



EBERHARD KARLS
UNIVERSITÄT
TÜBINGEN



Zentrum für Angewandte Geowissenschaften (ZAG)

TÜBINGER GEOWISSENSCHAFTLICHE ARBEITEN (TGA)

Reihe C: Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

Schriftleitung: P. Grathwohl, G. Teutsch

Bernd Susset

**Materialuntersuchungen und
Modellierungen zur Unterscheidung
Gleichgewicht/Ungleichgewicht in
Säulenversuchen für die Sicker-
wasserprognose organischer
Schadstoffe**

TGA, C74, 2004

**Materialuntersuchungen und Modellierungen zur
Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht in
Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose
organischer Schadstoffe**

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften

der Geowissenschaftlichen Fakultät
der Eberhard-Karls-Universität Tübingen

vorgelegt von
Bernd Susset
aus Öhringen

2004

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

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

Redaktion: Dipl.-Geol. Björn Sack-Kühner

ISSN 0935-4948 (Print)

ISSN 1610-4706 (Internet)

*meiner fast 98 jährigen Großmutter, Ilse Jilly, geb. Wieder
meinen Eltern*

Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht/ Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe

Bernd Susset¹

Kurzfassung: Die Bundes-Bodenschutzverordnung (BBODSCHV, 1999) empfiehlt zur Abschätzung der Quellstärke (Stofffracht) von kontaminierten Böden und Abfällen im Rahmen einer Sickerwasserprognose verschiedene Verfahren zur Elution mit Wasser. Schwierigkeiten entstehen im Vollzug u. a. dadurch, dass Sickerwasserkonzentrationen am Übergangsbereich zum Grundwasser im Vergleich zu Prüfwerten (PW) für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser zu beurteilen sind, die Ergebnisse verschiedener Elutionsverfahren jedoch mehr oder weniger stark von den In-situ-Konzentrationen abweichen können. Bei den für organische Schadstoffe empfohlenen Säulenversuchen ist zur Beurteilung insbesondere eine - für die Laborpraxis oftmals schwierige - Unterscheidung zwischen Gleichgewichts (GG)- und Ungleichgewichtsbedingungen (UG) erforderlich.

Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung experimenteller Methoden zur Messung von Schadstoffverteilungen im Feststoff/Wasser bei GG sowie analytischer und numerischer Modelle zur Definition material- und schadstoffbasierter Kriterien, anhand derer eine Unterscheidung GG/UG bei der diffusiven Freisetzung organischer Schadstoffe aus niedrig kontaminierten Bodenmaterialien erleichtert werden kann.

Mittels zahlreicher Testreihen im Labor wurde eine kombinierte, sequentielle Wasserelutions- und Extraktionsmethode mit ASE (Accelerated Solvent Extraction) bis zur "Pilotreife" entwickelt. Mit dieser Kombimethode können in einem Arbeitsgang reproduzierbare, maximale PAK-Extraktionsausbeuten gegenüber vier gängigen Extraktionsmethoden erzielt und "gleichgewichtsnahe" Konzentrationen im Wasser bestimmt werden. Resultierende Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff/Wasser eignen sich für "Worst-case"-Sickerwasserprognosen (direkte Übertragung der "maximalen" GG-Konzentrationen) und als Input für Modelle. Feststoff/Wasser-Stoffverteilungsmuster (z. B. PAK-Profile) können zu Materialklassifizierungen herangezogen werden.

Numerische Säulenexperimente mit dem prozessbasierten und validierten Modell SMART zeigen, dass bei gängigen Säulenversuchsmethoden unabhängig vom Konditionierungsgrad des Standwassers der Säule vor Versuchsbeginn, sowohl in Fein- als auch in Grobmaterialien zu Beginn eine "gleichgewichtsnahe" Elution gemessen werden kann. Die Korngröße besitzt den größten Einfluss auf das Freisetzungsverhalten im Vergleich zu den im Modell explizit berücksichtigten Materialparametern. Kurze Diffusionswege in feinkörnigen Materialien erlauben i. d. R. eine GG-Einstellung. Hohe Sorptionskapazitäten führen zur Aufrechterhaltung steiler Konzentrationsgradienten zwischen Feststoff/Wasser und folglich zur Elution im GG über lange Zeiträume auf niedrigem Konzentrationsniveau im Wasser. In nichtuniform-heterogenen Materialien dominiert die Feinstfraktion das Elutionsverhalten dann über lange Zeiträume hinweg, wenn diese eine hohe Sorptionskapazität aufweist (z. B. Rußpartikel). Die GG-Elutionszeit kann mit einfachen analytischen Ansätzen („lokales GG, GG-Retardation“ und „Stoffübertragungslängenansatz“) sehr gut approximiert werden. Ein angepasstes Damköhlerzahl Konzept erlaubt eine A-priori-Unterscheidung zwischen GG/UG und eine Abgrenzung von Gültigkeitsbereichen der analytischen Approximationsmethoden. Dieselben analytischen Ansätze eignen sich auch zur Approximation des Freisetzungsverhaltens aus Korngrößen- und Lithologiegemischen. Dazu werden gewichtet gemittelte Stofftransfer- oder Verteilungskoeffizienten eingesetzt. Bei Dominanz des Stofffreisetzungsverhaltens aus einem Gemisch durch eine Feinstfraktion (Damköhlerzahlen >100 zeigen einen GG-Zustand an) reicht die Betrachtung der Retardation für diese GG-Fraktion zur Prognose aus.

Abschließend wurde SMART zur Abschätzung der PAK-Quellstärke eines experimentell charakterisierten und klassifizierten Recyclingmaterials in numerischen Säulenversuchen mit unterschiedlichen Kontaktzeiten und in realitätsnahen Verwertungsszenarien im Straßen- und Erdbau eingesetzt. Auch bei Einhaltung der Zuordnungswerte im Feststoff nach TR LAGA (1997) kann die diffusive Freisetzung von PAK aus verschiedenen technischen Körnungen des RC-Materials mit mittlerer Sorptionskapazität ($K_d \approx 1000 \text{ L kg}^{-1}$) zu einer PW-Überschreitung im Sickerwasser an der Untergrenze von Tragschichten verschiedener Mächtigkeiten (0,5-10 Meter) führen. Die vorgeschriebenen technischen Körnungen für Tragschichten (0/5, 0/32, 0/63) weisen Feinkornanteile von 30-50 % auf, die das PAK-Freisetzungsverhalten über lange Zeiträume (Elution im GG) dominieren. Folglich resultiert bei stark unterschiedlichen Sieblinien ein ähnliches Freisetzungsverhalten. Die Verwertungsmaßnahmen stellen "PAK-Langzeitquellen" dar (> 1000 Jahre, bei dünnen Tragschichten > 100 Jahre). Abbauprozesse innerhalb der Quelle stellen theoretisch die einzigen Prozesse dar, welche die Schadstofftotalgehalte und damit das Langzeit-Gefährdungspotential abmindern können. Hierzu besteht weiterer Forschungsbedarf. Berechnete Damköhlerzahlen zeigen, dass sich auch bei erhöhten Kontaktzeiten im Säulenversuch (z. B. nach Merkblatt 20) bei keiner der technischen RC-Körnungen ein lokales GG einstellen kann. Deshalb führt eine einfache Übertragung der Ergebnisse kleinskaliger Säulenversuche auf die Feldszenarien mittels Kontaktzeitenverhältnissen als Übertragungsfaktoren zu einer starken Unterschätzung der In-situ-"Abreicherungszeiten" und der Langzeit-Konzentrationen im Sickerwasser. Die Ergebnisse belegen die Eignung von SMART, der analytischen Modelle und der experimentellen Methoden zur Abschätzung der Quellstärke und der zeitlichen Quellstärkenentwicklung organischer Schadstoffe im Rahmen von Sickerwasserprognosen.

¹Dissertation an der Geowissenschaftlichen Fakultät der Universität Tübingen
Anschrift des Autors: Bernd Susset, Hüttenstraße 150, 40227 Düsseldorf

Characterisation of materials and modeling of equilibrium/nonequilibrium in column experiments for the prediction of leaching of organic contaminants

Abstract: According to the federal soil protection ordinance (BBODSCHV, 1999) several different laboratory leaching tests may be used for the determination of contaminant release rates out of contaminated soils/waste ("source term"). Yet, the use of these test results as predictions of the in-situ concentrations of seepage water found at the transition zone between unsaturated and saturated zone (= point of compliance, POC) remains doubtful. In a risk assessment these in-situ concentrations have to be compared with the legal limits but leachate concentrations determined by different leaching tests may only be viewed as a more or less valid approximation of the actual In-situ- concentrations. Furthermore, the distinction between equilibrium (C_{max}) and non-equilibrium conditions (F_{max}) prevailing during contaminant release – cumbersome by practical issues - is critical for the interpretation of column leaching tests, which are the recommended procedure for organic compounds.

One objective of this work was the development of experimental methods to measure the partitioning of contaminants between the solid and aqueous phase for equilibrium conditions. A second objective was the application of numerical, as well as the development of analytical models in order to define material and contaminant-specific criteria for a better (a-priori) distinction of equilibrium/non-equilibrium conditions with respect to the diffusive release of contaminants from moderately contaminated, mineralic substances.

A combined accelerated solvent extraction (ASE) method for both leaching (water) and extraction (organic solvents) of organic compounds was developed, which proved (by direct comparison to four common extraction methods) to yield reproducible maximum PAH-extraction rates as well as 'quasi-equilibrium' concentrations in the aqueous phase within only one working step. The resulting partitioning coefficients can be used for a "worst-case" risk assessment (transferring the maximum equilibrium concentration directly to the POC) and as model input terms. The resulting PAH concentration-distribution patterns (e.g. PAH profiles) in the solid phase/water can be used for material characterization and classification.

With the validated, process based model SMART the "equilibrium leaching time" - defined as the time duration until the effluent concentration drops to 50% of the equilibrium concentration - and the long-term contaminant release rates can be determined. Numerical analog column experiments show, that in laboratory column tests with different contact times a concentration near the maximum equilibrium concentration can be measured in the leachate of fine and coarse grained materials independently of the degree of preequilibration of the percolating water in the column. The most leaching-effective material parameter in this respect is the grain size. Short diffusion distances allow a fast mass transfer and, therefore, the contact time of the percolating water is sufficient for equilibration. High sorption capacities help to maintain steep concentration gradients between immobile and mobile phase, which lead to an equilibration and long-term equilibrium-leaching on a low concentration level. In nonuniform-heterogeneous materials fine grain size classes related with high sorption capacities can dominate the leaching behavior over long time periods. The time scales of equilibrium release for various scenarios can be approximated by simple and practicable analytical solutions based on the concepts of retarded transport of a dissolution/desorption front or the lengths of mass transfer zones. An adjusted Damköhler number concept is suitable for an a-priori distinction of non equilibrium/equilibrium conditions and for a distinction of validity areas of the two analytical approaches (retardation based on the local equilibrium assumption or considerations of the length of the mass transfer zone). The same analytical solutions can be used for grain size and/or lithological mixtures employing weighted, averaged mass transfer rates/partitioning coefficients. If the leaching behavior is dominated clearly by the fine fraction in a mixture (Damköhler numbers > 100 show equilibrium), it can be sufficient to take the equilibrium retardation for this fine fraction into account.

Finally SMART has been applied to predict the leaching behavior of PAHs out of experimentally characterized and classified recycling materials in numerical column tests with different contact times. Additionally, SMART was successfully applied to different "source term" scenarios modeling real world construction work applications with recycled materials as secondary raw materials. Even if the waste acceptance criteria of recycling materials with different grain size distributions according to TR LAGA (1997) are met, there is still a risk of a seepage water contamination at the lower boundary of base layers with thicknesses between 0.5 and 10 meters by diffusive release of PAH. Common geotechnical grain size distributions (0/5, 0/32, 0/63) include high fractions of fine grain sizes. These fine fractions dominate the PAH leaching behavior over long time periods (equilibrium leaching) and lead to a similar leaching behavior in different technical grain size distributions. The base layers may act as long term sources for PAHs (commonly > 1000 years, for thin layers > 100 years). Potential degradation processes within the source are the only processes that reduce the long-term risk due to organic non-volatile contaminants. Damköhler numbers show that even at higher contact times in the column test according to Merkblatt 20 (LUA NRW, 2000) there were no equilibrium conditions prevailing while leaching the technical grain size distributions. Transferring the equilibrium leaching times from column tests to field scales with contact time rates as transfer factors leads to an underestimation of both, in-situ leaching times and long-term concentrations in the seepage water. The results indicate that SMART and the analytical solutions are useful tools to predict the source term of hydrophobic non-volatile contaminants for groundwater risk assessment.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen des F&E-Verbundvorhabens "Sickerwasserprognose" des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (Teilprojekt 02WP0081 "Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht in Säulenversuchen zur Elution organischer Schadstoffe: Materialuntersuchungen und Modellentwicklung") und war zusätzlich in das Joint European Project Groundwater Risk Assessment On Contaminated Sites (GRACOS) (Workpackage 8: „Development of relationships between material properties (porosity, sorptivity) and contaminant release rates“) eingebunden.

Für die Überlassung des Themas und sein reges Interesse am Fortgang dieser Arbeit - auch über die Entfernung Tübingen-Düsseldorf hinweg - danke ich besonders Herrn Prof. Dr. Peter Grathwohl. Stets unterstützte er mich in meinem "Drang zur Praxis", was mir parallel zur Dissertation gutachterliche Tätigkeiten für Dietrich "Bruno" Rupp und letztendlich einen frühen Übergang ins Berufsleben am Landesumweltamt NRW erlaubte.

Besonderer Dank gilt auch Herrn PD Dr. Rudolf Liedl u. a. für die "mathematische Unterstützung".

Steffen Bold, Sybille Kleinedam, Tilmann Gocht, Uli Maier, Hansjörg Weiß, Claudius Bürger und Stefan Schroers danke ich für fruchtbare Diskussionen und das Lesen des Manuskriptes.

Die produktive und lustige Zusammenarbeit im "Sickerwasserprognoseteam", u. a. bestehend aus Rainer Henzler, Iris Madlener und Steffen Bold und die sehr guten experimentellen Daten von Iris und Rainer haben wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Die "gute Seele" - Projektkoordinator und Zimmerkollege Dietrich Halm - stärkte unser Team und entschärfte mit seiner stoischen Ruhe Stresssituationen. Auch die gesellige und produktive Arbeitsatmosphäre im hydrochemischen Labor war für meine Arbeiten sehr förderlich, herzlichen Dank an alle Beteiligten.

Meinem neuen Kollegium am LUA NRW danke ich für die herzliche Aufnahme eines schwäbischen Immigranten.

Für Geduld, Verständnis und viele gelungene "Ablenkungsmanöver" danke ich meinen Eltern, Geschwistern, Freunden und Freundinnen.

Inhaltsverzeichnis

INHALTSVERZEICHNIS	I
SYMBOLE UND ABKÜRZUNGEN	IV
1 EINFÜHRUNG	1
1.1 Problemstellung	1
1.2 Zielsetzung und Arbeitsansatz	2
1.3 Abgrenzung des Themas	2
1.3.1 Betrachtete Schadstoffe – Charakterisierung	2
1.3.2 Betrachtete Verlagerungs- und Freisetzungsprozesse	5
1.4 Gliederung der Arbeit	7
2 SICKERWASSERPROGNOSE	8
2.1 Allgemeine Aspekte	8
2.2 Rechtlicher Rahmen	8
2.2.1 Anwendungsbereiche	8
2.2.2 Bewertung	9
2.3 Konzeption	10
2.4 Stand der Forschung	11
2.4.1 Quellterm	11
2.4.2 Transportprognose	14
2.4.3 Relevanz des Quellterms	16
3 KOMBI-ELUTION/EXTRAKTION MIT ASE ZUR BESTIMMUNG DER STOFFVERTEILUNG ZWISCHEN FESTSTOFF/WASSER	17
3.1 Einleitung	17
3.1.1 Stand der Forschung	17
3.1.2 Vorgehensweise	18

3.2 Grundlagen	19
3.2.1 Sorption	19
3.2.2 Sorptionsisothermen und -mechanismen	19
3.2.3 Berechnung der GG-Konzentration bei linearer Sorption	20
3.2.4 Berechnung der GG-Konzentration bei nichtlinearer Sorption	21
3.3 Material und Methoden	22
3.3.1 Probenauswahl und Untersuchungsumfang	22
3.3.2 Extraktionstechniken	22
3.3.3 Extraktzubereitung	23
3.3.4 Analytik	24
3.4 Methodenentwicklung	25
3.4.1 Effizienzvergleich Methanol/DCM+Aceton in trockenen Proben	25
3.4.2 Einfluss der Probenfeuchte	26
3.4.3 Effizienzvergleich Aceton/Methanol in feuchten Proben	27
3.4.4 Mehrfachextraktion zur Überprüfung der "Vollständigkeit" der Aceton-ASE	28
3.4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	29
3.5 Validierung	30
3.5.1 Reproduzierbarkeit	30
3.5.2 Methodenvergleiche	30
3.5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	31
3.6 Anwendung der ASE-Kombimethode	32
3.6.1 Vorgehensweise	32
3.6.2 Direkter Datenvergleich: Feststoff-, Wasser- und Prüfwertkonzentrationen	33
3.6.3 PAK-Profile	34
3.6.4 Effizienz von Folgeextraktionen	35
3.6.5 Lösemittelspezifische Effizienz	36
3.6.6 Unterscheidung GG/UG bei der ASE-Wasserelution und Plausibilitätsprüfungen	37
3.6.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	37
3.7 Ausblick	37
4 ANALYTISCHE UND NUMERISCHE METHODEN ZUR QUANTIFIZIERUNG DES QUELLTERMS	37
4.1 Einleitung	37
4.1.1 Referenzfall und Begriffsdefinitionen	37
4.2 Grundlagen	37
4.2.1 Retardierte Intrapartikeldiffusion (IPD) - Prozessvorstellung	37
4.2.2 IPD - Mathematische Formulierung	37
4.2.3 Analytische Lösungen zur IPD	37
4.2.4 Numerische Lösung zur IPD	37
4.2.5 Kopplung Stofftransport + IPD	37
4.2.6 Vereinfachende Annahmen bei den numerischen Säulenexperimenten	37
4.3 Parameterstudie	37

4.3.1	Messdaten	37
4.3.2	Materialklassifizierung aufgrund makroskopischer Befunde	37
4.4	Numerische Experimente – Ergebnisse und Diskussion	37
4.4.1	Einfluss der Versuchsrandbedingungen	37
4.4.2	Einfluss der Materialeigenschaften	37
4.4.3	Einfluss der Schadstoffeigenschaften	37
4.4.4	Einfluss nichtlinearer Sorption	37
4.4.5	Abschließende Bewertung der Simulationsergebnisse	37
4.5	Herleitung und Anwendung analytischer Approximationsmethoden – Ergebnisse und Diskussion	37
4.5.1	Konzept der Stoffübertragungslänge	37
4.5.2	Approximationsmethoden für homogen-uniforme Materialien	37
4.5.3	Approximationsmethoden für nicht uniform-homogene/heterogene Materialien	37
4.5.4	Ergebnisse analytischer Approximationen	37
4.6	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	37
5	ANWENDUNG DER ERGEBNISSE ZUR PAK-QUELLSTÄRKENPROGNOSE FÜR RC-MATERIAL BEI DER VERWERTUNG	37
5.1	Einleitung	37
5.1.1	Problemstellung und Ziele	37
5.1.2	Vorgehensweise	37
5.2	Materialcharakterisierung/–klassifizierung	37
5.2.1	Materialansprache	37
5.2.2	Wasserelution/Extraktion mit dem ASE-Kombiverfahren	37
5.2.3	Erweiterte Materialcharakterisierung und Säulenversuche	37
5.2.4	Möglichkeiten/Grenzen einer Materialklassifizierung	37
5.3	RC-Verwertungsszenarien - Umsetzung im Modell	37
5.3.1	Konzentrationsverteilungen und Materialkenngrößen	37
5.3.2	Verwertungsszenarien	37
5.4	Ergebnisse und Diskussion	37
5.4.1	Zeitliche Quellstärkenentwicklung	37
5.4.2	Übertragbarkeit der Ergebnisse kleinskaliger Säulenversuche auf großskalige Quellterme	37
5.5	Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	37
6	SCHLUßBETRACHTUNGEN	37
7	LITERATURVERZEICHNIS	37
8	ANHANG	37

Symbole und Abkürzungen

Symbole

A_0	Spezifische Kornoberfläche [$L^2 L^{-3}$]
A	Durchflossene Querschnittsfläche [L^2]
$A_{S\ddot{a}ule}$	Durchflossene Querschnittsfläche einer Versuchssäule [L^2]
a	Kornradius [L]
d	Korndurchmesser [L]
$1/n$	Freundlich-Exponent [-]
C_0	Initiale Konzentration einer Verbindung im Wasser [$M L^{-3}$]
C/C_0	Relative Konzentration im Wasser [-]
C_{max}	Im Säulenversuch maximal erreichbare Konzentration im Wasser [$M L^{-3}$]
C_{org}	Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff [%]
C_s	Konzentration in der Feststoffphase [$M M^{-1}$]
C_w	Momentankonzentration einer Verbindung im Wasser [$M L^{-3}$]
$C_{w,eq}$	Konzentration einer Verbindung im Wasser unter Gleichgewichtsbedingungen [$M L^{-3}$]
$C_{w,Tailing}$	Konzentration einer Verbindung im Wasser im Tailingteil [$M L^{-3}$]
$C_{w,sat}$	Sättigungskonzentration einer Verbindung im Wasser [$M L^{-3}$]
Dx	Longitudinaler Dispersionskoeffizient [$L^2 T^{-1}$]
$D^\#$	Damköhlerzahl [-]
D_a	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [$L^2 T^{-1}$]
D_{aq}	Diffusionskoeffizient im freien Wasser [$L^2 T^{-1}$]
D_e	Effektiver Diffusionskoeffizient [$L^2 T^{-1}$]
f_{oc}	Fraktion an organisch gebundenem Kohlenstoff [-]
$f_{M,GG}$	Massenfraktion der feinsten Komponente (GG-Fraktion) im Gemisch [-]
$f_{M(i)}$	Massenfraktion einer Lithokomponente im Gemisch [-]
F	Diffusiver Fluss [$M L^{-2} T^{-1}$]
F_{max}	Maximaler Diffusiver Fluss bei maximalen Konzentrationsgradienten [$M L^{-2} T^{-1}$]
i	Index für Partikel- und Lithologieklassen [-]
k	Sorptions- bzw. Desorptionsratenkoeffizient [T^{-1}]
k_f	Hydraulische Leitfähigkeit [LT^{-1}]
$\overline{K_d}$	Verteilungskoeffizient Feststoff/Wasser [$L^3 M^{-1}$]
$\overline{K_d}$	Gewichtet gemittelter Verteilungskoeffizient in Gemischen [$L^3 M^{-1}$]
K_{Fr}	Freundlichkoeffizient [$(M M^{-1})(M L^{-3})^{-1/n}$]
K_{Fr}^*	Einheits-äquivalenter Freundlichkoeffizient [-]
K_{oc}	Verteilungskoeffizient bezogen auf den organisch gebundenem Kohlenstoff [$L^3 M^{-1}$]
K_{ow}	Oktanol/Wasser Verteilungskoeffizient [-]
L	Länge/Mächtigkeit [L]
$L_{S\ddot{a}ule}$	Länge der Versuchssäule [L]
m	empirischer Exponent[-]
M_{eq}	Diffusiv aufgenommene Schadstoffmasse im Gleichgewicht [M]
M_{Probe}	Probenmasse [M]
n	Gesamtporosität [-]
n_e	Fließeffektive Porosität [-]
n_w	Teilgesättigte Porosität [-]
PV	Porenvolumen [L^3]
Q	Wasser-Zuflussrate (Pumprate, Infiltrationsrate etc.) [$L^3 T^{-1}$]
r	Radialkoordinate [L]
R_d	Retardationsfaktor im Gleichgewicht [-]
$R_{d,GG-Fraktion}$	Retardationsfaktor im Gleichgewicht für die GG-Fraktion im Gemisch [-]
$R_{d,Gemisch}$	Retardationsfaktor für ein Gemisch [-]
S	Wasserlöslichkeit bei 25 °C [$M L^{-3}$]
S_{scl}	Wasserlöslichkeit aus unterkühlter Flüssigkeit (<i>subcooled liquid solubility</i>) [ML^{-3}]
t	Zeit [T]

t_{50}	Halbwertszeit [T]
t_{GG}	Gleichgewichtselutionszeit (Zeitdauer bis $C_w = 0,5 C_{w,eq}$) [T]
T	Kontaktzeit des Wassers mit dem kontaminierten Material [T]
T_{PV}	Zeit zum einmaligen Austausch eines Porenvolumens [T]
V	Volumen [L ³]
v_a	Abstandsgeschwindigkeit [L T ⁻¹]
w	Wassergehalt [%]
x	Strecke (Sickerstrecke, Fließstrecke) [L]
X_s	Stoffübertragungslänge (<i>saturation lengths</i>) [L]
$X_{s,mod}$	modifizierte Stoffübertragungslänge [L]

Griechische Symbole

α	Kapazitätsfaktor [-]
δ	Konstriktivität [-]
ε	Intrapartikelporosität [-]
λ	Reaktionsratenkonstante [T ⁻¹]
λ_{Diff}	Diffusionsratenkonstante [T ⁻¹]
$\lambda_{Diff, kurz}$	Diffusionsratenkonstante für kurze Zeiträume [T ⁻¹]
$\lambda_{Diff, lang}$	Diffusionsratenkonstante für lange Zeiträume [T ⁻¹]
$\lambda_{Diff, kurz, Gemisch}$	Diffusionsratenkonstante für kurze Zeiträume für ein Gemisch [T ⁻¹]
$\lambda_{Diff, lang, Gemisch}$	Diffusionsratenkonstante für lange Zeiträume für ein Gemisch [T ⁻¹]
ρ_s	Feststoffdichte eines Kornes der Bodenmatrix [M L ⁻³]
ρ_{bulk}	Trockenraumdichte eines Kornes der Bodenmatrix [M L ⁻³]
$\rho_{bulk, ges}$	Gesamt-trockenraumdichte eines Materials [M L ⁻³]
τ_f	Tortuosität [-]

Abkürzungen

Nap	Naphthalin
Any	Acenaphthylen
Ace	Acenaphthen
Fln	Fluoren
Phe	Phenanthren
Ant	Anthracen
Fth	Fluoranthen
Py	Pyren
BaA	Benzo(a)anthracen
Chr	Chrysen
BbF	Benzo(b)fluoranthen
BkF	Benzo(k)fluoranthen
BaP	Benzo(a)pyren
DahA	Dibenzo(a,h)anthracen
Indeno	Indeno(1,2,3-cd)pyren
BghiP	Benzo(g,h,i)perylen
ASE	Accelerated Solvent Extractor
BAM	Bundesforschungsanstalt für Materialkunde und Materialprüfung
BBodSchG	Bundes-Bodenschutzgesetz
BBodSchV	Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung
BESSY	Batch Experiment Simulation System
BMBF	Bundesministerium für Bildung und Forschung
BS	Bundsandstein
BSE	Bodensättigungsextrakt
DGL	Differentialgleichung
DIN	Deutsches Institut für Normung
DK	Dunkle Kalke
DS	Dunkle Sandsteine
EPA	Environmental Protection Agency

GAP	Grundsätze des vorsorgenden Grundwasserschutzes bei Abfallverwertung und Produkteinsatz
GC/MS	Gaschromatograph/Massenspektrometer
GFS	Geringfügigkeitsschwelle
GRS	Gießereisand
GG	Gleichgewicht
Gm	Mittelkies
HK	Helle Kalke
HHS	Hamburger Hafenschlick
HS	Helle Sandsteine
IP	Intrapartikelporosität
IPD	Intrapartikeldiffusion
JK	Jurakalk
KA	Karlsruher Auelehm
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
LUA	Landesumweltamt
MM	Metarmorphite
MSK	Muschelkalk
NRW	Nordrhein-Westfalen
O. d. B.	Ort der Beurteilung
PAK	Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PDF	Probability Density Function
PFM	Piston Flow Model
Qz	Quarz
RC	Recycling
Sf	Feinsand
Sg	Grobsand
SiWaP	Sickerwasserprognose
SMART	Streamtube Model for Advective and Reactive Transport
SS	Sandsteine
UG	Ungleichgewicht
Z	Zuordnungswert

1 Einführung

1.1 Problemstellung

Die Verschmutzung der Landoberflächen durch punktuelle Schadstoffquellen und durch flächenhafte, diffuse Schadstoffeinträge führt zu einer zunehmenden Verschlechterung der Bodenqualität. Damit ist die Gefahr einer Ausbreitung von Schadstoffen in andere Umweltkompartimente verbunden. Die größte Sorge gilt dem Risiko eines Schadstoffeintrages über den Pfad Boden-Grundwasser, z. B. mit dem Sickerwasser, in das Schutzgut Grundwasser (GRATHWOHL & KLENK, 2000). Dieses stellt mit 70-80 % den Hauptanteil der Trinkwasserversorgung in Deutschland (MATTHESS & UBELL, 1983).

Eine Sanierung aller kontaminierten Flächen ist ökonomisch und technisch nicht zu leisten. Umso mehr steigt der Bedarf an Methoden und Verfahrensempfehlungen zur justitiablen und praktikablen Evaluierung des Grundwassergefährdungspotentials solcher Flächen, um rasch Entscheidungen über Weiternutzungsmöglichkeiten oder Sanierungsmaßnahmen treffen zu können (GRATHWOHL & HALM, 2001; RUDEK & EBERLE, 2001).

Nach dem Bundes-Bodenschutzgesetz (BBODSCHG, 1998) basiert die Gefahrenbeurteilung für den Pfad Boden-Grundwasser nicht wie bisher alleine auf Feststoffkonzentrationen, sondern auch auf den im Sickerwasser auftretenden (d. h. mobilen) Schadstoffkonzentrationen. Der Ort der Beurteilung (O. d. B.) einer von kontaminiertem Boden/Material ausgehenden Gefahr für das Grundwasser ist der Bereich des Übergangs von der ungesättigten in die gesättigte Zone (BBODSCHV, 1999).

In der Praxis hat sich gezeigt, dass zur Bestimmung der Sickerwasserkonzentration eine Sickerwasserentnahme innerhalb der kontaminierten Zone oder direkt am O. d. B. nur selten möglich ist. Deshalb muss häufig auf Materialuntersuchungen im Labor und/oder auf Stofftransportmodelle zurückgegriffen werden,

um die sich aktuell und im weiteren Zeitverlauf einstellenden Stoffkonzentrationen und -frachten im Sickerwasser und den Schadstoffeintrag ins Grundwasser abzuschätzen (= Sickerwasserprognose²).

Zur Bestimmung des mobilisierbaren Anteils organischer Schadstoffe aus Feststoffen werden nach BBodSchV allgemein Säulenversuche und Lysimeterversuche empfohlen, ohne diese Methoden näher zu konkretisieren (es liegen bisher keine abgeschlossenen Normen vor).

Erste praktische Erfahrungen mit Säulenversuchen, die sich im Normungsverfahren befinden (z. B. DIN V 19736, 1998, derzeit zurückgezogen) zeigen, dass die technische Durchführung problemlos ist. Die Interpretation der Ergebnisse bereitet in der Praxis jedoch große Schwierigkeiten (SORG, 1999, PFEIFFER et al., 1999). Denn zur Abschätzung von In-situ-Konzentrationen im Sickerwasser (Übertragung der Laborergebnisse auf Feldbedingungen) ist eine für die Laborpraxis oftmals schwierige Unterscheidung zwischen Gleichgewichts- und Ungleichgewichtsbedingungen im Säulenversuch unbedingt erforderlich.

Schwierigkeiten bestehen auch bei der "rechnerischen" Sickerwasserprognose. Stofffreisetzungsmodelle (Abschätzung der Stofffreisetzung aus kontaminiertem Material = "Quellstärke") und Stofftransportmodelle (Abschätzung des Stofftransportes von der Quelle bis zum O. d. B. = "Transportprognose") sind für praktische Fragestellungen der Sickerwasserprognose bisher wenig erprobt. Die Auswahl geeigneter Modelle und die Ermittlung relevanter Parameter für die umfangreichen Eingangsdatensätze überwiegend deterministischer Modelle erfordert viel Fachwissen und ist für die Praxis i. d. R. zu aufwändig. Zudem fehlen bei

² Legaldefinition "Sickerwasserprognose" nach BBODSCHV 1999, Teil I § 2: "Abschätzung der von belasteten Flächen ausgehenden aktuellen und zukünftigen Stoffeinträge und Frachten über das Sickerwasser in das Grundwasser unter Berücksichtigung von Konzentrationen und Frachten am Ort der Beurteilung".

den meisten Abschätzungsmodellen einige für die Sickerwasserprognose wesentliche Prozesse (REINSTORF et al., 2001; detailliert in Kapitel 2).

Bei zugleich sich rasch verändernden gesetzlichen Rahmenbedingungen führt die derzeit kritisierte mangelnde Umsetzbarkeit und Praxisreife der Methoden und Verfahrensweisen zu einer „Vollzugshemmnis“ bei der Sickerwasserprognose. Aktuelle Auswertungen von Gutachten zur Grundwassergefährdungsabschätzung verdeutlichen, dass nur in sehr wenigen Fällen das vollständige Verfahren nach BBodSchV angewendet wird (u. a. WIELE-DIXKENS, 2003).

1.2 Zielsetzung und Arbeitsansatz

Aufgabe dieser Arbeit war es, die Auswirkungen des diffusionslimitierten Freisetzungsprozesses (Desorptionskinetik) und der Wechselwirkungen zwischen Feststoff/Wasser sowie der limitierenden Kenngrößen auf das Elutionsverhalten organischer, nichtflüchtiger Schadstoffe aus porösen Bodenmaterialien zu bewerten. Die Auswirkungen wurden unter den Randbedingungen kleinskaliger Säulenversuche und großskaliger numerischer Quellterm Szenarien studiert.

Damit verband sich die spezielle Zielsetzung, mit Laboruntersuchungen und Modellierungen material- und schadstoffbasierte Kriterien zu definieren, anhand derer eine Unterscheidung zwischen Gleichgewicht (GG)/Ungleichgewicht (UG) in Säulenversuchen erleichtert werden kann. Fernziel ist die Entwicklung einfacher und praktikabler Berechnungsmethoden, die es dem Analytiker im Labor erlauben, die zeitliche Entwicklung der Schadstoffkonzentration im Säuleneluat basierend auf messbaren Kenngrößen „A-priori“ abzuschätzen.

Im Rahmen der experimentellen Arbeiten wurde erstmalig eine ASE-Apparatur (*Accelerated Solvent Extractor*, Beschleunigte Lösemittel-extraktion) zur Extraktion (Lösemittel) und Elution (Wasser) verschiedener Böden und Abfälle in einem Arbeitsschritt eingesetzt. Ziel des Pilotprojekts war die Entwicklung und Validierung einer kombinierten sequentiellen Extraktions- und Elutionsmethode mit ASE zur möglichst schnellen und kostengünstigen Bestimmung der Feststoff/Wasser-Verteilung organischer Schadstoffe im GG und von

Stoffverteilungsmustern (z. B. PAK-Profile). Diese Messdaten sind wichtige Inputgrößen für Materialklassifizierungen und für Szenariomodelle zur Sickerwasserprognose.

Die Modellierung unterteilt sich in folgende Arbeitsschritte:

Untersuchung des Einflusses experimentell bestimmbarer Kenngrößen (Material- und Schadstoffeigenschaften) und Versuchsrandbedingungen auf die Einstellung von GG/UG in „numerischen Säulenexperimenten“ mit dem prozessbasierten Vorwärtsmodell SMART (Streamtube Model for Advective and Reactive Transport)

Weiterentwicklung und Test analytischer Berechnungsansätze zur Approximation der numerischen Elutionsverläufe und zur Unterscheidung GG/UG auf der Grundlage von Damköhlerzahlen.

Szenariomodellierungen zur Abschätzung der Quellstärke polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe von Recyclingmaterialien in Verwertungsszenarien und in numerischen Säulenversuchen und zur Beurteilung der theoretischen Übertragbarkeit von Säulenversuchsergebnissen auf großskalige Quellterm Szenarien. Dabei wurde das ASE-Kombiverfahren zur Materialcharakterisierung/-Klassifizierung von RC-Materialien eingesetzt um einen möglichst repräsentativen Modellinputfile abzuleiten.

1.3 Abgrenzung des Themas

1.3.1 Betrachtete Schadstoffe – Charakterisierung

Referenzschadstoffklasse der PAK: Die Freisetzungsprozesse wurden am Beispiel der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) studiert. Die PAK eignen sich aufgrund der großen Bandbreite an physikochemischen Eigenschaften zu Vergleichen mit „ähnlichen“ organischen Schadensbildern (z. B. Pestizide, Polychlorierte Biphenyle; SCHÜTH, 1994). Nach dem Konzept der „chemical probe“ wird davon ausgegangen, dass die hier gewonnenen Erkenntnisse zur Stofffreisetzung der PAK auf Schadstoffe mit ähnlichen physikalisch-chemischen Eigenschaften (insbe-

sondere hydrophobe Stoffe) übertragbar sind (RÜGNER, 1998).

Unter der Vielzahl organischer Schadstoffverunreinigungen sind die Verunreinigungen mit unpolaren organischen Schadstoffen - wie den PAK - besonders problematisch, da diese aufgrund der Hydrophobizität und Lipophilizität in organischem Material bzw. Gewebe angereichert werden können.

Verbreitung und Umweltrelevanz: PAK sind ubiquitär verbreitet und werden folglich bereits in Luft, Wasser und Nahrung nachgewiesen. Angesichts der mutagenen und karzinogenen Eigenschaften einiger Vertreter dieser Substanzklasse (vor allem höherkondensierte PAK wie Benzo(a)anthracen und Benzo(a)pyren) stellt die Stoffklasse ein ernstzunehmendes Umweltproblem dar (GARMS, 2000).

PAK entstehen bei der Pyrolyse, d. h. bei der thermischen Zersetzung von kohlenwasserstoffhaltigen Material bei Sauerstoffmangel im Temperaturbereich von 400-2000°C - also bei jedem unvollständigen Verbrennungsprozess von organischem Material (BLUME, 1983).

Vielfache Bildungsbedingungen führen zu einer kontinuierlichen Erweiterung des globalen "PAK-Haushalts": PAK können aus vorhandenen "PAK-Depots" wie fossilen Rohstoffen (Rohöl, Kohle und Ölschiefer) z. B. durch magmatische Prozesse (KILLOPS & KILLOPS, 1997) "natürlich" freigesetzt und durch Waldbrände (FREEMAN & CATTELL, 1990), vulkanische Aktivität oder durch Biosynthese (SIMS & OVERCASH, 1983) auf natürlichem Wege neugebildet werden. Aus natürlichen Prozessen anfallende PAK-Mengen treten deutlich hinter anthropogenen Produktions- und Emissionsmengen zurück.

Hauptproduzent war bis in die siebziger Jahre die Kohle- und Gasindustrie. Bei der Koks- und Gaserzeugung aus Kohle fallen PAK-haltige Abfallprodukte wie Schlacken und Teeröle an. Die unsachgemäße Entsorgung der Nebenprodukte - zumeist vor Ort - führte zu lokal begrenzten PAK-Schadensfällen und hochbelasteten Altstandorten (sogenannte Punktquellen, GUTSCHE & HEIKE, 1990).

Durch Kraftwerke, Hausheizungen und Kraftfahrzeugsabgase (GRIMMER, 1985) gelangen die PAK über die Atmosphäre in globale Stoffkreisläufe. Gasförmig (i. d. R. mittelflüchtige 2-3 Ring-PAK) oder als Aerosole (gebunden an Partikel < 5 µm; i. d. R. höherkondensierte schwerflüchtige PAK) können

PAK über große Entfernungen transportiert und durch trockene Deposition (Partikelsedimentation, Adsorption an Boden- und Pflanzenoberflächen) oder nasse Deposition (wässrige Niederschläge, MCLACHLAN, 1997) wieder in die Umweltkompartimente Boden und Wasser gelangen. Die resultierende flächenhafte, diffuse Verbreitung der PAK wurde bereits in Hintergrundgebieten (z. B. Zugspitzplateau, Schwarzwald, nichtflüchtige PAK aus der trockenen Deposition) nachgewiesen (MARTIN & GRATHWOHL, 1999; GOCHT, 2004).

Auch durch die umweltoffene Verwertung PAK-haltiger Recyclingmaterialien kann eine mehr oder weniger flächenhafte Verbreitung der PAK verursacht werden. In der Bundesrepublik Deutschland sind noch bis vor wenigen Jahren pechhaltige (carbostämmige) Bindemittel im Straßenbau verwendet worden. Obwohl der Ausbau dieser stark PAK-haltigen Schichten heute grundsätzlich zu vermeiden ist (TR LAGA, 1997) muss durch den Aufbruch älterer abgängiger Straßenbefestigungen auch in den nächsten Jahren noch mit beachtenswerten Mengen an Material mit unterschiedlichen Pechanteilen gerechnet werden (MERKEL, 1995). Mit dem Ziel eines möglichst maximalen Einsatzes mineralischer Abfälle werden den Recyclingmaterialien neben den pechhaltigen Straßenaufbruchmaterialien auch güteüberwachte, unterschiedlich PAK-haltige industrielle Abfälle in gesetzlich begrenzten Massenanteilen (siehe Länderregelungen z. B. MUNLV, 2001) zugemischt und als sogenannten RC-Gemische verwertet (TR LAGA, 1997; detailliert in Kapitel 5). Der Kenntnisstand zum Freisetzungsverhalten der PAK aus solchen Verwertungsmaterialien ist bis heute relativ gering (RUDEK & EBERLE, 2001).

Schadstoffeigenschaften: Die PAK stellen eine Substanzklasse mit außerordentlich vielen und verschiedenartigen organischen Molekülen dar. Sie ergeben sich aus der Kondensation von Benzolringen. Tabelle 1.1 gibt einen Überblick zu den physikochemischen Eigenschaften der 16 EPA-PAK (16 PAK der Prioritätenliste der amerikanischen Umweltbehörde EPA,

Environmental Protection Agency). Mit zunehmender Anzahl kondensierter Benzolringe und zunehmendem Molgewicht nimmt die Wasserlöslichkeit der PAK ab und der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} (als Maß für die Sorptionsneigung) zu. In der Regel steigt das ökotoxikologische Potential mit zunehmender Ringzahl.

Tabelle 1.1: Struktur und chemisch-physikalische Eigenschaften der 16 EPA-PAK (SIMS & OVERCASH, 1983, Tabelle verändert nach SCHETTLER, 1998).

Substanz	Kurzform	Struktur	Molgewicht [g mol ⁻¹]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]	Wasserlöslichkeit 25 °C (aus unterkühlter Fl.) [mg l ⁻¹]	Dampfdruck* 20 °C [mm Hg]	log K_{ow} []
Naphthalin (C ₁₀ H ₈)	Nap		128	80	218	30,0 (119,4)	4,92 × 10 ⁻²	3,37
Acenaphthylen (C ₁₂ H ₈)	Any		152	92	265	9,8 (51,4)	2,90 × 10 ⁻²	4,07
Acenaphthen (C ₁₂ H ₁₀)	Ace		154	96	279	3,47 (20)	2,00 × 10 ⁻²	4,33
Fluoren (C ₁₃ H ₁₀)	Fln		166	116	293	1,98 (18,1)	1,30 × 10 ⁻²	4,18
Phenanthren (C ₁₄ H ₁₀)	Phe		178	101	340	1,29 (8,3)	6,80 × 10 ⁻⁴	4,46
Anthracen (C ₁₄ H ₁₀)	Ant		178	216	340	0,07 (6,4)	1,96 × 10 ⁻⁴	4,45
Fluoranthren (C ₁₆ H ₁₀)	Fth		202	111	383	0,26 (2,1)	6,00 × 10 ⁻⁶	5,33
Pyren (C ₁₆ H ₁₀)	Py		202	149	360	0,14 (2,7)	6,85 × 10 ⁻⁷	5,32
Benzo(a)Anthracen (C ₁₈ H ₁₂)	BaA		228	158	400	0,014 (0,34)	5,00 × 10 ⁻⁹	5,61
Chrysen (C ₁₈ H ₁₂)	Chr		228	255	441	0,002 (0,45)	6,30 × 10 ⁻⁷	5,61
Benzo(b)Fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)	BbF		252	167	-	0,0012 (0,04)	5,00 × 10 ⁻⁷	6,57
Benzo(k)Fluoranthren (C ₂₀ H ₁₂)	BkF		252	217	480	0,00055 (0,02)	5,00 × 10 ⁻⁷	6,84
Benzo(a)Pyren (C ₂₀ H ₁₂)	BaP		252	179	496	0,0038 (0,15)	5,00 × 10 ⁻⁷	6,04
Dibenz(a,h)Anthracen (C ₂₂ H ₁₄)	DahA		278	262	524 *	0,0005 (0,13)	1,00 × 10 ⁻¹⁰	5,97
Indeno(1,2,3-cd)pyren (C ₂₂ H ₁₂)	Indeno		276	163	536 *	0,062 (1,67)	1,00 × 10 ⁻¹⁰	7,66
Benzo(g,h,i)perylene (C ₂₂ H ₁₂)	BghiP		276	222	500	0,00026 (0,03)	1,00 × 10 ⁻¹⁰	7,23

*Werte aus VERSCHUEREN, 1996, Klammerwerte: Löslichkeiten aus unterkühlter Flüssigkeit (subcooled liquid solubility, S_{sc}) aus LOYEK, 1998

Stoffübertragung in das Kontaktwasser: Bei Säulenversuchen zur Elution organischer Schadstoffe können im Idealfall zwei grundsätzlich verschiedene "Elutionsszenarien" unterschieden werden (vgl. Abb. 1.1 u. 1.2):

- Bei schnellem Stoffübergang, z. B. beim Vorliegen von feinverteilter residualer Ölphase in der Probe, werden im Säuleneluat unabhängig von der Fließgeschwindigkeit des Wassers Sättigungskonzentrationen ($C_{w,sat}$) beobachtet, bis die betreffende Verbindung in der Säule abgereichert ist (Abbildung 1.2, links). Tröpfchenförmig-feinverteilte residuale Phase bietet ausreichend große Kontaktflächen für den raschen Stoffübergang ins Sickerwasser, so dass sich ein GG einstellen kann (MAYER & MILLER, 1996; MILLER et al., 1990).
- Wird die Schadstofffreisetzung dagegen von langsamen Diffusionsprozessen in der Matrix (Aggregate, Sand- und Kieskörner) dominiert, kann sich oftmals kein GG einstellen, und die PAK-Eluatkonzentrationen nehmen von Beginn an rasch ab (Abb. 1.2, rechts).

Die Gefahrenbeurteilung ist für **hochkontaminierte Materialien** mit visuell nachweisbarer, residualer Phase vergleichsweise einfach, da sich - wie experimentelle Erfahrungen zeigen (siehe unten) - im Kontaktwasser sehr hohe Konzentrationen nahe der Sättigungskonzentration einstellen und davon ausgegangen werden kann, dass die Prüfwerte für den Pfad Boden-Grundwasser nach BBODSCHV (1999) im Säuleneluat weit überschritten werden.

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Prognose der Stofffreisetzung aus **schwachkontaminierten, grobkörnigen, feinporösen Materialien**, in welchen die organischen Schadstoffe i. d. R. weder als mobile Phase noch als residual verteilte Phase vorliegen, sondern ausschließlich an der Feststoffmatrix sorbiert sind. Bei der Schadstofffreisetzung spielen dann Diffusionsprozesse im wassergefüllten Intrapartikelporenraum der porösen grobstückigen Materialien unter GG- bzw. UG-Bedingungen eine zentrale Rolle.

Die Themenabgrenzung basiert u. a. auf folgenden experimentellen Erfahrungen: In Säulenversuchen mit kiesig-sandigen Materialien, mit visuell sichtbaren Teerölphasenanteilen (WEIß, 1998) und in Tankversuchen mit Aquifermaterialien, die durch Teeröl-pools unterlagert waren, Schmierzonen (EBERHARDT & GRATHWOHL, 2002) oder fein verteilte residuale Phase (LOYEK, 1998)

enthielten, stellten sich bei typischen Grundwasserfließgeschwindigkeiten (ca. 1 m Tag⁻¹) i. d. R. Sättigungskonzentrationen der PAK im Säuleneluat oder vorbeiströmenden Wasser ein.

Die Sättigungskonzentrationen der PAK-Einzelspezies bei der Lösung aus organischen Mischphasen (z. B. Teeröle und Kraftstoffe) können analog zum Raoult'schen Gesetz hinreichend genau berechnet werden (PYKA, 1994, LOYEK, 1998; Sättigungskonzentrationen von PAK für typische Gemische siehe auch im Anhang der DIN V 19736, 1998). Diese liegen weit oberhalb der PW nach BBODSCHV (1999).

Die für eine Gefährdungsabschätzung wichtige Dauer der Schadstofffreisetzung ergibt sich bei den hochkontaminierten Materialien im einfachsten Fall aus der Abreicherungszeit des Schadstoffreservoirs. Vor allem bei der Lösung geringlöslicher PAK aus Teeröl ist diese groß, so dass die Konzentrationen im Eluat über Wochen und Monate konstant bleiben können.

Die minimale Abreicherungsdauer von PAK aus residualer Phase oder NAPL-Pools kann unter der Annahme eines lokalen GG's vereinfacht aus der retardierten Geschwindigkeit der Lösungsfront berechnet werden (RECKHORN et al., 2001). Bei kinetischen Limitierungen durch den Stofftransfer über eine NAPL-/Wasser-Grenzfläche wurde die Freisetzung erfolgreich mit analytischen Lösungen des zweiten Fick'schen Gesetzes berechnet (RECKHORN et al., 2001; EBERHARDT & GRATHWOHL, 2002; GRATHWOHL, 1997; JOHNSON & PANKOW, 1992).

Auf Messdaten basierende Langzeitprognosen der PAK-Freisetzung aus Teeröl-pools (ca. 2,5 m Länge) und Schmierzonen ergaben abhängig vom Kondensationsgrad der PAK Abreicherungszeiträume von mehreren 100 - 1000 Jahren (EBERHARDT & GRATHWOHL, 2001).

Die Verwendung des numerischen Modells SMART erfolgte hier entsprechend der Themenabgrenzung mit dem Ziel der prozessbasierten Prognose des langsamen diffusionslimitierten Stoffaustrages basierend auf messbaren Kenngrößen. Die Untersuchungen konzentrierten sich insbesondere auf den Einfluss der Interferenz der Auswirkungen verschiedener Korngrößenfraktionen und Lihokomponenten mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften auf das Elutionsverhalten.

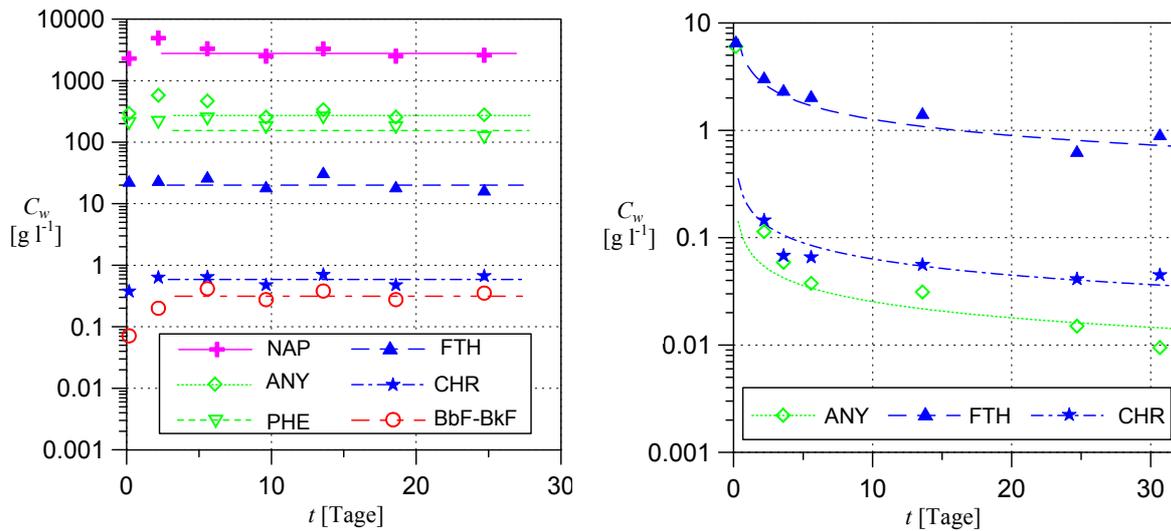


Abbildung 1.2: Zeitlicher Konzentrationsverlauf verschiedener PAK-Einzelspezies bei der Elution im Säulenversuch nach DIN V 19736 bei einer Fließgeschwindigkeit von ca. 1 m Tag^{-1} . Links: Elution einer mit residualer Teerphase kontaminierten Probe bei GG. Die PAK werden über den gesamten Untersuchungszeitraum mit konstant hohen, nach dem Raoult'schen Gesetz zu erwartenden Sättigungskonzentrationen ($C_{w,sat}$) eluiert. Rechts: Ungleichgewichtsbedingungen bei der Elution einer Bodenprobe mit sorbierten PAK. Die Eluatkonzentrationen nehmen von Beginn an rasch ab (aus WEIß et al., 1997).

1.4 Gliederung der Arbeit

Die Arbeit unterteilt sich in drei Hauptteile: Allgemeiner Teil (Kapitel 2), Experimenteller Teil (Kapitel 3) und Modellierungsteil (Kapitel 4 und 5).

Kapitel 2 “Sickerwasserprognose“: Allgemeine Aspekte des Bodenschutzes, Konzept und rechtliche Grundlagen der Sickerwasserprognose sowie Stand der Wissenschaft

Kapitel 3 “Kombinierte Elution/Extraktion mit ASE zur Bestimmung der Stoffverteilung Feststoff/Wasser“: Ergebnisse von Testreihen zur Methodenentwicklung, Methodenvalidierung und Methodenanwendung, Bewertung der “Gleichgewichtsnähe“ der ASE-Wasserrelationsdaten mittels theoretischer Berechnungsansätze zur Stoffverteilung Boden/Wasser in GG bei linearer/nichtlinearer Sorption

Kapitel 4 “Analytische und numerische Methoden zur Quantifizierung des

Quellterms“: Modellkonzept der analytischen Ansätze und von SMART, Ergebnisse “numerischer Säulenversuche“, Entwicklung und Test analytischer Approximationsmethoden zur Prognose des Elutionsverhaltens und zur Unterscheidung GG/UG

Kapitel 5 “Anwendung der Ergebnisse zur PAK-Quellstärkenprognose für RC-Material bei der Verwertung“: Experimentelle Charakterisierung und Klassifizierung von Recyclingmaterialien, Szenariomodellierungen von Säulenversuchen nach DIN V 19736 (1998) und nach Merkblatt 20 (LUA NRW, 2000) und großskaliger Verwertungszenarien von RC-Typmaterialien mit den erarbeiteten Methoden

Kapitel 6: Schlussbetrachtungen: Zusammenfassung der Ergebnisse und Schlussfolgerungen

2 Sickerwasserprognose

2.1 Allgemeine Aspekte

Eine spezialrechtliche Regelung des Bodenschutzes wird in Deutschland bereits über 30 Jahre diskutiert. Bisher wurde der Bodenschutz als Querschnittsaufgabe in andere Gesetze integriert (u. a. Bundesimmissionschutzgesetz, Bundesnaturschutzgesetz, Düngemittelgesetz). Das 1998 verabschiedete BBodSchG ist deshalb den Spezialgesetzen teilweise subsidiär (vgl. § 3 des BBodSchG, zu den Anwendungsbereichen).

Die Schwierigkeit bei der Entwicklung eines umfassenden Bodenschutzes - nachdem nicht der Boden selbst, sondern ausgewählte Bodenfunktionen geschützt werden sollen - liegt letztendlich in der Multifunktionalität des Bodens selbst begründet. Denn dadurch werden unterschiedlichste Nutzungsbereiche für Natur und Gesellschaft beeinflusst, was zu Interessenskonflikten führen kann.

STAHR (1999) untergliedert bekannte Bodenfunktionen in drei Gruppen: Biotische Funktionen (Nahrungsproduktion, Werkstoffproduktion, Energiegewinnung, Artenerhaltung etc.), abiotische Funktionen (Wassergewinnung, Rohstoffgewinnung, Luftreinhaltung etc.) und Flächenfunktionen (Standplatz, Verkehrsfläche, Entsorgungsfläche, Erholungsraum etc.).

Die Statistiken verdeutlichen eine verbreitete Gefährdung nahezu aller Bodenfunktionen: Biotische Funktionen werden vielerorts durch zu hohe Nutzungsintensität (z. B. Landwirtschaft) erschöpft. Die Trinkwassergewinnung wird angesichts der über 340000 erfassten altlastenverdächtigen Flächen und Altlasten in Deutschland (Stand 12/2000, siehe www.umweltbundesamt.de) und durch großflächige Schadstoffeinträge (z. B. Düngung oder atmosphärische Deposition) gefährdet. Natur- und Erholungsraum geht durch den ungebrochenen Flächenverbrauch (ca. 100 Fußballfelder pro Tag alleine in Deutschland, NEIDHARDT, 1999) zunehmend verloren.

Die vollständige Wiederherstellung aller Bodenfunktionen ist zum heutigen technischen Stand nicht möglich (STAHR, 1999). Umso

wichtiger wird der vorsorgende Bodenschutz. Auch deshalb schätzen die meisten Autoren die Vorsorge beim flächenhaften Bodenschutz zur Umsetzung eines nachhaltigen Schutzes der Böden für die Zukunft wesentlich bedeutender ein als die Nachsorge.

Mit dem BBODSCHG (1998) und dem untergesetzlichen Regelwerk der BBODSCHV (1999) steht nun ein vollständiges Netzwerk des Bodenschutzes zur Verfügung. Obwohl ursprünglich mit der Zielrichtung des nachsorgenden Bodenschutzes konzipiert (z. B. Altlastenbewertung und -sanierung), werden mit dem BBodSchG (§ 7) und der BBodSchV auch Vorgaben zur Vorsorge gemacht (BBodSchV, § 8-12: Einführung von Vorsorgewerten, technische Maßnahmen zur Vermeidung von Schadstoffeinträgen, Vorgaben für zulässige Zusatzbelastungen etc.).

Die Erfassung und Bewertung der von bereits kontaminierten Böden oder von neu aufzubringenden Materialien ausgehenden Gefahren wird über die 3 Belastungspfade Boden - Mensch, Boden - Pflanze und Boden - Grundwasser geregelt. Die Beurteilung einer Grundwassergefährdung durch den Schadstofftransfer Boden - Grundwasser erfolgt über die oben definierte Sickerwasserprognose (Fußnote 2, Abschnitt 1.1).

2.2 Rechtlicher Rahmen

2.2.1 Anwendungsbereiche

Nach BBodSchV wird ein dreiteiliger Stufenplan zur Altlastenbearbeitung vorgeschlagen (vgl. Fließschema in Abb. 2.1):

- Erfassung (Flächendeckende Erhebung und Historische Erkundung)
- Gefährdungsabschätzung (Erstbewertung, Orientierende Untersuchung und Detailuntersuchung)
- Sanierungsplanung und Sanierung

Die Sickerwasserprognose ist sowohl bei der orientierenden Untersuchung (aus der Erfassung liegen Anhaltspunkte für das Vorliegen einer Altlast im Sinne von § 3, Absatz 1 der BBodSchV vor), als auch bei der Detailuntersuchung (orientierende Untersuchung ergibt einen hinreichenden Verdacht einer schädlichen Bodenveränderung im Sinne von § 3, Absatz 4 der BBodSchV) durchzuführen.

Im Falle von Sanierungsmaßnahmen kann die Sickerwasserprognose zur Abschätzung der im weiteren Zeitverlauf zu erwartenden Schadstofffrachten und zur Überprüfung des Sanierungserfolges zum Einsatz kommen.

Bei der Verwertung mineralischer Abfälle ist über eine Sickerwasserprognose (i. d. R. Materialuntersuchungen, vgl. Abbildung 2.1) zu beurteilen, welche Sickerwasserkonzentrationen entstehen und ob sie als geringfügig zu betrachten sind.

2.2.2 Bewertung

Das System Boden/Grundwasser ist aufgrund der vielfachen Wechselwirkungen häufig nur als Einheit zu beurteilen. Allerdings muss sich aufgrund mangelnder Gesetzgebungskompetenz des Bundes für das Wasserrecht das BBodSchG auf die Beurteilung von Böden beschränken. Deshalb erfolgt die Gefahrenbewertung für das Grundwasser anhand von nutzungsunabhängigen Prüfwerten (PW) für das Sickerwasser am O. d. B. (PW für den Wirkungspfad Boden-Grundwasser nach BBodSchV, Anhang 2, Absatz 3). Mit der Sickerwasserprognose wird folglich ein Schadstoffeintrag in das Grundwasser (nicht die Grundwasserkonzentration selbst) bewertet (SIMON, 1998). Bereits vorliegende über eine direkte Grundwasserbeprobung nachweisbare Grundwasserschäden werden nach Wasserrecht und anhand sogenannter Geringfügigkeitsschwellen (GFS; LAWA, 2003; TRENCK et al., 1999) bewertet (vgl. Abb. 2.1).

Bei der Bewertung der Ergebnisse der orientierenden Untersuchung und der Detailuntersuchung anhand der PW ist zu beachten, dass sich diese auf den Übergangsbereich ungesättigte Zone/gesättigte Zone (O. d. B.) beziehen. Im Einzelnen bedeutet dies, dass bei der Übertragung von Laboruntersuchungsergebnissen (Eluatkonzentrationen) auf das Feld neben methodisch bedingten Abweichungen des Versuchsergebnisses von den In-situ-Sickerwasserkonzentrationen auch die konzentrations-

mindernden und -fördernden Prozesse beim Sickerwasserdurchgang durch die ungesättigte Zone berücksichtigt werden müssen.

Die in der Praxis häufige Notwendigkeit von Sanierungsmaßnahmen wird anhand von Maßnahmewerten beurteilt. Diese sind dann erreicht, wenn die Konzentrationen im Sickerwasser nicht nur am Ort der Probenahme, sondern auch am O. d. B. nach kleinräumiger und kurzzeitiger Mittelwertbildung den PW für den Pfad Boden-Grundwasser überschreiten. Demnach sind Prüf- und Maßnahmewerte für den Wirkungspfad Boden - Grundwasser numerisch gleich, beziehen sich aber auf unterschiedliche Wasservolumina (BANNICK et al., 2000).

Zur Vermeidung eines Automatismus durch einen einfachen numerischen Abgleich eines Konzentrationswertes mit dem PW werden sowohl bei der Gefahrenbeurteilung als auch maßnahmenseitig (vor der endgültigen Anordnung von Maßnahmen) grundsätzlich die gesamten Umstände des Einzelfalls miteinbezogen – es wird also die Verhältnismäßigkeit geprüft (HAHN, 1999). Die Frachtbetrachtungen bei der Gefahrenbeurteilung und bei der Prüfung von Sanierungsmaßnahmen stellen dabei noch keine Verhältnismäßigkeitsaspekte dar (BANNICK et al. 2000).

Ermessensgrundlagen zur Verhältnismäßigkeitsprüfung gibt die BBodSchV (§ 4, Abs. 7 zur Sanierungszielbestimmung). Zur Prüfung der Verhältnismäßigkeit von Erkundungs- und Sanierungsmaßnahmen soll demnach untersucht werden, ob der Schadstofffluss in das Grundwasser auf Dauer nur in geringen Frachten erfolgt und nur lokal begrenzt zu erhöhten Stoffkonzentrationen im Grundwasser führt. Die tatsächlichen Frachten, die sich im weiteren Zeitverlauf und nach einer Sanierung einstellen sind wiederum über eine Sickerwasserprognose zu ermitteln (FLITTNER, 1999; HAHN 1999, BANNICK et al., 2000).

Für die Bewertung des Sickerwassers neu aufzubringender Materialien sind nach den Grundsätzen des vorsorgenden Grundwasserschutzes bei Abfallverwertung und Produkteinsatz (GAP-Papier, LAWA 2002) die GFS einzuhalten. Die GFS entsprechen i. d. R. numerisch den PW für den Pfad Boden-Grundwasser, müssen aber bereits innerhalb der ungesättigten Zone an der Unterkante des Verwertungsmaterials bzw. im Kontaktbereich des Bauprodukts mit dem Sickerwasser eingehalten werden bzw. dürfen nur kurzfristig

und kleinräumig überschritten werden (zeitliche und räumliche Mittelwertbildung). Mit dieser Vorsorgestrategie soll sichergestellt werden, dass Rückhalte- und Abbauvorgänge im Verlauf der Sickerstrecke, bei einem das Vorsorgegebot verwirklichenden Sicherheitsabstand, zu Sickerwasserkonzentrationen am O. d. B. $<$ GFS führen (BÖHME & LEUCHS, 2002).

Zur Vermeidung aufwändiger Sickerwasserprognosen bei jeder einzelnen Verwertungsmaßnahme wird eine Art antizipierende Quellstärken- und Transportprognose diskutiert. Dies bedeutet, dass GFS für das Sickerwasser in materialbezogene Eluatwerte übersetzt werden (LEUCHS, 2003; LEUCHS et al., 2003).

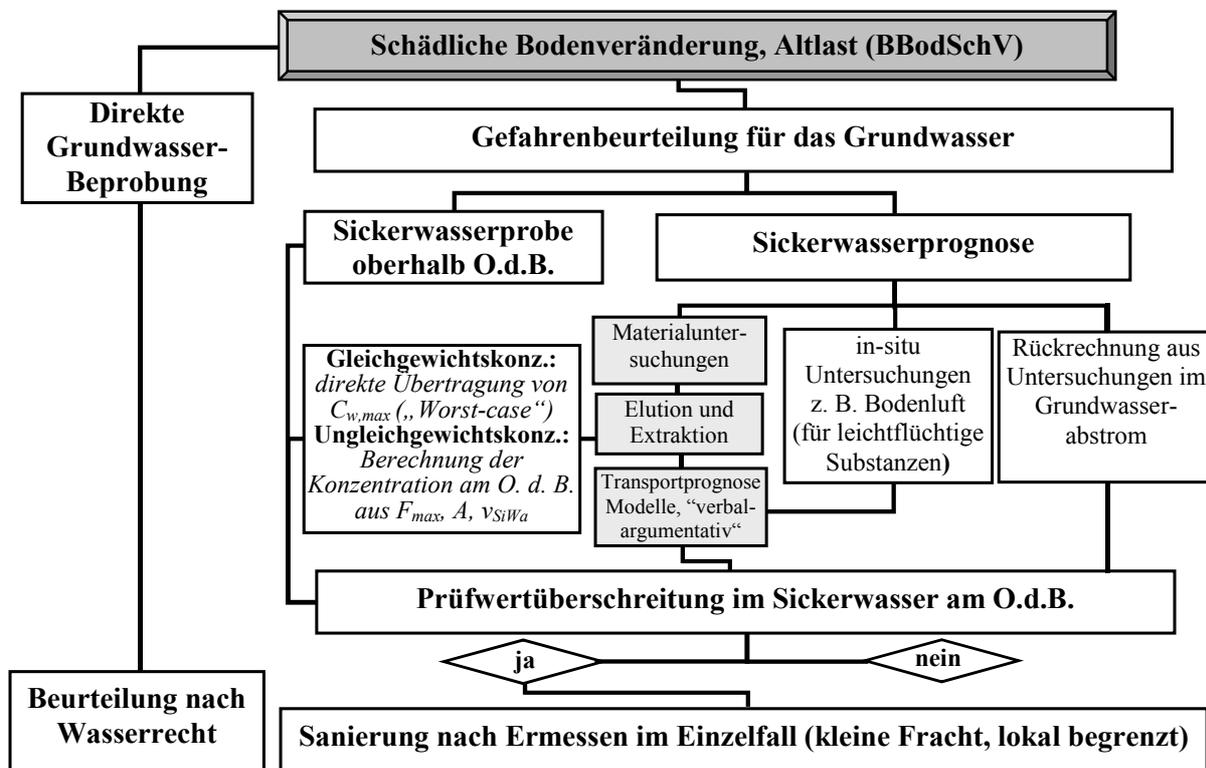


Abbildung 2.1: Methoden und Verfahrensablauf einer Sickerwasserprognose zur Grundwassergefährdungsabschätzung nach BBODSCHV (erarbeitet von Kleineidam, Gocht und Susset im "Bodenschutzkränzchen" 1999-2001).

2.3 Konzeption

Das Sickerwasserprognoseverfahren wird zur Vereinfachung in zwei unterschiedliche Teile getrennt (vgl. Abb. 2.2):

- Schadstoff-Freisetzung ("Emission") aus kontaminiertem Material ("Quellterm")
- Transport der Schadstoffe bis zum Ort der Beurteilung ("Transportterm")

Im ersten Fall kommt es durch die Schadstoff-freisetzung im Schadensherd zunächst zu einer Anreicherung der Schadstoffe im Sickerwasser, während ggf. vorhandene Abbauprozesse in der ungesättigten Zone wieder zu einem Rückgang der Konzentrationen auf dem Weg zum O. d. B.

führen können. Rückhalteprozesse (Sorption, Fällung, etc.) sorgen nur für eine mehr oder minder ausgeprägte Verzögerung des Stofftransports (GRATHWOHL & SUSSET, 2001).

Wenn das Grundwasser bei einer ersten orientierenden Untersuchung noch nicht erschlossen ist, eine Sickerwasserentnahme technisch nicht umsetzbar ist oder kontaminiertes Material (z. B. im Rahmen einer Verwertungsmaßnahme) erneut zur Ablagerung kommen soll, basiert die Sickerwasserprognose alleine auf der Grundlage von Materialuntersuchungen im Labor zur Bestimmung der "Quellstärke" (siehe Abschnitt 2.4.1) und auf einer Transportprognose zur Bestimmung des Stoffeintrages in das Grundwasser am O. d. B. (siehe Abschnitt 2.4.2).

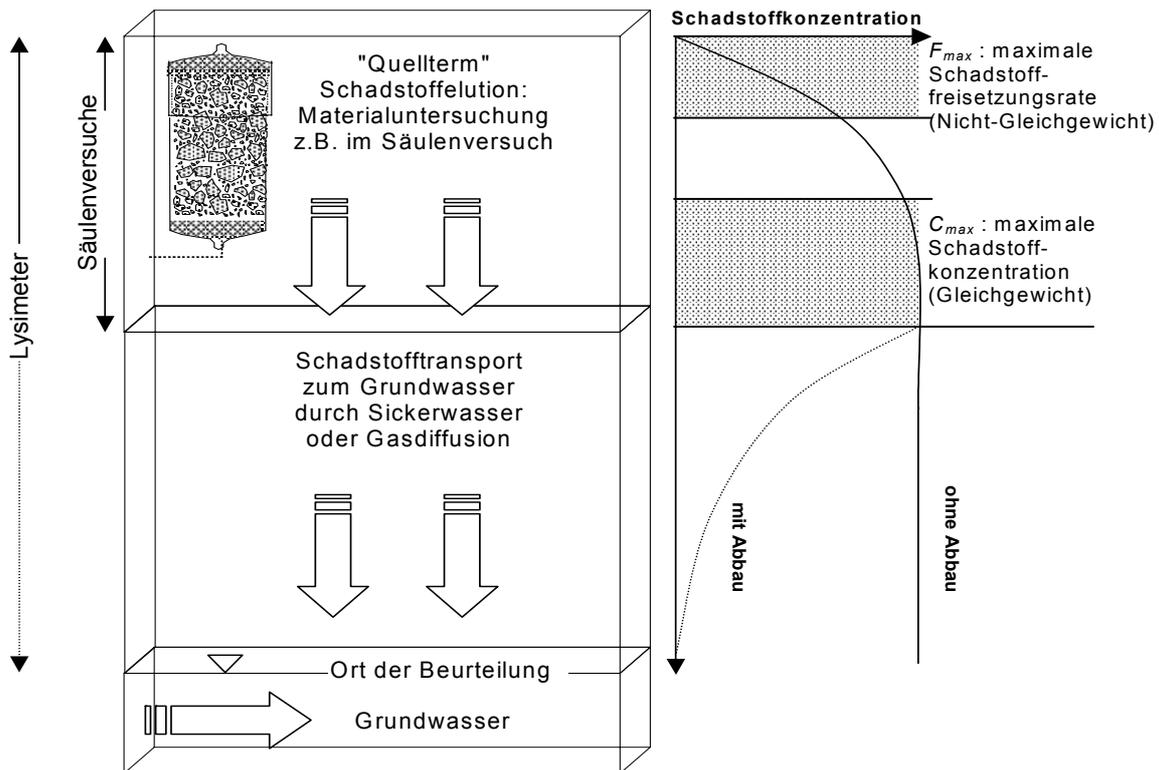


Abbildung 2.2: Zweiteilung der Sickerwasserprognose in einen Quellterm und einen Transportterm. Rechts: Zunahme der Stoffkonzentrationen im Sickerwasser entlang der Sickerstrecke. Anfangs max. Schadstoff-Freisetzungsrate (Ungleichgewicht: F_{max}). Bei längeren Fließstrecken (bzw. -zeiten) können sich die maximal möglichen Konzentrationen im Wasser einstellen (C_{max} : Gleichgewichtskonzentration $C_{w,eq}$ bei der Desorption bzw. die Löslichkeit von Schadstoffen $C_{w,sat}$ bei residualer Phase). Auf dem weiteren Weg zum O. d. B. und im Grundwasser kann es z. B. durch Bioabbau zu einem Rückgang der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser kommen (aus GRATHWOHL & SUSSET, 2001).

2.4 Stand der Forschung

2.4.1 Quellterm

2.4.1.1 Materialuntersuchungen

Die BBodSchV (Anhang 1, 3.3) empfiehlt neben Säulenversuchen auch Lysimeterversuche zur Untersuchung der Quellstärke organischer Schadstoffe. Sie unterscheiden sich von den Säulenversuchen dadurch, dass sie auch den Transportpfad (zumindest zum Teil) inkl. der dort stattfindenden Rückhalte- und Abbauprozesse beinhalten können (vgl. Abbildung 2.2). Deshalb sind mit Lysimetern ermittelte Sickerwasserkonzentrationen auch nicht immer mit den in Säuleneluatungen gefundenen Konzentrationen vergleichbar (GRATHWOHL & SUSSET, 2001).

In der Praxis werden die gegenüber Lysimeterversuchen wesentlich praktikableren Säulenversuche eingesetzt, die Vorgehensweise orien-

tiert sich an der Vornorm DIN V 19736 (1998, derzeit zurückgezogen) und am Merkblatt 20 (LUA NRW, 2000).

Säulenversuche gelten als etablierte Methode zur Bestimmung von Desorptions- bzw. Lösungsraten von Schadstoffen aus kontaminiertem Material. Ringversuche mit PAK-kontaminierten Proben eines Gaswerkgeländes zur Prüfung der Reproduzierbarkeit des DIN V 19736-Versuches ergaben hinreichende Wiederholungskoeffizienten von 12 – 28 % (BLANKENHORN, 1997). Laborübergreifende Vergleichskoeffizienten lagen bei ca. 30 % (WEIß et al. 1997).

HENZLER (2004) und MADLENER (2004) wendeten den Säulenversuch nach DIN V 19736 erstmalig zur Elution von PAK aus grobstückigen mineralischen Abfällen (Abbruchmaterialien, Hausmüllverbrennungaschen) und aus feinkörnigem Baggertgut (Hafenschlicke, kohlige Auesedimente) an. Bei gegebener Homogenität der Proben können die Versuchsergebnisse (Konzentrationswerte und zeitlicher Konzentrationsverlauf) mittels Parallelelutionen desselben Materials mit dem

DIN V 19736-Verfahren sehr gut reproduziert werden. Diese gute Reproduzierbarkeit gilt auch laborübergreifend bei erstmaliger Anwendung des Verfahrens (Elution von Referenzmaterialien im F&E-Verbundprojekt "Sickerwasserprognose" des BMBF). Damit wurde auch die einfache und praktikable Durchführung des Versuchskonzepts nachgewiesen (Ergebnisse zusammengefasst in GRATHWOHL & SUSSET, 2003).

Gängige Elutionsmethoden wie "Schütteltests" (z. B. nach DIN EN 12457-4, 2002) und der Bodensättigungsextrakt ("BSE" nach BBodSchV, Anhang 3, Absatz 3.1.2) können wegen methodischer Probleme nicht für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe eingesetzt werden (dies gilt vor allem für lipophile Stoffe). Die bei Schüttelungen auftretenden Artefakte durch Suspensions-/Emulsionsbildung (z. B. bei mit Mineralöl kontaminierten Proben, WEIß 1998) sowie Minderbefunde durch Filtersorption und Sorption an Bauteilen (auch bei BSE) werden beim Säulenversuch infolge der langsamen und gleichmäßigen Durchströmung und durch die Verwendung von ausschließlich inertem Material vermieden. Da die Trübe im Säuleneluat in der Regel nach wenigen Tagen auf Werte wie im Grundwasser zurückgeht, muss nicht vorfiltriert werden (WEIß, 1998).

Der Säulenversuch kommt mit naturnahen Wasser/Feststoffverhältnissen (W/F von ca. 1:5, gegenüber Schütteltest mit W/F von 2:1 bis 10:1) den Feldbedingungen relativ nah - eine Abweichung stellt allerdings die versuchsbedingte Wassersättigung dar. Bei der Schüttel-elution können einerseits Verdünnungseffekte (infolge der hohen W/F-Verhältnisse) oder Minderbefunde durch Filtersorption zu einer Unterschätzung, andererseits Suspensionsbildung und große Kontaktflächen (infolge der Vereinzelung der Körner) zu einer Überschätzung der Konzentration im Sickerwasser führen.

Der wichtigste Vorteil der dynamischen Elution gegenüber den genannten statischen Tests wird in der Möglichkeit einer Trendaussage (durch zeitlich kontinuierliche Beprobung und Analytik des Eluates) bzw. einer Langzeitprognose (mittels Vorwärtsmodellierungen) des zeitlichen Verlaufs des Stoffaustrages gesehen. Aussagen zur zeitlichen Quellstärkenentwicklung gewinnen derzeit auch für anorganische Schadstoffe zunehmend an Bedeutung. So könnte mit Säulen- und Lysimeterversuchen überprüft werden, ob die Überschreitungen von

GFS im Sickerwasser z. B. an der Unterkante eines Verwertungsmaterials zeitlich beschränkt ist (GFS-Überschreitungen über "kurze Zeiträume" nach LAWA, 2003, siehe Abschnitt 2.2). Entsprechend haben einige aktuelle Normungs- und Forschungsaktivitäten zum Ziel, ein Säulenversuchsverfahren zu entwickeln, mit dem gleichzeitig das Freisetzungsverhalten sowohl anorganischer als auch organischer Schadstoffe untersucht werden kann (SUSSET et al. 2004, Normungsaktivitäten im CEN TC 292 WG 6 zur PrEN 14405).

Für die Bewertung der im Säuleneluat ermittelten Schadstoffkonzentrationen hinsichtlich der Übertragung der Ergebnisse auf Feldbedingungen und zum Vergleich der Säulenversuchsergebnisse mit Ergebnissen anderer Elutionsmethoden ist eine Unterscheidung zwischen GG/UG-Bedingungen im Säulenversuch erforderlich (eine detaillierte Definition des Gleichgewichtsbegriffs wird in Kapitel 4, Abschnitt 4.1.2 gegeben).

Die unter In-situ-Bedingungen an einem bestimmten Ort der Sickerstrecke, zu einer bestimmten Zeit zu erwartende und von vielen Randbedingungen (Sickerrate, Lagerungsdichte, Wegsamkeiten etc.) abhängige tatsächliche Konzentration im Sickerwasser kann nur dann genau bestimmt werden, wenn die In-situ-Verhältnisse in der Säule exakt abgebildet werden.

Bei GG-Bedingungen ist jedoch eine vereinfachte Gefahrenbeurteilung möglich, denn die (maximale) GG-Konzentration kann im Sinne eines „Worst-case-Ansatzes“ direkt auf den Ort der Beurteilung übertragen werden. Bei UG-Bedingungen muss die unter In-situ-Bedingungen zu erwartende Konzentration im Sickerwasser aus den im Labor bestimmten maximalen Freisetzungsraten berechnet werden (GRATHWOHL 2000 a/b, Berechnungsverfahren detailliert in DIN V 19736, 1998).

