

**Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften**

**Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion -
Bewertung belasteter Flächen auf Basis der
Verfügbarkeit von Kontaminanten**

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doctor rerum naturalium

Vorgelegt von
Cornelia Bernhardt
(Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin)

2012

1. Gutachter: Professor Dr. mult. Dr. h. c. Konstantin Terytze
Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften

2. Gutachter: Professor Dr. Michael Schneider
Freie Universität Berlin
Fachbereich Geowissenschaften,
Institut für Geologische Wissenschaften,
Arbeitsbereich Hydrogeologie

Disputation
28.02.2013

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig angefertigt und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Ich erkläre weiterhin, dass die Dissertation bisher nicht in dieser oder anderer Form in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegen hat.

Schmallenberg, den 15.03.2013

Cornelia Bernhardt

(Staatl. gepr. Lebensmittelchemikerin)

Die vorliegende Arbeit „Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion – Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten“ ist Teil des Projektes „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf Basis der Verfügbarkeit (BioRefine)“ und somit in das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung in Zusammenarbeit mit dem Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung (BMVBS) und dem Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit (BMU) durchgeführten Verbundvorhaben „Forschung für die Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement (REFINA)“ mit dem Förderkennzeichen 0330765A eingebunden. Die Arbeit wurde an der Freien Universität Berlin im Fachbereich Geowissenschaften in Zusammenarbeit mit dem Fraunhofer-Institut für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie in Schmallenberg erstellt.

Danksagung

Herrn Professor Dr. mult. Dr. h.c. Konstantin Terytze, Freie Universität Berlin, Fachbereich Geowissenschaften, danke ich für die interessante Themenstellung und die Betreuung der Arbeit.

Herrn Professor Dr. Michael Schneider danke ich für die Begutachtung der Dissertation.

Herrn Dr. Kördel, Frau Dr. Hund-Rinke, Frau Dr. Derz und Herrn Dr. Hennecke danke ich für die stete Unterstützung, für viele hilfreiche Diskussionen und für wertvolle Anregungen.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Chem.-Lab. Jürgen Steinhanses für die gaschromatographischen Messungen der Mineralölkohlenwasserstoffproben und Herrn Chem.-Lab. Thorsten Bernhardt für die Unterstützung bei der Bestimmung der nicht extrahierbaren Rückstände.

Zudem bedanke ich mich bei Marian Frevel und Annika Sommer, die mich während ihres Praktikums kurzzeitig unterstützten.

Herrn Dr. Robert Wagner und Herrn Dipl.-Geogr. René Schatten danke ich für die Informationen rund um das Verbundprojekt BioRefine.

Allen Mitarbeitern des Fraunhofer-Institutes für Molekularbiologie und Angewandte Oekologie danke ich für ihre Unterstützung und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Nicht zuletzt danke ich meiner Familie für ihren Zuspruch und ihre Geduld, besonders Thorsten, Benita, Katharina und Victoria.

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation „Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion – Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten“ ging der Frage nach, inwieweit es möglich ist, die für einen mikrobiologischen Abbau in Böden verfügbare Schadstoffmenge voraussagen zu können. Ziel der vorliegenden Dissertation war es, eine einfache chemische Extraktionsmethode herauszuarbeiten, die in der Lage ist, schnell und zuverlässig den verfügbaren Schadstoffpool vorherzusagen zu können, so dass ohne großen Aufwand eine erste Einschätzung des von der Kontamination ausgehenden Umweltrisikos möglich ist. Die gesuchte Methode soll in der Lage sein, den mit der Bodenlösung im Gleichgewicht stehenden Schadstoffanteil bestimmen zu können.

Im ersten Schritt (siehe Abbildung) wurden aufgrund von Literaturdaten Lösungsansätze diskutiert. Nach eingehendem Studium vorhandener Literatur erwiesen sich die Extraktion mit schwachen Lösungsmitteln bzw. Lösungsmittelgemischen und die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid (SFE = supercritical fluid extraction) als ungeeignet. Erste Ergebnisse der Literaturlauswertung sind in dem Gutachten „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit (UBA, 2011 FKZ 3708 72 200)“ zusammengestellt. Die für das SFE-Verfahren vorhandenen Daten waren aufgrund von stark differierenden Versuchsbedingungen nicht vergleichbar, so dass diese Methode nicht als einsetzbar eingestuft werden kann. Die Extraktion mit schwachen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen beruht lediglich auf rein empirisch ermittelten Bedingungen, so dass eine Validierung der Methode für ein breites Schadstoffspektrum unter diesen Voraussetzungen gegenwärtig unmöglich erscheint. Da die Extraktionen mit schwachen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen direkt keinen Mechanismus in Bodenorganismen abbilden, sehr empfindlich auf Veränderungen der experimentellen Bedingungen reagieren und die Extraktionsbedingungen vollständig empirisch ermittelt werden, erfüllen diese Methoden nicht die in der DIN EN ISO 17 402: 2011-09 aufgeführten Anforderungen an ein geeignetes Verfahren und wurden als ungeeignet eingestuft und nicht weiter betrachtet.

Als weitere Lösungsansätze wurden die 3-Phasen-Extraktion und die Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat diskutiert. Nach Durchsicht der vorliegenden Studien erwiesen sich die 3-Phasen-Extraktionsmethoden mit XAD-2 (Lei et al., 2004), TENAX (Cornelissen et al., 1998) bzw. HPCD (Reid et al., 2000) als 3. Phase und die Oxidationsmethode (Cuyper et al., 2000) als vielversprechend.

Im 2. Schritt wurden diese Methoden hinsichtlich ihrer Handhabbarkeit, des Analysenaufwandes, der Extraktionsdauer und der Korrelation mit dem biologischen Abbau getestet und miteinander verglichen.

Das XAD-Verfahren stellte aufgrund einer Extraktionszeit von mehr als 2 Wochen keine Alternative zu einem aufwändigen biologischen Abbaueversuch dar. Darüber hinaus war durch die mehrwöchige starke mechanische Beanspruchung der Böden und einer einhergehenden Veränderung der natürlichen Bodentextur mit überschätzten Schadstoffverfügbarkeiten zu rechnen. Das XAD-Material wurde mechanisch so stark beansprucht, dass abgelöste XAD-Bestandteile die weiterführende HPLC-Analytik erheblich störte und einige polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK), wie z.B. Fluoren, durch überlagernde Störpeaks nicht quantifiziert werden konnten. Aufgrund der deutlichen Nachteile gegenüber der beiden anderen getesteten Adsorber wurde diese Methode nicht weiter optimiert und als ungeeignet eingestuft. Das XAD-Verfahren schied als Methode, den für einen biologischen Abbau verfügbaren Schadstoffanteil abschätzen zu können, aus.

Im 3. Schritt wurde, nachdem die prinzipielle Durchführbarkeit und erste positive Korrelationen mit einem aeroben Abbau für die Extraktionen mit TENAX bzw. HPCD bestätigt waren, die Robustheit der Verfahren hinsichtlich verschiedener Bodeneigenschaften und unterschiedlich gealterter Kontaminationen überprüft. Da noch keine abschließende Bewertung der Persulfatoxidation vorgenommen werden konnte, wurde auch dieses Verfahren trotz eher mäßig positiver Erwartungen weiter getestet.

Die Oxidation von organischen Bodensubstanzen inklusive weniger stark gebundener Schadstoffe mit Kaliumperoxodisulfat erwies sich als ungeeignet, die Verfügbarkeit von Schadstoffen abzuschätzen. In nicht gealterten sowie gealterten Bodenkontaminationen wurden die Verfügbarkeiten teilweise stark überschätzt. Zudem bildete dieses Verfahren die Unterschiede bedingt durch Alterung oder Bodenmerkmale nicht ab. Auch unterschiedliches Einlagerungs- und Abbauverhalten der betrachteten PAK führten zu keinen differierenden Effekten in der Oxidierbarkeit. Dies und die Tatsache, dass nach Cuypers et al. (2001) Schadstoffe mit hohem Ionisierungspotential, wie z.B. Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW), nicht vollständig oxidiert werden, disqualifizieren diese Methode zur Beurteilung der sehr großen Zahl mit PAK und MKW belasteter Altlastenstandorte.

Das TENAX- und das HPCD-Verfahren zeigten sich robust hinsichtlich unterschiedlicher Bodentypen. Beide Verfahren waren in der Lage, bei unterschiedlichen Schadstoff-Boden-

Kontaktzeiten, aufgrund von bereits erfolgter Schadstofffestlegungen die daraus resultierenden unterschiedlich verfügbaren Schadstoffanteile widerzuspiegeln.

Im 4. Schritt wurden elf Altlastenböden, welche mit PAK und MKW belastet waren, mit Hilfe des TENAX- bzw. des HPCD-Verfahrens untersucht. Parallel wurden Abbaustudien durchgeführt. Die Ergebnisse beider Extraktionsverfahren korrelierten hervorragend mit den Ergebnissen der Abbauversuche. Beide Methoden waren in der Lage sowohl den für Bodenmikroorganismen verfügbaren Anteil an PAK als auch an MKW darzustellen.

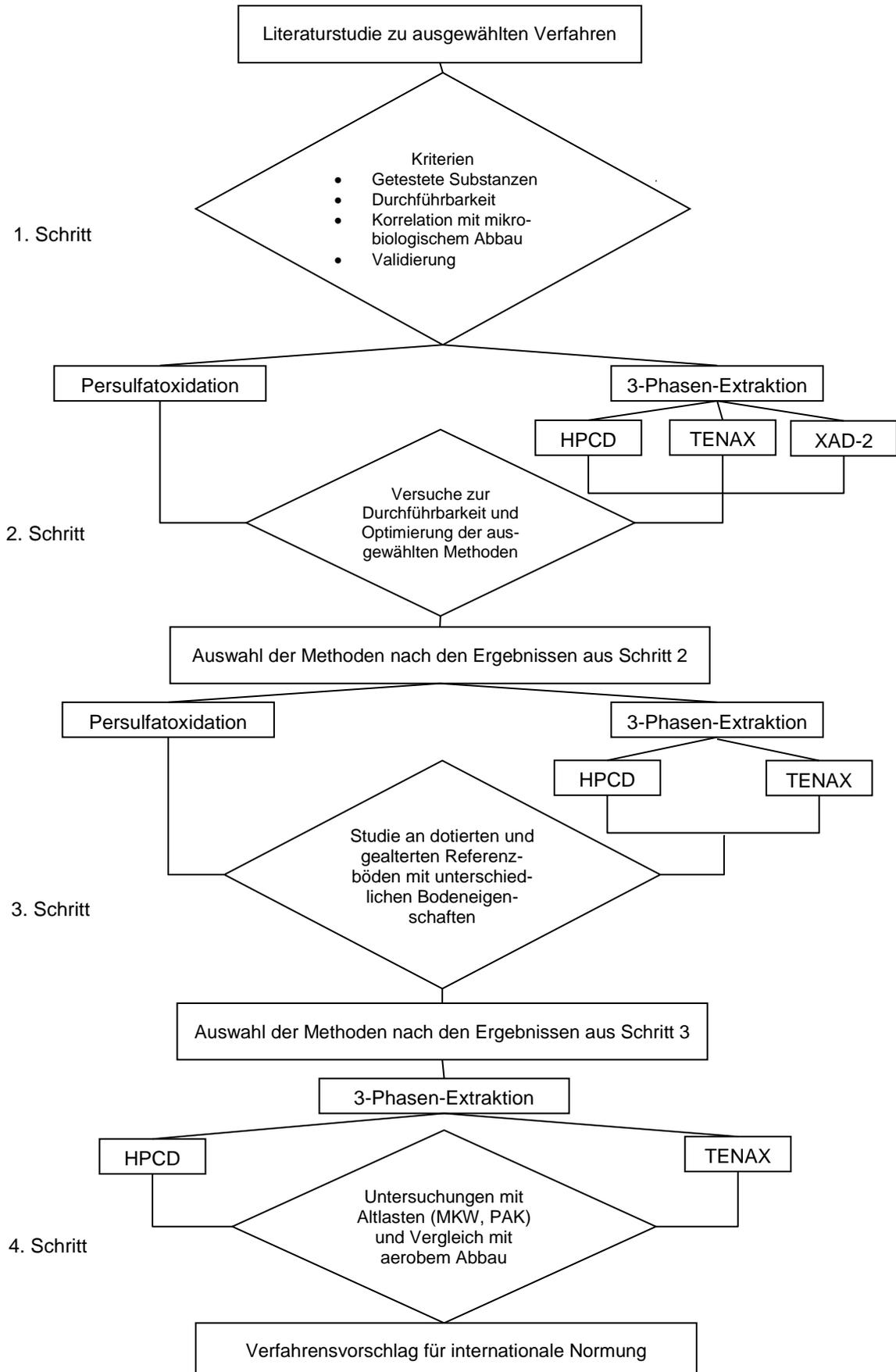
Durch die Aufnahme der Extraktionskinetiken wurde für das HPCD-Verfahren eine Extraktionszeit von 6 Stunden ermittelt. Für das TENAX-Verfahren erschien eine Begrenzung der Extraktionszeit auf 24 Stunden sinnvoll, da der schnell desorbierbare und einem aeroben Abbau verfügbare Schadstoffpool innerhalb dieser Zeitspanne sicher erfasst wurde. Während der Ermittlung der TENAX-Extraktionkinetik wurde keine Plateauphase erreicht, da mit fortlaufender Extraktion vermutlich an Bodenpartikel anhaftende und nicht in der Bodenlösung verfügbare Schadstoffe direkt vom Boden an das TENAX adsorbiert wurden.

Die routinetaugliche Handhabbarkeit beider Methoden ist gegeben. Die HPCD-Methode zeichnete sich besonders durch ihre einfache und schnelle Durchführbarkeit aus.

Im Gegensatz zur etwas umständlichen Abtrennung des TENAX, gelang die Abtrennung der HPCD-Lösung durch Zentrifugation und anschließendes Dekantieren.

Im direkten Vergleich wiesen beide Verfahren Unterschiede in der Abschätzung der Schadstoffverfügbarkeiten bei aufdotierten Böden auf. Niederkernige PAK, wie Phenanthren, wurden von beiden Extraktionsverfahren zu gleichen Teilen extrahiert. Während mittelnkernige PAK, wie Pyren, von HPCD zu einem geringeren Prozentsatz extrahiert wurden, und ihre Verfügbarkeit im Vergleich mit dem Abbau möglicherweise unterschätzt wurde. Aufgrund der stark hydrophoben Wirkung des TENAX wurden auch 6-Ring-PAK extrahiert, was im Gegensatz zur Abbaubarkeit dieser steht.

Das mittels beider Verfahren extrahierte MKW-Spektrum differierte leicht. TENAX extrahierte vermehrt länger-kettige, hydrophobe, als immobil geltende MKW. Dies steht im Widerspruch zu deren geringer mikrobiologischer Abbaubarkeit, d.h. das TENAX-Verfahren bewertet deren Verfügbarkeit für einen mikrobiologischen Abbau etwas über. Trotz dieser geringfügigen Unstimmigkeiten stehen nun zwei Verfahren zur Verfügung, die in der Lage sind, die für einen mikrobiologischen Abbau verfügbare Menge organischer Schadstoffe vorherzusagen.



Konzeptioneller Aufbau der Dissertation.

Summary

The present thesis "Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion – Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten" studied the question to what extent it is possible to be able to forecast available pollutant amount for a microbiological degradation in soils. The aim of the present thesis was to work out an easy chemical extraction method which is able to predict available pollutant pool fast and reliably, so that the first assessment of the environmental risk going out from the contamination is possible without big expenditure. The method under consideration should be able to determine the content of the pollutants, which is in balance with the soil solution.

In the first place (see figure) different solution attempts were discussed on the basis of literature data. After detailed study of available literature the extraction with weak solvents or solvent mixtures and the extraction with supercritical carbon dioxide (SFE = supercritical fluid extraction) turned out to be unsuitable. The first results of the literature evaluation are put together in the expert opinion "Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit (UBA, 2011 FKZ 3708 72 200)". The data available for the SFE procedure were not comparable on the basis of very differing test conditions, so that this method cannot be classified as applicable. The extraction with weak solvents and solvent mixtures is based merely on purely empirically ascertained conditions, so that a validation of the method for a wide pollutant seems to be impossible. Due to the fact that the extractions with weak solvents and solvent mixtures illustrate no mechanism in soil organism, react therefore very sensitively to changes of the experimental conditions and since the extraction terms are determined completely empirically, these methods do not meet the requirements performed in DIN EN ISO 17402 for a suitable procedure and are classified as inexpedient and are not considered any further.

As other solution attempts the 3-phases extraction and the oxidation with potassium peroxodisulfate were discussed. After examination of the present studies the 3 phases extraction methods with XAD-2, TENAX or HPCD as the third phase and the oxidation method turned out to be promising.

In the second place these methods were tested concerning their feasibility, analytical complexity, extraction duration and their correlation with the biological degradation and were compared with each other.

The XAD method did not turn out to be an alternative to a costly biological degradation test because of its extraction of more than two weeks. Further on overestimated pollutant

availabilities have to be taken into account due to the strong mechanical demand of the soils over a period of several weeks that leads to a change of the natural soil texture. Further on the XAD material was claimed mechanically so strongly that removed XAD components considerably interfered the continuing HPLC analytics and some PAH, as for example the Fluorene could not be quantified by overlaying peaks. Due to the clear disadvantages of both others tested adsorbing material this method was not further optimised and classified as inexpedient. The XAD procedure retired as a method to be able to estimate the pollutant content available for a microbial degradation.

In the third place, after the fundamental feasibility and the first positive correlations with an aerobic degradation test were confirmed for the extraction with TENAX or HPCD, the robustness of the procedures was checked as for different soil qualities and differently aged contaminations. Since no final assessment of the persulfate oxidation could be carried out, this method in spite of rather moderately positive expectations was also further on tested. The oxidation of organic soil substances including less strongly bounded pollutants with potassium peroxodisulfate also turned out inexpedient to estimate the availability of pollutants. In not aged as well as aged contaminated soils the availabilities were partially overestimated. Besides this procedure did not illustrate the differences caused by aging or soil properties. Also different fixing in soil material and degradation behaviour of the studied PAH led to no differing effects in the oxidability. This and the fact, that pollutants with high ionisation potential as for example mineral oil hydrocarbons will not oxidised completely disqualifies this method of the assessment of the very big number of soils, which are contaminated with PAH and mineral oil hydrocarbons (Cuypers et al., 2001).

The TENAX and the HPCD method appeared robustly for different soil qualities. Further both methods were able to reflect the different contents of pollutants which were available for microbiological degradation after different soil-pollutant contact times.

In the fourth place the TENAX and the HPCD methods were tested successfully on eleven historically contaminated soils. The contaminants were PAH and mineral oil hydrocarbons. The methods were adapted to the needs of historically contaminated soils. So the extracted amount of soil was increased to take the inhomogeneous distribution of pollutants into account. Excellent correlations between the extractable and the degradable amount resulted for both contaminant groups. The TENAX as well as the HPCD methods are able to predict the potential available amount of contaminants which will be degraded possibly by soil microbes.

An extraction time of 6 hours was determined for the HPCD method by the admission of the kinetics. With continued TENAX extraction presumably contaminants which are bounded to soil were directly extracted from soil without dissolving in soil solution. So in case of the TENAX extraction a limitation of the extraction time to 24 hours makes sense, because within the 24 hours all contaminants which were available for a microbial attack will be extracted for sure.

The feasibility of both methods suited for routine is given. The HPCD method distinguished itself particularly due to its easy and quick feasibility. In contrast to a little bit complicated separation of the TENAX, the separation of the HPCD solution succeeded by centrifugation and next decanting. In the direct comparison both procedures shown differences in the evaluation of the pollutant availabilities with freshly and aged contaminated soils. Low molecular weight PAH, such as phenanthrene, are extracted by both extraction procedures equally. While medium molecular weight PAH, like pyrene, were extracted by HPCD to a lower percentage, and their availability is possibly underestimated in comparison to the degradable fraction. On account of the strongly hydrophobic effect of the TENAX six rings PAH were also extracted. This contradicts their degradability. The spectrum of mineral oil hydrocarbons, which were extracted by both methods, was a bit different. TENAX extracted increasingly long chain hydrocarbons which are regarded as immobile, which contradicts their small degradability. Therefore the TENAX method overestimates their availability for microbial attack.

However, the fraction of organic compounds in polluted areas available for microbial degradation in soil can be estimated by use of a simple shake extraction over 24 hours, this non exhaustive extraction technique with a strong adsorbent like TENAX or HPCD as third phase proved successful for pollutants like PAH and mineral oil hydrocarbons.

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------------|
| Inhaltsverzeichnis | I-II |
| Tabellenverzeichnis | III-V |
| Abbildungsverzeichnis | VI-XII |
| Abkürzungsverzeichnis | XIII-XIV |
| Glossar | XV-XVIII |
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Zielstellung und Untersuchungsstrategie | 5 |
| 3 Die Abbaubarkeit von Schadstoffen in der Altlastenbewertung | 10 |
| 3.1 Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Bodenkontaminanten für Abbauprozesse .. | 12 |
| 3.1.1 Definition wesentlicher Begriffe..... | 12 |
| 3.1.2 Zeitlicher Verlauf der Bodenkontamination | 15 |
| 3.2 Beeinflussung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit durch Bodeneigenschaften.. | 18 |
| 3.3 Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit organischer Kontaminanten..... | 19 |
| 3.4 Beeinflussung des mikrobiellen Abbaus von PAK und MKW in Böden | 25 |
| 3.4.1 Bodeneigenschaften..... | 25 |
| 3.4.2 Schadstoffeigenschaften | 26 |
| 3.5 Wesentliche Verfahrensvorschläge zur Erfassung des abbaubaren Schadstoffanteils in Böden | 30 |
| 4 Auswahl und Bewertung vorliegender Untersuchungsverfahren – Literaturrecherche (1. Schritt) | 34 |
| 4.1 Vorgehensweise | 34 |
| 4.2 Theoretischer Hintergrund der einzelnen Extraktionsmethoden | 35 |
| 4.2.1 Prinzip der 3-Phasen-Extraktion | 36 |
| 4.2.2 Prinzip der Persulfat-Oxidation | 38 |
| 4.3 Ergebnisse der Literaturstudie | 39 |
| 4.4 Schlussfolgerung | 63 |
| 5 Material und Methoden | 65 |
| 5.1 Arbeitsschritt-übergreifende Methoden und Materialien..... | 65 |
| 5.1.1 Materialien und Geräte | 65 |
| 5.1.2 PAK-Analytik | 72 |
| 5.1.3 MKW-Analytik..... | 75 |
| 5.1.4 Bodenextraktion für die PAK-Bestimmung (Gesamtgehaltsbestimmung)... | 76 |
| 5.1.5 Gesamtgehaltsbestimmung – MKW..... | 77 |
| 5.1.6 Trockenmassebestimmung..... | 78 |
| 5.2 Schritt 2: Erprobung und Optimierung der Methoden | 79 |
| 5.2.1 XAD-2-Extraktionsmethode - Kinetik..... | 79 |
| 5.2.2 HPCD-Extraktionsmethode..... | 80 |
| 5.2.3 TENAX-Extraktionsmethode | 82 |
| 5.2.4 Persulfat-Oxidationsmethode..... | 83 |
| 5.2.5 Mikrobiologischer Bodenabbau..... | 85 |
| 5.3 Schritt 3: Untersuchungen an dotierten und gealterten Böden | 90 |
| 5.3.1 Applikation der Referenzböden und Lagerung | 90 |
| 5.3.2 Bodenabbau | 92 |

