w)}}{m_o} = \frac{b + d}{N}$
$\frac{m_{a(\delta l)}}{m_o} = 0$	$\frac{m_{e(\delta l)}}{m_o} = \frac{f}{N}$
auf dem Boden adsorbiertes Öl	in der wäßrigen Lösung emulgiertes Öl

mit dem Nenner
und mit den Summanden

$$N = a + b + c + d + f$$

$$a = K_1 * (TG)^2$$

$$b = TG * V$$

$$c = K_{\delta l} * K_1 * TG * V$$

$$d = K_{\delta l} * V^2$$

$$f = K_{\delta l} * K_2 * o_o * V$$

- m_o : dotierte Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in μg
 $m_{a(b)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes am Boden in μg
 $m_{e(w)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes in der wäßrigen Lösung in μg
 $m_{a(\delta l)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl in μg
 $m_{e(\delta l)}$: Menge des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl in μg
 K_1 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen Boden und wäßriger Lösung
 K_2 : Verteilungskoeffizient des polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen emulgiertem Öl und wäßriger Lösung
 $K_{\delta l}$: Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden
 o_o : dotierte Öl-Menge in g
 TG : Trockengewicht des Bodens in g
 V : Volumen der wäßrigen Lösung in ml

Von der Vernachlässigung des Verteilungskoeffizienten K_3 sind der Summand e ($e = 0$) und dadurch die im adsorbierten Öl gelöste Menge einer Substanz ($m_{a(\delta l)} = 0$) betroffen. Alle anderen Summanden sowie die substituierten Formeln zur Berechnung der Substanzgehalte in den drei Phasen Boden, wäßrige Lösung und emulgiertes Öl werden durch die Vereinfachung nicht verändert. Anschaulich bedeutet die Vernachlässigung des Verteilungskoeffizienten K_3 , daß das adsorbierte Öl den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen formal nicht mehr als Verteilungsmedium zur Verfügung steht. Aus Sicht der aromatischen Substanzen vereinfacht sich daher das ursprüngliche Vierphasensystem zu einem Dreiphasensystem aus Boden, wäßriger Lösung und emulgiertem Öl, in dem die Verteilung der Aromaten stattfindet. Durch die Beibehaltung des Verteilungskoeffizienten $K_{\delta l}$ wird die Verteilung des Öles selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung aber weiterhin berücksichtigt.

In Tabelle 5.2-1 sind die aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe und dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden vorhergesagten sowie zum Vergleich die durch die Modellierung der Adsorption aus den experimentellen Daten ermittelten Verteilungskoeffizienten K_1 und K_2 zusammengestellt. Aufgrund der gewählten Korrelationen sind die beiden aus charakteristischen Eigenschaften der beteiligten

Komponenten vorhergesagten Verteilungskoeffizienten unabhängig vom betrachteten Öl, der Verteilungskoeffizient K_2 ist darüber hinaus auch unabhängig vom betrachteten Boden.

Tabelle 5.2-1: Aus den experimentellen Daten durch Modellierung der Adsorption ermittelte sowie aus den charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagte Verteilungskoeffizienten K_1 (Boden/Wasser) und K_2 (emulgiertes Öl/Wasser) für die Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an Boden 1 und an Boden 3 in Gegenwart von Öl

<i>Boden 1</i> Substanz	durch Modellierung der Adsorption ermittelte Werte						vorhergesagte Werte alle Öle	
	mit Modellöl		mit Dieselöl		mit Sickeröl		K_1	K_2
	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2	K_1	K_2
Acenaphthylen	10,12	2819	10,03	15001	9,90	45043	11,25	13092
Acenaphthen	12,00	5778	12,11	16745	12,22	76671	12,60	14506
Fluoren	18,20	10998	17,63	17036	19,58	1	14,94	16920
Phenanthren	46,29	30914	44,86	29751	41,20	14814	25,25	27194
Anthracen	64,23	47904	61,38	31351	61,02	72317	28,69	30522
Fluoranthren	114,97	83886	110,28	72300	111,62	74020	63,49	62594
Pyren	168,59	113712	154,15	73596	159,73	142173	49,89	50332
Benzo[a]anthracen	519,53	319603	300,11	192576	681,48	138539	200,31	176889
Chrysen	139,71	87782	139,40	92340	141,37	88962	176,30	157605

<i>Boden 3</i> Substanz	durch Modellierung der Adsorption ermittelte Werte mit Modellöl		vorhergesagte Werte alle Öle	
	K_1	K_2	K_1	K_2
Acenaphthylen	30,58	5242	36,97	13092
Acenaphthen	41,45	11521	41,41	14506
Fluoren	58,78	16069	49,10	16920
Phenanthren	116,95	24041	82,98	27194
Anthracen	151,14	27645	94,28	30522
Fluoranthren	174,93	37011	208,63	62594
Pyren	156,47	31337	163,93	50332
Benzo[a]anthracen	77,66	14816	658,15	176889
Chrysen	97,08	16282	579,28	157605

Die nach der Verteilungstheorie vorhergesagten Verteilungskoeffizienten K_1 stimmen mit den experimentell ermittelten Werten relativ gut überein. Am kohlenstoffärmeren Boden 1 sind die berechneten K_1 -Werte tendentiell etwas niedriger, am kohlenstoffreicheren Boden 3 tendentiell etwas größer als die beobachteten Verteilungskoeffizienten. Die Differenz zwischen den berechneten und den experimentell ermittelten K_1 -Werten nimmt mit zunehmender Substanzlipophilie zu und ist insbesondere bei den schwerflüchtigen Aromaten Benzo[a]anthracen und Chrysen relativ groß. Dies liegt vermutlich an der praktisch quantitativen Adsorption dieser Substanzen an die untersuchten Böden, der daraus resultierenden äußerst geringen Konzentration in der wässrigen Lösung, die unter oder nahe an der Nachweisgrenze dieser Verbindungen liegt.

dungen liegt, und dadurch bedingt einer relativ unsicheren Bestimmung der entsprechenden Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten.

Ein Vergleich der aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen vorhergesagten und der durch die Modellierung der Adsorption ermittelten Verteilungskoeffizienten K_2 ist schwieriger als beim Verteilungskoeffizienten K_1 . Für die meisten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind die aus den experimentellen Daten in Gegenwart von Modellöl und von Dieselöl ermittelten K_2 -Werte einander ähnlich, der im Sickeröl-kontaminierten System bestimmte Verteilungskoeffizient unterscheidet sich dagegen bei einigen Substanzen von diesen Werten. Die an den beiden untersuchten Böden in Anwesenheit von Modellöl ermittelten K_2 -Werte liegen für die leichterflüchtigen Aromaten in derselben Größenordnung, bei den schwererflüchtigen Substanzen ist die Differenz zwischen diesen beiden Werten etwas größer. Die berechneten Verteilungskoeffizienten können daher nicht in allen Fällen mit den durch die Modellierung der Adsorption ermittelten übereinstimmen. Für die meisten Aromaten sind die prognostizierten und die an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl bestimmten K_2 -Werte einander sehr ähnlich. Der aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz vorhergesagte Wert liegt damit meist auch in der gleichen Größenordnung wie der in Anwesenheit von Modellöl an Boden 1 und an Boden 3 ermittelte Koeffizient. Dagegen unterscheiden sich die an Boden 1 im System mit Sickeröl bestimmten Verteilungskoeffizienten in der Regel stärker von den berechneten K_2 -Werten.

In den Abbildungen 5.2-1 bis 5.2-4 wird die unter Vernachlässigung des partiellen Verteilungskoeffizienten K_3 aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagte Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit derjenigen verglichen, die durch Anpassung des vollständigen Vierphasenmodells mittels nicht-linearer Regression an die experimentelle Beobachtung ermittelt wurde. Im ölfreien System stimmen die nach der Verteilungstheorie berechneten Adsorptionsraten der Substanzen mit den experimentellen Ergebnissen sehr gut überein (siehe Kapitel 4.2.1). Im ölkontaminierten System sind die vorhergesagten Adsorptionsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe grundsätzlich niedriger als die experimentell ermittelten, da der Gehalt der Substanzen im adsorbierten Öl bei der Näherung $K_3 = 0$ vernachlässigt wird ($m_{a(öl)} = 0$). Die Differenz zwischen prognostizierter und beobachteter Adsorption ist um so größer, je größer der Verteilungskoeffizient K_3 in Wirklichkeit ist.

In Gegenwart von Modellöl oder von Dieselöl nimmt die aus den charakteristischen Eigenschaften der Komponenten berechnete Adsorption einer aromatischen Verbindung bei kleinen Öl-Gehalten zunächst stärker ab als die experimentell beobachtete, ab einem Öl-Gehalt von etwa 1 g/l verlaufen die beiden Adsorptionskurven jedoch annähernd äquidistant. Die Differenz zwischen der aus den charakteristischen Eigenschaften vorhergesagten und der tatsächlich beobachteten Adsorption einer Substanz beträgt bei höheren Gehalten an Modellöl oder Dieselöl an den Böden 1 und 3 in der Regel zwischen 5 % und 15 %. Lediglich bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen und Fluoren wird in Anwesenheit von Dieselöl eine größere Differenz diesbezüglich festgestellt. Bei diesen Substanzen liegen allerdings nur wenige Meßwerte bei sehr kleinen Öl-Gehalten vor, da bei größeren Mengen an Dieselöl die Quantifizierung dieser Aromaten aufgrund von Peak-Überlagerungen mit den aromatischen Bestandteilen des Öles nicht möglich war (siehe Kapitel 4.2.3).

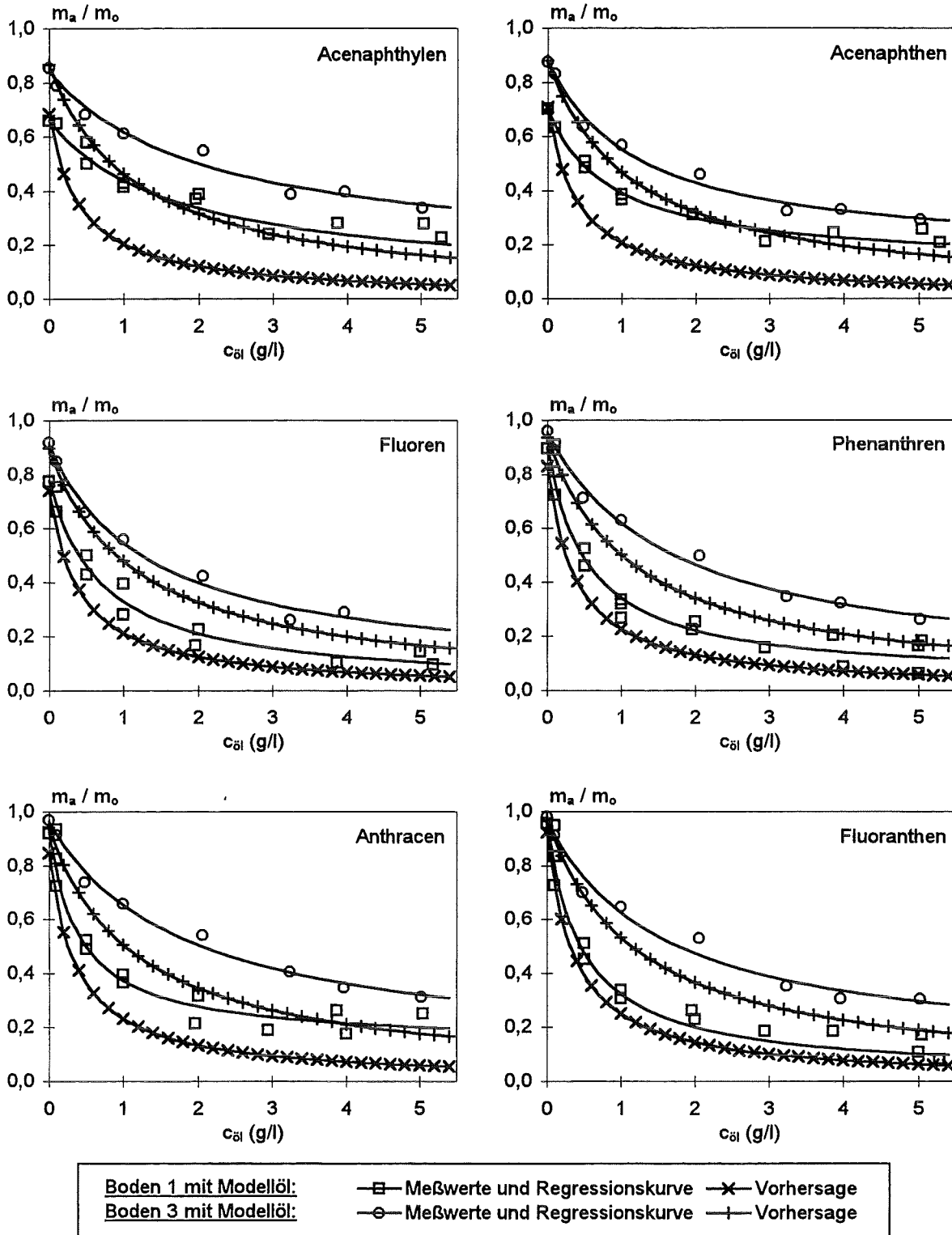


Abbildung 5.2-1: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthren an Boden 1 und an Boden 3 in Gegenwart von Modellöl (Vergleich der aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagten und der aus den Meßwerten durch Modellierung regredierten Adsorptionskurven; Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles c_{oil} ; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

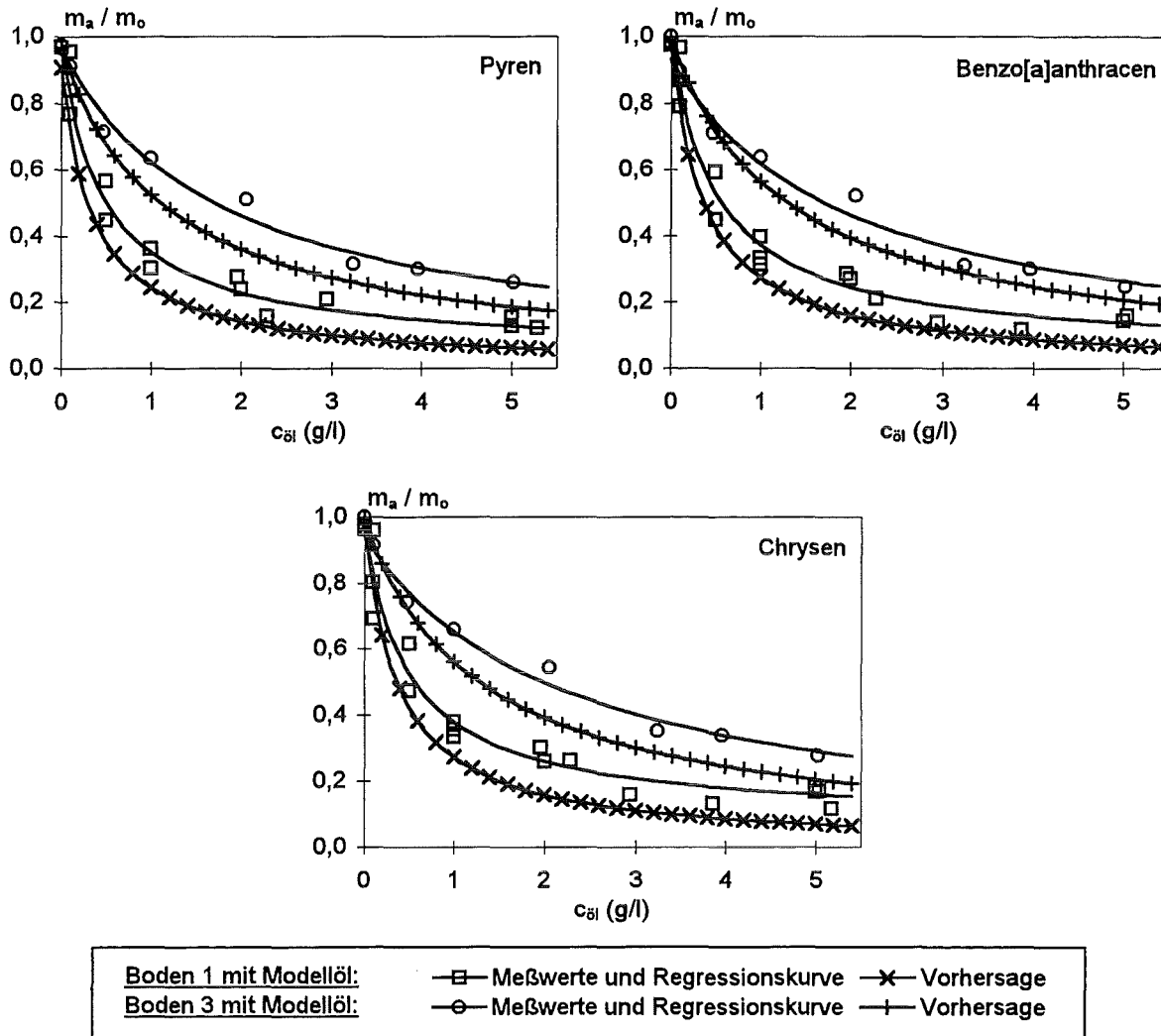


Abbildung 5.2-2: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 und an Boden 3 in Gegenwart von Modellöl (Vergleich der aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagten und der aus den Meßwerten durch Modellierung regredierten Adsorptionskurven; Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

In Gegenwart von Sickeröl ist die Differenz zwischen vorhergesagter und experimentell beobachteter Adsorption wesentlich größer. Bei allen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Ausnahme: Benzo[a]anthracen) ist der Verteilungskoeffizient K_3 im System mit Sickeröl am größten, der Fehler durch seine Vernachlässigung daher auch am gravierendsten. Durch die starke Adsorption des Sickeröles an den Boden ist im Gegensatz zu den Systemen mit Modellöl oder mit Dieselöl die im adsorbierten Öl gelöste Menge einer aromatischen Verbindung größer als diejenige im emulgierten Öl. Die Annahme bei der Vernachlässigung des Verteilungskoeffizienten K_3 , daß das adsorbierte Öl formal nicht mehr als Verteilungsmedium für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zur Verfügung steht, führt im Fall des überwiegend aus schwerflüchtigen Substanzen bestehenden Sickeröles daher zu wesentlich größeren Abweichungen im Vergleich zur experimentellen Beobachtung als bei den anderen beiden Ölen.