Um die schwierige Unterscheidung GG/UG zu umgehen, wird bis heute verbreitet der einfacher und kostengünstigere "Schütteltest" nach DIN EN 12457-4 auch für organische Schadstoffe zur Bestimmung einer GG-Konzentration eingesetzt, was nachweislich zu falschen Ergebnissen führen kann (siehe oben).

Derzeit wird eine Säulenversuchsmethode angestrebt, "welche unabhängig von der Bindungsform der Schadstoffe die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen und somit eine wesentlich vereinfachte und sichere Auswertung der Befunde über die Eluatkonzentration

ermöglicht“ (Ausschreibung des BMBF zum F&E-Verbundvorhaben “SiWaP“; SCHMIDT & ZEISBERGER, 2001). Vorgehensweisen, um die Gleichgewichtseinstellung zu erreichen, werden auch in verschiedenen Praxispapieren zur Sickerwasserprognose diskutiert (u. a. NIEDER-SÄCHSISCHER ARBEITSKREIS SICKERWASSER-PROGNOSE, 2001; LUA NRW, 2002).

Das LUA NRW (2000) stellt mit dem Merkblatt 20 bereits eine Säulenmethode zur Bestimmung von GG-Konzentrationen vor. Diese baut zwar auf die DIN V 19736 auf, durch die Anpassung von Fließgeschwindigkeiten und der Säulendimensionierung werden aber i. d. R. fünf Mal höhere Kontaktzeiten des Perkolates mit dem kontaminierten Material eingestellt, um eine “Verschiebung der Elutionsbedingungen“ in Richtung GG zu erreichen. Allerdings ist im Fall einer Gleichgewichtselution über den gesamten Versuchszeitraum (GG-Plateau) keine Trendaussage zum zeitlichen Verlauf der Quellstärke mehr möglich (z. B. Hochrechnung der In-situ-Abreicherungszeiten aus der Abreicherungszeit im Säulenversuch, detailliert in Kapitel 6).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde auch untersucht, ob mit einer kombinierten Extraktions- und Elutionsmethode am *Accelerated Solvent Extractor* (ASE) die Feststoff/Wasser-Verteilung der Schadstoffe im GG gemessen werden kann (vgl. Kapitel 3). Ein solches Kombiverfahren unter Beibehaltung des Säulenversuchs nach DIN V 19736 könnte dem Ziel der Bestimmung einer GG-Konzentration gerecht werden, ohne auf den wesentlichen Vorteil der dynamischen Elution - einer Trendaussage über die zukünftige Entwicklung der Schadstofffreisetzung - zu verzichten.

2.4.1.2 Modellierung der Quellstärke

Im Hinblick auf die typischen Problemstellungen bei der Gefahrenbeurteilung von Altlasten wie z. B. der Ausbreitung von Teerölphasen, deren Auflösung in der gesättigten Zone und der Wiederanlagerung gelöster Schadstoffe in niedrigerpermeablen, ggf. hochsorbierenden Aquiferbereichen, lag der Schwerpunkt der Forschungsbemühungen der letzten Jahre auf der quantitativen Beschreibung lösungskinetischer Prozesse (MILLER et al., 1990; MAYER & MILLER, 1996; JOHNSON & PANKOW, 1992) und Sorptionsprozessen organischer Schadstoffe in Geosorbenten (WEBER et al., 1991; XING & PIGNATELLO, 1997; LUTHY et al., 1997; Xia & BALL, 1999; siehe auch ALLEN-

KING et al. 2002). Die Modellansätze werden heute schwerpunktmäßig für die Transportprognose weiterentwickelt. Die Quantifizierung der Quellstärke mittels Stofffreisetzungsmodellen wird für die Praxis der Sickerwasserprognose bisher wenig diskutiert.

Unter der Annahme eines vollständig reversiblen Sorptionsverhaltens können die Modellansätze jedoch auch zur Quantifizierung der diffusionslimitierten Quellstärke organischer Schadstoffe (Desorptionskinetik, vgl. Abgrenzung in Kapitel 1, Abschnitt 1.3.2) der hier relevanten niedrigkontaminierten hochporösen Materialien eingesetzt werden.

Es kommen folgende Modellansätze in Frage:

Gleichgewichtsmodelle: In GG-Modellen wird an allen Orten ein GG-Zustand zwischen gelöster Verbindung und der Feststoffphase (lokales Gleichgewicht) angenommen. Dem oftmals kinetischen Sorptionsverhalten wird nicht Rechnung getragen.

Kinetik 1. Ordnung: Zur mathematischen Beschreibung des kinetischen Prozesses der Sorption-/Desorption wird häufig ein empirisches Ratengesetz 1. Ordnung (z. B. SPURLOCK et al., 1994; FETTER, 1993) verwendet. Diese Modelle eignen sich i. d. R. nicht für eine prozessbasierte Vorwärtsmodellierung der Schadstofffreisetzung, da die empirische Ratenkonstante meist nicht bekannt ist und z. B. durch Modellkalibrierung ermittelt werden muss.

Intrapartikeldiffusion (IPD): Die Schadstofffreisetzung wird häufig durch langsame aquatische Diffusionsprozesse im wassergefüllten Intrapartikelporenraum limitiert (u. a. BALL & ROBERTS, 1991; GRATHWOHL & REINHARD, 1993). Für bestimmte Vereinfachungen, Anfangs- und Randbedingungen kann IPD aus einem sphärischen Korn heraus (Desorption) bzw. in das Korn hinein (Sorption) basierend auf dem zweiten Fick’schen Gesetz (CRANK, 1975) analytisch berechnet werden.

U. a. GRATHWOHL et al. 1990; HARMON & ROBERTS, 1994, FARRELL & REINHARD, 1994 setzten analytische IPD-Modelle erfolgreich zur Simulation der Desorption hydrophober organischer Schadstoffe aus kontaminierten Aquifermaterialien unter gesättigten Bedingungen ein.

“Kombinationsmodelle“: U. a. GRATHWOHL & REINHARD (1993) und HARMON & ROBERTS (1994) stellten bei der Anwendung eines reinen IPD-Modelles zur Modellierung des Frei-

setzungsverhaltens halogener Alkene aus Aquifermaterialien eine Unterschätzung der Desorptionsrate zu Versuchsbeginn und eine Überschätzung der Desorptionsrate im Langzeitelutionsverhalten fest. Begründet wird dies mit einer großen Schwankungsbreite von Korngrößen und Sorptionseigenschaften einzelner Lithokomponenten im heterogenen Material (FARRELL & REINHARD, 1993; WERTH et al., 1997), was zu einer unterschiedlichen Erreichbarkeit von „Sorptions-/Desorptionsplätzen“ führt.

In Kombinationsmodellen wird zur Unterscheidung zwischen „schnellen“ und „langsamen“ Sorptionsplätzen die Feststoffphase in zwei oder mehrere Fraktionen unterteilt und die unterschiedlichen Sorptions-/Desorptionsregimes werden durch eine Kombination aus den oben genannten analytischen Modellansätzen angenähert. Chemische Ungleichgewichtszustände (der Sorptionsvorgang selbst ist limitierend) werden i. d. R. über Kinetik 1. Ordnung mit unterschiedlichen Ratenkonstanten beschrieben („Two-Site“-Modelle; u. a. CONNAUGHTON et al., 1993; VAN DER ZEE & VAN RIEMSDIJK 1986). Die unterschiedliche Zugänglichkeit von Sorptionsplätzen (oder Zonen unterschiedlicher Mobilität) kann durch die Kombination von Kinetik 1. Ordnung und Intrapartikeldiffusion („Two-Region“-Modelle) berücksichtigt werden (weitere Beispiele: Kombination von IPD-Modellen mit gefitteten Tortuositätsfaktoren und Konstriktivitätsfaktoren, WERTH et al., 1997; Kinetik 1. Ordnung + IPD, MERKEL, 1996; GG-Ansatz + IPD oder Kinetik 1. Ordnung, PIGNATELLO et al., 1993).

Numerisches IPD-Modell: Bei stark heterogenem Material und nichtlinearem Sorptionsverhalten können Schadstoffdesorptionsraten mit einfachen analytischen Modellen und gemittelten Parametern zur Beschreibung der Heterogenität des Systems nicht mehr hinreichend genau abgeschätzt werden (KLEINEIDAM et al., 1999a; KLEINEIDAM et al., 1999b, KLEINEIDAM et al., 1999c; BALL, 1989).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das numerische Modell SMART (FINKEL, 1999) zur Berechnung der Sorptions-/Desorptionskinetik

auch mit nichtlinearen Sorptionsisothermen (BOLD, 2004) eingesetzt. Nachfolgend wurde untersucht, ob die komplexen numerischen Elutionsverläufe mit den oben genannten vergleichsweise einfachen analytischen Ansätzen („lokales Gleichgewicht“ und „IPD“) approximiert werden können.

2.4.2 Transportprognose

2.4.2.1 Prozesse

Im Prinzip kehren sich beim Transport die bei der Freisetzung von Schadstoffen zu beachtenden Prozesse um - in der Schadstoffquelle freigesetzte Stoffe können während des Transports zum Grundwasser z. B. wieder sorbiert, d. h. retardiert werden. Bei konstanter Sickerrate können die Schadstoffflüsse und auch die sich einstellenden Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser aus dem kontaminierten Material heraus (Quellterm) vereinfachend als zeitlich konstant betrachtet werden (an der Untergrenze der Schadstoffquelle gilt: $Q = \text{konstant}$, $C = \text{konstant}$, $F = \text{konstant}$). Für diese vereinfachenden Anfangs- und Randbedingungen wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit „Prinzipszenarien“ zur Veranschaulichung der wesentlichen Transportprozesse mit einfachen analytischen Lösungen der 1D Advektions- und Dispersions-Gleichung (OGATA & BANKS, 1961) modelliert. Abbildung 2.3 zeigt die in einem elektronischen Datenblatt (MathCad) berechneten Konzentrationsprofile für Retardation, Retardation + Abbau und Retardation + Abbau + partikelgetragenem Transport entlang bevorzugter Fließwege. Eine detaillierte Beschreibung der Prozesse geben GRATHWOHL & SUSSET (2001).

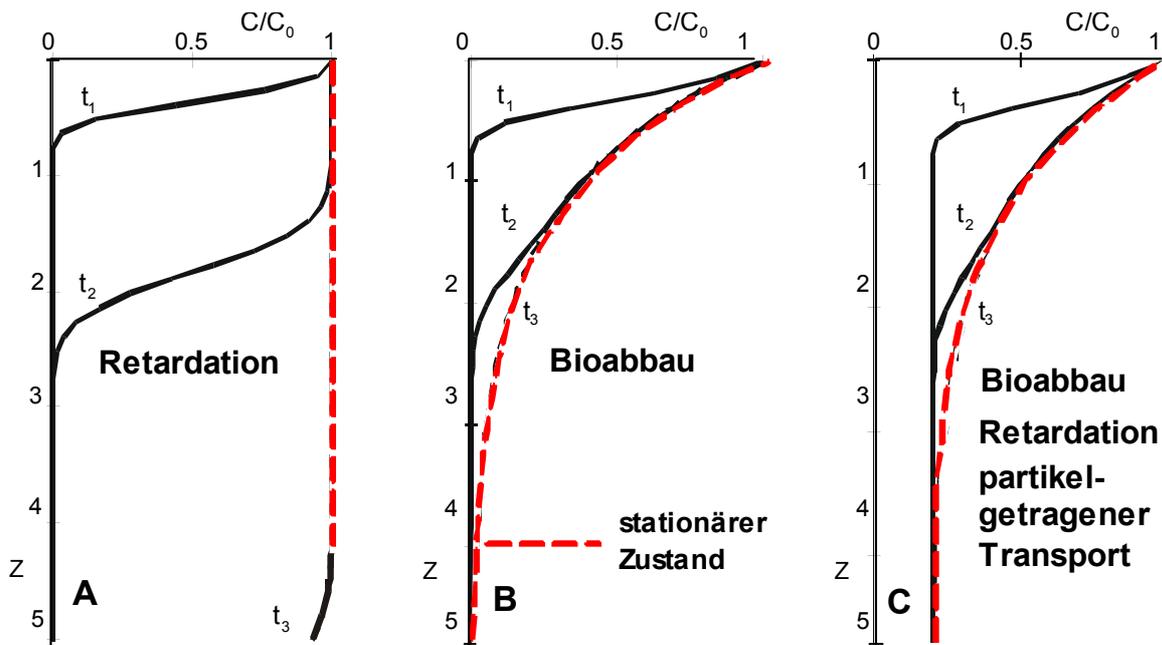


Abbildung 2.3: Vergleich der verschiedenen Transportprozesse beim Sickerwassertransport von Schadstoffen zum Grundwasser (O. d. B.). Die Kurven zeigen die Konzentrationsverteilung des Schadstoffes über die Tiefe z [Meter] zu verschiedenen Zeitpunkten: $t_1 = 1$ Jahr, $t_2 = 6$ Jahre, $t_3 = 16$ Jahre \cong stationärer Zustand (gestrichelte Linien), d. h. keine Änderung des Konzentrationsprofils (Grundwasserneubildungsrate: 1 mm Tag^{-1} ; longitudinale Dispersivität α_L : $2,8 \text{ cm}$; wassererfüllter Porenraum θ : $0,1$; Retardationskoeffizient R_d : 10).

A: Stofftransport ohne Abbau, nur Retardation: Im hier vorgestellten vereinfachten Fall (GG-Ansatz) wurde die Retardation direkt aus dem Sorptionskoeffizienten (K_d), der Trockenraumdichte und dem wassererfüllten Porenraum bei der Feldkapazität berechnet (siehe Kapitel 4, Abschnitt 4.2.5.1, Gl. 4-10). Die (reversible) Sorption von Schadstoffen im Untergrund führt lediglich zu einer Verzögerung (Retardation) des Stofftransports relativ zur reinen Sickergeschwindigkeit, d. h. die Schadstoffe treten nach einer gewissen Zeit (>16 Jahre, in Abhängigkeit vom Retardationsfaktor) in unverminderter Konzentration am O. d. B. auf.

B: Bioabbau: Für die gleichen Anfangs- und Randbedingungen der Ogata-Banks-Gleichung wurde hier eine eindimensionale Lösung nach BEAR (1979) zur Beschreibung des advektiv-dispersiven 1D-Flusses unter Berücksichtigung von Abbaukinetik 1. Ordnung eingesetzt. Der Berechnung liegt eine Halbwertszeit des abbaubaren Stoffes von 1 Jahr zugrunde. Die Schadstoffkonzentration nimmt im günstigsten Fall (biologisch gut abbaubare Stoffe) soweit ab, dass kein Schadstoffeintrag mehr ins Grundwasser erfolgt (vgl. stationärer Fall für $t_3=16$ Jahre).

C: Präferentielle Fließwege: Ein Teil der Schadstoffe (20 %) gelangt so rasch ins Grundwasser, dass Rückhalte- (Retardation) und

Abbauprozesse (Bioabbau) nicht vollständig greifen ("preferential flow" und/oder partikelgetragener Transport). Die einfachste Möglichkeit, diesem raschen, extrem von den Standortbedingungen abhängigen Stofftransport bei der Sickerwasserprognose Rechnung zu tragen, liegt hier in der Annahme, dass ein gewisser Anteil der Schadstofffracht (z. B. 20 %) keinen Rückhalte- und Abbauprozessen unterliegt und dieser Anteil der Stoffkonzentration praktisch immer am O. d. B. vorliegt.

REINSTORF et al. (2001) stellen eine Sammlung von Modellen zum Transport von gelösten Stoffen in der ungesättigten Zone vor und kommen zu dem Ergebnis, dass den meisten Stofftransport-Modellen einige für die Sickerwasserprognose wesentliche Prozesse fehlen.

Eine Durchsicht von Arbeitshilfen und Praxispapieren zur Sickerwasserprognose der Länder (zusammengefasst in SCHMIDT, 2001) verdeutlicht, dass die Transportprognosemodellierung bisher keineswegs standardmäßig durchgeführt wird. Vielmehr werden sogenannte "verbal-argumentative Transportprognosen" empfohlen (katalogartige Beurteilung der Schadstoffmobilität über Feststoffgesamtgehalte, physikochemische Eigenschaften der Schadstoffe und Bewertung von Standortfaktoren wie z. B. Mächtigkeit der Rückhaltezone; HLUG, 2001 und LFW, 2001).

2.4.3 Relevanz des Quellterms

Lysimeterversuche zeigen, dass die Quellstärke verschiedener Schadstoffe aus Materialien, die für die Sickerwasserprognose relevant sind, im Gegensatz zur oben genannten Annahme oftmals nicht zeitlich konstant ist.

Bei leichtlöslichen Schadstoffen (z. B. Chlorid, Sulfat, Phenole) zeigt sich ein exponentielles Abklingen der Sickerwasserkonzentrationen an der Unterkante der Quelle. Die Lebensdauer der Quelle hängt in diesem Fall maßgeblich von der Größe des "Schadstoffreservoirs" ab (u. a. gegeben durch die Schichtmächtigkeit).

Hydrophobe, abbaubare organische Schadstoffe, die durch diffusionlimitierte Desorption freigesetzt werden, stellen zwar Langzeitquellen dar, insbesondere PAK zeigen aber infolge der "Störung" von Sorptions-/ Desorptionsgleichgewichten durch die instationären Fließbedingungen im Quellterm und infolge eines "trägen Anpassungsprozesses" der Bioaktivität an die variable Nährstoffsituation eine stark variable Quellstärke (unterschiedlich effektiver Bioabbau in der Quelle selbst; STIEBER et al. 2004, SUSSET et al., 2004).

SCHNEIDER & STÖFEN (2002) zeigen anhand einfacher Szenariomodellierungen, dass die Vernachlässigung des experimentell nachgewiesenen Zeitverhaltens des Quellterms zu Fehlern bei der Transportprognose der Konzentrationen am O. d. B führen kann. Nicht abbaubare und/oder nichtflüchtige Schadstoffe würden bei einer zeitlich konstanten Quellstärke auch am O. d. B. langfristig die Quellkonzentration einstellen. Bei endlichem Quellterm kann jedoch infolge der Dispersionseffekte selbst dann eine Konzentrationsabminderung auftreten, wenn die Schadstoffe weder Sorption noch Abbau unterliegen ("Auffächerung der Konzentrationsfront").

BOLD (2004) untersuchte den Einfluss der zeitlichen Quellstärkeentwicklung in Szenariomodellierungen zur Transportprognose mit dem hier angewendeten Modell SMART unter Berücksichtigung von präferentiellen Fließwegen, Retardations- und Abbauprozessen. Danach können bei zeitlich konstanter Quellstärke präferentielle Fließwege zu erhöhten Schadstoffkonzentrationen am Ort der Beurteilung führen, da für den Schadstoffanteil, der relativ rasch durch die bevorzugten

Fließwege transportiert wird, weniger Zeit für den Bioabbau zur Verfügung steht.

Bei endlichen Quellen können präferentielle Fließwege jedoch auch zu einer Verringerung der maximalen Schadstoffkonzentration am O. d. B. führen, wenn ein Teil der Schadstoffe aus dem begrenzten "Schadstoffreservoir" über die bevorzugten Wegsamkeit bereits abgereichert ist, bevor die Matrixflusskomponente hinzutritt (Verdünnung).

Neben dem quantitativen Wert der Quellstärke (Maximalkonzentration als Input für die Transportprognose) kann demnach auch der zeitliche Verlauf der Quellstärke die am O.d.B zu erwartende und nach den PW der BBODSCHV (1999) zu beurteilende Schadstoffkonzentration beeinflussen.

3 Kombi-Elution/Extraktion mit ASE zur Bestimmung der Stoffverteilung zwischen Feststoff/Wasser

3.1 Einleitung

Das Verfahren der beschleunigten Lösemittelextraktion (DIONEX-Handelsname ASE: *Accelerated Solvent Extraction*), im Englischen auch als *Pressurized Fluid Extraction* (PFE) bezeichnet, wurde zum ersten Mal von RICHTER et al. (1995) und EZZELL et al. (1995) beschrieben. Bei dem Extraktionsverfahren werden organische und/oder wässrige Lösemittel bei erhöhten Temperaturen und Drücken eingesetzt, um eine möglichst vollständige Extraktion des Analyten aus Feststoffen oder halbfesten Materialien zu erreichen.

DIONEX (2000) stellte dazu eine automatisierte ASE-Apparatur vor. Eine integrierte Hochdrucksäulenapparatur erlaubt die "Hintereinanderschaltung" von Wasserelutionen und Feststoffextraktionen mit unterschiedlich geeigneten Lösemitteln bei variablen Temperaturen und Extraktionszeiten und bei einem konstant hohen Druck von 100 bar (Modell ASE 300).

Die im Folgenden vorgestellten ASE-Testreihen zielten auf die Entwicklung einer einfachen und kostengünstigen ASE-Methode ab, mit der sowohl die Konzentration organischer Schadstoffe im Feststoff als auch im Wasser unter "gleichgewichtsnahen" Bedingungen und in einem Arbeitsgang bestimmt werden sollte. Die Schadstoffverteilung zwischen Feststoff und Wasser bei Gleichgewicht und resultierende Verteilungskoeffizienten (K_d) sind wichtige Kenngrößen u. a. für die Sickerwasserprognose.

3.1.1 Stand der Forschung

Aus der Literatur liegen einige Untersuchungsergebnisse zum Einfluss der ASE-Bedingungen (Druck, Temperatur und Extraktionszeit) und der Eigenschaften von Lösemitteln auf die ASE-

Wiederfindungsraten von PAK aus "frisch" mit PAK dotierten Referenzmaterialien vor (u. a. JENSEN et al., 1996; SCHANTZ et al., 1997; RICHTER, 2000). Basierend auf diesen Forschungsergebnissen entstand eine für die Extraktion von PAK aus Boden, Schlamm und festen/halbfesten Abfällen optimierte und validierte ASE-Standardmethode (Methode 3545; Solid Waste Methods; US-EPA, 1995). DIONEX (2000) stellt dazu eine Methodenkonkretisierung vor (Applikationsnotiz 313).

Für die Methodenentwicklung der vorliegenden Arbeit waren folgende aktuelle Forschungsergebnisse besonders relevant:

U. a. JENSEN et al. (1996) und RICHTER et al. (1995) finden mit Gemischen aus einem unpolaren und einem polaren Lösemittel im Volumenverhältnis 1:1 weit höhere Extraktionsausbeuten von PAK aus dotierten marinen Sedimenten und Oberböden als mit "rein" unpolaren Lösemitteln. Dabei reichte nur ein Extraktionsschritt zur quantitativen Extraktion aus. Die Effektivität des Lösemittels hängt maßgeblich von der "Ähnlichkeit" der Polarität des Lösemittels und des Analyten ab.

Die Extraktionseffizienz hängt zudem stark vom Wassergehalt der Probe ab. RICHTER (2000) und SCHANTZ et al. (1997) zeigen, dass getrocknete Proben unabhängig von der Wahl des Lösemittels (bzw. der Lösemittelmischung) und unabhängig von Temperaturvariationen quantitativ extrahiert werden können, sofern die Temperaturen mindestens 100 °C betragen. Bei feuchten Proben mussten dagegen Gemische aus einem unpolaren Lösemittel mit einem polaren Lösemittel (hier Aceton) und Temperaturen von mindestens 175 °C eingesetzt werden, um die PAK vollständig aufzuschließen. Mit "rein" unpolaren Lösemitteln konnten maximal 30 % der dotierten PAK-Menge aus feuchten Proben wiedergewonnen werden.

SCHANTZ et al. (1997) untersuchten auch den Einfluss des Druckes auf die Extraktionsausbeuten der ASE von PAK aus getrockneten

marinen Sedimenten (dotierte Referenzmaterialien) mit dem organischen Lösemittel Dichlormethan (DCM). Drücke >100 bar erlauben eine Flüssigextraktion bei sehr hohen Extraktionstemperaturen, was in erster Linie zu einer besseren Benetzung des Materials führt. Druckvariationen oberhalb 1000 psi beeinflussten die Extraktionseffizienz der ASE erwartungsgemäß nur noch geringfügig.

Mit einer ASE-Standardmethode (US-EPA, 1995) wurden im Vergleich zum Soxhletverfahren (JENSEN et al., 1996; RICHTER et al., 1995; RICHTER, 2000; SCHANTZ et al., 1997; GAN et al., 1999 und HEEMKEN et al., 1997) und im Vergleich zu vier weiteren Methoden ("Focused Microwave Assisted Extraction (FMAE)", "Supercritical Fluid Extraction (SFE)", "Sonication Extraction (SE)" und "Soxleth Extraction", DUPEYRON et al., 1999) die höchsten PAK-Wiederfindungsraten aus PAK-dotierten trockenen Referenzmaterialien erzielt. Zudem wiesen die ASE-Extraktionsergebnisse für alle 16 EPA-PAK im Methodenvergleich die höchste Reproduzierbarkeit auf - Lösemittelverbrauch und Zeitaufwand waren zugleich am niedrigsten.

Die Literaturdurchsicht verdeutlicht, dass nur in wenigen Fällen der Einfluss von Matrixeffekten, Kontaminationsart und Kontaminationsalter auf die ASE von PAK mit organischen Lösemitteln untersucht wurde (überwiegend wurden frisch dotierte Referenzmaterialien untersucht). Dazu müssen "reale Proben" eingesetzt werden, die sich hinsichtlich der Textur, der Sorptionseigenschaften und der Kontaminationsgeschichte stark unterscheiden.

ZULOAGA et al. (2000) schätzen bei der ASE „realer“ Bodenproben mit „natürlicher“ Kontamination den Gehalt an organisch gebundenen Kohlenstoff, den Tongehalt und die Benetzbarkeit der Proben durch das Lösemittel (gegeben durch die Textur der Matrix und die Viskosität des Lösemittels) als wichtigste Steuergrößen für die Effektivität der ASE ein.

Zur ASE-Wasserelution liegen bisher nur wenige Literaturergebnisse vor: HUBERT et al. (2001) gehen bei der ASE-Wasserelution von einer GG-Einstellung aus, was durch große Kontaktzeiten (max. 99 Minuten bei ASE-Modell 300), hohe Drücke (Benetzung großer Kontaktflächen) und relativ kleine W/F-Verhältnisse begünstigt wird (siehe auch HAUCK & SCHULZ, 2000; JENSEN et al. 1996).

HAWTHORNE et al. (1994, 2000) und ROMERO et al. (2002) wiesen bei der ASE mit Wasser eine Zunahme der PAK-Auslaugbarkeit mit zunehmender Wassertemperatur (ASE-Tests zwischen 50 °C und 400 °C, bei konstant hohem Druck) nach und führen dies auf eine Abnahme der Polarität des Wassers (bzw. Abnahme der Dielektrizitätskonstante) zurück. MADLENER (2004) und HENZLER (2004) nutzen diesen Effekt bei der Entwicklung einer ASE-Temperaturgradientenmethode. Ziel ist die Bestimmung einer GG-Konzentration hydrophober Stoffe im Wasser über sequentielle ASE-Wasserelutionen bei erhöhten Temperaturen und nachfolgende Rückrechnung auf die GG-Konzentrationen bei Feldtemperatur über einen einfachen thermodynamischen Zusammenhang (Desorptionenthalpien). Das Verfahren wurde mit der hier entwickelten ASE-Kombimethode gekoppelt.

3.1.2 Vorgehensweise

Die Entwicklung einer kombinierten Extraktions-/Elutionsmethode mit ASE basiert auf dem Standardverfahren nach US-EPA (1995) und der Methodenkonkretisierung von DIONEX (2000). Tabelle 3.1 gibt einen Überblick zur empfohlenen Probenaufbereitung sowie zu den empfohlenen Extraktionsmitteln und Extraktionsbedingungen.

Tabelle 3.1: Standardverfahren zur ASE von PAK aus Boden, Schlamm und halbfestem/festem Abfall, ASE-Bedingungen nach US-EPA-3545 (US-EPA, 1995); Probenaufbereitung nach Applikationsnotiz 313 (DIONEX, 2000)

Probenaufbereitung:	Mischung mit NaSO ₄ /Diatomeen zur Trocknung (wenn Wassergehalt > 10 %) und zur Auflockerung, Mahlen < 1mm
Probenmenge [ml]	30 (ca. 10 - 20 g)
Natriumsulfat [%]	50
Probe [%]	50
ASE – Bedingungen	
Static Time [min]	5
Temperature [°C]	100
Flushing [%]	60
Purge Time [sec]	60
Aceton [%]	50
Dichlormethan [%]	50

Mit dem Ziel einer praktikablen kombinierten Wasserelution- und Extraktion wurde das Standardverfahren schrittweise modifiziert:

- Einsatz **maximaler Probenmengen** zur Bestimmung einer möglichst repräsentativen PAK-Konzentration im Wasser.

- Einsatz **feldfeuchter Originalproben** (naturnahe Verhältnisse, Vermeidung aufwändiger Probenaufbereitungsverfahren).
- **Kopplung ASE-Wasserelution mit Lösemittel-ASE:** Wahl geeigneter Lösemittel zum "Aufschluss" von Restfeuchtigkeit nach der Wasserelution und möglichst effektiver PAK-Extraktion.

Anschließend wurde die **ASE-Kombimethode** über den Vergleich von Messergebnissen aus Parallelextraktionen mit verschiedenen gängigen Extraktionsverfahren **validiert** und Testreihen zur Überprüfung der **Reproduzierbarkeit** des Verfahrens durchgeführt.

Zur Überprüfung der **Anwendbarkeit und Praktikabilität** wurde die ASE-Kombimethode zur Elution/Extraktion zahlreicher heterogener und „natürlich“ kontaminierter Boden- und Abfallproben eingesetzt, wobei direkte Datenvergleiche zwischen Feststoff/Wasser- und Prüfwerkkonzentrationen durchgeführt wurden. Zur Überprüfung der **"Vollständigkeit der ASE"** wurden bei den Materialuntersuchungen zwei weitere Lösemittelfolgeschritte mit verschiedenen polaren und unpolaren Lösemitteln eingesetzt, um die Effizienz der einzelnen ASE-Schritte über den Vergleich der jeweiligen Extraktionsausbeuten zu bewerten.

Abschließend war die **Plausibilität der ASE-Wasserelution** zu prüfen. Dazu wurde die GG-Konzentration im Wasser aus der mit ASE gemessenen Feststoffkonzentration sowohl mit einem **linearen Sorptionsmodell** als auch mit einem **nichtlinearen Sorptionsmodell** berechnet. Der Vergleich der Messdaten mit den berechneten Daten erlaubt im Idealfall eine **Unterscheidung GG/UG bei der ASE-Wasserelution** und eine **Einschätzung der Sorptionsqualität** der verschiedenen Materialien.

Die Grundlagen dieser Sorptionsmodelle werden im folgenden Kapitel dargestellt.

3.2 Grundlagen

3.2.1 Sorption

Der Prozess der An- und Einlagerung organischer Verbindungen aus der wässrigen Phase an bzw. in eine Feststoffphase wird als

Sorption bezeichnet und umfasst sowohl die zweidimensionale Adsorption an Oberflächen oder Grenzflächen als auch die dreidimensionale Absorption - ein vollständiger Phasenübergang mit lösungsähnlichem Charakter. Beide Prozesse können simultan stattfinden.

Auslöser hydrophober Sorption ist die Erhöhung der Systementropie durch die Auflösung strukturierter Wassermolekülhüllen ("*Iceberg-Formation*", FRANK & EVANS, 1945) der quasi gelösten hydrophoben unpolaren organischen Verbindungen. Untergeordnet kann hydrophobe Sorption auch aus schwachen physikalischen zwischenmolekularen Bindungskräften resultieren. Die Auflösung/Neubildung von Wassermolekülhüllen und die schwachen Wechselwirkungen sind reversible Vorgänge. Infolgedessen kann der Sorptionsvorgang organischer Sorbenten an das Sorbat i. d. R. als vollständig reversibel angesehen werden, was zahlreiche Arbeiten bestätigen (zitiert in SCHÜTH, 1994).

3.2.2 Sorptionsisothermen und -mechanismen

Die Sorption organischer Sorbenten über einen Konzentrationsbereich wird als Sorptionsisotherme bezeichnet. Diese setzt die Konzentrationen der Verbindung im Wasser und im Feststoff unter GG-Bedingungen bei einer konstanten Temperatur in Beziehung.

Gleichung 3-1 beschreibt den einfachsten Fall einer linearen Sorption, bei der die GG-Konzentration im Feststoff (an Kornmatrix sorbierte Stofffraktion bzw. Feststoffkonzentration C_s) direkt proportional zur Gleichgewichtskonzentration im Wasser ($C_{w,eq}$) ist.

$$C_s = K_d C_{w,eq} \quad (3-1)$$

Die Steigung dieser linearen Sorptionsisotherme wird durch einen konzentrationsunabhängigen und damit konstanten Verteilungskoeffizienten K_d im Gleichgewicht (verbreitet auch als „*Partitioning*“-Koeffizient bezeichnet) wiedergegeben. Das lineare Sorptionsverhalten hydrophober organischer Schadstoffe in natürlichen Materialien wird auf einen Verteilungsprozess gelöster Stoffe zwischen Wasser und dem natürlichen organischen Material zurückgeführt (u. a. CHIOU et al. 1979, KARIKHOFF et al. 1979). Das organische Material wird dabei als organisches Lösemittel betrachtet (z. B. Polymertheorie nach WEBER et al. 1991).

Vielfach wird eine starke Abweichung vom linearen Sorptionsverhalten in natürlichen Boden-/Wassersystemen festgestellt (das sorptive Aufnahmevermögen gelöster Stoffe nimmt mit steigender Lösungskonzentration i. d. R. ab). Das nichtlineare, also konzentrationsabhängige Sorptionsverhalten wird auf die Heterogenität des organischen Materials (heterogene Verteilung von Sorptionsenergien) und/oder auf hohe Sorptionskapazitäten kohligter Bodenbestandteile zurückgeführt (u. a. XIA & BALL, 1999; KLEINEIDAM et al. 1999; detailliert in ALLEN-KING et al., 2002).

ALLEN-KING et al. (2002) führen das nichtlineare Sorptionsverhalten organischer Stoffe in heterogenen Materialien auf die Dominanz zweier unterschiedlicher Sorbenttypen zurück, in welchen unterschiedliche Sorptionsmechanismen ablaufen:

- Organisches Material, welches Schadstoffe über einen Verteilungsprozess aufnimmt ("Partitioning", lineare Sorptionsisotherme),
- thermisch verändertes organisches Material, welches eine Adsorption organischer Verbindungen zulässt ("Pore Filling").

Die Autoren zeigen, dass die Überlagerung der Porenfüllungs- und der Verteilungsisotherme näherungsweise durch die nichtlineare Freundlichisotherme wiedergegeben werden kann (FREUNDLICH, 1909, Details zu kombinierten Sorptionsisothermen in XIA & BALL, 1999):

$$C_s = K_{Fr} C_{w,eq}^{1/n} \quad (3-2)$$

K_{Fr} [(MM⁻¹) (ML⁻³)^{-1/n}] und $1/n$ [] sind der Freundlichkoeffizient und der Freundlichexponent. Einheiten und numerischer Wert von K_{Fr} hängen von den für C_s bzw. C_w gewählten Einheiten ab. Das Sorptionsverhalten verschiedener Stoffe kann durch eine wesentlich einfachere auf die Wasserlöslichkeit normierte und damit einheitsäquivalente Freundlichisotherme beschrieben werden, wenn das Sorptionsverhalten der Stoffe aus dem Wasser sowohl bei "Pore Filling" (i. d. R. bei geringen Relativkonzentrationen) als auch bei "Partitioning" (i. d. R. bei hohen Relativkonzentrationen) durch die Wasserlöslichkeit gesteuert wird (CARMO et al., 2000).

3.2.3 Berechnung der GG-Konzentration bei linearer Sorption

Unter der Annahme eines linearen "Partitioning"-Prozesses gelöster Stoffe zwischen dem Wasser und dem "Lösemittel organisches Material" kann der Verteilungskoeffizient K_d auf den Gehalt des organisch gebundenen Kohlenstoffs im Boden f_{oc} bezogen werden. Es resultiert ein normierter Verteilungskoeffizient (K_{oc}):

$$K_{oc} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3-3)$$

Die Gleichgewichtskonzentration eines Stoffes im Wasser kann bei linearer Sorption im Idealfall nach dem K_{oc} -Konzept (KARICKHOFF et al., 1979) direkt aus der Feststoffkonzentration bestimmt werden:

$$C_{w,eq} = \frac{C_s}{K_{oc} f_{oc}} \quad (3-4)$$

Die K_{oc} -Werte werden auf der Basis einfacher extrathermodynamischer Beziehungen ("Linear-Free-Relationship") zwischen zwei Lösemittel/Wasser-Systemen (COLLANDER, 1951) abgeschätzt:

$$\log K_{oc} = a \log K_{ow} - b$$

$$\log K_{oc} = -a \log S + b \quad (3-5)$$

Der Verteilungskoeffizient K_{oc} lässt sich demnach über den Oktanol-/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{ow} oder die Wasserlöslichkeit S beschreiben, beides bekannte Kenngrößen für viele organische Verbindungen, a und b sind empirische Konstanten.

Für die Berechnungen im Rahmen der Plausibilitätsprüfungen der ASE-Wasserelution wurden aus der Vielzahl empirischer Korrelationen der Literatur vier neuere Korrelationen zur Ermittlung von K_{oc} ausgewählt, die nach ALLEN-KING et al. (2002) im für PAK relevanten K_{ow} -Bereich eine relativ gute Übereinstimmung zeigen und auf umfangreichen neueren Messdatensätzen beruhen (vgl. Tabelle 3.2).

Tabelle 3.2: Ausgewählte Konstanten a und b zur Berechnung von K_{oc} mittels K_{ow} oder S

a	b	Quelle
$\log K_{oc} = a \log K_{ow} - b$ (K_{oc} [l kg^{-1}]; K_{ow} [l l^{-1}])		
1	0,21	KARICKHOFF et al., 1979
1,06	0,72	XIA, 1998
$\log K_{oc} = -a \log S + b$ (K_{oc} [l kg^{-1}])		
0,89 ¹	0,127 ¹	SETH et al., 1999
1 ²	5,2 ²	ALLEN-KING et al., 2002

¹Mittelwerte aus Literaturdatenvergleich, S in mol l^{-1}
² S in mg l^{-1} bzw. mg kg^{-1} , für K_{oc}^* abgeleitet

Bei den Berechnungen dieser Arbeit wurden Löslichkeiten aus unterkühlter Flüssigkeit (subcooled liquid solubility, S_{sc} aus Tab. 1.1 in Kapitel 1, Abschnitt 1.3.1) verwendet. Diese stellen in neueren linearen K_{oc}/S -Beziehungen verbreitet den Referenzzustand dar.

In vielen Fällen wird die GG-Konzentration im Wasser mit dem K_{oc} -Konzept systematisch stark überschätzt, was mit grundsätzlichen Problemen hinsichtlich der Gültigkeit des Konzeptes begründet wird (detailliert in GRATHWOHL, 1990).

SCHÜTH (1994) fasst die "kritischen" Annahmen des K_{oc} -Konzepts zusammen: Die Sorption findet ausschließlich am organischen Material statt (bei sehr geringem f_{oc} kann jedoch auch Sorption an der mineralischen Phase stattfinden); die Sorption entspricht einer Verteilung (Annahme linearer Isothermen häufig jedoch nichtlineares Sorptionsverhalten); das organische Material verschiedener Böden verhält sich gleich. U. a. GRATHWOHL (1990) und KLEINEIDAM et al. (2002) zeigen, dass das Sorptionsvermögen sehr stark von der Herkunft und der geologischen Geschichte und bei anthropogen überprägtem Material von der Aufbereitungsart (z. B. thermische Überprägung bei Aschen und Schlacken) abhängt, d. h. eine "pauschale" Berücksichtigung über die Fraktion an organisch gebundenem Kohlenstoff ist nicht ausreichend.

3.2.4 Berechnung der GG-Konzentration bei nichtlinearer Sorption

Zur Berechnung der GG-Konzentration im ASE-Wasseluat unter Berücksichtigung nichtlinearer Sorption wurde basierend auf dem oben beschriebenen Allen-King-Konzept eine S -normierte und damit einheits-äquivalente Freundlichisotherme verwendet.

Nach CARMO et al. (2000) gilt:

$$C_s = K_{Fr} C_{w,eq}^{1/n} = K_{Fr}^* \left(\frac{C_{w,eq}}{S} \right)^{1/n} \quad (3-6)$$

K_{Fr}^* bezeichnet hier den einheits-äquivalenten Freundlichparameter. Die S -normierte Freundlichisotherme gilt einheitlich für alle organischen Verbindungen, deren Sorptionsverhalten aus dem Wasser durch die Wasserlöslichkeit wiedergegeben wird. D. h. "ähnliche" Stoffe, die in unterschiedlichen Absolutkonzentrationen, aber vergleichbaren Relativkonzentrationen (C_w/S) in einem Feststoff/Wassersystem vorliegen, unterliegen einem ähnlichen Sorptionsverhalten.

Bei Normierung der Sorption auf den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff resultiert eine Sorptionsisotherme, die nicht nur für verschiedene Verbindungen sondern auch für verschiedene Böden und Verwertungsmaterialien gilt, wenn diese gleichartiges organisches Material enthalten, d. h. eine ähnliche "Sorptionsqualität" aufweisen (vgl. Gültigkeitsbedingungen des K_{oc} -Konzepts). Im Idealfall gelten folgende Beziehungen zwischen C_s/f_{oc} , K_{Fr}^* und S :

$$\frac{C_s}{f_{oc}} = \frac{K_{Fr}^*}{f_{oc}} \left(\frac{C_w}{S} \right)^{1/n-1} = \frac{K_{Fr}^* C_w^{1/n}}{f_{oc} S^{1/n}} \quad (3-7)$$

Bei gegebener Relativkonzentration (C_w/S) eines Stoffes kann ein zugehöriger Verteilungskoeffizient K_d wie folgt berechnet werden (ALLEN-KING et al., 2002):

$$\frac{K_d}{f_{oc}} = \frac{C_s}{C_w f_{oc}} = \frac{K_{Fr}^*}{f_{oc}} \frac{1}{S} \left(\frac{C_w}{S} \right)^{1/n-1} \quad (3-8)$$

D. h. bei gegebener Relativkonzentration ist ein invers-linearer Zusammenhang zwischen K_d/f_{oc} und S zu erwarten.

Bei sehr hohen Konzentrationen nahe der Wasserlöslichkeit S ($C_w/S = 1$) entspricht $K_{Fr}^*/(f_{oc} S)$ dem K_{oc} -Wert und das Produkt $K_{oc} S$ ($= K_{Fr}^*/f_{oc}$) wäre eine material- und stoffunabhängige Konstante. $K_{oc} S$ ($= K_{Fr}^*/f_{oc}$) stellt die auf f_{oc} normierte max. Sorptionskapazität des organischen Materials dar und liegt bei ca. 1 mol kg^{-1} . Für die hier untersuchte Schadstoffklasse der PAK mit Molgewichten der Einzelspezies zwischen 128 g mol^{-1} (Nap) und 276 g mol^{-1} (BghiP) (vgl. Tabelle 1.1, Kapitel 1, Abschnitt 1.3.1) wurde ein mittlerer repräsentativer Wert für K_{Fr}^*/f_{oc} von 160 g kg^{-1} verwendet.

3.3 Material und Methoden

3.3.1 Probenauswahl und Untersuchungsumfang

Für die ASE-Testreihen wurden Abfall- und Bodenproben ausgewählt, die sich sowohl in der Textur als auch im Kontaminationsgrad stark unterscheiden. Tabelle A I.1 im Anhang fasst Materialeigenschaften und Herkunft zusammen.

Im Rahmen der ASE-Methodenentwicklung wurden die Bodenproben BII und BIII (Stadtoberböden mit künstlicher Auffüllung) und der Feinanteil eines Hafenschlickgutes (Hamburger Hafenschlick, HHS) eingesetzt. Der Feinkornanteil des Baggergutes wurde nach dem METHA-Verfahren abgetrennt und durch Eindicken und Siebbandpressung auf ca. 50% der Trockensubstanz entwässert (detailliert in MADLENER, 2004). Im Rahmen einer 10-fach-Beprobung (Mischproben) des Hafenschlicktrenngutes und nachfolgender "Hot-Methanol-Extraktion" (Erläuterung der Methode in Abschnitt 3.3.2) wurden niedrige Vergleichsvariationskoeffizienten von ca. 20 % für die Extraktionsausbeuten der 16 EPA-PAK Einzelpezies und der $\Sigma 16$ EPA-PAK (vgl. Abbildung 3.1) und damit ein hoher Homogenisierungsgrad des Materials ermittelt. Das Material wurde deshalb für Parallelextraktionsversuche zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit der neu entwickelten ASE-Methoden herangezogen.

In Tabelle A I.2 im Anhang sind die bei den verschiedenen ASE-Testreihen gewählten ASE-Methoden zusammengefasst. Die einzelnen Testmethoden wurden zu ASE-Folgeextraktionen "hintereinandergeschaltet". Untersuchungsumfang und die gewählten Methodenabfolgen bei den Folgeextraktionen sind aus der letzten Tabellenspalte ersichtlich (Beispiel: M3–M4–M1–M5 bedeutet ASE-Folgeextraktion: Wasserelution, Aceton-, Cyclohexan-, Toluol-extraktion).

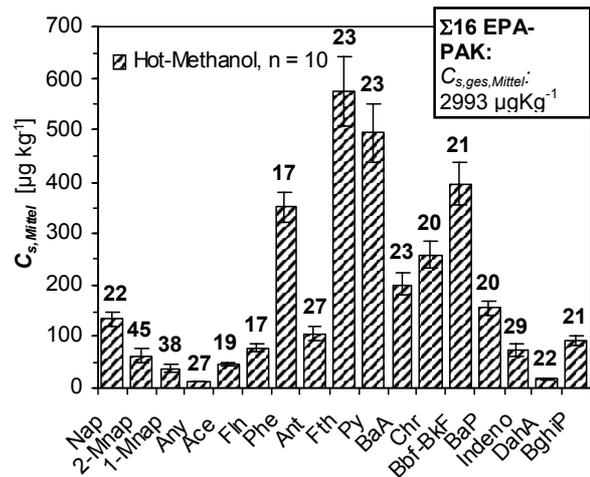


Abbildung 3.1: Mehrfachbeprobung und Extraktion ($n=10$) des Testmaterials Hamburger Hafenschlick: Mit der "Hot-Methanol-Methode" ermittelte mittlere Extraktionsausbeuten und prozentuale Variationskoeffizienten (fette Zahlen) für 16 PAK-Einzelspezies und die $\Sigma 16$ EPA-PAK. Kleine Variationskoeffizienten zeigen einen hohen Homogenisierungsgrad des Materials und damit dessen Eignung zur Validierung der ASE-Methoden an.

3.3.2 Extraktionstechniken

Hot-Methanol-Methode (Hot-M): Hot-M wird verbreitet zur Feststoffextraktion von Bodenproben eingesetzt (BALL et al., 1997) und diente hier als Referenzmethode (Parallelextraktionen von Probenaliquoten, Ergebnisvergleiche mit ASE-Ausbeuten).

40 – 60 g erdfeuchte Probe wird in einem 100 ml Headspaceglas mit 20 – 60 ml Methanol versetzt und luftdicht verschlossen. Das Glas wird in einem elektrischen Sandbad bis zur Höhe der eingefüllten Probe in den Sand eingedrückt und eine Woche lang bei 60 °C equilibriert.

Anschließend wird das überstehende Methanol abgezogen und mit 10 ml internem Standard und 3 ml Cyclohexan versetzt. Danach wird mit einer 10-fachen Menge deionisiertem Reinstwasser aufgefüllt und das Gemisch ca. 1 h geschüttelt. Durch die Wasserzugabe kann die Phasentrennung zwischen Cyclohexan und Methanol optimiert werden. Gleichzeitig wird das Lösungsvermögen des Methanol verringert und ein vollständiger Übergang der PAK in die Cyclohexanphase begünstigt.

ASE: Abbildung 3.2 zeigt das Funktionsprinzip der ASE-Apparatur (Modell ASE 300, DIONEX 2000).

Das Lösemittel (A) wird bei geschlossenem statischem Ventil über eine Pumpe von oben in die Edelstahlextraktionszelle (33 ml, 66 ml oder 100 ml Volumen) bis zu einem Druckanstieg auf 100 bar (konstanter Druck bei Modell ASE 300) eingepumpt. Die Extraktionszelle (C) wird in den Ofen (B) gefahren und auf die gewünschte Extraktionstemperatur (Umgebungstemperatur bis 300 °C) aufgeheizt. Nach einer wählbaren Extraktionsdauer (*Static Time*: 0 – 99 min) wird das Lösemittel mit Stickstoff bei einem Druck von 10 bar (= konstant) aus der Zelle in eine Probenflasche gepresst (Stickstoff *Purge Time*: 0 - 300 sec). Der mit Schadstoff angereicherte Extrakt kann durch Nachpumpen von frischem Lösemittel aus der Extraktionszelle vollständig ausgewaschen werden (*Flushing* Spülmenge: zwischen 0 bis 100 % des Zellvolumens wählbar, Wiederholungen möglich).

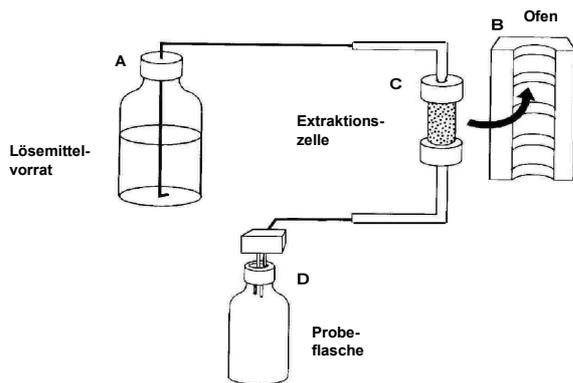


Abbildung 3.2: Funktionsprinzip des ASE 300 (DIONEX, 2000)

Ein externes Lösemittelkabinett erlaubt die Zuführung von maximal vier verschiedenen Lösemitteln in beliebigen Mischungsverhältnissen. Bis zu 12 Proben (12 Extraktionszellen in Karussellhalterung) können ein- oder mehrfach extrahiert werden. Die Extrakte werden entweder zusammen in einer Flasche oder separat in mehreren Schraubdeckelflaschen (luftdichte Einspritzung über Teflonsepten) gesammelt (entsprechend 12 Sammelflaschen in Karussellhalterung). Eine digitale Volumenanzeige gibt die gewonnene Extraktmenge an (Messung mit Durchflusszelle).

Sämtliche Arbeitsschritte können durch eine interne Steuereinheit voll automatisiert werden.

Abweichend von der US-EPA-Standardmethode wurden größere Probemengen (max. 200 g, in

größtmöglichen Extraktionszellen mit Zellvolumen = 100 ml bei ASE-Modell 300) verwendet. Bei den ASE-Testreihen mit organischen Lösemitteln wurden die Extraktionszeiten gegenüber der US-EPA-Methode (vgl. Abschnitt 3.1.2, Tabelle 3.1) auf 10 min verdoppelt (*Static Time*) und maximale Stickstoffspülzeiten (*Purge Time*) von 300 sec gewählt. Die Lösemittelspülung erfolgte entsprechend der Standardmethode mit 60 % des Zellvolumens (*Flushing* = 60 ml). Maximale Stickstoffspülzeiten nach der Wasserelution sollten eine bestmögliche Trocknung der Probe gewährleisten und eine Verschleppung der verschiedenen Lösemittel zwischen einzelnen Extraktionsschritten vermindern. Maximale Extraktionszeiten von 99 Minuten bei der Wasserelution begünstigen eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Feststoff und Eluat. Zur Bestimmung der Wasserkonzentration muss der Analyt auf die tatsächlich zur ASE-Elution eingesetzte Wassermenge bezogen werden. Funktionstests zur Überprüfung der digitalen Extraktionsvolumenanzeige des ASE zeigen, dass die Extraktionsvolumen im Mittel um 14 % unterschätzt werden, weswegen eine manuelle Differenzwägung durchgeführt werden sollte. Bei den ASE-Wasserelutionen wurden wegen potentieller Verdünnungseffekte (im Falle von Ungleichgewichtsbedingungen) keine Wasserspülschritte (*Flushing*) durchgeführt.

3.3.3 Extraktaufbereitung

Wassereluate: Bei der ASE-Wasserelution der natürlichen Materialien und technogenen Substrate konnten durchschnittlich 35 ml meist klares Eluat gewonnen werden.

Die Wasserproben wurden mit 2 µl internem deuteriertem PAK-Standard (beinhaltet 5 verschiedene deuterierte PAK_{deut} in einer Konzentration von je 200 mg l⁻¹ Cyclohexan) versetzt und mit 2 ml Cyclohexan extrahiert. Die Cyclohexanphase war stets hinreichend klar, so dass ohne weitere Extraktaufreinigung in das GC/MS injiziert werden konnte. Die ASE-Wasserextrakte mussten nicht aufkonzentriert werden.

Lösemittelextrakte:

1. Lösemittelextrakt: Im ersten Lösemittelschritt (polares Lösemittel Aceton bzw. Methanol nach der Wasserelution) fielen meist stark getrübe Extrakte an (Extraktion von Huminstoffen, Trübstoffen und Wasser). Die Extrakte wurden

mit 10 µl internem PAK-Standard sowie 3 ml Cyclohexan versetzt. Zur Phasentrennung und zur Optimierung des Phasenübergangs der PAK von Aceton nach Cyclohexan wurde mit der 10-fachen Menge deionisiertem Reinstwasser aufgefüllt und das Gemisch ca. 24 h stehen gelassen.

Die stark verunreinigte Cyclohexanphase wurde über eine mit Kieselgel (über einem Al₂O₃-Filter) befüllte Glassäule gegeben und mit ca. 10 ml Cyclohexan nachgespült. Der meist noch stark gefärbte Extrakt musste im Stickstoffstrom auf ca. 1 ml eingengt werden und wurde anschließend in das GC/MS injiziert.

2. *Lösemittelextrakt*: Die ASE-Cyclohexan-extrakte aus der Folgeextraktion nach dem Acetonschritt waren hinreichend klar und konnten ohne weitere Extraktaufreinigung im Stickstoffstrom eingengt und anschließend in das GC/MS injiziert werden.

3. *Lösemittelextrakt*: Die Toluolextrakte aus der Folgeextraktion nach dem Cyclohexan-Extraktionsschritt waren durch die Extraktion von Huminstoffen und Trübstoffen stark verunreinigt und wurden nach dem oben beschriebenen Verfahren aufbereitet und mit dem GC/MS analysiert.

SCHANTZ et al. (1997) und RICHTER (2000) führten vergleichbare ASE-Extrakt-aufbereitungen (Pipettierung des Aceton/DCM-Extraktes über Natriumsulfat und Siliciagel und nachfolgende Einengung) durch. GOCHT (2004) entwickelt und vergleicht verschiedene Methoden zur Aufbereitung der ASE-Extrakte.

3.3.4 Analytik

Die in den Lösemittlextrakten enthaltenen PAK wurden gaschromatographisch aufgetrennt und mit Hilfe eines Massenspektrometers detektiert. Bei den Geräten handelte es sich um einen HP 5890 Series II Gaschromatographen gekoppelt mit einem HP 5972 Massenspektrometer. Die Proben wurden mit einem Autosampler im splitlos-Modus injiziert. Die Trennung der Substanzen erfolgte in einer Restek XTI[®]-5 Crossbond-Kapillarsäule (Geräteparameter und -einstellungen siehe Tabelle 3.3).

Die quantitative Analyse erfolgt über einen im Probenextrakt mitgeführten internen Standard und über externe Eichung (externer Standard, welcher ebenfalls den internen Standard enthält). Damit können Volumenfehler, Geräteschwankungen und Verluste bei der Extraktzubereitung erkannt und über Korrekturfaktoren rechnerisch kompensiert werden (detailliert in KUMMER, 1999).

Die PAK-Massen wurden auf die Bodeneinwaage (entweder Einwaage feidfeuchter Originalprobe oder Trockengewicht) bezogen (PAK-Konzentrationen in µg kg⁻¹).

Bei der Analyse wurden Benzo(b)fluoranthren und Benzo(k)fluoranthren gemeinsam detektiert und in den Ergebnisdarstellungen als Summe Benzo(b+k)fluoranthren (Bbf-BkF) angegeben.

Tabelle 3.3: GC/MS-Geräteparameter und -einstellungen

Gaschromatograph	Hewlett Packard HP 5890 Series II
Säule	Restek XTI [®] -5 (5% Diphenyl-, 95% Dimethylpolysiloxan)
Säulenlänge	30 m
Innendurchmesser	0,25 mm
Filmdicke	0,25 µm
Trägergas	Helium 5.0
Fluss	0,6 ml/min
Temperaturprogramm	65°C (4 min)→10 K/min→270°C (10 min)→10 K/min→310°C (6,5 min)
Detektor	Hewlett Packard HP 5972
Autosampler	Hewlett Packard HP 7673
Injektion	splitlos im <i>fast-mode</i> (schnelle Injektion)
Injektionsvolumen	1 µl bis 2 µl

3.4 Methodenentwicklung

Angesichts der aus der Literatur bekannten Problematik der Herabsetzung der Extraktionseffizienz unpolarer Lösemittel infolge mangelnder Benetzbarkeit des von „Wasserhüllen“ umgebenen Feststoffes (siehe Abschnitt 3.1.1) bietet sich bei der kombinierten Wasserelution/Extraktion im ersten Lösemittel-extraktionsschritt nach der Wasserelution der Einsatz eines polaren Lösemittel an. Mit diesem kann im Idealfall Wasser „aufgelöst“ und zusammen mit dem Lösemittel-extrakt ausgeblasen werden. Bei Folgeextraktionen mit unpolaren Lösemitteln wird dann eine bessere Benetzbarkeit erwartet.

Anhand der im folgenden vorgestellten ASE-Testreihen wurden die Extraktionseffizienz des polaren Lösemittels Methanol mit der des Lösemittelgemisches Aceton/DCM (nach US-EPA, 1995) verglichen und der Einfluss der Probenfeuchte auf die Extraktionsausbeuten quantifiziert. Über Effizienzvergleiche der polaren Lösemittel Aceton und Methanol bei der Extraktion feuchter Proben nach einer Wasserelution sollte abschließend das geeignete Lösemittel für das ASE-Kombiverfahren ausgewählt werden.

3.4.1 Effizienzvergleich Methanol/DCM+Aceton in trockenen Proben

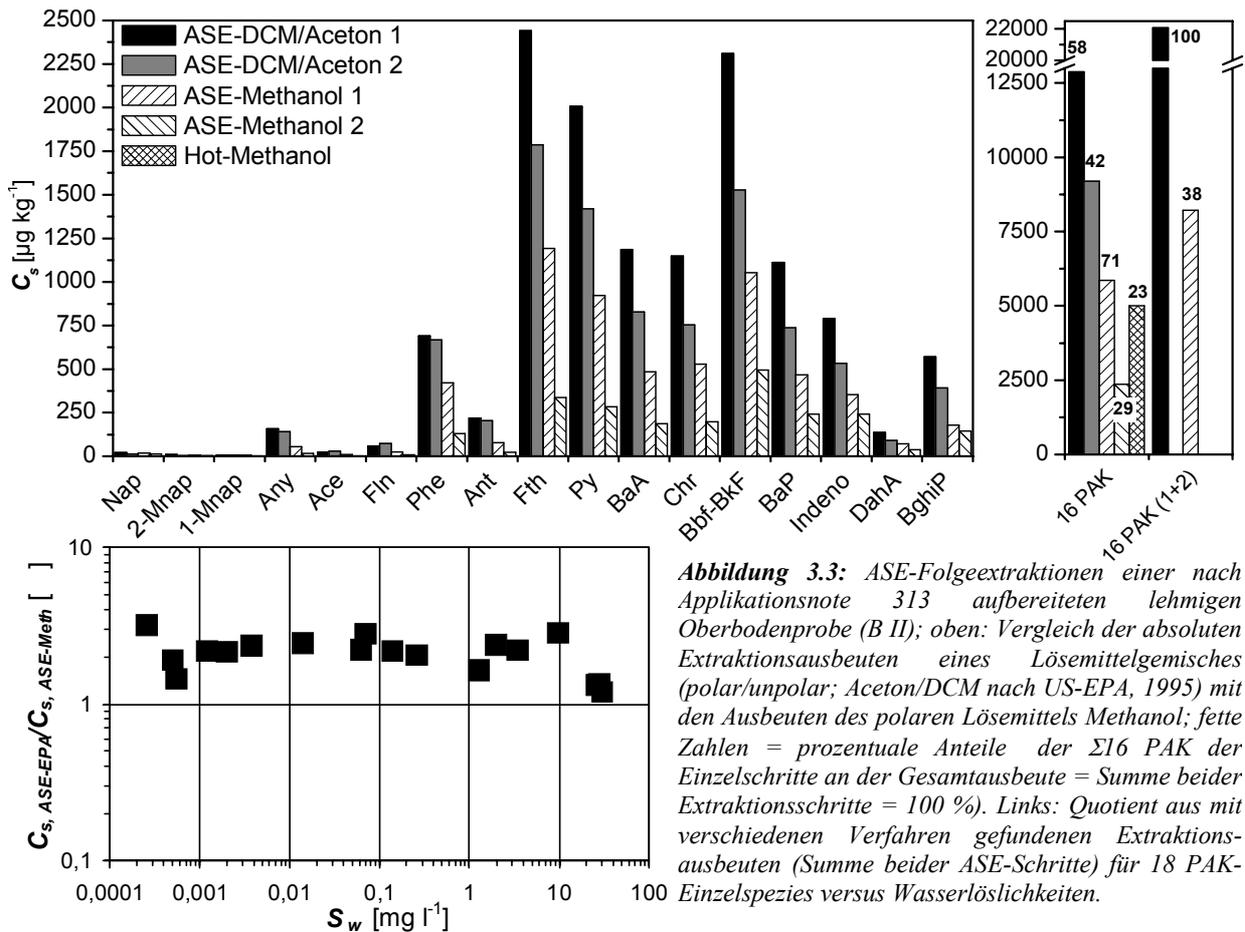
Nach Applikationsnote 313 aufbereitete (vgl. Abschnitt 3.1.2, Tab. 3.1) lehmige Oberbodenproben (B II, Tabelle A I.1 im Anhang) wurden je zweimal mit den Lösemitteln Methanol bzw. Aceton/DCM mit ASE und zum Vergleich je einmal mit dem Hot-M-Verfahren extrahiert. Die ASE-Bedingungen entsprachen der US-EPA-Methode.

Abbildung 3.3 zeigt die mit den verschiedenen Lösemitteln und Extraktionsverfahren gefundenen absoluten Extraktionsausbeuten der 16 EPA-PAK-Einzelspezies und der $\Sigma 16$ EPA-PAK für einzelne Extraktionsschritte und für die Summe beider Extraktionsschritte (rechts, fette Zahlen: prozentuale Anteile der Einzelschritt-Ausbeuten am Gesamtextrakt für die $\Sigma 16$ PAK, Summe beider Extraktionsschritte = 100 %).

Beim Vergleich der Extraktionseffizienzen muss generell eine potentielle Ergebnisbeeinflussung

durch Heterogenitäten der Probenaliquote der Böden (Mehrfachbeprobung einer Mischprobe) berücksichtigt werden. Abbildung 3.3 unten zeigt Quotienten aus mit verschiedenen Lösemitteln und Methoden gefundenen ASE-Ausbeuten versus Wasserlöslichkeiten (S_w , aus Tab. 1.1) für 18 PAK-Einzelspezies. Die Korrelation gibt Aufschluss über eine potentielle Abhängigkeit der Extraktionseffizienz von der Polarität eines Lösemittels (so wäre eine verstärkte Extraktion von PAK mit hohem Kondensationsgrad bzw. niedriger Wasserlöslichkeit durch unpolare Lösemittel gegenüber polaren Lösemitteln zu erwarten). Die Ergebnisse werden wie folgt zusammengefasst:

- Mit dem Gemisch „polar/unpolar“ (Aceton/DCM) wurde in der Summe aus zwei ASE-Folgeschritten die 2,6-fache Masse der $\Sigma 16$ PAK gegenüber dem polaren Lösemittel Methanol im gleichen ASE-Verfahren erzielt. Methanol zeigt allerdings mit 71 % der Gesamtmasse eine höhere relative Extraktionseffizienz im ersten Extraktionsschritt.
- Mit beiden ASE-Methoden (Summe der Folgeextraktionen) konnten wesentlich höhere Extraktionsausbeuten als mit der Hot-Methanol-Methode erzielt werden (US-EPA: 4,4-fache, ASE-Methanol: 1,6-fache Extraktionsausbeute der $\Sigma 16$ PAK). Die erhöhte Extraktionseffizienz der Methanol-ASE gegenüber der Hot-M-Methode weist auf einen verfahrenstechnischen „Extraktionsvorteil“ der ASE (höhere Drücke/Temperaturen) hin.
- Es ist kein signifikanter Anstieg der relativen Extraktionseffizienz des weniger polaren Lösemittelgemisches mit zunehmendem Kondensationsgrad der PAK (Korrelation in Abbildung 3.2, unten) zu erkennen – die erhöhte Effizienz der US-EPA-Methode gilt unabhängig von den PAK-Eigenschaften.



schritten 89% der ASE-Extraktionsausbeute aus dem aufbereiteten und getrockneten Material erzielt werden.

3.4.2 Einfluss der Probenfeuchte

Bei dem ASE-Kombiverfahren kann auf eine Probenaufbereitung (Trocknung, Auflockerung, Zerkleinerung etc.) zur Optimierung der Benetzbarkeit des Feststoffes vollständig verzichtet werden (siehe 3.1.2). Mit den folgenden ASE-Testreihen sollte zunächst der Einfluss der Probenaufbereitung auf die Extraktionsausbeute quantifiziert werden. Dazu wurde ein nach Applikationsnote 313 aufbereitetes Probenaliquot und eine feldfeuchte Originalprobe des Oberbodenmaterials BIII (Tabelle A I.1, Anhang I) mit einer ASE-Aceton-Folgeextraktion und einmal mit der HOT-Methanol-Methode extrahiert. Die ASE-Bedingungen entsprachen der Acetonmethode M 4 (siehe Tabelle A I.2, Anhang I). Die vergleichenden Darstellungen der Ergebnisse in Abbildung 3.4 zeigen folgendes:

- Aus der feldfeuchten Originalprobe konnte in der Summe aus zwei Acetonextraktions-

- In beiden Fällen übertrafen die PAK-Ausbeuten die der konventionellen Hot-M-Methode (getrocknete Probe 1,7-fache, feldfeuchte Probe: 1,5-fache Extraktionsausbeute für $\Sigma 16$ EPA-PAK).

- Beim Gemisch Probe/ NaSO_4 fällt eine erhöhte relative Extraktionseffizienz im ersten Extraktionsschritt (96 % der Gesamtmasse der $\Sigma 16$ EPA-PAK gegenüber 77,5 % bei feldfeuchter Probe) auf. Allerdings wurde in einigen Fällen das nach Applikationsnote 313 empfohlene NaSO_4 zur Probentrocknung und -auflockerung in der Versuchszelle bei den erhöhten Druck- und Temperaturverhältnissen gelöst. Die nachfolgende Fällung in der Ablaufleitung führte zur Beschädigung des Gerätes und zum Geräteausfall (Probenverlust).

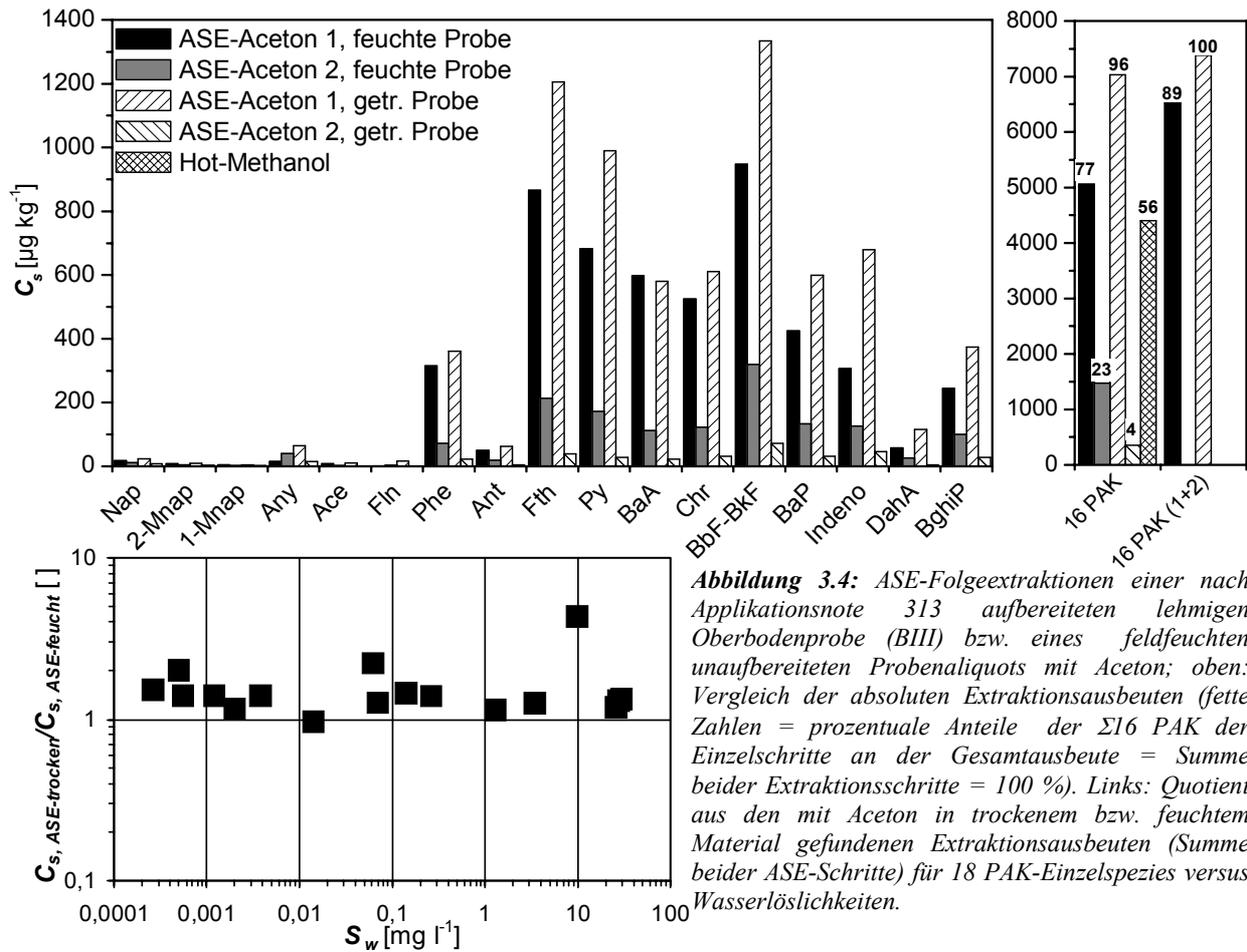


Abbildung 3.4: ASE-Folgeextraktionen einer nach Applikationsnote 313 aufbereiteten lehmigen Oberbodenprobe (BIII) bzw. eines feldfeuchten unaufbereiteten Probenaliquots mit Aceton; oben: Vergleich der absoluten Extraktionsausbeuten (fette Zahlen = prozentuale Anteile der $\Sigma 16$ PAK der Einzelschritte an der Gesamtausbeute = Summe beider Extraktionsschritte = 100 %). Links: Quotient aus den mit Aceton in trockenem bzw. feuchtem Material gefundenen Extraktionsausbeuten (Summe beider ASE-Schritte) für 18 PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten.

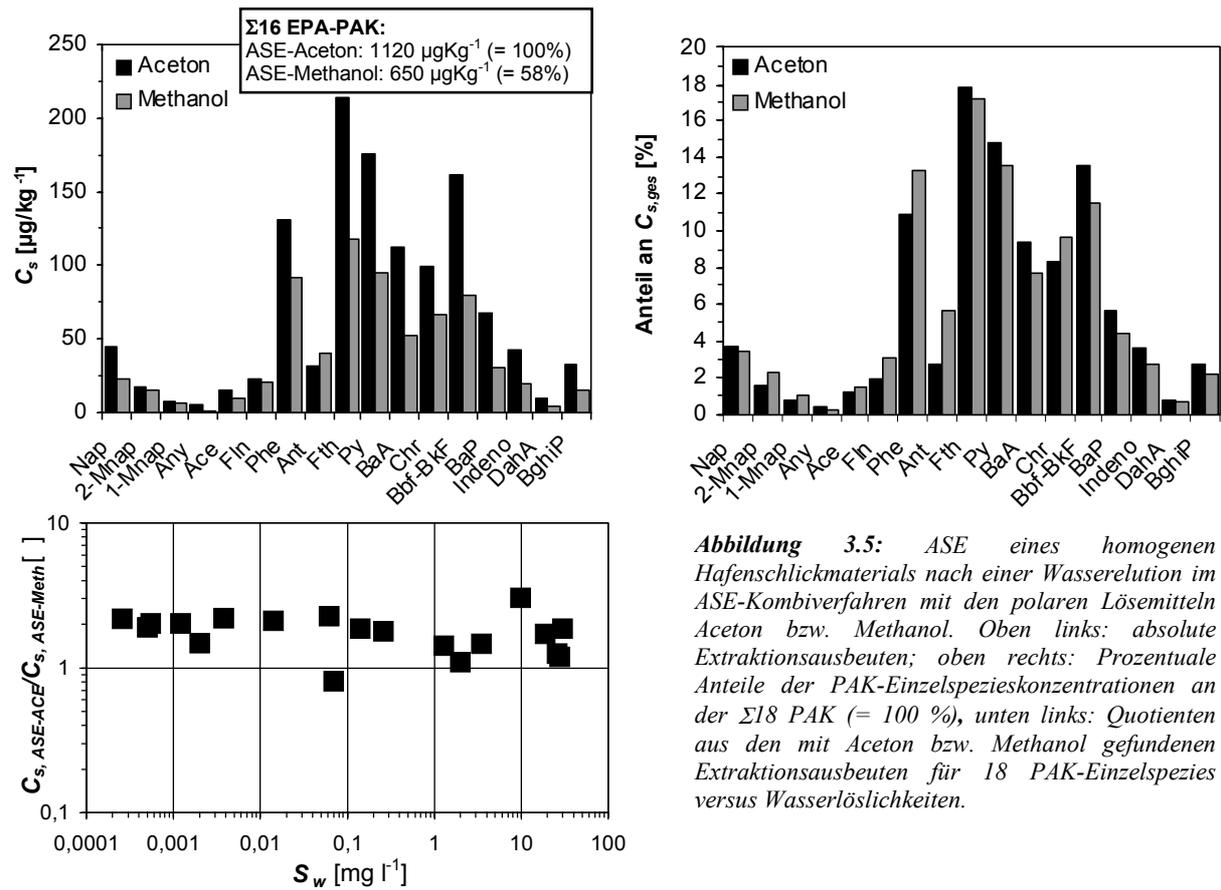
- Erwartungsgemäß hatte auch die Probenaufbereitung keinen Einfluss auf die relative Extraktionseffizienz bei Verwendung des gleichen Lösemittels Aceton. Es ergeben sich +/- konstante Korrelationsfaktoren von ca. 2 aufgrund der gleichmäßig, d. h. unabhängig von den Stoffeigenschaften der PAK, erhöhten Effizienz von Aceton in der getrockneten Probe (vgl. Abb. 3.5 unten links).

3.4.3 Effizienzvergleich Aceton/Methanol in feuchten Proben

Probenaliquote des homogenen Hafenschlickmaterials (HHS, siehe Abschnitt 3.3.1) wurden ohne weitere Aufbereitung (feuchte Originalprobe) über eine Dauer von 99 Minuten (bei ca. 20°C) mit Wasser eluiert (zu den Ergebnissen der Wasserelution siehe Abschnitt 3.6), zur bestmöglichen Trocknung über die maximale Zeit (*Purge Time*: 300 sec) mit Stickstoff (bei 10 bar) ausgeblasen und nachfolgend je einmal mit der Methode Aceton M4 und Methanol M2 (Tabelle A I.2, Anhang I) extrahiert.

Die vergleichenden Darstellungen in Abbildung 3.5 zeigen folgendes:

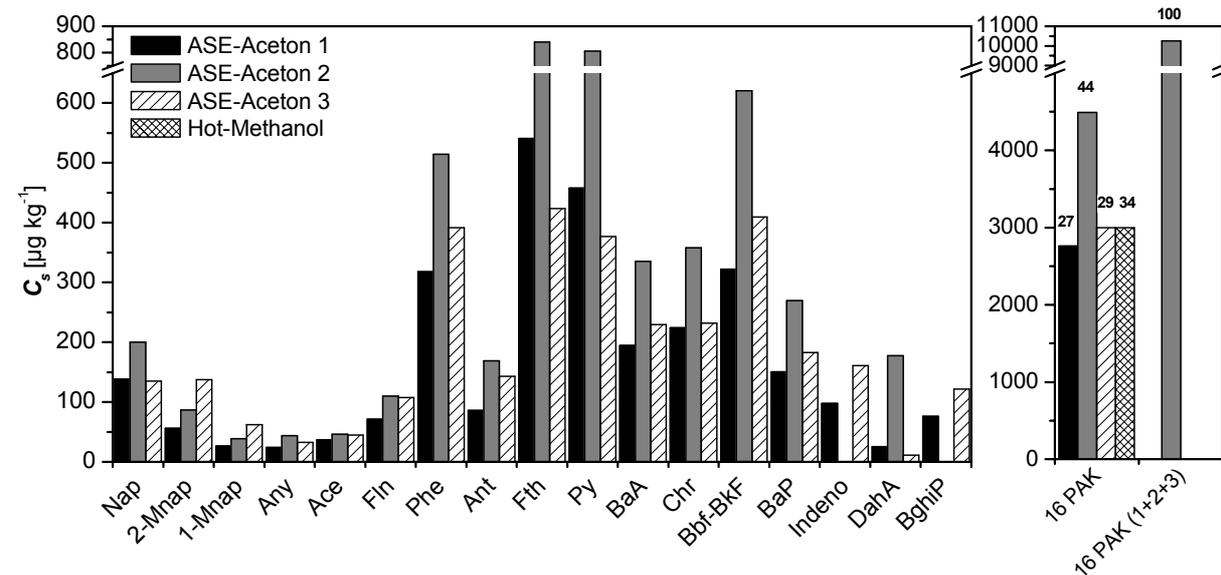
- Die Extraktionseffizienz von Methanol für die $\Sigma 16$ EPA-PAK liegt deutlich unter der von Aceton (58%).
- Die Verteilungsmuster der PAK-Einzelspezies (prozentuale Massenanteile der Einzelspezies an der $\Sigma 18$ EPA-PAK) konnten mit den verschiedenen Lösemitteln gut reproduziert werden (Abbildung 3.5 rechts, $\Sigma 18$ EPA-PAK = 100 %).
- Nahezu konstante Korrelationsfaktoren von ≈ 2 (vgl. Abb. 3.5 unten) weisen auf die ähnlichen Eigenschaften der Lösemittel Aceton und Methanol hin - die relative Extraktionseffizienz ist unabhängig von den Schadstoffeigenschaften der PAK.



3.4.4 Mehrfachextraktion zur Überprüfung der "Vollständigkeit" der Aceton-ASE

Zu Überprüfung der "Vollständigkeit" der Aceton-ASE wurden die Extraktionsausbeuten von Einzelschritten einer Dreifach-Folge-

extraktion verglichen (Abb. 3.6). Wie die Auswertung zeigt, ist die relative Extraktionseffizienz von Aceton im ersten Extraktionsschritt mit 27 % im Gegensatz zu den bisherigen Befunden relativ niedrig und liegt knapp unter dem Ergebnis der konventionellen Hot-Methanol-Methode. Bis in den dritten Folgeextraktionsschritt werden noch relativ hohe PAK-Ausbeuten erzielt.