| | | |
|-----------|---|------------|
| 5.3.3 | HPCD-Extraktionskinetik | 93 |
| 5.3.4 | TENAX-Extraktionskinetik..... | 94 |
| 5.3.5 | Peroxodisulfat-Oxidation..... | 95 |
| 5.4 | Schritt 4: Erprobung der Methoden an kontaminierten Standortböden | 97 |
| 5.4.1 | Ermittlung der optimalen Extraktionszeit | 97 |
| 5.4.1.1 | Extraktionskinetik für PAK-belastete Standortböden..... | 97 |
| 5.4.1.2 | Extraktionskinetik für MKW-belastete Standortböden | 98 |
| 5.4.2 | Ermittlung der optimalen TENAX-Menge | 100 |
| 5.4.3 | Erfassung der für einen aeroben Abbau zur Verfügung stehenden Schadstoffanteile mittels 3-Phasen-Extraktion..... | 100 |
| 5.4.3.1 | Aerober Abbau | 100 |
| 5.4.3.2 | HPCD-Extraktion | 102 |
| 5.4.3.3 | TENAX-Extraktion | 104 |
| 5.4.4 | Validierungsansätze - 6fach Extraktion..... | 106 |
| 6 | Ergebnisse und Diskussion der praktischen Arbeiten | 108 |
| 6.1 | Etablierung des Methodenspektrums..... | 108 |
| 6.1.1 | PAK-Einzelstoffanalytik..... | 108 |
| 6.1.2 | MKW-Summenparameterbestimmung..... | 109 |
| 6.1.3 | Radioaktivitätsbestimmung mittels Szintillationsmessung..... | 110 |
| 6.1.4 | Biologischer Abbau..... | 110 |
| 6.2 | Versuche zur Durchführbarkeit – Schritt 2 | 113 |
| 6.2.1 | Aerober Abbau | 115 |
| 6.2.2 | TENAX-Extraktion | 120 |
| 6.2.3 | HPCD-Extraktion | 125 |
| 6.2.4 | XAD-2-Extraktion..... | 131 |
| 6.2.5 | Persulfatoxidation | 134 |
| 6.2.6 | Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus Schritt 2..... | 135 |
| 6.3 | Versuche an aufdotierten und gealterten Referenzböden – Schritt 3 | 140 |
| 6.3.1 | Aerober Abbau | 144 |
| 6.3.2 | 3-Phasen-Extraktion und Persulfatoxidation | 155 |
| 6.4 | Versuche mit Altlasten - Schritt 4 | 183 |
| 6.4.1 | Beschreibung der Altlastenböden | 185 |
| 6.4.2 | TENAX- und HPCD-Kinetiken für PAK- und MKW-Altlasten | 187 |
| 6.4.3 | Boden/TENAX-Verhältnis | 190 |
| 6.4.4 | Aerober Abbau | 191 |
| 6.4.5 | Vergleich der 3-Phasen-Extraktion mit dem aeroben Abbau..... | 194 |
| 6.4.6 | Erste Validierungsansätze | 209 |
| 6.4.7 | Zusammenfassung des Schrittes 4..... | 213 |
| 7 | Diskussion der Ergebnisse..... | 215 |
| 7.1 | Ergebnisse der XAD-2-Extraktion | 219 |
| 7.2 | Ergebnisse der Persulfatoxidation | 220 |
| 7.3 | Ergebnisse der TENAX- und der HPCD-Methode..... | 221 |
| 7.4 | Einbeziehung der Verfügbarkeit in die Altlastenbewertung | 231 |
| 7.5 | Schlussfolgerung | 238 |
| 8 | Literatur..... | 241 |
| 9 | Anhang - Schritt 3..... | 254 |
| 10 | Anhang - Schritt 4..... | 291 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| Tabelle 1: Aktuell und potentiell verfügbare Schadstofffraktionen für Bodenmikroorganismen..... | 14 |
| Tabelle 2: Wasserlöslichkeit und logK _{ow} -Daten der 16 EPA-PAK. | 21 |
| Tabelle 3: Verteilung eines Schadstoffes zwischen Boden und Porenwasser. | 24 |
| Tabelle 4: Methoden zur Darstellung des für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteils. | 31 |
| Tabelle 5: Zusammenstellung wichtiger Studien zur TENAX-, XAD- und HPCD-Extraktion und zur Persulfatoxidation. | 40 |
| Tabelle 6: Eigenschaften der Referenzböden..... | 70 |
| Tabelle 7: Bodencharakterisierung der Altlastenböden. | 71 |
| Tabelle 8: Methode und Geräteparameter der PAK-Bestimmung mittels HPLC. | 73 |
| Tabelle 9: Bestimmungsgrenzen der PAK-HPLC-Bestimmung..... | 74 |
| Tabelle 10: Methode und Geräteparameter der MKW-Bestimmung mittels GC-AED. | 75 |
| Tabelle 11: Wiederfindungen der Toluol- und Schüttelextraktionen in [%]. | 77 |
| Tabelle 12: Extraktionsbedingungen der XAD-2-Extraktion. | 80 |
| Tabelle 13: Extraktionsbedingungen der HPCD-Extraktion. | 81 |
| Tabelle 14: Extraktionsbedingungen der TENAX-Extraktion..... | 83 |
| Tabelle 15: Oxidationsbedingungen der Persulfatoxidation. | 85 |
| Tabelle 16: Gehalte der kontaminierten Referenzböden zur Durchführung der Extraktionsmethoden (TENAX, HPCD), der Persulfatoxidation und der Biomassebestimmung. | 90 |
| Tabelle 17: Gehalte der radioaktiv markierten Referenzböden zur Durchführung des Abbauersuchs und zur Darstellung von Alterungserscheinungen..... | 91 |
| Tabelle 18: Schadstoffgesamtgehalte nach 119 Tagen Inkubation bzw. Lagerung bei 20 ± 2 °C. | 116 |
| Tabelle 19: Vergleich der verschiedenen TENAX-Extraktionsansätze mit dem aeroben Abbauersuch in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination..... | 123 |
| Tabelle 20: Ergebnisse der HPCD-Extraktionkinetik in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination..... | 126 |
| Tabelle 21: HPCD-Mehrfach-Extraktion im Vergleich mit den Ergebnissen des aeroben Abbaus in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination. | 129 |
| Tabelle 22: Vergleich XAD-2-Extraktion mit aeroben Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 133 |
| Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Schritt 3; nicht gealterte Kontamination..... | 137 |
| Tabelle 24: Gesamtgehalte [mg/kg] zu verschiedenen Lagerungszeitpunkten. | 146 |
| Tabelle 25: Aufteilung der Radioaktivität des Phenanthrens während der Lagerung bei 4 °C über einen Zeitraum von 322 Tagen in [%] bezogen auf den 0d-Startwert. | 151 |
| Tabelle 26: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Abbauersuchen und 3-Phasen-Extraktionen mit TENAX bzw. HPCD..... | 160 |
| Tabelle 27: Gesamtgehalte, TENAX-extrahierbare Gehalte und Restgehalte im Boden in [mg/kg]..... | 164 |
| Tabelle 28: Gesamtgehalte, HPCD-extrahierbare Gehalte und Restgehalte im Boden in mg/kg..... | 172 |
| Tabelle 29: Bezeichnung der Standortböden..... | 185 |
| Tabelle 30: Bodenmerkmale und Schadstoffgehalte der Standortböden. | 186 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 31: Boden/TENAX-Verhältnis. | 191 |
| Tabelle 32: Aerobe Abbauprobungen der PAK-belasteten Standortböden..... | 193 |
| Tabelle 33: Aerobe Abbauprobungen der MKW-belasteten Standortböden..... | 194 |
| Tabelle 34: PAK-belastete Altlastenböden: Gegenüberstellung der abgebauten und mittels HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten potentiell verfügbaren Schadstoffgehalte in [%]. | 195 |
| Tabelle 35: Vergleich der Ergebnisse der 245tägigen Abbauprobungen mit den Ergebnissen der HPCD- bzw. TENAX-Extraktionen. | 197 |
| Tabelle 36: MKW-Bestimmung: Ergebnisse der TENAX- bzw. HPCD-Extraktion der Standortböden. | 202 |
| Tabelle 37: MKW-belastete Standortböden: Gegenüberstellung der abgebauten und mittels HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten potentiell verfügbaren Schadstoffgehalte in [mg/kg]..... | 203 |
| Tabelle 38: PAK-belasteter HO-3-Standortboden: Ergebnisse der 6fach-HPCD-Extraktion | 210 |
| Tabelle 39: PAK-belasteter HO-3-Standortboden: Ergebnisse der 6fach-TENAX-Extraktion. | 211 |
| Tabelle 40: MKW-belasteter FZ-4-Standortboden: Ergebnisse der 6fach HPCD-Extraktion. | 212 |
| Tabelle 41: MKW-belasteter FZ-4-Standortboden: Ergebnisse der 6fach TENAX-Extraktion. | 212 |
| Tabelle 42: Bewertung der Altlasten anhand der Gesamtschadstoffgehalte bzw. über die verfügbaren Schadstoffgehalte. | 235 |

Tabellen im Anhang

| | | |
|---------------|--|-----|
| A-Tabelle 1: | RefeSol 03-G: Abbauversuche. | 255 |
| A-Tabelle 2: | RefeSol 01-A: Abbauversuche. | 256 |
| A-Tabelle 3: | RefeSol 06-A: Abbauversuche. | 257 |
| A-Tabelle 4: | RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A: Lagerungsversuche. | 258 |
| A-Tabelle 5: | RefeSol 03-G: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauversuche. | 259 |
| A-Tabelle 6: | RefeSol 01-A: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauversuche. | 260 |
| A-Tabelle 7: | RefeSol 06-A: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauversuche. | 261 |
| A-Tabelle 8: | RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A: Verteilung der Radioaktivität während der Lagerung bei 4 °C. | 262 |
| A-Tabelle 9: | RefeSol 03-G: HPCD-Extraktionskinetiken. | 263 |
| A-Tabelle 10: | RefeSol 03-G: TENAX-Extraktionskinetiken. | 265 |
| A-Tabelle 11: | RefeSol 03-G: Persulfatoxidationskinetiken. | 266 |
| A-Tabelle 12: | RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetiken. | 267 |
| A-Tabelle 13: | RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetiken. | 268 |
| A-Tabelle 14: | RefeSol 01-A: Persulfatoxidationskinetiken. | 269 |
| A-Tabelle 15: | RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetiken. | 270 |
| A-Tabelle 16: | RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetiken. | 272 |
| A-Tabelle 17: | RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetiken. | 273 |
| A-Tabelle 18: | Standortboden HO-1: PAK-Einzelwerte. | 292 |
| A-Tabelle 19: | Standortboden HO-3: PAK-Einzelwerte. | 293 |
| A-Tabelle 20: | Standortboden WO-2: PAK-Einzelwerte. | 294 |
| A-Tabelle 21: | Standortboden WO-3: PAK-Einzelwerte. | 295 |
| A-Tabelle 22: | Standortboden WO-4: PAK-Einzelwerte. | 296 |
| A-Tabelle 23: | MKW-Altlastenböden: Gesamtgehalte zu Versuchsbeginn und nach 91 bzw. 245 Tagen Abbauversuch. | 297 |

Abbildungsverzeichnis

| | | |
|---------------|---|-----|
| Abbildung 1: | Konzeptioneller Verlauf der Dissertation. | 9 |
| Abbildung 2: | Aufteilung einer Kontamination in Verfügbarkeiten. | 15 |
| Abbildung 3: | Verfügbarkeiten organischer Schadstoffe in Böden. | 17 |
| Abbildung 4: | Vorgeschlagener Abbauweg des Pyren durch aerobe Bakterien nach Habe und Omori (2003). | 28 |
| Abbildung 5: | Mikrobieller Abbau der Aliphaten. | 29 |
| Abbildung 6: | Anlagerung hydrophober Substanzen an die TENAX- bzw. XAD-Oberfläche. | 37 |
| Abbildung 7: | Einlagerung hydrophober Substanzen in ein 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrinmolekül unter Bildung einer 1:1-Einschlussverbindung. | 38 |
| Abbildung 8: | Gradientenprogramm und Wellenlängeneinstellung. | 72 |
| Abbildung 9: | Persulfatoxidation in temperierbarem Schüttelwasserbad. | 84 |
| Abbildung 10: | Einstellen von Bodenproben in die Inkubationsröhren eines Durchflussbiometers. | 86 |
| Abbildung 11: | Skizze eines Durchflussbiometers. | 87 |
| Abbildung 12: | Absaugen des TENAX nach Zentrifugation der Probe. | 95 |
| Abbildung 13: | Lagerung der Standortböden in Glasschalen während des aeroben Abbaus. | 101 |
| Abbildung 14: | HPCD-Extraktion auf einem Horizontalschüttler (Bild links); abgetrennte HPCD-Lösung (Bild rechts). | 102 |
| Abbildung 15: | Optimierte Extraktionsbedingungen des HPCD-Verfahrens. | 104 |
| Abbildung 16: | Optimierte Extraktionsbedingungen des TENAX-Verfahrens. | 106 |
| Abbildung 17: | Konzeptioneller Aufbau – Schritt 2. | 114 |
| Abbildung 18: | Aerober Phenanthren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 117 |
| Abbildung 19: | Aerober Anthracen-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 118 |
| Abbildung 20: | Aerober Fluoren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 118 |
| Abbildung 21: | Aerober Pyren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 119 |
| Abbildung 22: | Aerober Benzo[g,h,i]perylen-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 120 |
| Abbildung 23: | TENAX-Desorptionskinetik in RefeSol 01-A nach mehrfachem TENAX-Erneuern, keine Alterung der Kontamination. | 121 |
| Abbildung 24: | HPCD-Desorptionskinetik in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination. | 126 |
| Abbildung 25: | Einfluss der HPCD-Konzentration auf den extrahierten PAK-Anteil. | 128 |
| Abbildung 26: | XAD-2-Kinetik in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination. | 132 |
| Abbildung 27: | Konzeptioneller Aufbau – Schritt 3. | 141 |
| Abbildung 28: | Versuchsaufbau des Arbeitsschrittes 3. | 143 |
| Abbildung 29: | RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4 °C. ... | 147 |
| Abbildung 30: | RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4°C. | 147 |
| Abbildung 31: | RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4 °C. ... | 148 |
| Abbildung 32: | RefeSol 01-A: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil. | 149 |

| | | |
|---------------|---|-----|
| Abbildung 33: | RefeSol 03-G: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil..... | 149 |
| Abbildung 34: | RefeSol 06-A: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil..... | 150 |
| Abbildung 35: | Persulfat-Oxidation; RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination. | 156 |
| Abbildung 36: | Persulfat-Oxidation, RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination. | 157 |
| Abbildung 37: | TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 1 Tag Alterung der Kontamination. | 158 |
| Abbildung 38: | TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination. | 158 |
| Abbildung 39: | TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination. | 159 |
| Abbildung 40: | TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 266 Tage Alterung der Kontamination. | 159 |
| Abbildung 41: | RefeSol 01-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 162 |
| Abbildung 42: | RefeSol 03-G: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 163 |
| Abbildung 43: | RefeSol 06-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 163 |
| Abbildung 44: | RefeSol 01-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils (24h) mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 165 |
| Abbildung 45: | RefeSol 03-G: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils (24h) mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 166 |
| Abbildung 46: | RefeSol 06-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 166 |
| Abbildung 47: | HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 1 Tag Alterung der Kontamination. . | 167 |
| Abbildung 48: | HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination. | 168 |
| Abbildung 49: | HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination. | 168 |
| Abbildung 50: | HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 266 Tage Alterung der Kontamination. | 169 |
| Abbildung 51: | RefeSol 01-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 170 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Abbildung 52: | RefeSol 03-G: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 171 |
| Abbildung 53: | RefeSol 06-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen. | 171 |
| Abbildung 54: | RefeSol 01-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 173 |
| Abbildung 55: | RefeSol 03-G: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 174 |
| Abbildung 56: | RefeSol 06-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. | 174 |
| Abbildung 57: | Phenanthren: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Phenanthren-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten und abgebauten Anteil..... | 176 |
| Abbildung 58: | Pyren: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Pyren-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten und abgebauten Anteil..... | 178 |
| Abbildung 59: | Benzo[g,h,i]perylen: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Benzo[g,h,i]perylen-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten und abgebauten Anteil..... | 179 |
| Abbildung 60: | Konzeptioneller Aufbau: Schritt 4. | 184 |
| Abbildung 61: | Altlast HO-1: HPCD-Extraktionskinetik eines mit PAK belasteten Bodens. | 188 |
| Abbildung 62: | Altlast HO-1: TENAX-Extraktionskinetik eines mit PAK belasteten Bodens. | 188 |
| Abbildung 63: | Standortboden KU-2; HPCD-Extraktionskinetik des mit MKW belasteten Bodens. | 189 |
| Abbildung 64: | Standortboden KU-2; TENAX-Extraktionskinetik des mit MKW belasteten Bodens. | 189 |
| Abbildung 65: | PAK-belastete Standortböden..... | 196 |
| Abbildung 66: | Standortboden HO-1: Ergebnisse des aeroben Abbaubversuchs nach 245 Tagen und der HPCD-Extraktion. | 198 |
| Abbildung 67: | Standortboden HO-1: Ergebnisse des aeroben Abbaubversuchs nach 245 Tagen und der TENAX-Extraktion. | 198 |
| Abbildung 68: | HO-1-Standortboden..... | 200 |
| Abbildung 69: | MKW-belastete Standortböden. | 205 |
| Abbildung 70: | GC-Chromatogramm des Standortbodens FZ-4. | 207 |
| Abbildung 71: | MKW-Altlasten: Ergebnisse des aeroben Abbaus nach 245 Tagen und der HPCD-Extraktion. | 208 |
| Abbildung 72: | MKW-Altlasten: Ergebnisse des aeroben Abbaus nach 245 Tagen und der TENAX-Extraktion. | 209 |

| | | |
|---------------|--|-----|
| Abbildung 73: | Verfügbarkeit von Kontaminanten in Böden als Ergebnis von Komplex-Wechselwirkungen in der Bodenmatrix und dem Porenwasser..... | 215 |
| Abbildung 74: | PAK-Spektrum der untersuchten Altlastenböden. | 234 |

Abbildungen im Anhang

| | | |
|-----------------|---|-----|
| A-Abbildung 1: | RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, keine Alterung. | 274 |
| A-Abbildung 2: | RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 21-Tage Alterung..... | 274 |
| A-Abbildung 3: | RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 275 |
| A-Abbildung 4: | RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 275 |
| A-Abbildung 5: | RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, keine Alterung. | 276 |
| A-Abbildung 6: | RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung..... | 276 |
| A-Abbildung 7: | RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 276 |
| A-Abbildung 8: | RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 277 |
| A-Abbildung 9: | RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, keine Alterung. | 277 |
| A-Abbildung 10: | RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung..... | 278 |
| A-Abbildung 11: | RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 278 |
| A-Abbildung 12: | RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 278 |
| A-Abbildung 13: | RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, keine Alterung. | 279 |
| A-Abbildung 14: | RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung..... | 279 |
| A-Abbildung 15: | RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 280 |
| A-Abbildung 16: | RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 280 |
| A-Abbildung 17: | RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung..... | 281 |
| A-Abbildung 18: | RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 281 |
| A-Abbildung 19: | RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 282 |
| A-Abbildung 20: | RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung..... | 282 |
| A-Abbildung 21: | RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung..... | 283 |
| A-Abbildung 22: | RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung..... | 283 |
| A-Abbildung 23: | RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetiken, 1 Tag Alterung. | 284 |
| A-Abbildung 24: | RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung. | 284 |
| A-Abbildung 25: | RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung. | 284 |

| | |
|--|-----|
| A-Abbildung 26: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung. | 285 |
| A-Abbildung 27: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 1 Tag Alterung. | 285 |
| A-Abbildung 28: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung. | 286 |
| A-Abbildung 29: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung. | 286 |
| A-Abbildung 30: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung. | 286 |
| A-Abbildung 31: RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetik, 21 Tage Alterung. | 287 |
| A-Abbildung 32: RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetik, 56 Tage Alterung. | 287 |
| A-Abbildung 33: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung. | 288 |
| A-Abbildung 34: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung. | 288 |
| A-Abbildung 35: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung. | 288 |
| A-Abbildung 36: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung. | 289 |
| A-Abbildung 37: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung. | 289 |
| A-Abbildung 38: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung. | 289 |
| A-Abbildung 39: RefeSol 01-A: Persulfatoxidation, 21 Tage Alterung. | 290 |
| A-Abbildung 40: RefeSol 01-A: Persulfatoxidationskinetik, 56 Tage Alterung. | 290 |
| A-Abbildung 41: Altlast HO-1: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung. | 298 |
| A-Abbildung 42: Altlast HO-3: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung. | 299 |
| A-Abbildung 43: Altlast WO-2: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung. | 299 |
| A-Abbildung 44: Altlast WO-3: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung. | 300 |
| A-Abbildung 45: Altlast WO-4: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung. | 300 |
| A-Abbildung 46: Altlast HO-3: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbaueversuch. | 301 |
| A-Abbildung 47: Altlast WO-2: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbaueversuch. | 302 |
| A-Abbildung 48: Altlast WO-3: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbaueversuch. | 303 |
| A-Abbildung 49: Altlast WO-4: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbaueversuch. | 304 |
| A-Abbildung 50: Altlast HO-3: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 305 |
| A-Abbildung 51: Altlast HO-3: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 305 |
| A-Abbildung 52: Altlast WO-2: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 306 |
| A-Abbildung 53: Altlast WO-2: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 306 |
| A-Abbildung 54: Altlast WO-3: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 306 |
| A-Abbildung 55: Altlast WO-3: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 307 |
| A-Abbildung 56: Altlast WO-4: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau. | 307 |

| | |
|--|-----|
| A-Abbildung 57: Altlast WO-4: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau..... | 307 |
| A-Abbildung 58: Altlast WO-2: GC-Chromatogramm..... | 308 |
| A-Abbildung 59: Altlast WO-3: GC-Chromatogramm..... | 308 |
| A-Abbildung 60: Altlast WO-4: GC-Chromatogramm..... | 308 |
| A-Abbildung 61: Altlast KU-1: GC-Chromatogramm..... | 309 |
| A-Abbildung 62: Altlast KU-2: GC-Chromatogramm..... | 309 |
| A-Abbildung 63: Altlast FZ-1: GC-Chromatogramm. | 309 |
| A-Abbildung 64: Altlast FZ-2: GC-Chromatogramm. | 310 |
| A-Abbildung 65: Altlast FZ-3:GC-Chromatogramm. | 310 |
| A-Abbildung 66: Altlast FZ-4: GC-Chromatogramm. | 310 |
| A-Abbildung 67: Altlast WO-2: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (grün) bzw. TENAX-(blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot)..... | 311 |
| A-Abbildung 68: Altlast WO-3: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (grün) bzw. TENAX-(blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot)..... | 311 |
| A-Abbildung 69: Altlast WO-4: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (grün) bzw. TENAX- (blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot)..... | 312 |
| A-Abbildung 70: Altlast KU-1: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (rot) bzw. TENAX-(blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (grün)..... | 312 |
| A-Abbildung 71: Altlast KU-2: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (blau) bzw. TENAX-(rosa) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (grün)..... | 312 |
| A-Abbildung 72: Altlast FZ-1: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (blau) bzw. TENAX-(rot) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (grün)..... | 313 |
| A-Abbildung 73: Altlast FZ-2: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (blau) bzw. TENAX-(rot) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (grün)..... | 313 |
| A-Abbildung 74: Altlast FZ-3: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (rosa) bzw. TENAX-(grün) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot)..... | 313 |
| A-Abbildung 75: Altlast FZ-4: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD- (rosa) bzw. TENAX-(grün) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot)..... | 314 |

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------------|--|
| AED | Atomemissionsdetektor |
| BAM | Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung |
| BBodSchG | Bundes-Bodenschutzgesetz |
| BBodSchV | Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung |
| BaP | Benzo(a)pyren |
| BioRefine | Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf Basis der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit |
| BMBF | Bundesministerium für Bildung und Forschung |
| BMU | Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit |
| BMVBS | Bundesministerium für Verkehr, Bau und Stadtentwicklung |
| CB | Chlorbenzole |
| C _{org} | organischer Kohlenstoff |
| d | Tag |
| DDT | Dichlordiphenyltrichlorethan |
| DIN | Deutsches Institut für Normung e.V. |
| DOC | gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon) |
| DOM | gelöstes organisches Material (dissolved organic matter) |
| EN | Europäische Norm |
| EPA | Environmental Protection Agency |
| FBU | Fachbeirat Bodenuntersuchung |
| FID | Flammenionisationsdetektor |
| FKZ | Förderkennzeichen |
| GC | Gaschromatographie |
| h | Stunde |
| HPCD | 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin |
| HPLC | Hochdruckflüssigkeitschromatographie |
| ISO | International Organization for Standardization |
| K _{OC} | Verteilungskoeffizient |
| K _{ow} | Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient |
| LHKW | leichtflüchtige halogenierte Kohlenwasserstoffe |
| Lsg | Lösung |
| LSC | Liquid scintillation counting |
| MKW | Mineralölkohlenwasserstoffe |
| MTBE | Tert-Butylmethylether |

| | |
|--------------------|---|
| n.b. | nicht bestimmt |
| NER | nicht extrahierbare Rückstände |
| OC | organischer Kohlenstoff |
| OM | organisches Material |
| PAK | polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe |
| PBDE | Polybromierte Diphenylether |
| PCB | polychlorierte Biphenyle |
| PDMS | Polydimethylsiloxan |
| PE | Polyethylen |
| PTFE | Polytetrafluorethylen |
| REFINA | Forschung für die Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement |
| RPM | rounds per minute |
| RT | Raumtemperatur |
| SFE | supercritical fluid extraction |
| TM | Trockenmasse |
| UHQ | Ultra high quality |
| U/min | Umdrehungen pro Minute |
| US | United States |
| UV | ultaviolett |
| WDF | Wiederfindung |
| WHK _{max} | maximale Wasserhaltekapazität |

Glossar

- Abbau (biologischer)** „Stufenweises Zerlegen von organischen Substanzen [...] innerhalb oder außerhalb der Zelle in ihre Grundbausteine oder niedermolekularen Bestandteile bis hin zu anorganischen Molekülen (z.B. Kohlendioxid, Wasser)“. (<http://www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/bio/55>)
- Absorption** „Gleichgewichtsprozess der Einlagerung (und Auslagerung) des Sorptivs aus einer Phase in das Volumen einer anderen Phase.“ (<http://de.wikipedia.org/wiki/Sorption>) Sorptiv = zu sorbierender Stoff
- Adsorption** „Anlagerung (und Ablagerung) eines Stoffes aus einer Phase an die Oberfläche (genauer: Grenzfläche) einer anderen Phase.“ (<http://de.wikipedia.org/wiki/Sorption>)
- Altlast** Altlasten sind nach § 2 Abs. 5 des BBodSchG:
1. „stillgelegte Abfallbeseitigungsanlagen sowie Grundstücke, auf denen Abfälle behandelt, gelagert oder abgelagert worden sind (Altablagerungen), und
 2. Grundstücke stillgelegter Anlagen und sonstige Grundstücke, auf denen mit umweltgefährdenden Stoffen umgegangen worden ist, ausgenommen Anlagen, deren Stilllegung einer Genehmigung nach dem Atomgesetz bedarf (Altstandorte), durch die schädliche Bodenveränderungen oder sonstige Gefahren für den einzelnen oder die Allgemeinheit hervorgerufen werden.“ (§ 2 Abs. 5 BBodSchG, 1998)
- Altlastverdächtige Flächen** „sind Altablagerungen und Altstandorte, bei denen der Verdacht schädlicher Bodenveränderungen oder sonstiger Gefahren für den einzelnen oder die Allgemeinheit besteht.“ (§ 2 Abs. 6 BBodSchG, 1998)
- Flächenrecycling** „Flächenrecycling ist die nutzungsbezogene Wiedereingliederung solcher Grundstücke in den Wirtschafts- und Naturkreislauf, die ihre bisherige Funktion und Nutzung verloren haben – wie stillgelegte

Industrie- oder Gewerbebetriebe, Militärliegenschaften, Verkehrsflächen u.ä. – mittels planerischer, umwelttechnischer und wirtschaftspolitischer Maßnahmen.“ (ICSS im UBA, 2005)

Gefährdungsabschätzung „Gesamtheit der Untersuchungen, Beurteilungen und Bewertungen, die notwendig sind, um die Gefahrenlage bei einer Altlastverdächtigen Fläche abschließend zu klären.“ (LABO, 2002)

Humifizierung Prozess der Umwandlung abgestorbener organischer Substanzen in Humusstoffe. (Bodenkundliche Kartieranleitung, 2005)

Industrie- und Gewerbegrundstücke „Unbefestigte Flächen von Arbeits- und Produktionsstätten, die nur während der Arbeitszeit genutzt werden.“ (BMU (2011): Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/Bodenschutz: Anhang 2 1.1. Stand 06.01.2011.)