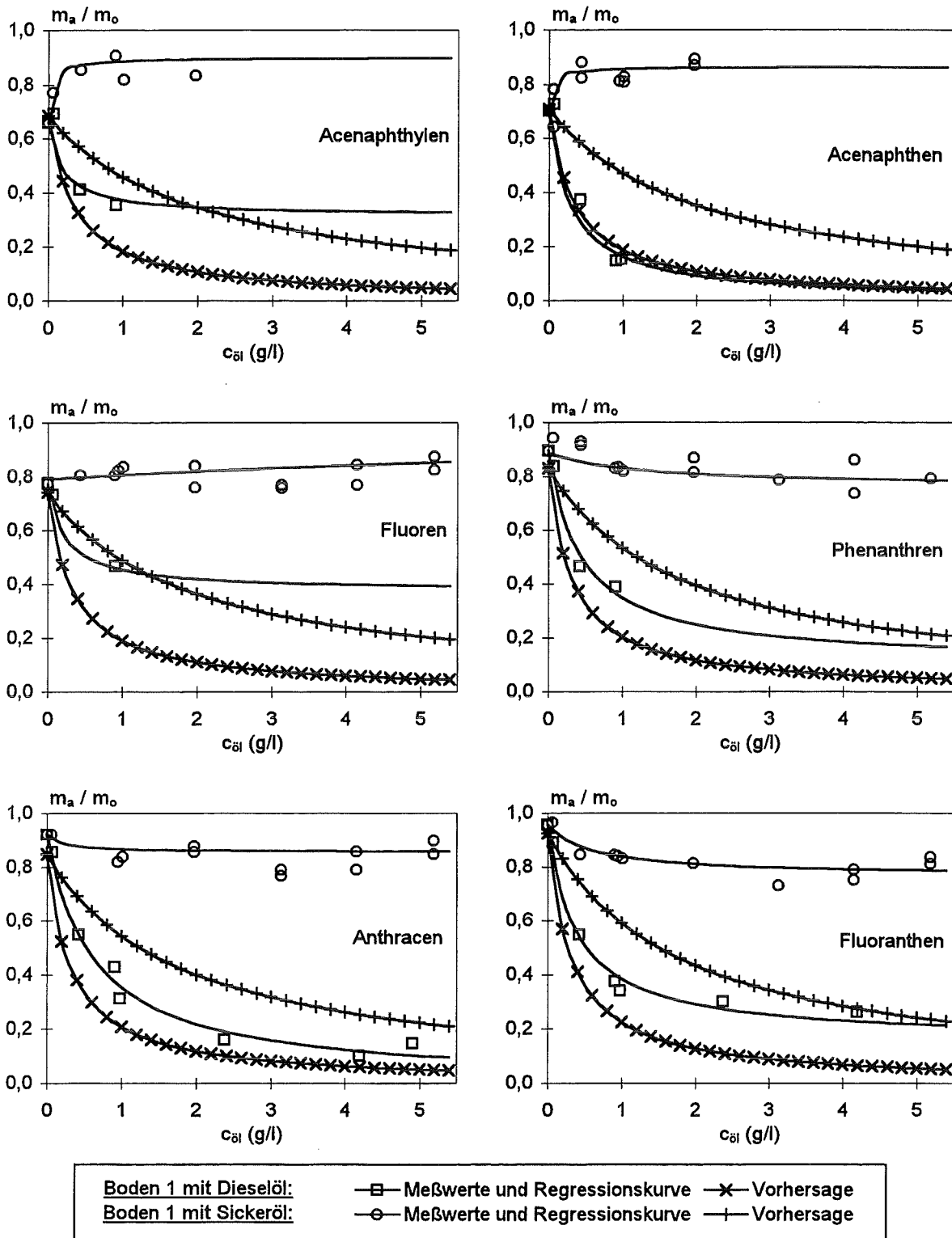


Abbildung 5.2-3: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen, Fluoren, Phenanthren, Anthracen und Fluoranthen an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl und von Sickeröl (Vergleich der aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagten und der aus den Meßwerten durch Modellierung regredierten Adsorptionskurven; Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

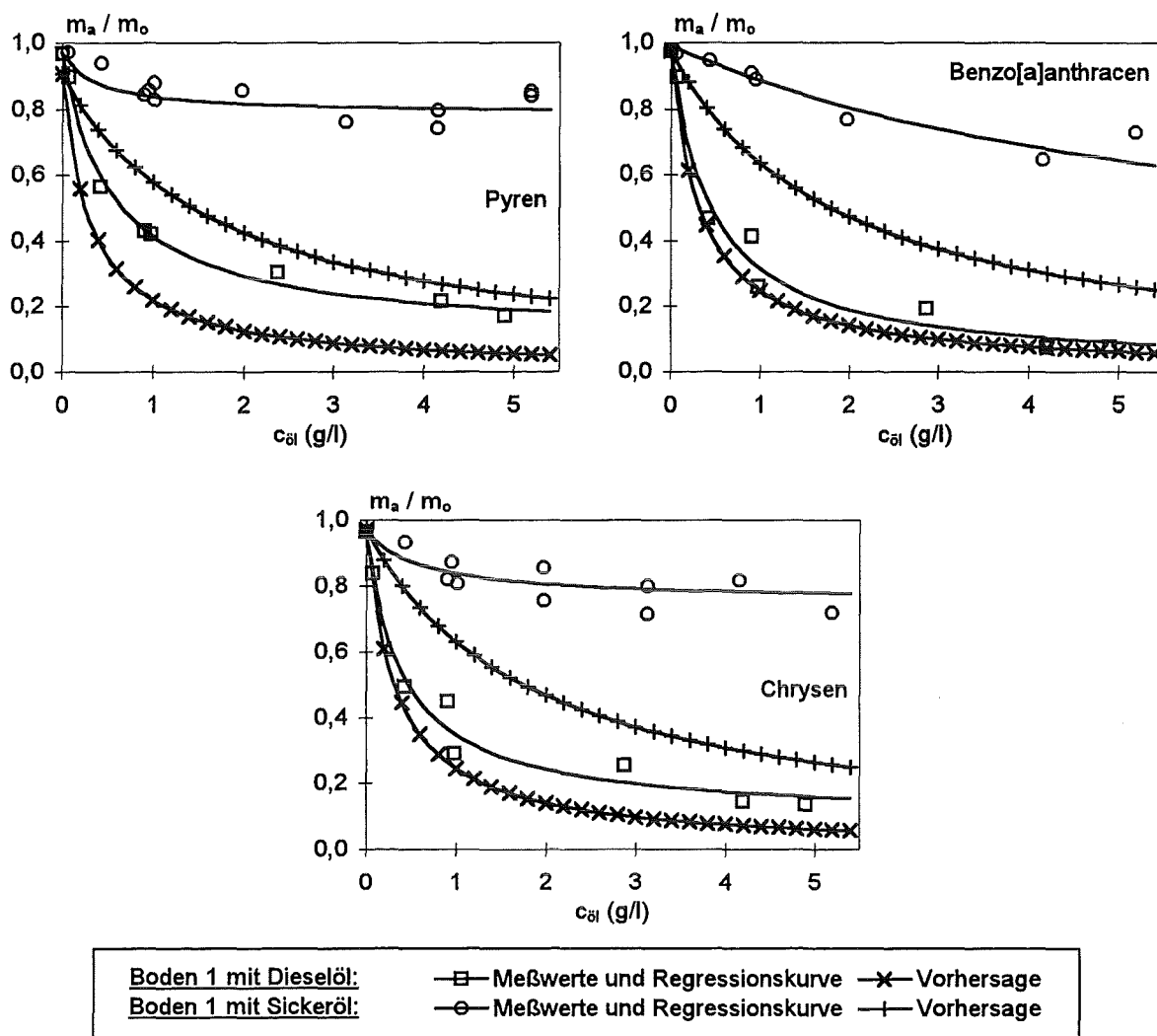


Abbildung 5.2-4: Adsorptionsdiagramme der Substanzen Pyren, Benzo[a]anthracen und Chrysen an Boden 1 in Gegenwart von Dieselöl und von Sickeröl (Vergleich der aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagten und der aus den Meßwerten durch Modellierung regredierten Adsorptionskurven; Abszisse: Ausgangskonzentration des Öles $c_{öl}$; Ordinate: relative adsorbierte Substanzmenge m_a/m_o)

Die Differenz zwischen prognostizierter und beobachteter Adsorption beträgt im Sickerölkontaminierten System zwischen 40 % und 70 %. Die aus den charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagte Adsorptionskurve täuscht bei allen aromatischen Verbindungen einen relativ stark mobilisierend wirkenden Einfluß des Sickeröles vor, den dieses Öl aber tatsächlich gar nicht ausübt. Eine mit zunehmendem Öl-Gehalt leicht ansteigende Adsorption (bei Acenaphthylen und Acenaphthen) oder eine nahezu unveränderte Adsorption (bei Fluoren, Phenanthren und Anthracen) bei unterschiedlichen Gehalten an Sickeröl kann durch das vereinfachte Modell nicht richtig wiedergegeben werden.

Mit dem vereinfachten Dreiphasenmodell, bei dem das adsorbierte Öl als Verteilungsmedium für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe vernachlässigt wird, kann das Verteilungsverhalten der aromatischen Substanzen in Gegenwart von Ölen, die überwiegend leichtflüchtige aliphatische und aromatische Bestandteile enthalten, durchaus zufriedenstellend

beschrieben werden. Aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Substanz und dem organischen Kohlenstoffgehalt eines Bodens können die Verteilungskoeffizienten K_1 und K_2 berechnet und mit diesen bei Kenntnis der Parameter Trockengewicht des Bodens, Volumen der wäßrigen Lösung sowie Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient des Öles ($K_{öl}$) die Verteilung des betrachteten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im ölkontaminierten System in Abhängigkeit vom Öl-Gehalt der Probe prognostiziert werden. Die derart vorhergesagte Adsorptionsrate einer Verbindung liegt bei den untersuchten Öl-Gehalten um etwa 5 - 15 % unter der experimentell beobachteten. Im Sinne eines „Worst-Case“-Szenarios kann damit auch im ölkontaminierten System eine vernünftige und allgemein anwendbare Abschätzung der Mobilität der organischen Substanzen in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens und vom Öl-Gehalt der Probe durchgeführt werden.

In Gegenwart von Ölen, die vorwiegend aus schwerflüchtigen aromatischen Substanzen bestehen, liefert eine derartige Abschätzung keine zufriedenstellenden Ergebnisse. Die berechneten Adsorptionsraten täuschen im Vergleich zur experimentellen Beobachtung einen viel zu stark mobilisierend wirkenden Einfluß dieser Öle vor. Eine genauere Bestimmung der Abhängigkeiten des Verteilungskoeffizienten K_3 sowie der Versuch, für verschiedene Öle experimentell leicht bestimmbare, charakteristische Parameter zu erarbeiten, mit denen dieser Verteilungskoeffizient sowie eventuell auch die Verteilungskoeffizienten K_2 und $K_{öl}$ korrelierbar sind, könnten für eine genaue Vorhersage des Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System auf der Grundlage des ursprünglichen Vierphasensystems unter Berücksichtigung aller relevanten Verteilungsvorgänge nützlich sein.

6 Zusammenfassende Diskussion und Ausblick

Das statische und das dynamische Verteilungsverhalten ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe wurde im ölfreien und im ölkontaminierten System in Adsorptions-, Desorptions- und Säulenexperimenten untersucht und miteinander verglichen. Durch Modellierung der Adsorption auf der Grundlage eines Vierphasensystems bestehend aus Boden, wäßriger Lösung, adsorbiertem und emulgiertem Öl wurden partielle Verteilungskoeffizienten zwischen jeweils zwei der vier Phasen sowie die Substanzgehalte in den einzelnen Verteilungsphasen ermittelt. Die Adsorption verschiedener Öle sowie das Desorptions- und das dynamische Verteilungsverhalten eines Modellöles wurden ebenfalls untersucht. Wichtige Schritte der Probenbehandlung und Probenaufarbeitung wurden vor der Durchführung der jeweiligen Versuchsreihe auf ihre Reproduzierbarkeit und ihre Zuverlässigkeit überprüft.

Verfahrensvalidierung

Die Nachweisgrenzen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bezüglich der Versuchsdurchführung wurden anhand eines Signal:Rausch-Verhältnisses von 3:1 ermittelt und betragen bei den Batch-Versuchen 5 - 10 µg/l bezogen auf die wäßrige Lösung, bei den Säulenexperimenten 0,5 - 1,0 µg/l bezogen auf das wäßrige Eluat der Bodensäule. Der Unterschied in den Nachweisgrenzen bei den beiden Untersuchungsmethoden beruht darauf, daß die aromatischen Substanzen aus den Fraktionen der Säulenversuche wesentlich stärker aufkonzentriert wurden als aus der wäßrigen Lösung der Batch-Experimente. Die Nachweisgrenze der beiden Modellöl-Verbindungen Hexadecan und Pristan betrug etwa 2,5 µg/l im Eluat der Bodensäule.

Die Extraktion der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit Hexan aus der wäßrigen Lösung der Batch-Experimente (Hexan:Wasser-Verhältnis = 1:2,5) verlief quantitativ, diejenige aus den wäßrigen Fraktionen der Säulenversuche (Hexan:Wasser-Verhältnis = 1:5) auch bei sehr hohen Substanzkonzentrationen mit über 99,5 % praktisch ebenso. Die Untersuchung des Einengungsschrittes der organischen Lösungen an einem „TurboVap“-Gerät ergab zufriedenstellende Wiederfindungsraten von meist über 90 %. Es konnte kein systematischer Einfluß des für die organische Lösung verwendeten Lösungsmittels auf diese Wiederfindung festgestellt werden.

Die Untersuchung von Glaswandadsorptionseffekten erfolgte zunächst mit Proben, die keinen Boden, sondern nur eine PAK-dotierte wäßrige Lösung enthielten. Dabei wurde nach 16 Stunden Schütteldauer eine erhebliche, bei den schwerflüchtigen Aromaten sogar quantitative Adsorption der Verbindungen sowohl an die Gefäßwände gewöhnlicher Zentrifugengläser als auch an diejenigen spezieller Gefäße aus FEP (einem Teflon-ähnlichen Polymer) festgestellt. Im Gegensatz dazu wurden nach der Durchführung der üblichen Adsorptionsexperimente an einem Boden keinerlei Substanzverluste durch Gefäßwandadsorption beobachtet. Derartige Effekte treten nach den Ergebnissen dieser Untersuchungen also nur dann auf, wenn sich eine mit organischen Verbindungen dotierte wäßrige Lösung in Abwesenheit eines Bodens über lange Zeit in einem Glas- oder FEP-Gefäß befindet.

Bei den Batch-Versuchen war dies niemals der Fall; bei den Säulenexperimenten mußte jedoch aufgrund der gewählten Versuchsdurchführung mit Substanzverlusten durch Glaswandadsorption im Vorratskolben gerechnet werden. Um diese Effekte auf ein Minimum zu reduzieren, wurde die wäßrige Lösung grundsätzlich erst unmittelbar vor dem Beginn der Fraktionierung mit den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen dotiert. Zur Kontrolle wurde der Vorratskolben außerdem generell nach jeder Durchführung eines Säulenexperimentes auf derartige Adsorptionseffekte untersucht. Diejenigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, die im Eluat der Bodensäule detektiert und damit ausgewertet werden konnten, adsorbierten in Abwesenheit von Öl zu maximal 2 % der insgesamt zudotierten Substanzmenge an die Glaswände des Vorratsgefäßes, in Gegenwart von 1 g/l Modellöl sogar nur zu maximal 1 %. Die Adsorption der beiden Modellöl-Substanzen betrug ebenfalls nur etwa 1 % der insgesamt zudotierten Menge. Diese geringen Substanzverluste durch Glaswandadsorptionseffekte wurden daraufhin bei der Auswertung der Säulenversuche vernachlässigt. Bei Vermeidung einer unnötig langen Aufbewahrung von mit organischen Substanzen dotierten wäßrigen Lösungen in Vorratsgefäßen können also Substanzverluste durch Glaswandadsorption auf ein die Ergebnisse des Experimentes nicht beeinflussendes Minimum reduziert werden, in Gegenwart eines Bodens werden derartige Effekte sogar völlig unterbunden.

Die säulenchromatographische Trennung von aromatischen und aliphatischen Substanzen an Aluminiumoxid erwies sich als universell einsetzbare Methode, die sowohl bei den ölhaltigen Proben zur Abtrennung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von den wesentlich höher konzentrierten aliphatischen Öl-Komponenten als auch zur Auftrennung des Sickeröles (Öl-Phase aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie) in eine aliphatische und eine aromatische Fraktion angewandt wurde. In Proben mit hohen Dieselöl- oder Sickeröl-Gehalten konnten die leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe gelegentlich dennoch nicht vollständig quantifiziert werden, weil das Dieselöl selbst leichtflüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe (Naphthalin und alkylierte Naphthalin-Derivate) enthält, die durch das säulenchromatographische Clean-Up-Verfahren von den untersuchten Aromaten nicht abgetrennt wurden, und bei Proben mit hohen Sickeröl-Gehalten die leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen und Acenaphthen teilweise in die Aliphaten-Fraktion verschleppt wurden. Da eine Versuchsreihe jedoch aus zahlreichen Einzelversuchen bestand, konnten trotz Wegfall einzelner Werte signifikante Aussagen über das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System abgeleitet werden.

Untersuchungen zur Adsorptionskinetik ergaben eine schnelle Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes. Bei den leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen wird eine vollständige Gleichgewichtsverteilung zwischen Boden und wäßriger Phase bereits nach zwei bis vier Stunden erreicht, bei den schwererflüchtigen Substanzen Benzo[a]anthracen und Chrysen dauert dies mit etwa acht Stunden etwas länger. Die Verteilung der Aromaten zwischen Boden und wäßriger Lösung ändert sich danach bis zur maximal untersuchten Schütteldauer von 32 Stunden nicht mehr. Die Proben wurden daher bei den Adsorptions- und Desorptionsversuchen zur vollständigen Gleichgewichtseinstellung zwischen 16 und 24 Stunden geschüttelt. Die häufig beschriebenen irreversiblen Adsorptionseffekte organischer Substanzen an einen Boden konnten bei den Adsorptionsexperimenten nicht beobachtet werden, wohl aber bei den Desorptionsversuchen, bei denen eine sukzessive Erniedrigung der Substanzmengen im wäßrigen Eluat von einem Desorptionsschritt zum nächsten beobachtet wurde (siehe unten).

Die Adsorptionsexperimente mit unterschiedlichen Substanzkonzentrationen ergaben annähernd lineare Freundlich-Isothermen im relevanten Konzentrationsbereich zwischen 100 µg/l und 1000 µg/l je Einzelsubstanz. Die relative Verteilung eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes zwischen fester und flüssiger Phase ist in diesem Bereich praktisch unabhängig von dessen Ausgangskonzentration.

Bei fast allen Versuchsdurchführungen wurde der Probe eine Standardlösung mit allen neun ausgewählten Aromaten zudosiert. Zur Untersuchung, ob dabei Konkurrenzeffekte unter den einzelnen organischen Substanzen auftreten, wurden zudem Adsorptionsexperimente mit Einzelsubstanz-Standardlösungen durchgeführt. Tendentiell ist die Adsorption einer Einzelsubstanz geringfügig höher als die Adsorption derselben Verbindung aus einer Mischung heraus. Dieser Konkurrenzeffekt ist aber nur sehr gering ausgeprägt (Differenz der Adsorptionsraten maximal 7 %) und wird außerdem mit zunehmender Substanzlipophilie sowie mit zunehmendem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens noch weiter zurückgedrängt bzw. völlig unterbunden.

Nach der Verteilungstheorie von Chiou entspricht das Verhalten unpolarer organischer Verbindungen in einem Boden und der ihn umgebenden wässrigen Lösung eher einer Substanzverteilung in einem Zweiphasensystem aus nicht miteinander mischbaren Lösungsmitteln als einer Adsorption an eine begrenzte Anzahl von Sorptionsplätzen. Der lineare Verlauf der Isothermen sowie die geringen Konkurrenzeffekte unter den Einzelsubstanzen sind bereits deutliche Hinweise für die Anwendbarkeit dieser Theorie auf das in dieser Arbeit untersuchte System der Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an verschiedenen Böden. Dies erleichtert die Interpretation der Versuchsdaten und ermöglicht Korrelationen mit charakteristischen Eigenschaften der Substanzen und der Böden.

Die Wiederfindungsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nach Durchführung eines Adsorptionsversuches und kompletter Aufarbeitung der Probe inklusive säulenchromatographischer Reinigung an Aluminiumoxid lagen für die meisten Verbindungen bei über 80 %, lediglich bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren waren sie etwas geringer. Angesichts der aufwendigen Aufarbeitung der Proben mit säulenchromatographischem Clean-Up-Verfahren sowie mehreren Einengungsschritten der organischen Lösung ist die Wiederfindung der Verbindungen in dieser Größenordnung durchaus zufriedenstellend.

Bei der Soxhlet-Extraktion des Bodens war demgegenüber die Wiederfindung der schwererflüchtigen Substanzen etwas geringer als diejenige der leichterflüchtigen. Die Summe der Substanzgehalte in den Extrakten der wässrigen Lösung und des Bodens betrug bei der direkten Bilanzierung für die meisten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe etwa 70 %, bei den schwerflüchtigen Aromaten Benzo[a]anthracen und Chrysen allerdings nur etwa 60 %. Vermutlich sorgt die ausgesprochen starke Fixierung dieser Substanzen an den Boden dafür, daß sie durch Soxhlet-Extraktion nicht mehr quantitativ aus diesem herausgelöst werden können.

Adsorptionsversuche

Das Verteilungsverhalten der untersuchten Öle (Modellöl aus Hexadecan und Pristan, handelsübliches Dieselöl sowie Sickeröl aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie) zwischen Boden und wäßriger Phase ist über den gesamten relevanten Konzentrationsbereich des Öles (0,1 - 10 g/l) linear. Die Adsorption der Öl-Komponenten an einen Boden hängt hauptsächlich von der Zusammensetzung des Öles und nur untergeordnet vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ab.

Das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System wurde an sieben Böden mit organischen Kohlenstoffgehalten von 0,7 % bis 12,6 % untersucht. Es hängt in erster Linie von den lipophilen Eigenschaften der Substanz und dem organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens ab. Daher ergibt die Korrelation der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_d mit dem organischen Kohlenstoffgehalt der Böden f_{oc} für jede Substanz eine Ursprungsgerade, deren Steigung einem normierten Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{oc} entspricht. Dieser ist durch die Normierung auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens praktisch unabhängig von den Eigenschaften der Böden, an denen er bestimmt wurde. Sowohl die K_d -Werte als auch die normierten K_{oc} -Werte lassen sich sehr gut mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen, die ein direktes Maß für die lipophilen Eigenschaften der Verbindungen darstellen, korrelieren. Dies gilt auch bei Einbeziehung anderer organischer Substanzen (Chlorbenzole und Hexachlorcyclohexan-Isomere) in diese Korrelation. Damit wurde die Anwendbarkeit der Verteilungstheorie auf unpolare organische Verbindungen an Böden mit ausreichendem organischen Kohlenstoffgehalt bestätigt und gleichzeitig eine Prognostizierbarkeit des Verteilungsverhaltens organischer Substanzen im ölfreien System aus deren Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten und dem organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens aufgezeigt.