Zur qualitativen Einschätzung der Probenbenetzbarkeit wurde das HHS-Material in Parallelversuchen nach Einfach-, Zweifach- und Dreifach-Aceton-ASE aus der Extraktionszelle ausgebaut und im Längsanschnitt visuell beurteilt. Auch nach dem dritten Extraktionsschritt konnten noch trockene Bereiche in dem feinen, geringpermeablen HHS-Material festgestellt werden. Dies zeigt, dass in geringdurchlässigen Materialien bei jeder Folgeextraktion sukzessive neue Kontaktflächen und kontaminierte Bereiche erschlossen und extrahiert werden. Auch ZULOAGA et al. (2000) stellen bei der ASE von PAK aus feinen Bodenproben ähnliche Matrixeffekte fest. Eine Mischung geringpermeabler Materialien mit NaSO₄ bietet sich aus den in Abschnitt 3.1.2 und 3.3.2 genannten Gründen nicht an. Deshalb wurden bei den in Abschnitt 3.6 vorgestellten Methodenanwendungen auf natürliche Böden und Abfälle ASE-Folgeextraktionsschritte mit unterschiedlichen organischen Lösemitteln eingesetzt, um die Vollständigkeit der ASE unterschiedlicher Matrices zu beurteilen. Die Auswertungen in Abbildung 3.5 zeigen bereits, dass mit nur einer ASE-Folgeextraktion mit Aceton in der Summe deutlich höhere Ausbeuten erzielt wurden als mit der konventionellen Hot-Methanol-Methode.

3.4.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ausgehend von der ASE-Standardmethode (US-EPA, 1995) wurden Testreihen zum Einfluss der Probenfeuchte, der Matrixeigenschaften, der Probenaufbereitung und der Lösemittleigenschaften auf die Extraktionsausbeuten bei der ASE von PAK aus "natürlichen" Materialien durchgeführt.

Die Probentrocknung und Auflockerung mit NaSO₄ (DIONEX, 2000) führt zu einer gesteigerten Extraktionseffizienz infolge der besseren Benetzbarkeit der Probe. Mit dem Lösemittelgemisch polar/unpolar (Aceton/DCM nach US-EPA, 1995) wurden aus entsprechend aufbereiteten Proben maximale Extraktionsausbeuten erzielt. Gesamtausbeuten (Summe zweier Folgeextraktionen) polarer Lösemittel (Aceton/Methanol) aus den aufbereiteten, getrockneten Proben waren deutlich niedriger, übertrafen jedoch stets die der konventionellen Hot-Methanol Methode.

Bei der kombinierten ASE-Wasserelution-/Extraktion können feldfeuchte Originalproben verwendet werden, wenn zum Aufschluss von Wasserresten nach der Wasserelution polare Lösemittel eingesetzt werden. Die Wasserreste führen auch bei Verwendung polarer Lösemittel zur Herabsetzung der Extraktionseffizienz im ersten Extraktionsschritt. Erste Ergebnisse zeigen jedoch, dass dieser "Extraktionsverlust" durch eine weitere "polare" Folgeextraktion kompensiert werden kann.

Im direkten Vergleich weist Aceton gegenüber Methanol eine höhere Extraktionseffizienz auf und bietet weitere Vorteile wie Kostengünstigkeit und geringere Toxizität.

Damit steht ein kombiniertes Wasserelutions- und Extraktionsverfahren zur Verfügung, mit welchem auch ohne aufwändige Probenaufbereitung stets höhere Extraktionsausbeuten als mit der konventionellen Hot-Methanol-Methode erzielt werden. Da diese jedoch deutlich unter den Ausbeuten der US-EPA-Methode liegen und in geringpermeablen Matrices mit eingeschränkten Extraktionseffizienzen zu rechnen ist, werden weitere Folgeextraktionen mit unpolaren Lösemitteln bei erhöhten Temperaturen zur vollständigen Extraktion des Analyten empfohlen (vgl. Anwendungsbeispiele in Abschnitt 3.6). In Tabelle 3.4 sind die ASE-Bedingungen und Arbeitsschritte der ASE-Kombi-Methode zusammengefasst.

Tabelle 3.4: Kombiniertes Elutions- und Extraktionsverfahren mit ASE

ca. 100 ml feldfeuchte Originalprobe			
ASE – Bedingungen			
	Elution	Extraktion I	Extraktion II-IV
Static Time [min]	99	10	10
Temperatur [°C]	ca. 25	100	>100
Flushing [%]	0	60	60
Purge Time [sec]	300	300	300
Wasser [%]	100	0	0
Aceton [%]	0	100	0
Unpolare Lösemittel [%]	0	0	100

3.5 Validierung

3.5.1 Reproduzierbarkeit

Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit des ASE-Verfahrens wurden drei Probenaliquote des homogenen Hafenschlickmaterials mit dem ASE-Kombiverfahren untersucht (Wasserelution + 1 Aceton-ASE). Abbildung 3.7 zeigt die mittleren Extraktionsausbeuten (arithmetisches Mittel, $n = 3$) und Variationskoeffizienten. Mit Variationskoeffizienten zwischen 1 und 26 % (Ausnahme: 37 % BaA) bei den Einzelspezies und 12 % für die $\Sigma 16$ EPA-PAK variierten die Extraktionsergebnisse wesentlich geringer als bei der konventionellen Hot-Methanolmethode (vgl. Abschnitt 3.3.1, Abbildung 3.1). Dieser Vergleich gilt vorbehaltlich der höheren Probenzahl bei der Hot-Methanol-Untersuchung ($n = 10$).

Übereinstimmend finden DUPEYRON et al. (1999) die höchsten Reproduzierbarkeiten mit dem ASE-Verfahren (US-EPA-Methode) im Vergleich mit vier konventionellen Extraktionsverfahren (siehe Abschnitt 3.1.1).

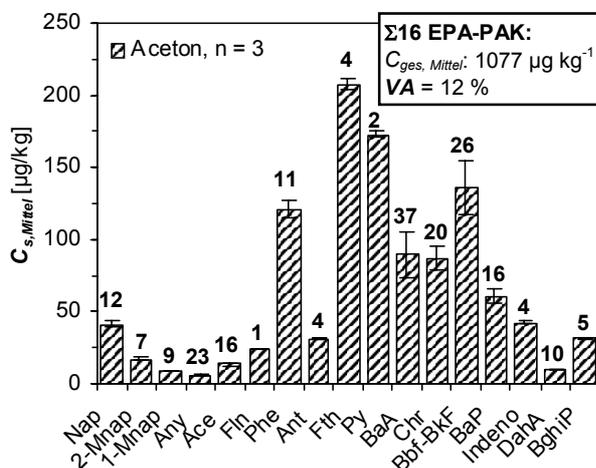


Abbildung 3.7: Reproduzierbarkeit der Aceton-ASE bei der Extraktion homogener Probenaliquote des Hafenschlicks ($n=3$) nach einer Wasserelution. Dargestellt sind arithmetisch gemittelte absolute Extraktionsausbeuten und prozentuale Variationskoeffizienten (fettgedruckte Zahlen).

3.5.2 Methodenvergleiche

Zur Validierung der ASE-Kombimethode (in Kombination mit einer Aceton/Methanol-Folgeextraktion) wurde ein Methodenvergleich durchgeführt. Als Vergleichsmethoden standen die konventionelle Hot-Methanol-Methode; ein Soxtherm-Extraktor (Soxtherm-2000-Extraktor Typ S 306 von Gerhardt, Cyclohexan- bzw. Methanolmethode) und ein Büchi-Extraktionssystem (System B-811 von Büchi, Methanol) zur Verfügung. Eine detaillierte Beschreibung der einzelnen Verfahren gibt STEIDLE (2000).

Abbildung 3.8 zeigt exemplarisch für Oberbodenproben (BII und BIII, Tabelle A I.1, Anhang) die mit den verschiedenen Verfahren gefundenen PAK-Gesamtausbeuten der $\Sigma 16$ EPA-PAK (konventionelle Hot-Methanol Methode = 100 %).

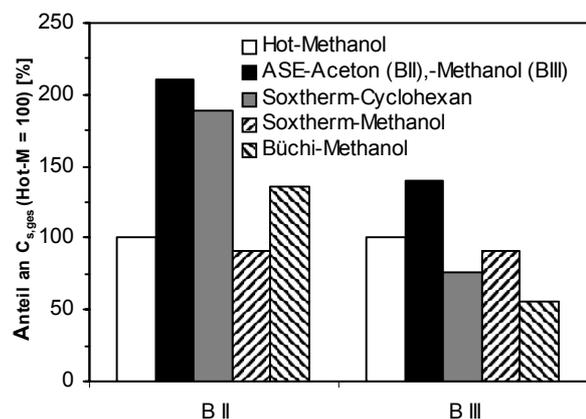


Abbildung 3.8: Extraktionseffizienz des ASE-Verfahrens (Summe zweier Folgeextraktionen) im Vergleich mit 3 gängigen Extraktionsverfahren. Prozentuale Anteile der PAK-Ausbeuten ($\Sigma 16$ EPA-PAK) verschiedener Verfahren an der Ausbeute der Hot-Methanol-Methode (= 100 %) für die Oberbodenproben BII und BIII (ASE-Werte = Σ aus zwei Folgeextraktionen, Daten z. T. aus STEIDLE, 2000).

Mit der ASE-Kombimethode (+ eine Folgeextraktion mit polarem Lösemittel) wurden auch ohne weitere Folgeextraktionen mit unpolaren Lösmitteln die höchsten Ausbeuten aus dem geringpermeablen schlecht benetzbaren Hafenschlickmaterial erzielt.

Abbildung 3.9 zeigt die mit den verschiedenen Verfahren ermittelten Verteilungen der Einzelspezies (prozentuale Massenanteile an der $\Sigma 16$ EPA-PAK) in der Probe BIII. Die Verteilungsmuster der PAK-Einzelspezies (PAK-Profile) konnten mit allen Extraktionsverfahren bis zum höherkondensierten PAK Chrysen gut reproduziert werden. Höherkondensierte PAK wie z. B. Benz(b,k)fluoranthen bis Benzo(g,h,i)perylen wurden mit dem ASE-Aceton-Verfahren und mit dem Soxtherm-Cyclohexan-Verfahren

überdurchschnittlich extrahiert (ansteigende Korrelationsfaktoren der Extraktionsausbeuten der ASE-Acetonmethode/konventionelle Hot-Methanol-Methode mit abnehmender Wasserlöslichkeit der PAK, vgl. Abbildung 3.9 unten). DIONEX (2000) weist übereinstimmend mit diesem Befund eine gegenüber gängigen Extraktionsverfahren erhöhte Extraktionseffizienz des ASE-Verfahrens bei höherkondensierten PAK in marinen Sedimenten nach.

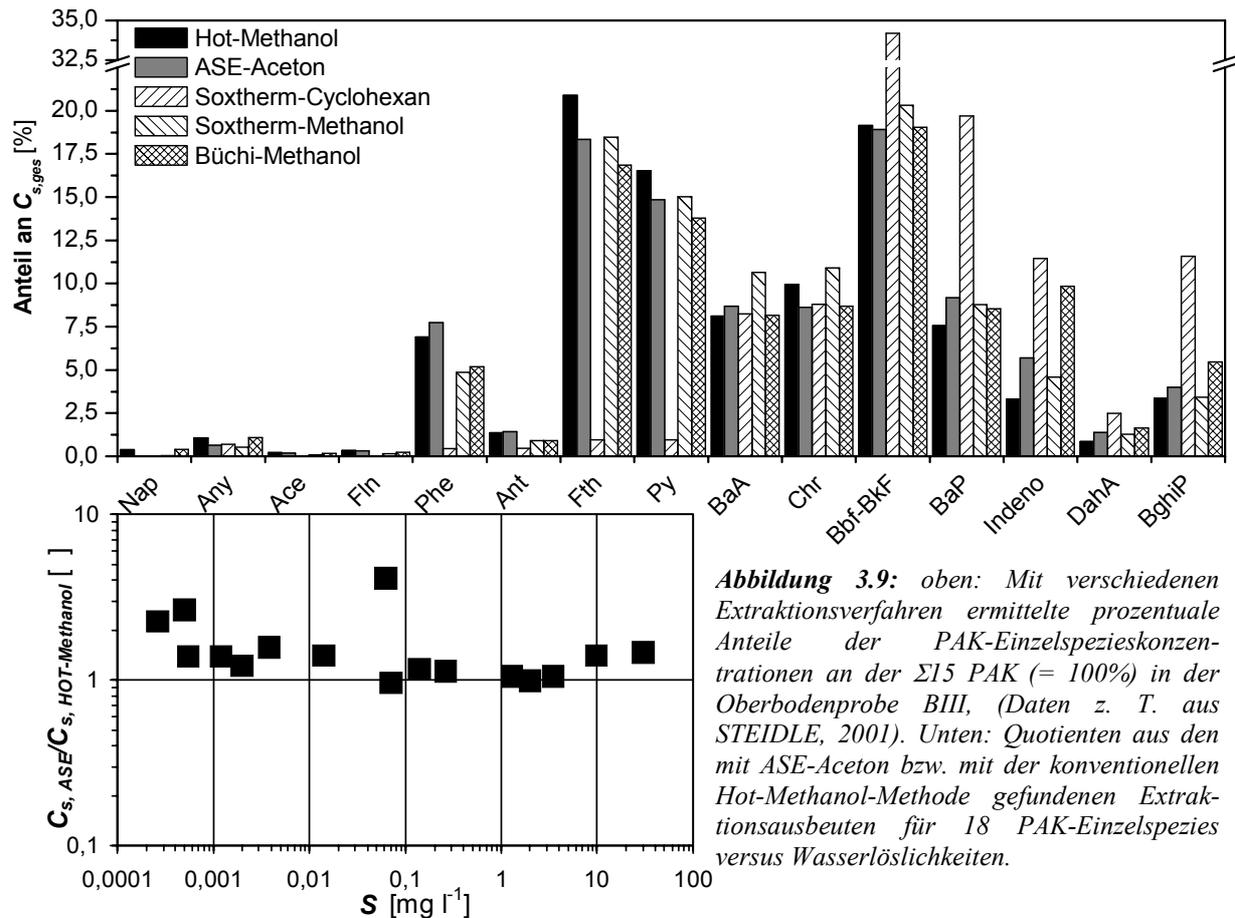


Abbildung 3.9: oben: Mit verschiedenen Extraktionsverfahren ermittelte prozentuale Anteile der PAK-Einzelspezieskonzentrationen an der $\Sigma 15$ PAK (= 100%) in der Oberbodenprobe BIII, (Daten z. T. aus STEIDLE, 2001). Unten: Quotienten aus den mit ASE-Aceton bzw. mit der konventionellen Hot-Methanol-Methode gefundenen Extraktionsausbeuten für 18 PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten.

3.5.3 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Zur Validierung des hier entwickelten ASE-Kombiverfahrens wurden Testreihen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit sowie Methodenvergleiche durchgeführt.

Geringe Abweichungen von maximal 15 % in der Gesamtausbeute der $\Sigma 16$ EPA-PAK bei ASE-Parallelextraktionen homogener Probenaliquote des Hafenschlickmaterials zeigen eine hohe Reproduzierbarkeit des Verfahrens an.

Tabelle 3.5 fasst die Ergebnisse des Methodenvergleichs zusammen. Die PAK-Extraktionsausbeute des ASE-Kombiverfahrens (Summe

zweier Aceton-Folgeextraktionen nach der Wasserelution) aus natürlichen Bodenproben übertraf die Ausbeute drei gängiger Extraktionsverfahren. In Übereinstimmung mit Literaturdaten wurden höherkondensierte PAK durch das ASE- und das Soxlethverfahren überdurchschnittlich extrahiert.

Trotz einer Zweifachextraktion mit Aceton zur Steigerung der Effizienz nach der Wasserelution lagen der Lösemittelverbrauch und der Zeitaufwand deutlich unter dem der Vergleichsmethoden.

Ein weiterer wichtiger Vorteil der ASE-Apparatur liegt in der Multifunktionalität der integrierten Hochdrucktemperatursäule begründet. Diese erlaubt eine Mehrfachextraktion

bei unterschiedlichen Temperaturstufen, also eine sequentielle Temperaturgradienten-Elution/-Extraktion (vgl. Abschnitt 3.7).

Das Lösemittelkabinett in Kombination mit dem Extraktionszellen- und Probenahmekarussell

ermöglicht eine vollautomatisierte Folgeextraktion mit verschiedenen Lösemitteln in ein Sammelglas oder separat in mehrere Sammelgläser (HAUCK & SCHULZ, 2000).

Tabelle 3.5: Vergleich des ASE-Kombiverfahrens (1 × Wassereelution + 2 × Aceton-Folgeextraktion) mit verschiedenen Extraktionsverfahren unter Effizienz-Gesichtspunkten (Beispiel BII).

Extraktionsverfahren	Zeitaufwand (ohne Extrakt-aufbereitung)	Lösemittel	Lösemittelverbrauch [ml]	PAK-Ausbeute [$\mu\text{g kg}^{-1}$]	PAK-Ausbeute [%]	Besonderheiten
ASE 300 DIONEX	40 min* (+ 99 min Wasserelution: 2 h 20 min)	Aceton	37	9067	100	Multifunktionalität 12 Proben gleichzeitig
Hot-Methanol-Methode	7 Tage	Methanol	60	6496	72	20 Proben im Sandbad
Soxtherm-2000 GERHARDT	3 h 30 min	Cyclohexan	> 100	4946	54	6 Proben gleichzeitig
Extractor B-811, BÜCHI	3 h 15 min	Cyclohexan	140	3581	40	4 Proben gleichzeitig

*40 min ASE-Lösemittelextraktion: 2 × Aceton-ASE (je 10 min), 2 × Aufheizphase (je 5 min), 2 × Stickstoffpurge (je 5 min)

3.6 Anwendung der ASE-Kombimethode

3.6.1 Vorgehensweise

Zur Prüfung der Anwendbarkeit und Praktikabilität des Kombiverfahrens wurden 5 Materialien untersucht, die sich hinsichtlich der Material- und Sorptionseigenschaften, der PAK-Gesamtgehalte, der Kontaminationsgeschichte und der hydraulischen Eigenschaften stark unterscheiden (siehe Tabelle A I.1, Anhang I). Tabelle 3.6 fasst die für die nachfolgende Interpretation der ASE-Messergebnisse wichtigsten Eigenschaften und Kenngrößen der Materialien zusammen.

Tabelle 3.6: ASE-Untersuchungsmaterialien

Material	Probenzustand	C_{org} [%]
Kontaminierter Auelehm (KA)	Originalprobe lehmig geringdurchlässig	2,8 ⁴
Gießereisand (GRS)	sandig gut durchlässig	3,6 ¹
Steinkohle (SK)	pulverisiert gut durchlässig	40,1 ²
Tonstein (Lias ε)	pulverisiert gut durchlässig	15,2 ³
Hafenschlick (HHS)	tonig-schluffig geringdurchlässig	14,1 ⁴

¹WEIB, 1998; ²KLEINEIDAM et al. 2002; ³RÜGNER, 1998;

⁴MADLENER, 2004

Zur Überprüfung der Vollständigkeit der Feststoff-ASE bei stark unterschiedlichen Probenmatrices wurde die ASE-Kombimethode mit weiteren Folgeextraktionen gekoppelt (vgl. Abschnitt 3.4.4 und Tabelle 3.3). Dabei wurden verschiedene unpolare organischen Lösemittel bei erhöhten Temperaturen eingesetzt.

HUBERT & WENZEL (2001), JENSEN et al. (1996) und RICHTER (2000) ermittelten bei der ASE von PAK-dotierten Proben maximale (quantitative) PAK-Extraktionsausbeuten mit den unpolaren Lösemitteln Toluol, Cyclohexan und DCM bei erhöhten Temperaturen von 150 °C - 200°C. Oberhalb 300°C kann es zur molekularen Neubildung von Kohlenwasserstoffen mit hohem Molekulgewicht (z. B. hochkondensierte PAK) kommen (ROMERO et al., 2002). Bei eigenen ASE-Testläufen mit Cyclohexan und Toluol traten bei Temperaturen oberhalb 100 °C bzw. 200 °C Lösemitteldämpfe aus der ASE-Hochdrucktemperatursäule aus, was zu einer automatischen Sicherheitsabschaltung durch einen integrierten Hydrocarbonsensor führte.

In der Konsequenz wurde eine Methodik mit moderaten Temperaturen eingesetzt (Geräteeinstellungen detailliert in Tab. A I.2, Anhang I):

- Einbau feldfrischer Originalproben
- Wasserelution-M3 (99 min; bei Raumtemperatur)
- Aceton-M4 (10 min, 100 °C)
- Cyclohexan-M1 (10 min, 100 °C)
- Toluol-M5 (10 min, 200 °C)

Bei den Testreihen mit Hafenschlick wurde abweichend eine 10-fach-Wasserelution (Sammel-eluat) durchgeführt und es wurden drei Aceton-Folgeextraktionen (M4) "nachsaltet". Beim Karlsruher Auelehm Boden führte der erste Toluolextraktionsschritt bei 200 °C zur Sicherheitsabschaltung des Gerätes und wurde wiederholt (Toluol-Schritt 4).

Um die Auslaugbarkeit der Stoffe mit Wasser und die Abhängigkeiten der Extraktionseffizienzen von den Lösemittleigenschaften (Polarität der Lösemittel) und von den Matrixeffekten zu untersuchen, wurde jeder Extrakt separat gesammelt und im GC/MS analysiert.

3.6.2 Direkter Datenvergleich: Feststoff-, Wasser- und Prüfwertkonzentrationen

Tabelle 3.7 zeigt im Wasser bzw. Feststoff ermittelte PAK-Summenkonzentrationen, entsprechende Prüfwerte (Feststoff-Vorsorgewerte

Tabelle 3.7: Mit der ASE-Kombimethode ermittelte PAK-Gehalte und Konzentrationen im Wassereluat, dominierende Einzelsubstanzen und PW nach BBodSchV (Vorsorgewert für $\Sigma 16$ EPA-PAK = 10 mg kg⁻¹ und BaP = 1 mg kg⁻¹ in Böden mit Humusgehalt > 8 %; Sickerwasser-PW für $\Sigma 15$ PAK = 0,2 µg l⁻¹, Nap = 2 µg l⁻¹).

Material	C_s Σ 16 PAK (BaP) [mg kg ⁻¹]	Vorsorgewerte Boden Σ 16 PAK (BaP)	dominierende Einzelspezies im Feststoff (ohne Nap, in Reihenfolge abnehmender Konzentrationen)	C_w Σ 15 PAK (Nap) [µg l ⁻¹]	PW Boden-GW Σ 15 PAK (Nap)	dominierende Einzelspezies im Wasser (ohne Nap, in Reihenfolge abnehmender Konzentrationen)
KA	0,13 (0,00073)	< (<)	Fth, Py, Phe	0,21 (0,13)	> (<)	Any, Ant, Phe
GRS	20,44 (1,53)	> (>)	Fth, BbF, Chr	0,55 (0,25)	> (<)	Fth, Py, Phe
Lias ε	6,01 (0,03)	< (<)	Phe, DahA, Indeno	0,3 (3,6)	> (>)	Ace, Phe, Any
SK	36,14 (0,82)	> (<)	Phe, Any, BaP	0,02 (0,25)	< (<)	Phe
HHS	10,3 (0,6)	> (<)	Fth, Py, Phe	0,03 (0,01)	< (<)	Fth, Py, Phe

nach BBODSCHV für die $\Sigma 16$ EPA-PAK in Böden mit Humusgehalt > 8 % und für BaP, Sickerwasser-PW für die $\Sigma 15$ PAK und für Nap für den Pfad Boden-GW) und die dominierenden Einzelsubstanzen. Die Abbildungen A I. 1, 1-5 (Anhang I) geben einen detaillierten Überblick zu den absoluten Extraktionsausbeuten der einzelnen ASE-Wasserelutions- und Extraktionsschritte für die 5 Untersuchungsmaterialien (sowohl für die Einzelspezies als auch für die PAK-Summen).

Sowohl bei natürlichen Materialien (Steinkohle, Hafensediment) als auch bei dem Altlastenmaterial Gießereisand überschreiten die PAK-Konzentrationen z. T. deutlich die Vorsorgewerte im Feststoff. Bei nur einem dieser vergleichsweise hochkontaminierten Materialien - bei Gießereisand - kommt es zur Überschreitung von Sickerwasser-PW im ASE-Eluat.

Im Gegensatz dazu zeigen zwei Proben mit Feststoffkonzentrationen < Vorsorgewert (kontaminierter Auelehm und Lias-Tonstein) Prüfwertüberschreitung im Wasser. Erwartungsgemäß weisen diese Materialien eher geringe Sorptionskapazitäten auf (gegeben durch vergleichsweise geringe Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff, vgl. Tabelle 3.6).

Die Ergebnisse verdeutlichen die Unsicherheiten bei einer pauschalen Festlegung von Prüfwerten für organische Schadstoffe im Feststoff ohne Berücksichtigung der speziellen Materialeigenschaften (wie z. B. der Sorptionskapazität).

Im Zuge der Überarbeitung der Technischen Regeln der LAGA zur Abfallverwertung (LAGA, 2003) werden Zuordnungswerte für die Einbauklasse 1.1 (Z 1.1. neu) von 3-5 mg kg⁻¹ für die Σ 16 EPA-PAK bzw. von 0,3–0,5 mg kg⁻¹ für Benz(a)pyren diskutiert mit dem Ziel, eine Einhaltung der Geringfügigkeitsschwellenwerte im Sickerwasser an der Unterseite von Verwertungsmaßnahmen zu gewährleisten. Bei den hier untersuchten Materialien führt der kontaminierte Auelehm trotz einer 300-fachen Unterschreitung des diskutierten Zuordnungswerts von 3 mg kg⁻¹ zu Sickerwasserkonzentrationen im Bereich des Sickerwasser-PW. Dagegen zeigen vergleichsweise hochkontaminierte Materialien teilweise den gegenteiligen Befund (vgl. Abbildung 3.10).

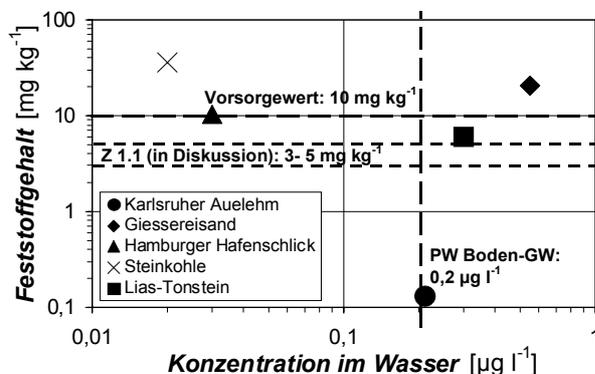


Abbildung 3.10: Gegenüberstellung von PAK-Gehalten im Feststoff und PAK-Konzentrationen im ASE-Wassereluat, Vergleich mit Prüfwerten und Zuordnungswerten

3.6.3 PAK-Verteilungsmuster

Bei der Neubildung von PAK aus verschiedenen Quellen entstehen die PAK-Einzelspezies nicht zu gleichen Anteilen (MERKEL, 1995). Beispielsweise sind für die Verteilung der PAK-Einzelspezies in einem Teer - sogenannte PAK-Verteilungsmuster - sowohl die Pyrolysebedingungen (BJORSETH, 1986) als auch die pyrolysierten Ausgangsmaterialien (FREEMAN & CATTELL, 1990) maßgebend. Neben den Bildungsbedingungen führt die Vermischung der Emissionen in der Atmosphäre in Verbindung mit unterschiedlichen Beständigkeiten einzelner PAK zu bestimmten Verteilungsmustern. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang, dass trotz des Zusammenspiels verschiedenster Einflüsse charakteristische PAK-Verteilungsmuster beobachtet werden.

Abbildung 3.11 zeigt die mit dem ASE-Kombiverfahren gefundenen PAK-Verteilungsmuster in Feststoff und Wasser der verschiedenen Untersuchungsmaterialien.

- Generell wurde eine charakteristische Verschiebung der dominierenden PAK von den höherkondensierten PAK im Feststoff zu den niedrigkondensierten PAK im Wasser festgestellt.

- Die im Hafenschlick (HHS) und im kontaminierten Auelehm (KA) beobachteten ähnlichen PAK-Verteilungsmuster entsprechen den Verteilungsmustern vier verschiedener mariner Hafensedimente und eines kohlehaltigen Bodens (MADLENER, 2004). Die gefundenen Verteilungsmuster gleichen den durch GOCHT (2004) bei atmosphärischer Deposition beobachteten PAK-Verteilungsmustern. Untersuchungen von GOCHT (2004) und eigene Daten (vgl. Kapitel 6) zeigen, dass auch verschiedenste Bauschuttproben ein atmosphärisches Depositionsverteilungsmuster für PAK aufweisen. Leitsubstanzen im Feststoff sind die dominierenden PAK-Einzelspezies Fluoranthren, Pyren und Phenanthren. In Kapitel 6 werden Möglichkeiten und Grenzen einer Materialklassifizierung u. a. auf der Grundlage von Stoffverteilungsmustern aufgezeigt.

- Die PAK-Verteilungsmuster im Gießereisand und in den fossilen Ablagerungen Lias-Tonstein und Steinkohle unterscheiden sich deutlich von der oben beschriebenen atmosphärischen Deposition. Bei den Tonstein- und Steinkohlepulvern kann eine Hintergrundkontamination mit Naphtalin und Methyl-naphtalinen aus der Laborluft nicht ausgeschlossen werden (mehrjährige Lagerungszeit). Der Gießereisand stammt aus einer künstlichen Auffüllung eines Gaswerksgeländes. Das PAK-Verteilungsmuster dieses Altlastenmaterials wurde vermutlich durch lokale produktionspezifische PAK-Emissionen überprägt (Teerölverarbeitung etc.).

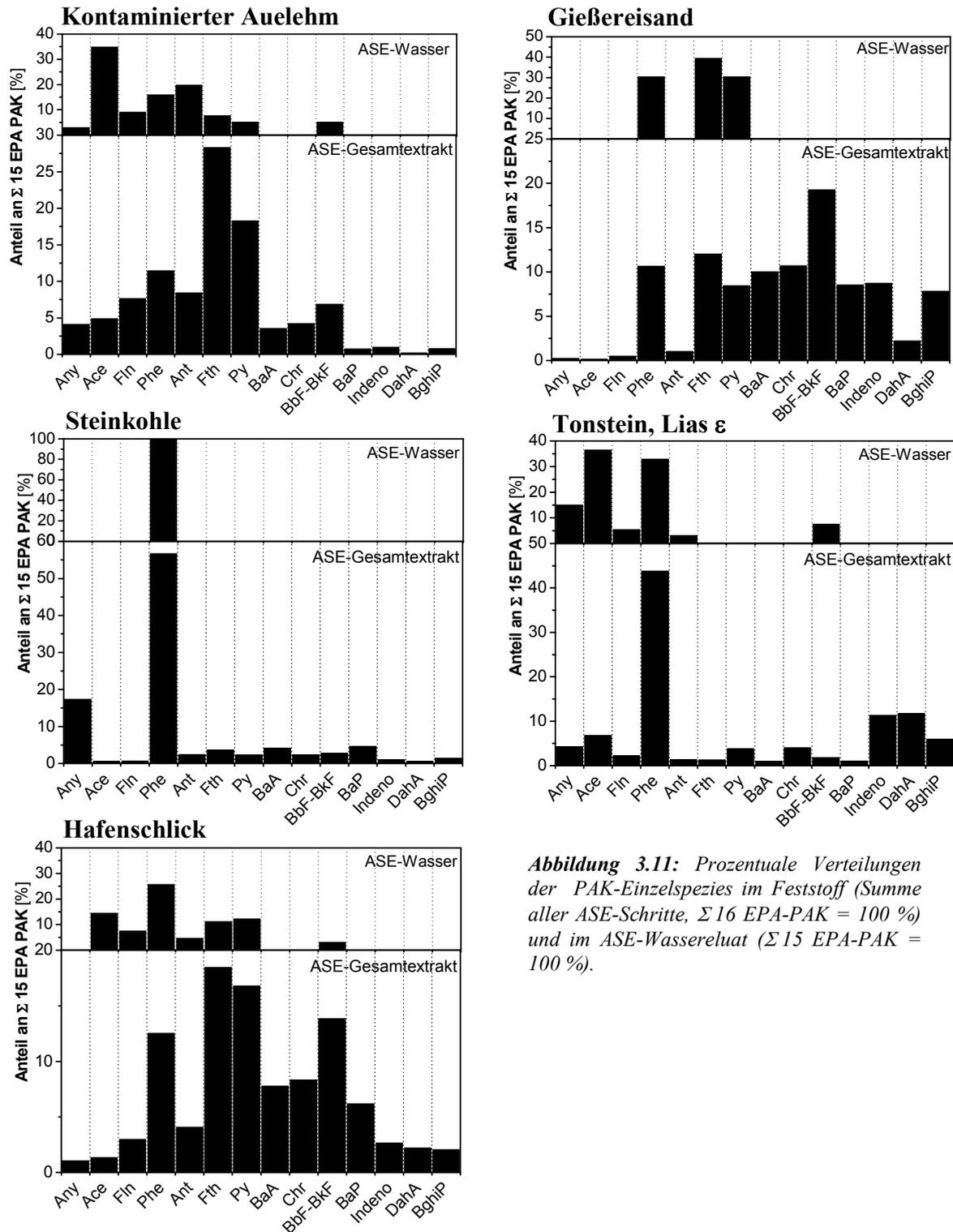


Abbildung 3.11: Prozentuale Verteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff (Summe aller ASE-Schritte, $\Sigma 16$ EPA-PAK = 100 %) und im ASE-Wassereluat ($\Sigma 15$ EPA-PAK = 100 %).

3.6.4 Effizienz von Folgeextraktionen

Bei der Wasserelution wird erwartungsgemäß nur ein in der Massenbilanz vernachlässigbarer Anteil des PAK-Gesamtgehaltes mobilisiert (vgl. Tabelle 3.8).

Die Effizienz der Lösemittelextraktion wird durch Matrixeffekte beeinflusst. Pulverisierte Materialien (Steinkohle und Tonstein) sind gut

benetzbar, so dass schon im ersten Extraktionsschritt mit Aceton der Hauptanteil der PAK (> 50 % des Gesamtgehaltes) extrahiert werden konnte. Bei den geringdurchlässigen Materialien wie Hamburger Hafenschlick und Karlsruher Auelehm konnten dagegen auch im dritten Extraktionsschritt mit Toluol hohe PAK-Massenanteile extrahiert werden, da vermutlich sukzessiv neue Kontaktflächen erschlossen werden (vgl. Abschnitt 3.4.4). Aus dem gutdurchlässigen Gießereisand wurden im dritten

Extraktionsschritt mit 50 % des Gesamtgehaltes die höchsten Ausbeuten erzielt. Nach WEIß (1998) besitzt der Sand Teerphaseanteile und wurde über ca. 6 Jahre gelagert. Die erhöhten Extraktionsausbeuten mit Toluol könnten auf eine Extraktion gealterter Teerphasenanteile bei den sehr hohen Temperaturen von 200 °C zurückgeführt werden.

Tabelle 3.8: Prozentuale Anteile der Ausbeuten einzelner ASE-Schritte an der Gesamtausbeute der $\Sigma 16$ EPA-PAK (= Σ aller Extraktionsschritte inklusive der Wasserelektion = 100 %).

Material	Wasser [%]	Aceton [%]	Cyclohexan [%]	Toluol [%]
KA	0,08	42	13	45 ¹
GRS	0,0002	12	28	50
Lias ε	0,001	87	5	8
Kohle	0,04	51	24	25
HHS	0,002	27	44 ²	29 ²

¹Summe aus zwei Toluolschritten, ²Aceton

3.6.5 Lösemittelspezifische Effizienz

Literaturergebnisse und Ergebnisse aus der Methodenentwicklung (Abschnitt 3.4) zeigen, dass die Effektivität der ASE auch von der "Ähnlichkeit" der Polarität des Lösemittels und des Analyten abhängt. Zur Untersuchung dieser lösemittelspezifischen Effekte wurden in Abbildung A I.2 (Anhang I) die mit den unterschiedlichen Lösemitteln in verschiedenen Extraktionsschritten ermittelten Verteilungsmuster der 16 PAK-Einzelspezies (prozentuale Anteile der 16 PAK-Einzelspezies an den $\Sigma 16$ EPA-PAK = 100 %) für jedes Untersuchungsmaterial miteinander verglichen. Eine erste qualitative Betrachtung zeigt, dass unpolare Lösemittel in Relation zu den polaren Lösemitteln eine leicht erhöhte Extraktionseffizienz bei den höherkondensierten PAK aufweisen.

Zur Quantifizierung lösemittelspezifischer Extraktionseffizienzen wurden Quotienten aus den mit verschiedenen Lösemitteln gefundenen absoluten Extraktionsausbeuten für die 16 EPA-PAK-Einzelspezies mit entsprechenden Wasserlöslichkeiten korreliert. Voraussetzung für die Interpretierbarkeit der lösemittelspezifischen Extraktionseffizienz mittels dieser Korrelationsanalysen ist die Aufrechterhaltung des Schadstoffreservoirs im Feststoff bei den Folgeextraktionen. Eine Abreicherung einzelner PAK-Spezies oder eine schlechtere Erreichbarkeit von PAK-Restgehalten im Porenraum im Folgeschritt könnte als geringere Extraktionseffizienz

des Lösemittels im Folgeschritt fehlinterpretiert werden.

Effizienzvergleich Toluol/Cyclohexan: Im abschließenden Hochtemperaturextraktionsschritt (200°C) mit Toluol wurden bezogen auf die $\Sigma 16$ EPA-PAK zwischen 100 % (Quotienten ≈ 1 , Gießereisand) und 400 % (Quotienten ≈ 4 , Karlsruher Auelehm) der Extraktionsmenge der vorhergehenden Cyclohexan-ASE gewonnen (vgl. Abbildung 3.12).

Demnach war auch nach der vierten Folgeextraktion bei keinem der Materialien das "Schadstoffreservoir" vollständig erschöpft (Quotienten < 1 zeigen lediglich die quantitative Extraktion einzelner PAK-Spezies an). Erwartungsgemäß zeigt sich aufgrund der "ähnlichen" Lösemittelleigenschaften der unpolaren Lösemittel Toluol und Cyclohexan keine Abhängigkeit der relativen Extraktionseffizienz von den physikochemischen Eigenschaften der PAK (+/- konstante Quotienten, die erhöhte Extraktionseffizienz von Toluol gegenüber Cyclohexan gilt für die gesamte „PAK-Flöte“ gleichermaßen). Die gesteigerte Effizienz von Toluol gegenüber Cyclohexan wird deshalb alleine auf den Temperatureffekt zurückgeführt (200°C gegenüber Cyclohexan-ASE mit 100°C). Folglich empfiehlt sich statt der Verwendung von Cyclohexan im Folgeextraktionsschritt nach Aceton der Einsatz des weniger toxischen und kostengünstigeren Lösemittels Toluol.

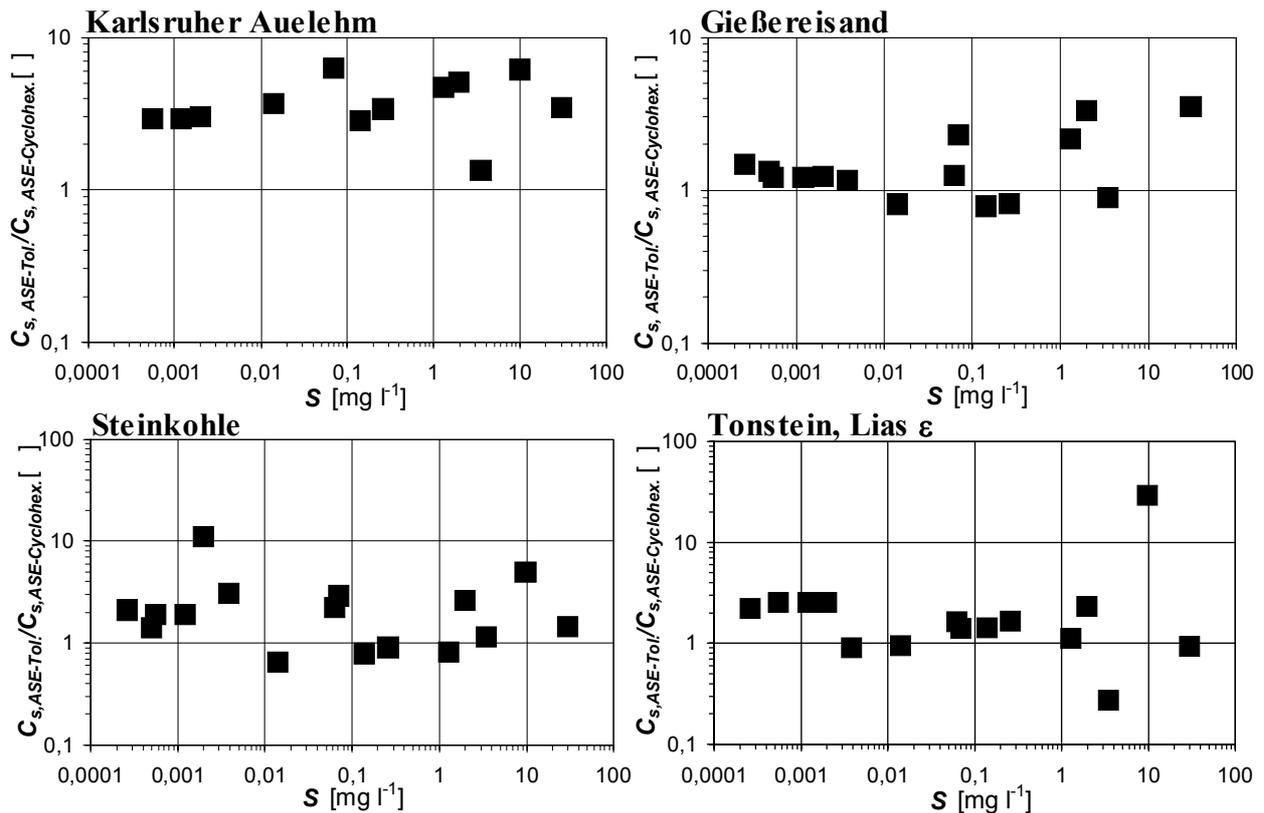


Abbildung 3.12: Effizienzvergleich Toluol/Cyclohexan; Quotienten aus den absoluten Extraktionsausbeuten des abschließenden ASE-Schrittes mit Toluol (200°C) und des vorhergehenden Extraktionsschrittes mit Cyclohexan (100°C) für 16 PAK-Einzelspezies versus entsprechender Wasserlöslichkeiten.

Effizienzvergleich „unpolar“/„polar“:

Abbildung 3.13 zeigt auf die Extraktionsmengen des „polaren“ Lösemittelschritts (erste Folge-ASE mit Aceton/Methanol nach der Wasserelution) normierte Gesamtextraktionsraten der PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten. Überwiegend kann durch die Folgeextraktionen die 4- bis 10-fache Extraktionsmenge des ersten polaren Lösemittelschritts gewonnen werden. Dieser Befund bestätigt die im Rahmen der Methodenentwicklung bei dem Hafenschlickmaterial festgestellte Unvollständigkeit der einfachen Acetonextraktion nach der Wasserelution. Lediglich beim Auelehm und vereinzelt beim Tonstein zeigen Quotienten von ca. 1 bei den höhermolekularen PAK eine hinreichende Extraktion im ersten polaren Lösemittelschritt an (bzw. eine Limitierung der Extraktionsmenge der Folgeschritte durch den erreichbaren „PAK-Vorrat“).

Der erwartete Trend ansteigender Quotienten mit zunehmendem Kondensationsgrad des Analyten, infolge einer erhöhten Extraktionseffizienz unpolarer Lösemittel bei den höherkondensierten PAK, ist lediglich bei der Steinkohle signifikant (PAK mit Wasserlöslichkeiten $> 1 \text{ mg l}^{-1}$ (Phe bis Nap) wurden im polaren Acetonschritt mit $> 50 \%$ der Gesamtausbeute -

Quotienten ≤ 1 – extrahiert, während bei den höherkondensierten Spezies im Mittel lediglich nur 1/10 der Gesamtausbeute erzielt wurde).

Abbildung 3.14 zeigt einen Effizienzvergleich der Aceton-Folgeextraktionen des Hafenschlickmaterials (Gesamtextrakt normiert auf den 1. Acetonschritt). Entsprechend der konstanten Lösungseigenschaften und Temperaturverhältnisse wurden in jedem Extraktionsschritt, also auch im ersten Acetonschritt nach der Wasserelution, unabhängig von der Wasserlöslichkeit der PAK dieselben PAK-Massen extrahiert (konstante Quotienten von 3). Damit kann nachgewiesen werden, dass der Aceton-Folgeschritt nach der Wasserelution, trotz der im Feststoff verbleibenden Wasserreste, nicht minder effizient war als die Aceton-Folgeextraktionen des dann wasserfreien Feststoffes. Konstante Extraktionsausbeuten der Folgeschritte und die Aufrechterhaltung des Schadstoffreservoirs können zudem auf die visuell nachgewiesene (vgl. Abschnitt 3.4.4) sukzessive Benetzung neuer Kontaktflächen in dem schlecht-durchlässigen Material zurückgeführt werden.

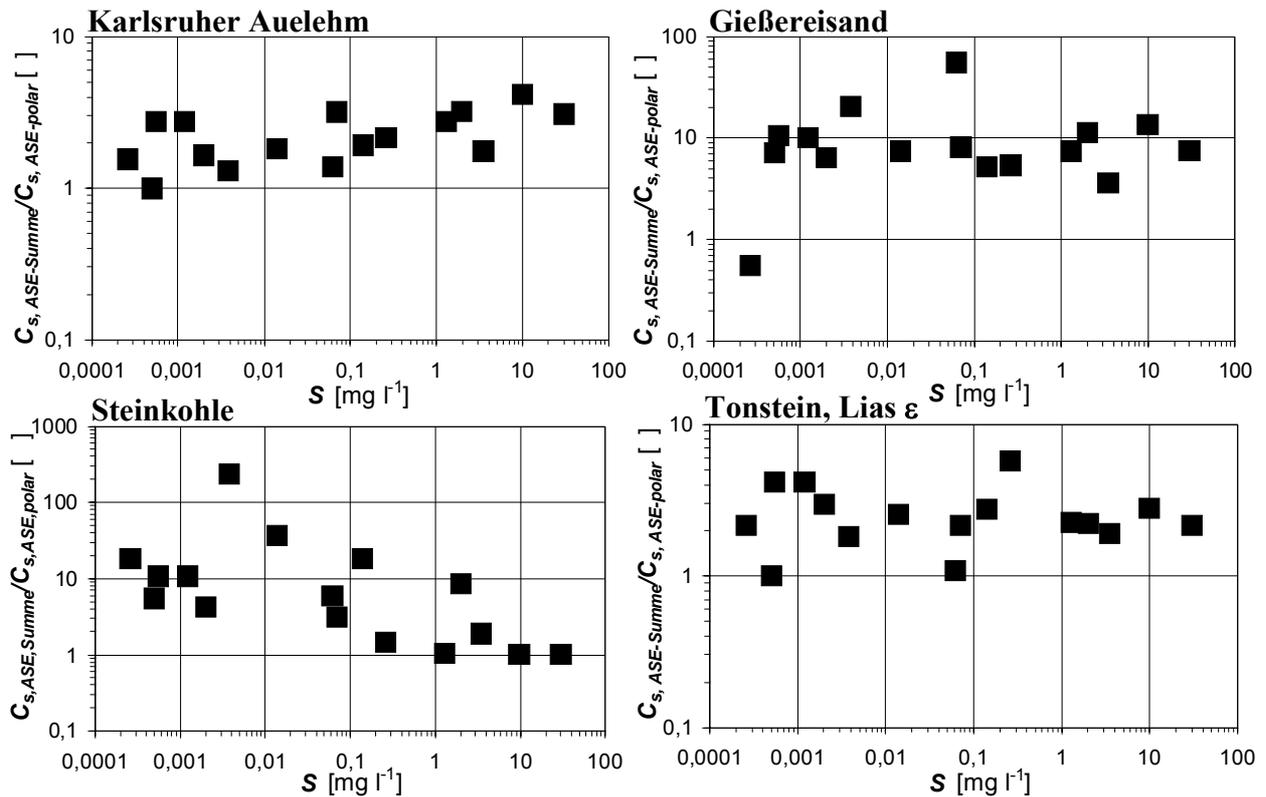


Abbildung 3.13: Effizienzvergleich "polar"/"unpolar": Quotienten aus den absoluten Extraktionsausbeuten der Summe aller ASE-Schritte und des polaren Extraktionsschritts (Aceton) für 16 PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten

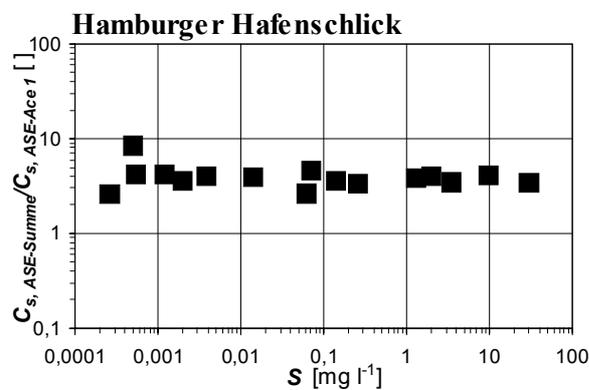


Abbildung 3.14: Effizienzvergleich der Aceton-ASE-Folgeschritte für den Hafenschlick: Quotienten aus den absoluten Extraktionsausbeuten der Summe aller ASE-Schritte und des ersten Aceton-Folgeschrittes nach der Wasserelution für 16 PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten.

Effizienzvergleich Lösemittel-extraktion/Wasserelution: Abbildung 3.15 zeigt auf die im Wasserelutionsschritt ausgelagerten PAK-Mengen normierte Gesamtextraktionsraten der PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten.

Erwartungsgemäß steigen die Quotientwerte aufgrund des geringeren Lösungsvermögens des polaren Wassers gegenüber unpolaren, höherkondensierten PAK mit abnehmender Wasserlöslichkeit der PAK an. Die mit Wasser auslaugbaren Massen höherkondensierter PAK liegen bei allen Materialien mindestens um den Faktor 10000 unter den mit organischen Lösemitteln extrahierten Massen.

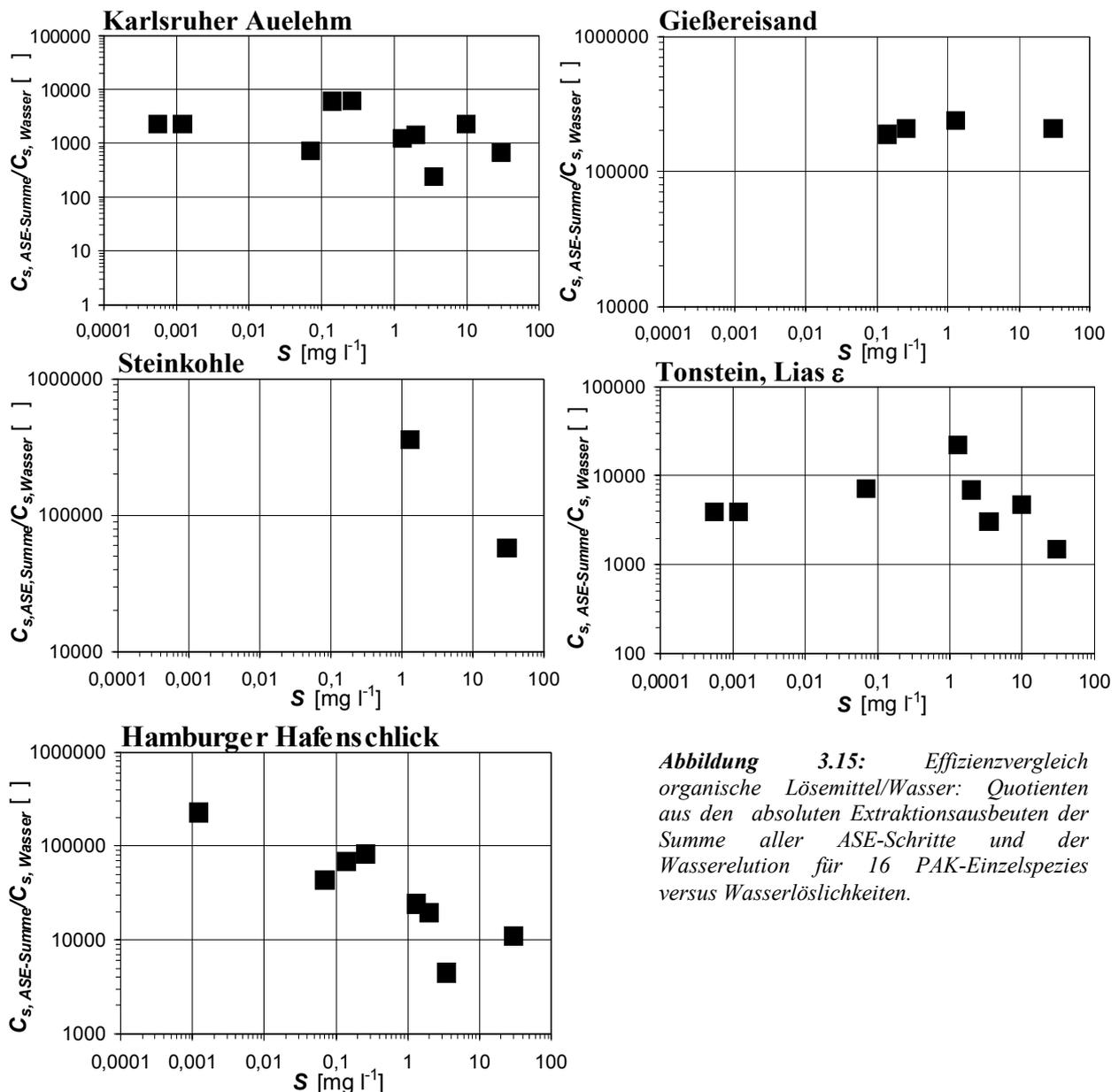


Abbildung 3.15: Effizienzvergleich organische Lösemittel/Wasser: Quotienten aus den absoluten Extraktionsausbeuten der Summe aller ASE-Schritte und der Wasserelektion für 16 PAK-Einzelspezies versus Wasserlöslichkeiten.

3.6.6 Unterscheidung GG/UG bei der ASE-Wasserelektion und Plausibilitätsprüfungen

Vergleich ASE-Eluatkonzentration/ berechnete GG-Konzentration bei linearer Sorption: Zur Einschätzung der „Gleichgewichtsnähe“ der ASE-Wasserelektion wurden aus den gemessenen Feststoffkonzentrationsverteilungen mit den in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen empirischen Korrelationen die GG-Konzentrationen im Wasser unter der Annahme linearer Sorption berechnet und mit den ASE-Messwerten verglichen.

Abbildung 3.16 oben zeigt exemplarisch für den Auelehm gemessene prozentuale Verteilungen der 15 PAK-Einzelspezies im Feststoff sowie gemessene und berechnete prozentuale

Verteilungen der 15 PAK-Einzelspezies im Wasser. In Abbildung 3.16 unten sind gemessene und berechnete absolute Konzentrationsverteilungen dargestellt. Abbildungen A I.3/1-2 im Anhang zeigen die Ergebnisse für den Lias-Tonstein und für den Hamburger Hafenschlick (bei den restlichen Materialien aus Tab. 3.6 waren nur wenige PAK-Einzelspezies im Wasser nachweisbar).

Die prozentuale Verteilung der PAK-Einzelspezies im ASE-Eluat der verschiedenen Materialien konnte mit den einfachen theoretischen Ansätzen relativ gut reproduziert werden. Dagegen werden die Absolutkonzentrationen vor allem beim Lias-Tonstein und beim Hamburger Hafenschlick systematisch stark überschätzt (vgl. Abb. A I.3/1-2 im Anhang).

Die systematische Überschätzung der ASE-Wasserelektkonzentrationen mit dem K_{oc} -

Konzept (Gleichung 3-3, Abschnitt 3.2.3) spricht für ein nichtlineares Sorptionsverhalten aufgrund einer besonderen "Sorptionsqualität" des organischen Materials der verschiedenen Materialien (vgl. Gültigkeitsbedingungen des K_{oc} -Konzepts, Abschnitt 3.2.3). Denn bei nichtlinearer, also konzentrationsabhängiger Sorption treten im unteren Konzentrationsbereich viel höhere Gehalte im Feststoff bzw. niedrigere Konzentrationen im Wasser auf als im linearen Fall - z. B. infolge eines Adsorptions- bzw. Porenfüllungsmechanismus im Niedrigkonzentrationsbereich (vgl. Abschnitt 3.2.2 und 3.2.4). In den vorliegenden Fällen erfolgt dies systematisch über die gesamte "PAK-Flöte" hinweg, da, wie die Relativkonzentrationen (C_w/S) in Tabelle A I.3 im Anhang zeigen, alle PAK-Spezies gleichermaßen in sehr niedrigen Konzentrationen

vorliegen. Die Konzentrationen der PAK-Einzelspezies in den verschiedenen ASE-Wassereluat erreichen bis auf wenige Ausnahmen maximal 0,1 % der Wasserlöslichkeit ($C_w/S = 0,001$). Nach ALLEN-KING et al. (2002) wird die maximale Kapazität des "Pore-Filling"-Mediums bei ca. 10 % der Wasserlöslichkeit ($C_w/S = 0,1$) erreicht.

Auch bei Ungleichgewichtsbedingungen stellen sich gegenüber der Gleichgewichtskonzentration tiefere Konzentrationen im Wasser ein. Dabei ist aber wahrscheinlich, dass verschiedene PAK abhängig von den physikochemischen Eigenschaften "unterschiedlich rasch" ins Gleichgewicht gelangen. Folglich wäre bei UG keine systematische Abweichung der gemessenen Absolutkonzentrationen einzelner PAK-Spezies im Wasser von den berechneten GG-Konzentrationen zu erwarten.

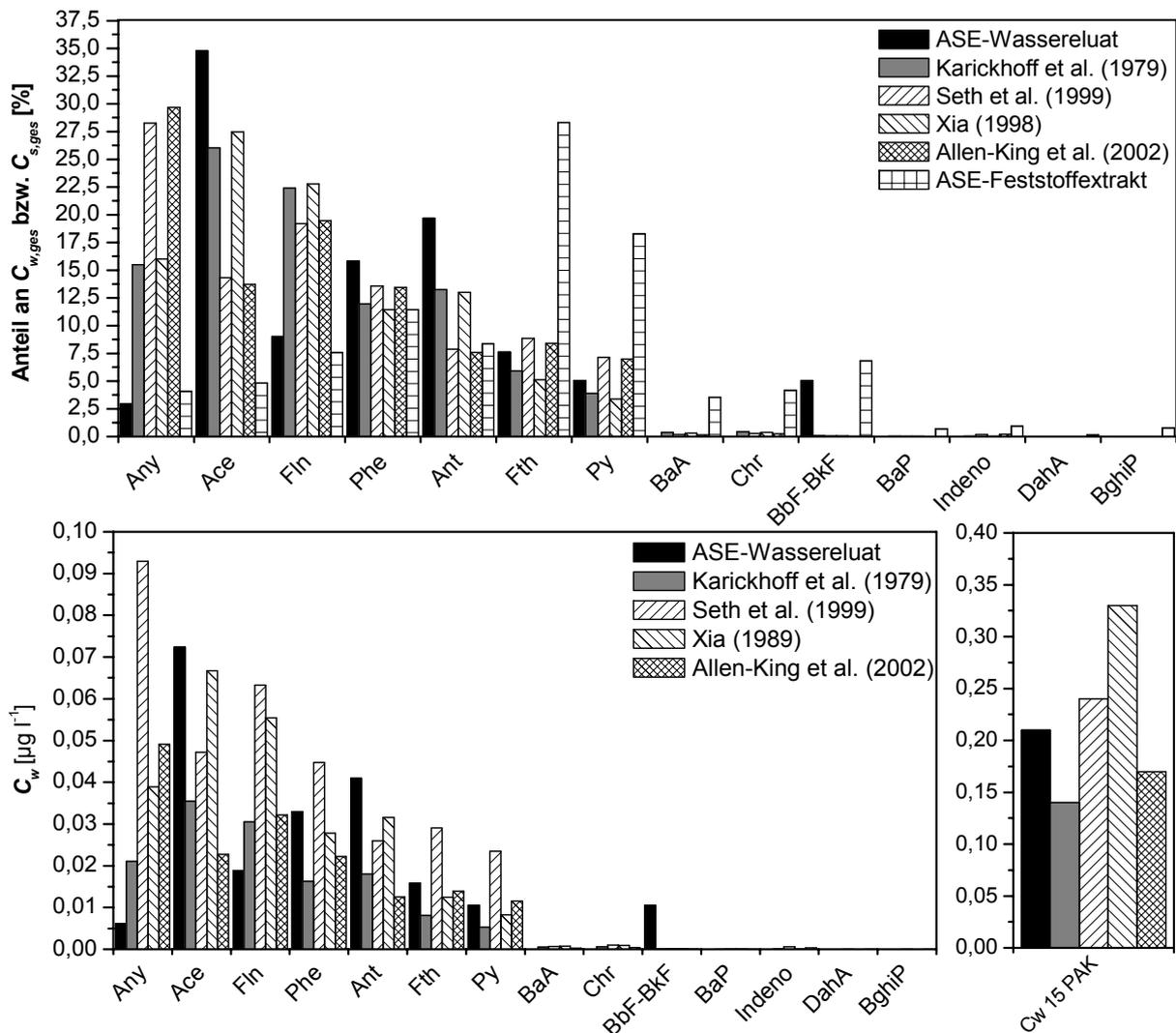


Abbildung 3.16: Prozentuale Verteilung der PAK im Auelehm (ASE-Feststoffextraktion) und daraus nach verschiedenen empirischen Korrelationen berechnete Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser. Oben: gemessene und berechnete prozentuale Verteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff bzw. Wasser; unten links: gemessene/berechnete Verteilungen der Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies bzw. der Σ15 EPA-PAK (rechts) im Wasser.

Im Ergebnis weisen die Vergleichsuntersuchungen und theoretischen Überlegungen auf die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen bei der Wasserelution mit ASE und auf ein nichtlineares Sorptionsverhalten der Untersuchungsmaterialien hin.

Vergleich ASE-Eluat/berechnete GG-Konzentration bei nichtlinearer Sorption:

Gilt das von ALLEN-KING et al. (2002) postulierte löslichkeitsdominierte Sorptionsverhalten (für alle 16 PAK-Einzelspezies) und herrschen bei der ASE-Wasserelution Gleichgewichtsbedingungen, sollte sich bei gegebener Relativkonzentration eine invers-lineare Beziehung zwischen den aus den ASE-Messdaten berechneten Verteilungskoeffizienten und den Wasserlöslichkeiten der PAK-Einzelspezies einstellen (bei den hier untersuchten ASE-Eluaten lagen C_w/S -Werte in einem Bereich von $\pm 0,0001$). In Abbildung A I.4 im Anhang sind entsprechende K_d - S -Korrelationen für jedes einzelne Material separat dargestellt, Abbildung 3.17 zeigt alle Korrelationen im direkten Vergleich. Bis auf den Gießereisand zeigen alle "gemessenen K_d -Werte", zumindest über eine Größenordnung hinweg, eine invers-lineare Abhängigkeit von S (hier: Löslichkeiten aus unterkühlter Flüssigkeit, S_{scf}). Allerdings weichen einzelne PAK-Spezies relativ stark vom Trend ab (doppelt-logarithmische Darstellung).

Abweichungen nach oben, also "zu hohe" Verteilungskoeffizienten bzw. "zu niedrige" Konzentrationen im Wasser weisen auf UG-Bedingungen hin. Bei allen ASE-Wassereluaten zeigen dies lediglich die vergleichsweise volatilen PAK Naphtalin und Acenaphtylen. Der experimentelle Befund kann auch auf eine scheinbare K_d -Erhöhung durch PAK-Verluste über die Gasphase zurückgeführt werden. Abweichungen nach unten, also "zu hohe" Konzentrationen im Wasser weisen u. a. auf einen partikelgebundenen Stoffaustausch eines Stoffes hin (Glasfaserfilter in der ASE-Extraktionszelle, keine Vorfiltration der Wasserproben). Bei allen Untersuchungen zeigen die vergleichsweise hochsorbierenden PAK wie z. B.

B(b)F bzw. B(k)F erniedrigte scheinbare Verteilungskoeffizienten.

Abschließend wurde die „Sorptionsqualität“ des organischen Materials der unterschiedlichen Untersuchungsmaterialien berücksichtigt. Abbildung 3.17 rechts zeigt eine Korrelation auf den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff normierter, experimenteller K_d/f_{oc} -Werte und Wasserlöslichkeiten bei unterkühlter Flüssigkeit nach Allen-King (vgl. Abschnitt 3.2.3, Gleichung 3-6) für unterschiedliche Nichtlinearitätsgrade der Freundlichisothermen. Die *Partitioning*-Koeffizienten wurden jeweils für eine konstante minimale und eine konstante maximale Relativkonzentration der PAK in den ASE-Wassereluaten berechnet, dadurch ergeben sich K_d/f_{oc} -Bänder zwischen den Hilfslinien in Abbildung 3.17 (entsprechend der Schwankungsbreite der Relativkonzentrationen in den Wassereluaten, vgl. Tabelle A I.3 im Anhang).

Die Normierung der Sorption auf den f_{oc} -Wert führte nicht zum Zusammenfallen der Trendlinien. Die Sorptionsqualität des organischen Materials der verschiedenen Material ist folglich als stark heterogen zu bewerten - es treten stark unterschiedliche Nichtlinearitätsgrade bei der Sorption auf. Dieses Verhalten kann mit einer einheitlichen f_{oc} -normierten Sorptionsisotherme nicht hinreichend genau berücksichtigt werden, d. h. die Gültigkeitsbedingungen des K_{oc}/f_{oc} -Konzepts sind nicht erfüllt (vgl. Abschnitt 3.2.3 und 4).

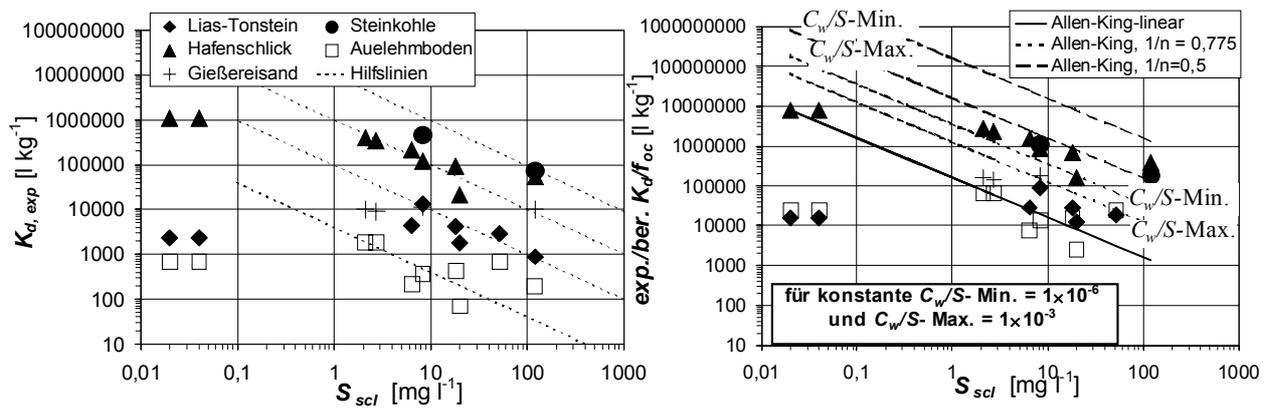


Abbildung 3.17: Experimentell ermittelte (links) sowie gemessene und mit einer einheitlichen, S -normierten Freundlich-Sorptionsisotherme berechnete K_d/f_{oc} -Werte für 16 EPA-PAK-Einzelspezies versus entsprechender Wasserlöslichkeiten aus unterkühlter Flüssigkeit (rechts); Die K_d/f_{oc} -Werte wurden für unterschiedliche Nichtlinearitätsgrade und zwei verschiedene Relativkonzentrationen (Minimalwerte und Maximalwerte von C_w/S aus Tabelle A I.1, Anhang I) berechnet.

Die Korrelationen der f_{oc} -normierten Feststoffkonzentrationen versus tatsächlich gemessenen Relativkonzentrationen C_w/S der Einzelstoffe mit S -normierten Sorptionsisothermen in Abbildung 3.18 verdeutlichen die unterschiedlichen Nichtlinearitätsgrade der Sorption im organischen Material der Böden und Abfälle.

In allen ASE-Eluat liegen die PAK in sehr niedrigen Konzentration $< 1\%$ der Wasserlöslichkeit vor. ALLEN-KING et al. (2002) erwarten in Konzentrationsbereichen bis 10% der Wasserlöslichkeit eine maximale Schadstoffaufnahme durch den Feststoff infolge eines *Porefilling*-Prozesses, d. h. maximale Abweichungen der Wasserkonzentrationen vom linearen Fall. Unter der Annahme, dass bei hohen Konzentrationen nahe der Wasserlöslichkeit das Sorptionsverhalten durch einen Verteilungsprozess dominiert wird, konvergieren die verschiedenen nichtlinearen Sorptionsisothermen bei einem einheitlichen konstanten $K_d/f_{oc} = K_{Fr}^*/f_{oc} = K_{oc} S = 160 \text{ g kg}^{-1}$ (vgl. Abb. 3.18, gilt für Schadstoffklasse PAK).

Lediglich das Auelehmmaterial zeigt bei dem gegebenen niedrigen Konzentrationsniveau ein nahezu lineares Sorptionsverhalten, was bereits durch die hinreichende Übereinstimmung der ASE-Eluatkonzentrationen mit den nach dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept bei linearer Sorption berechneten Daten belegt wird (vgl. Abb. 3.1.7).

Hafenschlick, Steinkohle und Tonstein zeigen ein nichtlineares Sorptionsverhalten (starke Überschätzung der ASE-Konzentrationen mit dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept, vgl. Abb. A I.3/1-2 im Anhang). Das nichtlineare Sorptionsverhalten des Hafenschlicks kann mit einer S -normierten Freundlichisotherme mit einem Nichtlinearitätsgrad von $1/n = 0,775$ hinreichend genau beschrieben werden. Bei der Steinkohle (es liegen nur wenige nachweisbare PAK im ASE-Wassereluat vor) zeichnet sich ein Nichtlinearitätsgrad $1/n = 0,5$ ab. KLEINEIDAM et al. (2002) finden bei der Anpassung S -normierter Freundlichisothermen an Sorptionsdaten verschiedener Kohlen ähnliche Freundlich-exponenten.

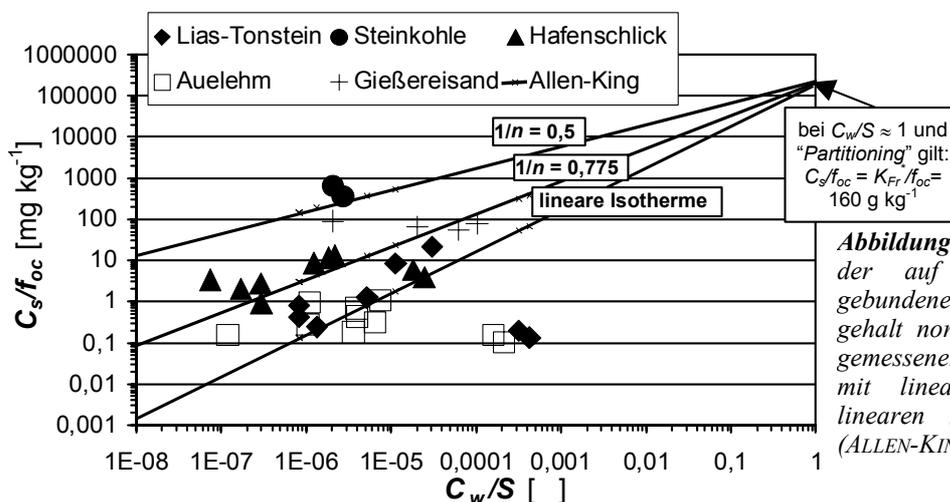


Abbildung 3.18: Vergleich der auf den organisch gebundenen Kohlenstoffgehalt normierten, mit ASE gemessenen PAK-Gehalte mit linearen und nichtlinearen Sorptionsmodellen (ALLEN-KING et al., 2002.)

Die relativ großen Trendabweichungen einzelner PAK stellen die "Stabilität" der ASE-Einfach-Wasserelution bei 25 °C an sich in Frage. Es besteht deshalb weiterer Validierungsbedarf für die ASE-Wasserelution. Insgesamt sprechen die hier dargestellten Befunde - Reproduzierbarkeit prozentualer PAK-Verteilungsmuster durch Gleichgewichtsmodelle und der invers-lineare Zusammenhang $K_d \sim 1/S_{scf}$ - dennoch für die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen bei der ASE-Wasserelution. Bei den verschiedenen Böden und Abfällen zeichnet sich überwiegend ein nichtlineares Sorptionsverhalten aufgrund einer besonderen Sorptionsqualität des organischen Materials (z. B. thermische Überprägung) bei zugleich relativ hoher Variationsbreite des Nichtlinearitätsgrades ab.

3.6.7 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die hier entwickelte ASE-Kombi-Methode wurde in Kopplung mit zwei weiteren organischen Lösemitteln zur Untersuchung natürlicher Böden, einer fossilen Steinkohle und eines Altlastenmaterials eingesetzt. Die Untersuchungsmaterialien unterscheiden sich stark hinsichtlich der Materialeigenschaften (Durchlässigkeit, Sorptivität), im Kontaminationsgrad und im Kontaminationsalter. Die Effizienz der Folgeextraktionen und die lösemittelspezifischen Extraktionseffizienzen wurden über Vergleichsanalysen der Extraktionsausbeuten der Einzelschritte und anhand von Korrelationen relativer Extraktionsausbeuten mit Wasserlöslichkeiten der PAK bewertet.

Zur Einschätzung der Plausibilität der Ergebnisse der (einmaligen) ASE-Wasserelution bei 25 °C, zur Unterscheidung zwischen GG-/UG-Bedingungen und zur Einschätzung der Sorptionsqualität der Materialien wurden mit ASE gemessene Konzentrationen im Feststoff/Wasser und resultierende experimentelle Verteilungskoeffizienten mit nach verschiedenen Sorptionsmodellen berechneten Werten verglichen. Dabei kamen das K_{oc}/f_{oc} -Konzept zur Berechnung der GG-Konzentration im Wasser aus den gemessenen Konzentrationsverteilungsmustern im Feststoff bei linearer Sorption und S -normierte Freundlichisothermen nach ALLEN-KING et al. (2002) zum Einsatz.

- Mit dem ASE-Kombiverfahren in Kopplung mit einer Aceton-Folgeextraktion wurden die

PAK-Ausbeuten von drei gängigen Extraktionsverfahren bereits deutlich übertroffen. Weitere Folgeextraktionen mit unpolaren organischen Lösemitteln zeigen allerdings, dass die PAK-Gehalte durch die Kombimethode nicht quantitativ extrahiert wurden. Bei den meisten Materialien wurden mit zwei weiteren Folgeextraktionen nochmals die vierfache PAK-Menge der ersten Acetonextraktion nach der Wasserelution erzielt. Auch im letzten Folgeextraktionsschritt war das "PAK-Reservoir" im Feststoff meist nicht erschöpft.

- In Folgeextraktionen mit gleichen Lösemitteln (Aceton) wurde über die gesamte Kondensationsreihe der PAK jeweils die gleiche relative Extraktionsmenge extrahiert. D. h. die erste Aceton-ASE nach der Wasserelution war trotz vorhandener Wasserreste im Feststoff nicht minder effektiv als die Folgeextraktionen des dann wasserfreien Feststoffes.

- Die Extraktionseffizienz von Folgeextraktionsschritten ist matrixabhängig. In feinkörnigen schlechtdurchlässigen Materialien werden mit jeder Folgeextraktion neue Kontaktflächen im kontaminierten Material erschlossen und damit weitere PAK extrahiert. Bei gut benetzbaren pulverisierten Materialien wurden die PAK dagegen schon im ersten Extraktionsschritt nahezu vollständig extrahiert.

- I. d. R. zeigt sich kein signifikanter Extraktionsvorteil unpolarer Lösemittel bei höherkondensierten PAK gegenüber polaren Lösemitteln.

- Toluol bei 200°C zeigt gegenüber Cyclohexan bei 100 °C eine gleichmäßig über die gesamte Kondensationsreihe der PAK verteilte, stark erhöhte Extraktionseffizienz. Angesichts der ähnlichen Lösungseigenschaften der beiden Lösemittel, wird dies alleine auf den Temperatureffekt zurückgeführt. Die Cyclohexan-ASE kann demnach durch eine weniger toxische und kostengünstigere Toluol-ASE bei 200°C ersetzt werden.

Mit Wasser wird ein in der Massenbilanz vernachlässigbarer Anteil des PAK-Gehaltes ausgelaut. Die Vergleiche mit ASE gemessener/ berechneter Wasserkonzentrationen erlauben folgende Schlussfolgerungen:

- Systematische Überschätzungen der ASE-Wassereluatkonzentrationen durch das lineare Sorptionsmodell (reproduzierbare prozentuale PAK-Verteilungen) weisen auf ein nichtlineares Sorptionsverhalten unter Gleichgewichts-

bedingungen hin. In allen Fällen stellten sich sehr niedrige Relativkonzentrationen $< 0,1 \%$ der Wasserlöslichkeit ein. Nach ALLEN-KING et al. (2002) wird das Sorptionsverhalten bei niedrigem Konzentrationsniveau oftmals durch einen *Pore-Filling*-Prozess dominiert.

- Korrelationen von K_d/f_{oc} mit S_{scl} und C_s/f_{oc} mit C_w/S , sowie mit nach linearen und nichtlinearen Sorptionsmodellen unterschiedlicher Nichtlinearitätsgrade (ALLEN-KING et al. 2002) berechneten Werten, bestätigen oben genannte Befunde:

Bei den meisten Materialien stellen sich invers-lineare Zusammenhänge zwischen K_d/f_{oc} und S ein, was auf ein löslichkeitsdominiertes Sorptionsverhalten unter GG-Bedingungen hinweist.

Die Normierung der Sorption auf f_{oc} führt nicht zu einem einheitlichen Zusammenhang für alle Materialien, da die Gültigkeitsbedingungen des K_{oc}/f_{oc} -Konzepts aufgrund einer besonderen Sorptionsqualität des organischen Materials in den verschiedenen Untersuchungsmaterialien nicht erfüllt sind.

Die nichtlineare Sorption ($1/n \approx 0,775$) im Hafenschlick könnte auf Rußpartikel mit hoher Sorptionskapazität zurückgeführt werden. Auelehm zeigt dagegen ein lineares Sorptionsverhalten und entsprechend gut reproduzierbare PAK-Absolutkonzentrationen im Wasser mit dem einfachen linearen GG-Sorptionsmodell.

Insgesamt weichen einige PAK-Einzelspezies von den invers-linearen Zusammenhängen nach unten ab, was auf einen partikelgetragenen Austrag zurückgeführt werden könnte. Letztendlich kann nicht abschließend geklärt werden, ob dabei auch Instabilitäten einer einmaligen ASE-Wasserelution bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ an sich eine Rolle spielen.

3.7 Ausblick

MADLENER (2004) und HENZLER (2004) validierten die hier entwickelte kombinierte, sequentielle Elutions- und Extraktionsmethode und koppelten diese mit einem Temperaturgradientenverfahren zur Bestimmung der GG-Konzentration im Wasser bei Feldtemperaturen. Im Temperaturgradientenverfahren werden die Proben hintereinander in 8 Temperaturschritten zwischen $25 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $100 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Wasser eluiert (vgl. Abbildung 3.19).

HENZLER (2004) zeigt für verschiedene Referenzmaterialien des Bundesamtes für Materialprüfung und -forschung (BAM) (niedrigkontaminierte mineralische Materialien), dass die ASE-Wassereluatkonzentrationen der dritten Folgeelution bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr gut mit den im Gleichgewichtsplateau des Säuleneluats nach DIN V 19736 gefundenen GG-Konzentrationen der PAK übereinstimmen.