K_{oc} ist eine auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden bezogene Sorptionskonstante (von Oepen, 1991)

Kinderspielflächen „Aufenthaltsbereiche für Kinder, die ortsüblich zum Spielen genutzt werden, einschließlich amtlich ausgewiesener Kinderspielplätze, ohne den Spielsand von Sandkästen. Amtlich ausgewiesene Kinderspielplätze sind ggf. nach Maßstäben des öffentlichen Gesundheitswesens zu bewerten.“ (BMU (2011): Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/Ersatzbaustoffe/Bodenschutz: Anhang 2 1.1. Stand 06.01.2011.)

Natural Attenuation „Alle physikalischen, chemischen und biologischen Prozesse, die ohne menschlichen Eingriff wirken und unter bestimmten Bedingungen zur Reduktion von Masse, Toxizität, Mobilität, Volumen oder Konzentration von Schadstoffen im Boden und Grundwasser führen.“ (Horchler, 2004)

Park- und Freizeitanlagen „Anlagen für soziale, gesundheitliche und sportliche Zwecke, insbesondere öffentliche und private Grünanlagen sowie

unbefestigte Flächen, die regelmäßig zugänglich sind und vergleichbar genutzt werden. Sport- und Bolzplätze sind Teil dieser Nutzungskategorie. Bei ihrer Bewertung ist insbesondere der inhalative Pfad zu berücksichtigen.“ (BMU (2011): Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/ Ersatzbaustoffe/Bodenschutz: Anhang 2 1.1. Stand 06.01.2011.)

Prüfwerte „Werte, bei deren Überschreitung unter Berücksichtigung der Bodennutzung eine einzelfallbezogene Prüfung durchzuführen und festzustellen ist, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt.“ (§ 8 BBodSchG, 1998)

Referenzböden Böden mit genau definierten Bodeneigenschaften, z.B. zur Ermittlung von Stoffverhalten in Böden (Mobilitäts- und Sorptionsuntersuchungen). Zur Bodencharakterisierung relevante Bodenparameter: C_{org}, pH, Textur, Sand, Ton, Kationenaustauscherkapazität, Sesquioxide.
(<http://www.geog.uni-hannover.de/refesol/abbildungen/poster/poster.pdf>)

RefeSol Referenzbodensystem der Bundesrepublik Deutschland. „Nach definierten Kriterien bundesweit ausgewählte landwirtschaftlich genutzte Böden, welche unter Beachtung der Vorgaben des BBodSchG und der BBodSchV (Pfadbetrachtungen, Probenahmeverfahren, Analytik) die Variabilität typischer Eigenschaften deutscher Acker- und Grünlandböden repräsentativ abbilden.“
(Bussian et al, 2005 und <http://www.geog.uni-hannover.de/refesol/index.htm>)

Sanierung „Sanierung im Sinne des Gesetzes sind Maßnahmen

1. zur Beseitigung oder Verminderung der Schadstoffe (Dekontaminationsmaßnahmen),
2. die eine Ausbreitung der Schadstoffe langfristig verhindern oder vermindern, ohne die Schadstoffe zu beseitigen (Sicherungsmaßnahmen)

3. zur Beseitigung oder Verminderung schädlicher Veränderungen der physikalischen, chemischen oder biologischen Beschaffenheit des Bodens.“ (§ 2 Abs. 7 BBodSchG, 1998)

| | |
|-------------------------|---|
| Schadstoffe | „Stoffe und Zubereitungen, die auf Grund ihrer Gesundheits-schädlichkeit, ihrer Langlebigkeit oder Bioverfügbarkeit im Boden oder auf Grund anderer Eigenschaften und ihrer Konzentration geeignet sind, den Boden in seinen Funktionen zu schädigen oder sonstige Gefahren hervorzurufen.“ (§ 2 BBodSchV, 1999) |
| Sorption | „Sammelbezeichnung für Vorgänge, die zu einer Anreicherung eines Stoffes innerhalb einer Phase oder auf einer Grenzfläche zwischen zwei Phasen führen.“ (http://de.wikipedia.org/wiki/Sorption) |
| Verdachtsflächen | „[...] sind Grundstücke, bei denen der Verdacht schädlicher Boden-veränderungen besteht.“ (§ 2 Abs. 4 BBodSchG, 1998) |
| Wohngebiete | „Dem Wohnen dienende Gebiete einschließlich Hausgärten oder sonstige Gärten entsprechender Nutzung, auch soweit sie nicht im Sinne der Benutzungsverordnung planungsrechtlich dargestellt oder festgesetzt sind, ausgenommen Park- und Freizeitanlagen, Kinderspielflächen sowie befestigte Verkehrsflächen.“ (BMU (2011): Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/Ersatzbaustoffe/ Bodenschutz: Anhang 2 1.1. Stand 06.01.2011.) |

1 EINLEITUNG

Die vorliegende Dissertation mit dem Titel „**Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion – Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten** „ ist in das vom Bundesministerium für Bildung und Forschung in Auftrag gegebene Teilforschungsvorhaben „Bewertung von Schadstoffen im Flächenrecycling und nachhaltigen Flächenmanagement auf Basis der Verfügbarkeit (BioRefine)“ eingebunden. Dieses Projekt ist Teil des Verbundvorhabens „Forschung für die **Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement (REFINA)**“ mit dem Förderkennzeichen 0330765A.

Ziel des Forschungsvorhabens „Forschung für die Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein nachhaltiges Flächenmanagement (REFINA)“ ist es, auf allen Ebenen, wie zum Beispiel in der Stadtentwicklung, im Bauwesen, in Wissenschaft und Forschung, Strategien zu entwickeln, mit denen die Vorgaben der nationalen Nachhaltigkeitsstrategie zu erreichen sind.

Nach Maßgabe dieser von der Bundesregierung erstellten nationalen Nachhaltigkeitsstrategie soll der Flächenverbrauch für neue Siedlungs- und Verkehrsflächen in der Bundesrepublik von derzeit etwa 104 ha pro Tag (Daten aus “Flächenverbrauch einschränken - jetzt handeln“ Empfehlungen der Kommission Bodenschutz beim Umweltbundesamt, Mai 2010) bis 2020 auf 30 ha pro Tag vermindert werden (Nachhaltigkeitsstrategie, Die 21 Indikatoren, www.bundesregierung.de).

Eine erhebliche Bedeutung in der Minimierung des Flächenzuwachses kommt dem Flächenrecycling, der Wiedernutzung von Gewerbe- und Industriebrachen und Altlastenflächen zu. Hier setzt das Forschungsvorhaben BioRefine an, welches Bewertungsmaßstäbe für eben diese Flächen auf Grundlage der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit der Schadstoffe in Böden unter Berücksichtigung der geplanten Nachnutzung erarbeitet (Broschüre „Wege zum nachhaltigen Flächenmanagement – Themen und Projekte des Förderschwerpunkts REFINA“ des Deutschen Instituts für Urbanistik).

Gemäß der bundesweiten Altlastenstatistik existieren in der Bundesrepublik Deutschland etwa 230.858 (Stand 2003/4; http://www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm) altlastverdächtige Flächen, lediglich bei etwa 13.600 Flächen ist die Sanierung bereits abgeschlossen. Aufgrund dieses brachliegenden Flächenpotentials ist die Rückführung dieser Flächen in den Wirtschaftskreislauf ein wichtiges Instrument

zur Reduzierung des Flächenverbrauchs, um die Bebauung auf grüner Wiese zu vermeiden.

In der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) sind bundeseinheitliche Untersuchungsmethoden und Prüfwerte zur Gefährdungsabschätzung von Altlasten, altlastenverdächtigen Flächen und Verdachtsflächen festgelegt.

Demnach findet eine Bewertung altlastverdächtiger Flächen, bzw. von Altlasten seitens der Überwachungsbehörden schutzgut- und pfadbezogen auf Grundlage von Schadstoffgesamtgehalten und mobilen Gehalten statt. Dieser Ansatz berücksichtigt jedoch nicht, dass Schadstoffe aufgrund von Festlegungen an bzw. durch Einbau in die Bodenmatrix dem betrachteten Organismus nicht komplett verfügbar sind. Der Schadstoff tritt im Verlauf eines Kontaminationsfalles in Wechselwirkung mit den Bodenbestandteilen, so dass Schadstoffanteile für den betrachteten Organismus nicht erreichbar bzw. in einer nicht verfügbaren Form vorliegen. Alexander (2000) stellt in einem Übersichtsartikel dar, dass lediglich die für den betrachteten Organismus biologisch verfügbare Schadstofffraktion Wirkung auf den Organismus zeigt. Eine Bewertung auf Grundlage der Schadstoffgesamtgehalte führt somit zu einer Überbewertung des Gefährdungspotentials, welches von einer kontaminierten Fläche ausgeht. Obwohl in der BBodSchV festgelegte Prüfwerte überschritten werden, können weiterführende Untersuchungen ergeben, dass dennoch bestimmte Nutzungen auf dieser Altlastfläche möglich sind. Eine realitätsnahe, verbesserte Bewertung wird durch die Einbeziehung der für die verschiedenen Schutzziele verfügbaren Schadstoffanteile erreicht. Ein eventuell daraus folgender Sanierungsaufwand kann dadurch auf die tatsächlichen Erfordernisse reduziert werden. Auf Grundlage der Ergebnisse können individuelle und kostengünstige Umnutzungs- und Sanierungskonzepte für den betrachteten Standort erstellt werden.

Die BBodSchV in der aktuellen Fassung und ebenso die derzeit in der Bearbeitung befindliche Verordnung zur Änderung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BMU, 2011) regeln „die Untersuchung und Bewertung von Verdachtsflächen, altlastverdächtigen Flächen, schädlichen Bodenveränderungen und Altlasten“.

So ist nach §5 Absatz 4a dieser Änderungsverordnung „bei der Entscheidung über Sanierungsmaßnahmen [...] auch die natürliche Schadstoffminderung zu berücksichtigen“, welche nach §2 Nummer 12 der Änderungsverordnung als „Verringerung der Masse, der Toxizität, des Volumens, der Konzentration, der Fracht oder der Mobilität von

Schadstoffen im Boden oder im Grundwasser aufgrund naturbedingter biologischer, physikalischer und chemischer Prozesse“ definiert wird.

In Anhang 1 Nummer 1.2 der Änderungsverordnung wird neu festgelegt, dass „bei der Detailuntersuchung [...] auch die für die verschiedenen Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die bedeutsamen resorptionsverfügbaren, mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, ermittelt werden“ sollen.

Dies bedeutet, dass für eine korrekte Bewertung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen natürliche Schadstoffminderungsprozesse mit betrachtet werden müssen. Dazu sollen die mobilen oder mobilisierbaren Schadstoffanteile, also die Anteile, die aktuell bzw. potentiell im Porenwasser verfügbar und damit verlagerbar sind, ermittelt werden. Da nicht die Gesamtmenge an Schadstoffen, die in Böden vorliegt, für die Umwelt verfügbar ist, sondern lediglich der für die Organismen biologisch verfügbare Anteil (Alexander, 2000; Reid et al., 2000), erhofft man sich durch die Einbeziehung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit in die Bewertung belasteter Flächen gegenüber der konventionellen Vorgehensweise – Bewertung aufgrund der Schadstoffgesamtgehalte - genauere Aussagen zur Gefahrenlage vor allem im Hinblick auf die Sanierung und weitere Nutzung der Standorte.

Ziel des BioRefine-Projektes ist es, für vier hauptsächlich mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) und Mineralölkohlenwasserstoffen (MKW) kontaminierten Altlastenstandorten aus dem Bundesland Brandenburg eine Risikobewertung unter Einbeziehung der Verfügbarkeit der Schadstoffe vorzunehmen. Hierzu werden Sanierungskonzepte mit Blick auf mögliche Nachnutzungen erstellt. Die Ergebnisse sollen in Form einer für die Überwachungsbehörden erstellten Handlungsanleitung die Übertragung der Vorgehensweise auf andere Altlastenflächen ermöglichen. Die Implementierung des Begriffes der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit in die Abläufe der Bewertung kontaminierter Flächen durch die Überwachungsbehörden ist somit ein erklärtes Ziel des BioRefine-Vorhabens.

Zur Bestimmung des bioverfügbaren Anteils eines Schadstoffes stehen zwei verschiedene Lösungsansätze zur Verfügung. Zum einen kann mit Hilfe biologischer Abbautests das Selbstreinigungspotential des Bodens bestimmt werden. Zum anderen wäre es möglich, die in der Bodenmatrix verfügbar vorliegenden Schadstoffanteile mittels chemischer Methoden zu erfassen. Hierzu bedarf es erheblicher Forschungsarbeit, da derzeit validierte, genormte Verfahren zur Erfassung der potentiell verfügbaren Schadstoffanteile fehlen.

Diese gesuchten chemischen Extraktionsverfahren müssen einigen Anforderungen genügen, welche folgendermaßen zusammengefasst werden können:

- Für stark hydrophobe organische Schadstoffe, wie zum Beispiel PAK, MKW und weitere Schadstoffe, für die in der BBodSchV Prüf- oder Maßnahmewerte festgelegt sind, die jedoch stark an das organische Material des Bodens sorbieren und nur sehr gering wasserlöslich sind, ist die direkte Bestimmung aus dem Porenwasser nicht möglich. Hier werden Methoden benötigt, die den reversibel an die Bodenmatrix gebundenen Schadstoffanteil, also den potentiell verfügbaren Anteil, ermitteln können.
- Beim Abbau von organischen Schadstoffen geht man davon aus, dass der im Porenwasser gelöste Schadstoffanteil für die Bodenmikroorganismen verfügbar ist. Extraktionsverfahren sollten diesen Anteil schnell erfassen können und eine kausale Beziehung zur Bodenlösung sollte hergestellt werden können. Um aufwändige und langwierige Inkubationsversuche, die die Schadstoffabnahme durch Abbau erfassen, zu umgehen, werden einfachere und schnellere Verfahren, wie z.B. Extraktionsmethoden, benötigt. Dies bedeutet, dass eine ausreichend exakte 1:1-Beziehung zwischen extrahierbarer und bioverfügbarer Fraktion resultieren soll, die valide Daten hinsichtlich einer Prognose des Abbaus gibt.
- Zudem soll das Verfahren laut DIN EN ISO 17402: 2011-09 „Soil quality – Requirements and guidance for the selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials“ auf Prozesse mit mechanistisch-physiologischer Basis zurückzuführen sein, die in Böden und im Bodenmikroorganismus ablaufen. Verfahren, die auf empirischem Vorgehen beruhen, sind somit ausgeschlossen.
- Ferner sollte die Methode kostengünstig, schnell, routinetauglich und mit Standardlaboreinrichtung durchzuführen sein.
- Die Vergleichbarkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse muss gegeben sein ebenso wie die Robustheit hinsichtlich unterschiedlicher Schadstoffgruppen, Schadstoffkonzentrationen und Bodeneigenschaften. Dies bedeutet, dass die Methode unabhängig von Bodentyp einsetzbar und auf alle Schadstoffgruppen, für die in der BBodSchV Prüfwerte existieren, anwendbar sein sollte.

2 ZIELSTELLUNG UND UNTERSUCHUNGSSTRATEGIE

Ziel der vorliegenden Dissertation ist es, abzuklären, ob durch chemische Extraktionsverfahren der Anteil hydrophober organischer Kontaminanten in Altlasten erfasst werden kann, der noch für abbauende Bodenmikroorganismen bioverfügbar ist.

Dazu werden aus einer Reihe in der Literatur beschriebener chemischer Extraktionsmethoden zur Ermittlung des für Abbauprozesse verfügbaren Anteils hydrophober organischer Kontaminanten in Böden die am besten geeigneten Verfahren ausgewählt, erprobt und weiterentwickelt.

Da polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) und Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) die wichtigsten organischen Stoffgruppen in der Altlastenproblematik darstellen, konzentrieren sich die Arbeiten der vorliegenden Dissertation auf diese Schadstoffgruppen.

Die Dissertation ist, wie Abbildung 1 verdeutlicht, modular aufgebaut. Dieser Aufbau ist sinnvoll und notwendig, da jeweils im vorhergehenden Arbeitsschritt wichtige Grundlagen für die Konkretisierung des folgenden Arbeitsschrittes erarbeitet werden.

Der **erste Schritt** besteht aus dem Sichten und der kritischen Bewertung der bis 2010 zu diesem Thema veröffentlichten Literatur. Besonderes Augenmerk liegt auf den nachfolgend aufgelisteten Methoden:

- TENAX-Methode nach Cornelissen et al. (1998)
- XAD-Methode nach Lei et al. (2004)
- Cyclodextrin-Methode nach Reid et al. (2000)
- Persulfatoxidation nach Cuypers et al. (2000).

Die Verfahren werden unter anderem hinsichtlich der eingesetzten Materialien (Adsorber, Bodenmaterial etc.), der getesteten Schadstoffgruppen, der Versuchsbedingungen (Extraktionszeiten) und hinsichtlich ihrer Korrelation mit dem aeroben Abbau verglichen. Es wird geklärt, welche der Methoden zur Implementierung in die Altlastenbewertung ausreichend getestet sind bzw. welche Studien noch durchzuführen sind.

Ziel des ersten Schrittes ist es, Methoden aus der Literatur herauszufiltern, die die oben genannten Anforderungen an die Verfahren erfüllen. Die Versuchsdurchführungen werden ermittelt, um im zweiten Schritt ihre Einsatzfähigkeit in eigenen Studien zu überprüfen.

Im **zweiten Schritt** werden die Methoden, welche sich nach dem Ergebnis der Literaturstudie eignen, die potentielle Verfügbarkeit der Schadstoffe für aerobe Abbauprozesse widerzuspiegeln, in eigenen Untersuchungsreihen erprobt und eventuell modifiziert und ihre prinzipielle Eignung geklärt. Dazu wird

- die jeweilige Methode an einem mit ausgewählten PAK aufdotierten Referenzboden gemäß der in den Studien angegebenen Versuchsbedingungen und
- ein aerober Abbau an dem aufdotierten Referenzboden durchgeführt und
- die jeweilige Extraktionskinetik aufgezeichnet.

Die Extraktionsmethoden werden hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit, Routinetauglichkeit und Korrelation mit dem aeroben Abbau verglichen.

Ziel des zweiten Schrittes ist es, die Ergebnisse der Literaturstudie zu bestätigen, eventuell ungeeignete Verfahren zu benennen und geeignete Verfahren hinsichtlich ihrer Durchführbarkeit zu optimieren.

Im **dritten Schritt** werden die ausgewählten Methoden weiter vertiefend bearbeitet und Robustheitsprüfungen hinsichtlich nachfolgend formulierter Punkte durchgeführt. Abgeklärt wird die Robustheit der Verfahren hinsichtlich:

- unterschiedlicher Bodeneigenschaften,
- eines breiten Schadstoffspektrums unter Einbeziehung der für Altlasten relevantesten Schadstoffgruppen der PAK und MKW,
- eines weiten Schadstoffkonzentrationsbereiches,
- unterschiedlicher Alterungszustände der Kontaminationen,
- der Korrelation mit einem mikrobiellen Abbau.

Dazu werden

- drei Referenzböden mit unterschiedlichen, genau definierten Bodeneigenschaften, wie z.B. unterschiedlichem organischem Kohlenstoffanteil und unterschiedlicher Korngrößenverteilung mit
- drei PAK mit unterschiedlichem Stoffverhalten, wie unterschiedlicher Wasserlöslichkeit und Sorptionsfähigkeit aufdotiert und
- zu unterschiedlichen Alterungszuständen mit den aus Schritt 2 verbleibenden Methoden unter Erstellen der jeweiligen Kinetiken extrahiert.

Es werden Referenzböden eingesetzt, um eine Wiederholbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten. Die Schadstoffgehalte werden so gewählt, dass sie nach erfolgter Alterung der Kontamination im Bereich der Prüfwerte der BBodSchV liegen, so dass realitätsnahe Bedingungen vorliegen. - Für Benzo[a]pyren sind in der BBodSchV in Anhang 2 unter Punkt 1.3 Prüfwerte für den Wirkungspfad Boden–Mensch (direkter Kontakt) von 2 mg/kg für Kinderspielflächen, 4 mg/kg für Wohngebiete und 10 mg/kg für Park- und Freizeitanlagen angegeben (BBodSchV, 1999). – Die Alterung der Kontaminationen dient der Ausrichtung der Extraktionsverfahren auf die Beurteilung von Altlastenböden. So können die Ergebnisse dieses Schrittes im Hinblick auf eine mögliche Einsetzbarkeit für die Beurteilung von Altlastenböden ausgewertet werden. Physikalisch-chemische Alterungsprozesse die nach Eintritt eines Schadensfalles ablaufen und die Verfügbarkeit von Schadstoffen beeinflussen werden über den gesamten Versuchszeitraum beobachtet. Abbauprozesse werden durch die Lagerung der dotierten Böden bei 4 °C minimiert. Durch Auswahl des Phenanthrens, des Pyrens und des Benzo[g,h,i]perylens wird die Bandbreite von im Laufe einer Kontaminationsgeschichte gut (Phenanthren) bis gar nicht abbaubaren (Benzo[g,h,i]perylen) Schadstoffen abgedeckt. Unterschiedliches Umweltverhalten der Schadstoffe bedingt durch ihre Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit und Abbauverhalten fließen in die Beurteilung der Eignung der Extraktionsverfahren mit ein.

Ebenfalls wird mit den aufdotierten Böden zu jedem Alterungszeitpunkt ein aerober Abbauersuch durchgeführt, um die Ergebnisse der Extraktionen und der Abbautests miteinander vergleichen zu können.

Ziel des dritten Schrittes ist es, zu einer weiteren Selektion und Optimierung der Verfahren zu kommen. Diejenigen Extraktionsverfahren, die die Robustheitskriterien erfüllen, werden herausgearbeitet.

Im **vierten Schritt** werden die mit MKW und PAK belasteten Standortböden des BioRe-fine-Projektes mit den ausgewählten und optimierten Extraktionsverfahren untersucht.