Das ölkontaminierte System erwies sich bezüglich der Versuchsdurchführung und der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse als erstaunlich stabil. Die Art der Öl-Dotierung der Probe (Einwaage in das Probenglas oder externe Dotierung der wäßrigen Calciumchlorid-Lösung bzw. des luftgetrockneten Bodens) hatte keinen erkennbaren Einfluß auf das Ergebnis des Adsorptionsversuches. Die Gegenwart des Modellöles bewirkte eine drastische Abnahme der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von 70 % bis über 99 % im ölfreien System auf etwa 10 - 20 % am kohlenstoffärmeren Boden ($C_{org} = 0,7 \%$) bzw. auf etwa 30 - 40 % am kohlenstoffreicheren Boden ($C_{org} = 2,3 \%$) im mit 3 - 5 g/l Modellöl kontaminierten System. Der Verlauf der Adsorptionskurven an den beiden Böden ist über den untersuchten Konzentrationsbereich des Öles meist annähernd äquidistant, der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes auf die Adsorption der organischen Substanzen bleibt also auch im ölkontaminierten System erhalten.

Obwohl Dieselöl wesentlich komplexer zusammengesetzt ist als das für die meisten Experimente verwendete Modellöl und im Gegensatz zu diesem auch leichtflüchtige aromatische Substanzen enthält, ist der Einfluß dieser beiden Öle auf das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe nahezu identisch. Der Einfluß des Sickeröles auf die Adsorption der aromatischen Verbindungen ist dagegen wesentlich geringer und zudem substanzabhängig. Die Adsorption der leichterflüchtigen Aromaten Acenaphthylen und Acenaphthen wird in Gegenwart dieses Öles sogar verstärkt, die Adsorption der schwererflüchtigen Verbindungen zwar ebenfalls wie in Anwesenheit von Modellöl oder Dieselöl

erniedrigt, allerdings in einem wesentlich geringeren Ausmaß. Ein Matrixeffekt der bereits im Sickeröl enthaltenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde nicht beobachtet, das Adsorptionsverhalten der zudotierten, vollständig deuterierten und das der bereits im Sickeröl enthaltenen, unmarkierten Aromaten unterscheidet sich nicht signifikant voneinander.

Zur Überprüfung der Annahme, daß die schwerflüchtigen Bestandteile des Sickeröles für die wesentlich geringere Mobilisierung der untersuchten Verbindungen verantwortlich sind, wurde das Öl in zwei Fraktionen getrennt, von denen die eine im wesentlichen die aliphatischen (Aliphatenöl) und die andere im wesentlichen die aromatischen (Aromatenöl) Bestandteile des Sickeröles enthielt. Das Aliphatenöl war hinsichtlich seiner Zusammensetzung dem Dieselöl sehr ähnlich und hatte auch praktisch denselben Einfluß auf das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe. Der Einfluß des Aromatenöles war demgegenüber identisch mit dem des Sickeröles selbst. Der Einfluß eines Öles auf das Verteilungsverhalten organischer Verbindungen zwischen einer festen und einer flüssigen Phase hängt also wesentlich von der Zusammensetzung des Öles ab. Eine eindeutige Quantifizierung dieser Abhängigkeit ist schwierig und setzt einen experimentell leicht zugänglichen und für die Eigenschaften des Öles charakteristischen Parameter voraus.

Modellierung des Adsorptionsverhaltens

Zur Modellierung des Adsorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System wurde von der Annahme ausgegangen, daß bei der Zugabe eines Öles zum System Boden/Wasser zwei weitere Phasen - das am Boden adsorbierte Öl und das in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl - als Verteilungsmedien für die organischen Substanzen hinzukommen. Aus diesem Vierphasenmodell resultieren für jeden polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoff insgesamt sechs partielle Verteilungskoeffizienten zwischen jeweils zwei der vier beteiligten Phasen, von denen jedoch nur drei durch Anpassung des Modells an die experimentelle Beobachtung frei ermittelt werden können. Die übrigen Verteilungskoeffizienten ergeben sich dann je nach Definition zwangsweise durch Multiplikation oder durch Division aus den ersten drei Koeffizienten. Die experimentell beobachtete Verteilung der aromatischen Verbindungen entspricht in diesem Modell einer Überlagerung der partiellen Gleichgewichtseinstellungen. Unter Vorgabe der bekannten bzw. experimentell bestimmten Parameter m_0 (zudotierte PAK-Substanzmenge), m_{mess} (analytierte PAK-Substanzmenge in der flüssigen Phase) und K_{01} (Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Phase und Boden) wurden die partiellen Verteilungskoeffizienten durch Anpassung des Vierphasenmodells mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten ermittelt.

Der Verteilungskoeffizient K_1 zwischen den beiden Phasen Boden und wäßrige Lösung entspricht dem Verteilungskoeffizienten K_d im ölfreien System und unterscheidet sich auch dann nicht signifikant von diesem Wert, wenn er im ölkontaminierten System durch Anpassung des Modells an die experimentelle Beobachtung frei ermittelt wird. Er ist damit ebenso von der Substanzlipophilie und dem organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens abhängig wie der Verteilungskoeffizient K_d (siehe oben). Der Verteilungskoeffizient K_2 zwischen den beiden Phasen emulgiertes Öl und wäßrige Lösung ist ebenfalls von der Substanzlipophilie abhängig, nicht aber vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens und näherungsweise auch nicht von der Zusammensetzung des betrachteten Öles. Er kann damit sehr einfach aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten einer Verbindung abgeschätzt werden.

Der Verteilungskoeffizient K_3 zur Beschreibung der Verteilung der aromatischen Substanzen zwischen adsorbiertem und emulgiertem Öl ist fast immer kleiner als eins, läßt aber keine definierte Abhängigkeit von den Eigenschaften der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Böden oder der untersuchten Öle erkennen. Die Tatsache, daß dieser Koeffizient in der Regel wesentlich kleiner als eins ist, bedeutet anschaulich, daß die Löslichkeit der Aromaten im emulgierten Öl meist erheblich größer ist als diejenige im adsorbierten Öl. Die Affinität der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zu den beiden Öl-Phasen ist also nicht identisch, und deshalb kommt es bei keiner Untersuchungsmethode zu einer völligen Anpassung des Verhaltens der aromatischen Substanzen an das Verhalten des Öles selbst. Die übrigen Verteilungskoeffizienten K_4 , K_5 und K_6 ergeben sich je nach Definition durch Multiplikation oder durch Division aus den Koeffizienten K_1 , K_2 und K_3 , enthalten somit keine zusätzlichen Informationen und wurden deshalb nicht explizit interpretiert.

Für ein detaillierteres Verständnis des experimentell beobachteten Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurden die Bestimmungsgleichungen der partiellen Verteilungskoeffizienten K_1 , K_2 und K_3 nach den Substanzmengen in den vier Phasen aufgelöst. Mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe nehmen die Substanzgehalte am Boden und in der wäßrigen Lösung ab, die Substanzmengen in den beiden Öl-Phasen hingegen zu. Diese Feststellung ist für alle untersuchten Öle gültig. Der signifikante Unterschied zwischen dem Einfluß des Sickeröles einerseits und dem des Diesel- und Modellöles andererseits beruht primär auf der unterschiedlichen Verteilung der Öle selbst und dadurch bedingt auf einer unterschiedlich stark ausgeprägten Zunahme der Substanzmengen in den beiden Öl-Phasen.

In Gegenwart von Modell- oder Dieselöl ist die Substanzmenge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im emulgierten Öl grundsätzlich größer als diejenige im adsorbierten Öl. Mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe ändern sich die Substanzmengen in der wäßrigen Lösung und im adsorbierten Öl nur wenig, die Substanzmenge am Boden nimmt jedoch stark ab und diejenige im emulgierten Öl stark zu. Beides sorgt für eine drastische Abnahme der Adsorption insgesamt.

In Gegenwart von Sickeröl ist dagegen die Substanzmenge eines polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffes im adsorbierten Öl größer als diejenige im emulgierten Öl. Obwohl auch in diesem Fall der Verteilungskoeffizient K_3 meist kleiner als eins ist, der Substanzgehalt im emulgierten Öl also größer als im adsorbierten Öl, verhält es sich bei den Substanzmengen in den beiden Öl-Phasen aufgrund der hohen Adsorptionsrate des Sickeröles an den Boden genau umgekehrt. Entscheidend für diesen Sachverhalt ist also nicht eine entgegengesetzte Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe zwischen den beiden lipophilen Phasen, sondern die zu den anderen untersuchten Ölen unterschiedliche Verteilung des Sickeröles selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung. Mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe ändern sich in diesem Fall die Substanzmengen in der wäßrigen Lösung und im emulgierten Öl nur wenig, der Substanzgehalt am Boden nimmt wie auch in Gegenwart der beiden anderen Öle ab. Statt der Substanzmenge im emulgierten Öl nimmt jedoch im Sickeröl-kontaminierten System diejenige im adsorbierten Öl am meisten zu. Diese beiden Effekte sind gegenläufig und kompensieren sich gegenseitig je nach Substanz mehr oder weniger. Daraus resultiert die experimentell beobachtete, vergleichsweise geringe Änderung des Adsorptionsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe mit zunehmendem Sickeröl-Gehalt.

Im Vergleich zum Unterschied zwischen dem Einfluß des Modell- und Dieselöles einerseits und demjenigen des Sickeröles andererseits sind die Unterschiede zwischen Dieselöl und Modellöl sowie zwischen Boden 1 und Boden 3 sehr gering. In Gegenwart von Dieselöl ist die Abnahme der Substanzmenge am Boden 1 und deren Zunahme im emulgierten Öl mit zunehmendem Öl-Gehalt anfangs stärker ausgeprägt und die Adsorptionskurve der aromatischen Substanz dadurch etwas steiler als im Modellöl-kontaminierten System. Bei höheren Gehalten der beiden Öle gleichen sich jedoch die Substanzmengen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den einzelnen Phasen wieder aneinander an. Bei Boden 1 ist über den gesamten relevanten Modellöl-Bereich die am Boden adsorbierte Substanzmenge geringer, die im emulgierten Öl gelöste dagegen größer als an Boden 3. Aus beidem resultiert der meist äquidistante Verlauf der Adsorptionskurven einer Verbindung an den beiden Böden, der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes auf das Adsorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bleibt also im untersuchten Konzentrationsbereich des Öles erhalten.

Zur Überprüfung der allgemeinen Vorhersagbarkeit der Verteilungskoeffizienten und der Adsorption der aromatischen Verbindungen im betrachteten Mehrphasensystem aus den Okta-nol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe, der Gesamtmenge und dem Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten des Öles, dem Trockengewicht und dem organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens sowie dem Volumen der wäßrigen Lösung wurde der Verteilungskoeffizient K_3 (adsorbiertes Öl/emulgiertes Öl), bei dem keine definierte Abhängigkeit von charakteristischen Eigenschaften der Komponenten beobachtet werden konnte, vernachlässigt. Durch die Vernachlässigung dieses Koeffizienten steht das adsorbierte Öl den polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen als Verteilungsmedium formal nicht mehr zur Verfügung. Aus Sicht der aromatischen Verbindungen vereinfacht sich dadurch das ölkontaminierte System zu einem Dreiphasensystem aus Boden, wäßriger Lösung und emulgiertem Öl. Die Verteilung des Öles selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung wird aber durch die Beibehaltung des Verteilungskoeffizienten K_{s1} weiterhin berücksichtigt.

Die derart berechneten K_1 -Werte (Boden/wäßrige Lösung) stimmen sehr genau mit den aus den experimentellen Daten ermittelten Verteilungskoeffizienten überein. Bei dem Verteilungskoeffizienten K_2 (emulgiertes Öl/wäßrige Lösung) ist die Übereinstimmung unterschiedlich und abhängig vom betrachteten System. Die aus den charakteristischen Eigenschaften der Komponenten vorhergesagten K_2 -Werte stimmen gut mit den in Gegenwart von Dieselöl ermittelten Verteilungskoeffizienten überein, entsprechen damit auch in etwa denjenigen in Gegenwart von Modellöl, unterscheiden sich aber zum Teil deutlich von den K_2 -Werten, die aus den Daten der Adsorptionsversuche im Sickeröl-kontaminierten System bestimmt wurden.

Die unter Vernachlässigung des Verteilungskoeffizienten K_3 vorhergesagten Adsorptionsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe sind grundsätzlich kleiner als die experimentell beobachteten. Die Differenz zwischen prognostizierter und experimentell ermittelter Adsorption an die untersuchten Böden beträgt bei höheren Modellöl- oder Dieselöl-Gehalten etwa 5 - 15 %. In diesen Systemen kann also auf der Grundlage des vereinfachten Modells eine sinnvolle und allgemein anwendbare „Worst-Case“-Abschätzung des Adsorptionsverhaltens der aromatischen Verbindungen in Abhängigkeit vom organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens, von den lipophilen Eigenschaften der Substanzen und vom Öl-Gehalt der Probe durchgeführt werden.

In Gegenwart von Sickeröl ist die Differenz zwischen prognostizierter und experimentell ermittelter Adsorption mit 40 - 70 % wesentlich größer; die Vernachlässigung des adsorbierten Öles als Verteilungsmedium für die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe führt im Falle des Sickeröles zu größeren Fehlern bei der Vorhersage des Adsorptionsverhaltens als bei den anderen beiden Ölen und täuscht einen relativ stark PAK-mobilisierenden Einfluß dieses Öles vor, den es tatsächlich aber gar nicht ausübt.

Neben der Einbeziehung weiterer Substanzen in die Modellierung des Verteilungsverhaltens, die eine genauere Ermittlung der Verteilungskoeffizienten und ein besseres Verständnis ihrer Abhängigkeiten ermöglichen sollte, erscheint vor allem die Untersuchung der Eigenschaften weiterer Öle sowie ihrer Einflüsse auf das Adsorptionsverhalten organischer Verbindungen sinnvoll, um einen experimentell möglichst leicht zugänglichen, charakteristischen Parameter des Öles zu erarbeiten, mit dem der Verteilungskoeffizient K_3 sowie eventuell auch die Verteilungskoeffizienten K_2 und K_{o1} korrelierbar sind. Dadurch sollte eine noch genauere Abschätzung des Verteilungsverhaltens organischer Substanzen in Gegenwart einer lipophilen Phase auf der Grundlage des Vierphasensystems ohne Vernachlässigung eines Verteilungskoeffizienten möglich sein. Für weitere Untersuchungen des Einflusses schwerflüchtiger Öle kann auch die Suche nach einem aus wenigen Komponenten bestehenden und definiert zusammengesetzten Modellöl, welches charakteristisch für das in dieser Arbeit untersuchte Sickeröl sowie für andere ähnlich schwerflüchtige Öle ist (z.B. Anthracenöl, PCB-Öle), sehr nützlich sein.

Desorptionsversuche

Das Desorptionsverhalten des Modellöles hängt in erster Linie von der Dotierungsmethode des Bodens (direkte Öl-Dotierung des luftgetrockneten Bodens oder Öl-Dotierung durch Adsorption aus einer Öl/Wasser-Emulsion heraus) und von der Kontaminationsdauer ab, der organische Kohlenstoffgehalt des Bodens (Boden 1 mit $C_{org} = 0,7\%$ und Boden A mit $C_{org} = 12,6\%$) hat wie bei den Adsorptionsversuchen des Öles nur eine untergeordnete Bedeutung. Das aus einer Emulsion heraus adsorbierte Öl wurde nur in geringem Umfang vom Boden wieder desorbiert (1 - 10 % der adsorbierten Menge in drei Desorptionsschritten). Bei Durchführung der Desorption unmittelbar nach der direkten Öl-Dotierung des Bodens wurde meist ein wesentlich größerer Anteil des Öles wieder desorbiert (20 - 70 % der dotierten Menge in drei Desorptionsschritten), der jedoch mit zunehmender Kontaktzeit des Öles am Boden signifikant abnahm. Diese irreversiblen Adsorptionseffekte des Öles am Boden mit zunehmender Kontaminationsdauer sind am kohlenstoffärmeren Boden 1 mit einer Verminderung der Desorption um 20 - 40 % in einer Woche ausgeprägter zu beobachten als am kohlenstoffreicheren Boden A (Verminderung der Desorption um etwa 4 % in einer Woche).

Das Desorptionsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System ist weitgehend identisch mit deren Verteilungsverhalten in den Adsorptionsexperimenten und hängt ebenfalls entscheidend vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens und von den lipophilen Eigenschaften der Substanzen ab. Vom kohlenstoffärmeren Boden 1 ($C_{org} = 0,7\%$) wurden bis zu 50 % der am Boden adsorbierten Substanzmenge wieder desorbiert, am kohlenstoffreicheren Boden A ($C_{org} = 12,6\%$) wurden die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe dagegen fast vollständig immobilisiert (Desorptionsrate von maximal 7 % der am Boden adsorbierten Menge). Im Gegensatz zur Untersuchung der Gleichgewichts-

einstellung bei den Adsorptionsexperimenten, bei denen keine irreversiblen Adsorptionseffekte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an den Boden beobachtet wurden (siehe oben), nahm bei den Desorptionsversuchen die Substanzmenge im wäßrigen Eluat von einem Desorptionsschritt zum nächsten signifikant ab. Das Desorptionsverhalten der aromatischen Verbindungen ist also abhängig vom betrachteten Verfahrensschritt und damit aufgrund irreversibler Adsorptionseffekte von der Kontaminationsdauer des Bodens mit den organischen Substanzen. Der Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Verbindung ist für einen bestimmten Desorptionsschritt etwa 1,4 mal so groß wie der Verteilungskoeffizient des vorherigen Verfahrensschrittes.

Diese irreversiblen Adsorptionseffekte der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe an den beiden untersuchten Böden bleiben auch im ölkontaminierten System erhalten. Der Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase nimmt grundsätzlich vom ersten über den zweiten zum dritten Desorptionsschritt sukzessive zu. Bei geringem Öl-Gehalt in der Probe (0,1 g/l) ändert sich das Desorptionsverhalten der Aromaten am kohlenstoffärmeren Boden im Vergleich zum ölfreien System nur wenig, bei den leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren wurde in diesem Fall sogar eine Verminderung der Desorption um bis zu 20 % beobachtet. Bei höheren Öl-Gehalten wurde an beiden Böden eine drastische Zunahme der Desorptionsraten festgestellt, wobei die größte Zunahme beim Boden 1 zwischen 0,1 g/l und 0,5 g/l Öl und beim Boden A zwischen 1 g/l und 5 g/l Öl erfolgte. Bei hohen Öl-Gehalten (5 - 20 g/l) pendelte sich die nach drei Desorptionsschritten noch am Boden verbliebene Substanzmenge der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bei 10 - 30 % (Boden 1) bzw. bei 20 - 40 % (Boden A) bezüglich der ursprünglich adsorbierten Menge ein.

Die Unterschiede im Desorptionsverhalten der Aromaten an den Böden 1 und A sind auf die große Differenz der organischen Kohlenstoffgehalte zurückzuführen. Mit zunehmendem Öl-Gehalt in der Probe wird jedoch der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens auf die Verteilung der aromatischen Substanzen zurückgedrängt (Differenz zwischen der Desorption einer Substanz von Boden 1 und von Boden A etwa 50 % bei 0,5 g/l Öl und nur noch 20 % bei 5 g/l Öl), ohne aber im untersuchten Konzentrationsbereich des Öles vollständig unterbunden zu werden. Dies wird vor allem bei der Berechnung der Verteilungskoeffizienten K_d und der normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} deutlich (Koeffizienten der Verteilung zwischen fester und flüssiger Phase insgesamt); während der Verteilungskoeffizient K_d einer Substanz am Boden 1 grundsätzlich kleiner ist als der am Boden A, am Boden A also aufgrund seines höheren organischen Kohlenstoffgehaltes ein größerer Anteil der organischen Verbindung adsorbiert bleibt, verhält es sich bei den normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} genau umgekehrt. Im Gegensatz zum ölfreien System ist damit die Differenz zwischen der adsorbierten Menge einer Substanz an Boden 1 und an Boden A nicht mehr so groß, wie es der Differenz der organischen Kohlenstoffgehalte der beiden Böden entsprechen würde. Bei den Adsorptionsversuchen der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System konnte dies nicht beobachtet werden. Die Differenz zwischen den organischen Kohlenstoffgehalten der Böden, an denen die Desorptionsexperimente durchgeführt wurden, war allerdings auch wesentlich größer als diejenige der für die Adsorptionsversuche verwendeten Böden.