Die im ASE-Temperaturgradientenverfahren gefundenen PAK-Konzentrationen im Wasser verschiedenster Materialien korrelieren sehr gut mit einem thermodynamischen Berechnungsmodell nach Van't-Hoff (MADLENER et al., 2003 und HENZLER et al., 2003). Mit der Van't-Hoff-Gleichung können Desorptionenthalpien verschiedener PAK bei der ASE-Wasserelution aus verschiedensten Materialien berechnet werden. Fernziel ist es, durch die Untersuchung zahlreicher Materialien eine breite Datenbasis zu schaffen, mit der die Desorptionenthalpien der PAK in verschiedenen Materialien spezifiziert und im Idealfall Materialklassen mit typischen Desorptionenthalpien identifiziert werden können. Über die charakteristischen Enthalpien könnte für ähnliche Materialien die Gleichgewichtskonzentration im Sickerwasser bei Feldtemperatur aus nur einem ASE-Wassereluatwert (Ermittlung bei erhöhter Temperatur) berechnet werden.

Ein solcher "Schnelltest" könnte im Rahmen der Sickerwasserprognose für eine "Worst-case"-Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials für (zunächst) organische Schadstoffe eingesetzt werden - eine erste Sickerwasserprognose mit relativ geringem zeitlichen, experimentellen und finanziellen Aufwand. Materialien, die nach diesem Verfahren eine Gleichgewichtskonzentrationen unterhalb der gesetzlichen Prüfwerte (PW) für den Pfad-Boden-Grundwasser liefern, wären sowohl im Sinne des Vorsorgeprinzips bei der Verwertung (Einhaltung der PW schon am Ausgang aus dem

Verwertungsmaterial/Produkt) als auch im Rahmen einer Sickerwasserprognose (z. B. Probe aus einer Altlastenfläche) als unbedenklich einzustufen.

Die GG-Verteilung von Schadstoffen zwischen Feststoff und Wasser ist zudem ein wichtiger Input für Simulationsmodelle. Nach erfolgreicher Validierung könnte das Verfahren auch zur Evaluierung theoretischer Modelle zur Abschätzung der GG-Konzentration im Wasser aus der Feststoffkonzentration im Boden eingesetzt werden. Obwohl die Abschätzung von Verteilungskoeffizienten Boden/Wasser bisher nur größenordnungsmäßig möglich ist

(GRAHTWOHL, 1990 und 1998), werden diese für Fragestellungen der Sickerwasserprognose verbreitet eingesetzt (z. B. in Stofftransportmodellen oder zur Festlegung von Obergrenzen für Feststoffgehalte).

Kapitel 6 zeigt Ergebnisse aus der Anwendung des ASE-Kombiverfahrens zur Materialklassifizierung von Recyclingmaterialien mittels gemessener Stoffverteilungsmuster von PAK im Feststoff/Wasser zur Ableitung eines charakteristischen Modellinputs für Szenariomodelle mit SMART (PAK-Quellstärke von Recyclingmaterialien bei der Verwertung).

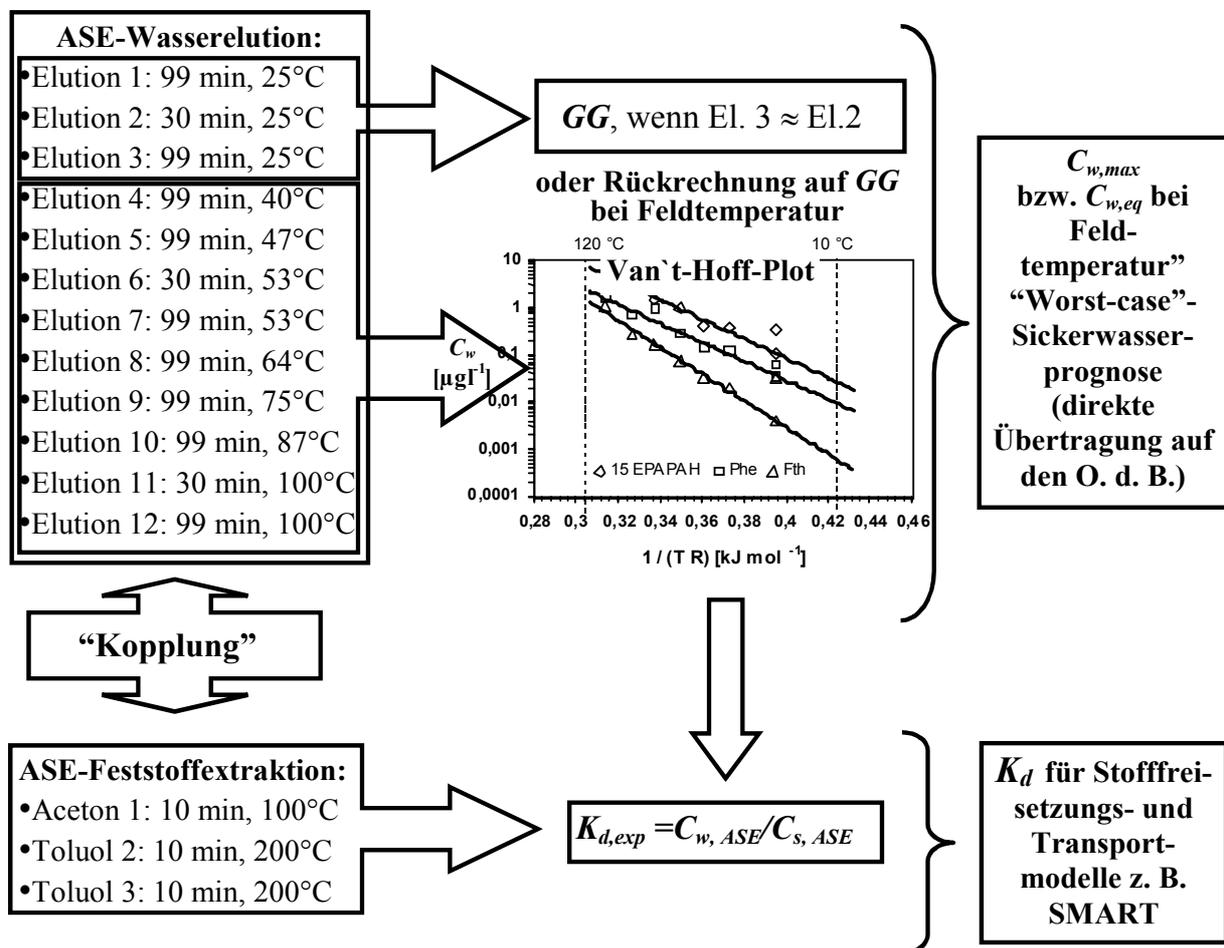


Abbildung 3.19: Verfahrensablauf einer kombinierten sequentiellen Wassereleution und Lösemittelextraktion mit ASE, Ergebnisse und Anwendungsmöglichkeiten für die Sickerwasserprognose.

4 Analytische und numerische Methoden zur Quantifizierung des Quellterms

4.1 Einleitung

Die Betrachtungen zum Stand der Forschung in der Sickerwasserprognose (Abschnitte 2.3-2.5) und zur Relevanz des Quellterms (Abschnitt 2.5.4) zeigen, dass der justitiablen Bewertung der Quellstärke und der zeitlichen Quellstärkeentwicklung eine hohe Bedeutung zugemessen wird, obwohl bei den experimentellen Methoden Probleme auftreten. Die Schwierigkeiten liegen in erster Linie in Unsicherheiten bei der Interpretation der Säulen Versuchsergebnisse hinsichtlich einer Unterscheidung zwischen GG-/UG und im hohen experimentellen Aufwand zur Bestimmung des Langzeitfreisetzungsverhaltens begründet (detailliert in Abschnitt 2.4).

Hauptziel der numerischen und analytischen Untersuchungen war die Definition einfacher mathematischer Kriterien, die - basierend auf "elutionseffektiven", unabhängig bestimmbar Kenngrößen - eine A-priori-Unterscheidung zwischen GG/UG bei der Schadstofffreisetzung mit dem Sickerwasser erlauben sollen.

Anhand numerischer Experimente mit dem prozessbasierten Vorwärtsmodell SMART (FINKEL, 1999) in Kombination mit dem numerischen Intrapartikeldiffusionsmodell BESSY (Batch Experiment Simulation System, JÄGER, 1999) wurden zunächst diejenigen Material- und Stoffeigenschaften sowie hydraulischen Randbedingungen identifiziert, die das Freisetzungsverhalten der PAK - als "chemical probe" für hydrophobe nichtflüchtige organische Schadstoffe - aus niedrig kontaminierten, porösen Materialien maßgeblich beeinflussen.

Nachfolgend wurde untersucht, ob die mit den vergleichsweise komplexen numerischen Modellierungen gefundenen Elutionsverläufe anhand einfacher analytischer Modelle approximiert werden können und ob eine Unterscheidung GG/UG aufgrund einfacher Fallunterscheidungen möglich ist. Dazu wurden

die numerisch identifizierten, "elutions-effektiven", messbaren Kenngrößen verwendet.

Die Zielsetzung verlangt eine rein prozessbasierte Beschreibung des Schadstofffreisetzungsverhaltens. Die Entwicklung des Stofftransportmodells SMART und des Intrapartikeldiffusionsmodells BESSY beruht ausschließlich auf experimentell nachgewiesenen Prozessen. Das numerische Intrapartikeldiffusionsmodell BESSY wurde in einer Kopplung mit dem Transportmodell MT3D (ZHENG, 1990) erfolgreich zur Vorwärtsmodellierung wassergesättigter Säulenversuche mit natürlichen Bodenmaterialien eingesetzt (LIEDL & PTAK, 2003). BOLD (2004) stellt erstmalig die Modellkopplung SMART + BESSY vor und setzte diese erfolgreich zur Vorwärtsmodellierung von ungesättigten Durchflussexperimenten mit Phenanthren im Sorptionsmodus ein. In Kooperation mit HENZLER (2004) wurde die im Rahmen dieser Arbeit zur Modellierung der Schadstofffreisetzung (Desorptionskinetik) modifizierte SMART + BESSY-Version mit Ergebnissen von Langzeitsäulenversuchen zur PAK-Freisetzung aus verschiedenen mineralischen, niedrig-kontaminierten Verwertungsmaterialien validiert.

Abbildung 4.1 zeigt exemplarisch eine Vorwärtsmodellierung des Langzeitfreisetzungsverhaltens ausgewählter PAK aus einem Bauschutt-Referenzmaterial der Bundesanstalt für Materialforschung und -Prüfung (BAM, 2003) im Säulenversuch nach DIN V 19736 über 280 Tage (HENZLER, 2004). Die Korngrößenverteilung wurde mit 7 Korngrößenklassen < 4 mm angenähert. Die PAK-Konzentrationen im Feststoff/Wasser und resultierende experimentelle K_d -Werte wurden für jede PAK-Einzelspezies mit dem ASE-Kombiverfahren (siehe Kapitel 3) ermittelt und stellen somit Mittelwerte über das gesamte heterogene System dar (keine Unterscheidung zwischen Lithokomponenten mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften). Die Intrapartikelporosität wurde abweichend vom Messwert $\varepsilon = 3,47\%$ mit $\varepsilon = 1,5\%$ angepasst und stellt damit die einzige "Fittinggröße" dar.

Der mit dem numerischen Modell prognostizierte Rückgang der Konzentration der einzelnen PAK stimmt sehr gut mit den Messdaten überein. Das notwendige "Fitting" der Intrapartikelporosität stellt keine Abweichung von der Forderung nach einer rein prozessbasierten Vorwärtsmodellierung dar, denn das Problem liegt nicht im Modellcode sondern in methodischen Schwierigkeiten bei der Bestimmung der effektiven Intrapartikelporosität begründet. Die bei der Vorwärtsmodellierung eingesetzte Intrapartikelporosität wurde als Gesamtintrapartikelporosität bestimmt (experimenteller Mittelwert einer Mischprobe). Diese kann von der tatsächlichen Intrapartikelporosität stark abweichen. Für eine genaue Bestimmung der effektiven Intrapartikelporosität wäre eine manuelle Aufgliederung des Materials in einzelne Lithokomponenten und die separate Messung der Intrapartikelporosität für jede einzelne Lithokomponente notwendig. Diese Probenseparierung kann mit SMART+BESSY anhand von Korngrößen- und Lithologieklassen genau beschrieben werden.

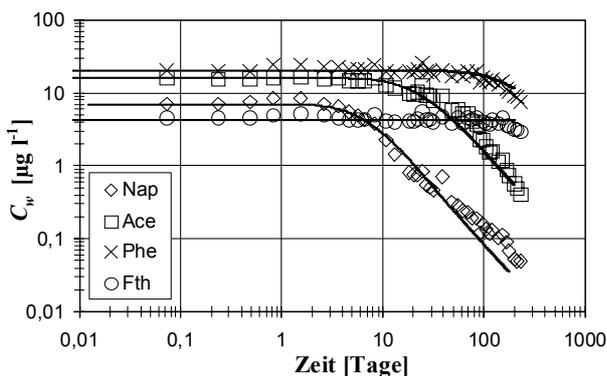


Abbildung 4.1: Vorwärtsmodellierung mit SMART: Prognose des Schadstoffaustrags einzelner PAK-Spezies aus dem Referenzmaterial Bauschutt im DIN V 19736-Langzeitversuch basierend auf gemessenen Parametern (nach HENZLER, 2004).

HENZLER (2004) stellt weitere Modellvalidierungen mit Säulenversuchsdaten verschiedener Verwertungsmaterialien vor, welche die Eignung der Modellkopplung SMART+BESSY zur Prognose des diffusionslimitierten Austrages organischer Schadstoffe bei der Elution im Säulenversuch belegen.

SMART kann aufgrund der von FINKEL (1999) konzipierten modularen Struktur stets um relevante Prozesse erweitert werden. Zur Bearbeitung von Fragestellungen der Transportprognose implementierte BOLD (2004) für die Sickerwasserprognose relevante und experimentell nachgewiesene Prozesse in SMART.

Abbildung 4.2 zeigt Modellgebiete im zweigeteilten Sickerwasserprognoseverfahren und die jeweils in SMART berücksichtigten Prozesse - das Modellgebiet "Quellterm" der vorliegenden Arbeit und "Transport" der Dissertationsarbeit von BOLD (2004). Damit kann sowohl der Schadstoffaustrag aus der Quelle als auch der Stofftransport bis zum O. d. B. mit dem Sickerwasser mit einem Simulationsmodell - dem numerischen Modell SMART - simuliert werden.

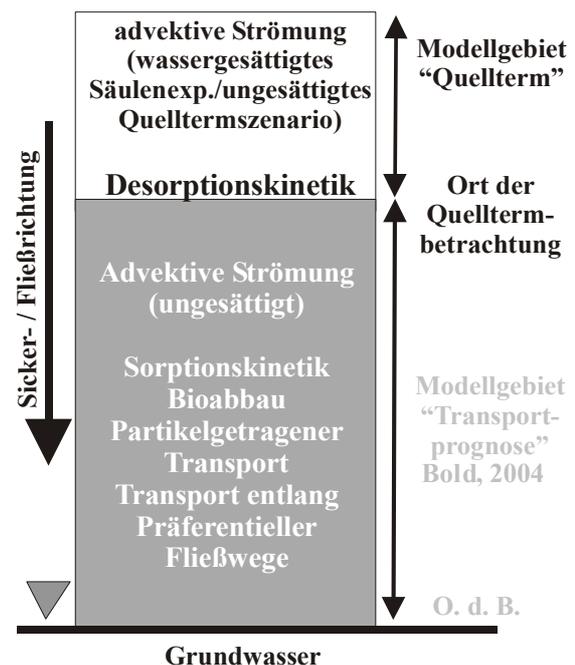


Abbildung 4.2: Modellgebiete von SMART im zweigeteilten Sickerwasserprognoseverfahren sowie berücksichtigte Prozesse: Quelltermbetrachtung im Rahmen der vorliegenden Arbeit und Transportprognose nach BOLD (Abbildung verändert nach BOLD, 2004).

4.1.1 Referenzfall und Begriffsdefinitionen

Zur besseren Vergleichbarkeit der Auswirkungen verschiedener Stoff- und Materialeigenschaften sowie der Versuchsrandbedingungen auf das Schadstofffreisetzungsverhalten wurde ein Referenzfall definiert.

Referenzfall: Der Referenzfall basiert auf dem Versuchsaufbau nach DIN V 19736 (1998). Bei einer Pumprate von $0,96 \text{ ml min}^{-1}$ und einer effektiven Porosität von 35 % ergibt sich im Modell eine Kontaktzeit zwischen perkolierendem Wasser und der immobilen Phase von 2,75 h. Das Fließverhalten in der Modellsäule wurde vereinfachend mit eindimensionaler wassergesättigter, advektiver Strömung unter Vernachlässigung der Dispersion beschrieben (Simulation in SMART mit dem "Piston-Flow-Modell", Abschnitt 4.2.5.1).

Das Referenzmaterial war homogen und uniform, die Referenzkorngröße war Grobsand (Korndurchmesser $a_{Ref} = 1 \text{ mm}$). Als Referenzlithokomponente wurde Muschelkalkmaterial gewählt, das eine weitverbreitete Lithokomponente in den Sedimenten süddeutscher Talaquifere bildet (TERTON, 1998, vgl. Kapitel 4.3). RÜGNER (1998) ermittelte für separierten, homogenen Muschelkalk einen C_{org} -Wert von 0,34 %, eine Korndichte von $\delta_s = 2,73 \text{ g cm}^{-3}$, eine Intrapartikelporosität von $\varepsilon = 1 \text{ %}$ (Bestimmung mittels N_2 -Adsorption) und einen Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten $K_d = 10 \text{ L kg}^{-1}$ (Batch-Sorptionsexperiment mit Phenanthren). Der Referenzschadstoff war Phenanthren mit einer konstanten Ausgangskonzentration im Feststoff von 10 mg kg^{-1} .

Bei den numerischen Säulenexperimenten zur Sensitivität des Freisetzungsverhaltens auf Versuchsbedingungen sowie Material- und Stoffeigenschaften wurden stets lineare Sorptionsisothermen verwendet. YOUNG & BALL (1995) zeigen in Simulationen mit einem Intrapartikeldiffusionsmodell zum Transport von Perchlorethylen in Sandaquifermaterial mit stark nichtlinearen Batch-Isothermendaten, dass die vereinfachte Annahme linearer Isothermen eine hinreichend genaue Beschreibung des Sorptions-/Desorptionsverhaltens zulässt (siehe auch GRATHWOHL, 1998).

Der Einfluss der Nichtlinearität einer Freundlichisotherme auf das Schadstofffreisetzungsverhalten wurde separat untersucht (vgl. Abschnitt 4.4.4).

In Tabelle 4.1 sind Modellinputparameter für den Referenzfall zusammengefasst.

Tabelle 4.1: Modellparameter für den Referenzfall

Parameter	Wert
Geometrie der Modellsäule (nach DIN V 19736)	
durchflossene Oberfläche: $A_{Säule,Ref}$ [cm^2]	28
Säulenlänge: $L_{Säule,Ref}$ [cm]	16
Volumen der Säule: $V_{Säule,Ref}$ [cm^3]	453,32
Hydraulische Eigenschaften	
Pumprate: Q_{Ref} [ml min^{-1}]	0,96
Gesamtporosität (inkl. ε): n_{Ref} [-]	0,36
Fließeffective Porosität: $n_{e,Ref}$ [-]	0,35
Porenvolumen ($n_{Ref} = 0,35$) PV_{Ref} : [ml]	158,31
Hydraul. Leitfähigkeit: $k_{f,Ref}$ [m sec^{-1}]	$1 \cdot 10^{-5}$
Wassergehalt: w_{Ref} [-]	1
Abstandsgeschw.: $v_{a,Ref}$ [m Tag^{-1}]	1,4
Zeit zum Austausch 1 PV (=Kontaktzeit): $T_{PV,Ref}$ (= T_{Ref}) [h]	2,75
Materialeigenschaften der Referenzlithokomponente Muschelkalk	
Korndichte: $\delta_{s,Ref}$ [g cm^{-3}]	2,73
Korngröße: a_{Ref} [mm]	1
Intrapartikelporosität: ε_{Ref} [%]	1
Lin. Verteilungskoeffizient: $K_{d,Ref}$ [l kg^{-1}]	10
Schadstoffeigenschaften	
Phenanthren:	
Diffusionskoeffizient in Wasser: $D_{aq,Ref}$ [$\text{m}^2 \text{ sec}^{-1}$]	$7,68 \cdot 10^{-10}$
Schadstoffkonzentrationen	
Feststoffkonzentration Phenanthren: C_s [mg kg^{-1}]	10
Resultierende GG-Konzentration von Phenanthren im Wasser: $C_{w,eq,Ref}$ [mg l^{-1}]	1

Bei den Sensitivitätsanalysen wurden ausgehend vom Referenzfall einzelne Parameter innerhalb bestimmter in natürlichen Aquifermaterialien vorkommenden Schwankungsbreiten variiert. Die Festlegung der Schwankungsbreiten basiert auf einer in Kapitel 4.3 vorgestellten Parameterstudie. Bei der Interpretation der Simulationsergebnisse muss beachtet werden, dass bei separater Parametervariation, in der Realität existierende Abhängigkeiten zwischen den Materialeigenschaften und der Systemhydraulik (z. B. geringdurchlässiges, toniges Material mit kleiner fließeffectiver Porosität im Gegensatz zu gut durchlässigem, grobsandigen Material) nicht berücksichtigt werden können. Zudem sind bestimmte Sorptionseigenschaften und Intrapartikelporositäten typischerweise an bestimmte Korngrößen gebunden, die wiederum die Fließeigenschaften beeinflussen (z. B. feines, geringdurchlässiges, hochsorptives Tonmaterial bzw. partikuläre, hochsorptive Kohle/Ruß oder grober gut durchlässiger, schwach sorbierender Quarzsand). In Säulenversuchen wird allerdings die

Verweilzeit des Perkolationswassers im Säulenmaterial durch die Anlegung erzwungener Gradienten für verschieden durchlässige Materialien konstant gehalten, wodurch wiederum eine Vergleichbarkeit gegeben ist.

Abbildung 4.3 zeigt das Grundkonzept eines „numerischen Säulenexperimentes“ (4.3 A) und exemplarisch SMART-Simulationsergebnisse für den Referenzfall und eine Parametervariation des Kornradius auf $1/100$ des a_{Ref} -Wertes (4.3 B: simulierte Konzentrationsprofile innerhalb der Säule bei konstanten Zeitschrittlängen, 4.3 C: resultierende Durchbruchkurven am Ausgang der Modellsäule für die Referenzkorngröße Grobsand $a_{Ref} = 1$ mm, feine Linien und Mittelschluff $a = 0,01$ mm, fette Linien).

Begriffsdefinitionen: **Gleichgewichtsbedingungen** können sich einstellen, wenn die Kontaktzeit des perkolierenden Wassers groß genug ist für den diffusiven Stofftransfer (Diffusion in wassergefüllten Intrapartikel-porenräumen und/oder Filmdiffusion über die Korngrenze ins Perkolat) zwischen dem Sorptionsort und dem mobilen Perkolationswasser bis zu einem Konzentrationsausgleich. Im **Säuleneluat** (Perkolat am Säulenausgang) stellt sich dann eine **Gleichgewichtskonzentration** ($C_{w,eq}$) ein, die der unter den gegebenen Randbedingungen **maximal erreichbaren Konzentration** im Wasser entspricht ($C_{w,max}$). Die Zeitdauer bis zum Abklingen der Konzentration im Perkolat auf Konzentrationswerte $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ wird hier als **Gleichgewichtselutionszeit** (t_{GG}) definiert (4.3 C).

Wie das Beispiel zeigt, erlauben kurze Diffusionswege im Feinmaterial in Szenario A einen schnellen Stoffübergang. Die **Kontaktzeit des perkolierenden Wasser, also die Zeit zum Austausch eines Porenvolumens (PV) T_{PV}** (ca. 2,7 h) ist in diesem Fall groß genug, so dass sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen konnten.

Die **Stoffübertragungslänge** ist diejenige Wegstrecke, entlang der sich das perkolierende Wasser im Kontakt mit dem kontaminierten porösen Medium bewegen muss, bis ein Konzentrationsausgleich zwischen immobilen Wasser und mobilem Perkolationswasser stattgefunden hat. Innerhalb der Stoffübertragungslänge findet der Stofftransfer in erster Näherung unter **maximalen Flüssen** statt (F_{max}). Sind Gleichgewichtsbedingungen erreicht, dann erfolgt kein weiterer Massenaustausch ab diesem Zeitpunkt. Simulierte **Konzentrations-**

profile in Abbildung 4.3 B (Momentanaufnahmen der Konzentrationsprofile nach gleichen Zeitschrittlängen) zeigen, dass die **Stoffübertragungslänge** für den feinkörnigen Fall (fette Linien) wesentlich kleiner als die Säulenlänge ist - es herrschen Gleichgewichtsbedingungen.

Beim Referenzfall (dünne Linien) verhindern langsame Diffusionsprozesse entlang relativ langer Diffusionsdistanzen im grobkörnigen porösen Material eine vollständige GG-Einstellung innerhalb der gegebenen Kontaktzeit. Die Konzentrationsprofile zeigen nur anfangs GG-Konzentrationen im **vorequili-brierten Standwasser**, dass vom zufließenden Frischwasser innerhalb T_{PV} (Austausch des wassergefüllten Porenraums in der Säule) „verdrängt“ wird. Nach T_{PV} gehen die Konzentrationen rasch zurück und es werden keine GG-Konzentrationen innerhalb der Säule erreicht - es herrschen **Ungleichgewichtsbedingungen**. Die Konzentrationen im Säuleneluat nehmen von Beginn an rasch ab (zu Beginn mit der Wurzel der Zeit) und gehen in ein **“Tailing“** über. Die **Konzentration im Tailing $C_{w,Tailing}$** kann über längere Zeit messbar bleiben, da die Schadstoffe ggf. nur sehr langsam abgereichert werden.

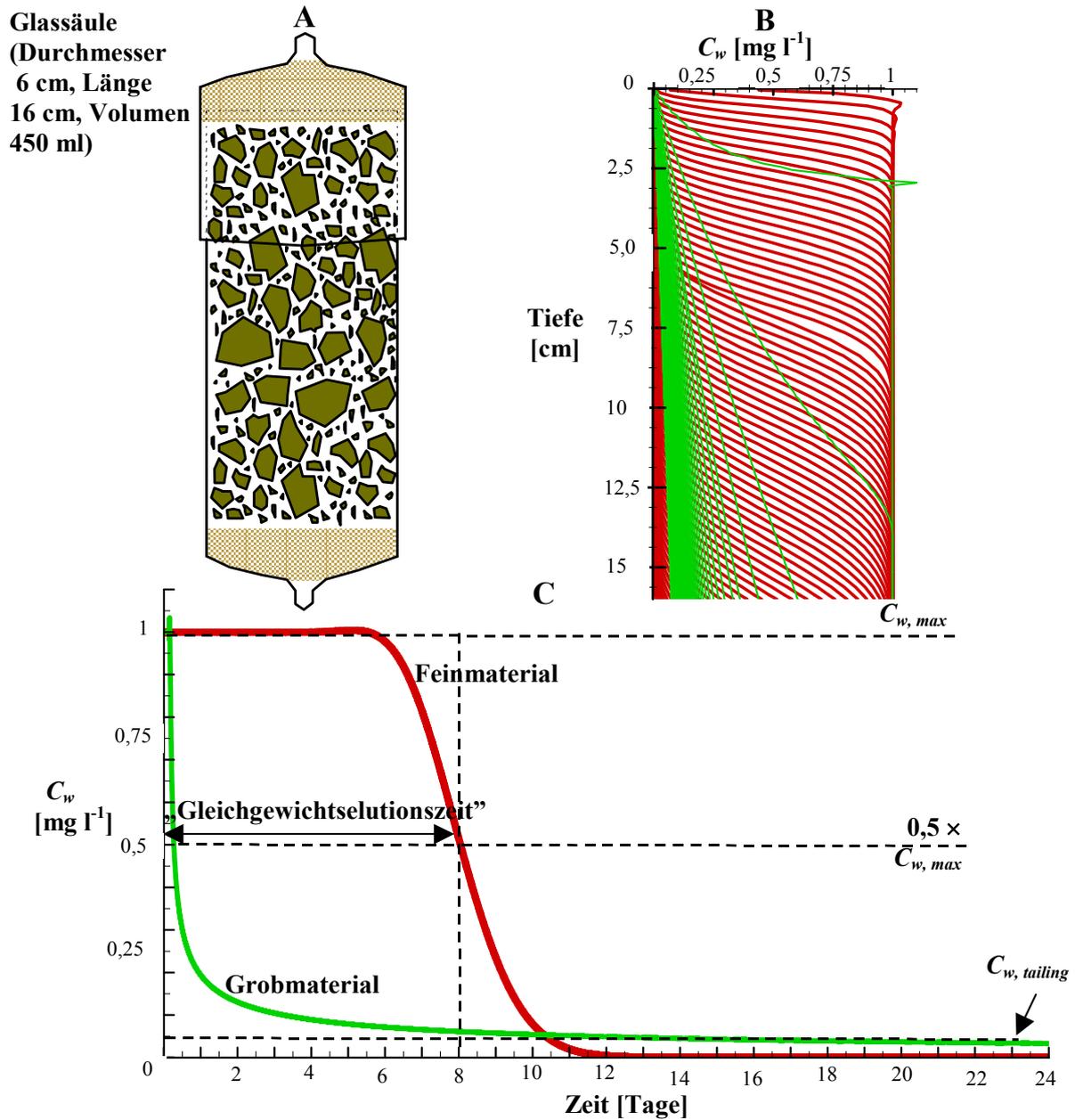


Abbildung 4.3: Ergebnis eines “numerischen Säulenexperimentes“ mit SMART exemplarisch für den Referenzfall und einer Parametervariation “Feinmaterial“ (1D-wassergesättigtes Fließen, konstante Hydraulik/Sorptivität). **A:** Experimenteller Aufbau, **B:** Numerische Konzentrationsprofile in der Säule (zu gleichen Zeitschritten), **C:** Numerisch bestimmte Konzentrationen im Säuleneulat über die Zeit, Szenario A (fette Linien), Mittelschluff (Kornradius = 0,01 mm), Szenario B (dünne Linien) Grobsand-Referenzmaterial (Kornradius = 1 mm).

4.2 Grundlagen

4.2.1 Retardierte Intrapartikel-diffusion (IPD) - Prozessvorstellung

Sowohl Arbeiten mit Säulenexperimenten in verschiedenen Größenskalen (SCHÜTH, 1994; GEWALD, 1996; MERKEL, 1996; zusammengefasst in GRATHWOHL, 1998 sowie WEIß, 1998) als auch großskalige Feldexperimente (ROBERTS et al., 1986, PTACEK & GILLHAM, 1992, BALL & ROBERTS, 1991) zeigen, dass der Stoffübergang zwischen mobiler und immobil Phase in vielen Fällen durch Diffusionsprozesse im Porenraum beeinflusst und oft limitiert wird. So wurden in Feldexperimenten zum reaktiven Schadstofftransport mit dem Grundwasser ansteigende ("Gleichgewichts"-) Retardationsfaktoren mit zunehmenden Transportstrecken gefunden. WEIß (1998) fand in Säulenversuchen zum desorptiven Schadstoffaustrag zunehmende Schadstoffkonzentrationen im Säuleneluat mit abnehmenden Perkolationsgeschwindigkeiten. Diese Beobachtungen sind auf langsame Diffusionsprozesse im Intrapartikelporenraum und im Intrasorbenten (z. B. natürliches organisches Material) zurückzuführen, welche den Schadstoffaustrag limitieren und ggf. zu einem Stoffaustausch unter Ungleichgewichtsbedingungen führen. Diese Abhängigkeiten werden zur Identifizierung einer Ratenlimitierung bzw. zur Unterscheidung von GG-/UG-Bedingungen genutzt (BRUSSEAU et al., 1990; WEHRER & TOTSCHKE, 2003). TOTSCHKE (1998) stellt hierzu Experimentdesigns zur

Prozessidentifikation vor (z. B. automatisierter Stopp-Flow-Säulenversuch).

Die immobile Phase besteht aus den Bodenpartikeln, Bereichen mit organischem Material und immobilen Wasser einschließlich eines stagnierenden Wasserfilms. Grundwasser bzw. Sickerwasser und die Bodenluft repräsentieren die mobile Phase. Bei wassergesättigten Säulenexperimenten sind die Intrapartikel- und Intraaggregatporen stets wassergefüllt. Die Ausprägung und Mächtigkeit des stagnierenden Wasserfilms hängt von den hydrodynamischen Bedingungen ab. Bei Säulenversuchen mit relativ hohen Fließgeschwindigkeiten bilden sich nur relativ dünne Wasserfilme aus und die Filmdiffusions- und die raschen Oberflächendiffusionsprozesse können gegenüber dem langsamen Intrapartikelporendiffusionsprozess vernachlässigt werden (GRATHWOHL, 1998).

Aus diesen Überlegungen folgt das in Abbildung 4.4 veranschaulichte Modellkonzept zur Intrapartikelporendiffusion, wonach der Stoffübergang durch Intrapartikeldiffusionsprozesse in wassergefüllten Poren poröser Partikel und in aggregierten Materialien beschrieben wird. Der Massenfluss hängt dann allein von der aquatischen Diffusion in tortuosen Poren und im organischen Material ab. Dem Modellkonzept liegt zudem die Annahme zu Grunde, dass der aktuelle Prozess der Adsorption/Desorption eines Moleküls am Sorptionsort (immobile Phase) im Vergleich zum langsamen diffusiven Transport der Moleküle von der mobilen Phase (z. B. perkolierendes Wasser in einer Säule) zum Sorptionsort sehr rasch geschieht (es gilt chemisches Gleichgewicht, PIGNATELLO, 1989).

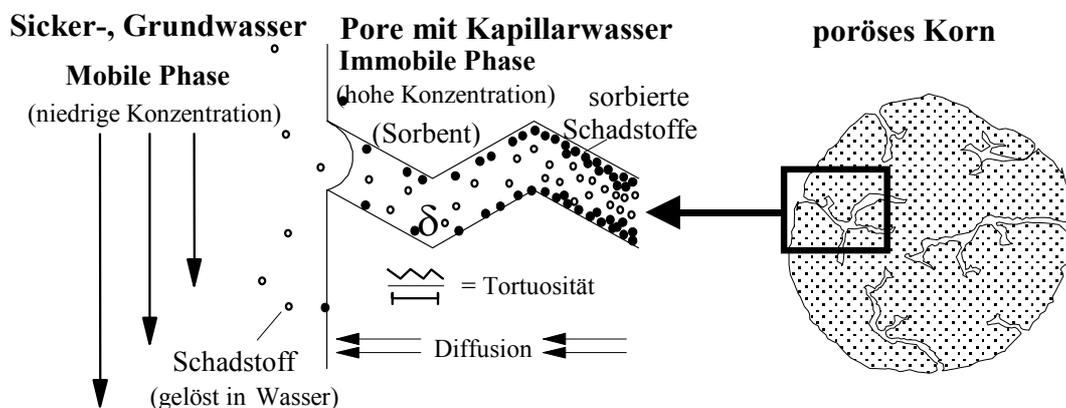


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung des retardierten Intrapartikelporendiffusionsprozesses in porösen Partikeln (verändert nach GRATHWOHL, 1998).

Die Porendiffusion ist folglich im wesentlichen von folgenden Materialeigenschaften abhängig:

- Korngröße bzw. Korngrößenverteilung (sowie Kornform),
- Intrapartikelporosität, innere Oberflächen (Porenraumgröße), Korndichte, Tortuosität,
- Sorption bzw. organischer Kohlenstoffgehalt, Verteilung des organischen Materials.

4.2.2 IPD - Mathematische Formulierung

Die Sorptions-/Desorptionskinetik gelöster Stoffe in porösen Bodenaggregaten und Lithofragmenten kann unter der Annahme einer vollständig reversiblen Sorption und der Intrapartikeldiffusion sowohl für den Sorptionsmodus als auch für den Desorptionsmodus mit dem 2. Fick'schen Gesetz in Radialkoordinaten beschrieben werden. Dabei wird von kugelförmigen Körnern, einer homogenen, uniformen Verteilung der Sorptionseigenschaften im Korn und einem zeitlich und räumlich konstanten Diffusionskoeffizienten ausgegangen (WU & GSCHWEND, 1986; BALL & ROBERTS, 1991; GRATHWOHL 1998). Die allgemeine Formulierung der Differenzialgleichung (DGL) der retardierten Intrapartikelporendiffusion für ein einzelnes Korn der Matrix lautet:

$$\frac{\partial}{\partial t} [\varepsilon C + (1 - \varepsilon)\rho S_{(C)}] = D_e \left[\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (4-1)$$

C und t sind die Konzentration im Wasser [$M L^{-3}$] und die Zeit, r der radiale Abstand [L] vom Kornmittelpunkt des sphärischen Kornes und ε die Intrapartikelporosität [-]. D_e beschreibt die gegenüber freier Diffusion im Wasser reduzierte Diffusion [$L^2 T^{-1}$] in tortuosen Poren mit reduzierter diffusions effektiver Fläche. *Dead-End*-Poren und Poren, deren Durchmesser im Bereich der Moleküldurchmesser liegen, tragen nicht zu dieser effektiven Diffusion bei. Dieser *Steric Hindrance*-Effekt, ausgedrückt durch die Konstriktivität (δ) [-] und die Tortuosität (τ_f) [-] eines porösen Mediums, ist experimentell nur schwer zu ermitteln. Die Tortuosität wird hier

vereinfachend direkt aus der Intrapartikelporosität über das empirische Gesetz von Archie (ARCHIE, 1942) abgeschätzt werden. Für den effektiven Diffusionskoeffizienten gilt dann in erster Näherung:

$$D_e = D_{aq} \varepsilon^m \quad (4-2)$$

Für poröse Gesteine wird ein empirischer Koeffizient (m) [-] zwischen 1,8 und 2,2 angegeben (GRATHWOHL, 1998, BOVING & GRATHWOHL, 2001). Dieser empirische Ansatz wird im numerischen Modell SMART verwendet. Der empirische Koeffizient stellt damit die einzige nicht direkt messbare Inputgröße dar (JÄGER & LIEDL, 2000). In allen Simulationen der vorliegenden Arbeit wird ein konstanter empirischer Koeffizient von $m = 2,0$ angenommen.

$S_{(C)}$ stellt hier eine Sorptionsfunktion dar. Bei der Quelltermbetrachtung zur diffusiven Freisetzung organischer Schadstoffe wird der Intrapartikelporendiffusionsprozess (vgl. Abb. 4.4) berücksichtigt. $\partial S_{(C)}/\partial t$ entspricht dann der Freisetzungsrates der an den Intrapartikel-porenoberflächen sorbierten Schadstoffmasse pro Einheitsmasse Feststoff.

Für den Fall linearer also konzentrationsunabhängiger Isothermen (lineare Sorptions-/Desorptionsisotherme nach Gl. 3-1 in Kapitel 3, Abschnitt 3.2.2) wird vereinfachend ein scheinbarer Diffusionskoeffizient (D_a) [$L^2 t^{-1}$] in DGL 4-1 eingeführt, die spezielle Formulierung für lineare Isothermen lautet (GRATHWOHL, 1998):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (4-3)$$

Im wassergesättigten porösen Medium hängt D_a von der Diffusion im Wasser (D_{aq}) [$L^2 t^{-1}$], ε , K_d , der Trockenraum-dichte des Kornes bzw. der Lithokomponente (ρ_{bulk}) [$M L^{-3}$] und vom Tortuositätsfaktor (τ_f) ab:

$$D_a = \frac{D_{aq} \varepsilon}{\left(\varepsilon + K_{d,eq} \rho_{bulk,lith} \right) \tau_f} = \frac{D_{aq} \varepsilon}{\alpha \tau_f} \quad (4-4)$$

mit dem Kapazitätsfaktor [-] (für den Fall einer linearen Sorptionsisotherme):

$$\alpha = \varepsilon + K_{d,eq} \rho_{bulk} \quad (4-5)$$

als Maß für das Aufnahmevermögen eines Kornes an diffundierenden und sorbierenden Stoffen. Der scheinbare Diffusionskoeffizient trägt also dem Phänomen Rechnung, dass unter nichtstationären Bedingungen in den Intra-

partikelporen durch die Sorption eine Retardierung des diffusiven Stofftransports auftritt. D_a geht aus dem effektiven Diffusionskoeffizienten (stationärer Fall) wie folgt hervor:

$$D_a = \frac{D_e}{\alpha} \quad (4-6)$$

In vielen Fällen nimmt das sorptive Aufnahmevermögen gelöster Stoffe mit steigender Lösungskonzentration ab. Zur Beschreibung dieses Phänomens wird häufig die in Kapitel 3, Abschnitt 3.2.2 beschriebene Freundlichisotherme (Gl. 3-2) verwendet (FREUNDLICH, 1909). Im instationären Fall ergibt sich bei konzentrationsabhängiger Sorption bzw. Desorption zugleich eine Zeitabhängigkeit der Isothermen angesichts voranschreitender oder rückschreitender Konzentrationsfronten im Korn (zeitliche Änderung der Konzentrationsgradienten). Damit werden auch D_a und α zeitabhängig und der Intrapartikeldiffusionsprozess kann mit D_a und DGL 4-3 nicht mehr korrekt in ein numerisches Lösungsverfahren umgesetzt werden. Eine numerische Lösung der DGL 4-1 wird in Abschnitt 4.2.5 vorgestellt.

4.2.3 Analytische Lösungen zur IPD

Befindet sich ein Säulenexperiment "weit entfernt vom Gleichgewichtszustand" so wird bei konstanter Perkolationsgeschwindigkeit nach einmaligen Austausch des Porenwassers T_{PV} (vorequibriertes Standwasser in der Bodensäule) der Konzentrationsrückgang im Eluat alleine durch den diffusiven Massentransfer im wassergefüllten Intrapartikelporenraum kontrolliert. Die Zeitdauer bis zum Rückgang der Konzentrationen im Säuleneluat auf die Hälfte der Gleichgewichtskonzentration könnte dann vereinfacht über die Betrachtung der Desorption aus einem (repräsentativen) Korn berechnet werden. In der vorliegenden Arbeit kam ein analytischer Lösungsansatz für die Randbedingungen des infiniten Falles (unendliches Bad) zum Einsatz.

4.2.3.1 Desorption (unendliches Bad)

Bei Ungleichgewichtsbedingungen herrschen steile Konzentrationsgradienten zwischen dem mobilen perkolierenden Säulenwasser und dem immobilen Intrapartikelporenwasser im Korn bzw. in der Feststoffmatrix. Durch den Zufluss von Frischwasser in die Säule kommt es zu einer instantanen Konzentrationsänderung von C_w

(Standwasser in der Bodensäule) nach $C_w = „0“$ in der mobilen Phase deren Konzentration in der Säule dann quasi konstant nahe 0 bleibt. Es gilt:

$$\begin{aligned} C_w &= C_{w,eq} & t &= 0 & 0 < r < a \\ C_w &= 0 & t &> 0 & r = a \\ \partial C_w / \partial r &= 0 & t &> 0 & r = 0 \text{ (keine Flüsse über den Kornmittelpunkt hinweg)} \end{aligned}$$

Für die Schadstofffracht nach einer bestimmten Desorptionszeit aus einem sphärischen Korn heraus, bezogen auf die absolute Masse im Korn im GG, gilt folgende analytische Lösung der DGL 4-3 (CRANK, 1975):

$$\frac{F}{M_{eq}} = \frac{D_a}{a^2} 6 \sum_{n=1}^{\infty} \exp\left[-n^2 \pi^2 \frac{D_a}{a^2} t\right] \quad (4-7)$$

Nach GRATHWOHL (1998) kann für $D_a t/a^2 < 0,15$ eine Kurzzeitapproximation zur Berechnung der zu einem bestimmten Zeitpunkt desorbierten Masse und der zugehörigen mittleren Fracht hinreichend sein. Es gilt.

$$\frac{F}{M_{eq}} = 3 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} - 3 \frac{D_a}{a^2} \quad (4-8)$$

Für sehr kurze Zeiträume $D_a t/a^2 < 0,1$ hängt der Fluss alleine von der reziproken Wurzel der Zeit ab (Steigung von -1/2 im log-log-Plot).

Bei UG im Säulenversuch kann die Zeitdauer bis zum Rückgang der Konzentrationen im Säulenperkolat bzw. Sickerwasser auf $C_w/C_{w,eq} \approx 0,5$ unter weiteren vereinfachenden Annahmen über die Betrachtung von Stofftransferlängen approximiert werden (siehe Kapitel 4.5).

4.2.4 Numerische Lösung zur IPD

Das Schadstofffreisetzungsverhalten aus Mischungen verschiedener Korngrößen und verschiedener Lithokomponenten mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften kann mit einfachen analytischen Lösungen nur dann hinreichend genau beschrieben werden, wenn die Sorption konzentrationsunabhängig und damit D_a zeitunabhängig ist. Kapitel 4.5 zeigt entsprechende analytische Approximationen des Schadstofffreisetzungsverhaltens aus Korn- und Lithologiegemischen für lineare Isothermen.

Im Falle nichtlinearer Isothermen muss die allgemeine IPD-Gleichung (DGL 4-1) numerisch gelöst werden.

JÄGER & LIEDL (2000) entwickelten mit dem Modell BESSY (*Batch Experiment Simulation System*) eine numerische Lösung für die retardierte Intrapartikeldiffusion. Dabei werden die sphärischen Körner in Kugelschalen unterteilt. Die Distanzen zwischen den Knotenpunkten bzw. die Dicke der Schalen nehmen in Richtung der Kugeloberflächen ab, so dass die in Richtung Kornoberfläche ansteigenden Konzentrationsgradienten genau aufgelöst werden können (vgl. Abb. 4.5). Dieses Konzept erlaubt die Berücksichtigung nicht-linearer Isothermen - also konzentrationsabhängiger Verteilungskoeffizienten - bei zeitlich sich ändernden Konzentrationen innerhalb des Kornes.

In BESSY wird die DGL 4-1 mittels eines Finite-Differenzen-Verfahrens gelöst. Gleichungen und Details zu den numerischen Lösungsverfahren und zu den verschiedenen in BESSY implementierten Randbedingungen geben JÄGER (1996) und BOLD (2004).

Für die numerischen Experimente der vorliegenden Arbeit wurde die Kopplung SMART+BESSY verwendet (BOLD, 2004). Dabei werden die Modellzellen von SMART als unabhängige Batch-Reaktoren betrachtet, in welchen über die Dauer eines Zeitschrittes der Intra- und Interpartikelporenraum als geschlossenes System betrachtet und eine Massenbilanzierung über die Auswertung von Schadstoffflüssen durchgeführt wird. Die Intrapartikelporen sind dabei stets wassergesättigt (unabhängig vom Wassergehalt des Interpartikelporenraums). Innerhalb des Kornes bzw. zwischen den inneren Schalen gilt eine Flussdefinition (erstes Fick'sches Gesetz). Am Kugelmittelpunkt findet kein Schadstofffluss statt (no flux, die zeitliche Änderung der Schadstoffmasse der innersten Kugel entspricht folglich der über die innerste Kugeloberfläche eingetretenen oder im Falle der Desorption ausgetretenen Schadstoffmasse). Am äußeren Rand, also auf der Kugeloberfläche wird die Randbedingung realisiert indem die Konzentration an der Kugeloberfläche mit der Konzentration im mobilen Wasser gleichgesetzt wird. Die Stoffmassenänderung in der Kugel entspricht wiederum dem Schadstofffluss über die äußere Kugeloberfläche. Hier muss das gesamte System heterogener Komponenten simultan berücksichtigt werden, so dass der Fluss durch die Kugeloberfläche einer Komponente stets mit den Flüssen aller anderen Komponenten in Wechselwirkung steht. Die Flüsse werden hierzu iterativ bestimmt. Bei allen Komponenten

(unterschiedliche Korngrößen und Lithologien) entspricht die Randkonzentration der gleichen Lösungskonzentration (JÄGER, 1996).

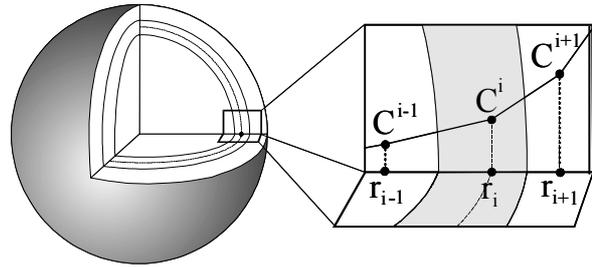


Abbildung 4.5: Numerisches Kugelschalenmodell BESSY (nach JÄGER & LIEDL, 2000)

4.2.5 Kopplung Stofftransport + IPD

Zur Beschreibung des sickerwassergebundenen Schadstoffaustrags aus porösen Medien müssen neben den eigentlichen Freisetzungsprozessen (z. B. diffusionslimitierte Sorption/Desorption) auch die Prozesse des Sickerwassertransports berücksichtigt werden.

4.2.5.1 Analytische Lösung

Retardation im Gleichgewicht: Sind die Kontaktzeiten des perkolierenden Wassers in der Säule groß gegenüber der Zeitdauer für den desorptiven/sorptiven Massentransfer, kann ein Konzentrationsausgleich stattfinden. Im Gegensatz zum rein diffusionslimitierten Fall hängt die Gleichgewichtselutionszeit dann von der Perkolations- bzw. Sickergeschwindigkeit im System ab ("Abreicherungsdauer").

Gleichgewichtsmodelle beschreiben den Sorptions-/Desorptionsprozess eines Schadstoffes an die Bodenmatrix als instantane Gleichgewichtsreaktion (lokales Gleichgewicht, vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.4.2). Der reaktive Stofftransport unter Gleichgewichtsbedingungen kann unter diesen Annahmen durch die Multiplikation des Speicherterms in der Advektions-Diffusionsgleichung mit einem konstanten Gleichgewichtsretardationsfaktor beschrieben werden. Für die wassergesättigte 1D-Strömung gilt unter Berücksichtigung der eindimensionalen longitudinalen Dispersion mit dem Dispersionskoeffizient D_x und der Sorption unter Gleichgewichtsbedingungen (DOMENICO & SCHWARTZ, 1996):

$$D_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v_x \frac{\partial C}{\partial x} = \frac{\partial C}{\partial t} R_d \quad (4-9)$$

mit dem Gleichgewichtsretardationsfaktor [-]:

$$R_d = 1 + K_d \frac{\rho_{bulk}}{n_e} \quad (4-10)$$

$\rho_{bulk,ges}$ ist die Gesamttrockenraumdichte [$M L^{-3}$] und n_e die fließeffektive Porosität [-]. In den folgenden Simulationen wird nicht zwischen einer Gesamtporosität und einer fließeffektiven Porosität unterschieden ($n_e = n_{Säule} = n$ [-]).

Beim wassergesättigten Säulenexperiment (semiinfinite Säule) gelten folgende Rand- und Anfangsbedingung (Desorptionsmodus):

$$C_w(0, t) = 0$$

$$C_w(x, 0) = C_{w,eq}$$

Eine vereinfachte analytische Lösung der DGL (4-9) für diese Anfangs- und Randbedingungen und für homogene Verhältnisse ($v_x(x) = v_x$, $D_x(x) = D_x$) lautet:

$$C(x, t) = 1 - \left[\frac{C_{w,eq}}{2} \operatorname{erfc} \left[\frac{R_d x - v_a t}{2(D_x t R_d)^{\frac{1}{2}}} \right] \right] \quad (4-11)$$

Dabei ist v_a die Abstandsgeschwindigkeit [$L T^{-1}$] eines konservativen nicht retardierten Tracers, x die Wegstrecke [L] und D_x der Dispersionskoeffizient [$L^2 T^{-1}$].

Herrschen GG-Bedingungen im Säulenversuch kann die Zeitdauer bis zum Rückgang der Konzentrationen im Säulenperkolat bzw. Sickerwasser auf $C_w/C_{w,eq} \approx 0,5$ über die unter GG-Bedingungen maximal retardierte Stofftransportgeschwindigkeit (v_c) [$L T^{-1}$] approximiert werden (siehe Abschnitt 4.5.2.1), es gilt:

$$v_c = \frac{v_a}{R_d} = \frac{v_a}{1 + K_d \frac{\rho_{bulk}}{n}} \quad (4-12)$$

4.2.5.2 Numerische Lösung SMART+BESSY

Zur Beschreibung des reaktiven Stofftransports unter Berücksichtigung diffusionslimitierter Sorptions-/Desorptionsprozesse wurde die Kopplung SMART+BESSY eingesetzt (BOLD, 2004).

SMART-Konzept: Das Grundkonzept des Multikomponentenmodells SMART (FINKEL et al. 1998; FINKEL, 1999; FINKEL et al. 1999) basiert auf einem Ansatz von DAGAN & CVETKOVIC (1996). Basierend auf einer Lagrange'schen Betrachtungsweise wird die Stoffausbreitung entlang von Stromröhren ("Fließlinien") zwischen sogenannten Kontrollquerschnitten prognostiziert. Der Verlauf der Stromröhren entspricht dem jeweiligen ggf. heterogenen aber stationären Fließfeld. Im Falle einer Versuchssäule entspricht der Säulenzulauf dem oberen und der Säulenausgang dem unteren Kontrollquerschnitt (vgl. Abb. 4.6).

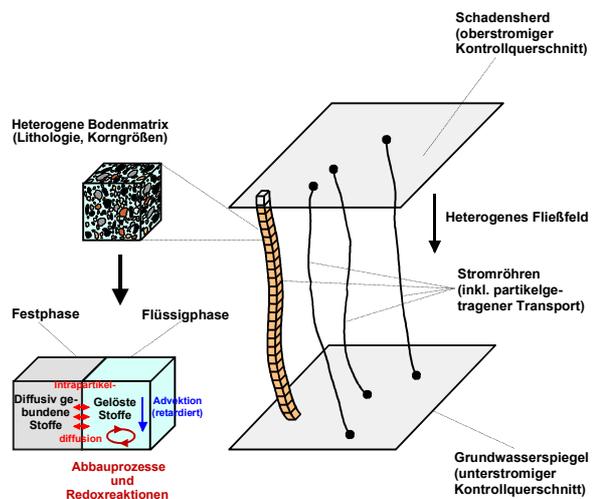


Abbildung 4.6: Schemaskizze zum Stromröhrenkonzept von SMART (Berücksichtigung des Intrapartikelporendiffusionsprozesses im Rahmen der vorliegenden Arbeit; verändert nach FINKEL et al., 1998)

Das Konzept erlaubt eine getrennte Betrachtung der konservativen Transportprozesse und der reaktiven Prozesse. Das Fließsystem wird dabei nicht wie typischerweise in kommerziellen Modellen (siehe REINSTORF et al. 2001) räumlich mit diskreten Raumkoordinaten, sondern über die Verweilzeit eines inerten Stoffes im komplexen Fließsystem zwischen den Ebenen ("Travel Times") beschrieben. Je nach dem, welchem Fließpfad der konservative Tracer im heterogenen Fließfeld folgt, erreicht dieser die Kontrollebene - im Falle einer Säule den Säulenauslauf - zu unterschiedlichen Ankunftszeiten. Bei dem stochastischen Ansatz wird angenommen, dass die Verteilung unterschiedlichen Verweilzeiten durch eine Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion beschrieben werden kann. Diese PDF (*Probability Density Function*) stellt also ein "Gesamtsignal" dar und berücksichtigt im Idealfall alle strömungsbeeinflussenden Faktoren des heterogenen Systems und insbesondere auch die mechanische

Dispersion. Die PDF kann z. B. über Tracerexperimente oder - falls keine Messdaten zur Verfügung stehen oder bei großskaligen Szenarien - mit geeigneten Modellen (z. B. Hydrus nach SIMUNEK et al. 1998; Feflow nach DIERSCH, 2002, zusammengefasst in REINSTORF et al. 2002) modelliert werden.

Die Beschreibung des Fließsystems über eine einzige Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, in der ggf. vorhandene Dispersionsprozesse berücksichtigt sind, erlaubt eine eindimensionale Betrachtung des advektiv-reaktiven Transports bei der Beschreibung von reaktiven Prozessen. Diese werden in Form einer Reaktionsfunktion berücksichtigt, welche die Massenbilanzgleichung entlang einer Stromröhre löst. Dazu wird die Stromröhre durch Modellzellen diskretisiert, wobei die einzelnen Modellzellen über die Verweilzeit des mobilen Wassers als Batchsystem betrachtet werden. Das Programmsystem bleibt aufgrund dieser Separierung von Transport und Reaktion "offen" für Erweiterungen (vgl. Abb. 4.2).

Das stochastische Modell SMART genügt statistischen Grundregeln, es werden folgende Annahmen getroffen:

- Der Stationarität der PDF entspricht ein über den Betrachtungszeitraum konstantes Fließfeld (zeitlich konstante Durchlässigkeit, konstante Wasserspannung im ungesättigten Fließfeld, keine Setzungsprozesse, Mineralumwandlungsprozesse im porösen Medium etc.).
- Die räumliche Verteilung einer Variable und die resultierende Zufallsfunktion sind über gleiche Mittel und Varianzen mit der statistischen Verteilung "verwandt" (Einhaltung ergodischer Verhältnisse). Die Ankunftszeitverteilungsfunktion muss somit die hydraulische Heterogenität des Systems vollständig beschreiben können.
- Die Stromröhren sind in sich abgeschlossene Systeme d. h. der Massentransfer zwischen benachbarten Stromröhren z. B. infolge molekularer Diffusion im Fließfeld wird vernachlässigt. Folglich können Schadstoffe nicht miteinander in Wechselwirkung treten, wenn sie sich in verschiedenen Stromröhren befinden.
- Da das System mit einer einzigen Reaktionsfunktion beschrieben wird, "durchleben" die verschiedenen Stoffe beim Durchgang durch das heterogene Fließfeld (unterschiedliche Verweilzeiten) die gleichen physikochemischen

Prozesse. Das heterogene System kann deshalb zwar eine Mischung aus verschiedenen Korngrößen und Lithokomponenten mit unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften sein, diese Mischung muss aber homogen über das gesamte Fließfeld verteilt sein.

Die Beschreibung der Heterogenität in SMART orientiert sich an Laborverfahren zur Materialuntersuchung heterogener Materialien (z. B. SCHÜTH, 1994, RÜGNER, 1998, KLEINEIDAM 1998, TERTON, 1996). Das heterogene Material wird in Korngrößenklassen aufgeteilt (Siebverfahren). Innerhalb der Siebfractionen erfolgt eine makroskopische Lithokomponentenseparierung aufgrund visueller Merkmale. Im Idealfall sind die visuell separierbaren Lithokomponentenfractionen in sich relativ homogen, so dass diesen bestimmte Sorptionseigenschaften zugeordnet werden können. Kapitel 4.3 zeigt eine Auswertung von Ergebnissen aus Materialuntersuchungen von Sedimenten verschiedener Herkunft (Sorptionisothermenparameter und Intrapartikelporositäten typischer Lithokomponenten (LK) etc.).

Abbildung 4.7 veranschaulicht die Beschreibung der Heterogenität in SMART basierend auf einer Aufgliederung in Korngrößenklassen und Zuweisung von Massenanteilen definierbarer LK innerhalb der Korngrößenklassen.

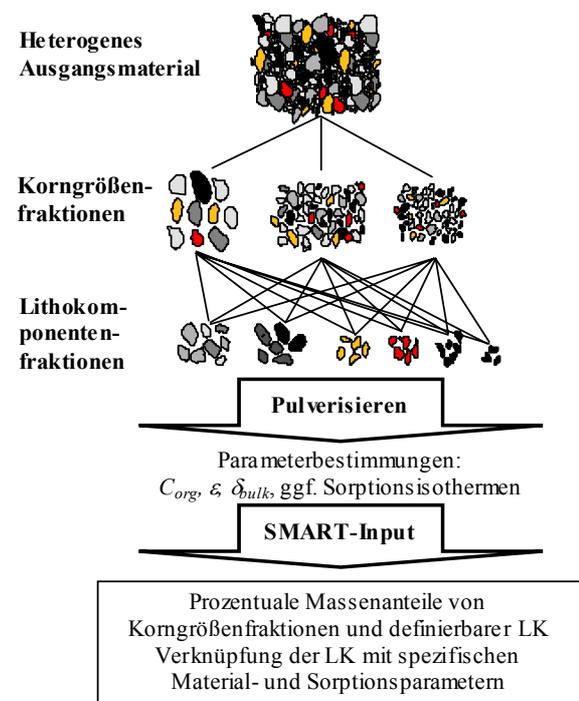


Abbildung 4.7: Beschreibung der Heterogenität in SMART+BESSY mittels Aufteilung in Massenanteile von Korngrößenklassen und von makroskopisch separierbaren homogenen LK mit spezifischen Sorptionseigenschaften.

Den Lithokomponenten können entsprechende Sorptionseigenschaften zugeordnet werden. Lineare Sorptionsisothermen und Stoffkenngrößen (K_{ow} , K_{oc}) werden in SMART entweder über die direkte Eingabe eines K_d -Werts (z. B. experimenteller K_d aus dem ASE-Kombiverfahren) berücksichtigt oder über das K_{oc} -Konzept aus f_{oc} -Werten berechnet.

Konservativer Transport in numerischen Säulenexperimenten: Bei den numerischen Säulenexperimenten steht die Ermittlung der Auswirkungen verschiedener physikochemischer Eigenschaften des Materials und der Schadstoffe auf das Stofffreisetzungverhalten im Vordergrund. Zur besseren Vergleichbarkeit der Simulationsergebnisse wurde ein konstantes homogenes, wassergesättigtes 1D-Fließfeld (vgl. Daten des Referenzfalles in Abschnitt 4.1.2) verwendet. Die PDF kann in diesem Fall mit einem einfachen Advektionsmodell, dem sogenannten *Piston-Flow-Modell* (PFM) beschrieben werden.

Kopplung Transport/Reaktion: Die Reaktionsfunktion wird über Konzentrationsprofile zu bestimmten Zeitpunkten in Abhängigkeit einer Verweilzeit (*Travel Time*) approximiert. Bei der *Piston-Flow*-Betrachtung entspricht diese Verweilzeit der zurückgelegten Wegstrecke eines konservativen Inhaltsstoffes (alle "Wasserteilchen" in der Säule legen eine bestimmte Wegstrecke in der gleichen Zeit im gleichförmigen Fließfeld zurück). In der vorliegenden Arbeit wird eine einzige Reaktionsfunktion benutzt, das heißt das System ist hinsichtlich der Verteilung der physikochemischen Eigenschaften, welche die reaktiven Prozesse beeinflussen, homogen und kann über die Betrachtung einer einzigen repräsentativen Stromröhre beschrieben werden.

FINKEL (1999) entwickelte das *Parcel-Tracking*-Verfahren zur Simulation des Stofftransportes. Beim *Parcel-Tracking*-Verfahren werden die im porösen Medium verteilten Stoffmassen über diskrete Volumina, sogenannte *Parcels*, ausgedrückt, deren Längen unabhängig von der Modellzellenlänge sind. Diese *Parcels* werden entsprechend der ggf. retardierten Transportgeschwindigkeit verschoben. Damit können numerische Dispersionseffekte umgangen werden, die vor allem dann entstehen, wenn unterschiedliche Komponenten infolge von Gleichgewichtsprozessen (z. B. lineare Sorption im GG) unterschiedlich retardiert werden und deshalb keine passende räumliche Modelldiskretisierung gefunden werden kann. Da bei

den numerischen Säulenexperimenten keine Gleichgewichtsprozesse berücksichtigt werden, werden die *Parcels* gemäß der Advektionsgeschwindigkeit unretardiert durch die Stromröhre transportiert (die Retardation reaktiver Stoffe geht dann alleine auf den Intrapartikel-diffusionsprozess zurück). Der reaktiv-advektive Transport wird in vier numerischen Schritten beschrieben:

1. Für jeden Zeitschritt werden die *Parcels* entsprechend der Advektionsgeschwindigkeit verschoben (keine Retardation infolge von GG-Prozessen).
2. Für jede Modellzelle wird eine mittlere Schadstoffkonzentration im Wasser aus der Summe der innerhalb der Zelle "geparkten" *Parcels* berechnet.
3. Über die Dauer eines Zeitschrittes werden die Modellzellen als unabhängige geschlossene Batchreaktoren betrachtet und es wird der Stoffaustausch mit BESSY berechnet.
4. Rücktransformation der gelösten Schadstoffmasse in der Zelle zu den *Parcels* entsprechend geänderter Wasserkonzentration.

4.2.6 Vereinfachende Annahmen bei den numerischen Säulenexperimenten

Abbildung 4.8 zeigt eine Schemaskizze zur Veranschaulichung der vereinfachenden Annahmen bei den numerischen Experimenten.

"Quasi-Heterogenität" der Säulenpackung: Mit SMART+BESSY können isotrope Korngrößen-gemische und/oder Lithologiegemische (vgl. Abb. 4.7) beschrieben werden. Zur Modellierung eines anisotropen Materials (vgl. Abb. 4.8 links, z. B. geschichtete Säulenpackung) müsste für jede Schicht eine neue Stromröhre definiert werden. Anisotropien der Matrix werden bei den folgenden numerischen Experimenten nicht berücksichtigt.

Einfaches Fließsystem: Dispersionsprozesse und Strömungsheterogenitäten (z. B. präferentielle Fließwege) werden vernachlässigt.

Homogene Schadstoffverteilung in der Matrix: Mit der hier verwendeten Anfangsbedingung für BESSY - eine zu Beginn homogene Verteilung der Schadstoffe über das Korn - können heterogene Schadstoffverteilungen innerhalb des sphärischen Korns oder lokal hochkontaminierte Bereiche (z. B. tröpfchenförmig verteilte

residuale Phase) nicht berücksichtigt werden. Heterogene Schadstoffverteilungen könnten mit SMART+BESSY näherungsweise beschrieben werden mittels Einführung

- von Gleichgewichtsanteilen: z. B. "schnelle" Sorptionsplätze an Partikeloberflächen ("Two-Region-Modelle", vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.4.2) - SMART bietet die Option der Einführung von "GG-Anteilen"
- einer feinen Partikelfraktion, welche aufgrund kleiner Diffusionswegstrecken eine GG-Einstellung erlauben (Einführung von Feinstfraktionen in SMART+BESSY)

Zur prozessbasierten Beschreibung wäre eine experimentelle Bestimmung der Massenanteile der Matrixfraktionen mit verschiedenen Schadstoffgehalten notwendig. Solche Heterogenitäten werden bei den numerischen Untersuchungen dieser Arbeit nicht berücksichtigt.

Separate Betrachtung der Einzelspezies:

Nach dem Stromröhrenkonzept (kein Massentransfer zwischen in sich abgeschlossenen Stromröhren) können Schadstoffe, die sich in unterschiedlichen Stromröhren befinden, nicht

miteinander in Wechselwirkung treten. Prozesse wie z. B. konkurrierende Sorption könnten ggf. durch entsprechende Definition der Sorptionsisothermen berücksichtigt werden (z. B. niedrigere K_d der Einzelstoffe in Gemischen). Wechselwirkungen zwischen Schadstoffen werden hier nicht berücksichtigt.

Sphärische Kornform: BESSY basiert auf einem radialsymmetrischen Ansatz (vgl. IPD-Modell Abschnitt 4.2.2). GRATHWOHL (1998) verglich Sorptions-/Desorptionsraten aus poröser Medien verschiedener Geometrie (Ebene, Würfel etc.) basierend auf analytischen Lösungen des IPD-Modells nach CRANK (1975) und COLE (1983) für den infiniten Fall und für Batchrandbedingungen. Die Berechnungen zeigen, dass das Kurzzeitverhalten der Sorption nahezu unabhängig von der Geometrie/Kornform ist und maßgeblich vom Verhältnis Oberflächen zu Volumen abhängt. Im Langzeitdesorptionsverhalten ergaben sich die größten Unterschiede zwischen dünnen Schichten und Kugeln, wobei mit der Annahme einer Kugelform "reale Sedimente" i. d. R. besser abgebildet werden können. Abweichungen von der Kugelform werden hier nicht berücksichtigt.

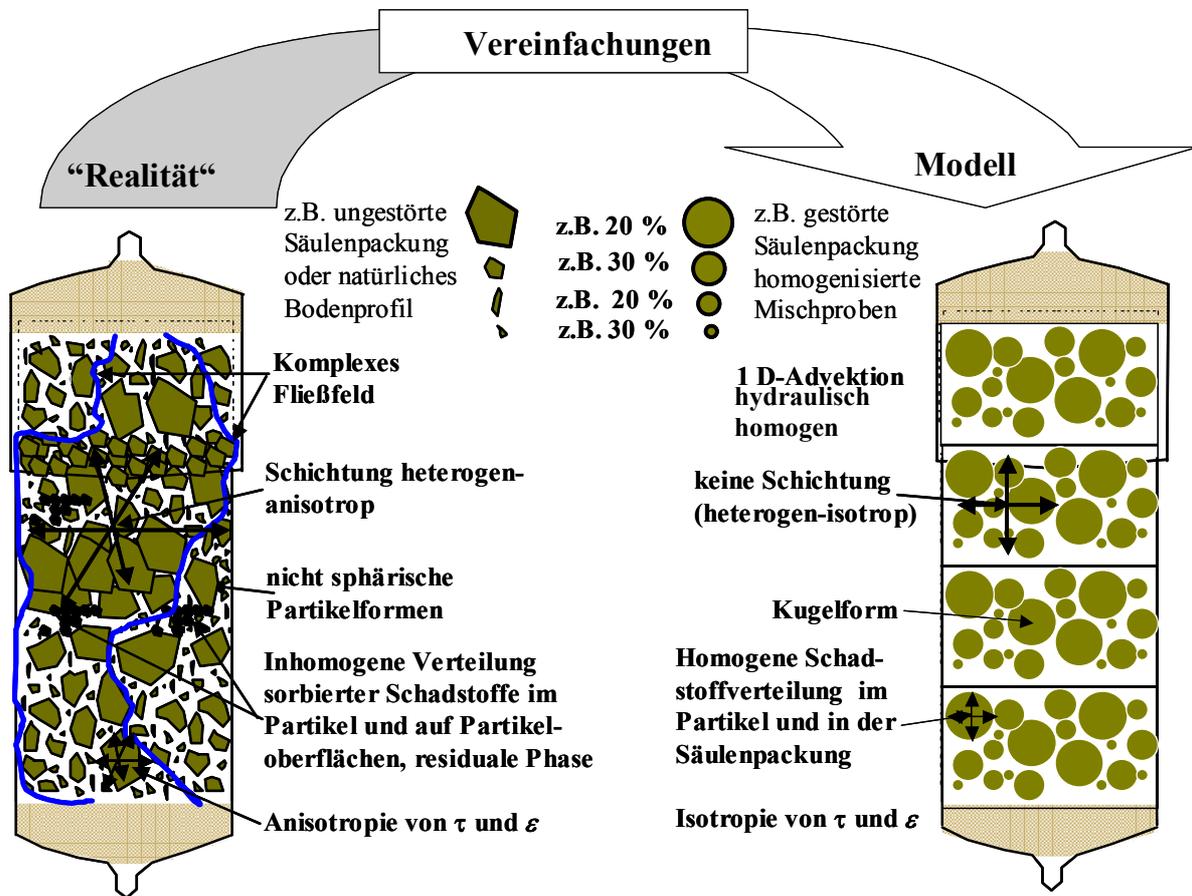


Abbildung 4.8: Vereinfachende Annahmen bei den numerischen Säulenexperimenten mit SMART+BESSY

4.3 Parameterstudie

Mittels einer Parameterstudie sollten "natürliche Schwankungsbreiten" der im Modell explizit berücksichtigten Materialkenngrößen (Korngröße a , Intrapartikelporosität ε , organisch gebundener Kohlenstoffgehalt f_{OC} , linearer Verteilungskoeffizient K_d , Freundlichkoeffizient K_{Fr} und Freundlichexponenten $1/n$) für die Sensitivitätsanalysen in numerischen Säulenexperimenten festgelegt werden.

Die Parameterstudie basiert auf einer umfassenden Datenbasis zu den Materialeigenschaften typischer Aquifersedimente des süddeutschen Raumes. Für natürliche Aquifersedimente und deren Ausgangsgesteine wurde geprüft, ob Lithokomponenten (LK) makroskopisch separiert werden können und ob mit den makroskopischen Merkmalen auch charakteristische, für die Schadstofffreisetzung relevante Materialkenngrößen verbunden sind. Im Idealfall kann - basierend auf Ergebnissen numer-

ischer Sensitivitätsanalysen - natürlich vorkommenden und visuell separierbaren LK ein typisches Schadstofffreisetzungspotential zugeordnet werden.

4.3.1 Messdaten

U. a. TERTON (1994), SCHÜTH (1994), KLEINEIDAM (1998) und RÜGNER (1998) führten umfassende Materialcharakterisierungen aquiferbildender, fluviatiler Sedimente und deren Ausgangsgesteine durch. Neben petrographischen Analysen stand die Bestimmung der Sorptionseigenschaften visuell separierbarer LK oder enggestufter Korngrößenfraktionen von Lithogemischen im Vordergrund. Tabelle 4.2 zeigt Ergebnisse einer Lithokomponententrennung von TERTON (1994) für ein typisches Talaquifersediment - prozentuale Anteile einzelner LK in den einzelnen Korngrößenfraktionen und Sorptionsparameter der einzelnen Lithologien.

Tabelle 4.2: Datensammlung zur petrographischen Zusammensetzung eines für Süddeutschland typischen Talquifersediments (Horkheim, Neckartal, Pegelbohrung aus dem grundwasserleitenden Teil, Teufe 4,95-8,0 m), prozentuale Anteile enggestufter Korngrößenfraktionen im Gesamtmaterial, sowie prozentuale Anteile homogener Lithokomponenten innerhalb der Korngrößenklassen (v. n. b.: visuell nicht bestimmbar, Daten aus TERTON, 1994).

Aquifersediment Neckartalaue „Horkheimer Insel“							
Korngrößen- verteilung	Fraktion	Jurakalk (JK hell)	Muschelkalk (Msk dunkel) [%]	Buntsandstein (BS hell)	Sandstein (SS dunkel)	Quarz	Meta- morphite (MM) [%]
[mm]	[%]	[%]		[%]	[%]	[%]	
0,063 – 0,25	5,61	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.
0,25 – 0,5	8,57	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.
0,5 – 1	10,12	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.	v. n. b.
1 – 2	5,26	28,87	15,13	1,26	2,30	51,00	1,40
2 – 4	7,16	48,70	25,46	1,35	5,75	11,98	6,67
4 – 8	14,98	66,33	26,35	1,24	3,30	1,01	1,77
8 – 16	23,13	65,60	31,38	1,07	1,24	0,29	0,40
> 16	25,17	24,63	58,90	8,97	4,35	0	3,05

KLEINEIDAM (1998) und RÜGNER (1998) untersuchten visuell separierbare LK aus fluviatilen Sedimenten des letzten Glazials (Alpenrhein) und des glazialen Einzugsgebietes (Liefergebiet). SCHÜTH (1994) charakterisierte abgeseibte Teilfraktionen verschiedener Aquifermaterialien. In Tabelle 4.3 sind die Messergebnisse von Sorptionsexperimenten mit Phenanthren und die gemessenen - für den Intrapartikeldiffusionsprozess relevanten -

Materialkenngrößen zusammengefasst. Zur Bestimmung der Sorptionskinetik der PAK wurden Batch-Sorptionsexperimente - mit Mehrfachbeprobung der wässrigen Phase, im Idealfall bis zum Erreichen von Gleichgewichtsbedingungen - durchgeführt. Die Verteilungskoeffizienten K_d wurden aus den Endkonzentrationen im Feststoff bzw. Wasser nach langen Versuchszeiträumen (bis 1100 Tage) bestimmt.

Tabelle 4.3: Datensammlung zu physikochemischen Eigenschaften von LK und -fragmenten typischer Aquifersedimente in Süddeutschland. Untersuchungsmethoden: Mineraleichte (δ_s): Heliumpyknometrie; org. geb. C (f_{oc}): katalytische Verbrennung von pulverisiertem Material; Intrapartikelporosität (ε): Porosimetrie (^(a):N₂-Adsorption, ^(b):Kombination aus N₂-Adsorption und Hg-Intrusion); Freundlich-Verteilungskoeffizient (K_{Fr}), Freundlichkoeffizient (1/n): GG-Sorptionsisothermen (μ g-Isothermen) mit pulverisierten Proben; Verteilungskoeffizient im Gleichgewicht bzw. Gleichgewichtsnähe (K_d): Endkonzentrationen im Feststoff bzw. Wasser nach langen Versuchszeiträumen in Batch-Sorptionskinetikexperimenten mit enggestuften Korngrößenfraktionen homogener Lithokomponenten (Daten aus TERTON, 1994; SCHÜTH, 1994; RÜGNER, 1998; KLEINEIDAM, 1998)

Probe	f_{oc} [-]	δ_s [g cm ⁻³]	ε [%]	GG-Batch-Sorptionsisothermen (Phenanthren)		Sorptionskinetik-Batch (bei GG-Nähe)
				K_{Fr} [$\mu\text{g}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{l}^n$]	1/n [-]	K_d [l kg ⁻¹]
Horkheimer Talquifersediment (Werte bestimmt in der 8 – 16 mm Fraktion visuell separierter homogener Lithokomponenten aus RÜGNER (1998), TERTON (1994) sowie KLEINEIDAM (1998, Werte in Klammern))						
Msk (dunkel)	0,0034	2,73	0,70 ^(a)	182 ± 1,2	0,67 ± 0,04	66 (60)
Jk (hell)	0,0022	2,73	1,2 ^(a)	20,2 ± 1,2	0,75 ± 0,03	6,1 (6,2)
SS (dunkel)	0,003	2,65	k. A.	30,4 ± 1,2	0,66 ± 0,04	6,7 (6,7)
BS (hell)	0,0004	2,64	10 ^(b)	3,2 ± 1,2	0,67 ± 0,17	1,9 (1,9)
Quarz	0,0003	2,65	0,13 ^(a)	1,4 ± 1,2	1,0 ± 0,61	n.b. (0,8)
MM	0,0006	k. A.	k. A.	57,8 ± 1,2	0,94 ± 0,07	k.A. (k.A.)
Fluviatile Sedimente aus Tübinger Talquifer (Werte bestimmt an visuell separierten homogenen Lithokomponenten bzw. *Korngrößenfraktion 0,063 – 8,0 mm (LK-Gemisch) aus RÜGNER (1998))						
Kies, sandig *	0,007	2,70	1,5 ^(a)	95,4	0,67 ± 0,04	k. A.
MsK dkl	0,008	2,72	0,57 ^(a)	156 ± 1,1	0,72 ± 0,02	62
JK hell	0,0073	2,72	1,6 ^(a)	58 ± 1,1	0,75 ± 0,03	25
Keupersst.	0,0059	2,66	8,0 ^(b)	78,9 ± 1,0	0,76 ± 0,01	17
Sandfraktionen (0,315-1,0 mm) fluviatiler und glaziofluviatiler Sedimente mit verschiedenen Liefergebieten (LfG): Neckarsand (NS), LfG: Muschelkalk, Jura und Buntsandstein; Allgäuersand (AS), LfG: Würmeiszeit, Vorarlberger Kreide und Jurakalke; Rheinsand, LfG: Schwarzwald, Alpen; Quarzsand: industrielles Produkt (0,5 – 1mm). *Nicht pulverisiertes Material da rasche GG-Einstellung; K_d : bei GG gemessener oder bei GG-Nähe aus C_w berechneter Verteilungskoeffizient, alle Werte aus SCHÜTH (1998)						
Neckarsand	0,0089	2,73	3,11 ^(b)	163	0,81 ± 0,025	84,1
Allgäusand	0,0057	2,70	1,01 ^(b)	249	0,62 ± 0,034	33,2
Rheinsand	0,0016	2,65	0,80 ^(b)	12*	0,73 ± 0,064	2,17
QS	0,0006	2,65	0,001 ^(b)	2*	0,71 ± 0,051	0,385
Lithokomponenten fluviatiler Sedimente aus definierten Lithofaziestypen (verschiedene Liefergebiete): Mittelwerte aus makroskopisch separierten, homogenen Lithokomponenten verschiedener Korngrößenklassen (Singen: > 16 mm, 8-16 mm, 4-8mm, 2-4 mm und Hüntwangen: 2-5 mm), Kinetik-Batch: Verteilungskoeffizient bei Versuchsende ($K_{d,eq}$); *Gesamtporosität verschiedener natürlicher Kohlen nach VAN KREVELEN (1993); alle Messwerte aus KLEINEIDAM (1998)						
Singen						
Dkl. Kalk	0,00803	2,70	0,34 ^(a)	4898	0,39 ± 0,02	7,5 (16700)
Dkl. Sand	0,00806	2,69	1,62 ^(b)	1995	0,38 ± 0,03	11,5 (1423)
Helle Kalke	0,00244	2,72	0,89 ^(a)	120	0,63 ± 0,02	7,0 (27)
Helle Sande	0,0029	2,70	4,50 ^(b)	72	0,64 ± 0,04	k.A. (k.A.)
Qz. u. Fsp.	0,00032	2,64	0,14 ^(a)	11	0,64 ± 0,14	k.A. (k.A.)
MetS	0,0007	2,84	0,48 ^(a)	0,85	1,01 ± 0,23	k.A. (k.A.)
Kohle	0,4	0,78	0,61 ^(a) ca. 10*	19952-79432	0,78 ± 0,04	6966 (8804)
Hüntwangen						
Dkl Kalk	0,00408	2,74	0,37 ^(a)	355	0,58 ± 0,02	8,3 (132)
Dkl. Sand	0,00618	2,67	1,51 ^(b)	977	0,50 ± 0,01	30 (705)
Helle Kalk	0,00234	2,73	1,10 ^(a)	48	0,65 ± 0,04	11 (9,5)
Helle Sande	0,00322	2,67	4,60 ^(b)	85	0,64 ± 0,03	4,9 (14,8)
Qz. u. Fsp.	0,00022	2,64	0,14 ^(a)	0,42	1,15 ± 0,20	k.A. (k.A.)