In diesem Schritt wird erstmals erprobt, ob die Verfahren auch für MKW-belastete Altlastenböden einsetzbar sind. Zudem soll geklärt werden, ob die Methoden in einem für Altlasten typischen Kontaminationsbereich korrekt arbeiten. Dazu werden die verbleibenden Verfahren an

- in einem weiten Konzentrationsbereich mit PAK bzw. mit MKW belasteten Altlastenböden getestet und
- mit den jeweiligen Abbauersuchen verglichen.

Die Standortböden werden so ausgewählt, dass Prüfwertüberschreitungen gemäß BBodSchV vorhanden sind. Es werden auch Standortböden mit sehr hohen Schadstoffbelastungen, welche für eine Nachnutzung vermutlich nicht in Frage kommen, in die Erprobung eingeschlossen, um die Grenzen der Extraktionsverfahren hinsichtlich ihrer Einsatzbreite erfassen zu können. In der BBodSchV sind keine Prüfwerte für MKW für den Pfad Boden-Mensch festgelegt. Böden mit MKW-Gehalten von mehreren tausend mg/kg gelten als auffällig.

Ebenfalls werden beispielhaft Extraktionskinetiken sowohl für PAK als auch für MKW belastete Standortböden aufgenommen, um Schlüsse für die Extraktionsbedingungen, wie die Extraktionszeit, ziehen zu können.

Im Falle der MKW erfolgt eine Differenzierung in verschiedene Fraktionen im Hinblick auf ihre Mobilität. So wird die C₁₀ bis C₄₀-Fraktion in eine als mobil bezeichnete C₁₀ bis C₂₂-Fraktion und eine als immobil bezeichnete C₂₂ bis C₄₀-Fraktion unterteilt, um genauere Aussagen über eine mögliche Mobilisierbarkeit der Schadstoffe machen zu können.

Ziel des vierten Schrittes ist es, Verfahren vorzuschlagen, welche umfangreich getestet zur Beurteilung von Altlasten zur Verfügung stehen. Desweiteren werden die Verfahrensvorschläge in die internationale Normung eingebracht.

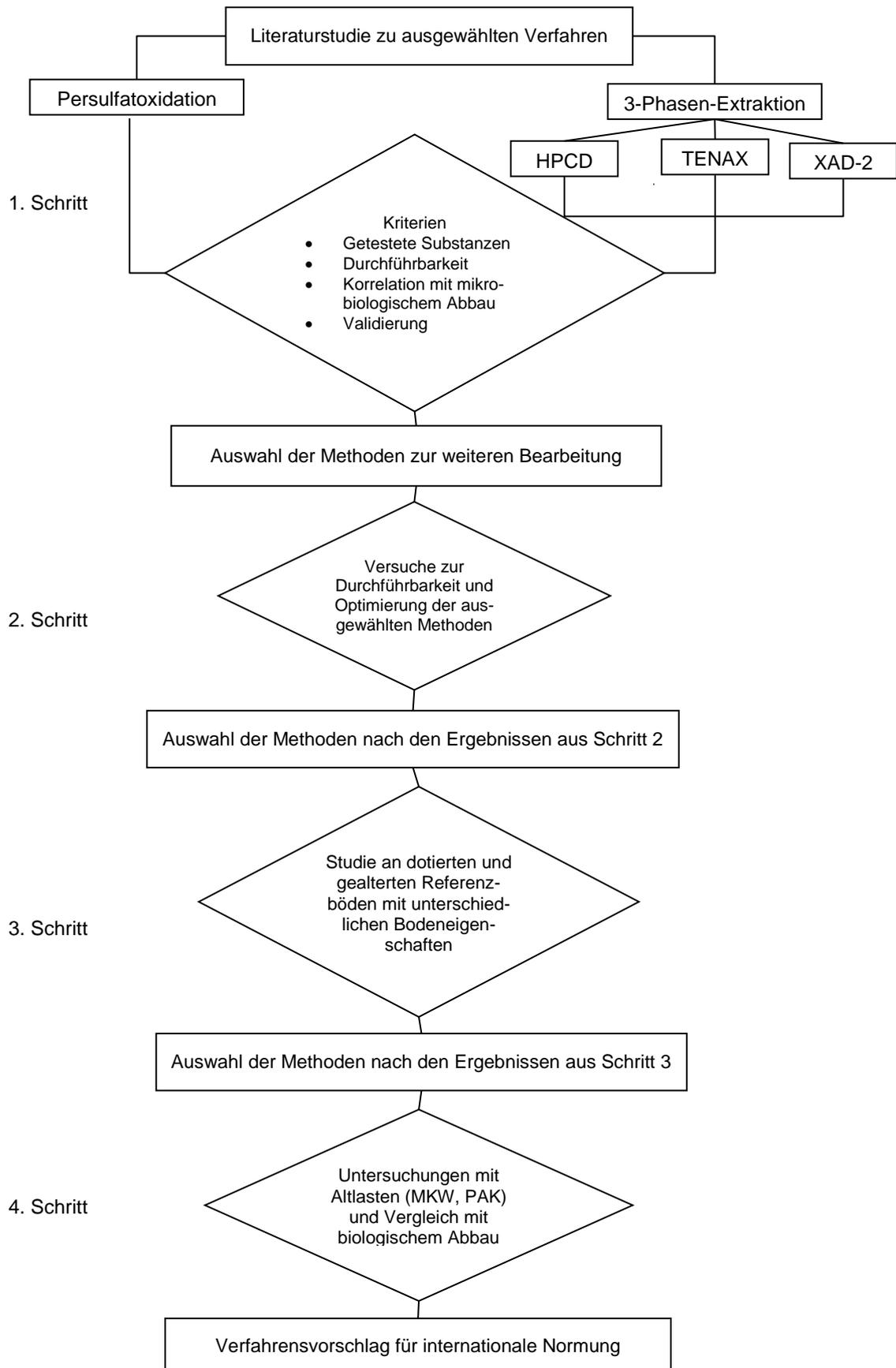


Abbildung 1: Konzeptioneller Verlauf der Dissertation.

3 DIE ABBAUBARKEIT VON SCHADSTOFFEN IN DER ALTLASTENBEWERTUNG

Die Beurteilung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen wird bundeseinheitlich durch das Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) geregelt. Nach § 9 Abs. 1 BBodSchG müssen bei Anhaltspunkten für schädliche Bodenveränderungen oder bestehen einer Altlast geeignete Maßnahmen zur Klärung des Sachverhaltes ergriffen werden. Werden die in der Bundes-Bodenschutzverordnung (BBodSchV) festgelegten Prüfwerte überschritten, „soll die zuständige Behörde die notwendigen Maßnahmen treffen, um festzustellen, ob eine schädliche Bodenveränderung oder Altlast vorliegt.

Im Rahmen der Untersuchung und Bewertung sind Art und Konzentration der Schadstoffe, die Möglichkeiten ihrer Ausbreitung in die Umwelt und die Aufnahme durch Menschen, Tiere und Pflanzen zu berücksichtigen“ (§ 9 Abs. 1 BBodSchG). Gemäß § 3 Abs. 5 der BBodSchV muss im Rahmen von Detailuntersuchungen festgestellt werden, „ob sich aus räumlich begrenzten Anreicherungen von Schadstoffen innerhalb einer Verdachtsfläche oder altlastverdächtigen Fläche Gefahren ergeben und ob und wie eine Abgrenzung von nicht belasteten Flächen geboten ist.“ Gegenwärtig befindet sich die BBodSchV in der Novellierung (BMU, 2011).

Nach Anhang 1 der BBodSchV sollen in Detailuntersuchungen auch „die für die Wirkungspfade maßgeblichen Expositionsbedingungen, insbesondere die für die verschiedenen Wirkungspfade bedeutsamen mobilen oder mobilisierbaren Anteile der Schadstoffgehalte, geklärt werden.“ Nach Anhang 1 Nr. 3 der BBodSchV ist aus Gründen des Grundwasserschutzes „bei der Abschätzung des Schadstoffeintrags im Übergangsbereich von der ungesättigten zur gesättigten Zone insbesondere die Abbau- und Rückhaltungswirkung der ungesättigten Zone zu berücksichtigen“, wobei neben der Bodenart, dem Humusgehalt und dem pH-Wert auch die Mobilität und Abbaubarkeit der Stoffe maßgebend sind. Der Einfluss dieser Faktoren wird aufgrund allgemein vorliegender wissenschaftlicher Erkenntnisse und Erfahrungen für den jeweiligen Standort abgeschätzt.

Eine Umweltgefährdung wird derzeit durch Bestimmung der Gesamtschadstoffbelastung und der Mobilisierbarkeit der Schadstoffe – ermittelt durch Elutionsversuche (Säulen- bzw. Schüttelversuche) – abgeschätzt. Die Einbeziehung der Abbaubarkeit der betrachteten Schadstoffe dient ebenfalls einer erweiterten Gefährdungseinschätzung.

Zu den prioritären organischen Schadstoffen in Altlasten gehören polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe und Mineralölkohlenwasserstoffe.

Informationen über ihr prinzipielles Abbauverhalten in Altlasten wurden in dem BMBF-Förderschwerpunkt „Kontrollierter natürlicher Rückhalt und Abbau von Schadstoffen bei der Sanierung kontaminierter Grundwässer und Böden (KORA, 2008)“ zusammengetragen.

Im Leitfaden des KORA-Themenverbundes 1 „Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineralölkontaminierten Standorten – Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe/Mineralöle, MTBE“ (2008) und im Leitfaden des KORA-Themenverbundes 2 „Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten – Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz)-Imprägnierung“ (2008) wurden für diese Schadstoffe als „natural attenuation“ bzw. Selbstreinigungseffekte bezeichnete natürlich ablaufende Abbau- und Festlegungsprozesse in biologisch aktiven Böden beschrieben.

Demnach gelten niederkernige PAK als vollständig abbaubar. Mit zunehmender Ringzahl sinkt die Wasserlöslichkeit der PAK, wodurch die Verfügbarkeit für biologische Abbauprozesse ebenfalls abnimmt. PAK mit 4 und mehr Ringen werden unter geeigneten Bedingungen vorwiegend cometabolisch zu teiloxidierten Verbindungen umgesetzt, wobei hier nicht die Mineralisierung sondern vielmehr die Humifizierung dieser Verbindungen der dominierende Eliminationsprozess ist. 5- und 6-Ring PAK gelten unter Standortbedingungen als resistent gegenüber einem mikrobiellen Angriff.

Anhand der Belastungsprofile der Altlastenböden lassen sich somit erste Rückschlüsse auf von der Kontamination ausgehenden Gefahren ziehen. Ein Belastungsprofil mit ausschließlich höherkernigen PAK lässt auch bei Überschreitung von Prüfwerten auf eine geringfügige Umweltgefahr schließen, da mit keiner Verlagerung ins Grundwasser zu rechnen ist. Wohingegen in Altlasten mit einem hohen Gehalt an niedermolekularen PAK (2 und 3 Ringe) sowohl Schadstoffeinträge ins Grundwasser als auch Abbauprozesse zu erwarten sind.

MKW bis zu einer Kettenlänge von C_{30} werden im Leitfaden des KORA-Themenverbundes 1 (2008) als aerob abbaubar eingestuft, wobei Mineralölkohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C_{10} bis C_{16} als am besten abbaubar und als mobil gelten. Für mineralölkontaminierte Standorte ist der biologische Abbau der wesentliche Prozess bei der natürlichen Schadstoffminderung.

In komplexen Schadstoffgemischen werden bestimmte Substanzen bevorzugt abgebaut. Niederkernige PAK und C_{10} bis C_{18} Aliphate werden vorrangig abgebaut. Dies führt zu

einer Verschiebung der Verhältnisse der einzelnen Schadstoffe zueinander, so dass die Schadstoffmuster (Fingerprint) relativ gute Indizien für einen Schadstoffabbau liefern.

Die Bestimmung von beim Abbau entstehender Metabolite kann zum Nachweis von Abbauprozessen herangezogen werden. Dies ist nur sinnvoll, sofern die Metabolite für den entsprechenden Abbaupfad spezifisch sind, nicht auf anderem Wege in die Böden gelangt sein können und in analytisch ausreichender Menge vorhanden sind. Aliphatische Mineralölkohlenwasserstoffe werden unter hohem Energiegewinn vollständig mineralisiert, ebenso niedermolekulare polyzyklische, aromatische Kohlenwasserstoffe, so dass Metabolite oder Zwischenprodukte keine Rolle spielen. Die Abbaupfade höhermolekularer PAK sind viel schichtiger und entstehende Transformationsprodukte unspezifisch, so dass diese nicht den einzelnen PAK zugeordnet werden können. Zudem werden diese Zwischenprodukte, sofern sie nicht weiter abgebaut werden, wie bereits erwähnt, vorrangig humifiziert und nicht weiter verlagert, so dass sie kein Umweltrisiko darstellen.

3.1 Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von Bodenkontaminanten für Abbauprozesse

3.1.1 Definition wesentlicher Begriffe

Bioverfügbarkeit

In DIN EN ISO 17402: 2007-12 "Soil Quality – Requirements and guidance for selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials" wird die Bioverfügbarkeit wie folgt definiert: „degree to which chemicals present in the soil may be absorbed or metabolised by human or ecological receptors or are available for interaction with biological systems“.

Die Bioverfügbarkeit ist folglich „der Grad, bis zu dem Chemikalien im Boden durch menschliche oder ökologische Rezeptoren absorbiert oder metabolisiert werden oder für den Austausch zwischen biologischen Systemen zur Verfügung stehen“.

Dies bedeutet, dass terrestrische Organismen, Menschen und Pflanzen lediglich auf den für den Organismus bioverfügbaren Schadstoffanteil, also auf den Anteil, der von ihnen aufgenommen werden kann, reagieren. Effekte in den Organismen, hervorgerufen durch die betrachteten Schadstoffe, korrelieren nicht direkt mit den Gesamtgehalten in Böden. Gesamtgehalte können folglich nur für eine erste Gefährdungseinschätzung

herangezogen werden und spiegeln nicht den verfügbaren/bioverfügbaren Schadstoffanteil wider.

Ferner impliziert die Definition der Bioverfügbarkeit, dass sie spezies- und schadstoffabhängig ist, d.h. sie wird durch Faktoren, wie die Expositionszeit, den Transport des Schadstoffes aus dem Boden zum Zielorganismus und dessen Aufnahme in den Organismus inklusive aller folgender Effekte stark beeinflusst (Harmsen, 2007). Dabei sind die Lebensbedingungen der zu untersuchenden Organismen und deren Aufnahme-mechanismen entscheidend. Diesem Sachverhalt wird in der BBodSchV durch Einteilung in verschiedene Wirkungspfade (Boden-Mensch, Boden-Grundwasser, Boden-Nutzpflanze) und Nutzungen, wie zum Beispiel Kinderspielflächen, Gewerbegrundstücke oder Ackerflächen, Rechnung getragen.

Schadstoffeigenschaften, wie z.B. die Wasserlöslichkeit und Polarität beeinflussen ganz entscheidend die Verfügbarkeit des betrachteten Kontaminanten in Böden. Diese Schadstoffeigenschaften sind unter anderem abhängig von den Verhältnissen in Böden, wie Bodenart, Wassergehalt, Partikelgröße, organisches Material, pH-Wert und den äußeren Umweltbedingungen, wie Wetterereignissen, Bodenbesiedelung etc..

Diese Zusammenhänge werden in dem aktuellen Übersichtsartikel „Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids and hazardous organic compounds in terrestrial environments“ (Fedotov et al., 2012) verdeutlicht.

Aktuelle/potentielle Verfügbarkeit

In DIN EN ISO 17402: 2011-09 werden die Begriffe aktuelle und potentielle Verfügbarkeit näher erläutert. Für den hier betrachteten Pfad Boden-Bodenmikroorganismen können folgende Aussagen getroffen werden:

Der im Porenwasser gelöst vorliegende Schadstoffanteil ist den Bodenmikroorganismen – wie in DIN EN ISO 17402: 2011-09 nachzulesen - **aktuell verfügbar** und der mit dem Porenwasser im Gleichgewicht stehende und unter worst-case-Bedingungen maximal freisetzbare Schadstoffanteil ist **potentiell verfügbar**. Der in den Organismus penetrierende und im Falle der Bodenmikroorganismen innerhalb einer angemessenen Zeitspanne metabolisierbare bzw. abbaubare Schadstoffanteil wird als **bioverfügbar** bezeichnet. Der Tabelle 1 sind die einzelnen Begriffe zu entnehmen.

Tabelle 1: Aktuell und potentiell verfügbare Schadstofffraktionen für Bodenmikroorganismen.

| Verfügbarkeit | betrachtete Schadstofffraktion |
|----------------------|--|
| aktuell | gelöst im Porenwasser |
| potentiell | im Gleichgewicht mit dem Porenwasser |
| bioverfügbar | vom Mikroorganismus aufgenommen, metabolisiert bzw. abgebaut |

Gesamtgehalte

Als Schadstoffgesamtgehalt bezeichnet man den Schadstoffanteil, der mit Hilfe erschöpfender Lösungsmittelextraktionen analytisch ermittelt werden kann. Hierbei werden die Extraktionsbedingungen jeweils auf den zu bestimmenden Schadstoff abgestimmt. Bei der Extraktion mit organischen Lösungsmitteln werden zum Teil drastische Bedingungen angewendet. So wird die Bodentextur durch Einwirkung hoher Temperaturen und durch mechanische Beanspruchungen aufgrund von Schütteln oder Ultraschallbehandlung, nachhaltig beeinflusst. Der Gesamtgehalt setzt sich aus dem Schadstoffanteil, der in die Feinporen eingedrungenen ist, und aus den reversibel an die Bodenmatrix gebundenen und im Porenwasser gelöst vorliegenden Schadstofffraktionen zusammen.

Mobile/mobilisierbare Gehalte

Unter mobilen bzw. mobilisierbaren Gehalten versteht man die Schadstofffraktionen, die über das Porenwasser in tiefere Bodenschichten und bis ins Grundwasser verlagerbar sind und nicht von Böden aufgrund von Sorptionen und Humifizierung zurückgehalten werden. Die Mobilität eines Stoffes ist von seiner Wasserlöslichkeit und Sorptionsfähigkeit abhängig. Lösungsvermittler können demnach die Beweglichkeit erhöhen. Je mobiler ein Schadstoff ist, umso leichter erfolgen seine Freisetzung aus der Quelle und seine Ausbreitung in Böden und Grundwasser.

3.1.2 Zeitlicher Verlauf der Bodenkontamination

Nach Eintritt eines Schadensfalles laufen in Böden eine Reihe von Reaktionen ab, durch die der ursprüngliche Schadstoffgehalt nachhaltig verändert wird. In Abbildung 2 (geändert aus Bernhardt et al., 2010) sind die nach Eintritt eines Schadensfalles in Abhängigkeit von der Bodenkontaktzeit vorliegenden Schadstofffraktionen mit ihren entsprechenden Verfügbarkeiten dargestellt.

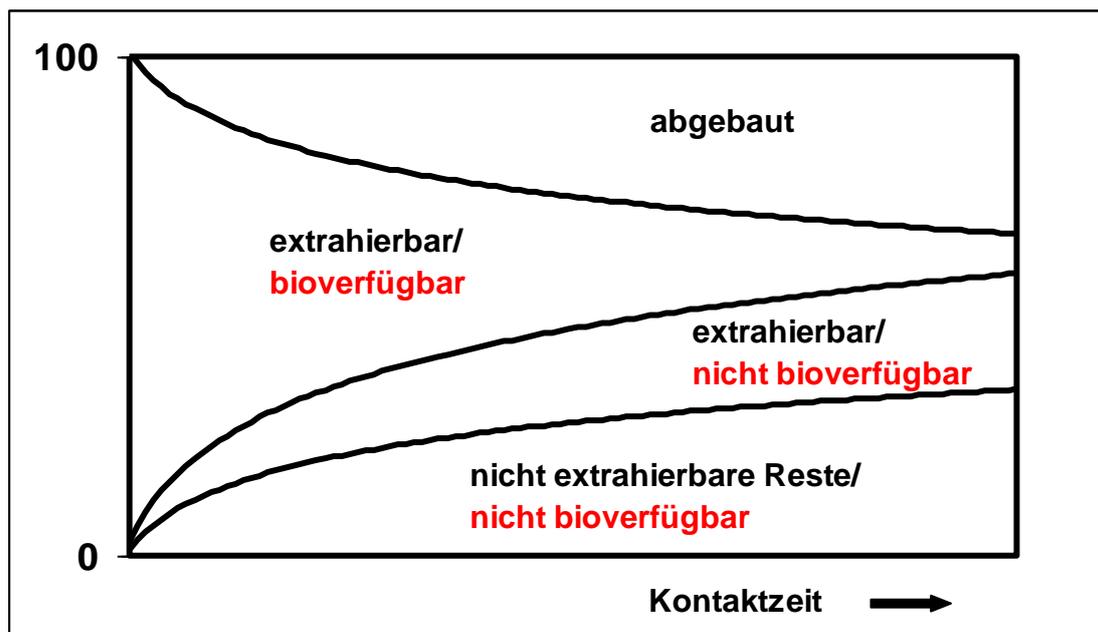


Abbildung 2: Aufteilung einer Kontamination in Verfügbarkeiten.

Nach Eintritt einer Kontamination mit einem organischen Schadstoff finden vorrangig Sorptions- und Desorptionsprozesse statt, in denen der Kontaminant an die Bodenmatrix sorbiert und wieder desorbiert wird. Dieser Prozess wird in der Literatur von einigen Autoren als zweiphasig (Braidia et al., 2004) von anderen als dreiphasig (z.B. Semple et al., 2007; de la Cal et al., 2008) beschrieben. Zur schnell desorbierbaren Fraktion gehören gelöste und nur schwach – über van der Waalskräfte, Wasserstoffbrückenbindungen oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen - an die Oberfläche organischer und mineralischer Bodenbestandteile gebundene Schadstoffanteile. Diese Anteile stehen über das Porenwasser im Gleichgewicht mit der Festphase (Hatzinger und Alexander, 1995). Zu der langsam desorbierbaren Fraktion gehören feste aber auch reversibel gebundene Schadstoffanteile und in bzw. zwischen die Bodenmatrix eingedrungene Anteile. Diese Fraktion wird von einigen Autoren (z.B. de la Cal et al., 2008; Cornelissen et al., 1998, 2001) in eine langsam und eine sehr langsam desorbierende Fraktion unterteilt.

Über Monate, Jahre bzw. Jahrzehnte laufen diese Sorptionsprozesse immer langsamer ab und führen zu einer Fraktion, die resistent gegenüber der Desorption ist. Diese Fraktion nimmt im Laufe der Zeit an Größe zu. Irreversible Bindungen zwischen organischem Schadstoff und Bodenbestandteilen werden gebildet, dabei werden Schadstoffe in die Bodenmatrix, vor allem in die organische Substanz (Huminstoffe) eingebaut (Humifizierung). Diese Anteile werden als nicht extrahierbare Rückstände (NER) bezeichnet und entziehen sich folglich einer chemischen Analytik. Der Prozess der Bildung nicht extrahierbarer Rückstände wird auch als Alterung bezeichnet. Die Bildung von gebundenen Rückständen verringert signifikant die biologische Verfügbarkeit der Schadstoffe (Semple et al., 2003).

Bei der Sequestrierung verteilen sich die Schadstoffe im Laufe der Zeit in Böden und penetrieren langsam in die Mittel- und Feinporen. In den Bodenfeinporen sind sie für Mikroorganismen nicht erreichbar, also nicht verfügbar. Lediglich durch Ereignisse wie Frostsprengungen, die die Bodentextur aufbrechen, können diese Substanzen wieder freigesetzt werden. Mit Hilfe geeigneter erschöpfender Extraktionsmethoden, die die Bodenstruktur aufbrechen, können diese Schadstoffanteile quantifiziert werden (Ehlers et al., 2006).

Ist der betrachtete Schadstoff prinzipiell abbaubar, wird im zeitlichen Verlauf einer Kontamination auch ein unbestimmbarer Schadstoffanteil durch Abbau verschwinden. Dies geschieht unter der Voraussetzung, dass zum Abbau befähigte Bodenmikroorganismen (competent biomass) in Böden vorhanden sind und für einen Abbau günstige Bedingungen herrschen.

Dieser bereits abgebaute Schadstoffanteil ist ebenfalls wie der als nicht-extrahierbare Rückstand festgelegte Anteil analytisch nicht bestimmbar.

Neben den bereits oben beschriebenen Schadstofffraktionen verbleibt ein reversibel an die Bodenmatrix gebundener Schadstoffanteil, der mit dem im Porenwasser gelöst vorliegenden Schadstoffanteil im Gleichgewicht steht. Durch Bildung nicht extrahierbarer Rückstände und durch mikrobiologischen Schadstoffabbau verringert sich dieser Anteil im Laufe einer Kontaminationsgeschichte. Dieser extrahierbare Anteil ist für Bodenmikroorganismen prinzipiell verfügbar, da das Porenwasser als deren Hauptexpositionspfad gilt (Cerniglia, 1984).