Die Korrelation der normierten Verteilungskoeffizienten K_{oc} mit den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ergibt Regressionsgeraden, die bei höheren Öl-Gehalten im Gegensatz zum ölfreien und zum nur gering ölkontaminierten System annähernd parallel zur Abszissenachse verlaufen. Der Einfluß der Substanzlipophilie auf das Sorptionsverhalten der aromatischen Verbindungen, der im ölfreien und im gering ölkontaminierten System das Ausmaß der Adsorption und der Desorption entscheidend beeinflusst, wird demnach bei höheren Öl-Gehalten (ab 0,5 g/l) durch den Einfluß der lipophilen Phase auf die Verteilung der organischen Substanzen vollständig unterbunden.

Bei detaillierter Betrachtung des Verlaufs der Substanzmengen in den einzelnen Phasen ist dies kein Widerspruch zur Modellierung der Adsorption. Eine lipophilere Substanz wird zwar auch im ölkontaminierten System stärker an den Boden gebunden als eine weniger lipophile (K_1 -Zunahme mit zunehmender Substanzlipophilie), gleichzeitig nimmt aber auch ihre Löslichkeit im emulgierten Öl zu (K_2 -Zunahme mit zunehmender Substanzlipophilie). Beide Effekte kompensieren sich gegenseitig im untersuchten Konzentrationsbereich des Öles zur experimentell beobachteten Unabhängigkeit des Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe von den lipophilen Eigenschaften der Einzelsubstanzen.

Säulenversuche

Die dynamischen Experimente wurden mit einer manuellen und mit einer automatisierten Säulenapparatur durchgeführt. Die Durchbruchkurven einer wäßrigen Natriumchlorid-Lösung zur Bestimmung des Totvolumens der Bodensäule aus 200 g Standardboden 1 waren an beiden Apparaturen identisch. Damit war sichergestellt, daß sich die dynamischen Verhältnisse in den beiden Säulenapparaturen nicht voneinander unterscheiden und die erhaltenen Ergebnisse direkt miteinander vergleichbar sind.

Das Verhalten des Modellöles in der Bodensäule unterschied sich deutlich von dem in den Adsorptionsversuchen. Der Öl-Gehalt im Eluat pendelte sich bereits nach kurzer Versuchsdauer bei einer sehr geringen Konzentration von etwa 5 - 10 µg/l ein; in 8 l Eluat wurden insgesamt nur 0,001 - 0,002 % der zudotierten Öl-Menge analysiert. Diese fast vollständige Immobilisierung des Modellöles in der Bodensäule war unabhängig von der Dotiermethode (direkte Dotierung des gesamten Bodens oder Dotierung der wäßrigen Vorratslösung, aus der das Öl erst die komplette Bodensäule passieren mußte, um ins Eluat zu gelangen). In diesem Zusammenhang könnte eine Untersuchung, ob die Durchflußrichtung der Emulsion durch die Bodensäule einen Einfluß auf die Öl-Konzentration im Eluat hat, interessant sein. Für die Durchführung derartiger Versuche (Durchflußrichtung von oben nach unten oder von unten nach oben) ist eine automatisierte Säulenapparatur hervorragend geeignet.

Die Untersuchung des dynamischen Verteilungsverhaltens der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölfreien System ergab symmetrische Durchbruchkurven für die leichterflüchtigen Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren, bei den schwererflüchtigen Aromaten wurde innerhalb des untersuchten Eluatvolumens (8 l) kein vollständiger Substanzdurchbruch durch die Bodensäule erreicht. Das Durchbruchsvolumen V_D und die Durchbruchsschärfe S_D nehmen mit zunehmender Substanzlipophilie zu, der Substanzdurchbruch wird in dieser Richtung also immer mehr verzögert und der Anstieg der Kurve immer flacher. Die Endkonzentration der Aromaten nach vollständigem Substanzdurchbruch durch

die Bodensäule ist unabhängig von der Substanzlipophilie, beträgt aber im Gegensatz zum quantitativ eluierten Natriumchlorid nur 65 - 70 % der Ausgangskonzentration. Vermutlich sorgen auch bei den Säulenversuchen irreversible Adsorptionseffekte der organischen Substanzen an den Boden sowie eventuell auch Substanzverluste bei der aufwendigeren Aufarbeitung der Fraktionen für diese im Vergleich zum Natriumchlorid geringeren Wiederfindungsraten im Eluat.

Die dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen liegen in der gleichen Größenordnung wie die entsprechenden statischen Koeffizienten aus den Adsorptionsversuchen. Sie sind für das in dieser Arbeit untersuchte dynamische System allerdings etwas kleiner als die statischen Verteilungskoeffizienten, weil vermutlich zur vollständigen Einstellung sämtlicher Adsorptions- und Desorptions-Gleichgewichte in der Bodensäule eine geringere Durchflußgeschwindigkeit notwendig ist. Unter Berücksichtigung der experimentell beobachteten Unterschiede, unter Einbeziehung eines empirischen Korrekturfaktors oder bei Verwendung einer modifizierten Definitionsgleichung des dynamischen Koeffizienten ist das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der Bodensäule aus den Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Adsorptionsversuche und damit aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen und dem organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens sehr gut abschätzbar.

Im ölkontaminierten System wurden hingegen keine symmetrischen Durchbruchkurven der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wie im ölfreien System beobachtet, statt dessen nimmt nach einer Art Durchbruch der leichterflüchtigen Verbindungen und einem Maximum auf niedrigem Niveau die Konzentration der Substanzen im Eluat der Bodensäule wieder ab. Das Durchbruchvolumen V_D und die Durchbruchsschärfe S_D des anfangs beobachteten Substanzdurchbruchs sind ähnlich wie im ölfreien System, die theoretische Endkonzentration nach erfolgtem Durchbruch ist dagegen wesentlich kleiner und wird meist noch nicht einmal erreicht.

Das unterschiedliche Verhalten des Modellöles im statischen und im dynamischen Versuchssystem macht sich aufgrund seines starken Einflusses auf die Verteilung der organischen Substanzen auch im Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe bemerkbar. Die Verteilung der untersuchten Aromaten gleicht sich aber nicht an die des Öles an, im Gegensatz zu den Desorptionsversuchen wurde im Säulenexperiment auch keine Nivellierung des Verteilungsverhaltens der Substanzen untereinander beobachtet.

Das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten dynamischen System kann durch die Annahme erklärt werden, daß das Modellöl an den anfangs nicht kontaminierten Boden adsorbiert wird und die aromatischen Substanzen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit im adsorbierten Öl zum Teil wieder in die wäßrige Phase übergehen. Daraus resultiert der zu Beginn der Versuchsdurchführung zum ölfreien System sehr ähnliche Konzentrationsverlauf der Aromaten im Eluat der Bodensäule. Im weiteren Verlauf des Säulenexperimentes nimmt die Adsorption des Öles an den dann bereits ölkontaminierten Boden ab und damit auch der Übergang der aromatischen Verbindungen aus dem Öl in die wäßrige Phase. Letztendlich wird aufgrund der fast vollständigen Immobilisierung des Modellöles in der Bodensäule und dem dadurch bedingten äußerst geringen Öl-Gehalt im Eluat praktisch nur der Teil der Aromaten wieder eluiert, der sich tatsächlich in der wäßrigen Lösung

befindet; dieser entspricht in etwa dem Anteil der jeweiligen Substanz in der wäßrigen Lösung des Vierphasenmodells bei der Modellierung des Adsorptionsverhaltens im ölkontaminierten System. Die beobachtete Endkonzentration ist abhängig von der Wasserlöslichkeit der aromatischen Substanzen und nimmt daher mit zunehmender Substanzlipophilie ab.

Dieser Ansatz zur Erklärung des Konzentrationsverlaufes der leichterflüchtigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Eluat der ölkontaminierten Bodensäule ergibt sich aus den Ergebnissen der Modellierung der Adsorption, nach denen bei einem Modellöl-Gehalt von 1 g/l an Boden 1 die Menge der Substanzen Acenaphthylen, Acenaphthen und Fluoren im emulgierten Öl größer, im adsorbierten Öl dagegen geringer ist als diejenige in der wäßrigen Lösung. Mit den Ergebnissen der Modellierung des Adsorptionsverhaltens ist also sogar der experimentell beobachtete Unterschied zwischen der statischen und der dynamischen Verteilung der aromatischen Verbindungen im ölkontaminierten System interpretierbar. Eine Prognose des Verteilungsverhaltens der Aromaten in der ölhaltigen Bodensäule ist damit teilweise, aber noch nicht vollständig möglich. Außerdem können aus den bisherigen Erkenntnissen keine gesicherten Aussagen über das weitere Verhalten der aromatischen Verbindungen und des Öles bei Eluatvolumina von über 8 l abgeleitet werden. In diesem Zusammenhang wäre die Suche nach der Ursache für das unterschiedliche Verteilungsverhalten des Modellöles im Adsorptions- und im Säulenversuch sinnvoll (siehe oben) sowie die Durchführung zeitlich länger dimensionierter Säulenversuche, um Aussagen über das Verhalten des Öles und der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe auch bei größeren Eluatvolumina machen zu können.

Bewertung und Fazit

Das Verhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Adsorptions-, Desorptions- und Säulenversuchen ist in Abwesenheit von Öl einander sehr ähnlich und kann nach der sogenannten Verteilungstheorie aus den Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten der Substanzen und dem organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens abgeschätzt werden. Der Einfluß einer zusätzlichen, lipophilen Öl-Phase auf das Verteilungsverhalten der Aromaten ist in der Regel ausgesprochen stark, aber abhängig von der Zusammensetzung des betrachteten Öles und von der gewählten Untersuchungsmethode. Öle wie das Dieselöl, das in seinem Einfluß dem meist verwendeten und bewußt einfach zusammengesetzten Modellöl sehr ähnlich ist, bewirken eine drastische Abnahme der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Batch-Modus, wobei der Einfluß der Substanzlipophilie vollständig und der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens teilweise zurückgedrängt wird. Im Säulenexperiment wird dagegen eine Verminderung der PAK-Konzentration im Eluat und eine Verzögerung des vollständigen Substanzdurchbruchs beobachtet.

Im ölkontaminierten System ermöglicht die Modellierung des Adsorptionsverhaltens ein detailliertes Verständnis der Verteilung und eine relativ genaue Vorhersage der Adsorptionsraten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in Abhängigkeit vom Öl-Gehalt der Probe. Sie liefert außerdem sinnvolle Erklärungsansätze für das dazu unterschiedliche Verhalten der organischen Substanzen im Säulenversuch, wobei zur vollständigen quantitativen Beschreibung der Verteilung der Aromaten im ölkontaminierten dynamischen System noch weitere Untersuchungen notwendig sind.

7 Zusammenfassung

Das Adsorptions- und Desorptionsverhalten ausgewählter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) an verschiedenen Böden wurde mit statischen und mit dynamischen Methoden im ölfreien und im ölkontaminierten System untersucht. Unter der Annahme eines Vierphasensystems bestehend aus Boden, wäßriger Lösung, adsorbiertem und emulgiertem Öl wurde eine Modellierung der Adsorption im ölkontaminierten System durchgeführt. Wichtige Schritte der Probenbehandlung und Probenaufarbeitung wurden zudem auf ihre Zuverlässigkeit und Reproduzierbarkeit überprüft.

Die Verteilung der organischen Substanzen in den untersuchten Systemen erwies sich als ausgesprochen stabil, die Ergebnisse waren auch im schwieriger handhabbaren ölkontaminierten System über den gesamten Zeitraum der experimentellen Arbeiten sehr gut reproduzierbar. Sowohl die Probenbehandlung als auch die Probenaufarbeitung zeichneten sich durch hohe Wiederfindungsraten aus. Die optimierte säulenchromatographische Trennung aliphatischer und aromatischer Substanzen an neutralem Aluminiumoxid erwies sich als universell einsetzbare Methode, die sowohl zur Reinigung der organischen Lösungen vor der gaschromatographischen Analyse als auch zur Auftrennung eines Sickeröles (aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie abgetrennte Öl-Phase) in eine aliphatische und eine aromatische Fraktion benutzt wurde.

Die Untersuchungen ergaben ein analoges Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Adsorptions- und Desorptionsversuchen. Im ölfreien System hängt die Sorption der Aromaten von den lipophilen Eigenschaften der Substanzen und vom organischen Kohlenstoffgehalt des betrachteten Bodens ab. Zusammen mit weiteren Ergebnissen (geringe Konkurrenzeffekte unter den Einzelsubstanzen in einer Mischung, lineare Freundlich-Isotherme bei der Untersuchung der Adsorption mit unterschiedlichen Substanzkonzentrationen) wird daraus deutlich, daß die Verteilungstheorie von Chiou bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen anwendbar ist. Diese ermöglicht eine Korrelation der Verteilungsdaten mit charakteristischen Parametern der beteiligten Komponenten (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient der Substanzen und organischer Kohlenstoffgehalt der Böden) und dadurch eine Vorhersage der Verteilung der organischen Substanzen im ölfreien System. Die vollständige Einstellung des Adsorptions-Gleichgewichtes vollzieht sich innerhalb weniger Stunden (2 - 8 h). Bei den Adsorptionsversuchen konnten keine irreversiblen Adsorptionseffekte der organischen Verbindungen an den Boden festgestellt werden, wohl aber bei den Desorptionsversuchen, bei denen im wäßrigen Eluat eine sukzessive Abnahme der relativen Substanzgehalte von einem Desorptionsschritt zum nächsten beobachtet wurde.

In Anwesenheit einer lipophilen Phase wurde ein signifikant verändertes Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe festgestellt. In Gegenwart von handelsüblichem Dieselöl bzw. eines Modellöles aus Hexadecan und Pristan nahm die Adsorption der Aromaten an allen untersuchten Böden drastisch ab und die Desorption entsprechend zu. Bereits bei geringen Öl-Gehalten in der Probe (ab 0,5 g/l) wird der Einfluß der lipophilen Eigenschaften der Substanzen vollständig verdrängt, bei hohen Öl-Gehalten (5 - 20 g/l) wird auch der Einfluß des organischen Kohlenstoffgehaltes des Bodens immer weiter zurückge-

drängt, ohne jedoch im untersuchten Konzentrationsbereich vollständig unterbunden zu werden. Im Vergleich zum Modell- und Dieselöl wirkt sich die Anwesenheit eines aus dem Sickerwasser einer Sondermülldeponie abgetrennten Öles (Sickeröl) wesentlich geringer auf die Verteilung der aromatischen Substanzen aus. Die Adsorption der leichterflüchtigen Aromaten wird in diesem Fall sogar verstärkt. Die geringere Mobilisierung der organischen Verbindungen in Gegenwart von Sickeröl konnte auf den hohen Anteil schwerflüchtiger aromatischer Komponenten in diesem Öl zurückgeführt werden. Das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System hängt also primär von der Zusammensetzung des Öles und dessen Gehalt in der Probe ab.

Das Verhalten der aromatischen Substanzen in den ölfreien Batch-Experimenten wurde durch die Säulenversuche verifiziert, die statischen und dynamischen Boden/Wasser-Verteilungskoeffizienten unterscheiden sich nur unwesentlich voneinander. In der ölkontaminierten Bodensäule wurde dagegen ein verzögerter Durchbruch und eine geringere Konzentration der aromatischen Verbindungen im Eluat festgestellt. Statt eines vollständigen Substanzdurchbruchs durch die Bodensäule wie im ölfreien System nimmt die Konzentration der leichterflüchtigen Aromaten im Eluat nach einem Maximum auf niedrigem Niveau wieder ab. Das unterschiedliche Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im statischen und dynamischen System in Anwesenheit von Öl konnte auf das ebenso unterschiedliche Verhalten der Öle selbst zurückgeführt werden.

Bei den Adsorptionsexperimenten der Öle an die untersuchten Böden wurde im relevanten Konzentrationsbereich (0,1 - 10 g/l) ein lineares Verteilungsverhalten beobachtet. Die Adsorption hängt dabei primär von der Zusammensetzung des Öles und nur untergeordnet vom organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens ab. Im Gegensatz dazu wurde in der Bodensäule eine fast vollständige Immobilisierung des Öles festgestellt. Dies beeinflusst auch die Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten dynamischen System, eine Angleichung des Verhaltens der aromatischen Substanzen an das des Öles wurde aber weder in den Adsorptions- und Desorptionsversuchen noch in den Säulenexperimenten beobachtet.

Die Modellierung der Adsorption erfolgte unter der Annahme, daß die Verteilung der aromatischen Substanzen im ölkontaminierten System zwischen den vier Phasen Boden, wäßrige Lösung, adsorbiertes und emulgiertes Öl stattfindet. Unter Vorgabe bekannter Parameter wurden durch Anpassung des Vierphasenmodells mittels nicht-linearer Regression an die experimentellen Daten partielle Verteilungskoeffizienten zwischen jeweils zwei der vier Phasen ermittelt und daraus die Substanzgehalte in den einzelnen Phasen berechnet. Mit zunehmendem Öl-Gehalt nehmen in allen untersuchten Fällen die Substanzgehalte am Boden und in der wäßrigen Lösung ab, die Substanzmengen in den beiden Öl-Phasen dagegen zu. In Gegenwart von Modellöl und Dieselöl ist die Substanzmenge im emulgierten Öl wesentlich größer als im adsorbierten Öl, in Gegenwart von Sickeröl verhält es sich genau umgekehrt.

Aus der Abnahme der am Boden adsorbierten und der Zunahme der im emulgierten Öl gelösten Substanzmenge resultiert die drastische Abnahme der PAK-Adsorption insgesamt mit zunehmendem Modellöl- oder Dieselöl-Gehalt. Im Sickeröl-kontaminierten System wird dagegen die Abnahme der am Boden adsorbierten Substanzmenge durch die Zunahme der im adsorbierten Öl gelösten weitgehend kompensiert, und es resultiert die relativ geringe Ände-

zung des Verteilungsverhaltens der aromatischen Substanzen in diesem System. Der unterschiedliche Einfluß der verschiedenen Öle beruht primär nicht auf Unterschieden im Verteilungsverhalten der Aromaten zwischen den beiden Öl-Phasen, sondern auf der unterschiedlichen Verteilung der Öle selbst zwischen Boden und wäßriger Lösung.

Außerdem wurde geprüft, ob eine Vorhersage der Verteilung der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im ölkontaminierten System aus charakteristischen Parametern der beteiligten Komponenten (Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient der Substanz, organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens, Boden/Wasser-Verteilungskoeffizient und Gesamtmenge des Öles) möglich ist. Dazu wurde der partielle Verteilungskoeffizient, der die Löslichkeit der organischen Substanzen im adsorbierten Öl beschreibt, aber keine definierte Abhängigkeit von den Eigenschaften der Komponenten erkennen ließ, vernachlässigt. Die derart prognostizierten Adsorptionsraten der aromatischen Verbindungen stimmen sehr gut mit den experimentell beobachteten in Gegenwart von Modellöl oder Dieselöl überein. Die Modellierung der Adsorption der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe ermöglicht also ein detaillierteres Verständnis der experimentell beobachteten Verteilung im ölkontaminierten System sowie eine allgemein anwendbare Vorhersage der Adsorptionsraten aus charakteristischen Eigenschaften der Komponenten und in Abhängigkeit vom Öl-Gehalt der Probe. Sie liefert außerdem sinnvolle Erklärungsansätze für das dazu unterschiedliche Verhalten der Aromaten in der ölkontaminierten Bodensäule.

Zusammenfassend kann also festgehalten werden, daß das Verteilungsverhalten der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in den Adsorptions-, Desorptions- und Säulenversuchen im ölfreien System sehr gut durch die Verteilungstheorie von Chiou beschrieben wird. Die Gegenwart einer lipophilen Phase beeinflusst die Verteilung der Aromaten stark, aber nicht einheitlich. Die Modellierung der Adsorption ermöglicht ein detailliertes Verständnis der Vorgänge bei allen Untersuchungsmethoden und eine universell anwendbare Prognose der Adsorptionsraten der aromatischen Verbindungen im ölkontaminierten System.