4.3.2 Materialklassifizierung aufgrund makroskopischer Befunde

Bei allen untersuchten Aquifersedimenten und Ausgangsgesteinen war eine makroskopische (visuelle) Trennung in klastische (Sande, Quarz, Feldspat) und karbonatische Lithokomponenten (LK) und innerhalb dieser Gruppen eine Unterscheidung zwischen dunkleren und helleren Komponenten möglich.

Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff: Mit der geologischen Ansprache ist zugleich eine Separierung in LK mit hohen und LK mit geringen Gehalten an organisch gebundenem Kohlenstoff (C_{org} bzw. f_{oc}) möglich. Maximale f_{oc} -Werte sind stets bei den Karbonaten und innerhalb der Karbonate bei den dunkleren Kalken festzustellen. Helle Sande weisen wesentlich niedrigere f_{oc} -Werte und die separierten Quarz- und Feldspatkomponenten die geringsten f_{oc} -Werte auf.

Sorptionsparameter: Generell steigen mit zunehmendem C_{org} -Gehalten die GG-Verteilungskoeffizienten (K_d) und die Freundlichkoeffizienten (K_{Fr}) an.

KLEINEIDAM (1998) separierte in den Sedimenten des Singener Beckens tertiäre Braunkohlepartikel, welche die LK mit dem höchsten C_{org} -Gehalten im LK-Gemisch darstellen und resultierend die höchsten K_d - und K_{Fr} -Werte aufweisen. Die Nichtlinearität der Freundlichisotherme ist mit $1/n \approx 0,8$ gering.

Optisch dunkle LK (dunkle Kalke und Sande, also hohe f_{oc} -Werte, siehe oben) weisen sehr hohe K_{Fr} -Werte bei zugleich stark nichtlinearem Sorptionsverhalten auf ($1/n < 0,5$).

Helle Kalke und Sande weisen relativ kleine K_d - und K_{Fr} -Werte bei zugleich relativ hoher Nichtlinearität der Isothermen auf ($1/n \approx 0,7$).

Kristalline und metamorphe Fragmente und die Monominerale Quarz und Feldspat verschiedener Herkunft besitzen generell geringe K_{Fr} - und K_d -Werte bei nahezu linearem Sorptionsverhalten ($1/n \approx 1$).

Intrapartikelporositäten: Die Intrapartikelporositäten verschiedener LK unterscheiden sich stark. Die höchsten Werte finden sich bei den hellen Sanden und Kohlen, mittlere bei den dunklen Sanden und sehr geringe Werte bei den

kohlenstoffreichen dunklen Kalken. Die Schwankungsbreiten von ε sind auch innerhalb "homogener Lithologieklassen" relativ hoch.

Korndichten: Karbonate und Metamorphite weisen geringfügig erhöhte Korndichten auf. Die Schwankungsbreite der Korndichte ist innerhalb der Hauptkomponenten der Sedimente und Ausgangsgesteine sehr gering. Eine Ausnahme bilden Kohlen mit generell sehr geringen Korndichten.

Verteilung der LK innerhalb der Korngrößenklassen: Die quantitativen, petrographischen Analysen von TERTON (1996) (vgl. Tab. 4.2) verdeutlichen, dass in jeder Korngrößenklasse sowohl karbonatische also auch klastische Komponenten in unterschiedlicher Menge vorliegen können. Während die Kalke und Sandsteinkomponenten relativ gleichmäßig über alle Korngrößenklassen verteilt sind, befindet sich der höchste Anteil an Quarz im Korngrößenbereich 1-4 mm. Natürliche Braunkohle liegt nach KLEINEIDAM (1998) i. d. R. partikulär (maximal Schluffkorngröße) vor, was mit der Genese begründet wird (z. B. Einschwemmung feiner Kohlepartikel aus erodierten Kohleflözen in die Sandfraktion des Sediments).

Tabelle 4.4 zeigt eine Zuordnung typischer Messwerte und deren Schwankungsbreiten zu makroskopisch eindeutig separierbaren LK. In Übereinstimmung mit den Bewertungen von SCHÜTH (1994), RÜGNER (1998) und KLEINEIDAM (1998) zeichnet sich eine Eingrenzbarkeit der Kenngrößen f_{oc} , ε und ρ_s in ähnlichen Lithologien trotz unterschiedlicher Herkunft der Materialien ab. Quarz besitzt praktisch keine Intrapartikelporosität (ε nahe 0) und die Messwerte sind wenig belastbar (große Unschärfe der Werte; SCHÜTH 1994).

Innerhalb makroskopisch separierbarer LK-Klassen kann sowohl der Gehalt als auch die Art und Zusammensetzung des organischen Materials stark schwanken, was zu stark unterschiedlichen K_{FR} - und n_{FR} -Werten führt (RÜGNER et al., 1999; KLEINEIDAM et al., 1999c). Prinzipiell führen unterschiedliche Korngrößen der LK auch zu gewissen Variabilitäten bei den Materialkenngrößen. Bei den hier dargestellten Bewertungen wurden Korngrößeneinflüsse nicht berücksichtigt.

Tabelle 4.4: Schwankungsbreiten physikochemischer Eigenschaften von makroskopisch separierbaren Lithokomponenten häufig vorkommender Aquifersedimente und deren Ausgangsgesteine verschiedener Herkunft

Litho- komponente	Vorkommen	Messwerte von Material- und Sorptionseigenschaften verschiedener Lithologietypen					
		f_{oc} [-]	ρ_s [g cm ⁻³]	ε [%]	K_{Fr} [$\mu\text{g}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{l}^n$]	n_{Fr} [-]	K_d [l kg ⁻¹]
MsK dunkel	Muschelkalk	0,0034-0,008	2,72-2,73	0,57-0,70	156-182	0,67-0,72	62-66
Helle Kalke	Jurakalk	0,0022-0,0073	2,72-2,73	0,89-1,6	20-120	0,63-0,75	6-25
Dunkle Kalke	Helvetikum	0,004-0,008	2,70-2,74	0,34-0,37	355-4898	0,39-0,58	7,5-8,3
Dunkler Sst.	Molasse/ Flysch	0,003-0,00806	2,65-2,67	1,51-1,62	30-1995	0,38-0,64	7-1423
Heller Sandst.	BS, SS	0,0004-0,0059	2,67-2,70	4,5-10,0	3-85	0,64-0,67	2-17
Metamorphite	Schwarzwald, Alpen	0,0006-0,0007	2,84	0,47	1-58	0,94-1,01	k.A.
Natürl. Kohle	z. B. Braun- kohlen	0,4	0,78	10	19952- 79432	0,78	8804
Qz., Feldspat	Schwarzwald, Alpen	0,00022-0,00058	2,64-2,65	(0,001-) 0,14	0,4-11	0,64-1	0,8

Für die Sensitivitätsanalysen mit SMART wurden die einzelnen Parameter innerhalb der in Tabelle 4.4 gezeigten Schwankungsbreiten variiert. Somit kann im Idealfall den Auswirkungen einer Parametervariation auf das Elutionsverhalten im numerischen Säulenexperiment eine bestimmte natürlich vorkommende Lithologie zugeordnet werden.

HENZLER (2004) und MADLENER (2004) untersuchen verschiedene Abfälle und Böden mit einem einheitlichen Materialcharakterisierungsverfahren, mit Säulenversuchen zur Bestimmung der Schadstofffreisetzungsraten (vgl. Kapitel 2, Abschnitt 4.2.1) sowie mit der in Kapitel 3 vorgestellten ASE-Kombimethode zur experimentellen Bestimmung von K_d -Werten. Weisen auch technogene Substrate makroskopische Merkmale auf, welchen charakteristische für die Schadstofffreisetzung relevante Materialkenngrößen zugeordnet werden können, könnte mit einem für die entsprechende Materialklasse charakteristischen Modellinput für verschiedenste Quellstärkeszenarien (unterschiedliche Schadstoffgehalte, Fließverhältnisse, Schichtmächtigkeiten etc.) das Grundwassergefährdungspotential abgeschätzt werden – eine erste Sickerwasserprognose erfolgt dann auf rein theoretischer Basis. Kapitel 5 zeigt Ergebnisse einer solchen Materialklassifizierung und entsprechende numerische Szenarien für Recyclingmaterialien.

4.4 Numerische Experimente – Ergebnisse und Diskussion

4.4.1 Einfluss der Versuchsrandbedingungen

In den gängigen Säulenversuchsvorschriften (z. B. DIN V 19736, 1998; Merkblatt 20, 2000; Schweizer Elutionsnorm, BUWAL, 1999) werden unterschiedliche Säulengeometrien, Perkolationsgeschwindigkeiten und Standzeiten der wassergesättigten Säule vor Versuchsbeginn empfohlen bzw. z.T. nicht näher spezifiziert. Die im folgenden vorgestellten numerischen Säulenexperimente hatten zum Ziel, den Einfluss dieser Versuchsrandbedingungen auf die Einstellung von GG-/UG-Bedingungen und den zeitlichen Konzentrationsverlauf im Säuleneluat bei der Elution organischer Schadstoffe zu bewerten.

4.4.1.1 Konditionierungsgrad der "Säulenpackung"

Je nach Standzeit der wassergesättigten Säule vor Versuchsbeginn stellen sich unterschiedliche Konzentrationen bis hin zur Gleichgewichtskonzentration im Kontaktwasser (equilibrierte/konditionierte Proben bzw. nicht equilibrierte/unkonditionierte Proben) ein. WEIB (1997) empfiehlt in einer Methodenkonkretisierung zur DIN V 19736 den lageweisen Einbau von feldfrischem Bodenmaterial ohne vorherige Trocknung (identische Vorgehensweise bei Schweizer Elutionsnorm, dagegen vorherige Lufttrocknung nach Merkblatt 20) bei simultaner Flutung der Säule (identische Vorgehensweise bei Merkblatt 20, dagegen nachträgliche Wassersättigung bei Schweizer Elutionsnorm), d. h. teilgesättigte Proben werden dabei mit schadstofffreiem Wasser aufgesättigt. In grobstückigem Material herrscht wegen der großen Diffusionswegstrecken direkt nach Säulenbefüllung eher ein Ungleichgewichtszustand (vgl. Abschnitt 4.1.2). Bindiges Material wird nach WEIB (1997) im gebrochenen Zustand in die Säule eingebaut. Aufgrund neu geschaffener Kontaktflächen und der kurzen Diffusionsstrecken ist mit einer raschen Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Perkolationswasser und der immobilen Phase zu rechnen. Das In-situ-Sicker- und/oder Haftwasser steht wegen der vergleichsweise hohen In-situ-

Kontaktzeiten i. d. R. im Gleichgewicht mit der kontaminierten immobilen Phase. Die Ausführungen verdeutlichen, dass zu Versuchsbeginn je nach Materialprobe und Vorgehensweise mit unterschiedlichsten Anfangsbedingungen zu rechnen ist.

Abbildung 4.9 zeigt das mit SMART simulierte Freisetzungverhalten von Phenanthren unter Ungleichgewichtsbedingungen aus grobem Material (links, Referenzfall Grobsand) und unter Gleichgewichtsbedingungen aus feinem Material (rechts: Mittelschluff) jeweils für eine konditionierte bzw. unkonditionierte Säule. Abbildungen A und C zeigen simulierte Konzentrationsprofile (alle 2 Stunden) in einer 16 cm langen Versuchssäule (z. B. DIN V 19736) für konditioniertes Material (Anfangsbedingung "Gleichgewicht"; $C_w = C_{w,eq}$; $t = 0$) und die Abbildungen B und D für unkonditioniertes Material (Anfangsbedingung "Ungleichgewicht"; $C_w = 0$; $t = 0$). Die Abbildungen unten zeigen die resultierenden zeitlichen Konzentrationsverläufe für den ersten Versuchstag im Eluat einer 16 cm (z. B. DIN V 19736), einer 32 cm (z. B. Merkblatt 20) und einer 50 cm langen (z. B. Schweizer Elutionsnorm) Säule.

Beim grobstückigen Referenzfall stellten sich erwartungsgemäß keine Gleichgewichtsbedingungen ein. Folglich wird das vorequilibrierte Standwasser der konditionierten Säulenpackung (A) durch das Frischwasser verdrängt (geringe effektive Retardation von Phenanthren). Resultierend kann die Gleichgewichtskonzentration lediglich über die Zeitdauer zum Austausch des ersten Porenvolumens (vgl. A', $T_{PV-16\text{ cm}} = 2,7\text{ h}$, $T_{PV-32\text{ cm}} = 5,4\text{ h}$, $T_{PV-50\text{ cm}} = 8,4\text{ h}$) im Säuleneluat beobachtet werden. Im Falle der unkonditionierten Probe steigen die Konzentrationsprofile (B) in Abhängigkeit der zurückgelegten Fließstrecke bzw. der Kontaktzeit auf ein bestimmtes von der Kontaktzeit abhängiges Konzentrationsniveau an, während die Lösungsfront durch das Frischwasser verdrängt wird. Dennoch stellt sich bei allen Versuchsmethoden mit dem grobstückigen Material mindestens 50 % der Gleichgewichtskonzentration im Säuleneluat ein (vgl. B', $C_w-16\text{ cm Säule} \approx 0,5 C_{w,eq}$, $C_w-32\text{ cm Säule} \approx 0,6 C_{w,eq}$, $C_w-50\text{ cm Säule} \approx 0,75 C_{w,eq}$). Die Stoffübertragungslänge war demnach kleiner/gleich der Säulenlänge (vgl. Definition, in Abschnitt 4.1.2).

Weiterhin kann gezeigt werden, dass sich die zeitlichen Konzentrationsverläufe von

Phenanthren unabhängig vom Konditionierungsgrad der Probe bereits innerhalb eines Versuchstages angleichen (Abb. 4.9 A', B'). Die Zeitdauer bis zur Angleichung der Konzentrationen im Säuleneluat steigt mit zunehmender Retardation des Lösungsinhaltes (bzw. längeren Säulen) geringfügig an.

Abbildung 4.9 C und D zeigen entsprechende Simulationsergebnisse für den Gleichgewichtsfall (rasche Schadstofffreisetzung aus Feinmaterial). Eine kurze Konditionierungsphase bzw. die Kontaktzeit des perkolierenden

Wassers mit dem kontaminierten Material (= $1 T_{PV}$) reicht bereits für eine Gleichgewichtseinstellung aus. Unabhängig vom Konditionierungsgrad der Säulenpackung wird deshalb die Gleichgewichtskonzentration gemessen. Vernachlässigbare Unterschiede ergeben sich bei der Abreicherungszeit. Bei nicht konditionierten Proben kann sich die Abreicherungszeit der Schadstoffe um die Zeitdauer bis zur Gleichgewichtseinstellung verlängern (entsprechend $1 T_{PV}$, vgl. Abb. 4.9 C' und D').

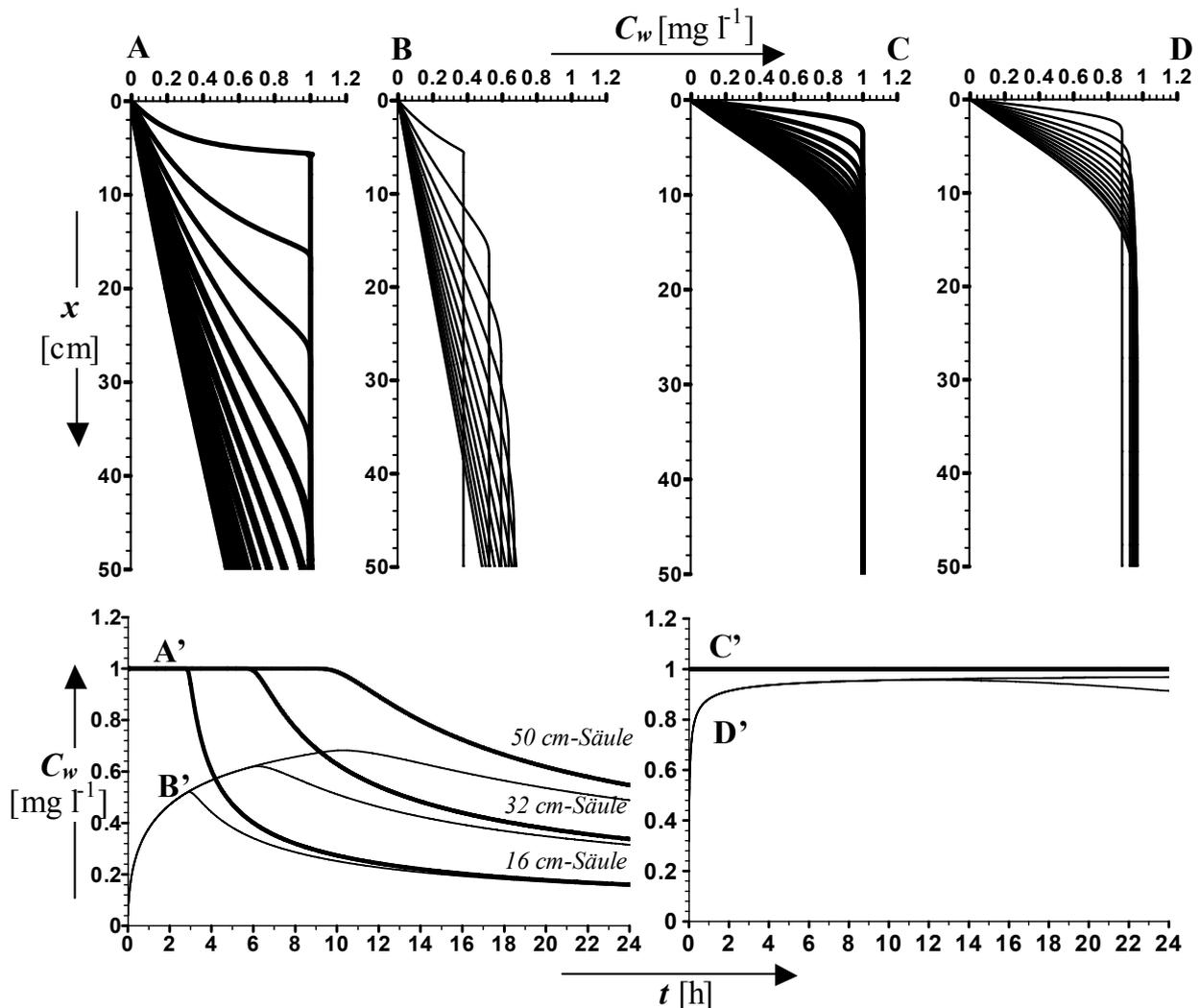


Abbildung 4.9: Simulierte Konzentrationsprofile von Phenanthren in einer Säule (oben) und resultierende zeitliche Konzentrationsverläufe im Säuleneluat (unten) bei Ungleichgewichtsbedingungen (A, B) bzw. Gleichgewichtsbedingungen (C, D) in Abhängigkeit der Anfangsbedingungen: vorkonditionierte (A, C)/nicht vorkonditionierte Säulenpackung (B, D; 2-stündliche Konzentrationsprofile; A', B', C', D': zeitliche Konzentrationsverläufe im Säuleneluat einer 16 cm, 32 cm und 50 cm langen Säule).

In der Konsequenz bedeutet dies, dass der Konditionierungsgrad der Säulenpackung, d. h. die Standzeit der wassergesättigten Säule vor Versuchsbeginn für das Versuchsergebnis praktisch keine Rolle spielt. Auch bei grobstückigen Materialien kann in gängigen

Säulenversuchsmethoden zu Versuchsbeginn eine gleichgewichtsnahe Konzentration im Säuleneluat gemessen werden (min. $0,5 C_{w,eq}$)

In der Laborpraxis werden Säulen i. d. R. im Laufe eines Arbeitstages vorbereitet und über Nacht bei Wassersättigung gelagert. Insofern

kann bei Säulenversuchen generell von vorequilierten Systemen ausgegangen werden. Bei allen numerischen Säulenexperimenten der folgenden Kapitel gelten deshalb die Anfangsbedingungen des vorequilierten Falles.

4.4.1.2 Versuchskonzeption - Säulengeometrie, Einbaumasse, Hydraulik

Abbildung 4.10 zeigt die Schadstofffreisetzung von Phenanthren aus feinem Material (links, Gleichgewichtsbedingungen) und aus grobem Material (Referenzfall rechts, Ungleichgewicht) in numerischen Säulenexperimenten mit unterschiedlichen Pumpraten, Fließgeschwindigkeiten, Säulenlängen und entsprechenden Kontaktzeiten (Abb. 4.10 oben: Konzentration versus Zeit; Abb. 4.10 unten: Konzentration versus ausgetauschtes Porenvolumen PV). Bei Gleichgewicht führt eine Verdopplung (Vervierfachung) der Säulenlänge bzw. eine Halbierung (Viertelung) der Fließgeschwindigkeit zu einer Verdopplung (Vervierfachung) der Gleichgewichtselutionsdauer. Dies wird damit begründet, dass bei doppelter Säulenlänge (d. h. doppelte Einbaumasse) die doppelte Phenanthrenmasse aus dem "begrenzten Schadstoffreservoir" ausgetragen werden muss, bis eine Abreicherung eintritt. Der Elutionsverlauf ist während der Gleichgewichtsphase weitgehend unabhängig von der tatsächlichen Kontaktzeit, so dass sich bei Normierung der Zeit auf die Zeitdauer zum Austausch eines Porenvolumens (T_{PV}) während der ersten 50 PV (GG-Phase) nahezu identische Elutionsverläufe ergeben. Die GG-Elutionsdauer liegt damit konstant bei 50 PV.

Bei einer Ratenlimitierung, d. h. unter UG-Bedingungen führt die doppelte (vierfache) Säulenlänge bzw. halbe (geviertelte) Fließgeschwindigkeit zu einer Verdopplung (Vervierfachung) der Konzentrationen im Tailingteil, weil bei zunehmender Kontaktzeit des mobilen Wassers mit der immobilen kontaminierten Phase mehr Zeit für den Stofftransfer zur Verfügung steht. Die GG-Elutionszeit wird

deshalb abhängig von der tatsächlichen Kontaktzeit und liegt bei unterschiedlichen PV.

WEIß (1998) sowie WEHRER & TOTSCHKE (2003) finden dieselben Abhängigkeiten in Säulenversuchen mit variablen Fließgeschwindigkeiten. YOUNG & BALL (1995) finden ähnliche Zusammenhänge in hypothetischen Säulenexperimenten zum sorptiven Stofftransfer mit einem analytischen Modellansatz (Kinetik erster Ordnung) unter Einsatz zeitabhängiger Ratenkoeffizienten. Mit zunehmender Kontaktzeit (bzw. sinkender Abstandsgeschwindigkeit v_a bzw. steigender Säulenlänge $L_{Säule}$) mussten kleinere Ratenkoeffizienten "gefittet" werden, da infolge der erhöhten Kontaktzeiten Konzentrationsgradienten abflachen und diffusive Flussraten absinken.

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Die "äußeren" Versuchsrandbedingungen beeinflussen das Elutionsverhalten und damit das Ergebnis von Säulenversuchen maßgeblich.

Bei GG-Bedingungen hängt die GG-Elutionszeit linear von der Probenmenge und der Kontaktzeit ab. Damit ergeben sich im Falle homogen kontaminierter Materialien einfache lineare Proportionalitäten zwischen GG-Elutionszeit, Säulengeometrie bzw. Einbaumasse und linear reziproke Abhängigkeiten von der Fließgeschwindigkeit bzw. Pumprate nach folgenden Gleichungen (bei reiner Advektion):

$$t_{\text{Kontakt}} = \frac{PV}{Q_{\text{pump}}} = \frac{L_{\text{Säule}} A_{\text{Säule}} n}{Q_{\text{pump}}} = \frac{L_{\text{Säule}}}{v_a} \quad (4-13)$$

und

$$M_{\text{probe}} = \rho L_{\text{Säule}} A_{\text{Säule}} \quad (4-14)$$

Bei UG-Bedingungen hängt die Höhe der Konzentration im Tailingteil linear von der Kontaktzeit des Sickerwassers mit dem kontaminierten Material ab und es ergeben sich folgende lineare und linear reziproke Proportionalitäten:

$$C_{w, \text{Tailing}} \sim T \sim L_{\text{Säule}}, \sim 1/Q \sim 1/v_a$$

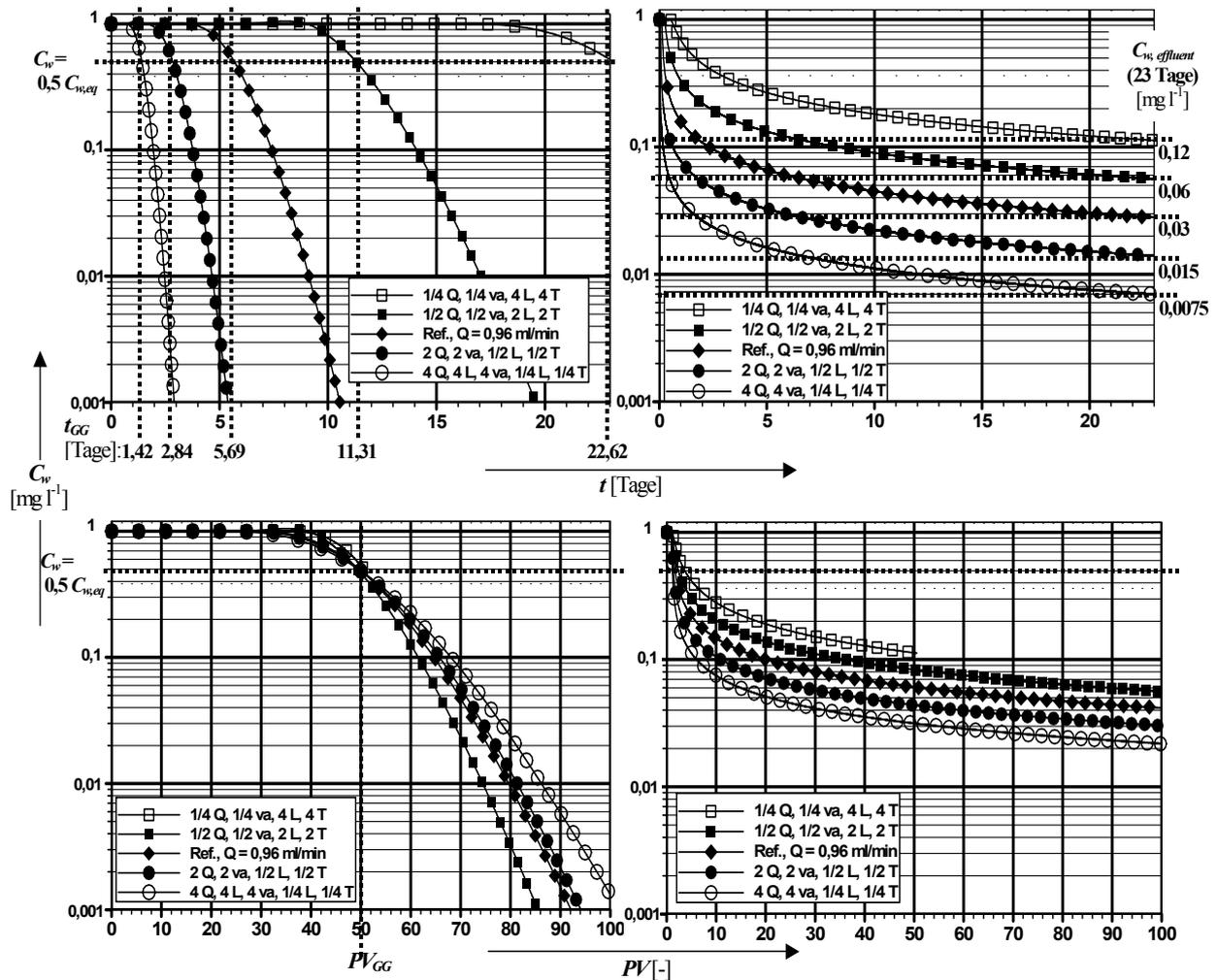


Abbildung 4.10: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe von Phenanthren im Säuleneluat (oben: C/t-Plots, unten: C/PV-Plots) in Abhängigkeit der Versuchsrandbedingungen (Q : Pumprate, v_a : Abstandsgeschwindigkeit, $L_{\text{Säule}}$: Säulenlänge, T : Kontaktzeit), links: Gleichgewichtsbedingungen im Feinmaterial ($a = 0,01 \text{ mm}$); rechts Ungleichgewichts-Referenzfall (Grobmaterial, $a = 1 \text{ mm}$).

4.4.2 Einfluss der Materialeigenschaften

Die Auswirkungen einzelner Materialkenngrößen auf das Schadstofffreisetzungverhalten wurden zunächst anhand homogen-uniformer "virtueller" Materialien untersucht (Abschnitt 4.4.2.1). Jeweils ein Materialparameter wurde separat innerhalb der festgestellten, für natürliche Aquifersedimente charakteristischen Werteschwankungen (vgl. Kapitel 4.3) variiert. Das resultierende Elutionsverhalten kann damit dem Einfluss einer bestimmten natürlich vorkommenden Lithokomponente zugeordnet werden. Alle restlichen Modellinputparameter blieben entsprechend dem Referenzfall (vgl. Tab. 4.1) konstant, d. h. potentielle Abhängigkeiten zwischen den einzelnen Kenngrößen werden nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt

4.1.2). Abschnitt 4.4.2.2 zeigt Simulationsergebnisse zum Einfluss von Heterogenitäten (Korngrößengemische und/oder Lithologiegemische) auf den Elutionsverlauf.

4.4.2.1 Uniform-homogene Materialien

Abbildung 4.11 zeigt mit SMART simulierte Konzentrationsverläufe von Phenanthren im Säuleneluat für verschiedene Korngrößen, Intrapartikelporositäten, Verteilungskoeffizienten und Packungsdichten. Jede numerische Elutionskurve entspricht einer separaten Parametervariation im uniform-homogenen Material.

Einfluss der Korngröße (a): In Tonen ($d = 2 \mu\text{m}$), Schluffen ($d = 20 \mu\text{m}$) und Feinsanden ($d = 200 \mu\text{m}$) können sich aufgrund der kleinen Diffusionswegstrecken Gleichgewichtsbedingungen einstellen, wobei mit zunehmenden Diffusionswegstrecken die Gleichgewichts-

elutionszeit abnimmt (vgl. Überlegungen in Abschnitt 4.1.2, Feinsand: $t_{GG} \approx 1 \text{ Tag} \approx 8 \text{ PV}$; Ton: $t_{GG} \approx 7 \text{ Tage} \approx 56 \text{ PV}$).

In grobem Material (Grobsand, $d = 2 \text{ mm}$; Kies, $d = 20 \text{ mm}$) verhindern lange Diffusionswege eine vollständige Gleichgewichtseinstellung.

Abbildung 4.11 oben links zeigt zusätzlich eine Simulation des PHE - Austrags aus Ton ($d = 2 \mu\text{m}$) mit gegenüber dem Referenzfall verdoppeltem linearen Verteilungskoeffizienten ($K_d = 20 \text{ L kg}^{-1}$ - es weichen also zwei Parameter vom Referenzfall ab). Die K_d -Erhöhung führt zu einer Verlängerung der Gleichgewichtselutionsphase bei entsprechend verringertem Konzentrationsniveau im Wasser (Halbierung der GG-Konzentration).

Einfluss der Intrapartikelporosität (ε) und des linearen Verteilungskoeffizienten (K_d):

Bei separater Variation von ε innerhalb der für natürliche Materialien charakteristischen Werteschwankungen ($K_{d,Ref} = 10 \text{ l kg}^{-1} = \text{konst.}$) ergeben sich die in Abbildung 4.11 oben rechts dargestellten Elutionsverläufe von Phenanthren im Säulenversuch. Bei konstant niedrigem Verteilungskoeffizienten führt die separate Steigerung von ε zu einer nur geringfügigen Abnahme der Sorptionskapazität α ("Quarz" mit $\varepsilon = 0,1 \%$: $\alpha = 27,27$; "dunkle Kalke" mit $\varepsilon = 0,5 \%$: $\alpha = 27,17$; "helle Kalke" mit $\varepsilon = 1,25 \%$: $\alpha = 26,97$; "Sandsteine" mit $\varepsilon = 7,5 \%$: $\alpha = 25,33$; "Kohlen" mit $\varepsilon = 20 \%$: $\alpha = 22,04$) und folglich zu geringfügigen Schwankungen in der Gleichgewichtskonzentrationen (Elutionskurven in Abb. 4.11 oben rechts nicht auf $C_{w,eq}$ normiert).

Ausgehend vom Referenzfall bei Ungleichgewicht (helle Kalke, $\varepsilon = 1 \%$) kann mit einer Steigerung von ε auf für Kohlepartikel typische Werte ($\varepsilon = 10 - 20 \%$) infolge der erhöhten Stoffflussraten eine Gleichgewichtseinstellung im Säulenversuch erreicht werden. Zugleich führen die hohen Stoffflüsse zu einer rascheren Abreicherung des organischen Schadstoffes.

Hier muss allerdings berücksichtigt werden, dass eine Erhöhung von ε bei zugleich hohen K_d -Werten zu einer entsprechenden Verringerung der Sorptionskapazität und damit zu

einer Erhöhung der Gleichgewichtskonzentration im Wasser führen kann.

Bei separater Variation von K_d innerhalb der für natürliche Materialien charakteristischen Werteschwankungen ergeben sich die in Abbildung 4.11 unten links dargestellten Elutionskurven von Phenanthren im Säulenversuch. Alle Elutionskurven wurden auf die entsprechenden spezifischen Gleichgewichtskonzentration normiert ($C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1} = \text{konstant}$; Gleichgewichtskonzentrationen: "Quarz" mit $K_d = 1 \text{ l kg}^{-1}$, $C_{w,eq} = 10 \text{ mg l}^{-1}$; "helle Kalke" (Referenzfall) mit $K_d = 10 \text{ l kg}^{-1}$, $C_{w,eq} = 1 \text{ mg l}^{-1}$; "dunkle Kalke" mit $K_d = 100 \text{ l kg}^{-1}$, $C_{w,eq} = 0,1 \text{ mg l}^{-1}$; "Kohle" mit $K_d = 1000 \text{ l kg}^{-1}$, $C_{w,eq} = 10 \mu\text{g l}^{-1}$; „hochsorptive Kohle“ mit $K_d = 10000 \text{ l kg}^{-1}$, $C_{w,eq} = 1 \mu\text{g l}^{-1}$).

Steigende K_d -Werte ($\varepsilon_{Ref} = 1 \%$ = konstant) führen zu erhöhten Sorptionskapazitäten und zu einem entsprechend verringertem Konzentrationsniveau im Wasser. Infolge der Aufrechterhaltung steiler Konzentrationsgradienten und resultierender erhöhter Stoffflüsse (α geht direkt in die Diffusionsratenkonstante mit ein) können sich Gleichgewichtsbedingungen einstellen. (siehe "Kohle" mit $K_d \geq 1000 \text{ L kg}^{-1}$).

Einfluss der Gesamtporosität (n)/Packungsdichten: Die In-situ-Kontaktzeit des Sickerwassers mit dem kontaminierten Material hängt von der fließeffektiven Porosität ab und beeinflusst die Gleichgewichtseinstellung und das Schadstofffreisetzungverhalten maßgeblich (vgl. Abschnitt 4.4.1). Durch Anpassung der Zuflußrate Q bzw. Anlegung erzwungener Gradienten in Säulenversuchen können verschieden poröse Materialien bei konstanten Verweilzeiten bzw. Fließgeschwindigkeiten untersucht werden (z. B. verschieden poröse Bodenarten, vgl. Abb. 4.11 unten rechts). Variationen der Porosität führen dann zu veränderten Wasser-/Feststoffverhältnissen. Die Eluatkonzentrationen klingen ausgehend vom Referenzfall bei Ungleichgewicht mit steigender Gesamtporosität zunehmend rasch ab, da die Sorptionskapazität im System absinkt (vgl. Gl. 4-5, mit zunehmender Gesamtporosität fallen die Trockenraumdichten, dies gilt umgekehrt für zunehmende Mineraldichten).

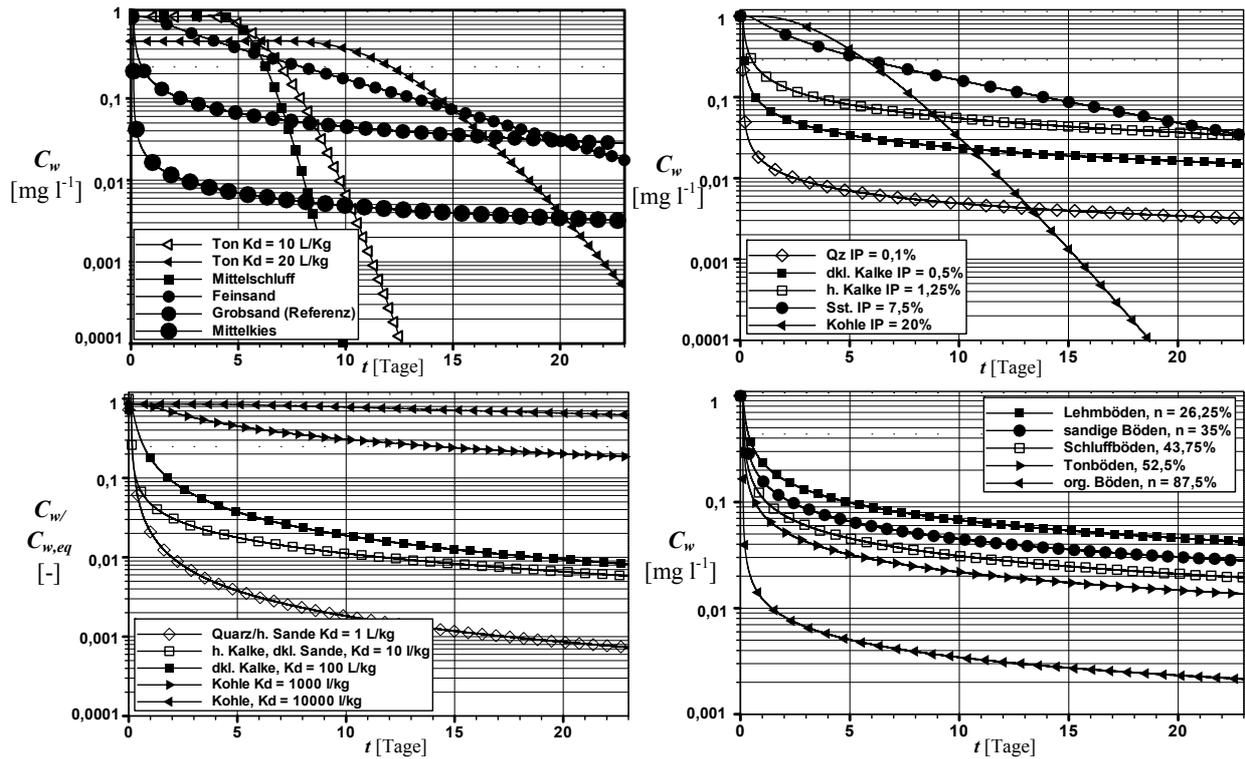


Abbildung 4.11: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe von Phenanthren im Säuleneluat in Abhängigkeit von der Korngröße (oben links), der Intrapartikelporosität (IP, oben rechts), dem linearen Verteilungskoeffizienten (unten links), Konzentrationen normiert auf resultierende $C_{w,eq}$ sowie der Gesamtporosität der Säulenpackung bei konstanten hydraulischen Bedingungen und konstanten Ausgangskonzentrationen von $C_s = 10 \text{ mg kg}^{-1}$ (generell gelten die "Säulenbedingungen" des Referenzfalles, jede Elutionskurve entspricht einer separaten Parametervariation innerhalb der natürlichen Schwankungsbreiten, Ausnahme: K_d -Erhöhung + Korngrößenverringering bei Ton, Abb. oben links).

Die Ergebnisse können wie folgt interpretiert werden:

Die natürlichen Schwankungsbreiten der Materialkenngrößen führen zu einem stark unterschiedlichen Schadstofffreisetzungverhalten und beeinflussen die Einstellung von Ungleichgewicht/Gleichgewicht im Säulenversuch maßgeblich. Kurze Diffusionswege in Feinmaterialien (< Mittelschluffkorngröße) erlauben innerhalb der für Säulenversuche (z. B. DIN V 19736) typischen Verweilzeiten i. d. R. die Einstellung von Gleichgewichtsbedingungen. In grobem Material (Grobsand) führen große Diffusionswegestecken zur Einstellung von Ungleichgewichtsbedingungen und die Konzentrationen im Säuleneluat fallen von Beginn an rasch ab.

Hohe Sorptionskapazitäten führen generell zur Aufrechterhaltung steiler Konzentrationsgradienten und damit ggf. zur Gleichgewichtseinstellung über lange Zeiträume bei zugleich erniedrigten Konzentrationsniveau im Wasser. Sowohl Intrapartikelporositäten als auch Sorptionskoeffizienten beeinflussen die

Sorptionskapazität. Bei linearer Sorption gilt nach Umformung von Gleichung 4-5 (siehe Abschnitt 4.2.2):

$$\alpha = \varepsilon + K_{d,eq} (1-\varepsilon) \rho_s \quad (4-15)$$

mit der Feststoffdichte des Kornes ρ_s . Der Einfluss von ε auf die Sorptionskapazität steigt also mit zunehmendem Verteilungskoeffizienten. Bei großen K_d -Werten ($K_d \rho_s > 1$) nimmt die Sorptionskapazität bezogen auf das Volumen poröses Medium mit zunehmendem ε ab. ε steuert zudem den Massenfluss, und geht bei der Direktabschätzung der Tortuosität aus ε über das empirische Gesetz nach Archie (vgl. Abschnitt 4.2.2, Gl. 4-2) quadratisch in den scheinbaren Diffusionskoeffizienten ein. Hohe Intrapartikelporositäten bzw. Tortuositäten und damit gesteigerte Stoffflüsse führen zur Gleichgewichtseinstellung bei zugleich schnellerer Abreicherung des organischen Schadstoffes aus dem Feststoff.

Zur Verdeutlichung der Zusammenhänge kann die Kurzzeitapproximation zum Stofffluss nach Gleichung 4-8 (Abschnitt 4.2.3.1) mit

$$M_{eq} = C_{w,eq} \frac{\alpha}{\rho_{bulk}} \text{ und } D_a \text{ nach Gl. (4-2)}$$

umgeformt werden. Für den Stofffluss bezogen auf die spezifische Oberfläche einer Kugel ($\frac{A}{V} = \frac{3}{a}$) gilt dann:

$$F = \frac{C_{eq}}{\rho_{bulk}} \sqrt{\frac{D_{aq} \varepsilon^m \alpha}{\pi t}} \frac{3}{a} \quad (4-16)$$

4.4.2.2 Heterogene Materialien

Die Parameterstudie (vgl. Tab. 4.2 und 4.3 in Abschnitt 4.3.1) verdeutlicht, dass natürliche Materialien i. d. R. als Korngrößengemische (nicht-uniform) vorliegen und dass an bestimmte Korngrößen oftmals typische Lithologien mit entsprechenden Sorptionseigenschaften gebunden sind. Säulenversuche zur Elution organischer Schadstoffe aus z. B. kohlehaltigen Auesedimenten zeigen eine Überlagerung verschiedener Desorptionsregime (z. B. anfänglicher Gleichgewichtsaustrag und nachfolgende diffusionslimitierte Desorption mit ausgeprägtem Tailing, HENZLER, 2004; MADLENER, 2004; vgl. Kapitel 1, Abschnitt 1.3, Abb. 1.2). D. h. in nicht uniform-heterogenen Materialien führt die Interferenz von Schadstofffreisetzungseigenschaften verschiedener Korngrößen und Lithologien i. d. R. zu einem wesentlich komplexeren Elutionsverhalten als in uniform-homogenen Materialien.

Eine Sensitivitätsanalyse zur Quantifizierung dieser Effekte ist angesichts der Vielzahl von Zusammensetzungen nicht uniform-heterogener Materialien kaum zu leisten. Im Folgenden wird exemplarisch anhand einiger hypothetischer Korngrößengemischungen und/oder Lithologiemischungen das Elutionsverhalten organischer Schadstoffe aus nicht uniformem bzw. heterogenem Material diskutiert.

Korngrößengemischungen (nicht uniform-homogen): Abbildung 4.12 zeigt simulierte Elutionsverläufe von Phenanthren aus verschiedenen Korngrößengemischungen (links: Zweikorngemische, rechts: Dreikorngemische; oben: lineare, Mitte: einfach-log, unten: loglog Darstellungen).

Die virtuelle Beimischung von Feinfraktionen zur Grobfraction führt zu intermediären Elutionsverläufen (vgl. lineare Darstellungen).

Nach dem SMART-Konzept werden die Schadstoffe - wie in der Realität zu erwarten - gemäß den Konzentrationsgradienten diffusiv zurückverteilt. D. h. feine Körner, die aufgrund kleiner Diffusionswege den Schadstoff vergleichsweise schnell abgeben, bleiben nicht abgereichert, sondern nehmen instantan wieder Schadstoffe auf, so dass $C_{s,eq}$ der Feinfraktion nie unter den Wert der zugehörigen $C_{w,eq}$ im Perkolationswasser absinkt. Die Feinfraktion stellt somit ein "Zwischenlager" dar (langsam abgegebene Schadstoffe aus den groben Körnern werden in die feinen Körner zurückverteilt). Da im Vergleich zu homogenem grobem Material bei Vorhandensein einer feineren Kornfraktion im Korngemisch ein Teil des endlichen Schadstoffreservoirs schneller abgereichert wird, ergeben sich bei der Korngrößengemischung tiefere "Langzeitkonzentrationen" im durch die Grobkomponente dominierten "Tailing" (vgl. Einfach-log-Darstellungen, Tailingkonzentrationen nach 23 Tagen: Grobsand: $C_{w,Tailing} = 0,03 \text{ mg l}^{-1}$; Kornmischung Grobsand + Feinsand: $C_{w,Tailing} = 0,02 \text{ mg l}^{-1}$ sowie Mittelkies: $C_{w,Tailing} = 0,003 \text{ mg l}^{-1}$; Kornmischung Kies + Feinsand: $C_{w,Tailing} = 0,022 \text{ mg l}^{-1}$ bzw. Dreikorngemisch (30% Kies + 50% Grobsand + 20% Feinsand): $C_{w,Tailing} = 0,013 \text{ mg l}^{-1}$).

Die Auswertungen der Gleichgewichtselutionszeiten (loglog-Darstellungen) zeigen, dass die feinste Komponente das Elutionsverhalten in lithologisch homogenen Korngrößengemischungen lediglich über kurze Zeiträume beeinflusst - das Langzeitelutionsverhalten wird maßgeblich von der Grobfraction dominiert (Feinsand uniform: $t_{GG} \approx 4$ Tage bzw. $\approx 36 \text{ PV}$; Grobsand uniform: $t_{GG} \approx 4$ Stunden bzw. $\approx 1,8 \text{ PV}$; Mischung: $t_{GG} \approx 8$ Stunden bzw. $\approx 4,4 \text{ PV}$).

Bei allen Kornmischungen homogener Lithologie gleichen sich die Elutionsverläufe nichtuniformer/uniformer Materialien innerhalb relativ kurzer Zeiträume an (maximal 20 Tage bzw. 175 PV).

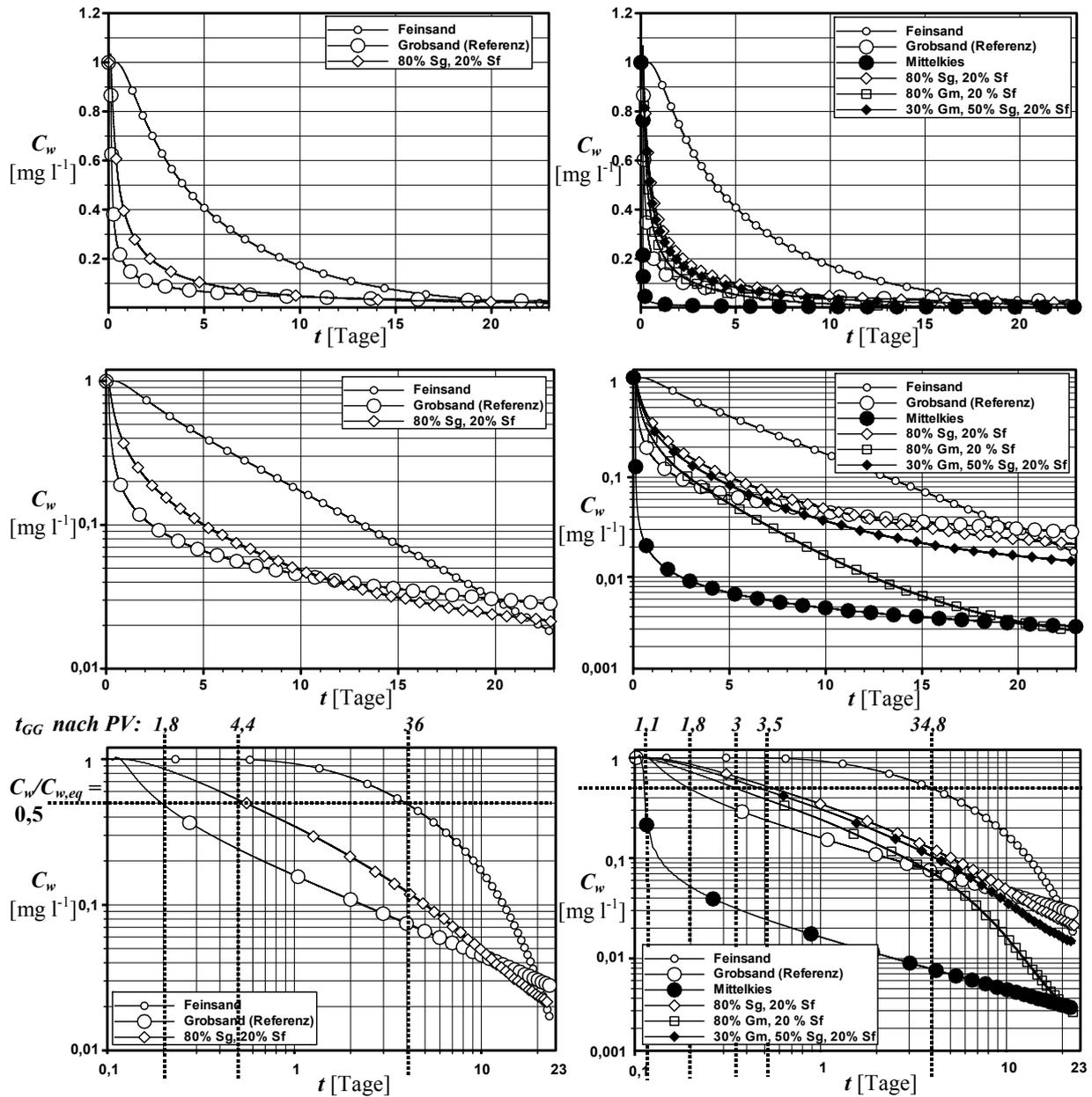


Abbildung 4.12: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe von Phenanthren im Säuleneluat in Abhängigkeit verschiedener Korngrößenmischungen (nicht uniform, homogene Lithologie; oben: lineare C/t -Plots, Mitte: einfach-logarithmische C/t -Plots, unten: doppelt-logarithmische C/t -Plots) bei konstanten hydraulischen Bedingungen ("Säulenbedingungen" des Referenzfalles).

Korngrößen- und Lithologiegemische (nicht uniform-heterogen): Die Sensitivitätsanalysen für ε und K_d (vgl. Abschnitt 4.4.2.1) zeigen, dass das Elutionsverhalten maßgeblich durch die Sorptionskapazität der Lithokomponenten gesteuert wird. Dieser Einfluss gewinnt an Effektivität, wenn eine hohe Sorptionskapazität wie in der "Natur" oftmals der Fall an eine Feinfraktion gebunden ist (z. B. kohlehaltiger Auelehm, Hafenschlick mit Rußpartikeln; MADLENER, 2004; technogenen Substraten mit feinporösen Bitumenresten, HENZLER, 2004; natürliche

Braunkohle liegt meist feinpartikulär vor, KLEINEIDAM 1998).

Abbildung 4.13 zeigt exemplarisch die Elutionskurven von Phenanthren für verschiedene Korngrößen + Lithologiemischungen. Im Gegensatz zum obigen Befund einer kurzzeitigen Beeinflussung des Elutionsverhaltens durch die Feinfraktion in homogenem Material, wird der Schadstoffaustrag aus dem nicht uniform-heterogenen Material maßgeblich und über relativ große Zeiträume durch die hochsorptive Feinstkomponente ("virtuelle" Ruß- oder Kohlepartikel mit $d = 2 \mu\text{m}$ und $K_d > 1000 \text{ L kg}^{-1}$, vgl.

Parameterstudie Abschnitt 4.3.1, Tab. 4.3) dominiert. Die Schadstofffreisetzung erfolgt dann unter Gleichgewichtsbedingungen bei entsprechend tieferem Konzentrationsniveau. Die Gleichgewichtselutionszeit steigt mit steigender Sorptionskapazität (vgl. virtuelle Tone/Kohle, zunehmende GG-Elutionszeit mit zunehmenden K_d -Werten, bei konstantem Korndurchmesser von $d = 2 \mu\text{m}$) und mit steigendem ‘‘Schadstoffreservoir‘‘ an. Das Schadstoffreservoir wird durch den Massenanteil der hochsorptiven Feinstfraktion im Korngrößen-/Lithologiegemisch (vgl. durchgezogene Linien mit jeweils gesteigertem Feinstanteil von 10 % Ton bzw. 10 % Kohle) gesteuert.

Abbildung 4.13 unten zeigt das Langzeitfreisetzungsverhalten aus den Gemischen mit 1 % hochsorptiver Kohle ($K_d = 10000 \text{ L kg}^{-1}$) bzw. 10 % mäßig sorptiver Kohle ($K_d = 1000 \text{ L kg}^{-1}$). Bei den Mischungen ergeben sich zwar die gleichen Sorptionskapazitäten und resultierende Gleichgewichtskonzentrationen, das Freisetzungsverhalten unterscheidet sich dennoch aufgrund der unterschiedlichen Teilfraktionen von Feinsand. Im Falle der Mischung mit 19 % Feinsand besteht ein größeres Zwischenlager mit niedrigerer Sorptionskapazität ($K_{d,Ref} = 10 \text{ l kg}^{-1}$), über welches die Schadstoffe insgesamt schneller abgereichert werden können.

Die Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst und diskutiert werden:

Feinfraktionen im Gemisch beeinflussen sowohl die Dauer der Gleichgewichtselution als auch die Höhe der Tailingkonzentration, da Feinfraktionen ein ‘‘Zwischenlager‘‘ bilden, über das Schadstoffe rasch ‘‘ausgetauscht‘‘ werden. Bei homogener Lithologie (nichtuniform-homogene Materialien) dominiert die Feinfraktion das Elutionsverhalten nur über kurze Zeiträume. Die Feinfraktion führt generell zu tieferen Konzentrationen im Tailing infolge der schnelleren Abreicherung einer Teilfraktion des endlichen Schadstoffreservoirs aus dem Gemisch. Je feiner die Kornfraktion und je höher ihr Anteil, umso effektiver wird die Konzentration im Tailing herabgesetzt.

Besitzt die feine Komponente eine hohe Sorptionskapazität (z. B. Ruß-/Kohlepartikel, nichtuniform-heterogene Materialien), so wird der Schadstoffaustrag aus dem Korngrößen- und Lithologiegemisch maßgeblich und über relativ lange Zeiträume durch diese hochsorptive Feinstkomponente dominiert. Die Zeitdauer dieses Gleichgewichtsaustrags hängt von der Sorptionskapazität (abnehmende GG-Elutions-

zeit mit abnehmenden K_d) und dem ‘‘Schadstoffreservoir‘‘ im Feststoff ab, gegeben durch den Massenanteil der hochsorptiven Feinstfraktion im Korngrößen- und Lithologiegemisch.

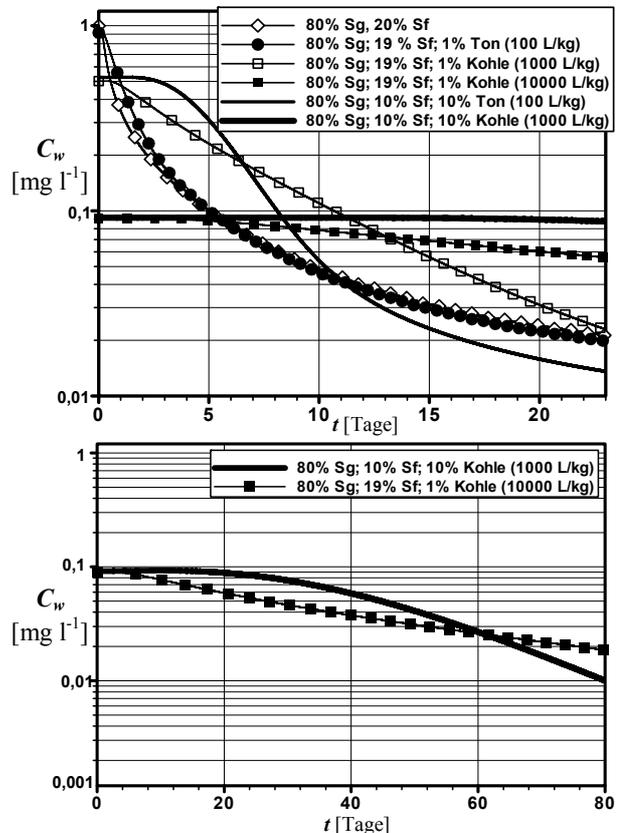


Abbildung 4.13: Simulierte Konzentrationsverläufe von Phenanthren in Säuleneluat in Abhängigkeit verschiedener Korngrößen- und Lithologiegemischungen (Bild unten: Langzeitapproximation des Freisetzungsverhaltens) bei konstanten hydraulischen Bedingungen (‘‘Säulenbedingungen‘‘ des Referenzfalles, konstante $C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1}$; $d_{Kohle} = d_{Ton} = 2 \mu\text{m}$).

4.4.3 Einfluss der Schadstoffeigenschaften

4.4.3.1 Diffusivität und Sorptivität

Das Stofffreisetzungsverhalten wird neben den Materialeigenschaften und den Versuchsrandbedingungen auch durch die physikochemischen Eigenschaften des betrachteten Stoffes beeinflusst. Der Diffusionskoeffizient in Wasser (D_{aq}) steuert als stoffspezifische Kenngröße die Mobilität eines Schadstoffes (Diffusionsrate, Gl. 4-2). Stoffspezifische Kenngrößen wie die Wasserlöslichkeit und der Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{ow} bestimmen die Sorp-

tivität eines Stoffes und steuern die Gleichgewichtskonzentration im Wasser.

Die Einzelspezies der Stoffgruppe der PAK weisen deutliche Unterschiede in den Stoffkenngrößen auf (vgl. Tab. 1.1, Abschnitt 1.3.1). In Tabelle 4.5 sind berechnete Diffusionskoeffizienten und Verteilungskoeffizienten für ausgewählte PAK-Einzelspezies, die sich in der Ringanzahl und damit in den stoffspezifischen Kenngrößen stark unterscheiden, zusammengestellt. Sie stellen den Modellinput für die folgenden Simulationen zur Untersuchung des Einflusses von D_{aq} und K_d auf das Freisetzungsverhalten dar.

Tabelle 4.5: Aus stoffspezifischen Kenngrößen (vgl. Tab. 1.1) berechnete D_{aq} - und K_d -Werte ausgewählter PAK-Einzelspezies als Eingabeparameter für die SMART-Simulationen (für K_d wurden die Relativwerte in Klammern verwendet).

Substanz	D_{aq}	K_{oc}	K_d , bei
	ber. nach HAYDUK & LAUDIE, 1979 (T = 20°C)	ber. nach KARICKHOFF et al. 1979, vgl. Tab. 4.2	$f_{oc,Ref} =$ 0,00034 ber. nach Gl. 3-3
	[cm ² sec ⁻¹]	[l kg ⁻¹]	[l kg ⁻¹]
Naphthalin	7,99 · 10 ⁻⁶	1420	0,5 (1)
Phenanthren	6,75 · 10 ⁻⁶	23035	7,8 (10)
Fluoranthen	6,36 · 10 ⁻⁶	205301	69,8 (100)
Benz(a)pyren	5,69 · 10 ⁻⁶	1969612	669,7 (1000)

Einfluss der Diffusionskoeffizienten:

Abbildung 4.14 zeigt simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe der PAK-Einzelspezies für den Referenzfall (Grobsand, Ungleichgewicht) und für Feinmaterial (Gleichgewicht). Jede Elutionskurve entspricht einer separaten Variation von D_{aq} . Zunehmende D_{aq} (BaP, FlN, Phe, Nap in Reihenfolge ansteigender D_{aq}) führen zu einer geringfügigen Erhöhung der Diffusionsraten und damit zu einem geringfügig beschleunigten Stoffaustrag. Der Einfluss verschiedener D_{aq} auf das Freisetzungsverhalten bzw. auf die Gleichgewichtselutionsdauer ist separat betrachtet innerhalb der Schwankungsbreite der PAK als sehr gering einzustufen.

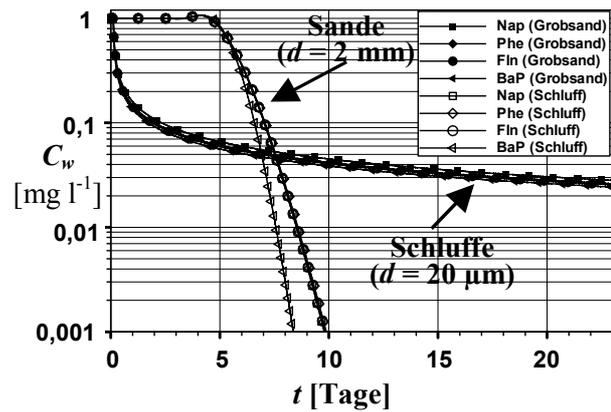


Abbildung 4.14: Simulierte Konzentrationsverläufe verschiedener PAK-Einzelspezies im Säuleneluat in Abhängigkeit der stoffspezifischen Diffusionskoeffizienten in Wasser bei konstanten hydraulischen Bedingungen ("Säulenbedingungen" des Referenzfalles, zwei verschiedene Korngrößen, restliche Parameter konstant)

Sorptivität: Abbildung 4.15 zeigt Elutionskurven verschiedener PAK-Einzelspezies unter Berücksichtigung der stoffspezifischen Kenngrößen K_{ow} und D_{aq} bzw. daraus resultierender K_d -Werte (siehe Tab. 4.5) für verschiedene Korngrößen (obere Reihe, Ungleichgewicht: Referenzfall Grobsand, A und Kies, B; untere Reihe, Gleichgewicht: Schluff, C und Feinsand, D). Bei Gleichgewicht werden nach einer kurzen Gleichgewichtsphase zuerst die niedrigkondensierten 2- und 3-Ring-PAK rasch abgereichert, bei zugleich hohem Konzentrationsniveau im Wasser (niedrige K_d -Werte der weniger lipophilen Stoffe führen zu hohen Gleichgewichtskonzentrationen). Die höherkondensierten PAK zeigen dagegen eine ausgedehnte Gleichgewichtselutionsphase auf entsprechend niedrigem Konzentrationsniveau im Wasser. Bei Ungleichgewichtsbedingungen zeigen niedrigkondensierte Substanzen ein "kürzeres Tailing" entsprechend der rascheren Abreicherung des begrenzten Schadstoffreservoirs. Hinsichtlich der Auswirkungen steigender K_{ow} -Werte und daraus resultierend steigender K_d -Werte gelten die bei der separaten Betrachtung der Sorptionskapazität gefundenen Zusammenhänge (vgl. Abschnitt 4.4.2.1).

Freisetzung aus "PAK-Gemischen":

Reaktionen zwischen Schadstoffen werden bei dem hier angewendeten Stromröhrenkonzept von SMART nicht berücksichtigt (vgl. Abschnitt 4.2.5.2). Das Austragsverhalten der Summe der PAK ergibt sich dann durch einfache Superposition der Konzentrationsverläufe der Einzelspezies (in SMART können mehrere Kontaminanten gleichzeitig simuliert

werden, wobei nach oben genanntem Konzept jeder Einzelstoff separat „abgehandelt“ wird).

Die fettgedruckten Linien in Abbildung 4.15 zeigen entsprechende zeitliche Konzentrationsverläufe der $\Sigma 4$ PAK, wie sie sich aus der Superposition der Einzelsubstanzen ergeben. Bei konstanter Feststoffkonzentrationen der Einzelspezies und homogener „Sorptionsqualität“ der Materialien werden sowohl bei Gleichgewicht als auch bei Ungleichgewicht der Elutionsverlauf und die Gleichgewichtselutionsdauer der PAK-Summe maßgeblich durch die niedrigkondensierten PAK kontrolliert. Diese stellen aufgrund der niedrigen K_d -Werte die dominanten Spezies im Wasser dar und überprägen das initiale Freisetzungverhalten der PAK-Summe. Experimentelle Säulenversuchs-ergebnisse bestätigen dies: Trotz relativ geringer prozentualer Anteile niedrigkondensierter PAK am Gesamtfeststoffgehalt können diese das Kurzzeitelutionsverhalten der PAK-Summenkurve und damit die Gleichgewichtselutionszeit kontrollieren (z. B. Acenaphten in Altlastenböden; Acenaphten und Phenanthren in Bauschuttmaterialien sowie Acenaphten in Hausmüllverbrennungsaschen; HENZLER, 2004).

Das Langzeitelutionsverhalten wird bei Gleichgewicht nach rascher Abreicherung der niedermolekularen PAK aus dem begrenzten Schadstoffreservoir durch die höherkondensierten PAK dominiert (ggf. langandauernde Gleichgewichtselutionsphasen auf niedrigem Konzentrationsniveau). Im Gegensatz dazu können die niedrigkondensierten PAK bei Ungleichgewichtsbedingungen auch den Verlauf des Tailings und die Höhe der Konzentration im Tailing kontrollieren. Der Konzentrationsverlauf der PAK-Summe entspricht dann nahezu dem Konzentrationsverlauf der niedrigkondensierten Hauptkomponente im Wasser (vgl. Kies und Grobsand).

Je rascher der Abreicherungsprozess im Gleichgewicht erfolgt (z. B. kleine Probenmengen bzw. Schadstoffmassen oder hohe Fließgeschwindigkeiten), desto stärker wird der Elutionsverlauf der PAK-Summe durch die Interferenz des Abreicherungsverhaltens verschiedener Einzelspezies überprägt (vgl. treppenartiger Elutionsverlauf der PAK-Summe beim Feinstmaterial gegenüber nahezu identischen Elutionsverläufen bei den Grobmaterialien).

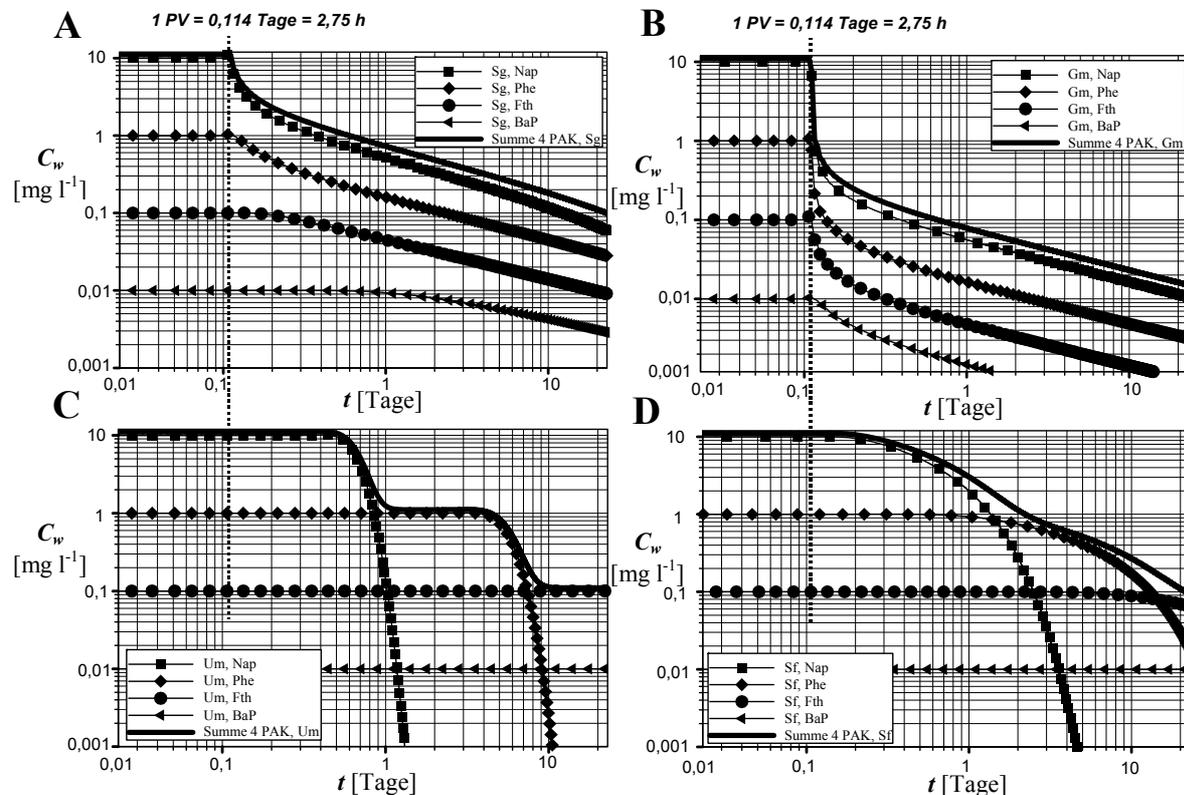


Abbildung 4.15: Simulierte Konzentrationsverläufe verschiedener PAK-Einzelspezies und der Summe der PAK im Säuleneluat in Abhängigkeit der stoffspezifischen Kenngrößen (K_{ow} , D_{aq}) für „gleichgewichtsferne“ (Referenzkorngröße Grobsand, A und Kies, B und „gleichgewichtsnahe“ (Schluff, C und Feinsand, D, unten) Elutionsbedingungen bei konstanten hydraulischen Bedingungen (loglog-Darstellung, „Säulenbedingungen“ des Referenzfalles, konstante Feststoffkonzentrationen der Einzelspezies, $C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1}$).

4.4.4 Einfluss nichtlinearer Sorption

Im numerischen IPD-Modell BESSY werden zur Beschreibung des nichtlinearen Sorptionsverhaltens nach Freundlich der Freundlich-exponent $1/n$, (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.3.3, Gl. 3-2) und der Freundlichkoeffizient K_{FR} explizit berücksichtigt (BOLD, 2004 implementierte weitere nichtlineare Sorptionsisothermen, z. B. Langmuir-Isothermen). Für die numerischen Säulenexperimente A (Grobsand) und C (Schluff) in Abbildung 4.15 (lineare Sorption) wurde der Einfluss des Nichtlinearitätsgrades der Freundlichisotherme auf das Freisetzungsverhalten der entsprechenden PAK-Einzelspezies und PAK-Summen untersucht. Um die Ergebnisse für nicht-lineare/lineare Sorption direkt miteinander vergleichen zu können, wurden bei konstanter Feststoffkonzentration der Einzelspezies mit $C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1}$ die K_{FR} -Werte so angepasst, dass identische Anfangskonzentrationen $C_{w,eq}$ im Wasser resultieren. Durch Gleichsetzung der Henry-Isotherme mit der Freundlich-Isotherme (Gl. 3-1 und 3-2 in Abschnitt 3.2.2, Kapitel 3) kann bei den gegebenen (konzentrations-abhängigen) Verteilungskoeffizienten K_d (vgl. Tab. 4.5 und bei gegebener Gleichgewichtskonzentration im Wasser (Konzentrationen im Gleichgewichtsplateau der numerischen Säulenexperimente, vgl. Abb. 4.15) K_{FR} wie folgt berechnet werden:

$$K_{FR} = K_d \frac{C_{w,eq}}{C_{w,eq}^{1/n}} = K_d C_{w,eq}^{1-1/n} \quad (4-17)$$

Zur Sensitivitätsanalyse wurden zwei verschiedene Freundlichexponenten ($1/n$) verwendet, die innerhalb der Schwankungsbreiten natürlicher Aquifermaterialien liegen (vgl. Abschnitt 4.3.2, Tabelle 4.4). Tabelle 4.6 zeigt die berechneten Sorptionsinputparameter für die SMART+BESSY-Simulationen.

Tabelle 4.6: Bei konstanter Feststoffkonzentration $C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1}$ sowie gegebenem K_d und $C_{w,eq}$ für verschiedene Freundlichexponenten ($1/n$) berechnete Freundlichkoeffizienten (K_{FR}) als Input für SMART.

Stoff	$K_d =$	$C_{w,eq}$	K_{FR}	K_{FR}
	$\frac{C_{s,Ref}}{C_{w,eq}}$		bei $1/n = 0,67$	bei $1/n = 0,34$
	[l kg^{-1}]	[mg l^{-1}]	[$\text{kg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{l}^{1/n}$]	[$\text{kg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{l}^{1/n}$]
Nap	1	10	0,0224	$5,01 \cdot 10^{-4}$
Phe	10	1	0,105	$1,10 \cdot 10^{-3}$
Fth	100	0,1	0,480	$2,40 \cdot 10^{-3}$
BaP	1000	0,01	2,29	$5,25 \cdot 10^{-3}$

Für eine Zuordnung der Auswirkungen der Nichtlinearität der Sorptionsisothermen einer natürlich vorkommenden Lithokomponente können die berechneten K_{FR} -Werte für SMART mit den in Batchexperimenten ermittelten $\mu\text{-Isothermendaten}$ (vgl. Parameterstudie Tab. 4.3) verglichen werden. Für den direkten Vergleich wurden die gemessenen $\mu\text{-Isothermendaten}$ (K_{FR} -Werte in $(\mu\text{g/kg})/(\mu\text{g/l})^{1/n}$) wie folgt konvertiert: $X \times [(\mu\text{g/kg})/(\mu\text{g/l})^{1/n}] = 10^{-9} \times 10^{9 \times 1/n} \times X [(kg/kg)/((kg/l)^{1/n})]$, die Ergebnisse zeigt Tabelle 4.7.

Tabelle 4.7: Konvertierte Sorptionsparameter verschiedener natürlicher LK (vgl. Sorptionsparameter aus Batchexperimenten mit $\mu\text{-Isothermen}$, Kapitel 4.3, Tab. 4.3 und 4.4). Für $1/n$ wurden arithmetische Mittel aus dem Maximal- und dem Minimalwert der Schwankungsbreiten verwendet.

Litho- kom- ponente (Tab 4.4)	Messwerte (Phe) $\mu\text{-Isotherme}$		konvert. Werte
	K_{FR}	$1/n$	K_{FR}
	[$\mu\text{g}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{l}^{1/n}$]	[-]	[$\text{kg}^{1-1/n} \text{kg}^{-1} \text{l}^{1/n}$]
Dunkle Kalke	156-4897	0,39-0,72	0,015 – 0,48
Helle Kalke	20-120	0,63-0,75	0,032 – 0,20
Dunkler Sandstein	30-1995	0,38-0,64	$1,20 \cdot 10^{-3}$ – 0,078
Heller Sandstein	3-85	0,64-0,67	$2,36 \cdot 10^{-3}$ – 0,067
Metamorphite	1-58	0,94-1,01	0,60 – 34,55
Kohle	19952-79432	0,78	209 – 832
Quarz, Feldspat	0,4-11	0,64-1	$9,60 \cdot 10^{-3}$ – 0,26

Abbildung 4.16 zeigt simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe der PAK-Einzelspezies und der $\Sigma 4$ PAK für verschiedene Nichtlinearitätsgrade der Freundlichisotherme, komplementär zu den linearen Szenarien A und C (vgl. Abb. 4.15). Das nichtlineare Sorptionsverhalten führt zu einer Verkürzung der Gleichgewichtselutionsphase, da im Vergleich zu linearer Sorption erhöhte Sorptionskapazitäten, d. h. steilere Konzentrationsgradienten vorliegen und damit eine raschere Stoffabreicherung aus dem begrenzten Schadstoffreservoir erfolgt. Im Langzeitfreisetzungsverhalten kehren sich die Effekte um. Die konzentrationsabhängigen Verteilungskoeffizienten unterschreiten dann die dem linearen Fall entsprechenden K_d -Werte und führen wegen entsprechend niedrigerer

Konzentrationsgradienten zu kleineren Stofftransferraten, woraus das gegenüber linearer Sorption verlängerte Tailing resultiert. Die scharfen “Abreicherungskanten“ der Summenkurve der 4 PAK bei Gleichgewicht gehen bei nichtlinearer Sorption verloren.

Bei Ungleichgewichtsbedingungen beeinflusst das nichtlineare Sorptionsverhalten den Elutionsverlauf nur geringfügig. Die zu Beginn steileren Konzentrationsgradienten reichen nicht für eine Gleichgewichtseinstellung aus. Im Tailing kommt es zu einem geringfügig rascheren Konzentrationsrückgang bei zugleich geringeren Stofftransferraten (zu Beginn wurden im Vergleich zum linearen Fall bereits größere Schadstoffmengen aus dem endlichen Schadstoffreservoir freigesetzt).