Diese Betrachtungen machen deutlich, dass es sich bei dem verfügbaren Schadstoffanteil nicht um einen festen Wert handelt, sondern dass sich dieser vielmehr mit der Zeit, die der Schadstoff mit den Böden in Kontakt ist, verändert. Dies macht eine Einteilung des verfügbaren Schadstoffanteils in einen aktuell und einen potentiell verfügbaren Anteil sinnvoll (Harmsen, 2007).

Zur Verdeutlichung dieser Zusammenhänge und zur genaueren Bestimmung der Begriffe „potentiell und aktuell verfügbar“ dient Abbildung 3, welche in Teilen geändert aus dem FuE-Gutachten „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf Grundlage der Bioverfügbarkeit“ (UBA, 2011 FKZ 3708 72 200) übernommen wurde.

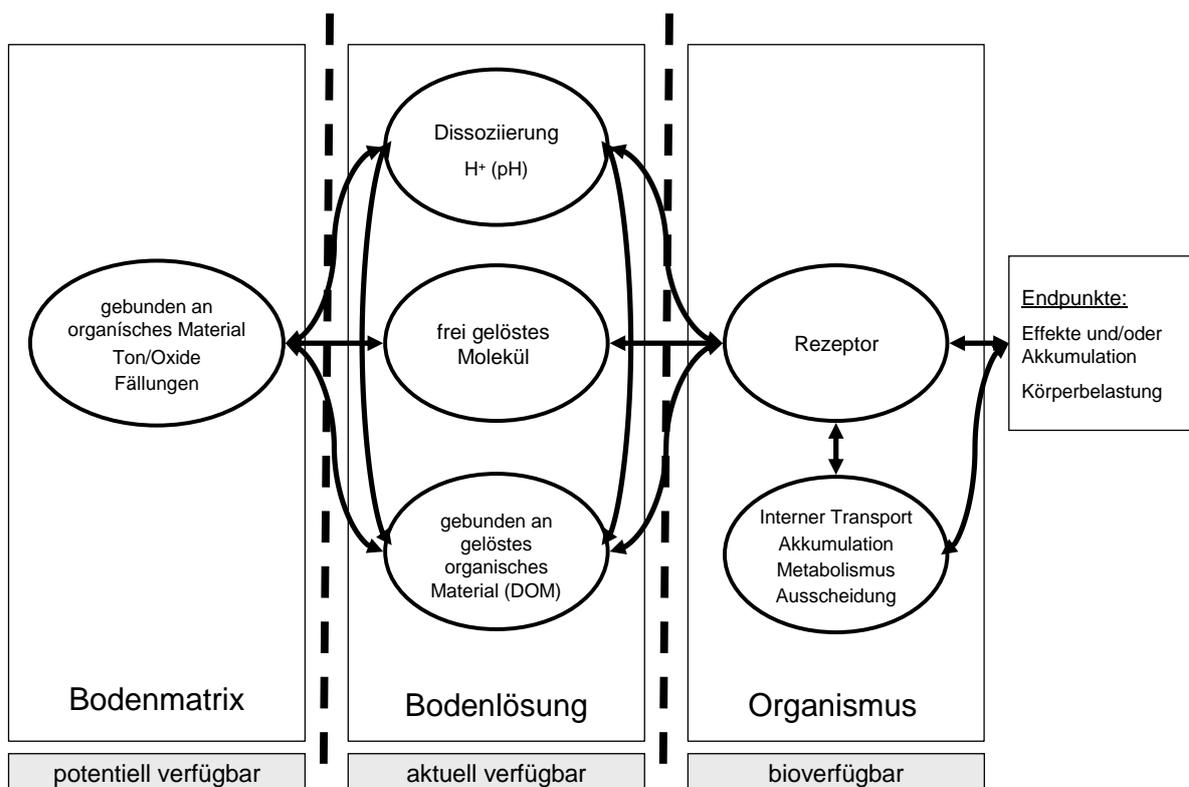


Abbildung 3: Verfügbarkeiten organischer Schadstoffe in Böden.

Ein Anteil des organischen Schadstoffes liegt in Böden reversibel, zum Beispiel an Tonpartikel und Oxide, gebunden vor, d.h. diese Schadstofffraktion steht im Gleichgewicht mit der Bodenlösung und kann unter geeigneten Bedingungen ohne Zerstörung der Bodenmatrix desorbiert werden. Wie viel in das Porenwasser übertritt, hängt von den Sorptionseigenschaften der Böden, der Zusammensetzung der Bodenlösung und dem Sorptionsverhalten des apolaren organischen Schadstoffes ab. So ist die Affinität zur Sorption an hydrophobe Bodenbestandteile für hydrophobe Schadstoffe, wie PAK und

MKW, größer als für polarere Kontaminanten. Je unpolarer der Schadstoff ist, umso geringer ist der Anteil, der frei gelöst vorliegt und umso größer ist der an die Bodenmatrix sorbierte Anteil.

Auch Böden mit einem höheren Anteil an organischem Material und feinen Bodenpartikeln (z.B. Tonböden) sorbieren in größerem Umfang als reine Sandböden. Mit dieser reversibel gebundenen, potentiell verfügbaren Schadstofffraktion stehen im Porenwasser gelöste, eventuell dissoziierte oder komplexierte, an gelöstes organisches Material (**DOM** – **d**issolved **o**rganic **m**atter) gebundene Schadstoffmoleküle im Gleichgewicht. Diese im Bodenwasser kolloidal gelösten, makromolekularen und niedermolekularen Huminstoffe (DOM) fungieren als Sorbentien und lösen stark hydrophobe Schadstoffe über ihre Wasserlöslichkeit hinaus. Dadurch wird die Verfügbarkeit und Mobilität des Kontaminanten erhöht. Dieser Anteil ist den Bodenmikroorganismen aktuell verfügbar.

Der Anteil des gelöst vorliegenden Schadstoffes, der in den Organismus aufgenommen und metabolisiert wird, ist somit bioverfügbar.

Die Art und Weise wie der Schadstoff in Böden vorliegt, bestimmt demnach, ob er für den betrachteten Organismus verfügbar ist.

3.2 Beeinflussung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit durch Bodeneigenschaften

Wie bereits eingeführt, ist die Verfügbarkeit eines Schadstoffes für Bodenmikroorganismen unter anderem auch von den Bodeneigenschaften abhängig.

Zu den entscheidenden Faktoren, die die Löslichkeit des Schadstoffes und seine Verfügbarkeit für einen mikrobiellen Abbau beeinflussen, zählen der pH-Wert der Böden, der Anteil an gelöstem organischem Material (DOM) und der Anteil feinsten Bodenpartikel. Der pH-Wert der Böden beeinflusst die Dissoziation des Schadstoffes und dessen Vorliegen in der Bodenmatrix. Ein dissoziiertes organisches Molekül ist im Porenwasser verfügbar, während die undissoziierte Form in der Regel fester an organisches Bodenmaterial gebunden vorliegt und somit weniger verfügbar ist.

Die Diffusion des Schadstoffes innerhalb des Bodens wird auch durch Faktoren, wie die Porenverteilung in Böden gelenkt. Hier ist das Verhältnis von Grob-, Mittel- und Feinporen, welches durch die Korngrößenverteilung des Bodenmaterials beeinflusst wird, entscheidend.

Nach deutscher Nomenklatur werden Primärteilchen des Bodens mit einem Äquivalentdurchmesser von 2 mm bis 63 µm als Sand, mit einem Durchmesser von 63 µm bis 2 µm als Schluff und darunter als Ton bezeichnet (Bodenkundliche Kartieranleitung, 2005). Größe und Form der Körner bestimmen die Aggregatzusammensetzung, die Größe des Porenvolumens und die Art der Poren. Mit abnehmender Korngröße nimmt das Porenvolumen zu. Auch die Porengrößenverteilung ist von der Körnung und Kornform abhängig. Böden mit einem hohen Sandanteil verfügen über einen geringeren Anteil an Mittel- und Feinporen, als Böden mit einem hohen Lehm- und Schluffanteil. Nach Scheffer & Schachtschabel (1998) besitzt ein Sandboden bei natürlicher Lagerung etwa 30 ± 10 % Grobporen, 7 ± 5 % Mittelporen und 5 ± 3 % Feinporen. Schluffe besitzen den höchsten Mittelporenanteil mit 15 ± 7 %.

Aufgrund der geringen Größe befindet sich in den Feinporen nur stehendes Wasser und es laufen nur Diffusionsvorgänge ab. Zudem ist das Wasser in Feinporen auch nicht pflanzenverfügbar, da die Wasserspannung (pF) in ihnen mit einem Wert von über 4,2 über der Entwässerungsgrenze beim permanenten Welkepunkt liegt. Grobporen dienen bei Regenereignissen dem schnellen Wasser- und Stofftransport. Jenseits von Regenereignissen sind sie hauptsächlich wasserfrei und dienen der Belüftung des Bodens, so dass ihr Anteil im Boden für einen aeroben Schadstoffabbau entscheidend sein kann.

Mittelporen mit einem Durchmesser von 10 bis 0,2 µm sind den Bodenmikroorganismen bedingt und Feinporen mit einem Durchmesser von $< 0,2$ µm sind ihnen gar nicht zugänglich (Johnsen et al., 2005). In feinporigen Böden ist somit die Bioverfügbarkeit herabgesetzt (Huesemann et al., 1997).

Aufgrund der größeren Oberfläche werden organische Schadstoffe in feinkörnigen Böden zu einem höheren Grad sorbiert als in grobkörnigen Böden (Brusseau & Wilson, 1995). In grobkörnigen Böden ist der Austrag über die wässrige Phase größer und eine Verlagerung verläuft schneller.

Die genannten Bodeneigenschaften bestimmen grundlegend die Verteilung des betrachteten Schadstoffes in Böden und seine Verfügbarkeit für einen mikrobiellen Abbau.

3.3 Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit organischer Kontaminanten

Neben den oben erwähnten Bodeneigenschaften spielen auch die Schadstoffeigenschaften selbst eine große Rolle bei der Frage nach der Verfügbarkeit eines Schadstoffes in Böden.

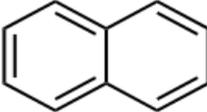
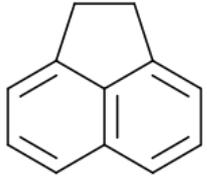
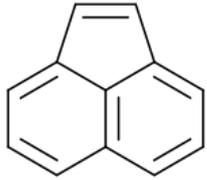
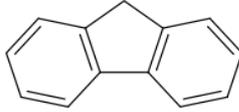
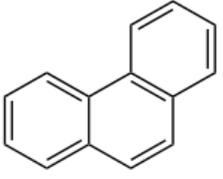
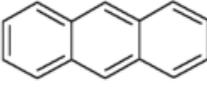
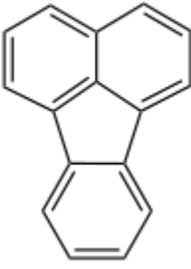
Die hier betrachteten Schadstoffgruppen der PAK und MKW zeichnen sich als unpolare, hydrophobe Schadstoffe aus, deren Bindung an die Bodenmatrix im Wesentlichen durch die Humusfraktion erfolgt. Dennoch bestehen beträchtliche Unterschiede in den jeweiligen Gruppen hinsichtlich ihres Verhaltens im Boden, was vor allem auf die unterschiedliche Wasserlöslichkeit und unterschiedliches Sorptionsverhalten zurückzuführen ist.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

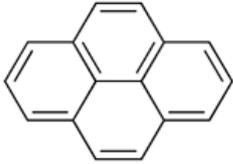
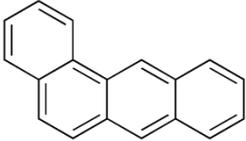
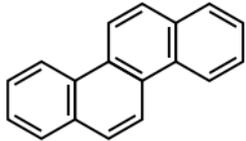
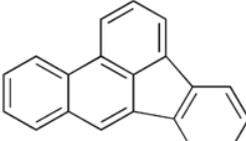
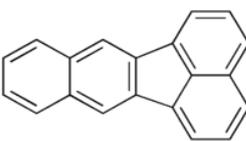
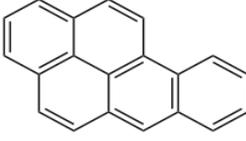
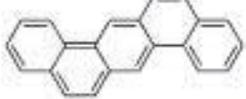
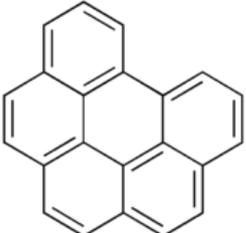
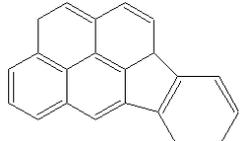
Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe kommen weltweit ubiquitär verteilt vor. Hintergrundwerte in Waldoberböden liegen laut der Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (LABO) mit Stand 2003 bei 244 – 2338 µg/kg (Summe 16 EPA-PAK). PAK entstehen bei der unvollständigen Verbrennung von organischem Material, z.B. Kohle, Kraftstoff und Tabak, werden aber vereinzelt auch gezielt zur Herstellung von Azofarbstoffen, Weichmachern etc. hergestellt. Bei PAK-Altlasten handelt sich hauptsächlich um Abfallprodukte von Kokereien und ehemaligen Gaswerken. Altablagerungen von Asche, Altöl und Teer stellen die Hauptkontaminationsquellen dieser Schadstoffgruppe dar.

Bei den PAK handelt es sich um hydrophobe organische Verbindungen mit mindestens 2 annelierten Benzolringen (Naphthalin). Es existieren mehrere hundert PAK, zu denen auch Derivate mit Heteroatomen zählen. In der vorliegenden Arbeit wird der Fokus auf die 16 von der Umweltbehörde der Vereinigten Staaten von Amerika (*United States Environmental Protection Agency US-EPA*) als prioritäre Schadstoffe eingestuft PAK gelegt. In Tabelle 2 sind diese 16 Verbindungen mit einigen chemisch-physikalischen Eigenschaften aufgelistet.

Tabelle 2: Wasserlöslichkeit und logK_{ow}-Daten der 16 EPA-PAK.
 Stoffverhalten von gaswerkspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, 1997)

| Substanz | Abkürzung | Struktur | Molmasse [g/mol] | Wasser- löslichkeit bei 25°C [g/l] | logK _{ow} |
|---------------|-----------|---|---------------------|--|--------------------|
| Naphthalin | NAP |  | 128,2 | $3,2 \cdot 10^{-2}$ | 3,35 |
| Acenaphthen | ACE |  | 154,2 | $3,8 \cdot 10^{-3}$ | 4,2 |
| Acenaphthylen | ACY |  | 152,2 | $3,9 \cdot 10^{-3}$ | 4,07 |
| Fluoren | FLU |  | 166,2 | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | 4,31 |
| Phenanthren | PHE |  | 178,2 | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 4,43 |
| Anthracen | ANT |  | 178,2 | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | 4,45 |
| Fluoranthren | FLA |  | 202,3 | $2,2 \cdot 10^{-4}$ | 4,97 |

Fortsetzung Tabelle 2

| Substanz | Abkürzung | Struktur | Molmasse [g/mol] | Wasser- löslichkeit bei 25°C [g/l] | logK _{ow} |
|-----------------------|-----------|---|---------------------|--|--------------------|
| Pyren | PYR |  | 202,3 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 5,10 |
| Benzo(a)-anthracen | BAA |  | 228,3 | $4,4 \cdot 10^{-5}$ | 5,81 |
| Chrysen | CHR |  | 228,3 | $1,5 \cdot 10^{-6}$ | 5,6 |
| Benzo(b)-fluoranthen | BBF |  | 252 | $1,2 \cdot 10^{-6}$ | 6,04 |
| Benzo(k)-fluoranthen | BKF |  | 252,3 | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | 6,57 |
| Benzo(a)-pyren | BAP |  | 252,3 | $4,5 \cdot 10^{-6}$ | 6,04 |
| Dibenz[ah]-anthracen | DBA |  | 278,4 | $2,5 \cdot 10^{-12}$ | 6,39 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | BPE |  | 276,3 | $3,0 \cdot 10^{-7}$ | 7,23 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | IND |  | 276 | $6,2 \cdot 10^{-5}$ | 4,19 |

Aufgrund ihrer Molekülstruktur und der damit resultierenden chemischen Eigenschaften ist eine Einteilung in niedermolekulare PAK, mit 2 bzw. 3 kondensierten aromatischen Ringsystemen und höher molekulare PAK mit 4 bis 6 Ringen sinnvoll. Aufgrund fehlender funktioneller Gruppen sind sie wenig reaktiv. Mit steigender Ringzahl nimmt ihre Wasserlöslichkeit ab, die Lipophilie – ausgedrückt durch den n-Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW}$) – und die Tendenz zur Geoakkumulation nehmen zu.

Die Verteilung eines Schadstoffes auf die unterschiedlichen Bodenbereiche kann mit Hilfe der auf den Humusgehalt der Böden bezogenen Sorptionskonstante (k_{OC}), welche die Verteilung eines apolaren organischen Stoffes zwischen organischem Kohlenstoff und der Wasserphase angibt, abgeschätzt werden. Eine Abschätzung ist auch über den k_{OW} -Wert möglich. Dieser Wert ist ein Maß für die Polarität eines Stoffes und gibt an, wie sich der Stoff in einem Zweiphasensystem, bestehend aus n-Octanol und Wasser verhält. Nach Seth et al. (1999) bzw. Karickhoff et al. (1979) kann der Verteilungskoeffizient k_{OC} aus dem n-Octanol/Wasser-Koeffizienten berechnet werden. So gilt folgende Beziehung (1):

$$\log k_{OC} = a \log k_{OW} - b \quad (1)$$

mit $a = 1,00$ und $b = 0,21$ (Karickhoff) bzw. $a = 1,03$ und $b = 0,61$ (Seth).

Zwei- und Dreiring-PAK besitzen mit einer Wasserlöslichkeit zwischen 32 mg/l (Naphthalin) und 1,1 mg/l (Phenanthren) und einer Sorptionskonstante (k_{OC}) von etwa 1400 bis etwa 17.000 eine gut messbare Konzentration im Porenwasser und somit eine mittlere Mobilität.

PAK mit mehr als 3 Ringen besitzen nur eine geringe Mobilität. So liegen die Werte für die Wasserlöslichkeit für Vier- bis Sechsring-PAK bereits nur noch zwischen 0,14 mg/l (Pyren) und $3,0 \cdot 10^{-4}$ mg/l (Benzo[g,h,i]perylen) und für die Sorptionskonstante (k_{OC}) zwischen etwa 77.000 und 10.000.000 (berechnet nach Karickhoff).

Tabelle 3 soll das Verteilungsverhältnis der PAK zwischen Boden und Porenwasser beispielhaft für einige PAK verdeutlichen.

Tabelle 3: Verteilung eines Schadstoffes zwischen Boden und Porenwasser.
 Boden mit 1 % C_{org} und mit der Beziehung nach Freundlich:
 $K_{OC} \cdot C_{org}[\%]/100 = \text{Gehalt im Boden} / \text{Gehalt in der Bodenlösung}$;
 (K_{OC} = gerundete Werte nach Karickhoff et al., 1979, 1981).

| Substanz | Wasserlöslichkeit | | Verhältnis Boden/Porenwasser |
|---------------------|-------------------|--------|---------------------------------|
| | K _{OC} | [mg/l] | |
| Naphthalin | 1.400 | 32 | 14/1 |
| Phenanthren | 17.000 | 1,1 | 170/1 |
| Pyren | 78.000 | 0,14 | 780/1 |
| Benzo[a]pyren | 676.000 | 0,0045 | 6.760/1 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 10.470.000 | 0,0003 | 104.700/1 |

Tabelle 3 zeigt eindrucksvoll, dass die höhermolekularen PAK hauptsächlich an das organische Material (Huminstoffe, Kohlepartikel, Teer) sorbiert und nur in sehr geringem Maße im Porenwasser gelöst vorliegen. So liegt im Falle des Pyren die 780fache Menge des im Porenwasser gelösten Anteils an die Bodenmatrix sorbiert vor, für Benzo[g,h,i]perylen ist es sogar das 100.000fache. Daher sind PAK mit mehr als 3 Ringen mit der Bodenlösung kaum verlagerbar und für einen mikrobiellen Angriff schlecht verfügbar. Durch Adsorption an gelöstes organisches Material (DOM = dissolved organic matter) wird ihre Löslichkeit gesteigert.

Die meisten PAK insbesondere die 5- und 6-Ringe gelten als genotoxisch und karzinogen.

Mineralölkohlenwasserstoffe

Mineralölkohlenwasserstoffe (MKW) werden bei der Raffination von Rohölen als Fraktionen mit unterschiedlichen Siedebereichen, wie zum Beispiel Benzine, Dieselmotorkraftstoffe und Schmieröle, getrennt. Es handelt sich um Mischungen von unverzweigten, verzweigten, zyklischen, gesättigten, ungesättigten und monozyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Je nach Zusammensetzung variieren die chemisch-physikalischen Eigenschaften der Mineralölgemische. Die Wasserlöslichkeit und die Flüchtigkeit nehmen mit Zunahme der Kettenlänge und des Verzweigungsgrades der vorliegenden Kohlenwasserstoffe ab. Damit sinkt die Mobilität in Böden ebenfalls. Demnach sind die kurzkettigen (C₅-C₉) Benzinkohlenwasserstoffe leichtflüchtig, während die hochmolekularen, langkettigen

Schmieröle (C_{17} - C_{39}) zähflüssig bis fest sind und fester an Bodenpartikel sorbieren. Ottokraftstoffe besitzen eine Wasserlöslichkeit von bis zu 100 mg/l und gelten als sehr mobil, während Dieselkraftstoffe mit einer Kettenlänge zwischen C_{10} und C_{22} eine mittlere Mobilität und eine Wasserlöslichkeit von 5 bis 20 mg/l aufweisen. Schmieröle mit einer Kettenlänge von mehr als 17 Kohlenstoffen sind nur sehr gering mobil (Handbuch Altlasten Band 3 Teil 3 des Hessischen Landesamtes für Umwelt und Geologie, 2006).

Mineralölkohlenwasserstoffe treten in alten Gaswerken, militärischen Reparatureinheiten, Tanklagern etc. als Kontaminationen auf. In der vorliegenden Dissertation werden die Mineralölkohlenwasserstoffe mit einer C-Atom-Anzahl von 10 bis 40 betrachtet. Es werden die Summenparameter C_{10} bis C_{40} , C_{10} bis C_{22} und C_{22} bis C_{40} ermittelt, um der unterschiedlichen Mobilität Rechnung zu tragen.

3.4 Beeinflussung des mikrobiellen Abbaus von PAK und MKW in Böden

3.4.1 Bodeneigenschaften

Ob ein Schadstoff in Böden mikrobiell abgebaut werden kann, liegt nicht nur an seiner Verfügbarkeit in Böden, bzw. genauer im Porenwasser (Cerniglia, 1984) und an seiner prinzipiellen Abbaubarkeit sondern auch an den für den Abbau notwendigen Milieubedingungen und dem Vorhandensein von kompetenter Biomasse. Das bedeutet, dass nicht die gesamte verfügbare Schadstofffraktion auch zwangsläufig abgebaut wird.

Um Stoffwechselaktivitäten, wie Wachstum, Vermehrung und den hier betrachteten Schadstoffabbau, aufrecht erhalten zu können, müssen bestimmte physikalisch-chemische Parameter eingehalten werden. So spielen, um nur einige wichtige Bedingungen zu nennen, der pH-Wert, die mikrobielle Biomasse, der Wassergehalt, sowie der Stickstoff- und Phosphatgehalt eine entscheidende Rolle, ob ein Abbau stattfindet oder nicht. Auf den Einfluss des Sauerstoffgehaltes in Böden, der Korngrößenverteilung und des Porenvolumens der Böden wurde bereits hingewiesen.

Zudem muss der abzubauen Schadstoff im physiologisch günstigen Konzentrationsbereich vorliegen, damit sich die Aufrechterhaltung der für den Schadstoffabbau notwendigen Stoffwechselvorgänge für den Organismus energetisch rentiert.

Ebenso müssen in Böden ausreichende Mengen zum Abbau eben dieses Schadstoffes befähigter Mikroorganismen – Bakterien, Pilze einschließlich Hefen (Fritsche, 1998) -, die

competent biomass, vorliegen. Dies können auch Bakterienkonsortien sein, die unterschiedliche Abbauvorgänge übernehmen.

Für die meisten Bodenmikroorganismen ist ein Boden-pH-Wert von neutral bis schwach alkalisch (pH 6-8) für Stoffwechselabläufe und für Wachstum- und Vermehrungsprozesse optimal (KORA TV 1, 2008).