8 Literatur

- [1] Ahn, I.-S.; Lion, L.W.; Shuler, M.L.
Microscale-based modeling of polynuclear aromatic hydrocarbon transport and biodegradation in soil
Biotechnol. Bioeng. **1996**, 51 (1), 1-14
- [2] Anderson, M.A.
Interfacial tension-induced transport of nonaqueous phase liquids in model aquifer systems
Water, Air, Soil Pollut. **1994**, 75 (1-2), 51-60
- [3] Baranowska, I.; Szeja, W.; Wasilewski, P.
The analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil extracts by adsorption and reversed-phase thin-layer chromatography
J. Planar Chromatogr. - Mod. TLC **1994**, 7 (2), 137-141
- [4] Beck, A.J.; Johnston, A.E. "J."; Jones, K.C.
Movement of nonionic organic chemicals in agricultural soils
Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. **1993**, 23 (3), 219-248
- [5] Behrens, U.; an Haack, S.
Abrüstung unter der Erde: Untergrundsanie rung eines Öl- und Lösemittelschadens auf einer militärischen Liegenschaft
Umwelt und Technik **1992**, 15 (3), 30+32
- [6] Belfroid, A.C.; Sijm, D.T.H.M.; van Gestel, C.A.M.
Bioavailability and toxicokinetics of hydrophobic aromatic compounds in benthic and terrestrial invertebrates
Environ. Rev. **1996**, 4 (4), 276-299
- [7] Blume, H.-P. (Hrsg.)
Handbuch des Bodenschutzes
ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg/Lech **1990**, 341-344+579-584
- [8] Bollag, J.-M.; Myers, C.J.; Minard, R.D.
Biological and chemical interactions of pesticides with soil organic matter
Sci. Total Environ. **1992**, 123/124, 205-217
- [9] Bonkhoff, K.; Wittmann, M.; Haegel, F.-H.; Subklew, G.
Extraktion von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen aus belasteten Böden
Fremdstoffe in Böden - AGF **1994**, 34-36
- [10] Boyd, S.A.; Sun, S.
Residual petroleum and polychlorobiphenyl oils as sorptive phases for organic contaminants in soils
Environ. Sci. Technol. **1990**, 24 (1), 142-144
- [11] Brune, H.; Schaaf, H.
Organic pollutants in soil and food chain
in Nath, B. (ed.), *Proc. Int. Conf. Environ. Pollut.* **1991**, 1, 335-343
- [12] Brusseau, M.L.; Jessup, R.E.; Rao, P.S.C.
Nonequilibrium sorption of organic chemicals: elucidation of rate-limiting processes
Environ. Sci. Technol. **1991**, 25 (1), 134-142
- [13] Bryniok, D.; Eichler, B.; Köhler, A.; Clemens, W.; Mackenbrock, K.; Freier-Schröder, D.; Knackmuss, H.-J.
Entwicklung eines biologischen Verfahrens zur Sanierung von Kokereiböden: Mikrobieller Abbau von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
in Arendt, F.; Hinsenveld, M.; van den Brink, W.J. (Hrsg.), *Alllastensanierung* **1990**, 1155-1156
- [14] Bublitz, J.; Schade, W.
Multiwavelength laser-induced fluorescence spectroscopy for quantitative classification of aromatic hydrocarbons
Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. **1995**, 2504, 265-276
- [15] Carriere, P.P.E.; Mesania, F.A.
Enhanced biodegradation of creosote-contaminated soil
Waste Manage. **1995**, 15 (8), 579-583

- [16] Chiou, C.T.
Theoretical considerations of the partition uptake of nonionic organic compounds by soil organic matter
in Sawhney, B.L. (ed.), *SSSA Spec. Publ.* 1989, 22, 1-29
- [17] Chiou, C.T.
Partition and adsorption on soil and mobility of organic pollutants and pesticides
Ecol. Stud. 1989, 73, 163-175
- [18] Chiou, C.T.; Kile, D.E.; Brinton, T.I.; Malcolm, R.L.; Leenkeer, J.A.; MacCarthy, P.
A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids
Environ. Sci. Technol. 1987, 21 (12), 1231-1234
- [19] Chiou, C.T.; Porter, P.E.; Schmedding, D.W.
Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water
Environ. Sci. Technol. 1983, 17 (4), 227-231
- [20] Chiou, C.T.; Peters, L.J.; Freed, V.H.
A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds
Science 1979, 206, 831-832
- [21] Clemens, W.D.; Haegel, F.H.; Schwuger, M.J.
Concurrence of solubilization and adsorption in multicomponent suspensions of layer silicates
Langmuir 1994, 10 (5), 1366-1369
- [22] Cox, L.; Becker, A.; Celis, R.; Lopez, R.; Hermosin, M.C.; Cornejo, J.
Movement of clopyralid in a soil amended with olive oil mill wastewater as related to soil porosity
Fresenius Environ. Bull. 1996, 5 (3/4), 167-171
- [23] Crößmann, G.
Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen: Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung bei Altlasten
Arbeitshefte Ruhrgebiet 1992, A 041, 40 S. (I) + 70 S. (II)
- [24] Davani, B.; Sanders, B.; Jungclaus, G.A.
Residual fuel oil as potential source of groundwater contamination
ASTM Spec. Tech. Publ. 1992, STP 1075, 299-311
- [25] Ducreux, J.; Bocard, C.; Muntzer, P.; Razakarisoa, O.; Zilliox, L.
Mobility of soluble and non-soluble hydrocarbons in contaminated aquifer
Water Sci. Technol. 1990, 22 (6), 27-36
- [26] Dzombak, D.A.; Luthy, R.G.
Estimating adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils
Soil Sci. 1984, 137 (5), 292-308
- [27] Ellgehausen, H.; Guth, J.A.; Esser, H.O.
Factors determining the bioaccumulation potential of pesticides in the individual compartments of aquatic food chains
Ecotoxicol. Environ. Saf. 1980, 4 (2), 134-157
- [28] Enzminger, J.D.; Ahlert, R.C.
Environmental fate of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar
Environ. Technol. Lett. 1987, 8 (6), 269-278
- [29] Errett, D.H.; Chin, Y.-P.; Xu, Y.; Yan, Y.
The sorption and desorption kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons in methanol/water mixtures
Hazard. Waste Hazard. Mater. 1996, 13 (2), 177-195
- [30] Estrella, M.R.; Brusseau, M.L.; Maier, R.S.; Pepper, I.L.; Wierenga, P.J.; Miller, R.M.
Biodegradation, sorption, and transport of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in saturated and unsaturated soils
Appl. Environ. Microbiol. 1993, 59 (12), 4266-4273
- [31] Falatko, D.M.; Novak, J.T.
Effects of biologically produced surfactants on the mobility and biodegradation of petroleum hydrocarbons
Water Environ. Res. 1992, 64 (2), 163-169

- [32] Först, C.; Schmidt, H.; Stieglitz, L.
Untersuchung des Transportverhaltens von Schadstoffen in ölkontaminierten Deponiesickerwässern
Abschlußbericht Kooperationsforschungsprojekt KfK/SMB, Karlsruhe 1996, 107+V S.
- [33] Först, C.
Untersuchungen zur Mobilisierung von Schadstoffen im System Boden/Wasser/Öl, Interpretation und Modellierung
Manuskript, Karlsruhe 1996, 21 S.
- [34] Först, C.; Stieglitz, L.; Bertrand, A.
Effects of oil contaminations on the mobility of polychlorinated dioxins, biphenyls and other related compounds in the soil/water system
in van den Brink, W.J.; Bosman, R.; Arendt, F. (eds.), *Contam. Soil 1995, 379-380*
- [35] Först, C.; Simon, H.; Stieglitz, L.
Sorption of chlorophenols and other halogenated organic compounds on soils in oil contaminated systems
Vom Wasser 1994, 82, 305-311
- [36] Först, C.; Schäfer, K.; Andl, A.; Stieglitz, L.
Investigation of sorption of some chlorinated pollutants on soil in oil contaminated systems by static and dynamic methods
Chemosphere 1994, 29 (9-11), 2157-2162
- [37] Först, C.; Simon, H.; Stieglitz, L.
Determination of chlorophenols and chlorobenzenes in leachate by headspace analysis
Chemosphere 1993, 26 (7), 1355-1364
- [38] Först, C.; Stieglitz, L.; Simon, H.; Andl, A.; Solloch, U.
Sorption behaviour of chlorinated pollutants on soil in aqueous systems containing oil
in Arendt, F.; Annokkée, G.J.; Bosman, R.; van den Brink, W.J. (eds.), *Contam. Soil 1993, 209-214*
- [39] Först, C.; Stieglitz, L.; Heiler, M.
Matrix effects of leachates in the determination of volatile priority pollutants by headspace analysis
Fresenius J. Anal. Chem. 1991, 339, 513-515
- [40] Först, C.; Stieglitz, L.; Barth, H.
Investigations on chemical/physical treatment of leachate from a hazardous waste landfill
in Arendt, F.; Hinsenveld, M.; van den Brink, W.J. (eds.), *Contam. Soil 1990, 1097-1104*
- [41] Först, C.; Stieglitz, L.; Roth, W.; Kuhn münchen, S.
Application of headspace analysis and AOX-measurement to leachate from hazardous waste landfills
Chemosphere 1989, 18 (9/10), 1943-1954
- [42] Först, C.; Stieglitz, L.; Roth, W.; Kuhn münchen, S.
Determination of volatile organic pollutants in leachate from different landfills
Vom Wasser 1989, 72, 295-305
- [43] Först, C.; Stieglitz, L.; Roth, W.; Kuhn münchen, S.
Quantitative analysis of volatile organic compounds in landfill leachates
Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1989, 37, 287-293
- [44] Friesel, P.
Erfahrungen mit Sorptionstests für die Prüfung der Umweltverträglichkeit von Chemikalien in Böden
Schr.-Reihe Verein WaBoLu 1986, 64, 171-178
- [45] Gerstl, Z.
Estimation of organic chemical sorption by soils
J. Contam. Hydrol. 1990, 13 (6), 357-375
- [46] Gerth, J.; Calmano, W.; Förstner, U.
Interactions of organic pollutants with soil constituents in aqueous and oil-contaminated systems
in Arendt, F.; Hinsenveld, M.; van den Brink, W.J. (eds.), *Contam. Soil 1990, 1, 337-341*
- [47] Gierke, J.S.; Hutzler, N.J.; Crittenden, J.C.
Modeling the movement of volatile organic chemicals in columns of unsaturated soil
Water Resour. Res. 1990, 26 (7), 1529-1547
- [48] Gießl, H.
Gülle-DOC ein „Carrier“ für Herbizide?
Gesunde Pflanz. 1994, 46 (7), 233-238

- [49] Giger, W.; Blumer, M.
Polycyclic aromatic hydrocarbons in the environment: isolation and characterization by chromatography, visible, ultraviolet, and mass spectrometry
Anal. Chem. **1974**, 46 (12), 1663-1671
- [50] Harms, H.; Sauerbeck, D.
Organische Schadstoffe in Siedlungsabfällen: Herkunft, Gehalt und Umsetzung in Böden und Pflanzen
Angewandte Botanik **1984**, 58 (2), 97-108
- [51] Hassett, J.J.; Banwart, W.L.
The sorption of nonpolar organics by soils and sediments
in Sawhney, B.L. (ed.), *SSSA Spec. Publ.* **1989**, 22, 31-44
- [52] Hegeman, W.J.M.; van der Weijden, C.H.; Loch, J.P.G.
Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended Harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient
Environ. Sci. Technol. **1995**, 29 (2), 363-371
- [53] Hein, D.; Delschen, T.
Beurteilung von PAK und PCB in Kulturböden
Wasser & Boden **1994**, 46 (1), 54-59
- [54] Hellmann, H.
Umweltanalytik von Kohlenwasserstoffen
VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim **1995**, 9-11
- [55] Hellwinkel, D.
Die systematische Nomenklatur der organischen Chemie
Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York **1982**, 12-23
- [56] Herbert, M.
Laboruntersuchungen zur Verteilung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) unter wassergesättigten Bedingungen
Vom Wasser **1993**, 81, 225-241
- [57] Holub, M.; McDonald, D.B.; Cherryholmes, K.
Analytical characterization of coal gasification wastes in relation to groundwater contamination
Proc. - Water Qual. Technol. Conf. **1987**, 14, 689-722
- [58] Husted, J.V.; Via, J.P.; McKenna, J.T.
Biotreatment as part of a RCRA closure at a former manufactured gas plant
Proc. Natl. Conf. Hazard. Wastes Hazard. Mater. **1990**, 368-371
- [59] Jackson, D.R.; Roulier, M.H.; Grotta, H.M.; Rust, S.W.; Warner, J.S.
Solubility of 2,3,7,8-TCDD in contaminated soils
in Rappe, C.; Choudhary, G.; Keith, L.H. (eds.), *Chlorinated Dioxins Dibenzofurans Perspect.* **1986**, 185-200
- [60] Jeng, C.Y.; Chan, D.H.; Yaws, C.L.
Data compilation for soil sorption coefficient
Pollution Engineering **1992**, 24 (12), 54-60
- [61] Jenkins, M.B.; Lion, L.W.
Mobile bacteria and transport of polynuclear aromatic hydrocarbons in porous media
Appl. Environ. Microbiol. **1993**, 59 (10), 3306-3313
- [62] Johnson, W.P.; Amy, G.L.
Facilitated transport and enhanced desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter in aquifer sediments
Environ. Sci. Technol. **1995**, 29 (3), 807-817
- [63] Kalbfus, W.
Abschätzung des Eintrags und der Verteilung von organischen Substanzen in Oberflächengewässern, Sedimenten, Klärschlämmen und Böden
Bayer. Landesanstalt für Wasserforschung, München **1989**, Forschungsbericht 106 04 064, 128 S.
- [64] Kanazawa, J.
Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties
Environ. Toxicol. Chem. **1989**, 8 (6), 477-484

- [65] Kapila, S.; Yanders, A.F.; Orazio, C.E.; Meadows, J.E.; Cerlesi, S.B.; Clevenger, T.E.
Field and laboratory studies on the movement and fate of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil
Chemosphere **1989**, 18 (1-6), 1297-1304
- [66] Kimble, K.D.; Chin, Y.-P.
The sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by soils in low-methanol/water mixtures
J. Contam. Hydrol. **1994**, 17 (2), 129-143
- [67] Kloster, G.; Niehaus, R.; Müller, U.; Büker, I.; Dürbeck, H.W.
Verbleib von atmosphärisch eingetragenen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen
Fremdstoffe in Böden - AGF **1994**, 26-27
- [68] Koch, R.
Umweltchemikalien
VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1989**, 330-355
- [69] Kögel-Knabner, I.; Maxin, C.
Einfluß von gelöstem Kohlenstoff auf die Sorption von PAK im Oberboden
in Alef, K.; Fiedler, H.; Hutzinger, O. (Hrsg.), *ECOINFORMA '92 Int. Tag. Ausstellung Umweltinf. Umweltkommun.* **1993**, 2, 253-260
- [70] Kördel, W.; von Oepen, B.; Klein, M.
Mobility of organic chemicals in soil sorption measurements and modeling
in Calamari, D. (ed.), *Chem. Exposure Predict.* **1993**, 83-102
- [71] Kookana, R.S.; Schuller, R.D.; Aylmore, L.A.G.
Simulation of simazine transport through soil columns using time-dependent sorption data measured under flow conditions
J. Contam. Hydrol. **1993**, 14 (2), 93-115
- [72] Kühnhardt, M.; Niessner, R.
Dispersion von PAHs in der ungesättigten Zone eines fluvioglazialen Schotters
Vom Wasser **1994**, 83, 95-115
- [73] Lafrance, P.; Banton, O.; Campbell, P.G.C.; Villeneuve, J.P.
A complexation-adsorption model describing the influence of dissolved organic matter on the mobility of hydrophobic compounds in groundwater
Water Sci. Technol. **1990**, 22 (6), 15-22
- [74] Lafrance, P.; Banton, O.; Campbell, P.G.C.; Villeneuve, J.-P.
Modeling solute transport in soils in the presence of dissolved humic substances
Sci. Total Environ. **1989**, 86 (3), 207-221
- [75] Lafrance, P.; Ait-Ssi, L.; Banton, O.; Campbell, P.G.C.; Villeneuve, J.P.
Sorption of the pesticide aldicarb by soil: its mobility through a saturated medium in the presence of dissolved organic matter
Water Pollut. Res. J. Can. **1988**, 23 (2), 253-269
- [76] Liphard, K.G.
Ausgasung und Auswaschung von PAH aus Böden: Modellexperimente an den Grenzflächen Boden/Luft und Boden/Wasser
Gewässerschutz. Wasser. Abwasser **1990**, 118, 156-177
- [77] Litz, N.; Blume, H.-P.
Verhalten organischer Chemikalien in Böden und dessen Abschätzung nach einer Kontamination
Z. f. Kulturtechnik und Landentwicklung **1989**, 30 (6), 355-364
- [78] Liu, H.; Amy, G.
Modeling partitioning and transport interactions between natural organic matter and polynuclear aromatic hydrocarbons in groundwater
Environ. Sci. Technol. **1993**, 27 (8), 1553-1562
- [79] Liu, K.-H.; Enfield, C.G.; Mravik, S.C.
Evaluation of sorption models in the simulation of naphthalene transport through saturated soils
Ground Water **1991**, 29 (5), 685-692
- [80] Liu, Z.; Laha, S.; Luthy, R.G.
Surfactant solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon compounds in soil-water suspensions
Water Sci. Technol. **1991**, 23 (1-3), 475-485

- [81] Loch, J.P.G.; Kool, H.J.; Lagas, P.; Verheul, J.H.A.M.
Removal and retention of volatile chlorinated hydrocarbons in the soils' unsaturated zone
in Assink, J.W.; van den Brink, W.J. (eds.), *Contam. Soil* **1986**, 63-77
- [82] Lopez, A.; Petruzzelli, D.
Interactions of toxic organics with subsoils components
in Petruzzelli, D.; Helfferich, F.G. (eds.), *NATO ASI Ser.* **1993**, G 32, 93-110
- [83] Mackay, D.; Bobra, A.; Shiu, W.Y.; Yalkowsky, S.H.
Relationships between aqueous solubility and octanol-water partition coefficients
Chemosphere **1980**, 9, 701-711
- [84] Mahro, B.; Kästner, M.; Breuer-Jammali, M.; Schaefer, G.; Kasche, V.
Untersuchungen zum Verbleib von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in kontami-
nierten Böden nach Zugabe von Abbau-aktiven Mikroorganismen
Hamb. Ber. **1993**, 6, 75-95
- [85] Mahro, B.; Kästner, M.
Der mikrobielle Abbau polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in Böden und Sedi-
menten: Mineralisierung, Metabolitenbildung und Entstehung gebundener Rückstände
BioEngineering **1993**, 9 (1), 50-58
- [86] Marschner, B.; Döring, U.; Renger, M.
Bodenchemische und -biologische Einflußfaktoren der Mobilität und Verfügbarkeit von PAK und
PCB in Böden - Versuchskonzept und erste Ergebnisse
GSF - Forschungszent. Umwelt Gesund. **1995**, 127-137
- [87] Matthiessen, A.
Der Transport polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe in einem Modellsystem
Vom Wasser **1991**, 77, 89-96
- [88] Maxin, C.R.; Kögel-Knabner, I.
Partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) to water-soluble soil organic matter
Eur. J. Soil Sci. **1995**, 46 (2), 193-204
- [89] Maxin, C.
Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) an die wasserlösliche organische
Substanz in Böden (WOBS)
Bayreuther Bodenkundliche Berichte **1992**, 25, 94+XV S.
- [90] McCarthy, J.F.; Jimenez, B.D.
Interactions between polycyclic aromatic hydrocarbons and dissolved humic material: binding and
dissociation
Environ. Sci. Technol. **1985**, 19 (11), 1072-1076
- [91] Means, J.C.; Wood, S.G.; Hassett, J.J.; Banwart, W.L.
Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils
Environ. Sci. Technol. **1980**, 14 (12), 1524-1528
- [92] Menzie, C.A.; Potocki, B.B.; Santodonato, J.
Exposure to carcinogenic PAHs in the environment
Environ. Sci. Technol. **1992**, 26 (7), 1278-1284
- [93] Moreale, A.; Van Bladel, R.
Behavior of 2,4-D in Belgian soils
J. Environ. Qual. **1980**, 9 (4), 627-633
- [94] Nicholls, P.H.
Organic contaminants in soils and groundwaters
in Jones, K.C. (ed.), *Org. Contam. Environ.* **1991**, 87-132
- [95] Nkedi-Kizza, P.; Brusseau, M.L.; Rao, P.S.C.; Hornsby, A.G.
Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and ⁴⁵Ca through
soil columns with aqueous and mixed solvents
Environ. Sci. Technol. **1989**, 23 (7), 814-820
- [96] Nkedi-Kizza, P.; Rao, P.S.C.; Hornsby, A.G.
Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils
Environ. Sci. Technol. **1987**, 21 (11), 1107-1111