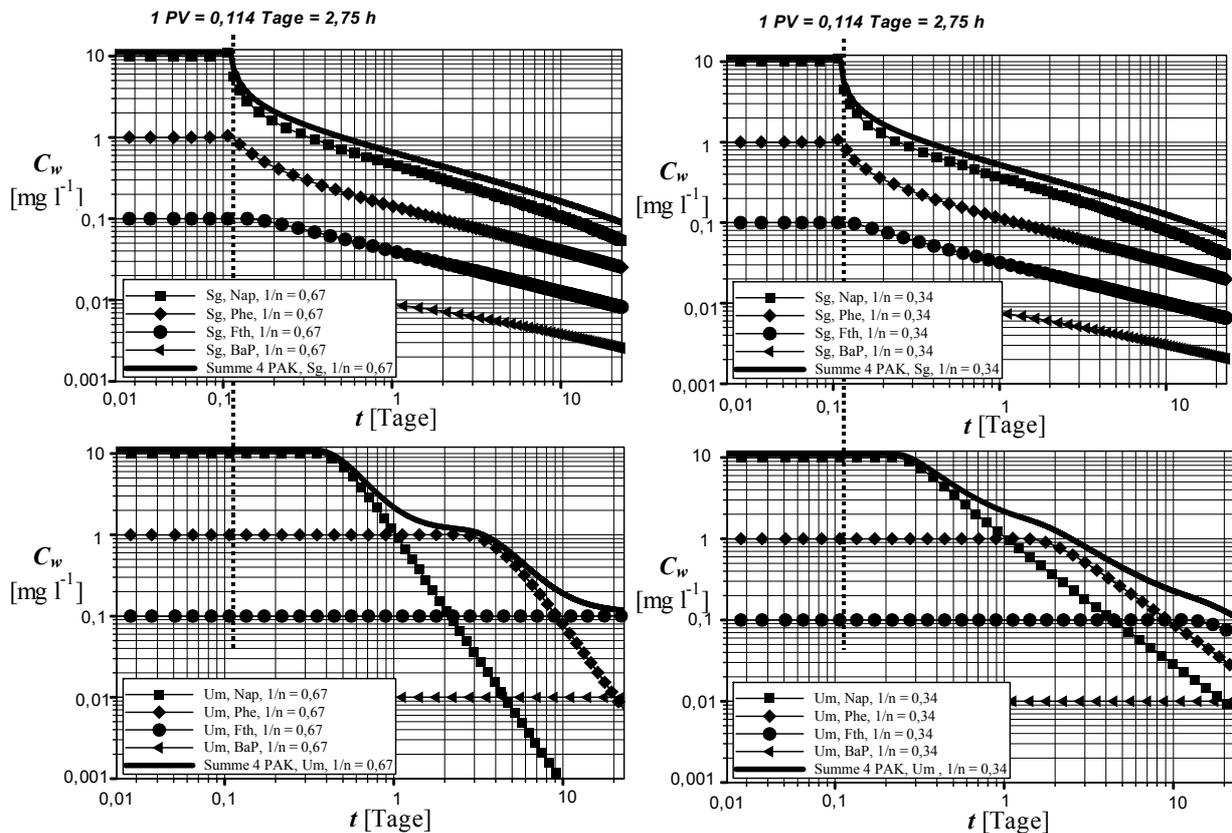


Abbildung 4.16: Simulierte Konzentrationsverläufe verschiedener PAK-Einzelspezies und der Summe der PAK im Säuleneluat für verschiedene Nichtlinearitätsgrade der Freundlichisothermen bei “gleichgewichtsfernen“ (Referenzkorngröße Grobsand, oben, vgl. linearer Fall in Abb. 4.15 A) und “gleichgewichtsnahen“ (Schluff, unten, vgl. linearer Fall in Abb. 4.15 C) Elutionsbedingungen und bei konstanten hydraulischen Bedingungen (loglog-Darstellung, es gelten die “Säulenbedingungen“ des Referenzfalles, konstante Feststoffkonzentrationen der Einzelspezies, $C_{s,Ref} = 10 \text{ mg kg}^{-1}$).

4.4.5 Abschließende Bewertung der Simulationsergebnisse

Abbildung 4.17 zeigt Ergebnisse einer quantitativen Sensitivitätsanalyse zum Einfluss einzelner Materialkenngrößen und der Versuchsrandbedingungen auf die Gleichgewichtselutionszeit und den Elutionsverlauf. Auf der Abszisse sind die positiven bzw. negativen prozentualen Abweichungen vom Referenzwert des betrachteten Parameters abgetragen (vgl. Referenzinput Tab. 4.1, Kapitel 4, Abschnitt 4.1.1). Auf der Ordinate sind resultierende prozentuale Änderungen der Ankunftszeiten verschiedener Relativkonzentrationswerte ($C_w/C_{w,eq}$) im Säulenuelat abgetragen. Die Änderung der Ankunftszeiten von $C_w/C_{w,eq} = 0,75$ und $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ (per Definition die Gleichgewichtselutionszeit) gegenüber dem Referenzfall ist ein Maß für den Einfluss einer Kenngröße auf die Dauer der Gleichgewichtsphase und auf die "Form" des Elutionsverlaufs. Bei rascher Abreicherung im Gleichgewicht, d. h. exponentiellem Konzentrationsrückgang im Eluat unterscheiden sich die Werte von $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,50}$ und $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,75}$ (bzw. die prozentualen Änderungen gegenüber dem Referenzfall) nur geringfügig (nahezu identische Sensitivitätskurven). Bei langsamer diffusionslimitierter Desorption ändert sich $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,50}$ während $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,75}$ nahezu konstant bleibt. Bei starkem Ungleichgewicht wird $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,50}$ konstant und entspricht der Zeit zum Austausch eines Porenvolumens T_{PV} . Die Ankunftszeit von $C_w/C_{w,eq} = 0,25$ ist ein Maß für die Dauer des Tailings und damit indirekt für die Höhe der Langzeit-Konzentrationen. Die Ankunftszeiten wurden aus den numerischen Elutionsverläufen graphisch ermittelt.

Abbildung 4.17 links oben zeigt die Sensitivität des Freisetzungsverhaltens nichtflüchtiger organischer Schadstoffe in Säulenversuchen auf die Versuchsrandbedingungen - mit der Kontaktzeit T als maßgebliche Größe. Eine Steigerung der Kontaktzeit (linker Ast der Sensitivitätskurven) führt zur Gleichgewichtseinstellung und damit zu einem starken Anstieg von t_{GG} und $t_{C_w/C_{w,eq}=0,75}$. Die zunehmend rasche Abreicherung der Schadstoffe führt jedoch zu kleineren $t_{C_w/C_{w,eq}=0,25}$. Eine Verkürzung der Kontaktzeit (rechter Ast) führt zur Einstellung von Ungleichgewichtsbedingungen und t_{GG} strebt gegen $T_{PV} = \text{konstant}$. Die Gleichgewichtselutionsdauer zeigt eine maximale Sensitivität gegenüber der Kontaktzeit

im Vergleich mit allen im Modell explizit berücksichtigten Parametern. Eine Verringerung der Pumprate von $Q_{Ref} = 0,96 \text{ ml min}^{-1}$ (nach DIN V 19736; $T \approx 3 \text{ h}$) auf Pumpratens nach Merkblatt 20 (LUA NRW, 2000; $Q = 0,1 \text{ ml min}^{-1}$, bei $T = 22 \text{ h}$) führt zu einem Anstieg der Gleichgewichtselutionszeit (t_{GG}) um den Faktor 30.

Das Elutionsverhalten ist vergleichbar sensitiv gegenüber Korngrößenschwankungen (vgl. Abb. 4.17 oben rechts, konstante hydraulische Bedingungen nach DIN V 19736). Eine Verringerung der Korngröße verursacht zunächst eine gleichmäßig starke Erhöhung der Ankunftszeiten aller betrachteten Relativkonzentrationen (Verringerung der Korngröße von Grobsand über Mittelsand auf Feinsand). Eine weitere Korngrößenverringern um 99 % auf Schluff ($d = 20 \mu\text{m}$) führt zu einem stärkeren Anstieg von $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,75}$ gegenüber t_{GG} und $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,25}$. $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,25}$ fällt infolge der raschen Schadstoffabreicherung unter Gleichgewichtsbedingungen (exponentieller Konzentrationsabfall, vgl. Abb. 4.11.). Die Korngrößen beeinflussen somit sowohl die Gleichgewichtselutionsdauer, als auch die Tailingdauer und die Höhe der Konzentration im Tailing maßgeblich.

Die Gleichgewichtselutionszeit zeigt eine vergleichsweise geringere Sensitivität gegenüber Schwankungen der K_d - und ε -Werte im gleichen Schwankungsbereich (vgl. Abb. 4.17 unten, Abb. rechts zeigt den positiven Ast der Sensitivitätskurven der linken Abbildung für sehr hohe K_d -Werte). Innerhalb der großen natürlichen Schwankungsbreiten der Werte zeigt vor allem die Dauer des Tailings und damit die Höhe der Konzentration im Tailing die höchste Sensitivität (max. Steigerung von $t_{C_w/C_{w,eq} = 0,25}$ um den Faktor 15 für hochsorptive Materialien) gegenüber allen im Modell explizit berücksichtigten Parametern. Bei separater Betrachtung der Intrapartikelporosität (Mitberücksichtigung der Tortuosität) und der Verteilungskoeffizienten zeigt ε einen vergleichsweise größeren Einfluss auf die Gleichgewichtselutionszeit gegenüber K_d -Schwankungen. Dabei muss berücksichtigt werden, dass ε bei zugleich hohen K_d -Werten die Tailingdauer und -konzentration stark mitbeeinflusst.

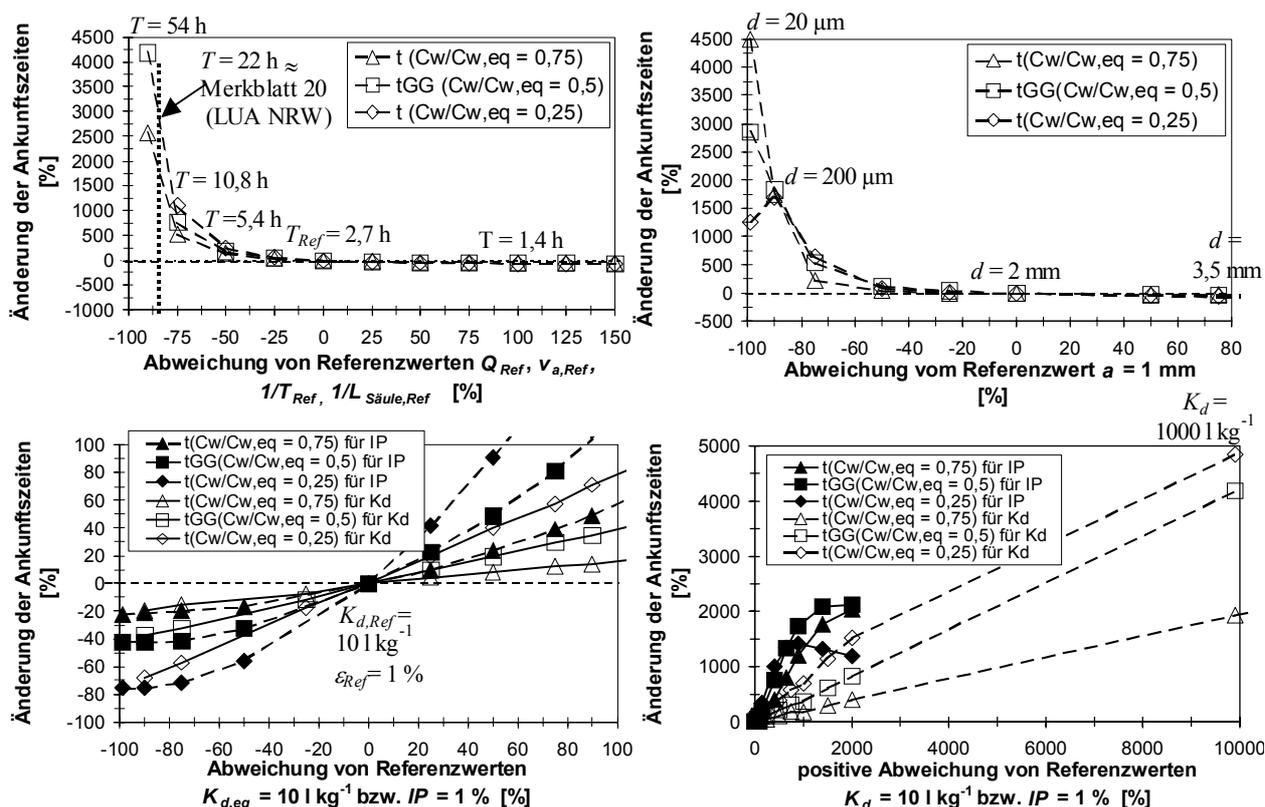


Abbildung 4.17: Änderung der Ankunftszeiten von $C_w/C_{w,eq} = 0,75, 0,5$ und $0,25$ in Abhängigkeit von Parametervariationen innerhalb typischer Schwankungsbreiten von Boden- und hydraulischen Kenngrößen (separate Änderung der Kontaktzeit/Versuchsgeometrie/Hydraulik und der Materialkenngrößen, für die restlichen Parameter gelten generell die Werte des Referenzfalles).

Auf der Grundlage der Ergebnisse der quantitativen Sensitivitätsanalyse können die Auswirkungen einzelner Stoff- und Materialkenngrößen sowie hydraulischen Bedingungen

auf das Elutionsverhalten abschließend bewertet werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.8 zusammengefasst.

Tabelle 4.8: Zusammenfassende Bewertung der Ergebnisse numerischer Säulenexperimente: Auswirkungen einzelner messbarer und im Modell explizit berücksichtigter Material- und Stoffkenngrößen sowie hydraulischer Bedingungen (Kontaktzeit) auf das Elutionsverhalten organischer Schadstoffe in Säulenversuchen am Beispiel der “chemical probe“ Phenanthren. Bewertungsschlüssel: - keine; + geringfügige, ++ mittlere, +++ starke Beeinflussung des Elutionsverhaltens bei separater Variation des betreffenden Parameters.

Parameter	Gleichgewichts-elutionszeit (t_{GG})	Höhe der Konzentration im Gleichgewichtsteil	Tailingdauer (z. B. $t_{C_w/C_{w,eq}} = 0,25$)	Höhe der Konzentration im Tailingteil (am Ende des Beobachtungszeitraumes von 23 Tagen)
Hydraulische Eigenschaften, “äußere Versuchsrandbedingungen“ (Material- und Stoffkenngrößen konstant)				
$Q, n, v_a, L_{Säule}, T$	+++	-	++	+
Konditionierungsgrad der Säule	+	-	-	-
Materialkenngrößen (hydraulische Bedingungen bzw. Kontaktzeit $T =$ konstant)				
a	+++	-	++	++
K_d	++	+++	+++	+++
W/F	+	-	+	+
ϵ bei $K_d \rho > 1$	++	++	++	++
ϵ bei $K_d \rho \leq 1$	+	+	+	+
Stoffkenngrößen innerhalb der Schadstoffklasse der PAK ($T =$ konstant)				
K_{ow} bzw. K_{oc}	++	++	++	++
K_{Fr}	++	++	++	++
$1/n$	+	+++	+	+
D_{aq}	+	-	+	+

In nicht-uniform-heterogenen Materialien führt die Kombination aus den in Tabelle 4.8 gezeigten "elutionseffektivsten" Parametern zu einer starken Beeinflussung des Elutionsverhaltens. Der Effekt nimmt mit zunehmendem Anteil (Massenfraktion) der "elutionseffektiven Teilfraktion" im Gemisch zu. So kann die "virtuelle" Beimischung eines großen Massenanteils einer Feinfraktion mit hoher Sorptionskapazität (hoher K_d) zu einer Dominanz des Elutionsverhaltens durch diese Teilfraktion führen. Hohe Sorptionskapazitäten führen allerdings zugleich zu einer starken Herabsetzung des Konzentrationsniveaus im Wasser. Diese ggf. über lange Zeiträume zu erwartende Gleichgewichtskonzentration stellt schließlich die für eine Gefahrenbeurteilung entscheidende Größe dar (Beurteilung über den Vergleich mit Prüferten für den Pfad Boden-Grundwasser nach BBODSCHV, 1998).

4.5 Herleitung und Anwendung analytischer Approximationsmethoden – Ergebnisse und Diskussion

Zur Herleitung einfacher Methoden zur Approximation des diffusiven Schadstofffreisetzungsverhaltens auf der Grundlage analytischer Lösungen der DGL zur Intrapartikel-porendiffusion (Gl. 4-1, Abschnitt 4.2.4) und der Advektions-Diffusions-DGL (Gl. 4-9) müssen deren Gültigkeitsbereiche abgegrenzt werden. Je nach dem "wie weit ein Experiment vom Gleichgewichtszustand entfernt ist", kommen verschiedene analytische Lösungen zur Anwendung.

Anhand des sogenannten Stoffübertragungslängenkonzepts können Randbedingungen ("schwache Gleichgewichtsbedingungen" am Ende der Säule) bei der desorptiven Schadstofffreisetzung definiert werden, für die von den Material- und Stoffeigenschaften und den Kontaktzeiten abhängige Stoffübertragungslängen berechnet werden können. Aus den spezifischen Stoffübertragungslängen kann die Gleichgewichtselutionszeit bei der Elution organischer Schadstoffe aus homogenen und heterogenen Materialien abgeleitet werden.

Weiteres Ziel war die Herleitung eines mathematischen Kriteriums zur A-priori-Unterscheidung zwischen Gleichgewicht und Ungleichgewicht basierend auf unabhängig

bestimmbaren Parametern (wie z. B. Schadstoffeigenschaften, hydraulischen Parametern, bodenphysikalischen Parametern). Diese A-priori-Unterscheidung ist zugleich eine Grundvoraussetzung für die Auswahl der geeigneten analytischen Approximationsmethode.

4.5.1 Konzept der Stoffübertragungslänge

Abbildung 4.18 zeigt schematisch die Zunahme der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser während der Durchströmung eines kontaminierten Bereichs bzw. bei Perkolation einer Säule mit kontaminiertem Material. Per Definition (vgl. Kapitel 4.1.2) stellen sich am Ende der Stoffübertragungslänge Gleichgewichtsbedingungen ein.

Die Konzentration (C) am Ende der Stoffübertragungslänge ergibt sich hier aus der Gesamtschadstofffracht F_{ges} [$M t^{-1}$] (Summe der innerhalb der Stoffübertragungslänge freigesetzten Masse) und der Fließrate bzw. Pumprate im Säulenversuch Q [$L^3 T^{-1}$]:

$$C = \frac{F_{ges}}{Q} \quad (4-18)$$

Im einfachsten Fall - unter der Annahme zeitlich konstanter Diffusionsraten und Konzentrationen im perkolierenden Wasser nahe null (semi-infinite Verhältnisse, maximale Konzentrationsgradienten) - resultieren innerhalb der Stoffübertragungslänge (X_s) an allen Orten theoretisch konstante maximale Flüsse (F_{max}), die zu einem linearen Konzentrationsanstieg im perkolierenden Kontaktwasser führen (Gerade in Abb. 4.18). Wegen der Vernachlässigung zeitlich abnehmender Desorptionsraten wird die Zeitdauer bis zur Erreichung eines Konzentrationsausgleichs nach diesem Konzept jedoch unterschätzt, weshalb am Ende der Stoffübertragungslänge Relativkonzentration von lediglich $C_w/C_{w,eq} = 0,63$ ($C_w > C_{w,eq}$) resultieren.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde zur Approximation der Gleichgewichtselutionsdauer - per Definition die Dauer bis zum Rückgang der Konzentrationen im Sickerwasser auf $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ - etwas abweichend von der gängigen Definition nach GRATHWOHL (1998) eine modifizierte Stoffübertragungslänge ($X_{s,mod}$) eingeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2, Kapitel 4). $X_{s,mod}$ ist demnach die Strecke, die das mobile

Wasser zurücklegen muss, bis sich im mobilen Wasser ein Konzentrationsverhältnis von $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ einstellt. Liegt die Stoffübertragungslänge im Bereich der Säulenlänge ($X_{s,mod} \approx L_{Säule}$), dann herrschen in einem Säulenversuch “annähernd“ Gleichgewichtsbedingungen.

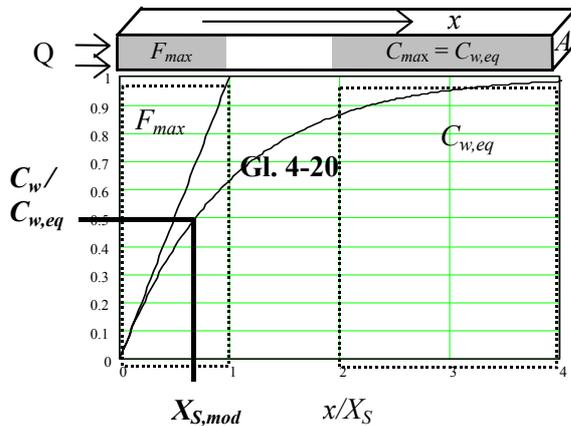


Abbildung 4.18: Zunahme der relativen Stoffkonzentrationen im Sickerwasser ($C_w/C_{w,eq}$) entlang der Sickerstrecke x . Bei Fließstrecken unterhalb der Stoffübertragungslänge X_S findet die Schadstoff-freisetzung unter maximal möglicher Rate statt (Ungleichgewicht: F_{max}). Bei Fließstrecken länger als X_S stellt sich die maximal mögliche Konzentration im Wasser ein ($C_{w,eq}$ steht dann für die Gleichgewichtskonzentration bei der Desorption bzw. für die Löslichkeit der Schadstoffe bei Vorhandensein von residualer Phase entsprechend der Sättigungskonzentration $C_{w,sat}$; modifiziert nach GRATHWOHL, 1998).

4.5.2 Approximationsmethoden für homogen-uniforme Materialien

4.5.2.1 “Lokales Gleichgewicht“, Retardation

Gleichgewichtsbedingungen herrschen per Definition, wenn die Stoffübertragungslänge \leq der Säulenlänge ist (es stellen sich Konzentrationen im Säuleneluat/Sickerwasser am Ende der Sickerstrecke von $C_w/C_{w,eq} \geq 0,5$ ein). Bei linearer Sorption/Desorption unter Gleichgewichtsbedingungen ergibt sich eine maximal mögliche Retardation gelöster reaktiver Stoffe, die über einen konstanten Gleichgewichtsretardationsfaktor R_d quantifiziert werden kann (siehe Abschnitt 4.2.5.1, Gl. 4-11, Lösung der DGL nach OGATA & BANKS für den advektiv-

diffusiven Stofftransport bei Desorption im Gleichgewicht und Gl. 4-10 für R_d).

Die Gleichgewichtselutionszeit (t_{GG}) kann unter diesen Randbedingungen aus der retardierten Bewegungsgeschwindigkeit der gelösten Stoffe ($v_c = v_a/R_d$) und der Länge der Säule ($L_{Säule}$) berechnet werden:

$$t_{GG} = \frac{L_{Säule} R_d}{v_a} \quad (4-19)$$

4.5.2.2 Ungleichgewicht – Stoffübertragungslänge

Ungleichgewichtsbedingungen herrschen per Definition, wenn die Stoffübertragungslänge die Säulenlänge übersteigt, d. h. es stellen sich Konzentrationen von $C_w/C_{w,eq} \leq 0,5$ im Säuleneluat/Sickerwasser ein. Zur Approximation von t_{GG} bei Ungleichgewichtsbedingungen wird die Stoffübertragungslänge $X_{s,mod}$ berechnet. Die Länge von $X_{s,mod}$ hängt vom dominierenden Schadstoffaustragsprozess (langsame Intrapartikeldiffusion oder relativ rasche Lösungskinetik), von den Material- und Schadstoffeigenschaften und der Kontaktzeit des mobilen Wassers mit dem kontaminierten Material ab (vgl. Ergebnisse numerischer Simulationen in Kapitel 4.4). Bei Durchgang des Sicker- bzw. Perkolationswasser durch das kontaminierte Material akkumulieren die Schadstoffe im mobilen Wasser, so dass die Konzentrationsgradienten zwischen mobilem/immobilen Wasser abflachen und ein nicht-linearer Konzentrationsanstieg im Sicker- bzw. Perkolationswasser resultiert (vgl. rechter Graph in Abb. 4.18). Der Konzentrationsanstieg bis zum Erreichen von $C_w/C_{w,eq} = 1$ folgt einer negativen Exponentialfunktion. Nach GRATHWOHL (1998) gilt:

$$\frac{C_w}{C_{w,eq}} = 1 - \exp\left(-\frac{k A_0 x}{v_a n_e}\right) \quad (4-20)$$

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird der instationäre retardierte Intrapartikelporendiffusionsprozess über einen zeitabhängigen Massentransferkoeffizient k [$L^2 T^{-1}$] berücksichtigt. Bei der desorptiven Schadstoff-freisetzung aus dem Korn wandern die Konzentrationsprofile in Richtung Kornmittelpunkt hinein, die diffusiven Wegstrecken im Korn (δ) steigen an und die Konzentrationsgradienten im Korn flachen mit der Zeit (bzw. zunehmender Wegstrecke des perkolierenden

Wassers im kontaminierten Material) ab. Die Stofftransferraten (bzw. der Konzentrationsanstieg im Säuleneluat) gehen folglich mit der Zeit zurück (Abnahme anfangs invers proportional zur Wurzel der Zeit, nachfolgend exponentieller Rückgang, siehe Kurzzeit- und Langzeitapproximation zur analytischen Lösung der retardierten Intrapartikeldiffusion nach GRATHWOHL, 1998).

Zur Berechnung des Stofftransferkoeffizienten k wurde die Kurzzeitapproximation der analytischen Lösung zum IPD-Modell (vgl. Gl. 4-8, Abschnitt 4.2.3.1) unter Vernachlässigung des letzten Terms (gilt für sehr kurze Zeiträume) herangezogen. Für die Schadstofffreisetzung bezogen auf ein einzelnes sphärisches Korn mit der spezifischen Oberfläche $A/V = 3/a$ [L^{-1}] gilt nach GRATHWOHL, 1998:

$$\frac{F}{M_{eq}} = 3 \sqrt{\frac{D_a}{\pi a^2}} \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4-21)$$

M_{eq} ist dabei die Schadstoffmasse in den Körnern bzw. im Einzelkorn bei Gleichgewicht [ML^{-3}]:

$$M_{eq} = C_{w,eq} \alpha \quad (4-22)$$

Für den Fluss aus einem sphärischen Korn pro Kugelvolumen [$ML^{-3}T^{-1}$] gilt dann unter Verwendung der Gln. 4-2 und 4-6:

$$F = C_{w,eq} \sqrt{\frac{D_{aq} \varepsilon^m \alpha}{\pi t}} \frac{A}{V} = C_{w,eq} k AV \quad (4-23)$$

mit dem Massentransferkoeffizienten

$$k = \sqrt{\frac{D_e \alpha}{\pi t}} \quad (4-24)$$

Zur Berechnung von $X_{s,mod}$ wird die Exponentialfunktion (4-20), unter Berücksichtigung des Ratenkoeffizienten k nach 4-24 und der spezifischen Kornoberfläche ($3/a$), dem gesuchten Konzentrationsverhältnis $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ gleichgesetzt, für $X_{s,mod}$ gilt:

$$X_{s,mod} = \frac{v_a n a \sqrt{t\pi}}{3 \sqrt{D_e \alpha}} \ln 2 \quad (4-25)$$

mit $n = n_e = n_{Säule}$ = Gesamtporosität in der Säule (vgl. Abschnitt 4.2.5.1).

Liegt die Stoffübertragungslänge im Bereich der Säulenlänge, dann herrschen am Säulenende "annähernd" Gleichgewichtsbedingungen und die zugehörige Gleichgewichtselutionsdauer wird durch Gleichsetzen von $X_{s,mod}$ mit $L_{Säule}$

berechnet. Per Definition (siehe Abschnitt 4.1.2) schließt die Gleichgewichtselutionszeit (t_{GG}) die Zeit zum Austrag des vorequibrierten Wassers aus der Säule (T_{PV}) mit ein und muss addiert werden. Es gilt:

$$t_{GG} = \frac{9D_e \alpha L_{Säule}^2}{(\ln 2)^2 v_a^2 n^2 a^2 \pi} + T_{PV} \quad (4-26)$$

Mit zunehmender Annäherung an den Gleichgewichtszustand im Säulenversuch ($C_w/C_{w,eq} \rightarrow 1$ bei $X_{s,mod}$, die Stoffübertragungslänge "wandert in die Säule hinein", die Konzentrationsgradienten im Korn flachen ab) wird die Gleichgewichtselutionszeit mit Gl. 4-26 überschätzt, es herrscht GG und Gl. 4-19 wird gültig.

Mit zunehmender Entfernung vom Gleichgewichtszustand wachsen die Stofftransferlängen über die Säulenlänge hinaus. Bei starkem Ungleichgewicht ($X_{s,mod} \gg L_{Säule}$) wird $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ im Säuleneluat nicht erreicht und die Gleichgewichtselutionszeit wird mit dem vorgestellten Stoffübertragungsansatz zunehmend unterschätzt (Gl. 4-26 wird ungültig).

4.5.2.3 Damköhler-Konzept zur A-priori-Unterscheidung GG/UG

Das Konzept der Stoffübertragungslänge liefert keine Entscheidungsgrundlage zur Auswahl einer geeigneten Approximationsmethode basierend auf Randbedingungen eines bestimmten Elutionsszenarios. Zur Unterscheidung zwischen Gleichgewicht/Ungleichgewicht, d. h. zur Abgrenzung von Gültigkeitsbereichen wird deshalb ein davon unabhängiges Konzept herangezogen.

Entscheidend für die Einstellung von Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsbedingungen ist die Frage, ob eine reversible chemische Reaktion (hier retardierte Porendiffusion, Desorption) schnell genug ist, so dass ein lokales Gleichgewicht angenommen werden kann, bzw. sehr langsam ist, so dass der Sorptions-/Desorptionsprozess unvollständig abläuft bzw. bei starken Ungleichgewichtszuständen vernachlässigt werden kann (im Extremfall erfolgt ein konservativer Transport). Dies kann basierend auf dem Konzept der dimensionslosen Damköhlerzahl $D^\#$ (WEERD et al., 1998, JENNINGS & KIRKNER, 1984) über den Vergleich der Transportzeitskala mit der Reaktionszeitskala entschieden werden.

Bei den hier betrachteten Säulenversuchsszenarien ergibt sich die Transportzeitskala aus der Aufenthaltszeit des perkolierenden Wassers in der Säule (reine Advektion). Die Reaktionszeitskala wird durch den retardierten Intrapartikelporendiffusionsprozess gesteuert (Desorption). Da hier das Erreichen von $C_w/C_{w,eq} = 0,5$ als charakteristische Zeitskala definiert wurde (vgl. Abschnitt 4.5.1) vergrößern sich die Damköhlerzahlen $D^\#$ um den Faktor $1/\ln 2$. Damit kann folgende angepasste dimensionslose Damköhlerzahl $D^\#$ [-] formuliert werden:

$$D^\# = \frac{L_{Säule}}{v_a} \lambda_{Diff} \frac{1}{\ln 2} \quad (4-27)$$

mit der zeitabhängigen Reaktionsratenkonstante λ_{Diff} (zeitabhängiges Voran- bzw. Rückschreiten der Konzentrationsfront im Korn). Die Diffusionszeitskala wird nicht durch den Anteil der Schadstoffe, der sorbiert vorliegt selbst gesteuert, sondern durch den Diffusionsprozess des Schadstoffanteils, der sich im Intrapartikelporenwasser befindet. In Analogie zu BOLD (2004, Anwendung von $D^\#$ im Sorptionsmodus) wird deshalb die Sorptionskapazität im Stofftransferkoeffizienten vernachlässigt. Die zeitabhängige Diffusionsratenkonstante λ_{Diff} kann aus dem Ratenkoeffizient 1. Ordnung im "Zerfallsgesetz" (Kinetik 1. Ordnung) abgeleitet werden, indem der Konzentrationsrückgang M/M_{eq} (momentane Schadstoffmasse im Korn bezogen auf die Schadstoffmasse unter Gleichgewichtsbedingungen) durch eine analytische Lösung des Intrapartikelporendiffusionsmodells nach CRANK (1975) ersetzt wird (Zeitintegral der Stoffflussgleichung, Gl. 4-7 in Abschnitt 4.2.3). Nach GRATHWOHL (1998) gilt:

$$\lambda_{Diff} = - \ln \left[\frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left[- n^2 \pi^2 \frac{D_e}{a^2} t \right] \right] / t \quad (4-28)$$

Für kurze Zeiträume $D_e t / a^2 < 0,027$ wird eine Kurzzeitapproximation (entsprechend 4-23 für M/M_{eq}) eingesetzt. Für $\lambda_{Diff,kurz}$ gilt:

$$\lambda_{Diff,kurz} = \frac{- \ln \left[1 - 6 \sqrt{\frac{D_e}{a^2 \pi}} t \right]}{t} \quad (4-29)$$

Für lange Zeiträume $D_e t / a^2 > 0,05$ gilt $\lambda_{Diff,lang}$:

$$\lambda_{Diff,lang} = \frac{- \ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right)}{t} + \pi^2 \frac{D_e}{a^2} \quad (4-30)$$

4.5.3 Approximationsmethoden für nicht uniform-homogene/heterogene Materialien

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die oben beschriebenen analytischen Ansätze zur Approximation von Gleichgewichtselutionszeiten und das Damköhler-Konzept zur A-priori-Unterscheidung UG/GG auch für Korngrößen- und/oder Lithologiemischungen angepasst werden können.

4.5.3.1 "Lokales Gleichgewicht", Retardation

Bei Dominanz des Freisetungsverhaltens aus heterogenem Material durch eine hochsorptive Feinstfraktion (vgl. Abschnitt 4.4.2.2) kann es ausreichend sein, lediglich die Retardation für diese "Gleichgewichtsfraction" ($R_{d,GG-Fraktion}$) zu betrachten. $R_{d,GG-Fraktion}$ wird über einen "verdünnten K_d " der Feinstfraktion berechnet:

$$R_{d,GG-Fraktion} = 1 + K_d f_{M,eq} \frac{\rho_{bulk,ges}}{n_{Säule}} \quad (4-31)$$

mit der Massenfraktion der feinsten Komponente $f_{M,eq}$ ("Gleichgewichtsfraction") im Mehrkornmisch und/oder Lithokomponentengemisch.

Die Interferenz verschiedener Teilfraktionen unterschiedlicher Korngrößen und Lithologien führt ggf. zu einem komplexen Elutionsverhalten. Die Gleichgewichtselutionszeit kann dann über einen Faktor $R_{d,Gemisch}$ basierend auf einem gewichtet gemittelten Verteilungskoeffizienten \bar{K}_d , approximiert werden. Unter der Voraussetzung, dass sich die einzelnen Lithokomponenten hinsichtlich der Intrapartikelporosität und Korndichten nicht stark unterscheiden, kann die Wichtung bezogen auf die Massenfraktion der Lithokomponenten unterschiedlicher Sorptivität (ansonsten müssen die verschiedenen Volumenanteile berücksichtigt werden) erfolgen. Für die folgenden Approximationen (keine bis geringe Dichteunterschiede

der Lithokomponenten, vgl. Tabelle 4.4 in Abschnitt 4.3.2) gilt:

$$\bar{K}_d = \sum_i f_{M(i)} K_{d(i)} \quad (4-32)$$

In Analogie zu Gl. (4-31) gilt für den Gleichgewichtsretardationsfaktor $R_{d,Gemisch}$ im Lithokomponentengemisch:

$$R_{d,Gemisch} = 1 + \sum_i f_{M(i)} K_{d(i)} \frac{\rho_{bulk,ges}}{n_{Säule}} \quad (4-33)$$

Der Index i bezeichnet die unterschiedlichen Lithokomponenten und $f_{M(i)}$ entsprechende Massenfraktionen.

Die Berechnung der Gleichgewichtskonzentration des Kontaktwassers in einem Mehrkomponentengemisch heterogener Lithologie kann über den gewichtet gemittelten Verteilungskoeffizient \bar{K}_d erfolgen:

$$C_{w,eq,Gemisch} = \frac{C_s}{\bar{K}_d} \quad (4-34)$$

4.5.3.2 Ungleichgewicht - Stoffübertragungslänge

In Korngrößenmischungen homogener Lithologie kann die feinste Korngrößenfraktion das Elutionsverhalten oftmals nur über kurze Zeiträume dominieren – durch die Interferenz von Ungleichgewichts- und Gleichgewichtsanteilen ergeben sich i. d. R. intermediäre Elutionsverläufe (vgl. Abschnitt 4.4.2.2, Abb. 4.12). Bei alleiniger Berücksichtigung der Feinstfraktion ist folglich eine Überschätzung der Gleichgewichtselutionszeit zu erwarten. Die ‘‘Beiträge‘‘ unterschiedlicher Korngrößen- und Lithologieklassen zum Freisetzungsverhalten aus Gemischen unter Ungleichgewichtsbedingungen können ggf. über die Einführung eines gewichtet gemittelten Stofftransferkoeffizienten (Gl. 4-24) (bezogen auf die Massenfraktionen der Korngrößen- und Lithologieklassen) im Stoffübertragungslängenansatz berücksichtigt werden. Für die Gleichgewichtselutionszeit im Gemisch $t_{GG,Gemisch}$ gilt dann in Analogie zu Gleichung 4-26:

$$t_{GG,Gemisch} = \frac{9 L_{Säule}^2}{(\ln 2)^2 v_a^2 n^2} \times \left(\sum_i f_{M(i)} \sqrt{\frac{D_{e(i)} (\varepsilon_{(i)} + K_{d(i)} \rho_{bulk,lith(i)})}{\pi a_{(i)}^2}} \right)^2 + T_{PV} \quad (4-35)$$

Der Index i bezeichnet die unterschiedlichen Korngrößen- und Lithokomponentenfraktionen und $f_{M(i)}$ die entsprechenden Massenfraktionen.

4.5.3.3 Unterscheidung GG/UG in heterogenen Materialien

Die Unterscheidung GG/UG bei der Elution organischer Schadstoffe aus heterogenen Materialien basiert auf dem in Abschnitt 4.5.2.3 vorgestellten Damköhlerzahl-Konzept. Die Korngrößen- und Lithologieheterogenitäten wurden über gewichtet gemittelte Stofftransferkoeffizienten (Wichtung bezogen auf die Massenfraktionen der Korngrößen- und Lithologieklassen) in der Diffusionsratenkonstante (Gl. 4-28) berücksichtigt. Für kurze

Zeiträume $\sum_i f_{M(i)} \sqrt{\frac{D_{e(i)} t}{a_{(i)}^2}} < 0,027$ gilt in

Analogie zu Gleichung 4-29:

$$\lambda_{Diff,kurz,Gemische} = \frac{-\ln \left[1 - 6 \sum_i f_{M(i)} \sqrt{\frac{D_{e(i)} t}{\pi a_{(i)}^2}} \right]}{t} \quad (4-36)$$

und für lange Zeiträume $\sum_i f_{M(i)} \sqrt{\frac{D_{e(i)} t}{a_{(i)}^2}} >$

0,05 gilt:

$$\lambda_{Diff,lang,Gemische} = \frac{-\ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right)}{t} + \pi^2 \sum_i f_{M(i)} \frac{D_{e(i)}}{a_{(i)}^2} \quad (4-37)$$

4.5.4 Ergebnisse analytischer Approximationen

4.5.4.1 Uniform-homogene Materialien

Abbildung 4.19 zeigt einen Vergleich numerisch simulierter (graphische Auswertung der Elutionsverläufe numerischer Säulenexperimente mit SMART+BESSY, siehe Abschnitte 4.4.1.2 und 4.4.2.1) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten (Stoffübertragungslängen- und GG-Retardations-Ansatz) für uniform-homogene Materialien bei linearer Sorption. Anhand der Auswertung von Residualen zwischen t_{GG} SMART und t_{GG} analytisch wurde für jede Versuchskonstellation diejenige Approximationsmethode mit der geringsten Abweichung zum numerischen

Ergebnis ausgewählt. Feinkörnige Materialien, große Verteilungskoeffizienten (d. h. hohe Sorptionskapazitäten) und große Kontaktzeiten (d. h. lange Säulen bzw. kleine Fließgeschwindigkeiten/Pumpraten) führen zu ausgedehnten Gleichgewichtselutionszeiten, die mit dem analytischen Ansatz "lokales GG" sehr gut berechnet werden können. Bei grobkörnigen Materialien, kleinen Verteilungskoeffizienten (d. h. niedrigen Sorptionskapazitäten) und kleinen Kontaktzeiten (d. h. kurzen Säulen bzw. hohen Fließgeschwindigkeiten/Pumpraten) fallen die Konzentrationen im Säuleneluat bei Ungleichgewicht rasch ab und die resultierenden kurzen Gleichgewichtselutionszeiten (bei extremen Ungleichgewicht gilt: $t_{GG} = T_{PV}$) können mit dem Stoffübertragungslängen Ansatz sehr gut berechnet werden.

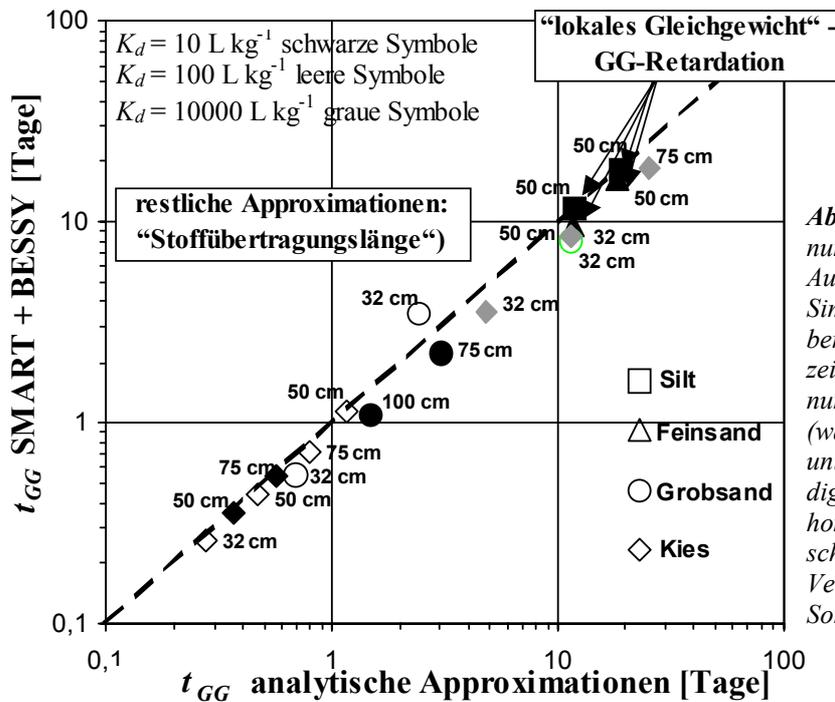


Abbildung 4.19: Vergleich numerisch simulierter (graphische Auswertung der SMART-Simulationen) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten für eine Reihe von numerischen Säulenszenarien (wassergesättigte 1D-Advektion, unterschiedliche Abstandsgeschwindigkeiten und Säulenlängen, uniform-homogene Materialien mit unterschiedlichen Korngrößen und Verteilungskoeffizienten, lineare Sorption).

Abbildung 4.20 zeigt die relativen Abweichungen numerisch simulierter (SMART+BESSY, graphische Auswertung) und analytisch berechneter GG-Elutionszeiten versus Damköhlerzahlen für die oben gezeigten Säulenszenarien. Für Damköhlerzahlen > 100 (die Kontaktzeit ist relativ hoch gegenüber der Diffusionszeitskala) stimmen die nach dem Gleichgewichtsansatz berechneten Daten sehr gut mit den numerischen Daten überein. Bei Ungleichgewichtsbedingungen fällt $D^\#$ unter den Wert 1 ab und die Berechnungen nach dem Stoffübertragungslängenansatz ergeben eine sehr gute Übereinstimmung analytisch

approximierter und numerisch simulierter Elutionszeiten. In einem "Damköhlerzahl-Fenster" von $0,01 < D^\# < 100$ ergeben sich die größten Abweichungen zwischen analytischem und numerischem Modell. In diesem Bereich führt der retardierte Intrapartikeldiffusionsprozess (Interferenz von GG-Anteilen und UG-Anteilen) zu einem komplexen Elutionsverhalten, welches nur numerisch (SMART+BESSY) beschrieben werden kann.

Bei Annäherung an den Gleichgewichtszustand (d. h. die "Stoffübertragungszone" wandert in die Säule hinein) werden die Gleichgewichtselutionszeiten mit dem Stoffübertragungslängen-

ansatz zunehmend überschätzt und die Relativwerte tauchen für $D^{\#} > 1$ systematisch unter den Wert von 1 ab. Bei starkem Ungleichgewicht weisen Relativwerte knapp unter 1 tendenziell auf eine leichte Überschätzung der GG-Elutionszeit durch den Stoffübertragungslängenansatz hin (die Stoffübertragungslänge wandert über die Säulenlänge hinaus).

Mit dem Damköhlerzahl-Konzept zur A-priori-Unterscheidung zwischen GG/UG kann der Nachteil der Auswahl von Approximationsmethoden über Residuale (vgl. Abb. 4.18) und der damit mehr oder weniger subjektiven Unterscheidung zwischen Gültigkeitsbereichen der analytischen Methoden überwunden werden.

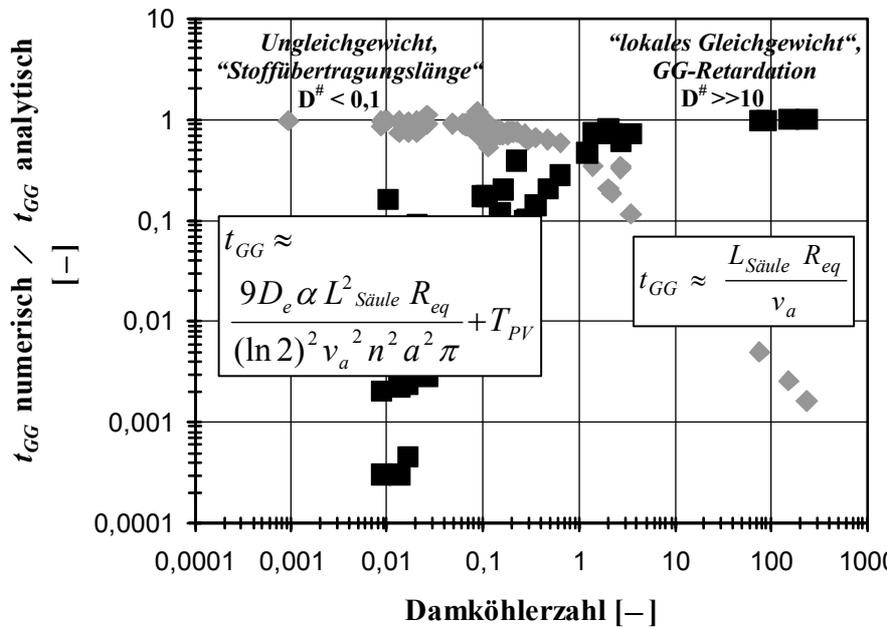


Abbildung 4.20: Unterscheidung GG/UG bei der Elution organischer Schadstoffe aus homogenem Material mittels Damköhlerzahl-Konzept: Relative Abweichung numerisch modellierter (graphische Auswertung der SMART-Simulationen) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten für oben gezeigte Säulenszenarien (uniform-homogene Materialien, lineare Sorption) versus Damköhlerzahlen. Dreiecke: „Lokales GG“; Rauten: „UG-Stoffübertragungslänge“ mit gewichtet gemittelten Stofftransferkoeffizienten

BOLD (2004) verglich das IPD-Modell (SMART+BESSY) mit einem Gleichgewichtssorptionsmodell im Rahmen einer Modellierung des Durchbruchs einer Phenanthrenkonzentrationsfront in Sorptionsversuchen (numerische Experimente mit verschiedenen gering bis hochsorbptiven Aquifermaterialien) und ermittelte erwartungsgemäß die gleichen Damköhlerzahl-Abhängigkeiten im Sorptionsmodus. Für $D^{\#} < 0,01$ lagen nahezu konservative Transportbedingungen bei starkem Ungleichgewicht (die Retardation ist effektiv sehr gering) vor. Für $D^{\#} > 100$ herrschte Gleichgewicht mit maximal möglicher Retardation, für $0,01 < D^{\#} < 100$ mussten kinetische Intrapartikeldiffusionsprozesse berücksichtigt werden. BOLD (2004) begründet die Anwendbarkeit des Damköhlerkonzepts sowohl für den Sorptions- als auch für den Desorptionsmodus mit dem symmetrischen Durchbruch eines reaktiven Momentantracers (Eingabe eines Konzentrationsimpulses) nach Durchgang durch sorptives Material. Diese These konnte mit den hier gezeigten Simulationsdaten zur Schadstofffreisetzung (Desorption) bestätigt werden.

4.5.4.2 Nichtuniform-homogene/nichtuniform-heterogene Materialien

Abbildung 4.21 zeigt einen Vergleich numerisch simulierter (graphische Auswertung der Elutionsverläufe numerischer Säulenexperimente mit SMART+BESSY, siehe Abschnitt 4.4.2.2) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten für nichtuniform-homogene/heterogene Materialien bei linearer Sorption. Für Korngrößenmischungen homogener Lithologie (Zwei- oder Dreikornmische) können die numerischen Gleichgewichtselutionszeiten mit dem Stoffübertragungslängenansatz mit den gewichtet gemittelten Stofftransferkoeffizienten (Gl. 4-35) angenähert werden. Mit zunehmender Sorptivität der Feinstkomponente verschiebt sich das Elutionsverhalten in Richtung Gleichgewicht und der Ansatz „lokales Gleichgewicht“ ergibt eine erste Näherung der numerisch simulierten Zeiten. Bei Dominanz des Elutionsverhaltens durch die hochsorbptive Feinstfraktion reicht die Berücksichtigung der Retardation für die Feinstfraktion (Berechnung über einen „verdünnten K_d “) zur ersten Abschätzung der Gleichgewichtselutionszeit aus. Insgesamt fällt

jedoch bei den hier untersuchten nichtuniform-homogenen/heterogenen Materialien eine stärkere Abweichung der analytischen Approximationsergebnisse vom numerischen Ergebnis gegenüber den Säulenszenarien mit homogenen Materialien auf. Wie die Sensitivitätsanalysen mit SMART+BESSY zum Einfluss der Heterogenitäten auf das Elutionsverhalten zeigen, führen Feinfraktionen im Korngrößengemisch zu einer schnelleren Abreicherung des

endlichen Schadstoffreservoirs – d. h. die GG-Elutionszeiten werden verkürzt. Da Korngrößenheterogenitäten bei den stark vereinfachenden analytischen Gleichgewichtsansätzen („Lokales Gleichgewicht“, vgl. Abschnitt 4.5.3.1) nicht berücksichtigt werden, führen diese analytischen Approximationen für den Fall, dass Korngrößenunterschiede eine - wenn auch geringfügige - Rolle spielen, generell zu einer Unterschätzung der GG-Elutionszeiten (vgl. Abb. 21).

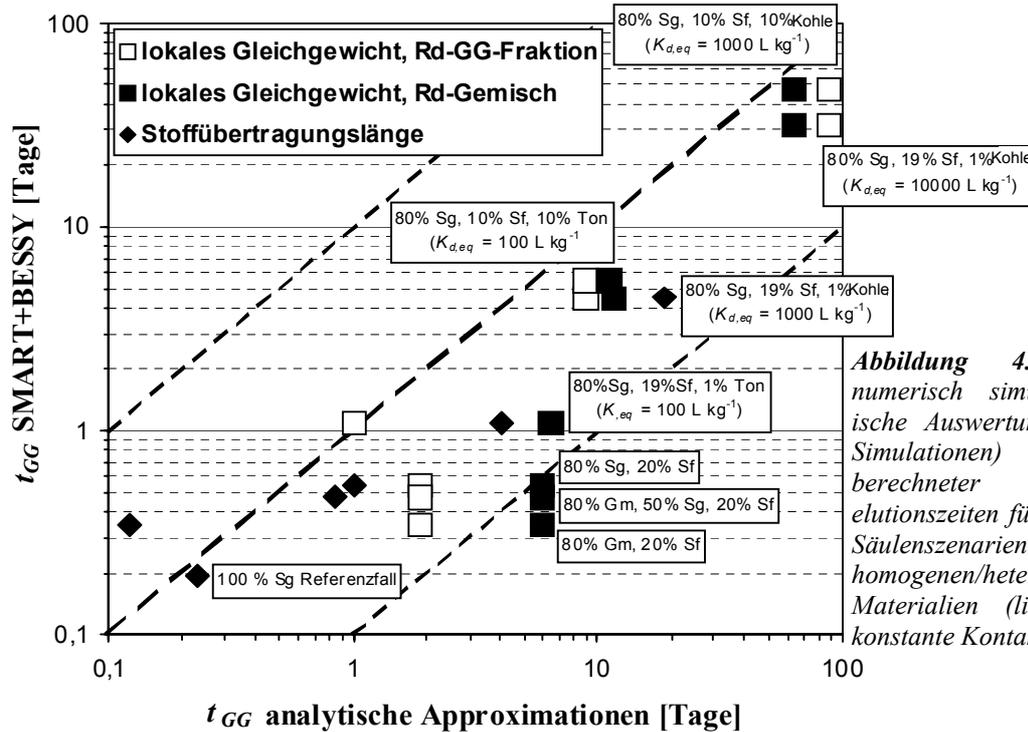


Abbildung 4.21: Vergleich numerisch simulierter (graphische Auswertung der SMART-Simulationen) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten für eine Reihe von Säulenszenarien mit nichtuniform homogenen/heterogenen Materialien (lineare Sorption, konstante Kontaktzeit).

Die Korrelation der relativen Abweichungen numerisch modellierter (SMART+BESSY, graphische Auswertung) und analytisch

berechneter GG-Elutionszeiten versus Damköhlerzahlen für die oben gezeigten Säulenszenarien mit heterogenem Material bestätigen

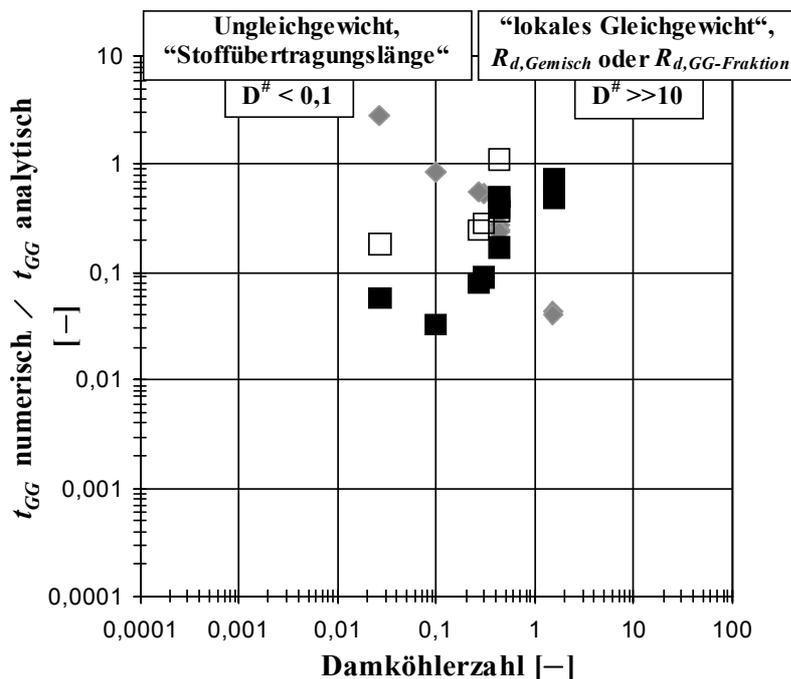


Abbildung 4.22: Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht bei der Elution organischer Schadstoffe aus heterogenen Materialien mittels Damköhlerzahlen: Relative Abweichung numerisch modellierter (graphische Auswertung der SMART-Simulationen) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten für oben genannte Säulenszenarien versus Damköhlerzahlen. Gefüllte Quadratsymbole: „Lokales GG“ mit $R_{d,Gemisch}$; leere Quadratsymbole: „Lokales GG“ mit $R_{d,GG-Fraktion}$; Rauten: „Ungleichgewicht - Stoffübertragungslänge“ mit gewichtet gemittelten Stofftransferkoeffizienten.

den oben genannten Befund (vgl. Abb. 4.22).

Alle Simulationsszenarien für heterogene Materialien liegen in einem "Damköhlerzahl-Fenster" von $0,01 > D^{\#} < 100$, bei dem die größten Abweichungen zwischen analytischen und numerischen Berechnungen zu erwarten sind.

Dies bedeutet, dass auch im Fall der nichtuniform-heterogenen Materialien mit erhöhten Sorptionskapazitäten der Feinfraktionen das Elutionsverhalten nicht vollständig durch die hochsorptive Feinfraktion dominiert wurde, sondern Ungleichgewichtsanteile eine Rolle spielen.

Tendenziell zeichnen sich bei den heterogenen Materialien erwartungsgemäß die gleichen Damköhlerzahl-Abhängigkeiten wie bei den homogenen Materialien ab.

4.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Ziel der Modellierungen war die Identifizierung von Material- und Stoffeigenschaften sowie von hydraulischen Randbedingungen, die das diffusive Schadstofffreisetzungverhalten von PAK aus gering kontaminierten Materialien mit dem Sickerwasser bzw. bei der Elution in Säulenversuchen maßgeblich beeinflussen. Dazu wurden zahlreiche Simulationen (numerische Säulenexperimente) mit dem validierten Vorwärtsmodell SMART+BESSY, das ausschließlich unabhängig bestimmbare Prozessparameter verwendet, durchgeführt.

Basierend auf analytischen Lösungen der Differentialgleichung zur Intrapartikeldiffusion wurden einfache analytische Methoden zur Approximation von Gleichgewichtselutionszeiten weiterentwickelt.

Weiterhin wurde ein Damköhlerzahl-Konzept, welches die relative Bedeutung von Advektion und Desorption (diffusive Stofffreisetzung) quantifiziert, an die Fragestellungen angepasst. Das Damköhlerzahl-Konzept dient als mathematisches Entscheidungskriterium zur A-priori-Unterscheidung zwischen Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszuständen in Säulenversuchen und zur Abgrenzung von Gültigkeitsbereichen der analytischen Approximationsmethoden basierend auf unabhängig bestimmbaren Kenngrößen.

SMART + BESSY eignet sich zur Untersuchung der Auswirkungen von Material- und Schadstoffeigenschaften und von Versuchsrandbedingungen auf das diffusive Freisetzungverhalten organischer Schadstoffe. Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei nicht teildesorbierten Materialien (es gilt: $C = C_{w,eq}$ bei $t = 0$ für $a > r > 0$) spielt die Standzeit der wassergesättigten Säule vor Versuchsbeginn, d. h. der Konditionierungsgrad der Säulenpackung (Grad der Equilibrierung des Kontaktwassers) für das Versuchsergebnis sowohl bei der Elution im Ungleichgewicht (Grobmaterialien) als auch bei Gleichgewicht (Feinmaterial) binnen eines Versuchstages praktisch keine Rolle mehr. Auch bei der Elution von Grobmaterialien im Ungleichgewicht stellen sich bei gängigen Säulenlängen (≥ 16 cm) und Kontaktzeiten (≥ 3 h) zu Beginn Säuleneluatkonzentrationen von mindestens 50 % der Gleichgewichtskonzentration ein.
- Versuchsrandbedingungen und Versuchsgeometrie (Kontaktzeiten und Probenmengen) beeinflussen die Einstellung von Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsbedingungen und den zeitlichen Konzentrationsverlauf im Säuleneluat maßgeblich. Bei GG-Bedingungen hängt die GG-Elutionszeit linear von der Probenmenge und der Kontaktzeit ab. Bei UG-Bedingungen ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der Höhe der Konzentration im Tailing von der Kontaktzeit des Sickerwassers mit dem kontaminierten Material.
- Den größten Einfluss im Vergleich der im Modell explizit berücksichtigten Materialkenngrößen auf den zeitlichen Elutionsverlauf zeigt die Korngröße. Kurze Diffusionswege in Feinmaterialien erlauben i. d. R. eine Gleichgewichtseinstellung
- Hohe Sorptionskapazitäten führen zur Aufrechterhaltung steiler Konzentrationsgradienten zwischen immobil/mobiler Phase. Es resultieren lang andauernde GG-Phasen bei niedrigem Konzentrationsniveau im Wasser.
- Diffusionskoeffizienten im Wasser beeinflussen das Freisetzungverhalten innerhalb der Schwankungsbreiten der 16 EPA-PAK nur geringfügig. Die Abreicherungsdauer unter Gleichgewichtsbedingungen steigt mit zunehmendem Kondensationsgrad der Einzelspezies (K_{ow} -Werte) bei entsprechend abnehmendem Konzentrationsniveau der PAK im

Wasser - es gelten die gleichen Abhängigkeiten wie bei der Sorptionskapazität.

In heterogenen Materialien führt die Interferenz von Schadstofffreisetzungseigenschaften verschiedener Korngrößen und Lithologien (unterschiedliche Sorptivität) i. d. R. zu einem wesentlich komplexeren Elutionsverhalten:

- In lithologisch homogenen Korngrößenmischungen führt die feinste Komponente zu einer Gleichgewichtseinstellung über relativ kurze Zeiträume. Das Langzeitelutionsverhalten wird maßgeblich von den groben Komponenten dominiert. Die Konzentration im Tailing und dessen Dauer wird durch Feinfraktionen im Gemisch herabgesetzt, da ein Teil des begrenzten Schadstoffreservoirs schneller abgereichert wird.
- Besitzt die Feinfraktion eine hohe Sorptionskapazität, so wird der Schadstoffaustrag aus dem Korngrößen- und Lithologiegemisch maßgeblich und über relativ lange Zeiträume durch diese hochsorptive Feinfraktion dominiert (langandauernden GG-Phasen auf niedrigem Konzentrationsniveau). Generell führt die "Kombination der elutionseffektivsten Parameter" und ein entsprechend hoher Massenanteil der "elutionseffektiven Teilfraktion" zu einer starken Beeinflussung des Elutionsverhaltens.

Für jedes numerische Säulenexperiment mit uniform-homogenen und nichtuniform-homogenen/heterogenen Materialien wurde eine gültige analytische Approximationsmethode ("Lokales Gleichgewicht", GG-Retardation und "Stoffübertragungslänge") gefunden mit der, basierend auf Stoff- und Materialkenngrößen sowie hydraulischen Eigenschaften, die anhand numerischer Säulenexperimente mit SMART als relevant für das Elutionsverhalten identifiziert wurden, eine hinreichende Approximation der Gleichgewichtselutionszeiten möglich ist. Ein angepasstes Damköhlerzahl-Konzept eignet sich zur A-priori-Unterscheidung zwischen Gleichgewichts- und Ungleichgewichtszuständen und zur Abgrenzung der Gültigkeitsbereiche der analytischen Approximationsmethoden.

- Für Damköhlerzahlen > 100 stimmen die nach dem Gleichgewichtsansatz "GG-Retardation" berechneten analytischen Daten gut mit den numerischen Daten überein. Bei Ungleichgewicht fällt $D^\#$ unter den Wert 1 ab und die Berechnungen nach dem Stoffübertragungslängenansatz ergeben eine gute

Übereinstimmung approximierter und simulierter Elutionszeiten. In einem "Damköhler-Fenster" von $0,01 < D^\# < 100$ muss der Prozess der retardierten Intrapartikeldiffusion numerisch gelöst werden (numerisches Modell SMART+BESSY). Diese Damköhlerzahlabhängigkeiten gelten sowohl für den Sorptions- als auch für den Desorptionsmodus.

- Dieselben analytischen Ansätze eignen sich zur Approximation des Freisetzungsverhaltens aus Korngrößen- und/oder Lithologiegemischen indem gewichtet gemittelte Stofftransfer-/bzw. Verteilungskoeffizienten eingeführt werden. Wird das Elutionsverhalten durch eine hochsorptive Feinfraktion dominiert (gleichgewichtsnaher Elution aus einem Gemisch) kann die Betrachtung der Retardation für diese Gleichgewichtsfraction basierend auf einem "verdünnten K_d " für eine erste Näherung der Gleichgewichtselutionszeit ausreichen. Spielen Ungleichgewichtsanteile aus Grobfraktionen im Gemisch eine zunehmende Rolle, dann führen die stark vereinfachenden GG-Ansätze zu einer zunehmenden Überschätzung der GG-Elutionszeit.
- Für heterogene Materialien gelten erwartungsgemäß dieselben Damköhlerzahlabhängigkeiten wie für homogenes Material (Einführung einer Reaktionsratenkonstante im Damköhlerzahl Konzept mit gewichtet gemittelten Ratenkoeffizienten für Gemische). Damköhlerzahlen mit $0,01 < D^\# < 100$ zeigen für die hier untersuchten nichtuniform homogenen/heterogenen Materialien, dass bei keinem Szenario das Elutionsverhalten eindeutig durch die Feinfraktion dominiert wurde. Deshalb weicht die analytische Approximation bei den heterogenen Materialien generell stärker vom numerischen Ergebnis ab als bei den homogenen Fällen.
- Zur Beschreibung des Stofffreisetzungsverhaltens aus Materialien, die ein stark nichtlineares Desorptions-/Sorptionsverhalten aufweisen, müssen numerische Methoden (SMART+BESSY) eingesetzt werden.

5 Anwendung der Ergebnisse zur PAK-Quellstärkenprognose für RC-Material bei der Verwertung

5.1 Einleitung

5.1.1 Problemstellung und Ziele

“Baggergut“ sowie “Bodenaushub und Abbruchmassen (Bauschutt)“ sind mengenmäßig relevante Abfall- und Stoffströme in der Bundesrepublik Deutschland und in Europa. Innerhalb letzterem fielen im Jahr 1996 - nach Angaben des Statistischen Bundesamtes - 78 Mio Tonnen mineralische Bauabfälle und 137 Mio Tonnen Bodenaushub an. Das politische Ziel (BUNDESREGIERUNG, 1991) ist eine möglichst vollständige Stoffkreislaufführung, wobei die Recyclingquote in Deutschland mit 70 % (gegenüber z. B. Portugal mit ca. 2 %) heute bereits relativ hoch ist.

Der abfallpolitischen Forderung nach einer Steigerung der Verwertungsquote stehen verschiedene Probleme gegenüber:

GÖRG (2001) prognostiziert gegenüber gängigen Statistiken, welche üblicherweise auf einer linearen Fortschreibung der Bauabfallmengen beruhen, überdurchschnittliche Mengensteigerungen und führt dies auf fallende mittlere Lebensdauern von z. B. Nichtwohngebäuden bei zugleich steigenden Baumengen zurück. U. a. durch Instandhaltungsmaßnahmen bei Bauwerken werden unkontrolliert Schadstoffe in den allgemein als inert und unbedenklich angesehenen Bauschutt eingetragen. Im Recyclingkreislauf führt dies langfristig zu einer Anreicherung der Schadstoffe im Materialstrom “Bodenaushub und Abbruchmassen“. GÖRG rechnet folglich sowohl mit einer quantitativen als auch qualitativen Verschlechterung des Materialstroms.

Schwierigkeiten bestehen zudem bei der Abgrenzung zwischen Abfall und Produkt bzw. Beseitigung und Verwertung. Zudem ist der

Stand des Wissens zur Abschätzung des Grundwassergefährdungspotentials insbesondere für Verwertungsmaterialien bisher lückenhaft (RUDEK & EBERLE, 2001).

Die Schadlosigkeit der Verwertung von mineralischen Abfällen wird i. d. R. auf der Grundlage der LAGA-Mitteilung 20 bewertet (TR LAGA, 1997). Danach erfolgt die Gefahrenbeurteilung für organische Schadstoffe bisher auf der Grundlage von Obergrenzen für Feststoffgehalte. Bei Einhaltung stoffspezifischer, feststoffbasierter Zuordnungswerte können Recyclingmaterialien auch im offenen Einbau bei Berücksichtigung entsprechender Nutzungseinschränkungen verwertet werden. Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen allerdings, dass Materialkenngrößen (z. B. Sorptivität, Korngrößenverteilungen) und hydraulische Randbedingungen (z. B. verschiedene Kontaktzeit des Sickerwassers mit dem kontaminierten Material) bei gleichen Feststoffgehalten zu unterschiedlichen Gefährdungspotentialen, d. h. Konzentrationen im Sickerwasser führen können. Mit Inkrafttreten des Bodenschutzgesetzes und mit dem neuen fachlichen Konzept des Grundwasserschutzes (GAP-Papier, Geringfügigkeitschwellen, vgl. Kapitel 2, Abschnitt 2.2) haben sich für die Entsorgung mineralischer Abfälle und den Einsatz daraus hergestellter Produkte neue Anforderungen ergeben, die derzeit bei der Überarbeitung des LAGA-Regelwerks Eingang finden sollen. Um die oben genannten Unsicherheiten bei der feststoffbasierten Bewertung von Organika zu überwinden, wird in neueren Regelungen eine Elution organischer Schadstoffe in Säulenversuchen empfohlen (BBODSCHV, 1998; siehe auch LEUCHS et al., 2003 zur Ableitung von Zuordnungswerten aufgrund materialbezogener Eluatwerte).

Ziel der folgenden Untersuchungen war es, die Quellstärke von PAK an der Unterkante von Verwertungsmaßnahmen für RC-Materialien unterschiedlicher Körnung und mit einer derzeit zulässigen Feststoffbelastung der $\Sigma 16$ EPA-PAK von 50 mg kg^{-1} (Zuordnungswert Z1.2 nach TR LAGA, 1997) anhand prozessbasierter Vorwärtsmodellierungen mit SMART+BESSY und basierend auf einer Materialcharakterisierung/-klassifizierung von RC-Materialien unter Anwendung der hier entwickelten Methoden abzuschätzen. Damit soll ein Beitrag zu den aktuellen Fragestellungen bei der Ableitung von Zuordnungswerten im Wasser/Säuleneluat für PAK und der Sickerwasserprognose für Verwertungsmaterialien geleistet werden.

BOLD (2004) stellt Szenariomodellierungen mit SMART+BESSY zur Ausbreitung nicht-flüchtiger hydrophober organischer Stoffe in der Bodenzone unterhalb des Quellterms in einem Inertdeponieszenario nach *European Landfill Directive* vor.

5.1.2 Vorgehensweise

Anhand von Materialcharakterisierungen im Labor und Literaturrecherchen zu den Materialkenngrößen (Intrapartikelporosität, Gehalte an organisch gebundenem Kohlenstoff etc.) von RC-Materialien wurde ein - für Recyclingmaterial möglichst repräsentativer - Modellinputfile für SMART+BESSY abgeleitet. Mittels Datenvergleichen für Einzelproben wurden Möglichkeiten und Grenzen einer Materialklassifizierung von RC-Materialien geprüft.

Ausgehend von einem experimentell charakterisierten und damit repräsentativen hypothetischen RC-Typmaterial wurde für verschiedene, im Straßen- und Erdbau üblicherweise eingesetzte Korngrößenverteilungen und Schichtmächtigkeiten eine "numerische Sickerwasserprognose" zur PAK-Quellstärke durchgeführt. Im Einzelnen wurde mit numerischen Säulenversuchen nach DIN V 19736 (1998) und nach Merkblatt 20 (LUA, 2000) die theoretische Übertragbarkeit der Säulenversuchsergebnisse untereinander und auf großskalige Quelltermszenarien beurteilt.

Alle Simulationen basierten auf der Annahme, dass die Schadstofffreisetzung durch Diffusion aus dem kontaminierten Material limitiert wird, welche mit dem in Kapitel 4 vorgestellten

prozessbasierten Modell SMART+BESSY beschrieben werden kann. D. h. potentielle Bioabbauprozesse (STIEBER et al., 2004, SUSSET et al. 2004), präferentielle Fließwege und partikelgetragene Transportprozesse (BOLD, 2004) innerhalb der Quelle selbst wurden vernachlässigt.

5.2 Materialcharakterisierung/-klassifizierung

Die Materialcharakterisierung unterteilt sich in folgende Arbeitsschritte:

- Materialansprache (makroskopischer Befund, ggf. Zuordnung einer Probe zu bekannten Abfalltypen)
- Kombinierte sequentielle Wasserelution und Lösemittelextraktion mit dem ASE-Kombiverfahren (vgl. Kapitel 3, Abb. 3.19) zur Ermittlung der Konzentrationsverteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff und Wasser (PAK-Profile, PAK-Summen) und resultierender K_d -Werte im Gleichgewicht.
- Erweiterte Materialcharakterisierung zur Bestimmung von Sorptionsparametern (Intrapartikelporositäten und Sorptionskapazitäten) sowie Bestimmung des Freisetzungsverhaltens der PAK-Einzelspezies in Säulenversuchen.

5.2.1 Materialansprache

Bauschutt und RC-Baustoff sind aufgrund technischer Lieferbedingungen (z. B. TL RC-TOB, 1995) eindeutig definierte Materialien.

Nach TR LAGA (1997) wird mineralisches Material als Bauschutt definiert, wenn es zuvor schon als natürlicher oder künstlicher mineralischer Baustoff in gebundener oder ungebundener Form eingesetzt wurde und bei Umbau, Neubau, Sanierung, Renovierung und Abbruch von Gebäuden und Bauwerken anfällt.

RC-Baustoff ist Bauschutt im Sinne der Technischen Regeln, der in entsprechenden Anlagen für den späteren Verwendungszweck ohne weitere Vermischung mit anderen Stoffen aufbereitet worden ist.

Von reinen RC-Baustoffen sind Mineralstoffgemische aus RC-Baustoffen und unge-

brauchten Baustoffen - sogenannte RC-Baustoff-Gemische (RC-Gemische) - zu unterscheiden. Zu den ungebrauchten Baustoffen zählen güteüberwachte industrielle Nebenprodukte wie z. B. Schlacken, Aschen und Hüttensande, wobei vor allem Hausmüllverbrennungaschen und Gießereisande als PAK-haltig einzuschätzen sind. Die Begrenzung der Zumischungsanteile und die Güteanforderungen an die industriellen Nebenprodukte unterliegen Länderregelungen (z. B. MUNLV, 2001). Die Zumischung von Teer und teerhaltigen Bindemitteln ist unzulässig, Asphaltgranulate sind in RC-Gemischen auf 30 Gewichtsprozent begrenzt (TR LAGA, 1997).

Folglich können RC-Materialien i. d. R. aufgrund visueller Befunde und über historische Erkundungen als solche identifiziert werden und liegen im Idealfall bezüglich der stofflichen Zusammensetzung in einer kontrollierten Qualität vor.

5.2.2 Wasserelution/Extraktion mit dem ASE-Kombiverfahren

In Kooperation mit HENZLER (2004) wurden 6 verschiedene RC-Bauschutt- und RC-Baustoffproben untersucht und Ergebnisvergleiche mit Literaturwerten durchgeführt. Tabelle 5.1 gibt einen Überblick zu den untersuchten Materialien und Literaturquellen.

Tabelle 5.1: Untersuchte RC-Bauschutt und –Baustoffproben sowie Vergleichsproben aus der Literatur. Herkunft, Untersuchungsverfahren, PAK-Gesamtgehalte, organisch gebundene Kohlenstoffgehalte (C_{org}), Intrapartikelporositäten (ε); Abkürzung: k. A. = keine Analyse

Material	Quelle	Extraktions-(Elutions-) Verfahren	Σ 16 EPA-PAK [mg kg ⁻¹]	C_{org} [%]	ε [%]
Bodenproben ehemaliger Bauschuttdeponien aus NRW	ROTHER & FRIESE (2001)	Soxhlet-Extraktion Cyclohexan	2 – 127	k. A.	k. A.
RC-Baustoff (Uni Mainz) BMBF-“SIWAP“	HENZLER (2004)	ASE-Kombiverfahren: Wasserelution + Aceton, Cyclohexan, Toluol	17	0,81	3,1
Siebfraktion aus Abbruchmaterial BMBF-“SIWAP“	HENZLER (2004)	ASE-Kombiverfahren: Wasserelution + Aceton, 2×Toluol	1709	3,6	k. A.
Bauschutt (BAM) BMBF-“SIWAP“	BAM (2003)	ASE-Kombiverfahren: Wasserelution + Aceton, 2×Toluol	50	0,55	3,47
RC-Baustoff (Krefeld) BMBF-“SIWAP“	HENZLER (2004)	ASE-Kombiverfahren: Wasserelution + Aceton, 2×Toluol	64	1,4	k. A.
RC-Baustoff (Lünen) BMBF-“SIWAP“	SUSSET et al. (2003)	Soxhlet-Extraktion Cyclohexan	32	1,3	k. A.
RC-Baustoff (Köln) BMBF-“SIWAP“	SUSSET et al. (2003)	Soxhlet-Extraktion Cyclohexan	117	1,4	k. A.

Abbildung 5.1 unten zeigt die mit verschiedenen Extraktionsverfahren ermittelten Verteilungen der PAK-Einzelspezies (arithmetisch gemittelte prozentuale Massenanteile an der Σ 16 EPA-PAK) im Feststoff der untersuchten RC-Materialien (links) und der 20 verschiedenen Bauschuttdeponieböden nach ROTHER & FRIESE (unten rechts) sowie resultierende Standardabweichungen. Abbildung 5.1 oben zeigt einen Vergleich der gemessenen Verteilungen der PAK-Einzelspezies im ASE-Eluat mit nach dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept berechneten Verteilungen für vier RC-Materialien aus Tabelle 5.1 (arithmetisch gemittelte prozentuale Massenanteile an der Σ 15 EPA-PAK, Berechnung nach KARICKHOFF et al. 1979). Unabhängig von der Herkunft/Genese der Materialien und von den absoluten PAK-Gehalten im Feststoff, weisen die Materialien

ähnliche prozentuale PAK-Verteilungsmuster im Feststoff auf (vgl. geringe Standardabweichungen in Abb. 5.1). Diese korrelieren sehr gut mit atmosphärischen Depositionsverteilungsmustern sowie mit den PAK-Verteilungsmustern der hier untersuchten Hafenschlickmaterialien und Auesedimente (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.6.3, Abb. 3.11). Fluoranthen, Pyren und Phenanthren stellen Leitsubstanzen im Feststoff dar. Übereinstimmend mit den PAK-Verteilungsmustern im Wasser der Hafenschlick- und des Auesedimentes stellen Acenaphthen, Phenanthren und Anthracen die Leitsubstanzen im ASE-Wassereluat dar (Verschiebung der dominierenden PAK von den höherkondensierten zu den niedrigkondensierten PAK im Wasser).

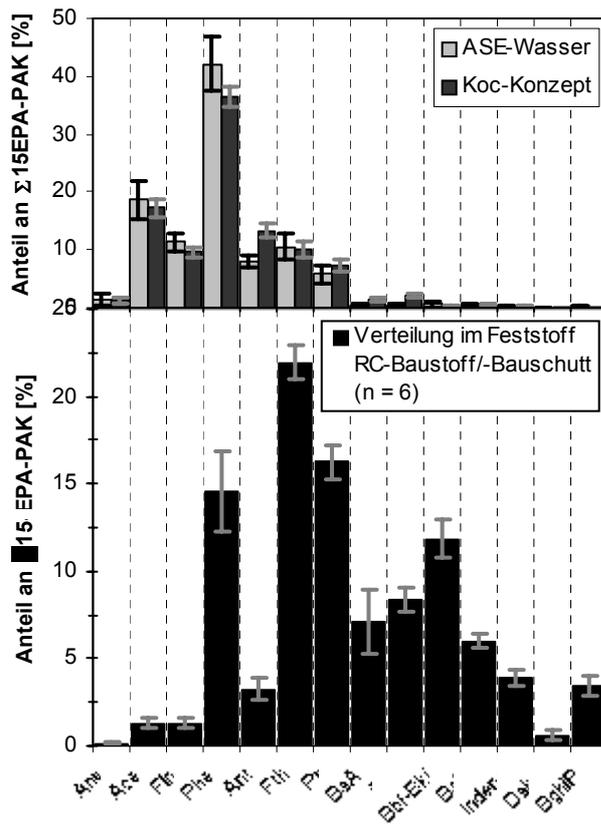


Abbildung 5.1: Unten: Prozentuale Verteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff (arithmetische Mittel) und Standardabweichungen (links: Proben aus dem BMBF-Projekt "SiWaP", rechts: Böden ehemaliger Bauschuttdeponien nach ROTHER & FRIESE, 2001). Oben: Gemessene/berechnete prozentuale Verteilung der PAK-Einzelspezies im ASE-Wassereinat (arithmetische Mittel) für 4 verschiedene RC-Proben (Daten z. T. aus HENZLER, 2004).