Ein Abbau hängt ausschlaggebend vom Transport der Schadstoffe zum abbauenden Organismus ab. Da der Bodenmikroorganismus die Schadstoffe aus dem Porenwasser für Stoffwechselvorgänge in die Zelle aufnimmt (Cerniglia, 1984), ist der Wassergehalt des Bodens entscheidend. Nach Scholz et al. (1996) wird die größte mikrobielle Aktivität bei etwa 50 % maximaler Wasserhaltekapazität (WHK_{max}) beobachtet. Bei Werten oberhalb von 50 % WHK_{max} gehen die Aktivitäten aufgrund der limitierten Sauerstoffversorgung zurück.

Die Abbauleistung in Böden wird oft durch unzureichende Gehalte an Stickstoff und Phosphor eingeschränkt. Stickstoff und Phosphor werden als Makroelemente bei den Stoffwechselvorgängen im Bodenmikroorganismus in hohen Konzentrationen benötigt. Stickstoff ist zum Aufbau von Aminosäuren und Phosphor in Form des Phosphates als Energieträger für alle Stoffwechselvorgänge essentiell. Nach Alef et al. (1994) ist ein Kohlenstoff-Stickstoff-Phosphor-Verhältnis im Boden von 100:15:2 bis 100:10:1 optimal für Wachstum und Schadstoffabbau. Kontaminierte Böden sind häufig an Stickstoff und Phosphor verarmt.

Auf die autochthone Bodenmikroflora toxisch wirkende Effekte, wie zum Beispiel zu hohe Gehalte an Schwermetallen, beeinflussen ebenfalls die Abbauleistung (Scheffer/Schachtschabel, 2010).

3.4.2 Schadstoffeigenschaften

Ebenso wie die Bodeneigenschaften beeinflussen die Schadstoffeigenschaften selbst die Abbauleistung durch die Bodenmikroorganismen.

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe können, wie Johnsen et al. (2005) erwähnen, unter geeigneten Bedingungen von Bodenmikroorganismen als Kohlenstoff- und Energiequelle verwertet und teilweise oder vollständig mineralisiert werden. So gelten PAK mit 2 und 3 aromatischen Ringen als mikrobiologisch abbaubar. Zudem sind

Bakterienstämme bekannt, die auch PAK mit mehr als 3 Ringen, wie Fluoranthen, Fluoren, Pyren und Benzo[a]anthracen komplett abzubauen oder ohne Energiegewinn zu co-metabolisieren vermögen (Cerniglia, 1993). Nach Johnsen et al. (2005) wurde jedoch nur eine sehr begrenzte Zahl an Bakterienstämmen isoliert, die überhaupt in der Lage ist, PAK mit 5 oder mehr Ringen als Wachstumssubstrat zu nutzen.

Nach Cerniglia (1993) ist eine vollständige Mineralisierung der PAK zu Kohlendioxid und Wasser möglich. Demnach wird beim aeroben mikrobiellen Abbau ein aromatischer Ring mit Hilfe von Dioxygenasen zu cis-Dihydrodiol oxidiert. Das Dihydrodiol wird durch Dihydrogenasen rearomatisiert. Durch eine weitere Dioxygenierung kommt es zur Ringspaltung und unter Abspaltung von C1- bis C3-Teilstücken werden Hydroxycarbonsäuren gebildet. Nach Decarboxylierung wird der nächste aromatische Ring angegriffen, so dass nach und nach der Aromat komplett abgebaut wird.

Abbildung 4 stellt den Abbauweg am Beispiel des Pyren dar (Habe und Omori, 2003).

In Altlasten wurde im Gegensatz zu Laborversuchen kein signifikanter Abbau für höhermolekulare PAK mit mehr als vier Ringen beobachtet. Daher gelten höherkernige PAK als resistent gegenüber einem aeroben mikrobiellen Abbau (KORA TV 2, 2008).

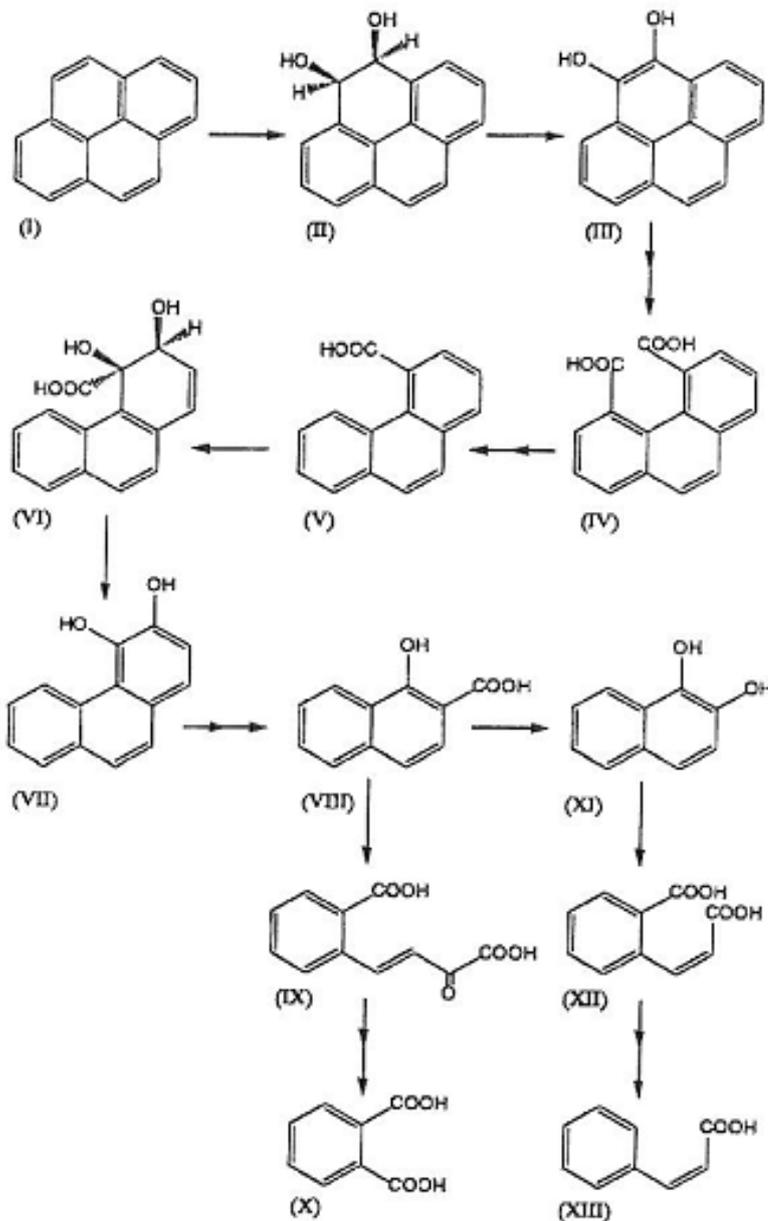
Mineralölkohlenwasserstoffe

Eine Vielzahl von Studien belegen, dass Mineralölkohlenwasserstoffe durch Bodenmikroorganismen prinzipiell abbaubar sind (z.B. Wang et al., 2008, Leahy et al., 1990). So wurde gezeigt, dass die Abbauraten für gesättigte Kohlenwasserstoffe am höchsten und für hochmolekulare Aromaten am niedrigsten sind.

Die Verfügbarkeit der Mineralölkohlenwasserstoffe für einen mikrobiellen Angriff hängt entscheidend von der Zusammensetzung der Kohlenwasserstoffe ab. So entziehen sich kurzkettige Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer Flüchtigkeit und sehr langkettige bzw. hochmolekulare aromatische Kohlenwasserstoffe aufgrund ihrer geringen Wasserlöslichkeit und der damit verminderten Aufnahme in die Zelle einem mikrobiellen Angriff.

Kohlenwasserstoffe mit einer Kettenlänge von C₁₀ bis C₂₂ gelten als mobil und am besten abbaubar (KORA TV 1, 2008). Aliphate können als Kohlenstoff- und Energiequelle genutzt werden. Im aeroben Abbauprozess werden sie unter Bildung von Fettsäuren oxidiert. Im Folgenden werden jeweils C₂-Einheiten abgespalten, welche zu CO₂ und Wasser mineralisiert werden können. Der Abbauweg in Abbildung 5 ist der Abbauweg zum besseren Verständnis zu entnehmen.

Isoalkane und Alkene werden ebenfalls, aber aufgrund ihrer Verzweigungen bzw. Doppelbindungen deutlich schlechter abgebaut (KORA TV 1, 2008).



Aerober mikrobieller Abbauweg des Pyren:

- (I) Pyren, (II) cis-4,5-Dihydroxy-4,5-Dihydropyren, (III) 4,5-Dihydroxypyren,
 (IV) 4,5-Phenanthrendicarbonsäure, (V) 4-Phenanthrencarbonsäure,
 (VI) cis-3,4-Phenanthrendihydrodiol-4-Carboxylsäure,
 (VII) 3,4-Dihydroxyphenanthren, (VIII) 1-Hydroxy-2 Naphthalincarbonsäure,
 (IX) trans-2'-Carboxybenzoylameisensäure, (X) o-Phthalsäure,
 (XI) 1,2-Dihydroxynaphtharen, (XII) 2-Carboxyzimtsäure und (XIII) Zimtsäure

Abbildung 4: Vorgeschlagener Abbauweg des Pyren durch aerobe Bakterien nach Habe und Omori (2003).

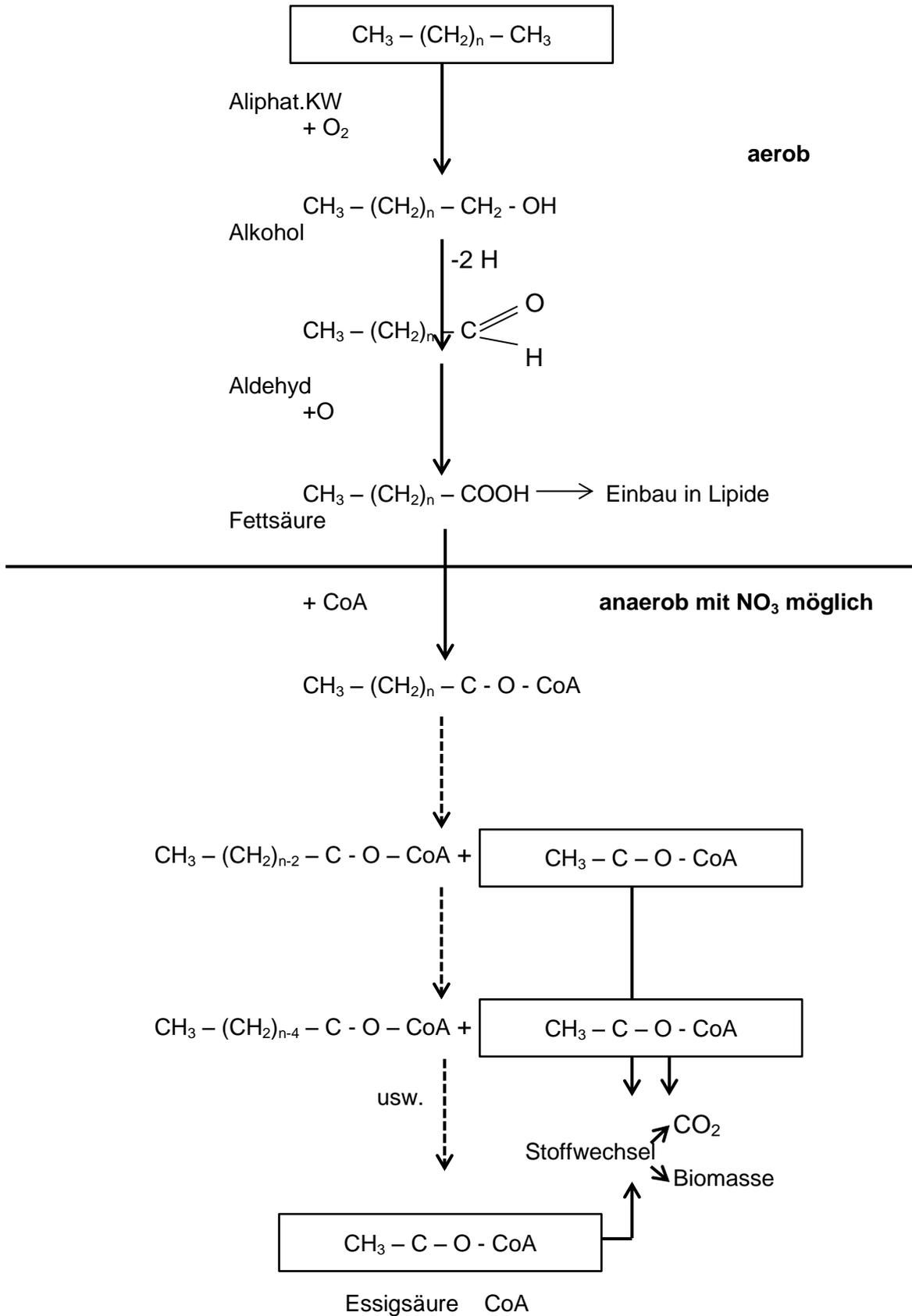


Abbildung 5: Mikrobieller Abbau der Aliphaten.

Aus: Handbuch mikrobiologische Bodenreinigung (Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg); CoA = Coenzym A

3.5 Wesentliche Verfahrensvorschläge zur Erfassung des abbaubaren Schadstoffanteils in Böden

Den Angaben der Norm DIN EN ISO 17402: 2011-09 folgend, sind in Tabelle 4 für den Expositionspfad Porenwasser und den Zielorganismus Bodenmikroorganismus Methoden aufgeführt, die vielversprechende Ansätze zur Vorhersage des für Bodenmikroorganismen bioverfügbaren Schadstoffanteils liefern.

Einige Verfahren bestimmen den im Porenwasser gelösten also aktuell verfügbaren Schadstoffanteil. Andere Verfahren experimentieren mit unterschiedlichen Extraktionsmitteln und Extraktionsmittelgemischen und mit flüssigem Kohlendioxid, deren Extraktionsfähigkeit zwischen der des reinen Wassers und der starker zur Bestimmung des Gesamtschadstoffgehaltes eingesetzter Lösungsmittel liegt. Ein dritter Weg wird mit dem Einsatz eines Adsorbers beschritten. Bei der auch als 3-Phasen-Extraktion bezeichneten Methode wird der potentiell verfügbare Schadstoffanteil durch permanentes Wegfangen der nachgelösten Anteile durch den Adsorber ermittelt. Ferner wird die partielle Oxidation des organischen Materials und damit des leicht desorbierbaren – also potentiell verfügbaren – Schadstoffanteils als ein weiterer vielversprechender Ansatz vorgeschlagen.

Die in Tabelle 4 aufgeführten Methoden wurden in zahlreichen Studien auf ihre Fähigkeit, Aussagen über den für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteil liefern zu können, überprüft. Detaillierte Informationen sind dem Gutachten „Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit (UBA, 2011 FKZ 3708 72 200)“ zu entnehmen.

Mit Hilfe der SFE (supercritical fluid extraction), der Flüssigextraktion mit superkritischem Kohlendioxid, soll der schnell desorbierbare Schadstoffanteil bestimmt werden, welcher dem verfügbaren Anteil entsprechen soll (Hawthorne und Grabanski, 2000; Hawthorne et al., 2001; Cajthaml & Šašek, 2005; Szolar et al., 2004; Stroud et al., 2008).

Bei der Extraktion kontaminierter Böden werden Extraktionsparameter über der kritischen Temperatur (30,98°C) und dem kritischen Druck (7,375 MPa) des Kohlendioxids gewählt, so dass dieses flüssig vorliegt. In der sequentiellen SFE werden Druck, Temperatur und Extraktionszeit in mehreren Schritten nacheinander verändert und somit die schnell, moderat, langsam und sehr langsam desorbierbare Schadstofffraktion ermittelt.

Tabelle 4: Methoden zur Darstellung des für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteils.

| Mechanismus | simulierte physiologische Basis | Methode | Kommentar |
|---|---|---|--|
| Neutrale Extraktion | Porenwasserkonzentration | Extraktion des Bodens mit Wasser bzw. CaCl ₂ -Lösung | ungeeignet für stark hydrophobe Schadstoffe, da deren Konzentration im Porenwasser zu gering ist; kein Hinweis auf tatsächlich abbaubaren Schadstoffpool |
| Steigerung der Extrahierbarkeit | Schadstoffanteil im Gleichgewicht mit dem Porenwasser (potentiell verfügbarer Anteil) | Extraktion des Bodens mit schwachen, milden Lösungsmitteln und -Gemischen | Extraktionsbedingungen bilden keinen Mechanismus im Organismus ab, Extraktionsbedingungen sind empirisch ermittelt; Validierung zur Zeit nicht möglich |
| Extraktion mit flüssigem CO ₂ als Wassersimulanz | Schadstoffanteil im Gleichgewicht mit dem Porenwasser (potentiell verfügbarer Anteil) | Extraktion des Bodens mit superkritischem Kohlendioxid (SFE supercritical fluid extraction) | Extraktionsbedingungen nicht standardisiert, somit ist keine Validierung möglich |
| Adsorption an einen Adsorber | Schadstoffanteil im Gleichgewicht mit dem Porenwasser (potentiell verfügbarer Anteil) | Extraktion des Bodens unter Zusatz eines Adsorbers (TENAX, XAD) | Gute Übereinstimmung mit Ergebnissen des aeroben Abbaus; Extraktionsbedingungen standardisierbar |
| Anreicherung in Einschlussverbindungen | Schadstoffanteil im Gleichgewicht mit dem Porenwasser (potentiell verfügbarer Anteil) | Extraktion des Bodens unter Zusatz von Cyclodextrinen (HPCD) | Gute Übereinstimmung mit Ergebnissen des aeroben Abbaus; Extraktionsbedingungen standardisierbar |
| Partielle Oxidation des organischen Materials | Gehalt an schwach gebundenen organischen Kontaminanten | Partielle Oxidation des Bodens mit Persulfat | Für PAK geeignet; bildet unterschiedliche Bindungsverhältnisse und somit unterschiedliche Desorbierbarkeit und damit Verfügbarkeit für Bodenmikroorganismen ab |

Ein direkter Vergleich der betrachteten Studien ist nicht möglich, da die angewandten Extraktionsbedingungen, wie Druck, Temperatur und Extraktionszeit stark variierten.

Da die Arbeitsgruppen unterschiedliche SFE-Bedingungen verwenden, muss sich zunächst auf standardisierte SFE-Bedingungen geeinigt werden, bevor diese Methode weiter getestet werden kann. Obwohl die einzelnen Autoren die SFE als prinzipiell geeignet ansehen, verfügbare Schadstoffanteile über schnell desorbierbare Anteile ermitteln zu können, muss die SFE-Methode zum gegenwärtigen Zeitpunkt als ungeeignet eingestuft werden und wird in der vorliegenden Dissertation nicht weiter verfolgt. Dies liegt vor allem daran, dass die Versuche zur Einstellung geeigneter SFE-Bedingungen einen stark empirischen Charakter haben. Nach DIN EN ISO 17402: 2011-09 soll ein geeignetes Verfahren jedoch nicht empirisch ermittelt werden, sondern auf Prozesse mit mechanistisch-physiologischer Basis zurückzuführen sein, die im Boden und im Bodenmikroorganismus ablaufen.

Durch Einsatz schwacher Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelgemische wird eine nicht erschöpfende Extraktionsmethode konstruiert, welche in ihren Extraktionseigenschaften zwischen der einer erschöpfenden Lösungsmittel- (z.B. Soxhlet) und einer einfachen Wasserextraktion liegt. Eine Extraktion mit neutralen Lösungsmitteln wie Wasser, Kohlendioxid-gesättigtem Wasser oder schwachen Salzlösungen, wie zum Beispiel Calciumchloridlösung, ermittelt den aktuell im Porenwasser zur Verfügung stehenden Schadstoffpool, welcher im Falle der in dieser Dissertation betrachteten stark hydrophoben, schlecht wasserlöslichen Schadstoffe sehr gering ist. Die Bestimmung der aktuell verfügbaren Konzentration im Porenwasser gibt hier somit keinen verlässlichen Hinweis auf den gesamten abbaubaren Schadstoffpool. Eine Extraktion mit schwachen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen soll daher durch Steigerung der Löslichkeit der Schadstoffe den mit dem Porenwasser im Gleichgewicht stehenden potentiell verfügbaren Schadstoffanteil abbilden (Kelsey et al., 1997; Liste & Alexander, 2002; Swindell et al., 2006; Alan et al., 2006). Ziel ist es die Extraktions- bzw. Sorptionseigenschaften von Membranen und Zelloberflächen mit Hilfe der einzelnen Lösungsmittel-/Gemische nachzuahmen. Die gesuchten Extraktionsmittel müssen in ihren Eigenschaften zwischen Wasser und Fett liegen.

Die Suche nach einem geeigneten Lösungsmittel, welches diese Bedingungen erfüllt, verläuft vollständig empirisch, wodurch Mechanismen, die an der Zelloberfläche und Zellmembranen ablaufen, wie z.B. die Schadstoffaufnahme in die Zelle, nicht direkt abzubilden sind.

Die Extraktionsbedingungen beruhen auf empirisch und augenscheinlich sehr willkürlich gewählten Konditionen. Eine Validierung der Methode für ein breites Schadstoffspektrum erscheint unter diesen Voraussetzungen zum gegenwärtigen Zeitpunkt völlig unmöglich.

Da die Extraktionen mit schwachen Lösungsmitteln und Lösungsmittelgemischen direkt keinen Mechanismus im Organismus abbilden und die Extraktionsbedingungen vollständig empirisch ermittelt werden, erfüllen diese Methoden ebenfalls nicht die in der DIN EN ISO 17402: 2011-09 aufgeführten Anforderungen an ein geeignetes Verfahren und werden daher als ungeeignet eingestuft und in der vorliegenden Dissertation nicht weiter betrachtet.

Schlussfolgerung

Weder die Extraktion des Porenwassers und des Bodens mit Wasser, schwachen Lösungsmitteln oder Lösungsmittelgemischen noch die Extraktion mit superkritischem Kohlendioxid liefern befriedigende Ergebnisse, so dass diese Verfahren in der vorliegenden Dissertation nicht bearbeitet werden.

Der Einsatz von Adsorbentien in der sogenannten 3-Phasen-Extraktion, die Extraktion mit HPCD-Lösungen und die partielle Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat erwiesen sich in den betrachteten Studien als vielversprechend. Diese Verfahren liefern Ergebnisse, die mit den Resultaten aus Abbaueversuchen recht gut korrelieren. Zudem lassen sie sich mit physiologischen Prozessen in Böden und Bodenmikroorganismen vereinbaren. Aus diesem Grund wurde das Hauptaugenmerk der vorliegenden Dissertation auf diese Methoden gelegt.

4 AUSWAHL UND BEWERTUNG VORLIEGENDER UNTERSUCHUNGSVERFAHREN – LITERATURRECHERCHE (1. SCHRITT)

4.1 Vorgehensweise

Die in Tabelle 4 aufgelisteten Verfahren zur Ermittlung des für Bodenmikroorganismen verfügbaren Anteils organischer Schadstoffe wurden kritisch geprüft. Dazu wurde Literatur zusammengestellt, begutachtet und dokumentiert und im Anschluss an die Literaturrecherche eine Schlussfolgerung gezogen, auf deren Grundlage die weiteren praktischen Studien durchgeführt wurden.

Die Literatursuche basierte auf online Datenbanken, wie Scirus, Universitätsbibliotheken, der Google-Suchmaschine und wissenschaftlichen online Volltext-Datenbanken, wie Wiley InterScience, ScienceDirect und SpringerLink. In relevanten Publikationen wurden die Referenzlisten nach weiteren interessanten Artikeln durchsucht und Übersichtsartikel von Fachleuten in die Suche mit eingebunden. In die Betrachtung wurden sowohl deutsch-, als auch englischsprachige Artikel einbezogen.

Nachfolgend aufgelistete Begriffe wurden einzeln oder in Kombinationen in die Suchmaschinen eingegeben und die Ergebnisse kritisch betrachtet:

- Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit ((bio)availability)
- mikrobieller Abbau ((bio)degradation, remediation)
- 3-Phasen-Extraktion (3 phases extraction)
- nicht erschöpfende Extraktion (non exhaustive extraction)
- SPE (solid phase extraction),
- TENAX, XAD
- HPCD (cyclodextrine)
- polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe, PAK (PAH, polycyclic aromatic hydrocarbon)
- Mineralölkohlenwasserstoffe (mineral oil hydrocarbon, petroleum hydrocarbon)
- Boden bzw. Sediment (soil, sediment).

In Tabelle 5 sind die Ergebnisse der Literaturstudie dargestellt. Besonderes Augenmerk wurde auf die nachstehenden Parameter gelegt:

- Bodenmaterial (dotierte Böden oder Altlasten-Böden)
- Siebfraktion
- Extraktionsverfahren
- Extraktionszeiten
- Extraktionsmittel
- Bodeneinwaage
- Schadstoffe
- Abbau/Mineralisationsparameter
- Korrelationen mit aerobem mikrobiologischen Abbau

Die Schlussfolgerungen der Autoren hinsichtlich Korrelationen zwischen den Extraktionsmethoden und den mikrobiellen Abbaueversuchen oder den Desorptionskinetiken wurden aufgeführt.