- [97] Organisation for economic co-operation and development
OECD guidelines for testing of chemicals
Paris 1981, 106: „adsorption/desorption“, 23 pp.
- [98] Pignatello, J.J.
Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments
in Sawhney, B.L. (ed.), *SSSA Spec. Publ.* 1989, 22, 45-80
- [99] Prade, K.
Chromatographische Trennung von teerbürtigen PAK in einem Boden
Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 1995, 158 (4), 361-363
- [100] Püttmann, W.
Analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in solid sample material using a desorption device coupled to a GC-MS system
Chromatographia 1988, 26, 171-177
- [101] Puri, R.K.; Kapila, S.; Lo, Y.-H.; Orazio, C.; Clevenger, T.E.; Yanders, A.F.
Effect of co-contaminants on the disposition of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and polychlorinated dibenzofurans in saturated soils
Chemosphere 1990, 20 (10-12), 1589-1596
- [102] Puri, R.K.; Clevenger, T.E.; Kapila, S.; Yanders, A.F.; Malhotra, R.K.
Studies of parameters affecting translocation of tetrachlorodibenzo-p-dioxin in soil
Chemosphere 1989, 18 (1-6), 1291-1296
- [103] Rao, P.S.C.; Lee, L.S.; Pinal, R.
Cosolvency and sorption of hydrophobic organic chemicals
Environ. Sci. Technol. 1990, 24 (5), 647-654
- [104] Rippen, G.
Handbuch Umweltchemikalien
ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg/Lech 1990, 15. Erg.Lfg. 5/92, II-1.6.1, 132-149
- [105] Rosenkranz, D.; Bachmann, G.; Einsele, G.; Harreß, H.-M. (Hrsg.)
Bodenschutz
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin 1988, 9. Lfg. X/91 + 10. Lfg. II/92, 1680, 1-38
- [106] Rutherford, D.W.; Chiou, C.T.; Kile, D.E.
Influence of soil organic matter composition on the partition of organic compounds
Environ. Sci. Technol. 1992, 26 (2), 336-340
- [107] Sabljic, A.; Protic, M.
Relationship between molecular connectivity indices and soil sorption coefficients of polycyclic aromatic hydrocarbons
Bull. Environ. Contam. Toxicol. 1982, 28 (2), 162-165
- [108] Sangster, J.
Octanol-water partition coefficients of simple organic compounds
J. Phys. Chem. Ref. Data 1989, 18 (3), 1111-1229
- [109] Scheffer, F.; Schachtschabel, P.
Lehrbuch der Bodenkunde
Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart 1992, 341-343
- [110] Schnöder, F.; Mittelstaedt, W.; Führ, F.
Das Verhalten von Benzo[a]pyren und Fluoranthen in einer Parabraunerde
Fremdstoffe in Böden - AGF 1994, 28-30
- [111] Seibel, F.; Stieber, M.; Werner, P.; Frimmel, F.H.
Characterization of degradation products of PAH contaminated soil after ozone treatment
Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. 1995, 2504, 86-97
- [112] Seip, H.M.; Alstad, J.; Carlberg, G.E.; Martinsen, K.; Skaane, R.
Measurement of mobility of organic compounds in soils
Sci. Total Environ. 1986, 50, 87-101
- [113] Shimizu, Y.; Liljestrand, H.M.
Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto natural solids: determination by fluorescence quenching method
Water Sci. Technol. 1991, 23 (1-3), 427-436

- [114] Stahl, R.
Ion chromatographic determination of chloride, chlorate, and perchlorate in sulfuric acid solutions
Chromatographia 1993, 37 (5/6), 300-302
- [115] Stuart, B.J.; Bowlen, G.F.; Kosson, D.S.
Competitive sorption of benzene, toluene and the xylenes onto soil
Environ. Prog. 1991, 10 (2), 104-109
- [116] Sun, S.; Boyd, S.A.
Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing petroleum sulfonate-oil surfactants
Environ. Sci. Technol. 1993, 27 (7), 1340-1346
- [117] Sun, S.; Boyd, S.A.
Sorption of polychlorobiphenyl (PCB) congeners by residual PCB-oil phases in soils
J. Environ. Qual. 1991, 20 (3), 557-561
- [118] Tebaay, R.H.
Untersuchungen zu Gehalten, zur mikrobiellen Toxizität und zur Adsorption und Löslichkeit von PAKs und PCBs in verschiedenen Böden Nordrhein-Westfalens
Bonner Bodenkundliche Abhandlungen 1994, 14, 262 S.
- [119] Tebaay, R.H.; Welp, G.; Brümmer, G.W.
Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und deren Verteilungsmuster in unterschiedlich belasteten Böden
Z. Pflanzenernähr. Bodenk. 1993, 156 (1), 1-10
- [120] Tebaay, R.H.; Welp, G.; Brümmer, G.W.
Gehalte an polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden unterschiedlicher Belastung
Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft 1991, 63, 157-160
- [121] Umwelt-Lexikon
Verlag Kiepenheuer & Witsch, Köln 1985, 51-52+309
- [122] van der Hoek, J.P.; Urlings, L.G.C.M.; Grobden, C.M.
Biological removal of polycyclic aromatic hydrocarbons, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene and phenolic compounds from heavily contaminated ground water and soil
Environ. Technol. Lett. 1989, 10 (2), 185-194
- [123] van der Waarden, M.; Bridié, A.L.A.M.; Groenewoud, W.M.
Transport of mineral oil components to groundwater - I. Model experiments on the transfer of hydrocarbons from a residual oil zone to trickling water
Water Res. 1971, 5 (5), 213-226
- [124] Wagner, J.; Chen, H.; Brownawell, B.J.; Westall, J.C.
Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds
Environ. Sci. Technol. 1994, 28 (2), 231-237
- [125] Walter, T.; Först, C.; Stieglitz, L.
The influence of oil on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) on different soils in van den Brink, W.J.; Bosman, R.; Arendt, F. (eds.), *Contam. Soil* 1995, 539-540
- [126] Walter, T.
Sorption polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe an Böden in wäßrigen und in ölkontaminierten Systemen
Diplomarbeit, Karlsruhe 1994, 73+VII S.
- [127] Walters, R.W.; Luthy, R.G.
Equilibrium adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from water onto activated carbon
Environ. Sci. Technol. 1984, 18 (6), 395-403
- [128] Walton, B.T.; Hendricks, M.S.; Anderson, T.A.; Griest, W.H.; Merriweather, R.; Beauchamp, J.J.; Francis, C.W.
Soil sorption of volatile and semivolatile compounds in a mixture
J. Environ. Qual. 1992, 21, 552-558
- [129] Webb, O.F.; Phelps, T.J.; Bienkowski, P.R.
Multicomponent adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons in manufactured gas plant soils
Sep. Sci. Technol. 1993, 28 (1-3), 873-893

- [130] Weber, J.B.; Miller, C.T.
Organic chemical movement over and through soil
in Sawhney, B.L. (ed.), *SSSA Spec. Publ.* **1989**, *22*, 305-334
- [131] Weißenfels, W.D.
Die Bioverfügbarkeit polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAK) in aquatischen und terrestrischen Systemen
Biol. Abwasserreinig. **1994**, *4*, 19-38
- [132] Weißenfels, W.D.; Klewer, H.-J.; Berger, F.
Mikrobielle Abbaubarkeit und Biotoxizität von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Böden
BioEngineering **1993**, *9* (4), 29-34
- [133] Weißenfels, W.D.; Klewer, H.-J.; Langhoff, J.
Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity
Appl. Microbiol. Biotechnol. **1992**, *36* (5), 689-696
- [134] Weißenfels, W.D.; Klewer, H.-J.; Langhoff, J.
Adsorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by soil particles: influence on biodegradability and biotoxicity
Soil Decontamination Using Biological Processes **1992**, 136-142
- [135] Weißenfels, W.D.; Klewer, H.-J.; Langhoff, J.
Sorption of organic pollutants by soil particles: influence on microbial PAH-degradation and potential risk of contaminated sites
DECHEMA Biotechnol. Conf. **1992**, *5*, 1023-1028
- [136] Werner, P.; Kühn, W.
Nutzungsbezogene Qualitätsziele im Grundwasserbereich
GWF Gas - Erdgas **1989**, *130* (8), 440-445
- [137] Wijayarathne, R.D.; Means, J.C.
Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural estuarine colloids
Mar. Environ. Res. **1984**, *11* (2), 77-89
- [138] Winkler, M.
Das Transportverhalten von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in der gesättigten Zone von Altlasten und Deponien
in Dohmann, M. (Hrsg.), *Gewässerschutz Wasser Abwasser* **1995**, 153, 221 S.
- [139] Witte, H.; Langenohl, T.; Offenbächer, G.
Untersuchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klärschlammverwertung. Teil A: Belastung des Klärschlammes mit organischen Schadstoffen
KA - Korrespondenz Abwasser **1988**, *35* (5), 440-448
- [140] Wood, A.L.; Bouchard, D.C.; Brusseau, U.L.; Rao, P.S.C.
Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soil
Chemosphere **1990**, *21* (4-5), 575-587
- [141] Woodburn, K.B.; Lee, L.S.; Rao, P.S.C.; Delfino, J.J.
Comparison of sorption energetics for hydrophobic organic chemicals by synthetic and natural sorbents from methanol/water solvent mixtures
Environ. Sci. Technol. **1989**, *23* (4), 407-413
- [142] Wu, S.-C.; Gschwend, P.M.
Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils
Environ. Sci. Technol. **1986**, *20* (7), 717-725
- [143] Yediler, A.; Nüßlein, F.; Kettrup, A.
Mobility of *o*-cresol in two different types of soil in the presence of surfactant. Part II
GSF-Ber. - Ecol. Approaches Environ. Chem. **1992**, *4*, 429-435
- [144] Yousefi, Z.
Transport of PCDDs, PCP and PAHs through soils in the presence of codisposed materials
Avail. Univ. Microfilms Int. **1989**, DA 9012540, 392 pp.

-
- [145] Zhou, J.L.; Rowland, S.; Mantoura, R.F.C.
Partition of synthetic pyrethroid insecticides between dissolved and particulate phases
Water Res. 1995, 29 (4), 1023-1031

9 Anhang

9.1 Abkürzungen

Chemikalien

HCH	<u>Hexachlorcyclohexan</u> -Isomere
PAK	polyzyklische <u>aromatische Kohlenwasserstoffe</u>
PAH	englisch: polycyclic bzw. polynuclear <u>aromatic hydrocarbons</u> in dieser Arbeit benutzt zur Unterscheidung zwischen vollständig deuterierten und unmarkierten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen bei den Adsorptionsversuchen mit Sickeröl:
PAD	vollständig deuterierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAH	unmarkierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PAK-Einzelsubstanzen in der Reihenfolge ihrer gaschromatographischen Elution:

Acyl	<u>Acenaphthylen</u>
Acen	<u>Acenaphthen</u>
Flen	<u>Fluoren</u>
Phen	<u>Phenanthren</u>
Anth	<u>Anthracen</u>
Flan	<u>Fluoranthen</u>
Pyr	<u>Pyren</u>
BaA	<u>Benzo[a]anthracen</u>
Chry	<u>Chrysen</u>

Geräte

EDV	<u>elektronische Datenverarbeitung</u>
GC	<u>Gaschromatograph</u> verwendete Detektoren:
AED	<u>Atomemissionsdetektor</u>
ECD	<u>Elektroneneinfangdetektor</u> (englisch: <u>electron capture detector</u>)
FID	<u>Flammenionisationsdetektor</u>
MSD	<u>massenselektiver Detektor</u>
HPLC	<u>Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie</u> (englisch: <u>high performance liquid chromatography</u>)
IC	<u>Ionenchromatograph</u>
IR	<u>Infrarot(-Spektrometer)</u>

Parameter

Es ließ sich nicht immer vermeiden, einige Parameter in verschiedenen Kapiteln unterschiedlich zu definieren. Sofern nicht bereits aus der Erklärung hervorgeht, auf welche Komponenten sich die Definition eines Parameters bezieht, wurden diese dahinter in Klammern angefügt.

c	Substanzkonzentration in einer organischen Standardlösung in mg/l (Alkane, Modellöl-Substanzen, PAK, Squalan)
c_o	Ausgangskonzentration einer Substanz in der wäßrigen Lösung in mg/l (NaCl, PAK)
c_e	Substanzkonzentration in der wäßrigen Lösung (Batch-Versuche) bzw. im wäßrigen Eluat (Säulen-Versuche) in mg/l (NaCl, PAK); Öl-Gehalt in der wäßrigen Lösung (Batch-Versuche) in g/l bzw. im wäßrigen Eluat (Säulen-Versuche) in $\mu\text{g/l}$
c_E	Endkonzentration einer Substanz nach vollständigem Substanzdurchbruch durch die Bodensäule in mg/l (NaCl, PAK)
$c_{\text{öl}}$	Ausgangskonzentration des Öles in der wäßrigen Lösung in g/l
C_{org}	organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens in %
erf	Error-Funktion
f_{oc}	organischer Kohlenstoffgehalt des Bodens auf Massenbasis (g/g)
$f_{\text{öl}}$	Anteil des Öles in der Emulsion
$K_1, K_2,$ $K_3, K_4,$ K_5, K_6	partielle Verteilungskoeffizienten einer Substanz zwischen jeweils zwei der vier beteiligten Phasen bei der Modellierung der Adsorption im System Boden/Wasser/Öl (PAK)
K_d	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase (PAK); zur Unterscheidung von Verteilungskoeffizienten aus Adsorptions-, Desorptions- und Säulen-Experimenten:
K_{ads}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase aus Versuchsdaten von Adsorptionsexperimenten (PAK)
K_{des}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase aus Versuchsdaten von Desorptionsexperimenten (PAK)
K_{dyn}	Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase aus Versuchsdaten von (dynamischen) Säulenexperimenten (PAK)
K_f	Freundlich-Adsorptionskoeffizient einer Substanz (PAK)
K_{oc}	auf den organischen Kohlenstoffgehalt des Bodens normierter Verteilungskoeffizient einer Substanz zwischen fester und flüssiger Phase (PAK)
$K_{\text{öl}}$	Verteilungskoeffizient des Öles zwischen wäßriger Lösung und Boden
K_{ow}	Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient einer Substanz (PAK)
m_o	dotierte PAK-Menge in μg
m_a	gesamte PAK-Menge in der festen Phase aus Boden und daran adsorbiertem Öl in μg ; Öl-Menge am Boden in mg
$m_{a(\text{ads})}$	im Adsorptionsschritt an den Boden adsorbierte PAK-Menge in μg bei den Desorptionsversuchen
$m_{a(\text{b})}$	PAK-Menge am Boden in μg
$m_{a(\text{öl})}$	PAK-Menge im am Boden adsorbierten Öl in μg
M_D	Durchbruchsmenge einer Substanz in μg (PAK)

m_e	gesamte PAK-Menge in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg ; Öl-Menge in der wäßrigen Lösung in mg
$m_{e(\text{öl})}$	PAK-Menge im in der wäßrigen Lösung emulgierten Öl in μg
$m_{e(\text{w})}$	PAK-Menge in der wäßrigen Lösung in μg
m_{mess}	analysierte PAK-Menge in der flüssigen Phase aus wäßriger Lösung und darin emulgiertem Öl in μg
$m_{\text{öl}}$	dotierte Öl-Menge in mg
m_{phase}	PAK-Menge in einer der vier Phasen bei der Modellierung der Adsorption im System Boden/Wasser/Öl in μg
MW	Mittelwert
NWG	Nachweisgrenze einer Substanz in $\mu\text{g/l}$ (PAK)
o_o	dotierte Öl-Menge in g
o_a	am Boden adsorbierte Öl-Menge in g
o_e	in der wäßrigen Lösung emulgierte Öl-Menge in g
Φ	Schüttdichte des Bodens in der Bodensäule in g/ml
S	Standardabweichung in der Einheit des dazugehörigen Parameters
S_D	Durchbruchsschärfe eines Substanzdurchbruchs durch die Bodensäule in ml (NaCl, PAK)
S_w	Wasserlöslichkeit einer Substanz
Θ	Volumenverhältnis aus Totvolumen und geometrischem Volumen der Bodensäule (ml/ml)
TG	Trockengewicht des Bodens in g
V	Volumen der wäßrigen Lösung (Batch-Versuche) bzw. des wäßrigen Eluats (Säulen-Versuche) in ml
V_o	Totvolumen der Bodensäule in ml
V_D	Durchbruchsvolumen einer Substanz im dynamischen Säulenexperiment in ml (NaCl, PAK)
V_{zyl}	geometrisches Volumen der Bodensäule in ml
x/m	Gehalt der am Boden adsorbierten Substanz in μg pro g Trockengewicht des Bodens (PAK)

Sonstiges

D1,D2,D3	<u>Desorptionsschritt 1, 2, 3</u>
FEP	perfluoriertes <u>Ethylen-Propylen-Copolymer</u>
h	Stunden (englisch: <u>hours</u>)
LUFA	<u>Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt</u> (Speyer)
min	<u>Minuten</u>
n.b.	<u>nicht berechenbar</u> (Grunddaten aus verschiedenen Gründen nicht verfügbar)
n.q.	<u>nicht quantifizierbar</u> (meist aufgrund von Peak-Überlagerungen im Gaschromatogramm)
NS	<u>Normschliff</u>
OECD	<u>Organisation for economic co-operation and development</u> (Paris)
pH	negativer dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der molaren Wasserstoffionen-Aktivität
pK_s	negativer dekadischer Logarithmus des Zahlenwertes der Säurekonstanten
PTFE	<u>Polytetrafluorethylen</u>

9.2 Chemikalien und Geräte

Chemikalien und chromatographische Materialien

Alkane	homologe Reihe der n-Alkane von Octan bis Hexacosan	Aldrich-Chemie, Steinheim
Aluminiumoxid	Alumina N, Aktivität I	ICN Biomedicals, Eschwege
Calciumchlorid		Merck, Darmstadt
Lösungsmittel	Aceton nanograde Dichlormethan nanograde Hexan nanograde 1,1,2-Trichlortrifluorethan	Promochem, Wesel Promochem, Wesel Promochem, Wesel Fluka, Deisenhofen
Modellöl-Substanzen	Hexadecan Pristan (2,6,10,14- Tetramethylpentadecan)	Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim
Natriumchlorid		Merck, Darmstadt
polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (unmarkiert)	Acenaphthen Acenaphthylen Anthracen Benzo[a]anthracen Chrysen Fluoranthen Fluoren Phenanthren Pyren	Aldrich-Chemie, Steinheim Lancaster, Mühlheim am Main Lancaster, Mühlheim am Main Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim Aldrich-Chemie, Steinheim
polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (vollständig deuteriert)	alle neun Substanzen von Acenaphthen bis Pyren	Cambridge Isotope Laboratories, Andover
Seesand		Fluka, Deisenhofen
Squalan (2,6,10,15,19,23- Hexamethyltetracosan)		Fluka, Deisenhofen

Geräte

„Closed-Cell-Concentrator“		Zymark, Idstein, Modell <i>Turbo Vap 500</i>
Gaschromatographie	Gaschromatographen (GC-AED, GC-MSD)	Hewlett Packard, Waldbronn, Modell <i>HP 5890 Series II</i> mit Autosampler (<i>HP 7673</i>) und AED (<i>HP 5921 AED</i>) bzw. MSD (<i>HP 5970 MSD</i>);
	(GC-ECD, GC-FID)	Carlo Erba, Mainz-Kastel, Modelle <i>HRGC 4160 Fractovap Series</i> , <i>HRGC 5160 Mega Series</i> mit Autosampler (<i>A 200 S</i>) und <i>GC 6000 Vega Series 2</i> , alle mit ECD (<i>ECD 400</i>) und FID
	Spritzen	Hamilton, Darmstadt, Modell <i>701 N</i>
	Trennsäulen (GC-AED, GC-MSD)	J&W Scientific, Köln, <i>DB 5-Fused Silica</i> -Kapillarsäulen (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm);
	(GC-ECD, GC-FID)	Restek, Bad Soden, <i>XTI 5-Fused Silica</i> -Kapillarsäulen (Länge: 30 m, Innendurchmesser: 0,25 mm, Filmdicke: 0,25 µm)
Gefriertrockner		Christ, Osterode am Harz, Modell <i>Alpha 1-4</i>
Infrarot-Spektroskopie	Infrarot-Spektrometer	Beckman, München, Modell <i>Microlab 600</i>
Ionenchromatographie	Ionenchromatograph	Metrohm, Herisau, mit Autosampler und Leitfähigkeitsdetektor
	Trennsäule	Metrohm, Herisau, <i>Supersep</i> -Trennsäule (Länge: 200 mm, Innendurchmesser: 4 mm) mit Vorsäule
Rotationsverdampfer		Büchi, Flawil, Modell <i>Rotavapor R-114</i> mit Vakuum-Membranpumpe der Firma Vacuubrand, Wertheim, Modell <i>MZ 2 C</i>
Säulenapparatur (automatisiert)	Glassäule	Kronlab, Sinsheim, Serie <i>Classic CL 40/220 G</i> (Länge: 220 mm, Innendurchmesser: 40 mm)
	HPLC-Pumpe	Sykam, Gilching, Modell <i>S 1021</i>
	10 Wege-Ventil	Sykam, Gilching, Modell <i>S 6361</i>

Über-Kopf-Schüttelmaschine	Heidolph, Kelheim, Modell <i>Reax 2</i>
Ultraschallkopf	Branson Sonic Power Company, Danbury, Modell <i>Sonifier B-12</i>
Wärmeschrank	Heraeus, Hanau, Modell <i>T 6060</i>
Zentrifuge	Sigma, Deisenhofen, Modell <i>3E-1</i>

9.3 Meßwerte

Die angegebenen Werte sind grundsätzlich Mittelwerte aus mindestens zwei voneinander unabhängigen gaschromatographischen, ionenchromatographischen oder IR-spektroskopischen Analysen der jeweiligen Probe.