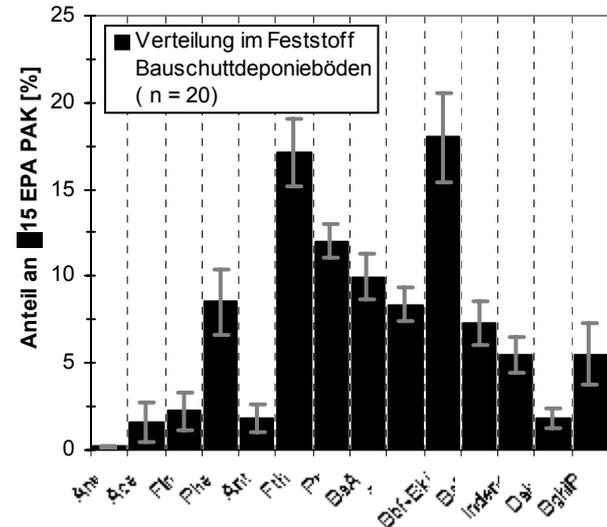


Abbildung 5.2 zeigt exemplarisch für den Bauschutt der BAM (2003) mit ASE-Wassereinat ermittelte und nach dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept berechnete Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies im Wasser.

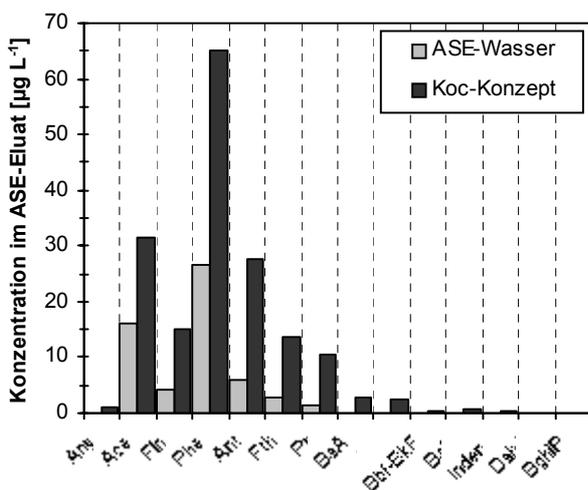


Abbildung 5.2: Verteilungsmuster der Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies im ASE-Wassereinat des Bauschuttess der BAM sowie berechnete PAK-Verteilungsmuster nach dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept (KARICKHOFF et al. 1979).

In Übereinstimmung mit den ASE-Untersuchungsergebnissen für mineralische Abfälle und natürliche Böden (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.6.5) wird eine systematische Überschätzung der Absolutkonzentrationen mit dem K_{oc}/f_{oc} -

Konzept festgestellt, was auf ein nichtlineares Sptionsverhalten zurückzuführen ist (vgl. Korrelationsanalysen mit Allen-King-Modell in Kapitel 3, Abschnitt 3.6.5). Dies gilt auch für die drei hier nicht dargestellten RC-Materialien.

5.2.3 Erweiterte Materialcharakterisierung und Säulenversuche

HENZLER (2004) führte experimentelle Untersuchungen zur Bestimmung von Intrapartikelporositäten und Langzeitsäulenversuche nach DIN V 19736 mit einem Teil der in Tabelle 5.1 genannten RC-Materialien durch. Im Ergebnis zeigt sich eine geringe Schwankungsbreite der Intrapartikelporositäten innerhalb der Materialklasse. Der PAK-Austrag aus den RC-Materialien im Säulenversuch erfolgte unter gleichgewichtsnahen Bedingungen (HENZLER, 2004). Das Langzeitfreisetzungverhalten (ca. 200 Tage) der PAK aus dem Bauschutt des BAM konnte mit einer prozessbasierten Vorwärtsmodellierung mit SMART+BESSY unter Verwendung einer effektiven Intrapartikelporosität von $\varepsilon = 1,5\%$ für das Gemisch sehr gut reproduziert werden (detailliert in Kapitel 4, Abschnitt 4.1.1, Abb. 4.1 sowie HENZLER, 2004).

5.2.4 Möglichkeiten/Grenzen einer Materialklassifizierung

Im Folgenden werden zunächst allgemeine Voraussetzungen für eine Materialklassifizierung formuliert:

- Eine Materialprobe kann aufgrund makroskopischer Befunde zu einer definierbaren Materialklasse zugeordnet werden.
- Verschiedene Proben einer definierbaren Materialklasse weisen unabhängig von deren Herkunft/Genese (Aufbereitungs-, Lagerungsart etc.) geringe Schwankungsbreiten der Materialkenngrößen und der prozentualen Konzentrationsverteilungen auf.
- Geringe Schwankungsbreiten der Materialkenngrößen und Stoffverteilungen können durch eine wissenschaftlich fundierte Datenbasis mit hinreichender Datendichte bestätigt werden.

Für die Stoffgruppe der PAK sind folgende Fälle einer Klassifizierung und resultierende Vereinfachungen für die Praxis denkbar:

Fall 1: Proben einer Materialklasse weisen geringe Schwankungsbreiten der Materialkenngrößen und ähnliche prozentuale PAK-Verteilungsmuster im Feststoff/Wasser auf und die Sorption ist linear:

Es ist die "Messung" nur einer Leitsubstanz (dominierende PAK-Einzelspezies im PAK-Verteilungsmuster, Konzept der chemischen Sonde, FÖRSTNER & GRATHWOHL, 2002) lediglich im Feststoff notwendig. PAK-Gesamtgehalte/Einzelspezieskonzentrationen im Feststoff/Wasser lassen sich aus den konstanten, für RC-Material charakteristischen PAK-Profilen und über das K_{oc}/f_{oc} -Konzept berechnen.

Fall 2: Wie oben, das Sorptionsverhalten ist jedoch nichtlinear (K_{oc}/f_{oc} -Konzept ist ungültig).

"Messung" einer Leitsubstanz als chemische Sonde im Feststoff und im Wasser (z. B. ASE-Kombiverfahren), Berechnung absoluter Konzentrationsverteilungen im Feststoff/Wasser aus konstanten prozentualen PAK-Profilen

In beiden Fällen erlaubt eine erfolgreiche Materialklassifizierung eine einfache erste "Worst-case-Abschätzung" im Rahmen der Sickerwasserprognose bei stark reduziertem Aufwand im Labor. Resultierende K_d -Werte (im Gleichgewicht) können als Modellinput für Szenariomodellierungen zur Abschätzung der

zeitlichen Quellstärkenentwicklung eingesetzt werden.

Die dargestellten experimentellen Befunde für die hier untersuchten RC-Einzelproben sind erfolgsversprechend. Bestätigt sich bei wissenschaftlich fundierter und umfassender Datenbasis der Befund konstanter PAK-Profile im Feststoff/Wasser für die Materialklasse "RC-Material" wäre bei nichtlinearen Sorptionseigenschaften eine Vorgehensweise gemäß Fall 2 denkbar. Phenanthren stellt sowohl im PAK-Profil des Feststoffes als auch im Wasserprofil eine Leitsubstanz dar und eignet sich somit als chemische Sonde für das ASE-Kombiverfahren.

5.3 RC-Verwertungsszenarien - Umsetzung im Modell

5.3.1 Konzentrationsverteilungen und Materialkenngrößen

Konzentrationsverteilungen/Sorptionsparameter: Das Referenzmaterial Bauschutt (BAM, 2003) weist einen Feststoffgehalt der $\Sigma 16$ PAK von 50 mg l^{-1} gemäß Z 1.2 (Maximalwert zuzüglich der zulässigen Obergrenze der Abweichung im Einzelfall nach TR LAGA, 1997) und für RC-Materialien repräsentative PAK-Profile im Feststoff/Wasser auf (vgl. Abb. 5.3). Das Material eignet sich folglich als RC-Typmaterial für die SMART-Szenarien. In Tabelle 5.2 sind die Messergebnisse aus dem ASE-Kombiverfahren und resultierende K_d -Werte der PAK-Einzelspezies zusammengefasst. Mit SMART+BESSY wurden sechs dominierende PAK-Einzelsubstanzen im ASE-Wassereluat berücksichtigt, welche 99,8 % der Masse der $\Sigma 15$ EPA-PAK und 63,8 % der Masse der $\Sigma 16$ EPA-PAK im Feststoff stellen. Infolge der Vernachlässigung der im Wasser geringfügig konzentrierten Einzelsubstanzen bei den Feststoffgehalten resultiert ein geringerer K_d -Wert für die Summe der PAK im SMART-Modell (vgl. Tab.5.2). Es wurde lineare Sorption und ein effektiver Wert von $\varepsilon = 1,5 \%$ für die Intrapartikelporosität aus der Vorwärtsmodellierung des Langzeitsäulenversuchs nach HENZLER (2004) eingesetzt.

Tabelle 5.2: Mit ASE-Kombiverfahren ermittelte prozentuale Verteilungen (Werte in Klammern) und Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies im Feststoff/Wasser des BAM-Bauschuttes sowie resultierende K_d -Werte, fett: Input für SMART.

Stoff	Feststoffgehalte (ASE) [mg kg ⁻¹]	$C_{w,eq}$ (ASE) [µg L ⁻¹]	K_d [L kg ⁻¹]
Σ PAK	50; 31,35	57	877; 547
Ace	1 (2 %)	16 (28 %)	63
Fln	0,75 (1,5 %)	4 (7,2 %)	188
Phe	10 (20 %)	27 (47 %)	370
Ant	2,6 (5,3 %)	6 (10,3%)	433
Fth	10 (20 %)	3 (5 %)	3333
Py	7 (15 %)	1 (2,3 %)	5690

Korngrößenverteilungen: RC-Materialien können durch Absieben und/oder Brechen für einen bestimmten Verwendungszweck zur technischen Eignung verändert werden (ZTV T-STB, 1998).

Abbildung 5.3 zeigt eine Anpassung der Korngrößenklassen in SMART an die Obergrenzen technischer Sieblinien für RC-Materialien zum Einsatz in Tragschichten. Es wurden 4 verschiedene technische Sieblinien simuliert: Schotter- (0/56) und Kiestragschichten (0/32) nach RLW (1975) sowie Schottergemische (32/63) und Frostschutzschichten (0/5) nach PRINZ (1991).

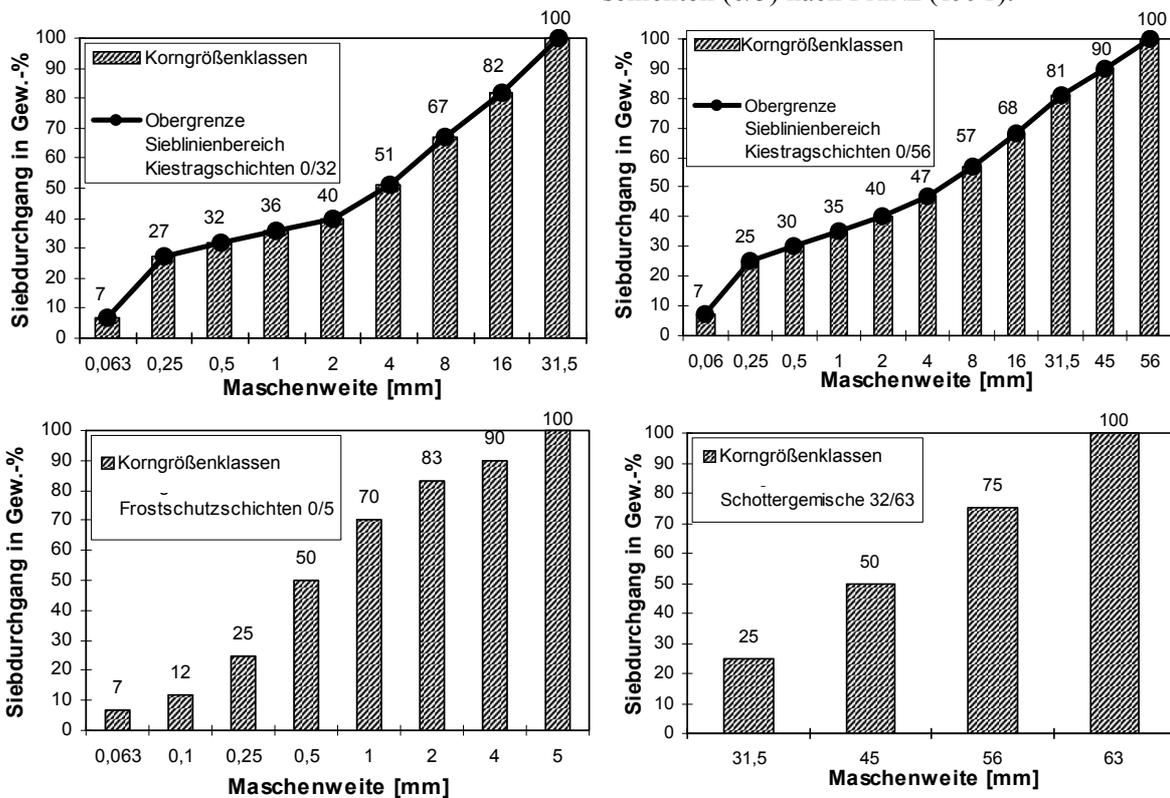


Abbildung 5.3: Anpassung der Korngrößenklassen in SMART an die zulässigen Obergrenzen technischer Sieblinienbereiche von Kiestragschichten (RLW, 1975) sowie von Frostschutzschichten und von Schottergemischen (PRINZ 1991).

5.3.2 Verwertungsszenarien

Die Schemaskizze in Abbildung 5.4 zeigt Verwertungsmöglichkeiten von RC-Material im Straßen- und Erdbau nach TR LAGA (1997) bei Einhaltung des Zuordnungswertes Z 1.2, welche die Grundlage der SMART-Szenarien darstellen.

Einbaumächtigkeiten: Es wurden drei für den Straßenoberbau und Erdbau übliche Einbaumächtigkeiten nach RSTO (2001) und RLW (1975) simuliert. Eine 50 cm mächtige Trag-

schicht, ein 4 m mächtiger Lärmschutzwall sowie ein 10 m mächtiger Straßendamm.

Sickerwasserhaushalt/Hydraulik: Erfahrungen aus der Praxis zeigen, dass bei Straßenbaumaßnahmen trotz Oberflächenabdichtungen mit einer, wenn auch deutlich reduzierten Sickerwasserrate zu rechnen ist. Im Straßenoberbau existieren Bauweisen mit Restdurchlässigkeiten oder partiellen Durchlässigkeiten (z. B. hydraulisch gebundene Tragschichten im Bankettbereich, Durchsickerung von Fugen zwischen Pflastersteinen). Trockenrisse in Erdbauabdichtungen sowie Frostrisse und Fehlstellen in Straßendecken können auch bei eigentlich

dichter Bauweise zum Sickerwasserzutritt führen. STOPPKA (2003) bilanzierte die durch Tragschichten fließenden Wassermengen unter dichten Straßendecken anhand numerischer Simulationsszenarien. Nach Stoppka können je nach Geländeneigung bis zu 20 % der Gesamtsickerwassermengen aus dem Böschungsbereich durch das kontaminierte Tragschichtenmaterial selbst abfließen (z. B. ca. 300 Liter Sickerwasser pro Monat und Straßensmeter bei einem ebenen Straßenbauszenario und Niederschlagsmengen von 1200 mm Jahr⁻¹).

Die Wahl der hydraulischen Parameter für die hier untersuchten Verwertungsszenarien orientierte sich an einem EU Landfill-Szenario,

das vom *Comittee for the Adaption to Scientific and Technical Progress of EC-Legislation on Waste* (TAC, 2000) vorgeschlagen wurde (vgl. SMART-Szenarien von BOLD, 2004). Die Sickerwasserinfiltrationsrate liegt demnach bei 300 mm Jahr⁻¹ bei einer Wassersättigung von 50 %. Das ungesättigte Sickerwasserfließen wurde stark vereinfacht mit dem *Piston-Flow-Modell* simuliert. Für die numerischen Säulenversuche wurde wassergesättigte 1-D-Advektion mit den Normen entsprechenden Fließgeschwindigkeiten angenommen. In Tabelle 5.3 sind alle SMART-Inputdaten zu den numerischen Säulenversuchen und Verwertungsszenarien zusammengefasst.

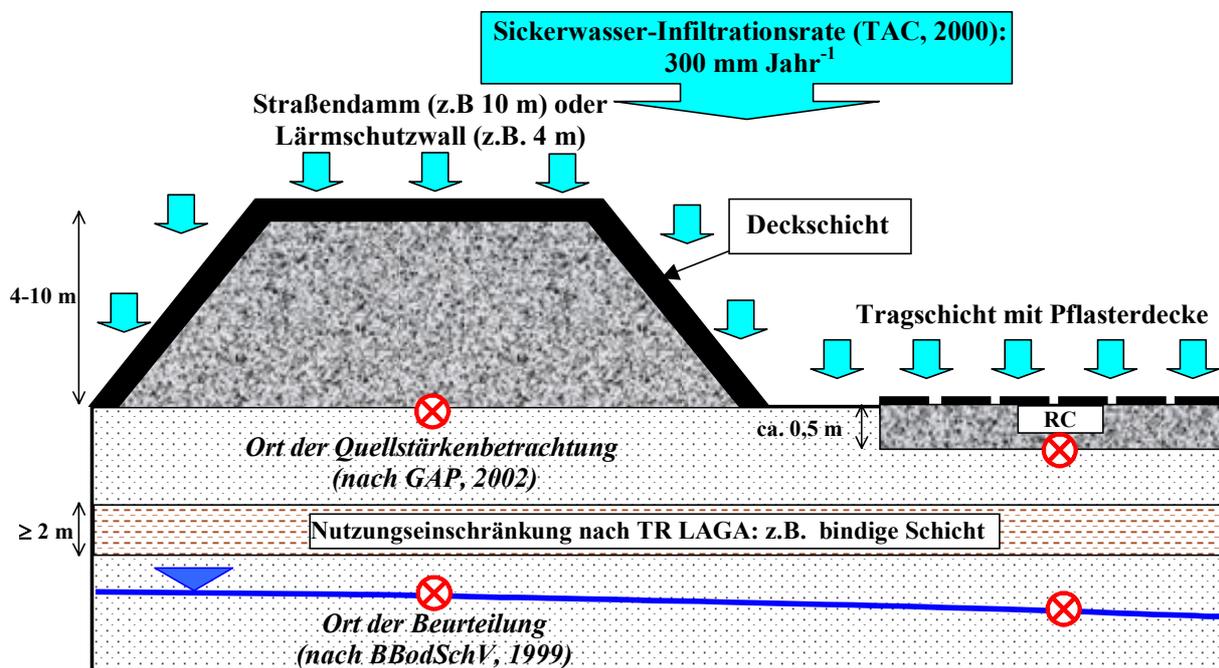


Abbildung 5.4: Verwertungsmöglichkeiten für RC-Baustoffe und -Bauschutt bei Einhaltung des Zuordnungswertes Z 1.2 ($C_{s, \Sigma 16 \text{ EPA-PAK}} = 50 \text{ mg kg}^{-1}$) und der Nutzungseinschränkungen nach TR LAGA (1997).

Tabelle 5.3: Parameter für SMART zur Geometrie und Hydraulik der wassergesättigten Säulenversuche nach DIN V 19736 (1998) und Merkblatt 20 (LUA, 2001), sowie der großskaligen ungesättigten Quelltermsszenarien.

Modellinput-Parameter	“DIN V 19736”	“Merkblatt 20”	“Trag-Schicht“	“Lärm-schutzwall“	“Straßen-damm“
Geometrie					
Oberfläche [cm ²]	28	20	10000	10000	10000
Länge kont. Material [cm]	13,5	29,5	50	400	1000
Volumen kont. Material [cm ³]	378	590	5·10 ⁵	4·10 ⁶	1·10 ⁷
Hydraulische Eigenschaften					
Pump- /Sickerwasserrate [ml min ⁻¹]	0,6	0,2	0,57	0,57	0,57
spez. Flussrate [ml min ⁻¹ cm ⁻²]	0,02	0,01	5,71·10 ⁻⁵	5,71·10 ⁻⁵	5,71·10 ⁻⁵
Porosität n [-]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Porenvolumen PV [ml]	113	177	1,5·10 ⁵	1,2·10 ⁶	3·10 ⁶
Sättigungsgrad w [-]	1	1	0,5	0,5	0,5
Gesättigte Porosität n _w [-]	0,3	0,3	0,15	0,15	0,15
Gesättigtes Porenvolumen PV [ml]	113	177	0,7·10 ⁵	0,6·10 ⁶	1,5·10 ⁶
Abstandsgeschwindigkeit v _a [m Tag ⁻¹]	1,0	0,47	5,48·10 ⁻³	5,48·10 ⁻³	5,48·10 ⁻³
Zeit zum Austausch 1 PV, T _{PV} = T [h]	3,2	15	2189	17543	43795

5.4 Ergebnisse und Diskussion

5.4.1 Zeitliche Quellstärkenentwicklung

Abbildung 5.6 zeigt das simulierte Langzeitelutionsverhalten der $\Sigma 6$ EPA-PAK aus den verschiedenen Körnungen des hypothetischen RC-Typmaterials in numerischen Säulenversuchen nach DIN V 19736 (5.6 links) und nach Merkblatt 20 (5.6 rechts). Bei keinem der Versuchsszenarien (unterschiedliche Kontaktzeiten und Körnungen) konnten die PAK-Konzentrationen innerhalb des Betrachtungszeitraumes von 1000 Tagen unter den Sickerwasser-Prüfwert von 0,02 mg/l für die $\Sigma 15$ EPA-PAK nach BBODSCHV (1998) abklingen.

Bei beiden Säulenversuchskonzeptionen, welche sich in der Kontaktzeit und in der Probenmenge unterscheiden, wird das Elutionsverhalten der PAK aus den Körnungen 0/5 (Frostschuttschichten), 0/32 sowie 0/56 (Kiestragschichten) durch die Interferenz von Gleichgewichtsanteilen aus den Feinfraktionen (Abreicherung) und diffusionslimitierten Freisetzungprozessen (Ungleichgewicht) aus den Grobfraktionen geprägt. Relativ hohe Feinkornanteile $\leq 0,5$ mm von 30-50 % (vgl. Abb. 5.3) in den genannten

Körnungen dominieren das Elutionsverhalten über relativ kurze Zeiträume von 10 Tagen (GG-Plateau im DIN-Versuch) bis 100 Tagen (GG-Plateau im M20-Versuch) – das Langzeitelutionsverhalten wird maßgeblich durch die Grobfraktionen dominiert.

Ein wichtiges Ergebnis ist, dass sich das PAK-Freisetzungverhalten aus den stark unterschiedlichen technischen Sieblinien aufgrund ähnlicher Anteile der Feinfraktionen sowohl in der Gleichgewichtselutionszeit als auch in der Höhe der Langzeitkonzentrationen kaum unterscheidet.

Im Falle des Schottergemisches (32/63) fehlt die Feinfraktion und die PAK-Elution erfolgt bei beiden Versuchskonzeptionen eindeutig im Ungleichgewicht – die Konzentrationen fallen nach dem Austausch eines Porenvolumens rasch ab. In für die Laborpraxis üblichen Versuchszeiträumen (< 7 Tage) würden bei den unterschiedlichen Versuchsmethoden nahezu identische Versuchsergebnisse resultieren (Bestimmung von $C_{w,eq}$ bei den Körnungen 0/5, 0/32 und 0/56 und $C_{w,Tailing,DIN V 19736} \approx 1 \mu\text{g l}^{-1}$ bzw. $C_{w,Tailing Merkblatt 20} \approx 1,4 \mu\text{g l}^{-1}$ bei 32/63).

Bei keinem der Versuche außer für 32/63 wäre ein Konzentrationsrückgang der $\Sigma 6$ PAK unter einen Wert von $0,5 C_{w,eq}$ zu beobachten. D. h. es besteht nicht die Möglichkeit einer Trendaussage innerhalb praktikabler Versuchslaufzeiten.

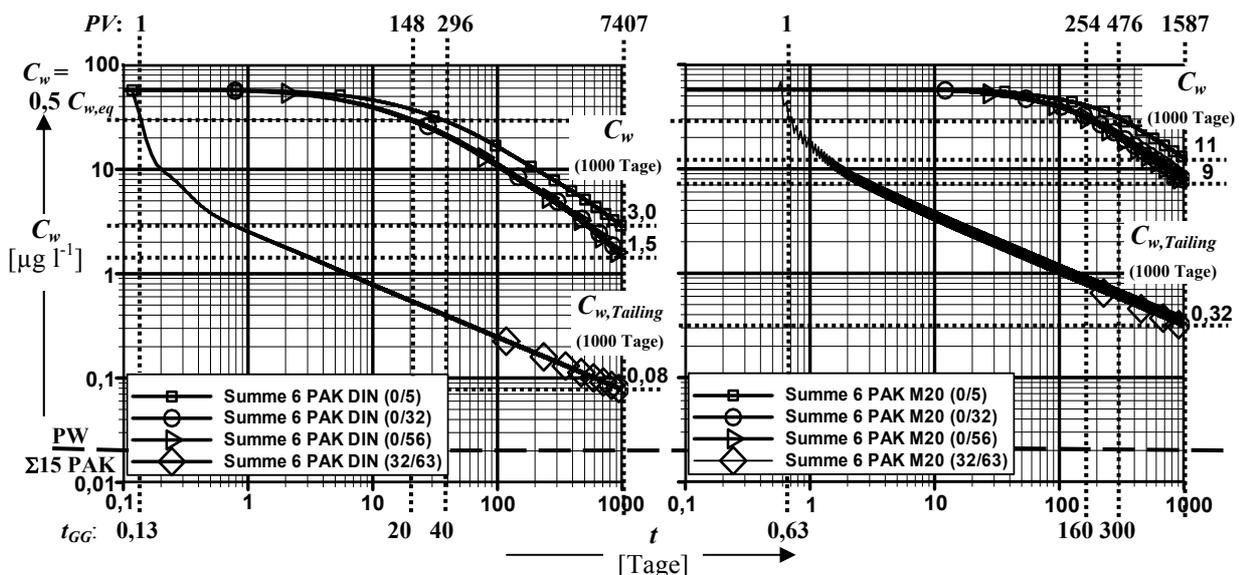


Abbildung 5.6: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe der $\Sigma 6$ PAK aus dem RC-Typmaterial bei der Elution im Säulenversuch nach DIN V 19736 (links) bzw. Merkblatt 20 (rechts) und in Abhängigkeit verschiedener, im Straßenbau üblicherweise eingesetzter Körnungen (Frostschuttschichten, Schottergemische).

Abbildung 5.7 zeigt simulierte Langzeitelutionsverläufe der $\Sigma 6$ EPA-PAK im Sickerwasser an der Untergrenze des RC-Typmaterials für verschiedene Körnung und Schichtmächtigkeiten zur Verwertung.

Bei den Körnungen 0/5, 0/32, 0/56 werden infolge der im Vergleich zur Desorptionszeit sehr hohen Verweilzeiten, über lange Zeiträume zeitunabhängige Konzentrationsverläufe bei Gleichgewicht beobachtet. Im Falle der relativ geringmächtigen Tragschicht (Abb. 5.8 oben links) erfolgt nach ca. 100 Jahren eine teilweise Abreicherung des entsprechend kleineren "Schadstoffreservoirs" (geringere Probenmenge bzw. PAK-Gesamtmasse).

Die Interferenz des Abreicherungsverhaltens verschieden wasserlöslicher PAK-Einzelspezies führt zu einem "treppenförmigen Elutionsverlauf" der PAK-Summenkurve. Dieses Freisetzungsverhalten aus PAK-Gemischen (vgl.

Abschnitt 4.4.3, Abb. 4.15) spricht für eindeutige Gleichgewichtsbedingungen - kinetisch limitierte Intrapartikeldiffusionsprozesse aus Grobfraktionen spielen im Gegensatz zu den kleinskaligen Säulenversuchen mit kürzeren Verweilzeiten praktisch keine Rolle (eher kontinuierliches Abklingverhalten in den "Säuleneluat", vgl. Abb. 5.6).

Bei allen Verwertungszenarien führte der nach TR LAGA (1997) zulässige Feststoffgehalt der $\Sigma 16$ EPA-PAK von 50 mg kg^{-1} und die mittlere für RC-Materialien repräsentative Sorptivität des RC-Typmaterials zu einer "PAK-Langzeitquelle". Da auch nach langen Zeiträumen von 1000 Jahren keine vollständige Abreicherung erfolgen kann, werden die Prüfwerte im Sickerwasser an der Untergrenze der Verwertungsmaßnahme über sehr lange Zeiträume überschritten.

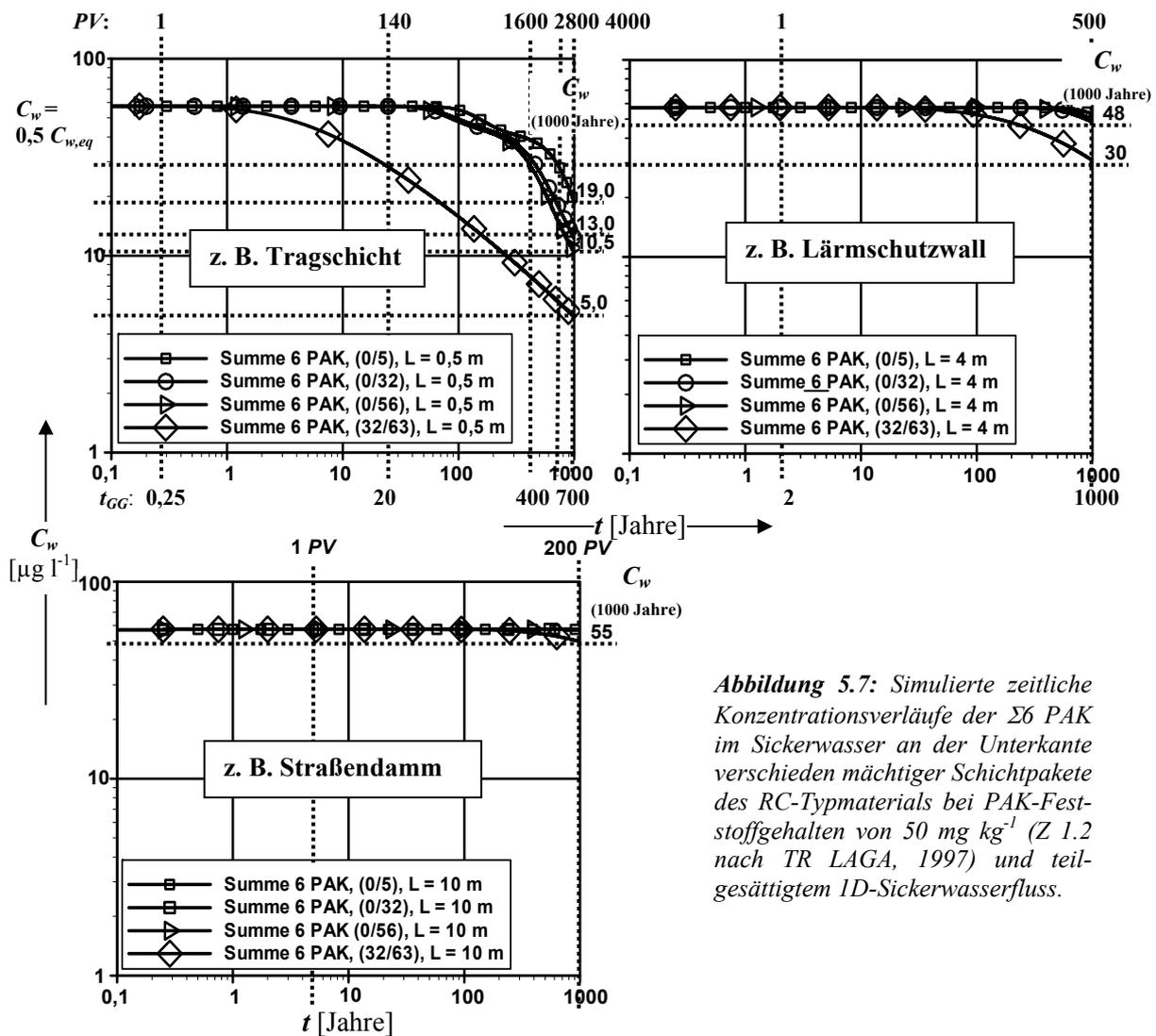


Abbildung 5.7: Simulierte zeitliche Konzentrationsverläufe der $\Sigma 6$ PAK im Sickerwasser an der Untergrenze verschieden mächtiger Schichtpakete des RC-Typmaterials bei PAK-Feststoffgehalten von 50 mg kg^{-1} (Z 1.2 nach TR LAGA, 1997) und teilgesättigtem 1D-Sickerwasserfluss.

Im Anhang sind in den Abbildungen A II-1 und A II-2 entsprechende Konzentrationsverläufe der PAK-Einzelspezies für alle Szenarien dargestellt.

Die experimentelle Klassifizierung der Materialklasse "RC-Material" zeigt, dass die prozentualen PAK-Profile im Feststoff konstant (Leitsubstanzen in Reihenfolge abnehmender Gehalte: Fth, Py, Phe, vgl. Abb. 5.1 und Tab. 5.2) und die Sorption i. d. R. nichtlinear ist. Liegen die PAK-Einzelspezies in einer ähnlichen Relativkonzentration (C_w/S) vor (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.6.5), dann resultieren für diese Materialklasse zum einen konstante PAK-Profile im Wasser (Leitsubstanzen in Reihenfolge abnehmender GG-Konzentration: Phe, Ace, Ant, Fln, Fth, Py vgl. Abb. 5.2 und Anhang II 1-2) und zum anderen gleiche zeitliche Abreicherungsabfolgen der PAK-Einzelspezies (vgl. Anhang A II. 1-2, in Reihenfolge abnehmender Gleichgewichtselutionszeit: Py, Fth, Ant, Phe, Fln, Ace). Die Elutionsverläufe der PAK-Einzelspezies (Anhänge A II. 1-2) aus der Körnung 0/5 im numerischen DIN V 19736-Szenario stimmen mit den gemessenen Daten des Langzeitelutionsversuchs für den Bauschutt der BAM der Körnung 0/4 sehr gut überein (vgl. Kapitel 4, Abschnitt 4.1, Abb. 4.1, HENZLER, 2004).

5.4.2 Übertragbarkeit der Ergebnisse kleinskaliger Säulenversuche auf großskalige Quellterme

Der wesentliche Vorteil dynamischer Säulenversuche wird in der Möglichkeit einer Trenderaussage zum Langzeitfreisetzungsverhalten der Schadstoffe "im Feld" gesehen (z. B. Berechnung der Zeit bis zur Abreicherung eines Stoffes im Feld aus der im Säulenversuch ermittelten Gleichgewichtselutionszeit. T_{GG} kann allerdings nur dann bestimmt werden, wenn innerhalb des Versuchszeitraumes ein Konzentrationsrückgang erfolgt). In Bezug auf diese Fragestellungen wird hier die theoretische Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den numerischen Säulenversuchen sowohl untereinander als auch auf die großskaligen Quelltermszenarien untersucht.

Die Sensitivitätsanalysen mit SMART+BESSY (vgl. Kapitel 4, Abschnitt 4.4.1) und experimentelle Erfahrungen belegen, dass bei der Elution homogener Probenaliquote unter

verschiedenen Versuchsrandbedingungen (unterschiedliche Kontaktzeiten), die ermittelten Gleichgewichtselutionszeiten und Konzentrationen im Tailing im Idealfall über das Kontaktzeitenverhältnis ineinander umgerechnet werden können. Voraussetzung dafür ist, dass bei verschiedenen Versuchsrandbedingungen entweder ein eindeutiger Gleichgewichtszustand herrscht, d. h. die Retardationsfaktoren bleiben bei unterschiedlichen Kontaktzeiten konstant, oder ein eindeutiger Ungleichgewichtszustand herrscht.

Zur Unterscheidung zwischen Gleichgewicht/Ungleichgewicht für die hier untersuchten Szenarien wurde das Damköhlerzahl-Konzept für heterogenes Material und zur Überprüfung der Gültigkeit einfacher Übertragungsfunktionen die analytischen Approximationsmethoden für Gemische (vgl. Kapitel 4, Abschnitt 4.5.3) herangezogen. Abbildung 5.8 zeigt die relativen Abweichungen numerisch modellierter (vgl. graphische Auswertungen der SMART+BESSY-Simulationskurven, siehe Hilfslinien in Abb. 5.6 und 5.7) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten versus Damköhlerzahlen.

Im Ergebnis zeigt sich, dass sich lediglich bei den Körnungen mit hohen Feinstkornanteilen (0/5, 0/32 und 0/56) und bei den hohen Verweilzeiten des "Sickerwassers" in den Verwertungsszenarien ein eindeutiger Gleichgewichtszustand bei Damköhlerzahlen > 40 (Einsatz der Langzeitapproximation der Diffusionsratenkonstante für Gemische nach Gl. 4-37) einstellen. Die Gleichgewichtselutionszeiten konnten mit einem Retardationskoeffizienten für die Gleichgewichtsfraction unter Berücksichtigung der Massenfraktionen der Korngrößenklassen $< 0,5$ mm (30 % - 50 %, vgl. Abb. 5.5) sehr gut approximiert werden. Folglich können die Ergebnisse der Verwertungsszenarien mittels Kontaktzeitenverhältnissen als Übertragungsfaktoren einfach ineinander umgerechnet werden ($R_{GG-Fraktion} = \text{konstant}$ und $t_{GG} = T * R_{GG-Fraktion}$, vgl. Gl. 4-19).

Weiterhin zeigen die Korrelationen, dass sich lediglich bei den Schottergemischen (32/63) und kleinen Kontaktzeiten in den Säulenversuchen ein eindeutiger Ungleichgewichtszustand bei $D^{\#} < 0,01$ einstellte (Einsatz der Kurzzeitapproximation der Diffusionsratenkonstante für Gemische nach Gl. 4-36). Die Gleichgewichtselutionszeit kann für diesen Fall mit dem Stoffübertragungslängen-Ansatz für Gemische (Gl. 4-35) sehr gut berechnet werden. Die

Tailingkonzentrationen im Säuleneluat der beiden Versuche können folglich über das Kontaktzeitenverhältnis einfach ineinander umgerechnet werden.

Bei der Mehrzahl der Szenarien zeigen Damköhler-Zahlen von $0,01 < D^{\#} < 10$, eine Interferenz aus Intrapartikeldiffusionsprozessen und Gleichgewichtsanteilen bei der Schadstoff-freisetzung an, was zu einem relativ komplexen Elutionsverhalten führt (vgl. kontinuierliches Abklingverhalten der PAK-Konzentrationen in

den Säulenversuchen mit den Körnungen 0/5, 0/32 und 0/56 und in den Verwertungsszenarien bei der Körnung 32/63). Da dieses Elutionsverhalten mit einfachen analytischen Modellen nicht hinreichend genau approximiert werden kann, führt eine einfache Übertragung der Gleichgewichtselutionszeiten aus den kleinskaligen Säulenversuchen auf die großskaligen Verwertungsszenarien mittels dem Kontaktzeitenverhältnis als Übertragungsfaktor zu Fehlinterpretationen.

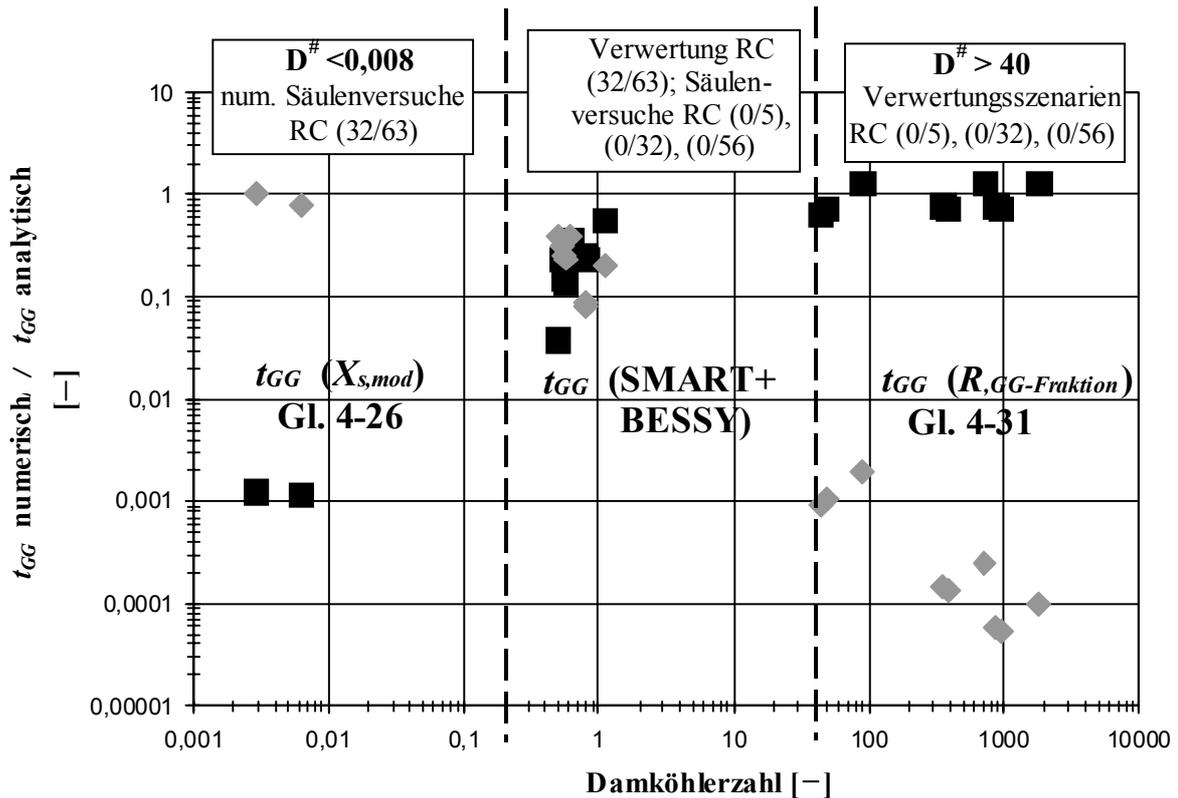


Abbildung 5.8: Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht bei der Freisetzung der $\Sigma 6$ PAK aus dem RC-Typmaterial verschiedener Körnung bei der Elution in numerischen Säulenversuchen nach DIN V 19736 bzw. Merkblatt 20 und bei der Durchsickerung verschieden mächtiger Schichtpakete zur Verwertung: Relative Abweichung numerisch modellierter (graphische Auswertung der SMART-Kurven, vgl. Abb. 5.6 und 5.7) und analytisch berechneter Gleichgewichtselutionszeiten versus Damköhlerzahlen. Quadrate: „Gleichgewichtsansatz - lokales GG“ mit R_{GG} -Fraktion unter Berücksichtigung der Feinkornanteile $\leq 0,5$ mm; Rauten: „Ungleichgewicht - Stoffübertragungslängen-Ansatz“

Die in Tabelle 5.4 dargestellten Ergebnisse einer einfachen Übertragung der Säulenversuchsergebnisse nach DIN V 19736 auf „Feldbedingungen“ bestätigen die Einschätzungen nach dem Damköhlerzahl-Konzept.

Die Umrechnung der Tailingkonzentrationen im Eluat der beiden Säulenversuchskonzepte über das Kontaktzeitenverhältnis als Übertragungsfaktor führt bei den eindeutigen Ungleichgewichtsbedingungen ($D^{\#} < 0,01$) zu hinreichend genauen Ergebnissen.

Die Gleichgewichtselutionszeiten „im Feld“, d. h. die Zeiträume bis zur Abreicherung der PAK aus den RC-Schichtpaketen, werden mit den einfachen Übertragungsfaktoren stark unterschätzt. Dies gilt auch bei der Übertragung auf Basis der Ergebnisse des Säulenversuches nach Merkblatt 20, da sich auch bei dieser Säulenversuchskonzeption trotz erhöhter Kontaktzeiten kein eindeutiger Gleichgewichtszustand einstellen konnte.

Tabelle 5.4: Übertragung numerischer Säulenversuchsergebnisse nach DIN V 19736 auf Ergebnisse des Säulenversuches nach Merkblatt 20 sowie auf großskalige Quelltermszenarien mittels der Kontaktzeitenverhältnisse als einfache Übertragungsfaktoren (Abkürzung: n.b. = nicht bestimmt)

	Szenario 1 DIN V 19736 (1998)	Szenario 2 Merkblatt 20 (LUA, 2000)	Szenario 3 Trag- Schicht	Szenario 4 Lärm- schutzwall
Übertragungsfaktoren aus Kontaktzeitenverhältnissen ($T = PV/Q = L A n / Q = L/v_a$)				
T [Jahre]	$3,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-3}$	0,3	2
Übertragungsfaktoren ($\ddot{U}F_T$)	Referenz	5	810	5405
Berechnung der Gleichgewichtselutionszeiten aus den Versuchsergebnissen des DIN V 19736: $t_{GG, gesucht} = t_{GG, DIN} \times \ddot{U}F_T$ [Jahre]				
$t_{GG, gesucht}$ Körnung (0/5) (Simulationsergebnis)	Referenzwert: 40 Tage	200 Tage (300 Tage)	89 Jahre (700 Jahre)	n.b.
$t_{GG, gesucht}$ Körnung (0/32) bzw. (0/56) (Simulationsergebnis)	Referenzwert: 20 Tage	100 Tage (160 Tage)	44 Jahre (400 Jahre)	592 Jahre (1000 Jahre)
Berechnung der Langzeitkonzentration der $\Sigma 6$ PAK aus den Versuchsergebnissen des DIN V 19736:				
$C_{w, 1000 \text{ Jahre}} = C_{w, 1000 \text{ Tage, DIN}} \times \ddot{U}F_T$, Maximalwert = $C_{w, eq}$				
$C_{w, 1000 \text{ Tage}}$ bzw. $C_{w, 1000 \text{ Jahre}}$ Körnung (0/5) (Simulationsergebnis)	Referenzwert: 0,08 $\mu\text{g l}^{-1}$	0,4 (0,32)	$C_{w, eq}$ (19)	$C_{w, eq}$ ($C_{w, eq}$)

5.5 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

SMART+BESSY wurde zur Abschätzung der diffusionslimitierten PAK-Quellstärke an der Untergrenze von Recyclingmaterialien bei deren Verwertung im Straßen- und Erdbau eingesetzt. Dabei stand die Untersuchung der Abhängigkeiten der zeitlichen Quellstärkeentwicklung von den - im Erd- und Stassenbau üblicherweise eingesetzten - Schichtmächtigkeiten (0,5 m, 4 m, 10 m) und Korngrößenverteilungen (technische Sieblinien 0/5, 0/32, 0/56, 32/63) im Vordergrund. Unabhängig von der Korngrößenverteilung wurde vereinfachend ein konstantes 1D-advektives Fließfeld bei einer Teilsättigung von 50 % und bei Sickerwasserraten von 300 mm Jahr⁻¹ angenommen. Anhand numerischer Säulenversuche nach DIN V 19736 (1998) und nach Merkblatt 20 (LUA NRW, 2000), welche sich im wesentlichen in den Kontaktzeiten und Probenmengen unterscheiden (wassergesättigtes 1D-advektives Fließen bei unterschiedlichen Perkolationsgeschwindigkeiten), wurde die theoretische Übertragbarkeit der Säulenversuchsergebnisse auf die großskaligen Quelltermszenarien beurteilt.

Zur Ableitung eines hinsichtlich der Materialkenngrößen und der Stoffverteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff/Wasser - für

den Materialstrom "Abbruchmaterialien" - möglichst repräsentativen Modellinputs wurden verschiedene Bauschutt- und Baustoffproben im Labor charakterisiert und die Stoffverteilungen mit dem hier entwickelten ASE-Kombiverfahren ermittelt. Korrelationen von Labor- und Literaturdaten für 26 Bauschutt-Einzelproben hatten zum Ziel, Möglichkeiten und Grenzen einer Materialklassifizierung für RC-Material zu überprüfen.

- Die untersuchten Bauschuttproben (n = 26) zeigen herkunftsübergreifend und trotz stark unterschiedlicher Feststoffgehalte der $\Sigma 16$ EPA-PAK konstante prozentuale PAK-Profile im Feststoff und Wasser. Die gefundenen PAK-Profile stimmen mit atmosphärischen Depositionsprofilen überein. Korrelationen der Messdaten mit nach dem K_{oc}/f_{oc} -Konzept und mit nichtlinearen Sorptionsmodellen berechneten Daten weisen auf ein nichtlineares Sorptionsverhalten der Materialien hin. Intrapartikelporositäten zeigen eine relativ geringe Schwankungsbreite.

- Die Ergebnisse sind hinsichtlich einer Materialklassifizierung erfolgsversprechend. Da Phenanthren sowohl im Feststoff als auch im Wasser eine Leitsubstanz darstellt, kann aus der gemessenen Stoffverteilung von Phenanthren zwischen Feststoff/Wasser (Konzept der chemischen Sonde) die Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies im Wasser/Feststoff und die Gesamtgehalte aus den konstanten prozentualen PAK-Verteilungsmustern

berechnet werden. Bei Bestätigung konstanter prozentualer PAK-Profile durch eine wissenschaftlich fundierte und breite Datenbasis für RC-Materialien wäre für beliebige Einzelproben der Materialklasse nach genannter Vorgehensweise eine erste "Worst-case"-Sickerwasserprognose mit vergleichsweise geringem Aufwand möglich.

Prozessbasierte Vorwärtsmodellierungen mit SMART+BESSY erlauben die Abschätzung des zeitlichen Verlaufes der Quellstärke in großskaligen Verwertungsszenarien.

- Bei derzeit zulässigen Feststoffgehalten der $\Sigma 16$ PAK von 50 mg kg^{-1} und mittleren Verteilungskoeffizienten von RC-Materialien von ca. 1000 L kg^{-1} für die PAK-Summe ist für im Straßen- und Erdbau üblicherweise eingesetzte Korngrößenverteilungen und Schichtmächtigkeiten mit einer langandauernden Prüfwertüberschreitung im Sickerwasser an der Untergrenze von Verwertungsmaßnahmen aufgrund der diffusiven Stofffreisetzung (Desorption) zu rechnen (> 1000 Jahre).
- Die für Frostschutzschichten und Tragschichten üblicherweise eingesetzten Korngrößenverteilungen weisen relativ hohe Feinkornanteile auf, welche bei den hohen Verweilzeiten "im Feld" über lange Zeiträume zu einem zeitunabhängigen Freisetzungverhalten (Gleichgewichtsbedingungen) führen. Deshalb resultiert bei stark unterschiedlichen technischen Sieblinien ein nahezu identisches PAK-Freisetzungverhalten. Schottergemische besitzen keine Feinkornanteile und zeigen folglich ein von der Korngrößenverteilung abhängiges Verhalten. Bei hohen In-situ-Kontaktzeiten kommt es anfangs zur GG-Einstellung, gefolgt von einem durch kinetische Desorptionsprozesse aus Grobfractionen limitierten Abklingverhalten.
- Bei konstanten prozentualen PAK-Profilen im Feststoff und Wasser von RC-Materialien und unter der Voraussetzung, dass im Falle eines nicht-linearen Sorptionsverhaltens alle PAK-Einzelspezies in ähnlichen Relativkonzentrationen (C_w/S) vorliegen (vgl. Kapitel 3, Abschnitt 3.6.5), resultieren neben konstanten relativen Konzentrationsniveaus der PAK-Einzelspezies auch konstante zeitliche Abreicherungsabfolgen innerhalb der Materialklasse.

Damköhlerzahlen zeigen, dass bei keinem der kleinskaligen Säulenszenarien (unterschiedliche

Kontaktzeiten und Korngrößenverteilungen) ein eindeutiger Gleichgewichtszustand herrschte. Auch bei den Korngrößenverteilungen mit hohen Feinstkornanteilen führt die Interferenz aus Intrapartikeldiffusionsprozessen und Gleichgewichtsanteilen zu einem relativ komplexen Elutionsverhalten. Eine einfache Übertragung der Gleichgewichtselutionszeiten aus den kleinskaligen Säulenversuchen auf die großskaligen Verwertungsszenarien mittels Kontaktzeitenverhältnissen als Übertragungsfaktoren führt deshalb zu Fehlinterpretationen – einer Unterschätzung der Abreicherungszeiträume im Feld (Retardationsfaktoren nehmen mit steigenden Kontaktzeiten zu). Das Damköhlerzahl-Konzept bietet jedoch, basierend auf unabhängig bestimmbar Kenngrößen, eine Entscheidungsgrundlage zur Auswahl einer geeigneten analytischen Methode zur Approximation des Freisetzungsverhaltens unter Feldbedingungen (z. B. GG-Retardationsanstaz für die Verwertungsszenarien; Stoffübertragungslängenansatz für Säulenversuche).

Bei den numerischen Quellstärkeprognosen wurden lediglich ein diffusiver Stofffreisetzungsprozess und ein advektiver Transportprozess bei konstantem Fließfeld berücksichtigt. Aktuelle Forschungsergebnisse zur Sickerwasserprognose (u. a. zusammengefasst in EBERLE, 2004) zeigen, dass auch innerhalb der Quelle selbst bei der Schadstofffreisetzung neben der Desorptionskinetik in Abhängigkeit von Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsbedingungen in Verbindung mit instationären Fließbedingungen auch weitere konzentrationsfördernde bzw. -mindernde Prozesse stattfinden können. Insofern wäre der Quellterm wie der Transportterm zu behandeln. BOLD (2004) zeigt anhand numerischer Transportprognosen mit SMART, dass Abbauprozesse theoretisch die einzigen Prozesse darstellen, welche die Schadstofftotalgehalte und damit das Langzeitgefährdungspotential abmindern können. STIEBER et al. (2004) weisen in Kleinsäulenversuchen nach, dass Bioabbau in niedrig kontaminierten mineralischen Quelltermaterialien, also in der Quelle selbst, sehr effektiv sein kann. Hinsichtlich der Abbildung der Dynamik der Biotransformation der Schadstoffe in Modellen und der instationären Fließbedingungen bestehen noch erhebliche Unsicherheiten.

6 Schlußbetrachtungen

Mittels Materialuntersuchungen im Labor und mit numerischen sowie analytischen Modellen wurden material- und schadstoffbasierte Kriterien definiert, anhand derer eine Unterscheidung zwischen Gleichgewicht/Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe vorgenommen werden kann. Diese Unterscheidung ist für die Bewertung der im Säuleneluat erhaltenen Schadstoffkonzentrationen und deren Übertragung auf Feldbedingungen im Rahmen einer Sickerwasserprognose unbedingt erforderlich.

Es wurde eine kombinierte, sequentielle Wasserelutions- und Extraktionsmethode mit ASE (Accelerated Solvent Extraction) entwickelt, mit der in einem Arbeitsgang reproduzierbare, maximale PAK-Extraktionsausbeuten gegenüber vier gängigen Extraktionsmethoden erzielt und "gleichgewichtsnahen" Konzentrationen im Wasser für verschiedene heterogene Böden und Abfälle in nur einem Arbeitsgang bestimmt werden können.

Anhand numerischer Säulenexperimenten mit dem validierten, prozessbasierten Vorwärtsmodell SMART (Modellkopplung SMART+BESSY) konnten diejenigen Material- und Stoffkenngrößen identifiziert werden, welche das diffusive Freisetzungsverhalten nichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus niedrig kontaminierten, mineralischen Materialien, in welchen die Schadstoffe ausschließlich an der Feststoffmatrix sorbiert vorliegen, maßgeblich beeinflussen.

Für eine einfache und praktikable Quellstärkeprognose wurden analytische Approximationsmethoden entwickelt, welche basierend auf numerisch identifizierten, relevanten Stoff- und Materialkenngrößen sowie hydraulischen Eigenschaften i. d. R. eine hinreichend genaue Prognose der Gleichgewichtselutionszeiten erlauben. Ein angepasstes Damköhlerzahl-Konzept eignet sich zur A-priori-Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht und damit zur Abgrenzung von Gültigkeitsbereichen der einfachen analytischen Ansätze.

Die experimentellen und analytischen/numerischen Methoden eignen sich trotz einiger vereinfachender Annahmen für eine erste Quellstärkeprognose von PAK aus Recyclingmaterialien bei der Verwertung im Straßen- und Erdbau.

Die Ergebnisse der Laboruntersuchungen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Kombination aus einer ASE-Wasserelution (99 min, Raumtemperatur), einem ASE-Folgeschritt mit dem polaren Lösemittel Aceton (10 min, 100 °C) zur Auflösung und "Mitextraktion" von Wasserresten und zwei ASE-Folgeschritten mit dem unpolaren Lösemittel Toluol (10 min, 200 °C) zur "vollständigen" Extraktion des dann wasserfreien Feststoffes eignet sich zur Ermittlung von Gesamtgehalten und einer "gleichgewichtsnahen" Konzentration organischer Schadstoffe im Wasser/Feststoff in einem Arbeitsgang im Labor.

- Mittels Korrelationen von Messdaten aus dem ASE-Kombiverfahren für verschiedene Böden und Abfälle mit linearen und nichtlinearen Sorptionsmodellen wurde nachgewiesen, dass sich auch "über Material- und Schadstoffheterogenitäten hinweg" gleichgewichtsnahen Konzentration im ASE-Wassereluat bestimmen lassen. Die untersuchten natürlichen Böden und niedrig-kontaminierten mineralischen Abfälle weisen z. T. ein stark nichtlineares Sorptionsverhalten auf.

Die Ergebnisse der Sensitivitätsanalysen mit SMART + BESSY können wie folgt zusammengefasst werden:

- SMART+BESSY eignet sich zur Untersuchung der Auswirkungen unabhängig bestimmbarer Materialparameter, Schadstoffparameter und der Versuchsrandbedingungen auf das Elutionsverhalten nichtflüchtiger organischer Schadstoffe.

- Versuchsrandbedingungen (Säulengeometrie, Einbaumassen, Pumpraten) bzw. die Verweilzeiten des Sickerwassers im Feld beeinflussen die Einstellung von Gleichgewichts-/Ungleichgewichtsbedingungen im Versuchsverlauf und den zeitlichen Konzentrationsverlauf im Säuleneluat/Sickerwasser maßgeblich.
- Die Korngröße zeigt den größten Einfluss im Vergleich der im Modell explizit berücksichtigten Materialkenngrößen auf die Einstellung von Gleichgewichts-/Nichtgleichgewichtsbedingungen und die Gleichgewichtselutionszeit.
- Die Sorptionskapazität zeigt den größten Einfluss auf die Höhe der Gleichgewichtskonzentration, die Dauer des Tailings und die Höhe der Langzeitkonzentrationen im Sickerwasser.
- In heterogenen Materialien führt die Interferenz von Schadstofffreisetzungseigenschaften verschiedener Korngrößen und Lithologien (unterschiedlichen Sorptions-eigenschaften) i. d. R. zu einem wesentlich komplexeren Elutionsverhalten als in uniform-homogenen Materialien. Das Freisetzungverhalten aus Gemischen wird durch Feinstfraktionen umso stärker dominiert, je größer die Massenfraktion und Sorptionskapazität dieser Teilfraktion im Gemisch ist.

Die Ergebnisse der analytischen Approximationen werden im folgenden zusammengefasst:

- Für nahezu jedes "numerische Säulenexperiment" konnte eine gültige analytische Methode (GG-Retardation "lokales Gleichgewicht" und der "Stoffübertragungslängenansatz") zur Approximation der numerisch simulierten Gleichgewichtselutionszeiten (SMART) gefunden werden.
- Für Damköhlerzahlen > 100 (die Kontaktzeit ist relativ hoch gegenüber der Diffusions-/Reaktionszeit) stimmen die nach dem Gleichgewichtsansatz berechneten analytischen Daten gut mit den numerischen Daten überein. Unter Ungleichgewichtsbedingungen fällt $D^\#$ unter den Wert 1 ab und die Berechnungen nach dem Stoffübertragungslängenansatz ergeben eine gute Übereinstimmung. In einem "Damköhler-Fenster" von $0,01 < D^\# < 100$ kann der Prozess der retardierten Intrapartikeldiffusion nur numerisch beschrieben werden
- Dieselben analytischen Ansätze eignen sich auch zur Approximation des Freisetzungsverhaltens aus Korngrößen- und Lithologiegemischen, indem gewichtet gemittelte Stofftransfer- oder Verteilungskoeffizienten eingeführt werden. Damköhlerzahlen für die hier untersuchten Korngrößen und/oder Lithologiegemische in numerischen Säulenversuchen zeigen lediglich eine gleichgewichtsnahel Elution an. Das heisst, dass das Freisetzungverhalten nicht alleine durch die Feinstkomponenten dominiert, sondern auch durch Intrapartikeldiffusionsprozesse in Grobfraktionen mitbeeinflusst wird. Eine alleinige Betrachtung der Retardation für die Feinstfraktion (Gleichgewichtsfraction) führt deshalb zu einer, wenn auch geringen Überschätzung der Gleichgewichtselutionszeiten.

Abschließend wurden die Methoden dieser Arbeit zur Abschätzung der PAK-Quellstärke eines experimentell charakterisierten und klassifizierten Recyclingmaterials in numerischen Säulenversuchen mit unterschiedlichen Kontaktzeiten und in realitätsnahen Verwertungsszenarien im Straßen- und Erdbau eingesetzt. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bauschuttproben ($n = 26$) zeigen herkunftsübergreifend und trotz stark unterschiedlicher Feststoffgehalte der $\Sigma 16$ EPA-PAK konstante prozentuale PAK-Profile im Feststoff und Wasser. Das Sorptionsverhalten der PAK in Recyclingmaterialien ist i. d. R. nichtlinear. Da Phenanthren sowohl im Feststoff als auch im Wasser eine Leitsubstanz darstellt, können aus der gemessenen Stoffverteilung von Phenanthren zwischen Feststoff/Wasser (chemische Sonde z. B. im ASE-Kombiverfahren) die Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies im Wasser/Feststoff und die Gesamtgehalte aus den konstanten prozentualen PAK-Profilen berechnet werden.

- Auch bei Einhaltung der Zuordnungswerte im Feststoff nach TR LAGA (1997) kann die diffusive Freisetzung von PAK aus verschiedenen technischen Körnungen des RC-Materials mit mittlerer Sorptionskapazität ($K_d \approx 1000 \text{ L kg}^{-1}$) zu einer langandauernden PW-Überschreitung im Sickerwasser an der Untergrenze von Tragschichten verschiedener Mächtigkeiten (0,5-10 Meter) führen.

- Die vorgeschriebenen technischen Körnungen für Tragschichten (0/5, 0/32, 0/63) weisen hohe Feinkornanteile auf, die zu

ähnlichem PAK-Freisetzungverhalten im Gleichgewicht führen.

- Bei konstanten prozentualen PAK-Profilen von RC-Materialien resultieren stets konstante relative Konzentrationsniveaus im Wasser und konstante zeitliche Abreicherungsabfolgen.
- Berechnete Damköhlerzahlen zeigen, dass sich auch bei erhöhten Kontaktzeiten im Säulenversuch (z. B. nach Merkblatt 20) bei keiner der technischen RC-Körnungen ein lokales GG einstellen kann. Deshalb führt eine einfache Übertragung der Ergebnisse kleinskaliger Säulenversuche auf die Feldszenarien mittels Kontaktzeitenverhältnissen als Übertragungsfaktoren zu einer starken Unterschätzung der In-situ-„Abreicherungszeiten“.

Die Ergebnisse dieser Arbeit erlauben folgende zentrale Aussagen für die Praxis der Sickerwasserprognose:

- Das ASE-Kombiverfahren könnte bei erfolgreicher Validierung als „Schnelltest“ für eine „Worst-case“-Sickerwasserprognose eingesetzt werden (direkte Übertragung der „maximalen“ GG-Konzentrationen). Liegt die ASE-Wassereluatkonzentration eines Untersuchungsmaterials unterhalb der gesetzlichen Prüfwerte (PW) für den Pfad-Boden-Grundwasser, wäre das Material sowohl im Sinne des Vorsorgeprinzips bei der Verwertung als auch im Rahmen einer Sickerwasserprognose als unbedenklich einzustufen. Die experimentell bestimmten Verteilungskoeffizienten zwischen Feststoff/Wasser können als Input für Sickerwasserprognose-Modelle und die resultierenden Stoffverteilungsmuster (z. B. PAK-Profile) im Feststoff/Wasser bei Gleichgewicht zu Materialklassifizierungen herangezogen werden. Ein Vergleich der ASE-Wassereluatkonzentrationen mit Säuleneluatkonzentration erlaubt zudem eine Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht im Säulenversuch.
- Bei der Übertragung von Säulenversuchsergebnissen auf das Feld müssen die ergebnisbeeinflussenden Effekte der Versuchsrandbedingungen berücksichtigt werden. Ggf. ist eine Anpassung der Versuchsrandbedingungen notwendig. Bei der Übertragung der Ergebnisse wassergesättigter Säulenversuche auf das In-situ-Sickerwasser muss beachtet werden, dass die Kontaktzeiten in der ungesättigten Zone bei ungesättigten Fließen unter der Annahme eines

homogenen stationären Fließfeldes im Mittel wesentlich höher sind als beim wassergesättigtem Fließen. Bei direkter Übertragung der Versuchsergebnisse einer Elution bei Ungleichgewicht werden deshalb die In-situ-Sickerwasserkonzentrationen i. d. R. unterschätzt. Die Sorptionskapazität steuert letztendlich die sich einstellende Maximal- bzw. Gleichgewichtskonzentration, welche für die Bewertung einer Grundwassergefährdung auf der Grundlage von Konzentrationen (Prüfwertvergleich) entscheidend ist. Die Sorptionskapazität steuert zudem den Zeitraum, über welchen die Gleichgewichtskonzentration am Ausgang der Quelle zu erwarten ist.

- Mit den Modellierungen wird eine bessere Abstimmung von Säulenversuchsexperimenten auf die Fragestellung (C_{max} bei Gleichgewicht oder F_{max} bei Ungleichgewicht) ermöglicht. Dies erlaubt eine optimierte Planung des Säulenversuchs hinsichtlich der Versuchsdauer (Arbeitsplanung und Kostenkalkulation), der zu erwartenden Konzentrationen (Bestimmung der Analysemethoden), des Wasserdurchsatzes (anfallende Abwassermenge) und der Probenahmezeitpunkte.
- Mit einfachen analytischen Approximationen und einfachen mathematischen Kriterien kann basierend auf messbaren Kenngrößen A-priori zwischen Gleichgewicht/Ungleichgewicht unterschieden werden, was für eine Interpretation der Ergebnisse hinsichtlich einer Gefahrenbeurteilung unbedingt erforderlich ist. Die analytischen Approximationsmethoden sind auf der Basis von Tabellenkalkulationsprogrammen praktikabel einsetzbar.
- Trotz einiger Vereinfachungen erlauben Quelltermszenarien mit SMART+BESSY folgende zentrale Aussagen: Bei mittleren Sorptionskapazitäten der Recyclingmaterialien und zulässigen Grenzwerten der $\Sigma 16$ PAK im Feststoff von 50 mg l^{-1} besteht das Potential einer PW-Überschreitung im Sickerwasser über lange Zeiträume. Die Verwertungsmaßnahmen führen zu „PAK-Langzeitquellen“. Das heißt lediglich Abbauprozesse könnten Schadstofftotalgehalte und damit das Gefährdungspotential für das Grundwasser abmindern.

7 Literaturverzeichnis

- ALLEN-KING, R. M., GRATHWOHL, P., BALL, W. P. (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks.- *Adv. Wat. Res.*, 25, 985-1016.
- ARCHIE, G.E. (1942): The electrical resistivity log as an aid in determining some reservoir characteristics.- *Trans. AIME*, 146, 54-62.
- BALL, W.P. (1989): Equilibrium sorption and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material.- Ph.D. Dissertation, Stanford University, Stanford, Ca.
- BALL, W.P., ROBERTS, P.V. (1991): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material, 2. Intraparticle diffusion.- *Environ. Sci. Technol.*, 25, (7), 1237-1249.
- BALL, W.P., XIA, G., DURFEE, D.P., WILSON, R., BROWN, M., MACKAY, D.M. (1997): Hot-methanol extraction for the analysis of volatile organic chemicals in subsurface samples from Dover AFB, DE.- *Ground Water Monit. Rem.*, 17, 104-121.
- BAM (2003): Herstellung von Referenzmaterialien.- In: EBERLE, S.H., OBERACKER, F. (2003): Langfassungen der Vorträge.- Dokumentation zur Zwischenpräsentation der Ergebnisse der Projektnehmer im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Heinrich-Sontheimer-Laboratorium für Wassertechnologie (HSL), Karlsruhe, 18-19. Februar 2003, 468.
- BANNICK, C., G., LEUCHS, W., RUF, J. (2000): Boden- und Altlastensanierung zum Schutz des Grundwassers -die Vorgaben der BBodSchV zum Ermessen im Einzelfall.- *altlastenspektrum*, 4/2000.
- BBODSCHG (1998): Gesetz zum Schutz des Bodens vom 17. März 1998.- *Bundesgesetzblatt*, 16, 505-510.
- BBODSCHV (1999): Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung vom 16. Juli 1999.- *Bundesgesetzblatt*, Teil I, Nr.36, 1554-1682.
- BEAR, J. (1979): *Hydraulics of Groundwater*.- McGraw-Hill, New York, 764.
- BJORSETH, A. (1986): *PAH in Work Atmospheres*.- Boca Raton, Florida, USA.
- BLANKENHORN, I. (1997): Elutionsverfahren zur Beurteilung von Grundwasserbelastungen durch Altlasten und Grundwasserschadensfälle“, 36/97, LfU Baden-Württemberg, Karlsruhe.
- BLUME, A. (1983): Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) am Arbeitsplatz.- *BIA Report*, 3/82.
- BÖHME, M.; LEUCHS, W. (2002): Grundsätze des vorbeugenden Grundwasserschutzes - Strategiepapier der LAWA für die Abfallverwertung und den Produkteinsatz.- *Bodenschutz*, 4, 126 – 129.
- BOLD, S. (2004): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, C 72, 72.
- BOVING, T. B., GRATHWOHL, P. (2001): Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity.- *Journal of Contaminant Hydrology*, 53, 85-100.
- BRUSSEAU, M. L., JESSUP, R.E., RAO, P.S.C. (1990): Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes.- *Environmental Sciences and Technology*, 25, 134-142.
- BUNDESREGIERUNG (1991): Zielfestlegung der Bundesregierung zur Vermeidung, Verringerung oder Verwertung von Bauschutt, Baustellenabfällen, Erdaushub und Straßenaufbruch.- Bonn.
- BUWAL (2000): Richtlinie für die Durchführung von Eluattests (Säulenversuch) gemäss Altlastenverordnung, Vollzug Umwelt, http://www.umwelt-schweiz.ch/buwal/de/fachgebiete/fg_altlasten/service
- CARMO, A.M., HUNDAL L.S., THOMPSON, M.L. (2000): Sorption of hydrophobic organic compounds by soil materials: Application of unit equivalent Freundlich coefficients.- *Environ. Sci. Technol.*, 34, 4363-4369.
- CHIOU, C.T., PETERS, L.J., FREED, V.H. (1979): A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds.- *Science*, 206, 11, 831-832.

- COLE, D.R. (1983): Theory and application of adsorption and ion exchange reaction kinetics to In-situ-leaching of ores.- In: Augustithis, S.S. (Ed.): Leaching and diffusion in rocks and their weathering products. Athens, Greece (Theophrastus), 3-28.
- COLLANDER, R. (1951): The partition of organic compounds between higher alcohols and water.- Acta Chem. Scand., 5, 774-780.
- CONNAUGHTON, D.F., STEDINGER, J.R., LION, L.W., SHULER, M.L. (1993): Description of time-varying desorption kinetics: release of naphthalene from contaminated soils.- Environ. Sci. Technol., 27, 12, 2397-2404.
- CRANK, J. (1975): Mathematics of diffusion, 2nd ed.- Oxford University Press, London.
- DAGAN, G., CVETKOVIC, V. (1996): Reactive transport and immiscible flow in geological media. I. General theory.- Proc. R. Soc. London A, 452, 285-301.
- DIERSCH, H.-J.G. (2002): FEFLOW – Reference manual.- WASY Ltd., Berlin.
- DIN EN 12457-4 (2002): Charakterisierung von Abfällen - Auslaugung - Übereinstimmungsuntersuchung für die Auslaugung von körnigen Abfällen und Schlämmen - Teil 2: Einstufiges Schüttelverfahren mit einem Flüssigkeits-/ Feststoffverhältnis von 10 l/kg für Materialien mit hohem Feststoffgehalt und mit einer Korngröße unter 4 mm (ohne oder mit Korngrößenreduzierung).- Beuth Verlag, Berlin
- DIN V 19736 (1998): Ableitung von Konzentrationen organischer Stoffe im Bodenwasser.- Beuth Verlag, Berlin, derzeit zurückgezogen.
- DIONEX (2000): Extraktion von PAK aus umweltrelevanten Proben mit ASE (Accelerated Solvent Extraction) – Applikationsnote 313.- DIONEX GmbH, Idstein
- DUPEYRON S., DUDERMEL P.M., COUTURIER D., GUARINI P. & DELATTRE J.M. (1999): Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils: A comparison between focused microwave assisted extraction, supercritical fluid extraction, subcritical solvent extraction, sonication and Soxhlet techniques.- International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 73, 191-210.
- EBERHARDT, C., GRATHWOHL, P. (2002): Time scales of organic contaminant dissolution from complex source zones: coal tar pools vs. blobs.- *Journal of Contaminant Hydrology* 59, 45-66.
- EBERLE, S.H. (2004): Langfassungen der Vorträge.- Dokumentation zur Zwischenpräsentation der Ergebnisse der Projektnehmer im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Heinrich-Sontheimer-Laboratorium für Wassertechnologie (HSL), Karlsruhe, 23-24. März 2004, (im Druck)
- EZZEL, J.L., RICHTER, B.E., FELIX, W.D., BLACK, S.R. (1995): A Comparison of Accelerated Solvent Extraction with Conventional Solvent Extraction for Organophosphorus Pesticides and Herbicides.- LCGC, 13, 5, 390.
- FARRELL, J., REINHARD, M. (1994): Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. 2. Kinetics.- Environ. Sci. Technol., 28, 1, 53-72.
- FETTER, C.W. (1993): Contaminant hydrogeology.- Macmillan Publishing Company, New York.
- FINKEL, M. (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien.- Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten, C47, 98.
- FINKEL, M., LIEDL, R., TEUTSCH, G. (1998): A modelling study on the efficiency of groundwater treatment walls in heterogeneous aquifers.- In: Groundwater Quality: remediation and protection, IAHS Publications, 250.
- FINKEL, M., LIEDL, R., TEUTSCH, G. (1999): Modelling surfactant-enhanced remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons. – Environ. Modell. Softw., 14, 203-211.
- FLITTNER, M. (1999): Systematik der Bearbeitung von Altlasten – Was ändert sich bei der stufenweisen Bearbeitung?.- Vortrag beim fortbildungsverbund boden und altlasten Baden-Württemberg, Seminar 8/99 am 16.9.1999 in Stuttgart.
- FÖRSTNER, U., GRATHWOHL, P. (1997): Ingenieurgeochemie.- Springer, 392.
- FRANK, H., EVANS, M. (1945): Free volume and entropy in condensed systems. III. Mixed liquids.- Journal of Chemical Physics, 13, 507-532.

- FREEMAN, D. J., CATELL, F. C.R. (1990): Woodburning as a Source of Atmospheric Polycyclic Aromatic Hydrocarbons.- *Environ. Sci. Technol.*, 24, 10, 1581-1585.
- FREUNDLICH, H. (1909): *Kapillarchemie*.- Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig.
- GAN, J., PAPIERNIK, S., K., KOSKINEN, W., C., YATES, S., R. (1999): Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for analysis of pesticide residues in soil.- *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 33, No. 18, 1999, 3249-3253.
- GARMS, CH. (2000): Synthese c^{13} -markierter polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe.- Dissertation am Fachbereich Chemie der Universität Hamburg, www.sub.uni-hamburg.de/opus/volltexte/2000/241/pdf/Disse.pdf, 139.
- GEWALD, T. (1996): Der Einfluss der Desorptionskinetik bei persistenten Grundwasserkontaminationen-Laboruntersuchungen zur Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus Aquifersanden.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, C 28, 67.
- GOCHT, T. (2004): Massenbilanzierung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes: Atmosphärische Deposition, Anreicherung in Böden und Transport in das Grundwasser.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*.
- GÖRG, H. (2001): Bauen für den Umweltschutz: Es gibt viel zu tun – nur wissen wir nicht wann!.- *Altlasten Spektrum*, 2/2001, 152-153.
- GÖRG, H. (2001): Wohin mit Bodenaushub und Abbruchmassen? - Perspektiven für die Bauwirtschaft?.-Vortrag bei Boden und Altlasten Symposium 2001, Umweltbundesamt, Berlin
- GRATHWOHL, P. (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on K_{oc} - correlations.- *Environ. Sci. Technol.*, 24, 1687-1693.
- GRATHWOHL, P. (1997): Gefährdung des Grundwassers durch Freisetzung organischer Schadstoffe: Methoden zur Berechnung der In-situ- Schadstoffkonzentrationen.- *Grundwasser*, 4, 157-166.
- GRATHWOHL, P. (1998): Diffusion in Natural Porous Media: Contaminant Transport, Sorption/Desorption and Dissolution Kinetics.- Kluwer Academic Publishers, 224.
- GRATHWOHL, P. (2000a): Elemente der Sickerwasserprognose zur Gefahrenbeurteilung "Grundwasser" bei kontaminierten Böden/Materialien/Altlasten.- *Handbuch Bodenschutz, BoS. Lfg. V/00*, 40.
- GRATHWOHL, P. (2000b): Materialuntersuchungen in Säulenversuchen als Teil der Sickerwasserprognose: Konzeption, Reproduzierbarkeit, Kosten und Interpretation der Ergebnisse.- *Bodenschutz*, 2/00, 2-6.
- GRATHWOHL, P., FARRELL, J., REINHARD, M. (1990): Desorption kinetics of volatile organic contaminants from aquifer materials.- 343-350, In: Arendt, F., Hinsenveld, M., van den Brink, W.J. (Eds.): *Contaminated Soil '90*, Netherlands (Kluwer Academic Publishers).
- GRATHWOHL, P., REINHARD, M. (1993): Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale.- *Environ. Sci. Technol.*, 27, 12, 2360-2366.
- GRATHWOHL, P., KLENK, I. (2000): Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS).- In: W. Harder et al., (eds). *ConSoil 2000*, 831 - 834, Leipzig
- GRATHWOHL, P., HALM, D. (2001): Groundwater risk assessment at contaminated sites (GRACOS).- In: Seiler, K.-P., Wohnlich, S.: *New Approaches Characterising Groundwater Flow*, Proceedings of the XXXI International Association of Hydrogeologists Congress, poster presentation and extended abstract, München, Germany 10.09-14.09.2001, Volume 1.
- GRATHWOHL, P., SUSSET, B. (2001): Sickerwasserprognose für organische Schadstoffe Grundlagen und Stand der Forschung.- *altlasten spektrum*, 6/2001, 285-293.
- GRATHWOHL, P., SUSSET, B. (2003): Unterscheidung Gleichgewicht/Nichtgleichgewicht in Säulenversuchen zur Elution organischer Schadstoffe: Materialuntersuchungen und Modellentwicklung.- Schlussbericht zum Teilprojekt 02WP0081 im F&E-Verbundvorhaben "Sickerwasserprognose" des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie (BMBF), PtWt+E Forschungszentrum Karlsruhe (FZK).
- GREGG, S., J., SING, K.S.W. (1982): Adsorption, surface area and porosity: 2nd edition.- Academic Press Inc., London, U.K.