4.2 Theoretischer Hintergrund der einzelnen Extraktionsmethoden

Unter den Fachleuten gilt das Bodenporenwasser als Hauptexpositionspfad für Bodenmikroorganismen (Cerniglia et al., 1984). So stehen den Bodenmikroorganismen prinzipiell alle im Porenwasser gelösten Stoffe, also auch Schadstoffe, für Stoffwechselfvorgänge zur Verfügung. Neben der Anwesenheit geeigneter Bodenmikroorganismen, die grundsätzlich in der Lage sind, den vorliegenden Schadstoff abzubauen, spielen weitere Faktoren, wie bereits detailliert dargestellt, eine entscheidende Rolle bei der Abbaubarkeit des Kontaminanten. Sind die Bedingungen optimal wird der Schadstoff abgebaut und verschwindet somit aus der Bodenlösung. Aus der Bodenmatrix wird solange Schadstoff nachgelöst bis kein reversibel gebundener – potentiell verfügbarer – Schadstoff mehr vorliegt, bzw. sich die zum Abbau nötigen Bedingungen nachteilig ändern. Hieraus folgt somit, dass Bodenmikroorganismen nur den Schadstoffanteil aufnehmen und abbauen können, der aus der wässrigen Phase extrahierbar ist.

Dieser Schadstoffanteil soll durch eine einfache chemische Methode abgebildet werden. Eine einfache wässrige Extraktion erfasst jedoch lediglich den aktuell im Porenwasser gelösten Schadstoffanteil und nicht die Schadstofffraktion, die den Bodenmikroorganismen zum Abbau prinzipiell zur Verfügung steht, also noch aus der Bodenmatrix nachgelöst werden kann, da viele der organischen Kontaminanten in Altlasten schwer wasserlöslich sind.

4.2.1 Prinzip der 3-Phasen-Extraktion

Bei der 3-Phasen-Extraktion wird der Boden (1. Phase) mit Wasser oder einer 0,01 M Calciumchloridlösung (2. Phase) extrahiert. Eine Extraktion mit schwacher Salzlösung wird einer Extraktion mit reinem Wasser vorgezogen, um einer Entsalzung des Bodens und einer damit verbundenen Reduzierung der Aggregatstabilität vorzubeugen. Als dritte Phase wird der Bodensuspension eine hochsorptive Substanz zugesetzt, welche der Bodenlösung die gelösten Schadstoffmoleküle ständig entzieht, bis der gesamte aus der Bodenmatrix nachlösbare Schadstoffanteil von der Sorptionsphase adsorbiert wurde.

Die Anwesenheit der dritten Phase steigert die Desorption organischer Kontaminanten und maximiert den Transfer in die Wasserphase. Durch das permanente Entfernen des Schadstoffes aus der wässrigen Phase wird das Gleichgewicht zwischen in der Wasserphase gelöst vorliegendem und an die Bodenmatrix reversibel gebundenem Schadstoff gestört und es kommt zu einem beschleunigten Nachlösen. Dieser Schadstoffanteil korreliert mit dem für Abbauprozesse zur Verfügung stehenden Anteil.

Mit diesem Verfahren wird der Vorgang eines mikrobiellen Schadstoffabbaus nachgeahmt, wobei die 3-Phasen-Extraktion innerhalb von Stunden und ein mikrobieller Abbau erst nach einigen Wochen beendet sind. Die dritte hochsorptive Phase sorbiert den Schadstoffanteil, der durch den Bodenmikroorganismus unter optimalen Bedingungen abgebaut werden kann.

Als dritte hochsorptive Phase dienen Adsorberharze, wie zum Beispiel TENAX oder XAD, die die organischen Schadstoffe aus der wässrigen Lösung an ihre Oberfläche sorbieren.

Bei **TENAX** und **XAD-2** handelt es sich um polymere Adsorberharze mit definierter Oberfläche. Sie stellen Adsorbermaterialien für hydrophobe, unpolare Substanzen dar. TENAX ist ein Poly-p-2,6-Diphenylphenylenoxid und XAD-2 ist ein Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer.

Bei der 3-Phasen-Extraktion wird das Adsorberharz der Extraktionslösung zugesetzt. Das Schadstoffmolekül wird an die hydrophobe Oberfläche des Adsorberharzes sorbiert und auf diese Weise aus der Suspension aus Boden/Wasser/Adsorberharz extrahiert (Abbildung 6). Das Adsorberharz steigert die Desorption des Kontaminanten von der Bodenphase durch Verschieben des Gleichgewichtes und fördert den Transport in die Wasserphase. Es findet ein Nachlösen der Schadstoffe statt. Die auf diese Weise extrahierbare Schadstofffraktion soll mit der für Bodenmikroorganismen verfügbaren Fraktion übereinstimmen (Lei et al., 2004; Cuyper et al., 2001).

 Structure of a Hydrophobic, Macroreticular Amberlite XAD-2 Resin Bead

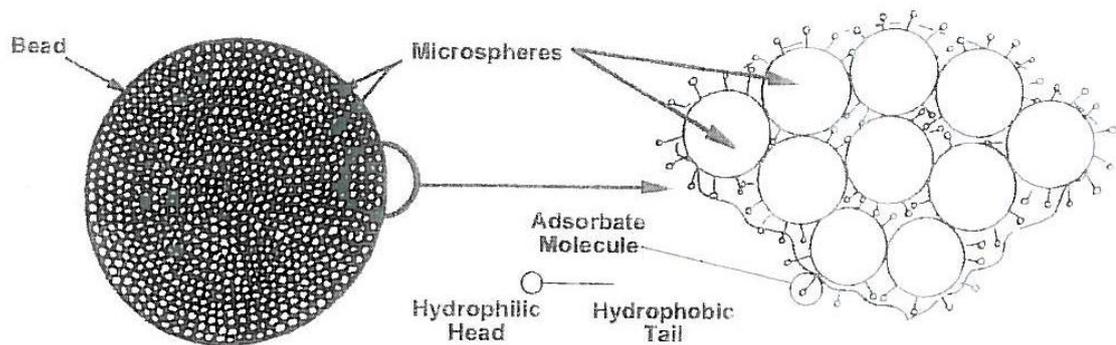


Abbildung 6: Anlagerung hydrophober Substanzen an die TENAX- bzw. XAD-Oberfläche.
 (Graphik entnommen aus der Produktspezifikation des Amberlite XAD-2 Polymeric Adsorbent von Supelco)

Makromoleküle, wie Cyclodextrine werden ebenso wie TENAX und XAD als hochsorptive Substanzen eingesetzt. Eine Extraktion mit Cyclodextrin-Derivaten, welche in der wässrigen Extraktionslösung gelöst vorliegen, wird ebenfalls, obwohl nur 2-Phasen vorhanden sind, als 3-Phasen-Extraktion bezeichnet. Der Schadstoff wird aus der wässrigen Lösung in die hydrophobe Höhle des Cyclodextrinmoleküls eingelagert, so dass das Cyclodextrinmolekül und nicht die wässrige Phase als Adsorber dient.

Bei den **Cyclodextrinen** handelt es sich um zyklische Polymere der α -D-Glucopyranose, die sich in der Anzahl der Glucoseeinheiten unterscheiden. In den hier betrachteten Studien wurde ausschließlich mit 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (**HPCD**), einem Cyclodextrinderivat mit 7 Glucosemolekülen, gearbeitet (Abbildung 7).

Cyclodextrine besitzen aufgrund ihrer Molekülstruktur eine hydrophobe Höhle, in welche hydrophobe organische Substanzen eingelagert werden können. Aufgrund der nach außen gerichteten Hydroxyl-Gruppen besitzen sie ein hydrophiles Äußeres, wodurch sie sehr gut wasserlöslich sind. Je nach Größe des adsorbierten Moleküls werden 1:1 oder 1:2 Einschlussverbindungen gebildet (Reid et al., 2000). Der Einlagerungsvorgang ist in Abbildung 7 schematisch dargestellt.

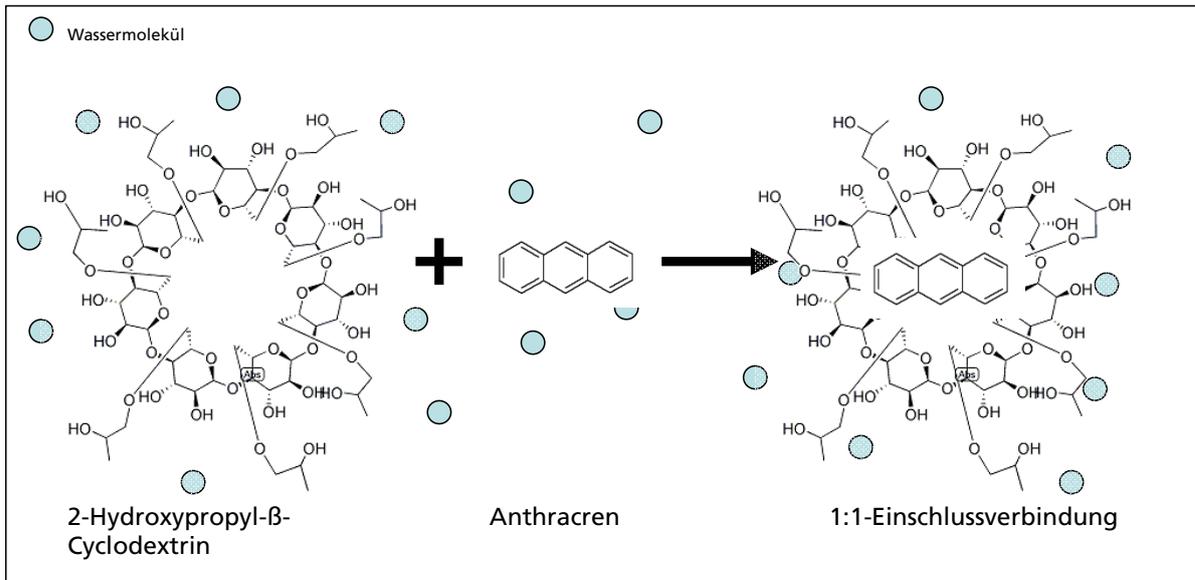


Abbildung 7: Einlagerung hydrophober Substanzen in ein 2-Hydroxypropyl-β-Cyclodextrinmolekül unter Bildung einer 1:1-Einschlussverbindung.

Für eine Vielzahl von Schadstoffen mit geringer Wasserlöslichkeit, wie zum Beispiel Chlorbenzole, DDT, Anthracen und Naphthalin, zeigten Wang und Brusseau (1993), dass eine wässrige HPCD-Lösung diese Stoffe über ihre Wasserlöslichkeit hinaus zu lösen vermag. Die Anwesenheit des HPCD steigert die Löslichkeit von hydrophoben organischen Schadstoffen in der Lösungsphase.

Die experimentelle Vorgehensweise ist einfach. Die Böden werden mit einer wässrigen HPCD-Lösung ausgeschüttelt. Mittels eines geeigneten Lösungsmittels wird der Schadstoff anschließend per flüssig-flüssig-Extraktion aus der abzentrifugierten HPCD-Lösung entfernt und analysiert.

4.2.2 Prinzip der Persulfat-Oxidation

Als eine weitere Methode den verfügbaren Schadstoffanteil in kontaminierten Böden ermitteln zu können, wird in der Literatur die Oxidation des in Böden vorhandenen organischen Materials mit Kaliumperoxodisulfat als Oxidationsmittel diskutiert.

Kaliumperoxodisulfat ist ein Oxidationsmittel, welches unter Einwirkung von Wärme (hier 70 °C) Persulfatradikale ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) bildet. Über eine komplexe Radikalkettenreaktion wird in der Folge organisches Material der Böden angegriffen und oxidiert.

Cuypers et al. (2000 und 2001) beschreiben das Bodengefüge als aus Regionen mit verdichtetem und aus Regionen mit lockerem, weitmaschigem organischen Material bestehend. Diese Regionen zeigen unterschiedliches Sorptionsverhalten. So liegen in

dem lockeren Bodengefüge Schadstoffe hauptsächlich reversibel gebunden vor und können schnell desorbiert werden und stehen dem zur Folge einem mikrobiologischen Abbau leichter zur Verfügung. Lediglich 10 – 35 % des organischen Materials werden laut Cuyper et al. (2000 und 2001) durch das Persulfat oxidiert. Dieses greift in einer partiellen, selektiven Oxidation bevorzugt nur die schnell abbaubaren und bioverfügbaren organischen Substanzen, die in dem weiten, lockeren amorphen Bodengefüge vorliegen, an. Dahingegen werden schlecht abbaubare bzw. schlecht bioverfügbare Substanzen, die an verdichtetes organisches Material (hard glassy) sorbiert sind, nicht oxidiert.

Bei der hier vorgestellten Methode wird der kontaminierte Boden mit Kaliumperoxodisulfat in einem Verhältnis von 12 g Persulfat je Gramm organischen Materials versetzt und bei 70 °C in einem Wasserbad horizontal geschüttelt. Vor und nach der Oxidation wird der Schadstoffgesamtgehalt mittels einer erschöpfenden Lösungsmittelextraktion bestimmt. Durch Differenzbildung dieser beiden Werte wird der verfügbare Schadstoffanteil berechnet.

4.3 Ergebnisse der Literaturstudie

In Tabelle 5 sind die wichtigsten Studien aufgeführt. Der Tabelle sind Informationen zu Schadstoffgruppen, Schadstoffgehalten, den eingesetzten Böden und den Versuchsbedingungen zu entnehmen.

Tabelle 5: Zusammenstellung wichtiger Studien zur TENAX-, XAD- und HPCD-Extraktion und zur Persulfatoxidation.