Die Abkürzungen der Substanznamen der untersuchten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe entsprechen denjenigen, die in dieser Arbeit mehrfach benutzt werden und in Kapitel 9.1 erläutert sind. Angeordnet in der Reihenfolge ihrer gaschromatographischen Elution und damit näherungsweise mit zunehmender Substanzlipophilie werden die neun Aromaten wie folgt abgekürzt:

Acyl	<u>Acenaphthylen</u>
Acen	<u>Acenaphthen</u>
Flen	<u>Fluoren</u>
Phen	<u>Phenanthren</u>
Anth	<u>Anthracen</u>
Flan	<u>Fluoranthen</u>
Pyr	<u>Pyren</u>
BaA	<u>Benzo[a]anthracen</u>
Chry	<u>Chrysen</u>

Einzelsubstanz-Standardlösungen: PAK-Einwaage [mg] in Aceton (vgl. Kapitel 3.1.1)										
Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
PAH in 100 ml Aceton	49,9	59,2	50,4	49,8	49,9	50,9	50,6	52,1	61,5	
PAD in 50 ml Aceton	26,8	26,4	26,9	24,6	28,9	25,8	25,9	25,3	27,1	
PAH: unmarkierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe										
PAD: vollständig deuterierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe										
n-Alkan-Standardlösung: Substanzeinwaage [mg] in 100 ml Hexan (vgl. Kapitel 3.1.2)										
Substanz	C ₈ H ₁₈	C ₉ H ₂₀	C ₁₀ H ₂₂	C ₁₁ H ₂₄	C ₁₂ H ₂₆	C ₁₃ H ₂₈	C ₁₄ H ₃₀	C ₁₅ H ₃₂	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₇ H ₃₆
Einwaage	10,1	9,1	12,0	9,2	12,1	9,1	9,7	10,1	9,8	27,7
Substanz	C ₁₈ H ₃₈	C ₁₉ H ₄₀	C ₂₀ H ₄₂	C ₂₁ H ₄₄	C ₂₂ H ₄₆	C ₂₃ H ₄₈	C ₂₄ H ₅₀	C ₂₅ H ₅₂	C ₂₆ H ₅₄	
Einwaage	9,6	10,7	13,1	9,1	13,9	11,9	10,3	12,7	10,1	
C ₈ H ₁₈ bis C ₂₆ H ₅₄ : homologe Reihe der n-Alkane von Octan bis Hexacosan										
PAK-Nachweisgrenzen [µg] im wäßrigen Eluat der Batch- und Säulen-Versuche (vgl. Kapitel 4.2.1 und 4.4.2)										
Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
Nachweisgrenze	0,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,2	
Gefäßwandadsorption: PAK-Substanzmengen [µg] in der wäßrigen Lösung und an der Gefäßwand (vgl. Kapitel 4.1.1)										
Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
dotierte Menge [µg]	12,5	14,8	12,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4	
Glasgefäß	wäßrige Lsg.	10,6	12,1	9,6	7,8	2,1	4,6	2,8	< 0,2	< 0,2
	Gefäßwand	< 0,2	< 0,1	1,0	3,0	9,2	6,6	7,5	11,9	10,9
FEP-Gefäß	wäßrige Lsg.	11,3	13,0	9,4	7,3	2,1	4,5	2,5	0,4	< 0,2
	Gefäßwand	0,8	1,1	2,3	4,9	10,9	9,5	10,0	13,1	16,0
Glaswandadsorption: PAK-Substanzmengen [µg] im Vorratsgefäß der Säulenversuche mit 8 l Eluat (vgl. Kapitel 4.1.1)										
Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
dotierte Menge [µg]	3992	4736	4032	3984	3992	4072	4048	4168	4920	
Versuch ohne Öl	2,9	5,1	20,6	54,6	94,6	108,9	117,0	157,1	175,6	
Versuch mit 1 g/l Modellöl	25,7	10,0	36,4	35,9	31,2	30,1	29,1	20,2	14,6	
Einengung mit „TurboVap“: PAK-Substanzmengen [µg] in der organischen Lösung nach Einengung (vgl. Kapitel 4.1.1)										
Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
dotierte Menge [µg]	12,5	14,8	12,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4	
Lösung in Hexan	10,8	13,3	11,5	12,2	12,7	13,6	12,7	13,3	16,1	
Lösung in Dichlormethan	11,1	11,8	10,5	10,1	9,5	9,8	10,2	10,6	14,9	

Clean-Up-Verfahren: PAK-Substanzmengen [μg] in der Aromaten-Fraktion nach säulenchromatographischer Reinigung an Alumina N (vgl. Kapitel 4.1.1)									
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
Versuch A	10,4	12,5	11,3	12,1	12,5	14,3	13,5	13,2	15,7
Versuch B	10,0	12,5	13,4	12,3	12,4	13,7	13,0	13,4	15,8
Versuch C	11,3	13,2	11,9	12,3	12,2	12,7	13,2	12,3	13,7
Versuch D	11,0	12,6	11,8	12,7	12,3	11,4	11,1	10,9	12,3
Versuch A: Probe ohne Öl, Aliphaten-Fraktion mit 50 ml Hexan									
Versuch B: Probe mit 50 mg Modellöl, Aliphaten-Fraktion mit 50 ml Hexan									
Versuch C: Probe ohne Öl, Aliphaten-Fraktion mit 150 ml Hexan									
Versuch D: Probe mit 125 mg Modellöl, Aliphaten-Fraktion mit 150 ml Hexan									
Gesamtverfahrenswiederfindung: PAK-Substanzmengen [μg] in der organischen Lösung nach Durchführung und kompletter Aufarbeitung eines Batch-Versuches (vgl. Kapitel 4.1.1)									
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
Substanzmenge	8,7	10,1	9,2	10,4	10,1	11,9	10,8	10,7	12,8
Bilanzierung: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung und am Boden (Soxhlet-Extraktion mit Hexan) nach Adsorption an Boden 1 (vgl. Kapitel 4.1.1)									
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
wäßrige Lösung	5,3	5,1	3,2	1,4	1,1	0,5	0,5	< 0,2	1,0
Boden (Soxhlet-Extraktion)	3,9	5,3	5,7	7,8	7,2	8,0	7,6	7,2	8,6
Gleichgewichtseinstellung: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 1 mit unterschiedlicher Schütteldauer der Proben (vgl. Kapitel 4.1.2)									
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
$\frac{1}{2}$ Stunde Schütteldauer	5,2	5,6	3,9	2,2	2,3	1,1	0,7	2,5	4,5
1 Stunde Schütteldauer	4,6	4,9	3,2	1,8	1,8	1,3	0,7	1,5	2,5
2 Stunden Schütteldauer	4,7	5,0	3,3	1,6	1,6	0,7	0,5	0,9	1,8
4 Stunden Schütteldauer	4,3	4,7	3,0	1,5	1,2	0,7	0,5	0,8	1,6
8 Stunden Schütteldauer	4,3	4,4	2,9	1,4	1,0	0,6	0,4	0,3	0,7
16 Stunden Schütteldauer	4,0	4,1	2,6	1,2	1,0	0,6	0,4	0,4	0,7
24 Stunden Schütteldauer	3,9	4,1	2,6	1,2	0,9	0,6	0,5	0,3	0,5
32 Stunden Schütteldauer	3,6	4,1	2,6	1,3	0,9	0,6	0,4	0,4	0,6
Konkurrenzeffekte: Substanzmengen [μg] ausgewählter PAKs in der wäßrigen Lösung nach Adsorption als Einzelsubstanz an verschiedene Böden (vgl. Kapitel 4.1.3)									
	Boden 1			Boden 3					
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Phen 12,5	Pyr 12,7	Acyl 12,5	Phen 12,5	Pyr 12,7			
Substanzmenge	3,3	1,0	0,3	1,5	0,4	0,3			

Freundlich-Adsorptionsisotherme: PAK-Substanzmengen [μg] insgesamt und in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 1 (vgl. Kapitel 4.1.4)										
Substanz		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
Probe 1	dotierte Menge	2,5	3,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,6	3,1
	gelöste Menge	0,7	0,7	0,5	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Probe 2	dotierte Menge	5,0	5,9	5,0	5,0	5,0	5,1	5,0	5,2	6,2
	gelöste Menge	1,3	1,4	0,9	0,4	0,3	0,3	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Probe 3	dotierte Menge	10,0	11,8	10,1	10,0	10,0	10,2	10,1	10,4	12,3
	gelöste Menge	3,0	3,1	1,9	0,9	0,6	0,5	0,3	< 0,2	< 0,2
Probe 4	dotierte Menge	20,0	23,7	20,2	19,9	20,0	20,4	20,2	20,8	24,6
	gelöste Menge	6,3	6,6	4,1	2,0	1,4	1,0	0,7	0,6	1,1
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 1 (vgl. Kapitel 4.2.1)										
Substanz (PAH) dotierte Menge [μg]		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
		12,5	14,8	12,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4
Versuch 1		5,0	5,1	3,1	1,6	1,3	0,7	0,5	< 0,2	0,5
Versuch 2		5,0	5,1	3,2	1,5	1,1	1,0	0,5	< 0,2	< 0,2
Versuch 3		4,5	4,8	3,0	1,5	1,3	0,9	0,6	< 0,2	0,5
Versuch 4		5,5	5,3	3,4	1,5	1,2	0,6	0,5	< 0,2	0,5
Versuch 5		5,0	5,3	3,3	1,6	1,1	1,0	0,6	< 0,2	0,6
Versuch 6		4,6	4,6	3,0	1,3	1,0	0,6	0,5	< 0,2	0,4
Versuch 7		4,4	4,2	2,8	1,3	1,0	0,5	0,4	< 0,2	0,4
Versuch 8		4,0	4,2	2,6	1,2	0,8	0,4	0,3	< 0,2	0,3
Versuch 9		4,3	4,4	2,8	1,2	0,8	0,5	0,3	< 0,2	0,5
Versuch 10		4,8	5,0	3,1	1,3	0,9	0,6	0,4	< 0,2	0,5
Versuch 11		3,6	4,5	2,8	1,3	0,9	0,5	0,3	< 0,2	0,7
Versuch 12		3,9	4,0	2,5	1,1	0,8	0,5	0,3	< 0,2	< 0,2
Versuch 13		4,3	4,6	2,9	1,4	1,0	0,6	0,4	< 0,2	0,7
Versuch 14		3,3	3,6	2,2	1,0	0,8	0,4	0,3	< 0,2	< 0,2
Versuch 15		4,1	4,5	2,9	1,3	1,0	0,5	0,4	< 0,2	0,5
Versuch 16		4,1	4,2	2,7	1,1	0,9	0,4	0,3	< 0,2	0,6
Versuch 17		4,3	4,4	2,9	1,4	1,1	0,7	0,4	0,3	0,7
Versuch 18		4,0	4,1	2,6	1,2	1,0	0,6	0,4	0,4	0,7
Versuch 19		3,9	4,1	2,6	1,2	0,9	0,6	0,5	0,3	0,5
Versuch 20		3,6	4,1	2,6	1,3	0,9	0,6	0,5	0,4	0,6
Versuch 21		4,2	4,5	2,8	1,4	1,1	0,5	0,4	< 0,2	< 0,2
Substanz (PAD) dotierte Menge [μg]		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
		13,4	13,2	13,5	12,3	14,5	12,9	13,0	12,7	13,6
Versuch 22		4,6	4,4	4,0	1,3	1,2	0,5	0,3	0,2	0,2
PAH: unmarkierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe										
PAD: vollständig deuterierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe										
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 2 (vgl. Kapitel 4.2.1)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
		12,5	14,8	12,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4
Versuch 1		3,5	3,6	2,2	1,0	0,8	0,6	0,5	< 0,2	0,4
Versuch 2		3,7	3,7	2,2	1,1	0,9	0,5	0,4	0,4	0,5

Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 3 (vgl. Kapitel 4.2.1)											
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4		
Versuch 1	1,8	1,9	1,0	0,5	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 2	2,0	1,8	1,2	0,5	0,4	0,2	0,3	< 0,2	< 0,2		
Versuch 3	1,7	1,6	1,1	0,5	0,4	0,3	0,3	< 0,2	< 0,2		
Versuch 4	1,9	1,9	1,0	0,5	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden A (vgl. Kapitel 4.2.1)											
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4		
Versuch 1	0,6	0,5	0,5	0,2	< 0,1	0,3	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 2	0,4	0,5	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 3	0,5	0,5	0,4	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 4	0,6	0,5	0,4	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 5	0,7	0,6	0,4	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 6	0,5	0,6	0,5	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 7	0,6	0,6	0,4	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden B (vgl. Kapitel 4.2.1)											
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4		
Versuch 1	0,6	0,6	0,4	0,2	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 2	0,8	0,7	0,5	0,3	0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden C (vgl. Kapitel 4.2.1)											
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4		
Versuch 1	1,5	1,5	0,9	0,4	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Versuch 2	1,7	1,6	1,0	0,4	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2		
Adsorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden D (vgl. Kapitel 4.2.1)											
Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4		
Versuch 1	2,6	2,6	1,8	0,6	0,4	0,4	0,2	< 0,2	< 0,2		
Versuch 2	2,8	2,9	1,8	0,8	0,4	0,4	0,4	< 0,2	< 0,2		
Adsorption der Öle: Ölmengen [mg] insgesamt und emulgiert in der wäßrigen Lösung nach Adsorption an Boden 1 (vgl. Kapitel 4.2.2)											
Modellöl	dotiert	2,0	15,0	24,1	25,6	52,3	75,6	98,5	120,5	130,1	
	emulgiert	0,5	6,6	12,3	15,8	32,1	44,4	51,9	68,5	75,0	
Dieselöl	dotiert	5,1	12,2	24,4	26,2	49,9	86,3	111,0	133,0	147,2	
	emulgiert	2,9	8,6	16,5	15,4	34,3	59,9	71,7	90,3	92,1	
Sickeröl	dotiert	1,7	11,1	28,2	29,9	57,5	72,4	97,3	124,3	130,8	143,2
	emulgiert	< 0,2	0,7	2,8	1,4	4,9	7,8	11,2	15,6	13,4	20,2

Adsorption mit Modellöl: PAK-Substanzmengen [μg] in der flüssigen Phase nach Adsorption an Boden 1 in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.2.3)

	Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
Methode 1	0,1 g/l Öl	4,4	5,4	4,3	3,4	3,4	3,5	2,9	2,8	4,7
Methode 1	0,5 g/l Öl	5,2	7,3	6,3	5,9	6,0	6,2	5,5	5,3	5,9
Methode 1	1,0 g/l Öl	8,1	10,3	9,1	9,1	9,3	10,4	9,4	9,0	10,3
Methode 1	2,0 g/l Öl	7,9	10,2	10,5	9,6	9,8	9,4	9,2	9,3	10,7
Methode 1	2,3 g/l Öl	n.q.	n.q.	12,3	11,3	11,1	11,9	10,7	10,3	11,3
Methode 1	2,9 g/l Öl	9,5	11,7	n.q.	10,5	10,1	10,4	10,0	11,2	13,0
Methode 1	3,9 g/l Öl	9,0	11,2	11,3	9,9	9,2	10,4	10,0	11,5	13,4
Methode 1	5,0 g/l Öl	9,0	11,0	10,2	10,2	9,3	10,5	10,1	11,0	12,8
Methode 1	5,2 g/l Öl	n.q.	n.q.	11,4	n.q.	n.q.	n.q.	12,2	12,3	13,6
Methode 1	5,3 g/l Öl	9,6	11,7	n.q.	n.q.	11,3	11,7	11,1	10,6	12,1
Methode 2	0,1 g/l Öl	3,3	4,0	3,1	2,4	2,2	2,1	2,0	1,7	3,0
Methode 2	1,0 g/l Öl	7,3	9,4	7,6	8,5	7,9	8,5	8,1	7,8	9,5
Methode 2	5,0 g/l Öl	11,4	12,8	10,8	11,7	9,0	12,2	10,7	10,5	12,6
Methode 3	0,1 g/l Öl	2,7	2,5	2,1	1,2	0,8	0,7	0,6	0,4	0,6
Methode 3	0,5 g/l Öl	6,2	7,6	7,2	6,7	6,4	7,0	7,0	7,2	8,1
Methode 3	1,0 g/l Öl	7,1	9,1	9,1	8,3	7,6	8,8	8,8	8,7	9,9
Methode 3	2,0 g/l Öl	7,6	8,8	9,8	9,3	8,5	9,8	9,6	9,5	11,4
Methode 3	3,0 g/l Öl	n.q.	n.q.	9,7	9,2	8,3	9,7	9,5	9,0	10,4
Methode 3	4,0 g/l Öl	n.q.	n.q.	n.q.	11,4	10,3	12,1	12,0	11,9	14,0
Methode 3	5,0 g/l Öl	n.q.	n.q.	n.q.	10,4	8,5	11,3	11,0	11,2	12,8

n.q. = nicht quantifizierbar

Methode 1: Einwaage des Öles in das Probenglas

Methode 2: Zugabe einer fein verteilten Öl/Wasser-Emulsion

Methode 3: direkte Dotierung und Verteilung des Öles auf dem Boden

Adsorption mit Dieselöl: PAK-Substanzmengen [μg] in der flüssigen Phase nach Adsorption an Boden 1 in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.2.3)