- GRIMMER, G. (1985): Vorkommen, Analytik und Bedeutung der PAK als Umweltcarcinogene.- Erdöl, Kohle, Erdgas, Petrochemie, 38, 7, 310-314.
- GUTSCHE, H., HEIKE, T. (1990): Altlasten auf ehemaligen Gaswerksgebieten: Einführung in die Problematik.- DVGW-Schriftreihe, Nr. 45, 7-16.
- HAHN, R. (1999): Anwendung der neuen Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) – was ändert sich in der Vorgehensweise?.- Vortrag beim Fortbildungsverband Boden und Altlasten Baden-Württemberg, Seminar 8/99 am 16.9.1999 in Stuttgart.
- HARMON, T.C., ROBERTS, P.V. (1994): Comparison of intraparticle sorption and desorption rates for a halogenated alkene in a sandy aquifer material.- Environ. Sci. Technol., 28, 9, 1650-1660.
- HAUCK, M., SCHULZ, W. (2000): Schnellelution mit der ASE im Vergleich zu DIN 38414 Teil 4 (DEV S4-Verfahren). - Untersuchungen i. A. der DIONEX GmbH, Idstein.
- HAWTHORNE S., YANG, Y., MILLER, D.J. (1994): Extraction of Organic Pollutants from Environmental Solids with Sub- and Supercritical Water.- Analytical Chemistry 66, 2912-2920.
- HAWTHORNE S.B., GRABANSKI C.B., MARTIN E., MILLER D.J. (2000): Comparisons of Soxhlet extraction, pressurized liquid extraction, supercritical fluid extraction and subcritical water extraction for environmental solids: recovery, selectivity and effects on sample matrix.- Journal of Chromatography A 892, 421-433.
- HAYDUK, W., LAUDIE, H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for nonelectrolytes in dilute aqueous solutions.- AIChE Journal, 20, 611-615.
- HEEMKEN, O.P., THOBALD, N., WENCLAWIAK, B.W. (1997): Anal. Chem.- 69, 2171.
- HENZLER, R., MADLENER, I., GRATHWOHL, P. (2002): An Automated ASE-Method for Aqueous Leaching of PAHs at Elevated Temperatures.- In: Halm D. & Grathwohl P.: *Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS)Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten* C61, 208-212.
- HENZLER (2004): Quantifizierung und Modellierung der PAK-Elution aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien. - Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C76, 97.
- HLUG (2001): Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden - Grundwasser; Sickerwasserprognose.- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie, *Handbuch Altlasten*, 3, 80.
- HUBERT, A., K. D. WENZEL (2001): Accelerated solvent extraction - More efficient extraction of POPs and PAHs from real contaminated plant and soil samples.- Rev. Analyt. Chem. 20, 2, 101-144.
- JÄGER, R. (1996): Modellierung nichtlinearer Intra-Partikel-Diffusion in heterogenem Aquifermaterial.- Diplomarbeit, University of Tübingen, Tübingen.
- JÄGER, R., LIEDL, R. (2000): Prognose der Sorptionskinetik organischer Schadstoffe in heterogenem Aquifermaterial.- Grundwasser 2, 5, 57-66.
- JENNINGS, A. A., KIRKNER, D. J. (1984): Instantaneous equilibrium approximation analysis.- Journ. Hydraul. Eng., 10, 1700-1717.
- JENSEN, D., HOFER, F., EZZELL, J., RICHTER, B. (1996): Rapid preparation of environmental samples by accelerated solvent extraction (ASE).- Polycyclic Aromatic Compounds, 9, 233-240.
- JOHNSON, R.L., PANKOW, J.F. (1992): Dissolution of dense chlorinated solvents into groundwater. 2. Source functions for pools of solvents.- Environ. Sci. Technol., 26, 5, 896-901.
- KARICKHOFF, S., BROWN, D., AND SCOTT, T. (1979): Sorption of hydrophobic pollutant on natural sediments.- *Wat. Res.*, 13, 241-248.
- KILLOPS, S.D., KILLOPS, V.J. (1997): Einführung in die organische Geochemie.- Enke Verlag, Stuttgart, 230.
- KLEINEIDAM, S. (1998): Der Einfluss von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser. - Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA), C42, 82.
- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., GRATHWOHL, P. (1999a): Impact of grain scale heterogeneity on slow sorption kinetics.- Environ. Tox. Chem., 18, 8, 1673-1678.
- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., GRATHWOHL, P. (1999b): Influence of petrographic composition/organic matter distribution of fluvial aquifer sediments on the sorption of hydrophobic contaminants.- *Sedimentary Geology*.

- KLEINEIDAM, S., RÜGNER, H., LIGOUIS, B., GRATHWOHL, P. (1999c): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene.- *Environ. Sci. Tech.*, 33, 10, 1637-1644.
- KLEINEIDAM, S., SCHÜTH, C., AND GRATHWOHL, P. (2002): Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants.- *Environ. Sci. Tech.*, 36, 4689-4697.
- KLENK, I. (2000): Transport of Volatile Organic Compounds (VOC) from soil gas to groundwater.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, C 55, 70.
- KUMMER, N.-A. (1999): Hydrodehalogenierung und Hydrierung von (Chlor-) Kohlenwasserstoffverbindungen an verschiedenen Edelmetallkatalysatoren in wässriger Lösung.- unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen, 74.
- LAGA (2003): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Abfällen.- Technische Regeln-Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) 20, Überarbeitung, Endfassung vom 06.11.2003, www.laga-online.de.
- LAWA (2002): Grundsätze des vorsorgenden Grundwasserschutzes bei Abfallverwertung und Produkteinsatz.- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, www.lawa.de.
- LAWA (2003): Geringfügigkeitsschwellen (Prüfwerte) zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen.- Länderarbeitsgemeinschaft Wasser, Entwurf vom 6.02.03.
- LEUCHS, W. (2003): LAGA Mitteilung 20, Vorschläge für neue Eluat-Zuordnungswerte in den Technischen Regeln Boden.- *Terra Tech*, TT2 Altlastenrecht, 11-12
- LEUCHS, W.; DELSCHEN, T.; BERTRAM, H.-U.; KOCH, D.; ZERBE, H.-D. (2003): Ableitung von Eluatwerten für die Verwertung von Bodenmaterial als Schüttgut - Konzept und Vorschläge für Zuordnungswerte.- *Bodenschutz*, BoS 39., Lfg. XII/03, 3750, 38.
- LfW (2001): Untersuchung und Bewertung von Altlasten, schädlichen Bodenveränderungen und Grundwasserverunreinigungen - Wirkungspfad Boden-Gewässer.- Merkblatt Nr. 3.8/1, Bayerisches Landesamt für Wasserwirtschaft
- LIEDL, R., PTAK, T. (2003): Modelling of diffusion-limited retardation of contaminants in hydraulically and lithologically non-uniform media.- *Journ. Cont. Hydrol.*, submitted
- LOYEK, D. (1998): Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase. - Dissertation am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen.
- LUA NRW (2000): Empfehlungen für die Durchführung und Auswertung von Säulenversuchen gemäß Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV).- LUA-Merkblatt Nr. 20, Landesumweltamt NRW, Essen, 14.
- LUA NRW (2002): Vollzugshilfe zur Gefährdungsabschätzung "Boden-Grundwasser" – Hinweise zur Untersuchung und Bewertung von Grundwassergefährdungen durch Altlasten nach Bodenschutzrecht.- Materialien zur Altlastensanierung und zum Bodenschutz (MALBO), 17, 120.
- LUTHY, R.G., AIKEN, G.R., BRUSSEAU, M.L., CUNNINGHAM, S.D., GSCHWEND, P.M., PIGNATELLO, J.J., REINHARD, M., TRAINA, S.J., WEBER, W.J. JR. UND WESTALL, J.C. (1997): Sequestration of hydrophobic organic contaminants by geosorbents.- *Environ. Sci. Technol.*, 31, 3341-3347.
- MACKAY, D., SHIU, W.-Y. (1977): Aqueous solubility of polynuclear aromatic compounds. -*Jour. Chem. Eng. Data* 22: 399-402.
- MADLENER, I. (2004): Methodenentwicklung zur Untersuchung des PAK-Schadstoffaustrags aus bindigem Material. *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, 75.
- MADLENER, I, HENZLER, R., GRATHWOHL, P. (2003): Material Investigations to determine the leaching behaviour of PAHs at elevated temperatures.- In Halm, D., Grathwohl, P.: "Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites" Proceedings of the 2nd GRACOS workshop, oral presentation and extended abstract, Tübingen.
- MARTIN, H., GRATHWOHL, P. (1999): Entwicklung von Adsorptionsfiltern zum Monitoring der Deposition hydrophober organischer Schadstoffe.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, *Bodenschutz* 2, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg und Umweltbundesamt; Karlsruhe/Berlin, 72-90.

- MATTHESS, G., UBELL, K. (1983): Allgemeine Hydrogeologie - Grundwasserhaushalt.- Lehrbuch der Hydrogeologie, Band 1, Bornträger, Berlin.
- MAYER, A.S., MILLER, C.T. (1996): The influence of mass transfer characteristics and porous media heterogeneity on nonaqueous phase dissolution. - *Wat. Res. Res.* 32, 6, 1551-1567.
- MCLACHLAN, M.S. (1997): Sammelmethode für die Bestimmung des Eintrags organischer Spurenstoffe in Böden.- Fachgespräch Ermittlung atmosphärischer Stoffeinträge in den Boden, Handbuch Boden, Band 5, Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg; Karlsruhe, 67-78.
- MERKEL, P. (1996): Desorption and release of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH) from contaminated aquifer materials.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C*, 32, 76.
- MERKEL, T. (1995): Auswirkungen polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe auf die Umwelt bei der Verwertung pechhaltiger Straßenbaustoffe.- *Schriftenreihe des Institutes für Straßenwesen und Eisenbahnbau der Ruhr-Universität Bochum*, Heft 8, 123.
- MILLER, C.T., POIRIER-MCNEILL, M.M., MAYER, A.S. (1990): Dissolution of trapped nonaqueous phase liquids: mass transfer characteristics. - *Wat. Res. Res.* 26, 11, 2783-2796.
- MUNLV (2001): Anforderungen an den Einsatz von mineralischen Stoffen aus industriellen Prozessen im Straßen- und Erdbau.- Gemeinsamer Runderlass des Ministeriums für Umwelt und Naturschutz, Landwirtschaft und Verbraucherschutz (MUNLV) IV – 3 – 953-26308 – IV – 8 – 1573-30052- und des Ministeriums für Wirtschaft und Mittelstand, Energie und Verkehr – VI A 3 – 32-40/45 – vom 9.10.2001, 22.
- NIEDERSÄCHSISCHER ARBEITSKREIS SICKERWASSERPROGNOSE (2001): Die Sickerwasserprognose in der Praxis – Ergebnisbericht und Anwendungsempfehlungen einer interdisziplinären niedersächsischen Arbeitsgruppe, Entwurf (Stand Juli 2001), 39.
- NEIDHART, V.H. (1999): Notwendigkeit und Vorteile eines Bodenschutzgesetzes.- *Zeitschrift für angewandte Geologie*, 45, 4, 198-201.
- OGATA, A., BANKS, R.G. (1961): A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media.- *U.S. Geological Survey Professional Paper*, 411-A Washington.
- PFEIFFER, F., ODENSAß, M., SCHROERS, S. (1999): Abschätzung des Stoffeintrages in das Grundwasser nach Bodenschutz und Altlastenverordnung.- *altlasten spektrum*, 3/99, 144-154.
- PIGNATELLO, J.J. (1989): Sorption dynamics of organic compounds in soils and sediments.- In: Sawhney, B.L., Brown, K. (Eds.): *Reactions and movement of organic chemicals in soils*, 474 S.. Madison, Wisconsin, USA (soil science society of America), 45-81.
- PIGNATELLO, J.J., FERRANDINO, F.J., HUANG, L.Q. (1993): Elution of aged and freshly added herbicides from soil.- *Environ. Sci. Technol.*, 27, 8, 1563-1571.
- PTACEK, C.J., GILLHAM, R.W. (1992): Laboratory and field measurements of non-equilibrium transport in the Borden aquifer, Ontario, Canada.- *Journ. Cont. Hydrol.*, 10, 119-158.
- PYKA, W. (1994): Freisetzung von Teer Inhaltsstoffen aus residualer Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungskinetik. - *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C45*, 76.
- RECKHORN, S.B.F., ZUQUETTE, L.V., GRATHWOHL, P. (2001): Experimental Investigations of Oxygenated Gasoline Dissolution.- *Journ. Environ. Eng.*, 3/2001, 208-216.
- REINSTORF, F., SUSSET, B., MARRE, D., GRATHWOHL, P., WALTHER, W. (2001): Modelle zur Sickerwasserprognose.- *Bodenschutz*, 1-01, 18-24.
- RICHTER, B.-E. (2000): Extraction of hydrocarbon contamination from soils using accelerated solvent extraction.- *Journ. Chrom., A*, 874, 217-224.
- RICHTER, B., JONES, B., EZZELL, J.L., FELIX, D., ROBERTS, K.A., LATER, D.W. (1995): An accelerated solvent extraction system for the rapid preparation of environmental organic compounds in soil.- *American Laboratory*, 27, 4, 24-28.
- RICHTER, B., JONES, B., EZZELL, J.L., PORTER, N. (1996): Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation.- *Analytical Chemistry*, 68, 1033-1039.
- RLW (1975): Richtlinien für den ländlichen Wegebau.- Kuratorium für Wasser- und Kulturbauwesen e.V und Deutscher Verband für Wasserwirtschaft e.V., Heft 103, Hamburg und Berlin, Verlag Paul Parey.

- ROBERTS, P.V., GOLTZ, M.N., MACKAY, D.M. (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 3. Retardation estimates and mass balances for organic solutes.- *Wat. Res. Res.*, 22, 13, 2047-205.
- ROMERO, R., SIENRA, R., RICHTER, P. (2002): Efficient screening method for determination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in airborne particles. Application in real samples of Santiago-Chile metropolitan urban area. *Atm. Environ.*, 36, 2375-2381.
- ROTHER, A., FRIESE, K. (2001): PAK-Muster in Böden ehemaliger Bauschuttdeponien.- *Z.dt.geol.Ges.*, 152/1, 99-107.
- RSTO (2001): Richtlinien für die Standardisierung des Oberbaus von Verkehrsflächen – RstO 01, Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, Ausgabe 2001.
- RUDEK, R., EBERLE, S.H. (2001): Der Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung – Ein Überblick.- *altlasten spektrum* 6/2001, 294-304.
- RÜGNER, H. (1998): Einfluss der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. - *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, C39, 78.
- RÜGNER, H., KLEINEIDAM, S., GRATHWOHL, P. (1999): Long-term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials.- *Environ. Sci. Tech.*, 33, 10, 1645 – 1651.
- SCHANTZ, M.M., NICHOLS, J.J., WISE, S.A. (1997): Evaluation of pressurized fluid extraction for the extraction of environmental matrix reference materials.- *Analytical Chemistry*, 69, 4210-4219.
- SCHETTLER, I. (1998): Tiefenhorizontierte Schadstoffverteilung im Grundwasser eines Gaswerkstandorts (Testfeld Süd): Felderprobung von Multilevelpackersystemen und Laborversuche zur Eignung von Probenahmeschläuchen.- unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Geologisches Institut der Universität Tübingen.
- SCHMIDT, T. (2001): Sickerwasserprognose – Aktivitäten in den Ländern.- *altlasten spektrum*, 6/2001, 310-314.
- SCHMID, T., ZEISBERGER, V. (2001): Sickerwasserprognose in Vollzug und Praxis - Richtlinie zur Beurteilung des Wirkungspfades Boden – Grundwasser.- *altlastenspektrum*, 5/2001, 221-228.
- SCHNEIDER, W., STÖFEN, H. (2002): Relevanz des Quellterms bei der Sickerwasserprognose.- *Bodenschutz*, 4, 130 –140.
- SCHÜTH, CH. (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA) Reihe C19*, 80.
- SCHWEIZERISCHER BUNDESRAT (1998): Verordnung über die Sanierung von belasteten Standorten (Altlasten-Verordnung, AltIV) vom 26. August 1998 (Stand 13. Oktober 1998).
- SETH, R., MACKAY, D., AND MUNCKE, J. (1999): Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals.- *Environ. Sci.Tech.*, 33, 2390-2394.
- SIMON, S. (1998): Bodenschutz und Bodenverwertung, Konsequenzen des vorgeschlagenen untergesetzlichen Regelwerks für die Praxis.- *TerraTech*, 1/1998, 24-27.
- SIMS, R.C., OVERCASH, M.R. (1983): Fate of Polynuclear Aromatic Compounds (PNA) in Soil-Plant Systems.- *Residue Reviews*, Vol. 88, Springer Verlag N. Y. Inc., 1-68.
- SIMUNEK, J., HUANG, K., VAN GENUCHTEN, M.TH (1998): The HYDRUS code for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media.- *Res. Rep.*, U.S. Department of Agriculture, Riverside, 144.
- SORG, K.-P. (1999): Erfahrungen in der Anwendung der DIN V 19735 und DIN V 19736 (Elutionsverfahren).- In: „Anwendung der neuen Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) – was ändert sich in der Vorgehensweise?“, Seminar 8/99 des Fortbildungsverbundes Boden und Altlasten Baden-Württemberg, Stuttgart.
- STAHR, K. (1999): das Bundes-Bodenschutzgesetz und die Vorsorge für die Erhaltung der Böden und ihrer Funktionen.- *Zeitschrift für Angewandte Geologie*, 45, 4, 202-208.
- STEIDLE, D. (2000): Ubiquitäre Belastung von Böden in Tübingen durch Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) – Vergleich verschiedener Extraktionsmethoden, Versuch einer Korrelation von PAK-Gehalten mit der magnetischen Suszeptibilität von Böden.- unveröffentlichte Diplomarbeit am Lehrstuhl für Angewandte Geologie der Universität Tübingen, 52.

- STIEBER, M., BROST, I., THIEM, A. (2004): Bedeutung des mikrobiellen Abbaus für den Transport persistenter organischer Schadstoffe in der ungesättigten Zone.- In: EBERLE, S.H. (2004): Langfassungen der Vorträge.- Dokumentation zur Zwischenpräsentation der Ergebnisse der Projektnehmer im BMBF-Förderschwerpunkt „Sickerwasserprognose“, Heinrich-Sontheimer-Laboratorium für Wassertechnologie (HSL), Karlsruhe, 23-24. März 2004, (im Druck)
- SPURLOCK, F.C., BRIGGAR, J.W. (1994): Thermodynamics of organic chemical partition in soils. 1. Development of a general partition model and application to linear isotherms.- *Environ. Sci. Technol.*, 28, 996-1002.
- STOPPKA, B. (2003): Prognose des Salzaustrags aus Straßenbaustoffen in die Sickerzone.- Schriftenreihe des Institutes für Straßenwesen und Eisenbahnbau der Ruhr-Universität Bochum, 16, 153.
- SUSSET, B., DELSCHEN, T., LEUCHS, W. (2004): Stoffaustrag aus mineralischen Abfällen: Untersuchung der zeitlichen Quellstärkeentwicklung in Großlysimetern des LUA NRW.- Beitrag in Tagungsband zur 37. Essener Tagung für Wasser – und Abfallwirtschaft vom 24. bis 26. März, Essen
- TAC (2000): Report of workshop on limit setting for environmental protection around landfills.- Directive 1999/31/EC on the landfill waste, The Hague, June 2000, unveröffentlicht
- TERTON, H. (1994): Auswirkungen der lithologischen Zusammensetzung des Horkheimer Aquifermaterials auf die Sorption von Phenanthren.- unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Tübingen.
- TL RC-TOB (1995): Technische Lieferbedingungen für Recyclingbaustoffe in Tragschichten ohne Bindemittel.- Forschungsgesellschaft für Straßen- und Verkehrswesen, Köln, Ausgabe 1995.
- TOTSCHKE, K.U. (1998): Reaktiver Stofftransport in Böden: Optimierte Experimentdesigns zur Prozessidentifikation. Bayreuther Bodenkundliche Berichte, 75, Universität Bayreuth, Bayreuth.
- TR LAGA (1997): Anforderungen an die stoffliche Verwertung von mineralischen Reststoffen/Abfällen - Technische Regeln.- Mitteilungen der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA), Nr. 20.
- TRENCK, K.-T., RÖDER, R., SLAMA, H., MARKARD, C., KÜHL, C. (1999): Ableitung von Geringfügigkeitsschwellen zur Beurteilung von Grundwasserverunreinigungen.- Statusbericht in *Umweltmed. Forsch. Prax.* 4, 3, 168-183.
- US-EPA (1995): Test Methods for Evaluating Solid Waste, Method 3454 Accelerated Solvent Extraction, US-EPA SW-843, Washington, DC, January, 3rd edn., Update III US GIPO.
- VAN DER ZEE, S.E.A.T.M., VAN RIEMSDIJK, W.H. (1987): Transport of reactive solute in spatially variable soil systems.- *Water Resour. Res.*, 23, 11, 2059-2069.
- VAN KREVELEN, D.W. (1993): *Coal*.- 3rd. edition.- Elsevier, Amsterdam.
- VERSCHUEREN, K. (1996): *Handbook of environmental data on organic chemicals*. Van Nostrand Reinhold, New York.
- WEBER, W.J., JR, MC GINLEY, P.M. UND KATZ, L.E. (1991): Sorption phenomena in subsurface systems: Concepts, models, and effects on contaminant fate and transport.- *Wat. Res. Res.*, 25, 499-528.
- WEERD, H., LEIJNSE, A., RIEMSDIJK, W.H. (1998): Transport of reactive colloids and contaminants in groundwater: effect of nonlinear kinetic interactions.- *Journ. Cont. Hydro.*, 32, 313-331.
- WEHRER, M., TOTSCHKE, K.U. (2003): Non-Equilibrium transport of reactive solutes: identification of processes and sensitivity analysis by means of breakthrough curves in column outflow experiments.- *Z. Pflanzenernährung und Bodenkunde*.
- WEIB, H. (1997): Anleitung für den Aufbau von Säulenversuchen und für die Befüllung von Säulen.- unveröffentlichte Methodenkonkretisierung zur DIN V 19736.
- WEIB, H. (1998): Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten.- *Tübinger Geowissenschaftliche Arbeiten (TGA)*, C45, 111.
- WEIB, H., EBERHARDT, C., GRATHWOHL, P. (1997): Säulenversuche zur Grundwassergefährdungsabschätzung an kontaminierten Standorten.- *TerraTech*, 5, 52-55.
- WIELE-DIXKENS, B. (2003): Erfahrungen mit der Sickerwasserprognose bei Gefährdungsabschätzungen, Vortrag beim Bildungszentrum für die Entsorgungs- und Wasserwirtschaft GmbH (BEW) in Essen am 2. Juli, 2003

- WERTH, C.J., CUNNINGHAM, J.A., ROBERTS, P.V., REINHARD, M. (1997): Effects of grain-scale mass transfer on the transport of volatile organics through sediments. 2. Column results.- *Wat. Res. Res.*, 33, 2727-2740.
- WU, S., GSCHWEND, P.M. (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils.- *Environ. Sci. Technol.*, 20, 7, 717-725.
- XIA, G. (1998): Sorption behaviour of nonpolar organic chemicals on natural sorbents, Ph.D. Thesis, The Johns Hopkins University, Baltimore, MD.
- XIA, G. UND BALL, W.P. (1999): Adsorption-Partitioning uptake for nine nonpolar organic chemicals on natural geological material.- *Environ. Sci. Technol.*, 33, 262-269.
- XING, B. UND PIGNATELLO, J.J. (1997): Dual mode sorption of low polarity compounds in glassy polymere (vinyl chloride) and soil organic matter.- *Environ. Sci. Technol.*, 31, 792-799.
- YOUNG, D.F., BALL, W.P. (1995): Effects of column conditions on the first-order rate modeling of nonequilibrium solute breakthrough.- *Water Resource Research*, 31, 9, 2181-2192.
- ZTV T-StB (1998): Zusätzliche Technische Vertragsbedingungen und Richtlinien für Tragschichten im Straßenbau – ZTV T-StB 95.- Forschungsgesellschaft für Straßen und Verkehrswesen, Köln, Ausgabe 1998.
- ZULOAGA, O., FITZPATRICK, L.J., ETXEBARRIA, N., DEAN, J.R. (2000): Influence of solvent and soil type on the pressurised fluid extraction of PAHs. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 634-638.

8 Anhang

Table A 1.1: Übersicht zu den Untersuchungsmaterialien, Materialbeschreibungen, Bodenkenndaten und Untersuchungsumfang mit ASE

Probe / Standort	Entnahmetiefe [cm]	Bodenart ¹	Bemerkungen	Untersuchungsumfang	ASE-Extraktionsreihen ²
BII/BIII Oberboden Innenstadt, Tübingen	3-10/10-15	Ls3, G1/ Ls3, G2	Oberboden und künstliche Auffüllungen Gartenanlage Innenstadt	1. ASE 2. Hot 3. Methanol 4. Büchi-M. 5. Soxtherm-Cyclohex. 6. Soxtherm - M.	V1 (BII): US-EPA (1:1) -US-EPA(1:1) V2 (BII): M2(1:1) - M2(1:1) V1 (BIII): M4 (1:1) - M4(1:1) V2 (BIII): M4 - M4
HHS Schlick aus Hafenbecken Hamburg	Obere Schlickschicht	Tu3	Sieb- und Trenngut aus Hafenschlick (Aufbereitung nach METHA-Verfahren)	1. ASE 2. Hot - M.	V1(GF): M3-M4 V2(QF): M3-M4 V3: M3-M2 V4: M3×12-M4-M4
KA 2,2 – 2,5 Auelehm 30 m abströmig des Schadensherds (Karlsruher Gaswerkstandort)	220 – 250	Lf, viele Pflanzenreste	Auelehm, fluviatiles Sediment aus dem Rheintal	1. ASE 2. Hot - M.	V1: M3-M4-M1-M5
GS II – MAG Geislingen MAG-Gaswerk, Gießereisand	?	S, Yb, Yzg, Bhk	künstl. Auffüllung Grobsand mit Kohle-, Schlacken, Ziegelresten	1. ASE 2. Hot - M.	V: M3-M4-M1-M5
SK SWF Steinkohle Decazeville, SW-Frankreich	?	Steinkohle	fein-pulverisiert	1. ASE 2. Hot - M.	V: M3-M4-M1-M5
Lias ε Tonstein Schwäbische Alb	?	Lias, Tonsteine	fein-pulverisiert	1. ASE 2. Hot - M.	V: M3-M4-M1-M5

¹ Bodenansprache nach Bodenkundlicher Kartieranleitung (AG BODEN, 1994):

Ah/aAh: humoser Oberbodenhorizont/dito, mit Auendynamik; Ls2/3/4: sandiger Lehm (Ls): schwach/mittel/stark sandig; S: Sand; Tu2/Tu3: schluffiger Ton (Tu): schwach/mittel schluffig; Gr/G/g: Grus/Kies/Grobkies; G1/2/3/5: Anteil in Volumen-% Kies: < 2/2-10/10-25/50-75; Lf/Tf:

Auenlehm/Auenablagerungen, schluffig-tonig; Yb/Ygl/Yzg: anthropogene Beimengungen (Y):

Bauschutt/Glas/Ziegel; Bhk/Bmu: biogene Beimengungen (B): Holzkohle/Molluskenschalen

²V: Versuchsreihe (Probe in Versuchszelle wird mit beschriebenen Methoden mehrmals nacheinander extrahiert, separate Sammlung des Extraktes in Probegläsern nach jeweiligem Methodenlauf); M1-M2-Methodenbezeichnungen (siehe Tab. A 1.2), Methoden werden in Folgeextraktionen "hintereinandergeschaltet"; (1:1) Mischungsverhältnis NASO₄/Probe (gewichtsbezogen)

(GF)/(QF): Glasfaserfilter/Quarzfilter, keine Zusatzbezeichnung bedeutet Glasfaserfilter

Tabelle A I.2: Übersicht zu den ASE-Testmethoden und ASE-Geräteeinstellungen

Methode 1 (M1): ASE-Cyclohexan		Methode 2 (M2): ASE-Methanol	
schedule no.	1	schedule no.	2
static time [min]	10	static time [min]	10
temperature [°C]	100	temperature [°C]	100
flushing [%]	0	flushing [%]	60
purge time [sec]	300	purge time [sec]	300
Wasser [%]	0	Wasser [%]	0
Methanol [%]	0	Methanol [%]	100
Aceton [%]	0	Aceton [%]	0
Cyclohexan [%]	100	Cyclohexan [%]	0
Toluol [%]	0	Toluol [%]	0
Dichlormethan [%]	0	Dichlormethan [%]	0
Methode 3 (M3): ASE-Wasser		Methode 4 (M4): ASE-Aceton	
schedule no.	3	schedule no.	4
static time [min]	99	static time [min]	10
temperature [°C]	Raumtemperatur (20-30°C)	temperature [°C]	100
flushing [%]	0	flushing [%]	60
purge time [sec]	300	purge time [sec]	300
Wasser [%]	100	Wasser [%]	0
Methanol [%]	0	Methanol [%]	0
Aceton [%]	0	Aceton [%]	100
Cyclohexan [%]	0	Cyclohexan [%]	0
Toluol [%]	0	Toluol [%]	0
Dichlormethan [%]	0	Dichlormethan [%]	0
Methode 5 (M5): ASE-Toluol			
schedule no.	5		
static time [min]	10		
temperature [°C]	200		
flushing [%]	60		
purge time [sec]	300		
Wasser [%]	0		
Methanol [%]	0		
Aceton [%]	0		
Cyclohexan [%]	0		
Toluol [%]	100		
Dichlormethan [%]	0		

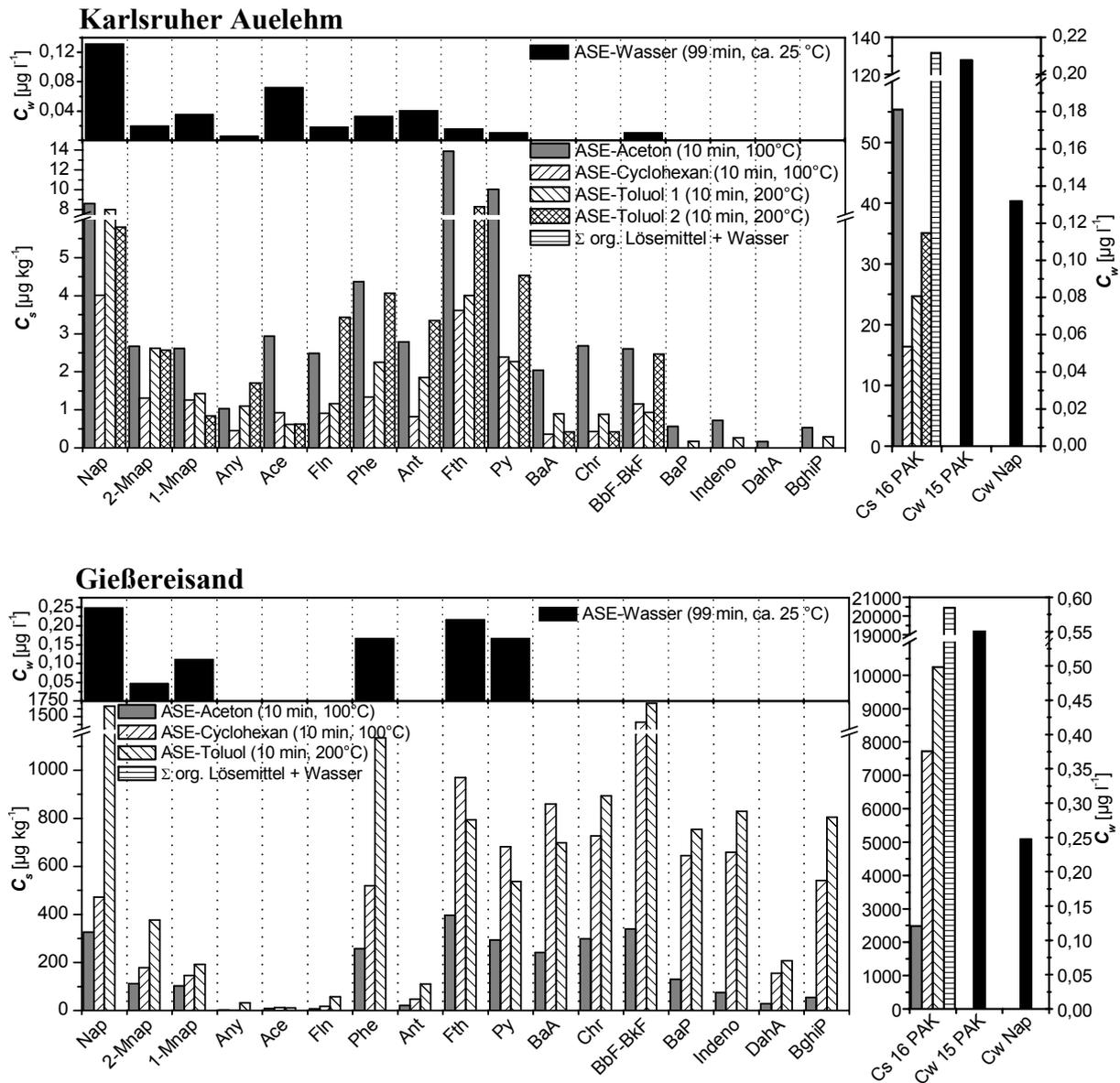
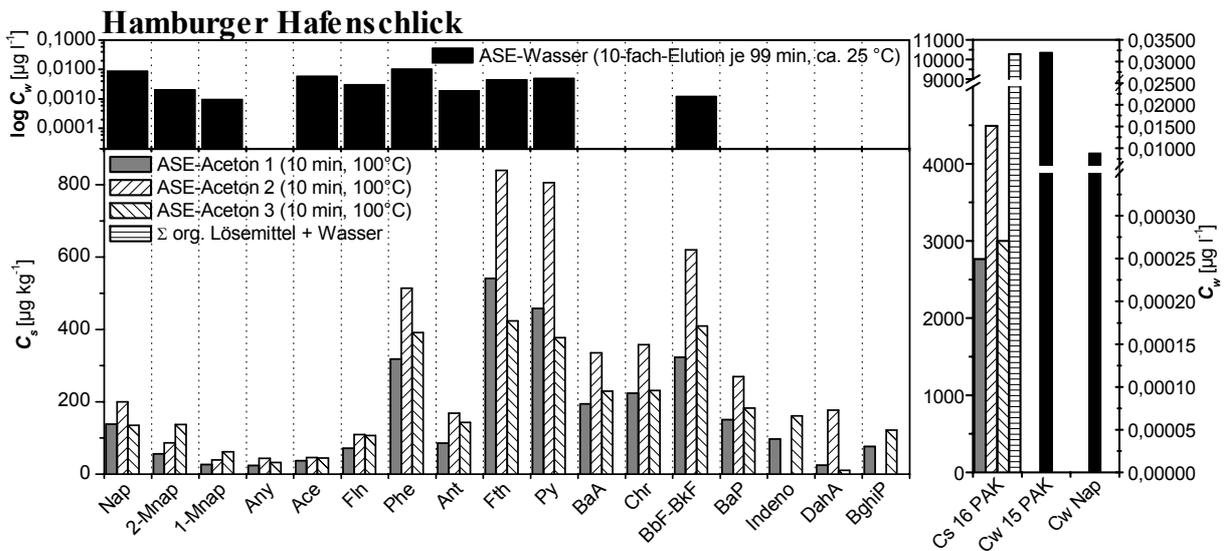
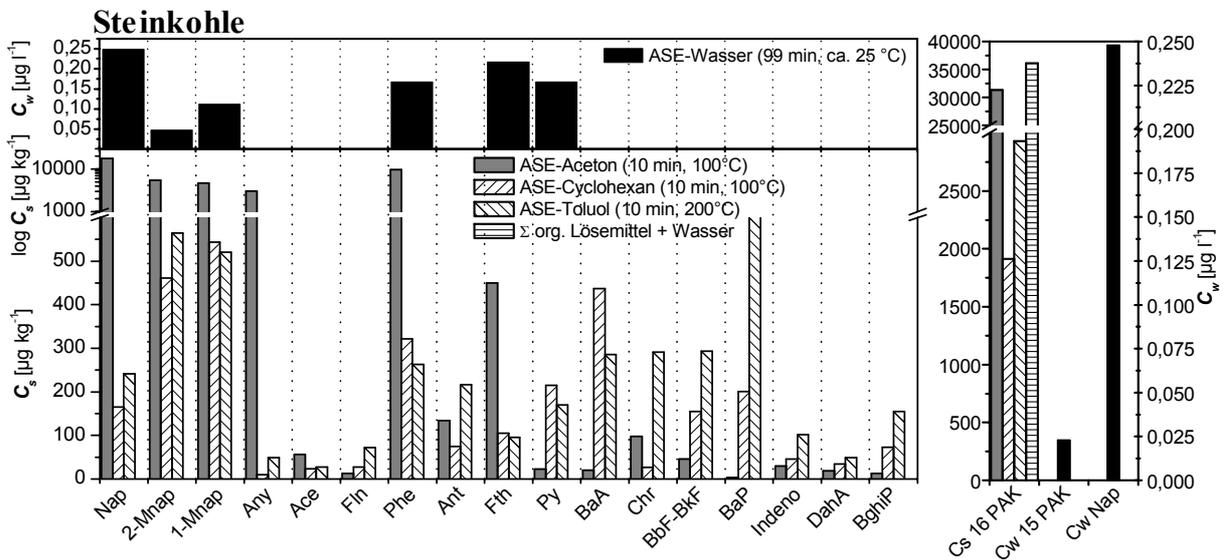
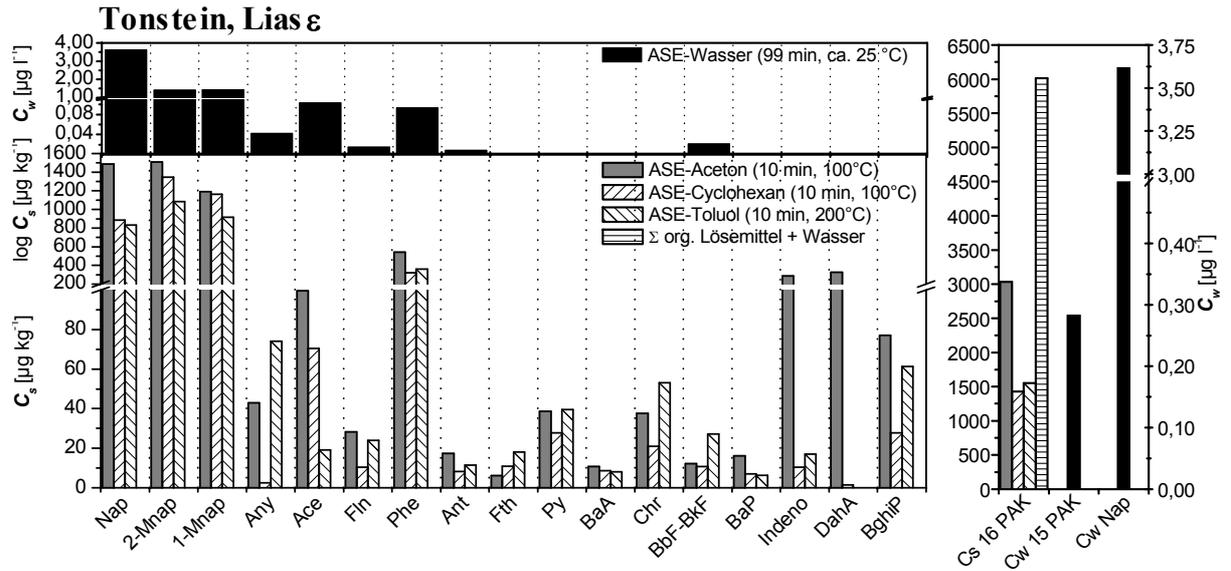


Abbildung A I.1/1-2: Ergebnisse der kombinierten ASE-Wasserelextraktion und -Folgeextraktion mit verschiedenen polaren und unpolaren organischen Lösemitteln. Links: absolute Feststoffkonzentrationen der 18 PAK Einzelspezies, rechts: Konzentration der $\Sigma 16$ EPA-PAK für ASE-Einzelschritte bzw. für die Summe aller Extraktionsschritte (inklusive Wasserelextraktion in $[\mu\text{g kg}^{-1}]$), separat; Konzentration der $\Sigma 15$ EPA-PAK und von Naphthalin im ASE-Wasserelextrakt; oben: absolute Konzentrationen der 18 PAK Einzelspezies im ASE-Wasserelextrakt.



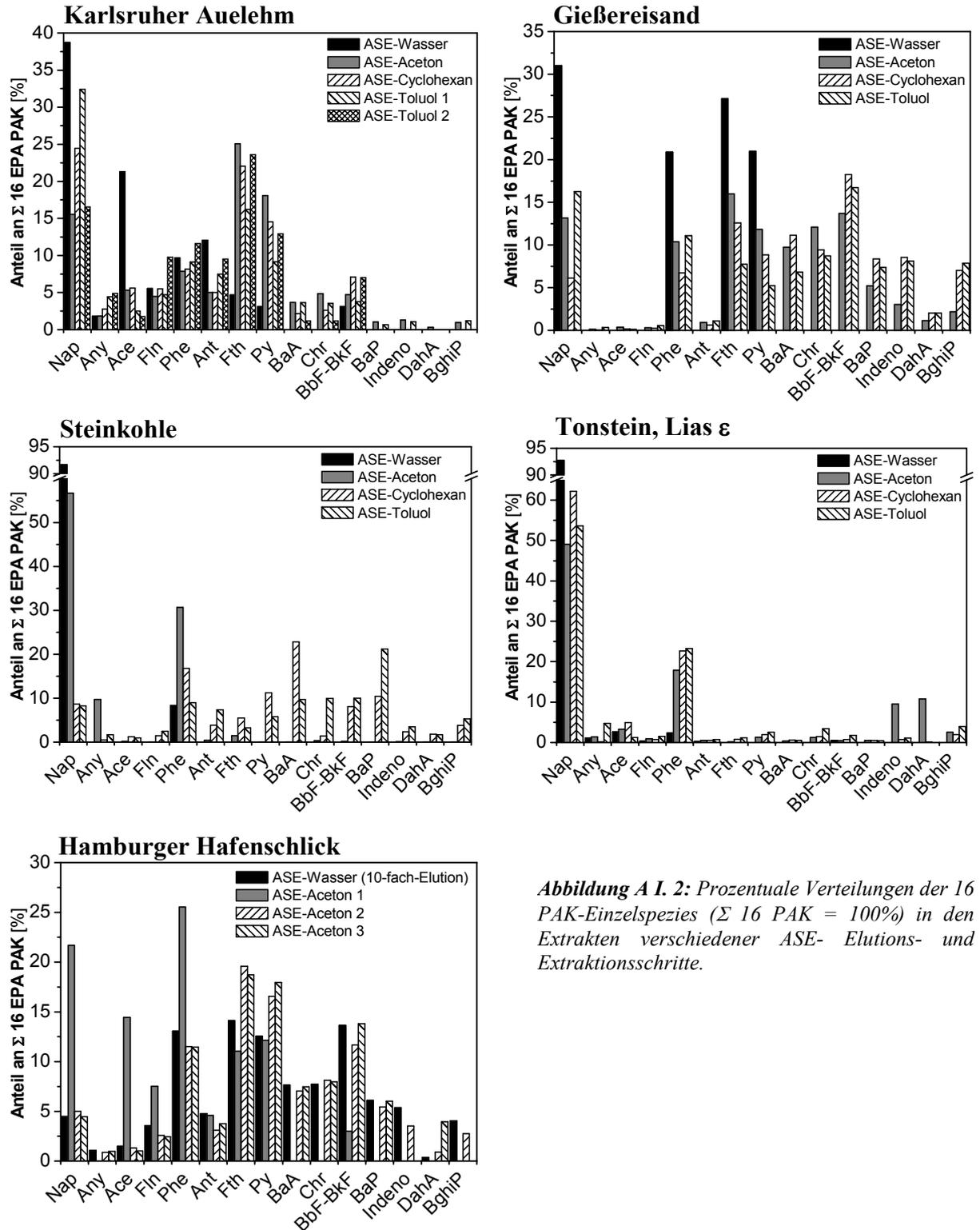


Abbildung A I. 2: Prozentuale Verteilungen der 16 PAK-Einzelspezies ($\Sigma 16$ PAK = 100%) in den Extrakten verschiedener ASE- Elutions- und Extraktionsschritte.

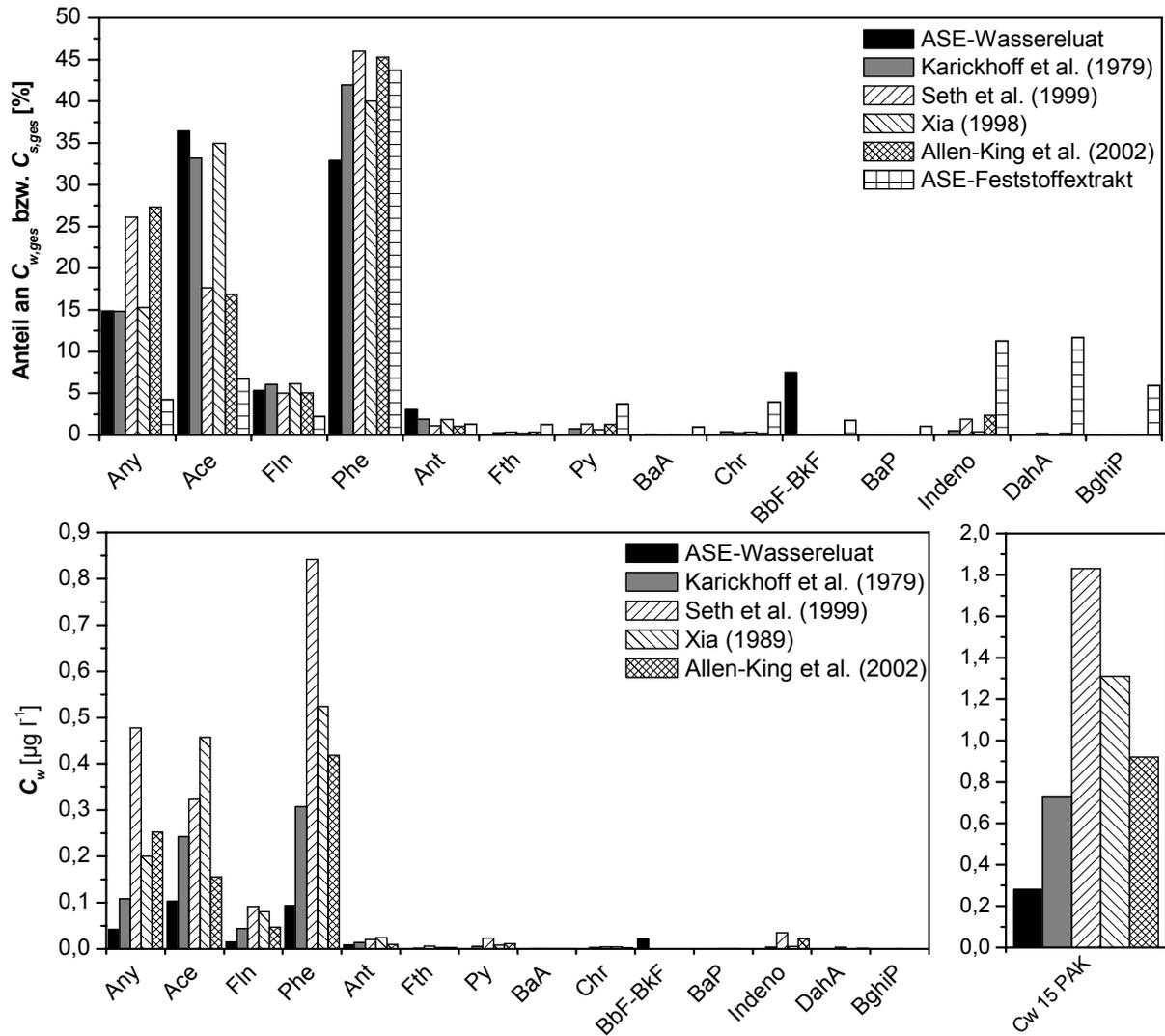


Abbildung A 1.3/1: Prozentuale Verteilung der PAK im Lias ε -Tonstein (ASE-Feststoffextraktion) und daraus nach verschiedenen empirischen Korrelationen berechnete Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser. Oben: gemessene und berechnete prozentuale Verteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff bzw. Wasser; unten links: gemessene und berechnete Verteilungen der Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies bzw. der $\Sigma 15$ EPA-PAK im Wasser (unten rechts).

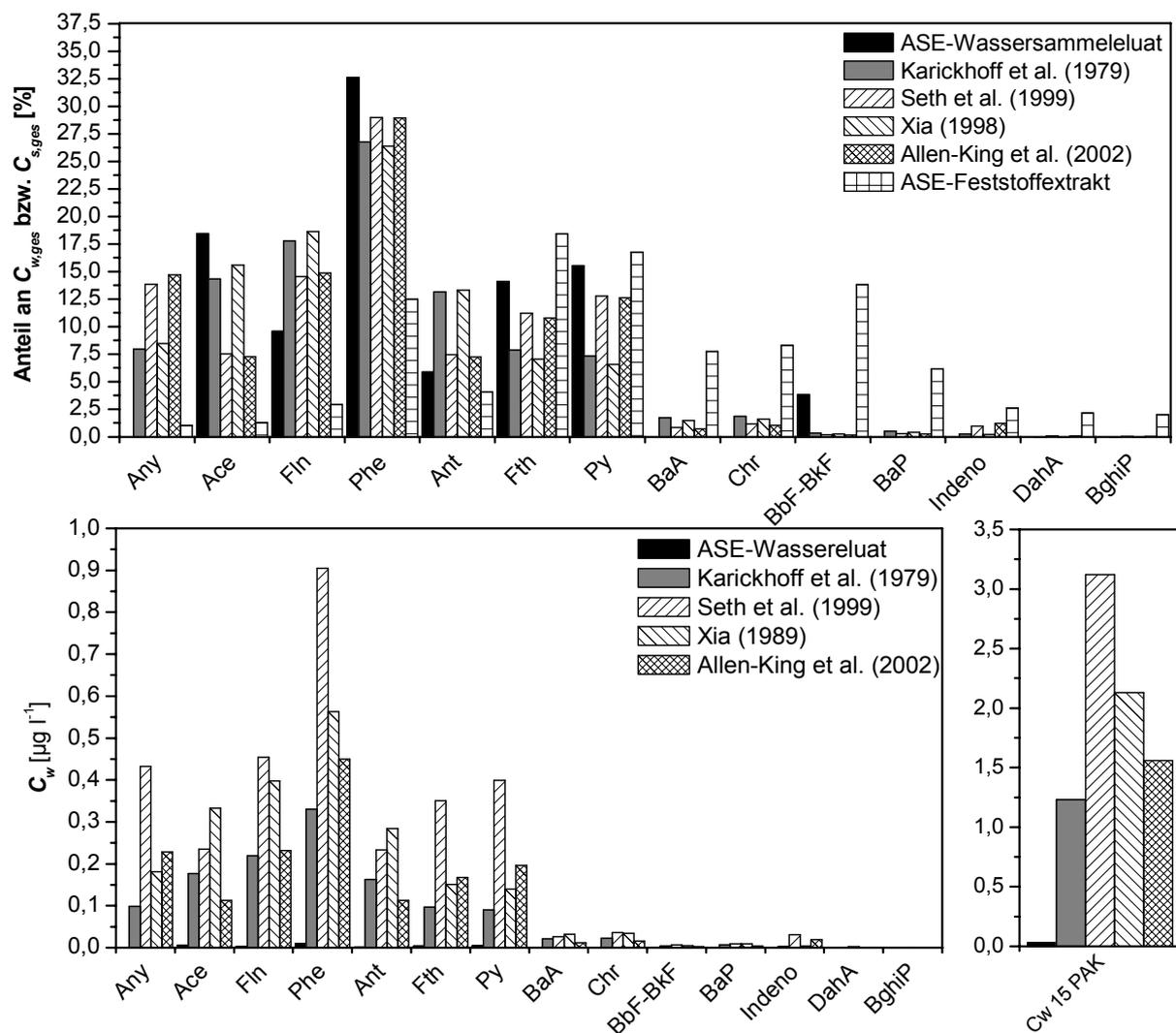


Abbildung A I.3/2: Prozentuale Verteilung der PAK im Hamburger Hafenschlick (ASE-Feststoffextraktion) und daraus nach verschiedenen empirischen Korrelationen berechnete Gleichgewichtskonzentrationen im Wasser. Oben: gemessene und berechnete prozentuale Verteilungen der PAK-Einzelspezies im Feststoff bzw. Wasser; unten links: gemessene und berechnete Verteilungen der Absolutkonzentrationen der PAK-Einzelspezies bzw. der $\Sigma 15$ EPA-PAK im Wasser (unten rechts).

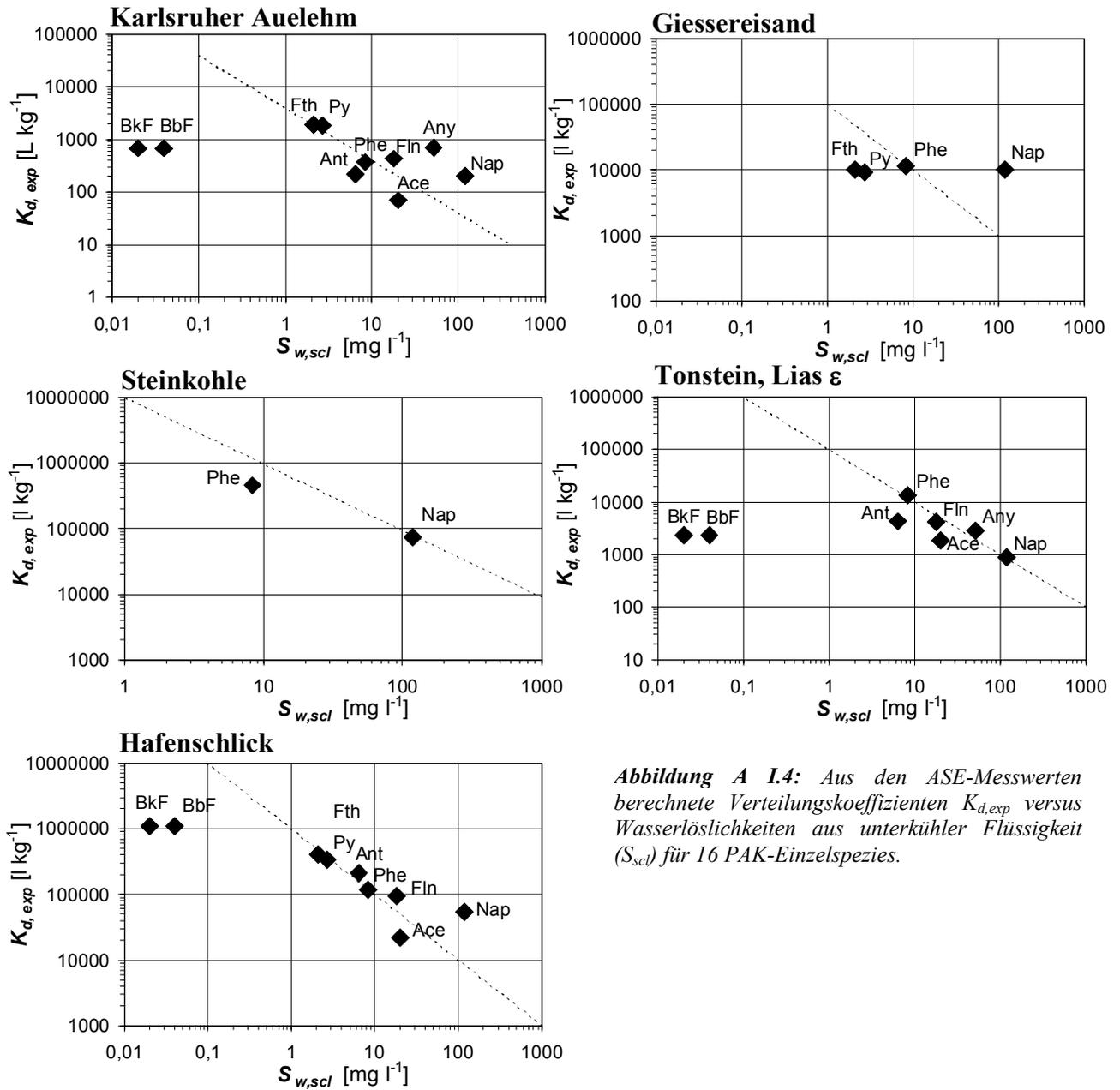


Abbildung A I.4: Aus den ASE-Messwerten berechnete Verteilungskoeffizienten $K_{d,exp}$ versus Wasserlöslichkeiten aus unterkühlter Flüssigkeit ($S_{w,scl}$) für 16 PAK-Einzelspezies.

Tabelle A I.3: Relativkonzentrationen C_w/S_{sel} [-] in den ASE-Wassereluatn der verschiedenen Untersuchungsmaterialien (Abkürzung: nn = nicht nachweisbar)

Stoff	Auelehm	Gießereisand	Steinkohle	Tonstein	Hafenschlick
Nap	0,001102	0,002076	0,002078	0,30313	0,0000743
Any	0,000119	nn	nn	0,000819	nn
Ace	0,003619	nn	nn	0,00515	0,00029544
Fln	0,001038	nn	nn	0,000827	0,000169
Phe	0,003969	0,020113	0,002718	0,011208	0,001258
Ant	0,006398		nn	0,00134579	0,00029379
Fth	0,007561	0,103211	nn	nn	0,00215252
Py	0,003906	0,062026	nn	nn	0,00184129
BaA	nn	nn	nn	nn	nn
Chr	nn	nn	nn	nn	nn
BbF	0,157838	nn	nn	0,3174357	0,01845298
BkF	0,210450	nn	nn	0,423247	0,02469398
BaP	nn	nn	nn	nn	nn
Indeno	nn	nn	nn	nn	nn
DahA	nn	nn	nn	nn	nn
BghiP	nn	nn	nn	nn	nn

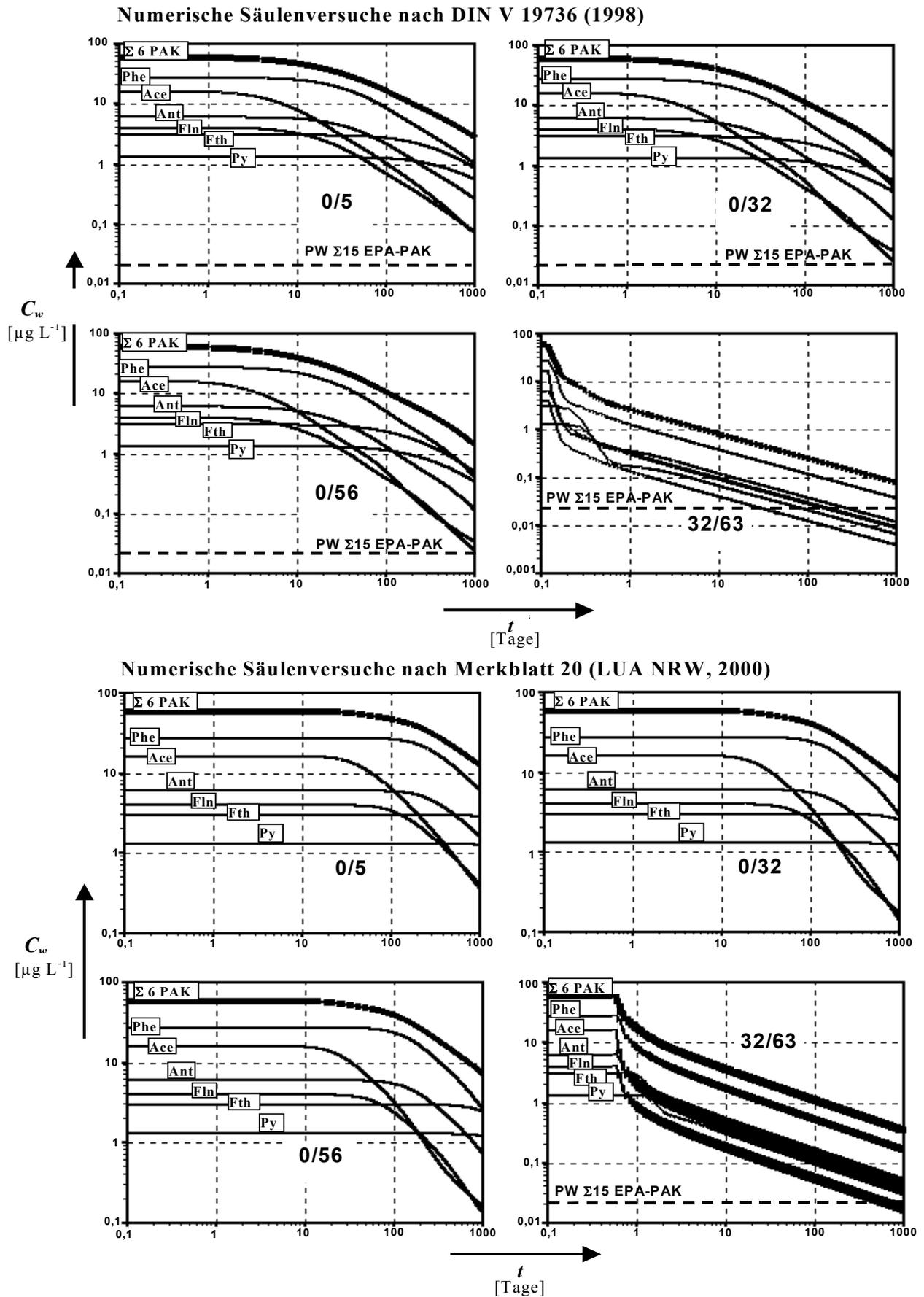
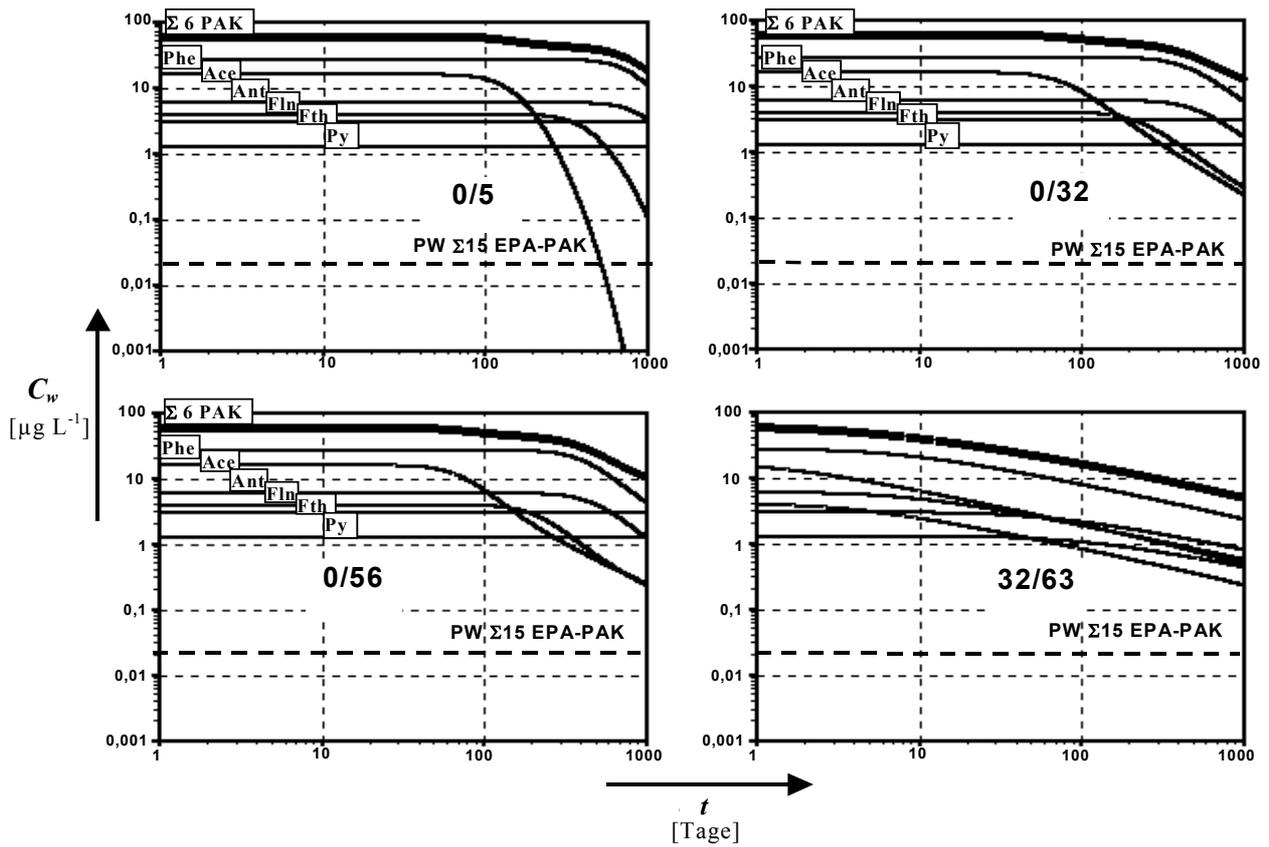


Abbildung A II.1: Langzeitprognose der Freisetzung der PAK-Leitsubstanzen und der $\Sigma 6$ PAK mit SMART+BESSY aus verschiedenen technischen Körnungen eines RC-Typmaterials (konstante mittlere Sorptionskapazität) in wassergesättigten Säulenversuchen nach DIN V 19736 (oben) und nach Merkblatt 20 (unten, 1D-Advektion)

Numerisches Verwertungsszenario: Tragschicht der Mächtigkeit von 0,5 m



Numerisches Verwertungsszenario: Lärmschutzwall der Mächtigkeit von 4 m

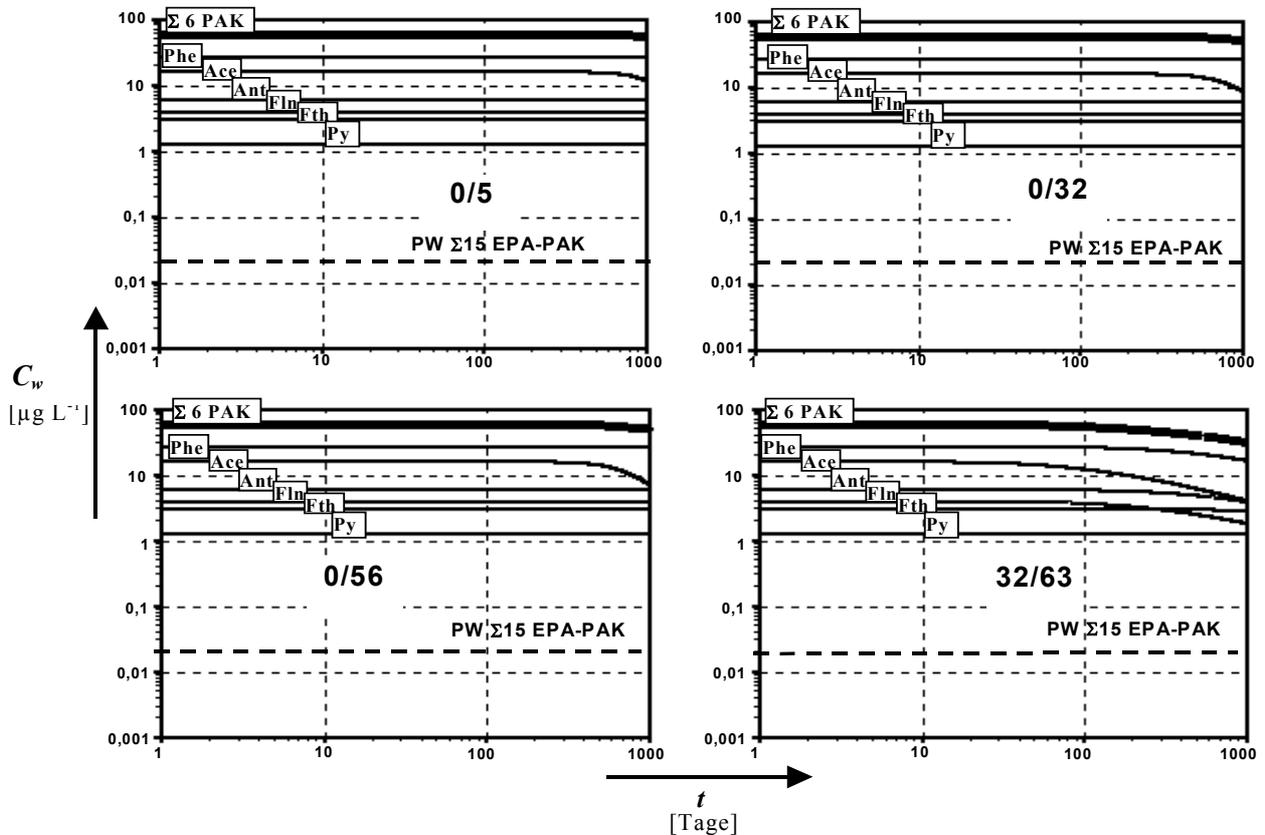


Abbildung A II.2: Langzeitprognose der Freisetzung der PAK-Leitsubstanzen und der $\Sigma 6$ PAK mit SMART+BESSY aus verschiedenen technischen Körnungen eines RC-Typmaterials (konstante mittlere Sorptionskapazität) in teilgesättigten Quelltermiszenerarien. Oben Quellstärke einer 0,5 m-mächtigen Tragschicht; unten: Quellstärke eines 4 m-mächtigen Lärmschutzwalls (konstante 1 D-Advektion bei 50 % Teilsättigung)

In der Reihe C Hydro-, Ingenieur- und Umweltgeologie

der Tübinger Geowissenschaftlichen Arbeiten (TGA) sind bisher erschienen:

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

- Nr. 19: Schüth, Christoph (1994): Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche. 80 S.
- Nr. 20: Schlöser, Helmut (1994): Lösungsgleichgewichte im Mineralwasser des überdeckten Muschelkalks in Mittel-Württemberg. 76 S.
- Nr. 21: Pyka, Wilhelm (1994): Freisetzung von Teerinhaltsstoffen aus residueller Teerphase in das Grundwasser: Laboruntersuchungen zur Lösungsrate und Lösungsvermittlung. 76 S.
- Nr. 22: Biehler, Daniel (1995): Kluftgrundwässer im kristallinen Grundgebirge des Schwarzwaldes – Ergebnisse von Untersuchungen in Stollen. 103 S.
- Nr. 23: Schmid, Thomas (1995): Wasserhaushalt und Stoffumsatz in Grünlandgebieten im württembergischen Allgäu. 145+ 92 S.
- Nr. 24: Kretzschmar, Thomas (1995): Hydrochemische, petrographische und thermodynamische Untersuchungen zur Genese tiefer Buntsandsteinwässer in Baden-Württemberg. 142 S. (Vergriffen!)
- Nr. 25: Hebestreit, Christoph (1995): Zur jungpleistozänen und holozänen Entwicklung der Wutach (SW-Deutschland). 88 S.
- Nr. 26: Hinderer, Matthias (1995): Simulation langfristiger Trends der Boden- und Grundwasser- versauerung im Buntsandstein-Schwarzwald auf der Grundlage langjähriger Stoffbilanzen. 175 S.
- Nr. 27: Körner, Johannes (1996): Abflußbildung, Interflow und Stoffbilanz im Schönbuch Waldgebiet. 206 S.
- Nr. 28: Gewalt, Thomas (1996): Der Einfluß der Desorptionskinetik bei der Freisetzung von Trichlorethen (TCE) aus verschiedenen Aquifersanden. 67 S.
- Nr. 29: Schanz, Ulrich (1996): Geophysikalische Untersuchungen im Nahbereich eines Karst-systems (westliche Schwäbische Alb). 114 S.
- Nr. 30: Renner, Sven (1996): Wärmetransport in Einzelklüften und Kluftaquiferen – Untersuchungen und Modellrechnungen am Beispiel eines Karstaquifers. 89 S.
- Nr. 31: Mohrlök, Ulf (1996): Parameter-Identifikation in Doppel-Kontinuum-Modellen am Beispiel von Karstaquiferen. 125 S.
- Nr. 32: Merkel, Peter (1996): Desorption and Release of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Aquifer Materials. 76 S.
- Nr. 33: Schiedek, Thomas (1996): Auftreten und Verhalten von ausgewählten Phthalaten in Wasser und Boden. 112 S.
- Nr. 34: Herbert, Mike & Teutsch, Georg (Hrsg.) (1997): Aquifersysteme Südwestdeutschlands - Eine Vorlesungsreihe an der Eberhard-Karls-Universität Tübingen. 162 S.
- Nr. 35: Schad, Hermann (1997): Variability of Hydraulic Parameters in Non-Uniform Porous Media: Experiments and Stochastic Modelling at Different Scales. 233 S.
- Nr. 36: Herbert, Mike & Kovar, Karel (Eds.) (1998): GROUNDWATER QUALITY 1998: Remediation and Protection - Posters -.- Proceedings of the GQ'98 conference, Tübingen, Sept. 21-25, 1998, Poster Papers. 146 S.
- Nr. 37: Klein, Rainer (1998): Mechanische Bodenbearbeitungsverfahren zur Verbesserung der Sanierungseffizienz bei In-situ-Maßnahmen. 106 S.
- Nr. 38: Schollenberger, Uli (1998): Beschaffenheit und Dynamik des Kiesgrundwassers im Neckartal bei Tübingen. 74 S.
- Nr. 39: Rügner, Hermann (1998): Einfluß der Aquiferlithologie des Neckartals auf die Sorption und Sorptionskinetik organischer Schadstoffe. 78 S.
- Nr. 40: Fechner, Thomas (1998): Seismische Tomographie zur Beschreibung heterogener Grundwasserleiter. 113 S.

- Nr. 41: Kleineidam, Sybille (1998): Der Einfluß von Sedimentologie und Sedimentpetrographie auf den Transport gelöster organischer Schadstoffe im Grundwasser. 82 S.
- Nr. 42: Hückinghaus, Dirk (1998): Simulation der Aquifergenese und des Wärmetransports in Karstaquiferen. 124 S.
- Nr. 43: Klingbeil, Ralf (1998): Outcrop Analogue Studies – Implications for Groundwater Flow and Contaminant Transport in Heterogeneous Glaciofluvial Quaternary Deposits. 111 S.
- Nr. 44: Loyek, Diana (1998): Die Löslichkeit und Lösungskinetik von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) aus der Teerphase. 81 S.
- Nr. 45: Weiß, Hansjörg (1998): Säulenversuche zur Gefahrenbeurteilung für das Grundwasser an PAK-kontaminierten Standorten. 111 S.
- Nr. 46: Jianping Yan (1998): Numerical Modeling of Topographically-closed Lakes: Impact of Climate on Lake Level, Hydrochemistry and Chemical Sedimentation. 144 S.
- Nr. 47: Finkel, Michael (1999): Quantitative Beschreibung des Transports von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Tensiden in porösen Medien. 98 S.
- Nr. 48: Jaritz, Renate (1999): Quantifizierung der Heterogenität einer Sandsteinmatrix (Mittlerer Keuper, Württemberg). 106 S.
- Nr. 49: Danzer, Jörg (1999): Surfactant Transport and Coupled Transport of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) and Surfactants in Natural Aquifer Material - Laboratory Experiments. 75 S.
- Nr. 50: Dietrich, Peter (1999): Konzeption und Auswertung gleichstromgeoelektrischer Tracerversuche unter Verwendung von Sensitivitätskoeffizienten. 130 S.
- Nr. 51: Baraka-Lokmane, Salima (1999): Determination of Hydraulic Conductivities from Discrete Geometrical Characterisation of Fractured Sandstone Cores. 119 S.
- Nr. 52: McDermott, Christopher I. (1999): New Experimental and Modelling Techniques to Investigate the Fractured System. 170 S.
- Nr. 53: Zamfirescu, Daniela (2000): Release and Fate of Specific Organic Contaminants at a Former Gasworks Site. 96 S.
- Nr. 54: Herfort, Martin (2000): Reactive Transport of Organic Compounds Within a Heterogeneous Porous Aquifer. 76 S.
- Nr. 55: Klenk, Ingo (2000): Transport of Volatile Organic Compounds (VOC's) From Soilgas to Groundwater. 70 S.
- Nr. 56: Martin, Holger (2000): Entwicklung von Passivsammlern zum zeitlich integrierenden Depositions- und Grundwassermonitoring: Adsorberkartuschen und Keramikdosimeter. 84 S.
- Nr. 57: Diallo, Mamadou Sanou (2000): Acoustic Waves Attenuation and Velocity Dispersion in Fluid-Filled Porous Media: Theoretical and Experimental Investigations. 101 S.
- Nr. 58: Lörcher, Gerhard (2000): Verarbeitung und Auswertung hyperspektraler Fernerkundungsdaten für die Charakterisierung hydrothermaler Systeme (Goldfield/Cuprite, Yellowstone National Park). 158 S.
- Nr. 59: Heinz, Jürgen (2001): Sedimentary Geology of Glacial and Periglacial Gravel Bodies (SW-Germany): Dynamic Stratigraphy and Aquifer Sedimentology. 102 S.
- Nr. 60: Birk, Steffen (2002): Characterisation of Karst Systems by Simulating Aquifer Genesis and Spring Responses: Model Development and Application to Gypsum Karst. 122 S.
- Nr. 61: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2002): Proceedings of the 1st International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS). 280 S.
- Nr. 62: Bauer, Sebastian (2002): Simulation of the genesis of karst aquifers in carbonate rocks. 143 S.

- Nr. 63: Rahman, Mokhlesur (2002): Sorption and Transport Behaviour of Hydrophobic Organic Compounds in Soils and Sediments of Bangladesh and their Impact on Groundwater Pollution – Laboratory Investigations and Model Simulations. 73 S.
- Nr. 64: Peter, Anita (2002): Assessing natural attenuation at field scale by stochastic reactive transport modelling. 101 S.
- Nr. 65: Leven-Pfister, Carsten (2002): Effects of Heterogeneous Parameter Distributions on Hydraulic Tests - Analysis and Assessment. 94 S.
- Nr. 66: Schwarz, Rainer (2002): Grundwasser-Gefährdungsabschätzungen durch Emissions- und Immissionsmessungen an Deponien und Altlasten. 100 S.
- Nr. 67: Abel, Thekla (2003): Untersuchungen zur Genese des Malmkarsts der Mittleren Schwäbischen Alb im Quartär und jüngeren Tertiär. 187 S.
- Nr. 68: Prokop, Gundula & Bittens, Martin & Cofalka, Piotr & Roehl, Karl Ernst & Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2003): Summary Report on the 1st IMAGE-TRAIN Advanced Study Course “Innovative Groundwater Management Technologies”. 119 S.
- Nr. 69: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2003): Proceedings of the 2nd International Workshop on Groundwater Risk Assessment at Contaminated Sites (GRACOS) and Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 260 S.
- Nr. 70: Bayer, Peter (2004): Modelling, economic assessment and optimisation of in-situ groundwater remediation systems. 78 S.
- Nr. 71: Kraft, Siegfried (2004): Untersuchungen zum Langzeiteinsatz der in-situ Aktivkohlefiltration zur Entfernung von organischen Schadstoffen aus Grundwasser. 64 S.
- Nr. 72: Bold, Steffen (2004): Process-based prediction of the long-term risk of groundwater pollution by organic non-volatile contaminants. 76 S.
- Nr. 73: Maier, Ulrich (2004): Modelling of Natural Attenuation in Soil and Groundwater. 81 S.
- Nr. 74: Susset, Bernd (2004): Materialuntersuchungen und Modellierungen zur Unterscheidung Gleichgewicht/Ungleichgewicht in Säulenversuchen für die Sickerwasserprognose organischer Schadstoffe. 112 S.
- Nr. 75: Madlener, Iris (2004): Quantifizierung und Modellierung des PAK-Desorptionsverhaltens aus feinkörnigem Material mittels Säulenversuchen (DIN V 19736) und Hochdruck-Temperatur-Elution (ASE) – Im Druck.
- Nr. 76: Henzler, Rainer (2004): Quantifizierung und Modellierung der PAK-Elution aus verfestigten und unverfestigten Abfallmaterialien – Im Druck.
- Nr. 77: Valley, Stephan (2004): – Im Druck.
- Nr. 78: Röttgen, Klaus Peter (2004): Kritische Analyse des Aufwandes zur Erkundung von Kontaminationen in niedersächsischen Grundwassergeringleitern.
- Nr. 79: Gocht, Tilman (2004): Die vier Griechischen Elemente: Massenbilanzierung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in Kleineinzugsgebieten des ländlichen Raumes. – Im Druck.
- Nr. 80: Halm, Dietrich & Grathwohl, Peter (Eds.) (2004): Proceedings of the 2nd International Workshop on Integrated Soil and Water Protection (SOWA). 161 S.
- Nr. 81: Prokop, Gundula, Bittens, Martin, Moraczewska-Maikut, Katarzyna, Roehl, Karl Ernst, Schamann, Martin & Younger, Paul (Eds.) (2004): Summary Report on the 3rd IMAGE-TRAIN Advanced Study Course “Quantitative Risk Assessment”. 66 S.
- Nr. 82: Hoffmann, Ruth (2004): Optimierungsansätze zur Datenerfassung und Interpretation von Multielektrodenmessungen – Im Druck.