	Substanz dotierte Menge [μg]	Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
0,1 g/l Öl		3,9	4,0	3,4	2,0	1,8	1,4	1,3	1,3	2,5
0,4 g/l Öl		7,4	9,3	6,9	6,7	5,6	5,7	5,5	7,0	7,8
1,0 g/l Öl		n.q.	12,5	11,0	11,5	8,6	8,4	7,3	9,6	10,9
2,3 g/l Öl		n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	11,1	8,1	7,8	7,0	7,8
2,4 g/l Öl		n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	10,5	8,9	8,8	7,6	8,6
2,9 g/l Öl		n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	10,8	11,0	10,5	11,5
4,2 g/l Öl		n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	11,2	9,4	9,9	12,1	13,2
4,9 g/l Öl		n.q.	n.q.	n.q.	n.q.	10,6	n.q.	10,5	12,0	13,3

n.q. = nicht quantifizierbar

Adsorption mit Sickeröl: PAK-Substanzmengen [μg] insgesamt und in der flüssigen Phase nach Adsorption an Boden 1 in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.2.3)										
zudotierte Substanz (PAD) dotierte Menge [μg]		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
0,1 g/l Öl		3,1	2,9	1,9	0,7	1,2	0,5	0,4	0,4	< 0,2
0,4 g/l Öl		2,0	1,6	1,2	0,9	1,0	0,7	0,8	0,7	0,9
1,0 g/l Öl		2,4	2,3	2,2	2,2	2,4	2,2	2,2	3,0	2,6
2,0 g/l Öl		2,2	1,7	2,2	2,3	2,1	2,4	1,9	2,9	2,0
3,1 g/l Öl		n.q.	n.q.	3,3	3,5	3,4	3,5	3,1	5,0	2,7
4,1 g/l Öl		n.q.	n.q.	3,1	3,3	3,0	2,7	2,7	4,5	2,5
5,2 g/l Öl		n.q.	n.q.	2,4	2,6	2,2	2,1	1,9	3,4	1,9
Substanz im Öl (PAH)		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
0,1 g/l Öl	Gesamtmenge	1,0	2,4	2,4	2,7	0,5	1,1	0,6	0,5	0,1
	gelöste Menge	< 0,2	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
0,4 g/l Öl	Gesamtmenge	7,4	17,5	17,2	19,4	3,8	8,0	4,7	3,8	1,0
	gelöste Menge	n.q.	3,1	3,4	1,6	1,1	1,3	n.q.	1,4	< 0,2
0,9 g/l Öl	Gesamtmenge	28,6	52,7	37,4	42,2	8,3	17,5	10,2	21,2	17,5
	gelöste Menge	6,9	9,9	6,7	7,0	1,5	2,8	1,5	2,4	2,2
1,0 g/l Öl	Gesamtmenge	17,1	40,3	39,8	44,8	8,9	18,6	10,8	8,7	2,3
	gelöste Menge	n.q.	7,7	15,2	8,1	2,2	8,4	1,3	n.q.	1,1
2,0 g/l Öl	Gesamtmenge	33,5	78,9	77,9	87,7	17,3	36,4	21,2	17,0	4,4
	gelöste Menge	n.q.	8,5	18,7	11,5	2,1	13,2	5,7	n.q.	1,1
3,1 g/l Öl	Gesamtmenge	53,2	125,3	123,7	139,3	27,5	57,8	33,6	27,0	7,0
	gelöste Menge	n.q.	n.q.	28,6	30,0	5,8	21,1	12,7	n.q.	2,0
4,1 g/l Öl	Gesamtmenge	70,5	166,0	163,8	184,5	36,4	76,5	44,6	35,8	9,3
	gelöste Menge	n.q.	n.q.	25,6	25,7	5,2	19,0	11,5	n.q.	3,4
5,2 g/l Öl	Gesamtmenge	88,2	207,7	205,1	230,9	45,6	95,8	55,8	44,8	11,6
	gelöste Menge	n.q.	n.q.	25,9	23,0	4,7	18,2	8,9	n.q.	3,3

n.q. = nicht quantifizierbar
PAH: unmarkierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe
PAD: vollständig deuterierte polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Adsorption mit Aliphatenöl und mit Aromatenöl: PAK-Substanzmengen [μg] insgesamt und in der flüssigen Phase nach Adsorption an Boden 1 (vgl. Kapitel 4.2.3)										
Substanz		Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
0,9 g/l AL-Öl	Gesamtmenge	34,1	40,6	29,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4
	gelöste Menge	22,0	34,6	15,8	7,6	7,1	8,0	7,2	7,6	8,5
0,9 g/l AR-Öl	Gesamtmenge	76,7	199,9	193,9	244,0	48,2	101,2	59,0	60,4	27,7
	gelöste Menge	7,1	6,4	37,9	41,5	11,7	15,8	9,2	5,5	5,0

AL-Öl: Aliphatenöl aus dem Sickeröl
AR-Öl: Aromatenöl aus dem Sickeröl

Adsorption mit Modellöl: PAK-Substanzmengen [μg] in der flüssigen Phase nach Adsorption an Boden 3 in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.2.3)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
0,1 g/l Öl		2,6	2,5	1,9	1,4	1,1	1,1	1,1	1,4	1,3
0,5 g/l Öl		4,0	5,4	4,3	3,6	3,3	3,8	3,6	3,8	4,0
1,0 g/l Öl		4,8	6,4	5,6	4,6	4,3	4,5	4,6	4,7	5,2
2,1 g/l Öl		5,6	8,0	7,3	6,3	5,7	6,0	6,2	6,2	7,0
3,2 g/l Öl		7,6	10,0	9,3	8,2	7,4	8,3	8,7	9,0	10,0
4,0 g/l Öl		7,5	9,9	9,0	8,4	8,2	8,8	8,9	9,1	10,2
5,0 g/l Öl		8,3	10,5	n.q.	9,2	8,6	8,9	9,4	9,8	11,1
n.q. = nicht quantifizierbar										
Desorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte bei Boden 1 (vgl. Kapitel 4.3.1)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
Probe 1	Adsorption	4,6	4,6	3,0	1,3	1,0	0,6	0,5	< 0,2	0,4
	1. Desorption	2,1	2,3	1,8	1,0	0,9	0,3	0,3	0,2	0,3
	2. Desorption	1,1	1,3	1,2	0,8	0,6	0,5	0,3	< 0,2	< 0,2
	3. Desorption	0,9	0,8	0,8	0,5	0,3	0,3	0,2	< 0,2	< 0,2
Probe 2	Adsorption	4,4	4,2	2,8	1,3	1,0	0,5	0,4	< 0,2	0,4
	1. Desorption	2,0	2,1	1,7	0,8	0,6	0,3	0,3	< 0,2	< 0,2
	2. Desorption	1,2	1,3	1,3	0,7	0,5	0,3	0,2	< 0,2	< 0,2
	3. Desorption	0,7	1,0	0,9	0,7	0,5	0,3	< 0,2	< 0,2	< 0,2
Desorption ohne Öl: PAK-Substanzmengen [μg] in der wäßrigen Lösung des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte bei Boden A (vgl. Kapitel 4.3.1)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
Probe 1	Adsorption	0,6	0,5	0,5	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	< 0,2	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	2. Desorption	< 0,2	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	3. Desorption	< 0,2	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Probe 2	Adsorption	0,4	0,5	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	0,4	0,3	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	2. Desorption	0,4	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	3. Desorption	< 0,2	0,3	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Validierung der Öl-Dotierung: Ölgehalte [mg / 5 g Boden] dotiert und in drei Proben analysiert nach direkter Dotierung und Verteilung des Modellöles auf Boden 1 (vgl. Kapitel 4.3.2)										
		dotiert	Probe 1	Probe 2	Probe 3					
Ölmenge		100,0	98,4	106,9	105,2					

Desorption des Modellöles: Ölmengen [mg] in der flüssigen Phase des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte nach Adsorption des Öles aus einer Emulsion (vgl. Kapitel 4.3.2)										
		Boden 1				Boden A				
		Probe 1		Probe 2		Probe 1		Probe 2		Probe 3
Substanz dotiert [mg]	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀
Adsorption	2,777	2,811	3,503	3,349	0,046	0,045	0,116	0,114	14,308	14,240
1. Desorption	0,049	0,054	0,232	0,225	0,041	0,034	0,040	0,038	4,433	4,371
2. Desorption	0,033	0,025	0,106	0,105	0,023	0,021	0,030	0,032	0,178	0,184
3. Desorption	0,012	0,012	0,071	0,071	0,017	0,017	0,019	0,019	0,089	0,087
C ₁₆ H ₃₄ : Hexadecan C ₁₉ H ₄₀ : 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan, Pristan										
Desorption des Modellöles: Ölmengen [mg] in der flüssigen Phase der drei Desorptionsschritte nach direkter Dotierung des Öles auf den Boden (vgl. Kapitel 4.3.2)										
		Boden 1				Boden A				
		Probe 1		Probe 2		Probe 1		Probe 2		
Substanz dotierte Menge [mg]	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀	C ₁₆ H ₃₄	C ₁₉ H ₄₀
	7,5	7,5	50,0	50,0	6,2	6,2	48,2	48,2		
Versuch A	1. Desorption	2,517	2,461	31,117	30,426	0,019	0,017	8,531	9,386	
	2. Desorption	0,771	0,785	5,125	5,056	0,018	0,016	3,392	3,517	
	3. Desorption	0,435	0,441	0,120	0,118	0,015	0,014	0,260	0,276	
Versuch B	1. Desorption	0,071	0,200	22,188	23,875	0,004	0,005	4,345	4,785	
	2. Desorption	0,040	0,098	3,989	4,325	0,009	0,011	3,865	5,578	
	3. Desorption	0,029	0,078	0,130	0,139	0,003	0,005	0,906	1,491	
Versuch C	1. Desorption	-	-	-	-	0,007	0,012	4,459	6,205	
	2. Desorption	-	-	-	-	0,005	0,011	0,477	0,857	
	3. Desorption	-	-	-	-	0,002	0,008	0,215	0,633	
C ₁₆ H ₃₄ : Hexadecan C ₁₉ H ₄₀ : 2,6,10,14-Tetramethylpentadecan, Pristan Versuch A: Desorption unmittelbar nach der Öl-Dotierung Versuch B: Desorption eine Woche nach der Öl-Dotierung Versuch C: Desorption vier Wochen nach der Öl-Dotierung										
Desorption mit Modellöl: Reproduzierbarkeit der PAK-Substanzmengen [µg] in der flüssigen Phase des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte bei Boden 1 (vgl. Kapitel 4.3.3)										
Substanz dotierte Menge [µg]	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry	
	12,5	14,8	12,6	12,5	12,5	12,7	12,7	13,0	15,4	
Probe 1, 1 g/l Öl	Adsorption	4,3	4,6	2,9	1,4	1,0	0,6	0,4	< 0,2	0,5
	1. Desorption	n.q.	n.q.	3,9	5,5	5,0	6,0	5,4	5,6	6,5
	2. Desorption	1,4	1,4	1,7	2,4	2,2	2,2	2,0	2,1	2,3
	3. Desorption	0,7	0,6	0,7	1,1	0,8	1,1	1,0	1,2	1,2
Probe 2, 1 g/l Öl	Adsorption	4,1	4,5	2,9	1,3	1,0	0,5	0,4	< 0,2	0,5
	1. Desorption	2,2	n.q.	3,6	4,7	4,3	4,6	4,2	4,1	4,9
	2. Desorption	0,9	1,6	1,6	2,3	2,2	2,6	2,2	2,6	2,9
	3. Desorption	0,6	0,6	0,8	1,0	0,9	0,9	1,0	1,0	1,0
Probe 3, 1 g/l Öl	Adsorption	3,3	3,6	2,2	1,0	0,8	0,4	0,3	< 0,2	0,2
	1. Desorption	2,2	1,2	3,6	4,5	4,3	4,6	4,2	4,2	4,9
	2. Desorption	1,0	1,3	1,4	1,9	1,8	2,4	2,1	1,9	2,2
	3. Desorption	0,5	0,7	0,8	1,0	1,0	1,0	0,9	1,0	1,1
n.q. = nicht quantifizierbar										

Desorption mit Modellöl: PAK-Substanzmengen [μg] in der flüssigen Phase des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte bei Boden 1 in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.3.3)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
0,1 g/l Öl	Adsorption	4,0	4,2	2,6	1,2	0,8	0,4	0,3	< 0,2	0,3
	1. Desorption	1,5	1,2	1,1	0,6	0,4	0,3	0,3	< 0,2	< 0,2
	2. Desorption	1,0	0,8	0,8	0,6	0,4	0,3	0,2	< 0,2	< 0,2
	3. Desorption	0,8	0,6	0,6	0,5	0,3	0,3	0,2	< 0,2	< 0,2
0,5 g/l Öl	Adsorption	3,6	4,5	2,8	1,3	0,9	0,5	0,3	< 0,2	0,6
	1. Desorption	2,5	4,2	4,7	5,1	4,6	5,7	5,2	5,5	6,2
	2. Desorption	1,6	1,5	2,0	2,5	2,2	2,6	2,3	2,3	2,6
	3. Desorption	< 0,2	0,3	0,4	0,6	0,5	0,7	0,6	1,0	0,7
1 g/l Öl	Adsorption	4,3	4,4	2,8	1,2	0,8	0,5	0,3	< 0,2	0,5
	1. Desorption	4,0	5,3	5,8	6,6	6,1	7,0	6,3	6,9	6,6
	2. Desorption	1,2	1,0	1,3	1,7	1,5	1,8	1,7	1,7	1,6
	3. Desorption	< 0,2	0,1	0,3	0,3	0,2	0,4	0,4	0,3	0,3
5 g/l Öl	Adsorption	4,8	5,0	3,1	1,3	0,9	0,6	0,4	< 0,2	0,5
	1. Desorption	6,6	7,4	7,3	9,7	7,4	10,5	9,8	9,7	9,4
	2. Desorption	< 0,2	0,3	0,5	0,6	0,4	0,8	0,7	0,9	0,7
	3. Desorption	< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	0,2	0,2	< 0,2	< 0,2
Desorption mit Modellöl: PAK-Substanzmengen [μg] in der flüssigen Phase des Adsorptionsschrittes und der folgenden drei Desorptionsschritte bei Boden A in Gegenwart unterschiedlicher Öl-Gehalte (vgl. Kapitel 4.3.3)										
Substanz dotierte Menge [μg]		Acyl 12,5	Acen 14,8	Flen 12,6	Phen 12,5	Anth 12,5	Flan 12,7	Pyr 12,7	BaA 13,0	Chry 15,4
0,5 g/l Öl	Adsorption	0,5	0,5	0,4	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	1,4	1,3	1,4	1,1	0,8	1,9	1,4	1,4	1,5
	2. Desorption	< 0,2	0,6	0,6	0,5	0,4	0,6	0,5	0,5	0,5
	3. Desorption	< 0,2	0,2	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
1 g/l Öl	Adsorption	0,6	0,5	0,4	0,2	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	2,0	1,4	2,4	2,3	1,9	2,7	2,5	3,0	3,2
	2. Desorption	1,2	1,5	1,5	1,3	1,2	1,5	1,4	1,7	1,9
	3. Desorption	< 0,2	0,3	0,2	0,3	0,2	0,2	0,2	< 0,2	< 0,2
5 g/l Öl	Adsorption	0,7	0,6	0,4	0,2	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	6,8	7,3	5,5	7,1	6,2	7,3	6,5	8,1	9,1
	2. Desorption	1,1	0,9	0,8	0,8	0,6	0,9	0,8	0,8	1,0
	3. Desorption	< 0,2	< 0,1	0,4	0,3	0,2	0,3	0,2	< 0,2	< 0,2
20 g/l Öl	Adsorption	0,6	0,6	0,4	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
	1. Desorption	10,5	8,9	n.q.	7,4	6,4	8,5	7,7	11,0	12,4
	2. Desorption	1,0	1,0	n.q.	0,9	0,6	1,0	0,8	0,9	0,9
	3. Desorption	0,3	0,3	n.q.	0,3	0,2	0,4	0,3	0,3	0,4

n.q. = nicht quantifizierbar

Totvolumen der Bodensäule: Chlorid-Konzentration [mg/l] in den Standardlösungen und in den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule aus Boden 1 (vgl. Kapitel 4.4.1)											
Fraktion	1	2	3	4	5	6	7				
Volumen [ml]	15	15	15	15	15	15	15				
manuelle Apparatur	6,4	5,7	6,1	42,1	234	425	501				
automatisierte Apparatur	5,3	5,4	5,6	69,0	281	425	481				
Fraktion	8	9	10	11	12	konz. SL	verd. SL				
Volumen [ml]	15	15	15	15	15						
manuelle Apparatur	518	522	513	-	-	508,6	5,1				
automatisierte Apparatur	499	515	515	510	505	510,4	5,1				
konz. SL: konzentrierte Standardlösung verd. SL: verdünnte Standardlösung											
Säulenversuche ohne Öl: PAK-Substanzmengen [µg] in den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule aus Boden 1 (vgl. Kapitel 4.4.2)											
Versuch 1		Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
dotierte Menge [µg]		998	1184	1008	996	998	1018	1012	1042	1042	1230
Fraktion 1	200 ml	0,4	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 2	200 ml	0,5	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 3	200 ml	4,0	2,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 4	200 ml	13,8	9,1	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 5	200 ml	27,5	21,6	2,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 6	200 ml	45,4	39,8	6,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 7	200 ml	59,3	58,6	13,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 8	200 ml	64,4	67,5	20,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 9	200 ml	70,0	77,9	29,1	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 10	220 ml	72,8	83,4	38,3	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Versuch 2		Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
dotierte Menge [µg]		3992	4736	4032	3984	3992	4072	4048	4168	4168	4920
Fraktion 1	420 ml	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 2	400 ml	17,1	11,1	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 3	400 ml	77,9	66,7	7,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 4	400 ml	124,3	132,7	34,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 5	400 ml	121,2	139,6	58,3	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 6	400 ml	123,7	147,2	75,8	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 7	400 ml	142,3	168,8	103,6	3,0	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 8	400 ml	144,3	172,1	114,6	6,0	0,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 9	405 ml	145,4	177,1	126,7	10,6	1,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 10	415 ml	148,3	178,1	133,3	17,5	2,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 11	420 ml	128,6	156,0	120,4	21,1	2,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 12	400 ml	124,5	148,2	116,1	26,3	4,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 13	400 ml	138,6	173,7	136,1	38,5	5,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 14	400 ml	143,5	182,4	143,9	50,3	7,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 15	400 ml	134,6	172,1	138,7	57,1	9,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 16	400 ml	120,3	150,9	122,1	52,6	8,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 17	400 ml	126,4	161,4	130,9	64,3	11,4	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 18	400 ml	121,3	151,9	122,7	66,4	12,2	0,3	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 19	400 ml	120,1	151,0	123,7	71,8	13,4	0,4	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 20	420 ml	154,5	193,7	160,6	95,6	17,6	0,6	0,2	< 0,1	< 0,2	< 0,2

Säulenversuche des Modellöles: Ölmengen [µg] in den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule aus Boden 1 (vgl. Kapitel 4.4.3)						
	Öl/Wasser-Emulsion			Öl-dotierter Boden		
	Substanz dotiert [mg]	Hexadecan 4000	Pristan 4000	Substanz dotiert [mg]	Hexadecan 2000	Pristan 2000
Fraktion 1	405 ml	< 1	< 1	415 ml	7	6
Fraktion 2	400 ml	1	< 1	410 ml	4	4
Fraktion 3	400 ml	1	< 1	400 ml	4	3
Fraktion 4	400 ml	2	< 1	400 ml	3	2
Fraktion 5	395 ml	1	1	435 ml	2	2
Fraktion 6	450 ml	2	< 1	400 ml	2	1
Fraktion 7	395 ml	2	< 1	400 ml	2	1
Fraktion 8	360 ml	2	< 1	400 ml	2	2
Fraktion 9	400 ml	3	1	400 ml	2	2
Fraktion 10	395 ml	2	< 1	400 ml	3	1
Fraktion 11	400 ml	2	1	465 ml	3	2
Fraktion 12	400 ml	2	1	350 ml	2	1
Fraktion 13	400 ml	2	2	400 ml	2	2
Fraktion 14	425 ml	2	1	460 ml	3	1
Fraktion 15	375 ml	3	1	325 ml	3	1
Fraktion 16	400 ml	2	< 1	400 ml	2	1
Fraktion 17	470 ml	2	2	410 ml	3	1
Fraktion 18	355 ml	2	< 1	400 ml	2	2
Fraktion 19	400 ml	2	1	400 ml	2	< 1
Fraktion 20	375 ml	2	1	390 ml	2	1

Säulenversuche mit 1 g/l Modellöl: PAK-Substanzmengen [µg] in den wäßrigen Fraktionen der Bodensäule aus Boden 1 (vgl. Kapitel 4.4.4)											
<i>Versuch 1</i>		Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
dotierte Menge [µg]			1996	2368	2016	1992	1996	2036	2024	2084	2460
Fraktion 1	400 ml		< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 2	400 ml		1,4	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 3	400 ml		17,2	6,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 4	400 ml		38,2	20,7	2,0	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 5	410 ml		42,3	27,5	6,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 6	400 ml		36,3	25,4	10,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 7	400 ml		37,2	27,5	15,1	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 8	400 ml		36,0	29,0	18,4	0,3	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 9	400 ml		36,5	22,1	21,7	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 10	410 ml		34,5	26,1	21,7	0,5	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
<i>Versuch 2</i>		Substanz	Acyl	Acen	Flen	Phen	Anth	Flan	Pyr	BaA	Chry
dotierte Menge [µg]			3992	4736	4032	3984	3992	4072	4048	4168	4920
Fraktion 1	400 ml		< 0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 2	420 ml		2,3	1,0	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 3	400 ml		19,7	10,9	3,6	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 4	400 ml		34,1	22,4	6,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 5	400 ml		36,1	25,6	11,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 6	405 ml		34,6	26,2	14,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 7	400 ml		39,6	30,9	20,8	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 8	400 ml		35,6	29,3	22,0	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 9	400 ml		34,0	28,3	23,7	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 10	415 ml		31,0	26,0	23,0	0,7	< 0,1	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 11	400 ml		26,2	22,0	19,8	0,8	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 12	415 ml		28,5	23,6	22,4	2,0	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 13	405 ml		21,8	17,5	18,5	2,0	0,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 14	400 ml		21,4	15,8	17,4	2,9	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 15	400 ml		18,8	13,3	13,9	3,3	0,6	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 16	405 ml		20,1	14,2	14,2	4,3	0,9	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 17	455 ml		26,7	18,0	17,8	6,7	1,4	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 18	355 ml		20,3	13,5	12,2	5,1	1,2	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 19	405 ml		24,2	15,9	13,6	6,8	1,7	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2
Fraktion 20	400 ml		26,1	16,8	14,3	7,4	1,9	< 0,1	< 0,1	< 0,2	< 0,2