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--|---|---|--------------------|--|----------|---|--|-------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| Phenanthren, Cresol, je 100 mg/kg, jeweils auch ¹⁴ C-markiert | 4 Böden, dotiert, 1, 20, 50, 100 Tage bei RT gealtert, ≤ 2 mm | <u>1.:</u> 50,4% Sand, 37,7% Schluff, 9,0% Lehm, 2,9% OM, pH 7,2 <u>2.:</u> 90,3% Sand, 3,5% Schluff, 3,7% Lehm, 2,5% OM, pH 7,1 <u>3.:</u> 6,5% Sand, 12,1% Schluff, 14,7% Lehm, 69,8% OM, pH 4,7 <u>4.:</u> 31,5% Sand, 17,6% Schluff, 14,1% Lehm, 4,8% OM, pH 7,8 | HPCD-Lösung, 60 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1,5 g Boden, 25 ml 60 mM HPCD-Lsg., 20 h schütteln, zentrifugieren; <u>Mineralisation:</u> 10 g Boden, 30 ml steriles Wasser, Inokulum, bei RT schütteln, ¹⁴ CO ₂ auffangen und auszählen | LSC | Vergleich der HPCD- und der Wasser-Extraktion mit der Mineralisation <i>Phenanthren-, Cresol- Abbauer</i> | - 1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und mineralisierbarer Fraktion (R ² Phenanthren 0,90 und R ² Cresol 0,84). - HPCD-Extraktion scheint geeignet zu sein. | Alan et al., 2006 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extrakti- onsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--|---|-------------------------|---------------------------|--|------------------|--|--|----------------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK 5,6-44,4 mg/kg (Referenzböden), 877-2620 mg/kg (Gaswerk) Mineralölkohlen- wasserstoffe, Phenole und Cyanide als Cokontaminanten | 4 Referenz- böden, dotiert und Altlasten aus Gaswerk | Keine Angaben | HPCD- Lösung, 60 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 3 g Boden, 30 ml 60 mM HPCD- Lsg., 24 h schütteln, filtrieren; <u>Abbau:</u> 10 g Boden, 30 ml Mineralsalz- lösung, Inokulum, bei 22°C 6 Wochen schütteln; <u>Gesamtgehalt:</u> Schüttelextraktion (24 h) des Bodens mit Hexan/Aceton = 1/1 | GC-FID, GC-MS | Vergleich der HPCD- Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Kohlenwasser-stoff- Abbauer</i> | <u>Referenzböden:</u> 1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und abbaubarer Fraktion für alle PAK - R ² (2/3-Ring) 0,97 und Steigung 0,98 - R ² (4-Ring) 0,93 und Steigung 0,98 - R ² (5/6-Ring) 0,83 und Steigung 0,78 <u>Altlasten:</u> - gut geeignet für 2/3-Ring- PAK (R ² 0,95 und Steigung 0,75), - Überbewertung für 4-6-Ring- PAK (R ² (4-Ring) 0,97 und Steigung 1,38, R ² (5/6-Ring) 0,98 und Steigung 1,8) | Hickman et al., 2008 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Refe- renz |
|---|-----------------------------|-------------------------|---|--|---------------|---|---|-------------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren 10 mg/kg, 50 Bq/g | dotiert ≤ 2 mm gesiebt | OM 3,74% | HPCD 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60 mM | <u>1.:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 0 bis 60 mM HPCD- Lsg, 20 h schütteln zentrifugieren <u>2.:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 3, 6, 12, 18, 24 h schütteln, zentrifugieren | LSC | Optimierung der HPCD-Extraktion: - über Konzen- trationsbereich, - verschiedene Böden, - Extraktionszeit etc. Vergleich der HPCD-extrahier- baren Fraktion mit der Mineralisation. | Korrelation der HPCD- Extraktion mit dem Phenanthrenabbau (R ² = 0,964) => optimale Extraktion: > 6h extrahieren, >40 mM HPCD => Robust hinsichtlich Konzentration und Bodenart | Reid et al., 2000 |
| Phenanthren + ¹⁴ C-Phenanthren | 25; 50; 100; 200 mg/kg | | 50 mM HPCD | <u>3.:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln, zentrifugieren | | | | |
| Pyren + ¹⁴ C- Pyren | 12,5; 25; 50; 100 mg/kg | | | | | | | |
| Benzo[a]pyren + ¹⁴ C- Benzo[a]p. | 6,25; 12,5; 25; 50 mg/kg | | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|---|---|---|--------------------|---|----------|---|---|-------------------|
| Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren | 25 mg/kg | <u>a.:</u> 69,9% Sand, 9,8% Schluff, 16,2% Lehm, 3,8% OC, pH 5,9 <u>b.:</u> 52,1% Sand, 43,2% Schluff, 4,7% Lehm, 24,5% OC, pH 7,8 <u>c.:</u> 57,7% Sand, 18,9% Schluff, 20,6% Lehm, 2,9% OC, pH 6,4 | 50; 70; 90 mM HPCD | <u>4.:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 50, 70, 90 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln, zentrifugieren <u>5.:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln, zentrifugieren <u>Mineralisation:</u> 10 d, 10 g Boden, 25 ml Mineralmedium, 5 ml MO-Suspension | LSC | Optimierung der HPCD-Extraktion: - über Konzentrationsbereich, - verschiedene Böden, - Extraktionszeit Vergleich der HPCD-extrahierbaren Fraktion mit der Mineralisation. | Korrelation der HPCD- Extraktion mit dem Phenanthrenabbau ($R^2 = 0,964$) => optimale Extraktion: > 6h extrahieren, >40 mM HPCD => Robust hinsichtlich Konzentration und Bodenart | Reid et al., 2000 |
| Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren | 25, 50 mg/kg; 1, 42, 84, 322 d gealtert | | | | | | | |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|---|---|--|---------------------------|---|----------|---|--|-----------------------------|
| Phenanthren 5 bis 100 mg/kg und ¹⁴ C-Phenanthren und Pyren als Co-Kontaminant | 2 dotierte sandige Lehmböden: Weide und Wald; 0, 7, 14, 21, 28d Alterung, ≤ 2 mm gesiebt | <u>Weide:</u> 58,5% Sand, 26,2% Schluff, 15,4% Lehm, 5,7% OM, pH 4,8 <u>Wald:</u> 53,3% Sand, 30,6% Schluff, 16,1% Lehm, 10,8% OM, pH 3,7 | HPCD- Lösung, 50 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1,25 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h mit 100 rpm schütteln, zentrifugieren <u>Mineralisation:</u> 10 g Boden, 10 ml Inokulum, 30 ml Mineralmedium, 20°C, 100 rpm, 10 bis 42 Tage ¹⁴ CO ₂ auffangen und aus- zählen | LSC | Vergleich der HPCD- Extraktion mit der Mineralisation Pseudomonas | - Methode robust hinsichtlich unterschied- licher Schadstoffgehalte und unterschiedlicher Alterung. - 1:1 Korrelation des Phenanthren- Extrahier- baren mit Mineralisation. - Einmalige Extraktion geeignet Verfügbarkeit vorherzusagen. - Pyren- Mineralisation wird etwas unterschätzt | Doick et al., 2006 |
| ¹⁴ C-Phenanthren: 100 mg/kg und 100 Bq/g ¹⁴ C-Pyren: 50 mg/kg und 50 Bq/g ¹⁴ C-Benzo(a)- pyren 50 mg/kg und 50 Bq/g | 3 Böden, dotiert und 1, 40, 80 d gealtert bei 15°C, ≤ 2 mm gesiebt | <u>1.:</u> 88% Sand, 10% Schluff, 2% Lehm pH 7,1 <u>2.:</u> 47% Sand, 44% Schluff, 9% Lehm pH 7,2 <u>3.:</u> 53% Sand, 27% Schluff, 20% Lehm pH 4,7 | HPCD- Lösung, 60 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1,5 g Boden, 25 ml 60 mM HPCD-Lsg., 20 h schütteln, zentrifugieren 5.000 g | LSC | Vergleich mit Butanol- Extraktion; Effekte der Alterung auf Extrahierbarkeit | - Unterschiede in der Extrahierbarkeit mit Butanol bzw. HPCD; - Butanol extrahiert mehr als HPCD; - Unterschiede werden größer je hydrophober der zu extrahierende Schadstoff ist | Swindell et al., 2006 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--------------------------|----------------------------|--|-----------------------|--|----------|--|--|---------------------------|
| PAK 27,2 - 53,2 mg/kg | 6 Altlasten aus Gaswerk | <u>1.:</u> 56,9% Sand, 29,5% Schluff, 13,6% Lehm, 9,4% OM, pH 6,5 <u>2.:</u> 38,1% Sand, 42,4% Schluff, 19,5% Lehm, 9,6% OM, pH 7,4 <u>3.:</u> 41,3% Sand, 36,2% Schluff, 22,5% Lehm, 10,2% OM, pH 7,2 <u>4.:</u> 58,0% Sand, 31,5% Schluff, 10,5% Lehm, 10,2% OM, pH 6,4 <u>5.:</u> 42,8% Sand, 29,7% Schluff, 27,5% Lehm, 11,7% OM, pH 7,1 <u>6.:</u> 46,6% Sand, 31,9% Schluff, 21,5% Lehm, 12,6% OM, pH 7,5 | HPCD-Lösung, 50 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1,5 g Boden, 20 ml 50 mM HPCD-Lsg, 24h schütteln zentrifugieren; <u>Gesamtgehalt:</u> 1,5 g Boden, 1,5 g Natriumsulfat, 20 ml Dichlormethan, 24 h schütteln bei 100 rpm <u>Abbau:</u> 10 g Boden, 35 ml Mineralsalzlösung, 8 Wochen bei 20°C mit 100 rpm schütteln | HPLC | Vergleich der HPCD-Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Bodenmikroflora</i> | - Robuste, reproduzierbare Methode zur Vorhersage des für biologische Abbauprozesse verfügbaren PAK-Anteils. - gut geeignet für 2/3-Ring-PAK, - Überbewertung für 4-6-Ring-PAK | Papadopoulos et al., 2007 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extrakti- onsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Refe- renz |
|---|--|---|---------------------------|---|----------------|--|--|-----------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| Phenanthren und ¹⁴ C-Phenanthren 10 mg/kg, 1 KBq/g; Transformatoren- öl PAK | dotierter Weideboden 54 Wochen Alterung; Altlast aus Kokerei, versetzt mit 0 bis 0,05 % Transforma- torenöl | OM 2,7%, pH 6,5 OM 34,9 %, pH 7,7 | HPCD- Lösung, 50 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1,3 g Boden, 25 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln, zentrifugieren 3100 g, 1 h <u>Mineralisation:</u> 10 g Boden, 5 ml Inokulum, 25 ml Minerallösung, 10 Tage bei 20°C, schütteln bei 100 rpm <u>Abbau:</u> 10 g Altlastboden, 30 ml Minerallösung, 6 Wochen bei 20°C, schütteln bei 100 rpm <u>Gesamtgehalt:</u> Dichlormethansoxtec | LSC, GC-FID | Vergleich der HPCD-Extraktion mit der Mineralisation (1. bodeneigene Mikroflora, 2. Phenanthren- Abbauer (Pseudomonas)) und Vergleich mit dem Abbau (Kokerei) | - Gute Korrelation mit Mineralisation sowohl bei Abbau durch bodeneigene Mikroflora, als auch durch Inokulum. - Transformatorenöl hat keinen Einfluss auf Grad des Abbaus. - Methode kann End- punkte des biologischen Abbaus vorhersagen. | Doick et al., 2005 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|---|---|---|-----------------------|---|--------------|--|--|------------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| Naphthalin 100 mg/kg bzw. ¹⁴ C-Naphthalin 100 mg/kg | 5 dotierte Böden, 60–80% WHK _{max} | <u>schluffiger Lehm Boden:</u> C _{org} 1,93%, pH 6,8, DOC 26,3; <u>Tonboden:</u> C _{org} 4,80%, pH 5,9, DOC 17,0; <u>lehmiger Sandboden:</u> C _{org} 0,96%, pH 6,5, DOC 22,0; <u>sandiger Lehm Boden:</u> C _{org} 7,12%, pH 6,2, DOC 18,6; <u>Sandboden:</u> C _{org} 0,42%, pH 4,8, DOC 15,4 | HPCD-Lösung, 50 mM | <u>HPCD-Extraktion:</u> 1 g Boden, 20 ml 50 mM HPCD-Lsg, 20 h schütteln mit 60 rpm, zentrifugieren 2600 g, 1h <u>Mineralisation :</u> 20 g Boden, 60-80 % WHK _{max} | HPLC, LSC | Vergleich der HPCD- und der Wasser-Extraktion mit der Mineralisation | - Streng lineare Korrelation zwischen mineralisierter und HPCD-extrahierter Fraktion (R ² = 0,917). - Die Böden mit den niedrigsten DOC-Werten haben die höchsten per HPCD extrahierbaren Naphthalin-Anteile. - Die HPCD-Extraktion eignet sich, den für die Mineralisation verfügbaren Anteil vorherzusagen. | Patterson et al., 2004 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--|--|---|--|--|----------|--------------------------|--|----------------------|
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK 1. : $\Sigma=122$ mg/kg 2. : $\Sigma=2036$ mg/kg | 2 Sedimente (MKW 13.600 mg/kg als NAPL) | <u>Sediment 1:</u> 79% Sand, 11% Schluff, 10% Lehm, 13,3% OM, pH 7,1 <u>Sediment 2:</u> 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9,7% OM, pH 7,8 | HPCD-Lösung (20 fach größer als OM) | <u>HPCD-Extraktion:</u> 2,5 g Sediment, 50 ml 0,5 g/l NaN ₃ - Lsg, 7,26 bzw. 5,28 g HPCD, schütteln (150 rpm), Probenahme nach 2, 6, 12, 24, 48, 72 und 120 h und Erneuerung des HPCD; <u>Gesamtgehalt:</u> Aceton/Wasser 4/1, 15 min Ultraschall, 1h bei 150 rpm schütteln <u>Abbau:</u> 5 g Boden, Mineralmedium 1,5 ml/g, 2,5 ml Inokulum, 30°C, 22 rpm, 7, 14, 21 Tage | HPLC | Bodenabbau, PAK- Abbauer | - bedingte Eignung, - gut geeignet für 2-4-Ring- PAK, - Überbewertung für 5 und 6-Ring-PAK | Cuypers et al., 2002 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Refe- renz |
|--|--------------------------------|--|-------------------------|---|---------------|--|--|---------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| Phenanthren, [9- ¹⁴ C]Phenan- thren | 15 Böden, dotiert, ≤2mm, | C _{org} : 0,07 – 43,9 % Sand: 22,4 – 89,5% Schluff: 4,1 – 67,7% Ton: 3,3 – 38,9% | TENAX 20 bis 35 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 200 mg TENAX (entspricht dem 15-80-fachen OM-Gehalt im Boden), Salzlösung, keine näheren Angaben <u>Mineralisation:</u> Boden, 75 ml Mineralsalzlösung, Inokulum, 21°C, 100 rpm, ¹⁴ CO ₂ auffangen und auszählen | LSC | Vergleich der Phenanthren- Desorption in sterilen Boden- suspensionen, denen TENAX zugesetzt ist mit der Transformations- und Minerali- sationsrate <i>Mineralisation</i> <i>Phenanthren</i> , <i>[9-¹⁴C]Phenan-thren</i> | - TENAX-Extraktion verläuft zweiphasig. - Es besteht eine Korrelation zwischen der Fraktion, die nach der Desorption mit TENAX übrig bleibt und der, die sich der Biotransformation widersetzt. - Der mikrobielle Abbau wird durch die Desorption kontrolliert. | Braida et al., 2004 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--|-----------------------|-------------------------|---------------------|--|--|--|--|-----------------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| 10 PAK (3 bis 5-Ring) 4 PCB (101, 138, 153), 9 CB <u>1.:</u> PCB, CB 300 µg/kg <u>2.:</u> PAK 2.400 µg/kg <u>3.:</u> PAK 400 µg/kg <u>4.:</u> PAK 2000 µg/kg <u>5.:</u> PAK 600 µg/kg <u>6.:</u> PCB, CB 250 µg/kg | 6 Fluss- Sedimente | Keine Angaben | TENAX 60-80 mesh | <u>TENAX-Extraktion :</u> 1g Sediment, 70 ml UHQ-Wasser, 5 mg HgCl ₂ , 32 mg NaN ₃ , 0,6g TENAX, 10 Probenahmen und Erneuerung des TENAX, schütteln; Einzelnextraktionen nach 6 und 30 h mit 1,5g TENAX; Extraktion mit Hexan <u>Gesamtgehalt:</u> 1-3 g Sediment, 50 ml Wasser, 50 ml Hexan, 20 ml Aceton 6h unter Rückfluss | GC-ECD: für PCB, CB; HPLC: für PAK | Vergleich 6 h und 30 h Extraktion mit schnell desor- bierbarem Schadstoffanteil | - TENAX-Extraktion korreliert mit schnell desorbierbarer Fraktion. - 30 h-Extraktion extrahiert auch einen Teil der langsam desorbierbaren Fraktion; während die 6 h-Extraktion die Hälfte der schnell desorbierbaren Fraktion extrahiert. | Corne- lissen et al. , 2001 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--|--|---|------------------------|---|---------------|-----------------------------------|---|-------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK 1.: $\Sigma=122$ mg/kg 2.: $\Sigma=2036$ mg/kg | 2 Sedimente (MKW 13.600 mg/kg als NAPL) | <u>Sediment 1:</u> 79% Sand, 11% Schluff, 10% Lehm, 13,3% OM, pH 7,1 <u>Sediment 2:</u> 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9,7% OM, pH 7,8 | TENAX 20-35 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 2,5 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 20 mg NaN ₃ , 0,5 g TENAX-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 24, 48, 72, 98 und 192 h, Erneuerung des TENAX; TENAX mit 20 ml Aceton ausschütteln <u>Gesamtgehalt:</u> Aceton/Wasser 4/1, 15 min Ultraschall, 1h bei 150 rpm schütteln <u>Abbau:</u> 5 g Boden, Mineralmedium 1,5 ml/g, 2,5 ml Inokulum, 30°C, 22 rpm, 7, 14, 21 Tage | HPLC | Bodenabbau, <i>PAK-Abbauer</i> | - Bedingte Eignung, - gut geeignet für 2- 4-Ring- PAK, - Überbewertung für 5 und 6-Ring-PAK | Cuypers et al., 2002 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|---|---|-------------------------|------------------------|---|---------------|---|---|---------------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| PBDE, DDT, DDT- Metabolite, 10µg/kg | dotiertes Sediment, Alterung 12 Tage bei 4°C | C _{org} 3,2% | TENAX 20-35 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 2 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 0,5 ml 10g/l HgCl ₂ , 2 g TENAX-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 19, 30, 72, 144, 288 und 432 h und Erneuerung des TENAX; <u>Gesamtgehalt:</u> Extraktion mit 30 ml Aceton/Petrolether 1/1 (v/v), 20 min bei 100°C in Mikrowelle | GC-MS | Extraktionskinetik und Einzelextraktion nach 6 und 24 Stunden | - 3-phasige TENAX- Extraktion: schnell, langsam, sehr langsam. - TENAX-Extraktion korreliert mit schnell desorbierbarer Fraktion, - Extraktion nach 24 Stunden zeigt geringe Unterbewertung, => besser Langzeitmessung. | De la Cal et al., 2008 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Refe- renz |
|-------------------------|------------------------------|--|------------------------|---|---------------|---|--|-------------------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| 15 PAK 40-1000 mg/kg | 3 Sedimente (Benzinhafen) | C _{org} : 2,3 %; 5,4 %; 8,2 % | TENAX 60-80 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 1 g Sediment, 70 ml UHQ-Wasser, 1 mg HgCl ₂ , 0,6 g TENAX-TA, schütteln, 10 Probenahmen und Erneuerung des TENAX; Extraktion mit Hexan <u>Gesamtgehalt:</u> 1-3 g Sediment, 50 ml Wasser, 50 ml Hexan, 20 ml Aceton, 6 h unter Rückfluss <u>Abbau:</u> Sanierung im Bioreaktor | HPLC | Vergleich der TENAX-extrahier- baren Fraktion mit der im Bioreaktor bzw Landfarming abbaubaren Fraktion Bodenmikroflora | - Schnell desorbierbare PAK werden bevorzugt abgebaut. - Der Grad der biolo- gischen Sanierung ist über die schnell desorbierbare Fraktion bestimmbar. | Corne- lissen et al., 1998 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|-------------------------|---|--|------------------------|--|--|---|--|----------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK, MKW | Altlasten <u>Sediment:</u> 13.640 mg/kg MKW, 2.036 mg/kg PAK; <u>Boden 1:</u> 8.420 mg/kg MKW <u>Boden 2:</u> 34.100 mg/kg MKW und 40 mg/kg PAK | <u>Sediment:</u> 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9% OM, pH 7,1 <u>Boden 1:</u> 3,5% OM, pH 7,2 <u>Boden 2:</u> 9,5% OM, pH 7,3 | TENAX 20-35 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 2 bis 3 g Boden, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg., 1 g HgCl ₂ , 2 g TENAX-TA, schütteln, 9 Probenahmen (bis 264h) und Erneuerung des TENAX; <u>Gesamtgehalt:</u> Aceton/Wasser 4/1 (v/v), 15 min Ultraschall, 1h bei 150 RPM schütteln. Für MKW noch mit Petrolether, Reinigung über Florisil <u>Abbau:</u> 5 g Boden, 2ml/g Mineralmedium, Inokulum, 30°C, schütteln mit 22 rpm, Probenahmen nach 7, 14, 21, 35, 49, 63 und 84 Tagen | <u>MKW:</u> GC <u>PAK:</u> HPLC | Vergleich mit Bodenabbau mit Zusatz von Kohlenwasserstoff- Abbauern | - Abbau von Substanzen mit niedrigem Molekular- gewicht wird von 168 h- TENAX-Extraktion etwas unterbewertet, - Abbau von Substanzen mit höherem Molekular- gewicht wird etwas überbewertet. | Cuypers et al., 2001 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|--------------------------|--------------------------|---|------------------------|--|---------------|--|--|----------------------------|
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK 122-2036 mg/kg | 2 Sedimente (Altlast) | OM: 13,3 und 9,7% PAK: 122 und 2036 mg/kg | TENAX 20-35 mesh | <u>TENAX-Extraktion:</u> 1,5-2,5 g Sediment, 40 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg, 20 mg NaN ₃ , 0,5 g TENAX-TA, schütteln, Probenahme nach 1, 3, 6, 12, 24, 48, 72, 120, 192 und 264 h und Erneuerung des TENAX; Extraktion mit Aceton <u>Abbau:</u> 5 g Sediment, 1,5 ml/g Mineralmedium, Inokulum, 30°C, 21 Tage schütteln mit 22 rpm, <u>Gesamtgehalt:</u> Aceton/Wasser 4/1 (v/v), 15 min Ultraschall, 1h bei 150 rpm schütteln. | HPLC | Vergleich der TENAX- Extraktion mit dem biologischen Abbau <i>Bodenmikroflora</i> | - Nach 21 Tagen biologischer Abbau sind alle schnell desorbier- baren PAK abgebaut und der Abbau wird hauptsächlich durch die langsame Desorption kontrolliert. - Gute Korrelation der Ergebnisse nach 264 h TENAX-Extraktion und 504 h Abbau | Cuypers et al., 2000 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|---|---------|---|----------------------------------|---|--------------|---------------------------------|--|------------------------------|
| XAD-Extraktion | | | | | | | | |
| Naphthalin 100 mg/kg [UL- ¹⁴ C]Naphthalin 0,110 KBq | 5 Böden | <u>schluffiger</u> <u>Lehmboden:</u> C _{org} 1,93%, pH 6,8, DOC 26,3; <u>Tonboden:</u> C _{org} 4,80%, pH 5,9, DOC 17,0; <u>lehmiger Sandboden:</u> C _{org} 0,96%, pH 6,5, DOC 22,0; <u>sandiger</u> <u>Lehmboden:</u> C _{org} 7,12%, pH 6,2, DOC 18,6; <u>Sandboden:</u> C _{org} 0,42%, pH 4,8, DOC 15,4 | XAD-4 ≥ 750 m ² /g | <u>XAD-Extraktion:</u> 2,5 g Boden, 20 ml 0,01 M CaCl ₂ -Lsg., 1 g XAD-4, 20 h schütteln bei 60 rpm, zentrifugieren 2600 g 1h ; XAD-4 mit DCM 30 Minuten ausschütteln <u>Mineralisation:</u> 20 g Boden, 60-80% WHK _{max} | HPLC, LSC | Vergleich mit Mineralisation | Keine Korrelation zwischen XAD-4- extrahierbarer und mineralisierbarer Fraktion (R ² = 0,044) | Patterson et al., 2004 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extrakti- onsmittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|-------------------------------------|----------|--|--|--|---------------|--|--|---------------------|
| XAD-Extraktion | | | | | | | | |
| PAK Σ16-EPA-PAK = 777,2 mg/kg | Sediment | 32,1 % Sand, 62,9 % Schluff, 5% Ton, C _{org} = 6 % | XAD-2 (20-60 mesh, 300 m ² /g, 90 nm Poren- durch- messer) | <u>XAD-Extraktion:</u> 6 g Sediment, 120 ml Überstand, NaN ₃ , Na ₂ MoO ₄ , HgCl ₂ ; 6, 12, 24, 48 g XAD-2 mit KH ₂ PO ₄ -NaOH-Puffer pH auf 6-7,5, schütteln bei RT, Durchführung solange, bis konstante Werte erreicht werden; Rest-PAK-Bestimmung durch Extraktion mit Methanol/Dichlormethan (1/1 v/v) <u>Abbau:</u> 10 g Sediment, 50 ml Überstand, 2 g Kalkstein (pH 6-7,5), Atmosphäre mit 75% O ₂ und 25% N ₂ , Rotation bei RT | GC-FID | Vergleich mit biologischem Abbau | - Für 2-4-Ring PAK korrelieren die Ergebnisse aus Abbau und Adsorption gut (R ² = 0,875, Steigung 1,04); - Überbewertung für 5- und 6-Ring-PAK. - 2-4-Ring PAK werden von XAD-2 innerhalb von 2 Wochen sorbiert, während höherkernige PAK über 8 Wochen sorbiert werden. - Größere Mengen XAD beschleunigen die Desorption der PAK, die PAK-Restgehalte bleiben jedoch gleich. - Die Abbauraten der 2-4-Ring-PAK sind beträchtlich. 5-Ring-PAK werden kaum und 6-Ring-PAK werden gar nicht abgebaut. Optimales Sediment/XAD-2-Verhältnis = 1/4 | Lei et al., 2004 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigen- schaften | Extraktions- mittel | Aufarbeitung | Nach- weis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|----------------------------|--|---|------------------------|--|---------------|---|--|-------------------------|
| Persulfat-Oxidation | | | | | | | | |
| PAK | 7 Altlastenböden 36-161 mg/kg 7 Sedimente 28-2036 mg/kg | OM-Boden: 1,7-13,1% OM-Sediment: 5,9-33,8% | | <u>Persulfatoxidation:</u> 5 g Boden (TM), Persulfat/OM = 12 g/g (0,0357 g/ml), 3 h schütteln bei 70°C, nach Filtration Extraktion des Bodens mit Aceton <u>Abbau :</u> 5 g Boden (TM), 1,5 ml/g Minerallösung, 2,5 ml Inokulum, bei 30°C und 22 rpm 21 Tage mischen | HPLC | Vergleich des PAK- Restgehaltes nach Oxidation mit Restgehalt nach 21 Tagen Abbau | - Das Persulfat oxidiert das ausgedehnte organische Material, welches hauptsächlich schnell verfügbare PAK beinhaltet. (partielle, selektive Oxidation) - 5 und 6-Ring-PAK werden besser oxidiert als abgebaut. - Für 2-4-Ring-PAK korrelieren die Ergebnisse aus Oxidation und Abbau gut. | Cuypers et al., 2000 |

Fortsetzung Tabelle 5

| Schadstoff | Boden | Bodeneigenschaften | Extraktionsmittel | Aufarbeitung | Nachweis | Vergleich mit | Eignung | Referenz |
|----------------------------|--|--|-------------------|--|----------------------------|--|---|----------------------|
| Persulfat-Oxidation | | | | | | | | |
| PAK, MKW | Altlasten <u>Sediment:</u> 13.640 mg/kg MKW, 2.036 mg/kg PAK; <u>Boden 1:</u> 8.420 mg/kg MKW <u>Boden 2:</u> 34.100 mg/kg MKW und 40 mg/kg PAK | <u>Sediment:</u> 64% Sand, 15% Schluff, 21% Lehm, 9% OM, pH 7,1 <u>Boden 1:</u> 3,5% OM, pH 7,2 <u>Boden 2:</u> 9,5% OM, pH 7,3 | | <u>Persulfat-Oxidation:</u> 3,5 g Boden (TM), Persulfat/OM = 12g/g (0,0357 g/ml), 3 h schütteln bei 70°C, nach Filtration Extraktion des Bodens mit Aceton <u>Gesamtgehalt:</u> Aceton/Wasser 4/1, 15 min Ultraschall, 1h bei 150 rpm schütteln. Für MKW noch mit Petrolether, Reinigung über Florisil <u>Abbau :</u> 5 g Boden (TM), 2 ml/g Mineral-lösung, 2,5 ml Inokulum, bei 30°C und 22 rpm, nach 7, 14, 21, 35, 45, 63, 84 Tagen Analyse auf MKW | MKW: GC PAK: HPLC | Vergleich der Ergebnisse des Abbaus mit Ergebnissen der TENAX-Extraktion (siehe dort) und der Persulfatoxidation | Persulfatoxidation ist unbrauchbar, um Kohlenwasserstoffe mit hohem Ionisierungspotential zu oxidieren, da sie schneller transformiert werden als oxidiert; gute Korrelation zwischen Abbau und PAK-Oxidation | Cuypers et al., 2001 |

Persulfat-Oxidation

Die Persulfat-Oxidation wurde von Cuypers et al. (2000 und 2001) an mit PAK und MKW belasteten Altlastenböden durchgeführt. Die Autoren kommen in ihren Studien zu dem Schluss, dass mit Hilfe der Persulfat-Oxidation der bioverfügbare Schadstoffanteil eines mit PAK-belasteten Bodens ermittelt werden kann. Sie stellen eine direkte Beziehung zwischen der PAK-Verfügbarkeit und dem Bereich des organischen Materials, in dem die PAK sorbiert sind, her.

Aufgrund fehlender π -Elektronen und aufgrund eines hohen Ionisierungspotentials können Mineralölkohlenwasserstoffe mittels Peroxodisulfat nicht komplett zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden. Vielmehr werden diese Stoffe lediglich in andere Kohlenwasserstoffe transformiert. Somit eignet sich diese Methode nicht zur Ermittlung der Verfügbarkeit von MKW hinsichtlich der abbaubaren Fraktion.

Da sich diese Methode zur Bestimmung des verfügbaren PAK-Anteils in den betrachteten Studien als erfolgversprechend erwiesen hatte, wurde sie in der vorliegenden Dissertation an mit PAK aufdotierten Referenzböden eingehend getestet.

XAD-Extraktion

Die Extraktion mit XAD wurde von Patterson et al. (2004) und Lei et al. (2004) durchgeführt, wobei zwei verschiedene XAD-Harze eingesetzt wurden. Patterson et al. führten ihre Studien mit XAD-4 und Lei et al. mit XAD-2 durch. Diese Harze unterscheiden sich in der Größe der Adsorptionsoberfläche: XAD-4 besitzt eine mehr als doppelt so große Adsorptionsoberfläche (750 m²/g) als XAD-2 (300 m²/g).

Lei et al. (2004) vergleichen in ihrer Studie die mittels XAD-2 extrahierten PAK-Anteile eines belasteten Sedimentes mit den aerob abgebauten Schadstoffanteilen. Sie kommen zu dem Schluss, dass für 2-4-Ring-PAK der Endpunkt einer biologischen Sanierung durch Messung der desorbierbaren Anteile vorhergesagt werden kann, während für 5- und 6-Ring PAK kein Abbau beobachtet werden kann, sie aber deutlich desorbiert werden. Ein Sediment/XAD-2-Verhältnis von 1:4 wurde dabei als optimal erachtet, um das Desorptionsgleichgewicht in angemessener Zeit – hier weniger als 8 Wochen für 5- und 6-Ring-PAK - erreichen zu können.

In der Studie nach Patterson et al. (2004) wird in fünf mit Naphthalin dotierten Böden jedoch keine Korrelationen mit der Mineralisierung erreicht.

Um die recht vielversprechenden Ergebnisse von Lei et al. verifizieren zu können, wurde die Extraktion mit XAD-2 in eigenen Versuchen erprobt. Die Verwendung von XAD-4 als Adsorptionsmittel wurde aufgrund der vorliegenden negativen Resultate von Patterson et al. nicht in die weiteren Arbeitsschritte aufgenommen.

TENAX-Extraktion

Die TENAX-Extraktionsmethode ist an einer Reihe Sedimente und Böden, wobei es sich sowohl um aufdotierte Matrices als auch um Altlasten handelte, erprobt worden. Es wurden Studien mit Böden und Sedimenten, welche mit einzelnen PAK und mit PAK-Gemischen belastet waren, durchgeführt (Cornelissen et al., 1998, 2001; Cuypers et al., 2000, 2001, 2002 und Braida et al., 2004). Studien mit MKW (Cuypers et al., 2001), PCB und CB (Cornelissen et al., 2001) und PBDE und DDT-/Metaboliten (de la Cal et al., 2008) belasteten Böden und Sedimenten wurden ebenfalls durchgeführt.

Die Desorption des Schadstoffes vom Boden/Sediment unter Zugabe des TENAX zeigt nach Cuypers et al. (2000 und 2002) und Braida et al. (2004) ein zweiphasiges Verhalten, während Cornelissen et al. (1998, 2001) und De la Cal et al. (2008) eine zusätzliche dritte sehr langsame Phase beschreiben.

Die Autoren sind sich einig, dass sich die TENAX-Extraktion zur Bestimmung der leicht desorbierbaren Schadstofffraktion eignet. Cornelissen et al. (1998) und Cuypers et al. (2001) korrelieren die schnell desorbierbare Fraktion positiv mit den Ergebnissen aus Abbaubersuchen.

Hinsichtlich der anzuwendenden Extraktionsdauer besteht jedoch Uneinigkeit. Zur Bestimmung der schnell desorbierbaren Schadstofffraktion wurden in den hier betrachteten Studien jeweils die Extraktionskinetiken aufgezeichnet. Die Böden bzw. die Sedimente wurden über eine Dauer von bis zu 264 Stunden unter mehrfachem Erneuern des TENAX extrahiert. Studien mit Extraktionszeiten von 6, 24 und 30 Stunden wurden ebenfalls durchgeführt.

Die Ergebnisse werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Laut Cornelissen et al. (2001) entspricht eine Extraktionszeit von 6 Stunden der Hälfte der verfügbaren, schnell sorbierten Fraktion für PAK, PCB und CB, während eine Extraktionszeit von 30 Stunden auch einen Teil der langsam desorbierbaren Fraktion mitbestimmt. De la Cal et al. (2008) und Kukkonen et al. (2004) widerlegen dies jedoch für PAK, PCB und PBDE. Beide Forschungsgruppen erkennen auch keine Korrelation bei einer Extraktionszeit von 24 Stunden, vielmehr halten sie eine Langzeitmessung unter Darstellung der Desorptionskinetik für sinnvoll. Cuypers et al. (2000) korrelieren die Ergebnisse einer 264stündigen TENAX-Extraktion mit dem Ergebnis nach 504 Stunden Abbau.

HPCD-Extraktion

Die HPCD-Extraktion ist von den hier vorgestellten Methoden am umfassendsten getestet worden. Studien liegen über Versuche an aufdotierten sowie an Altlasten-Böden in einem weiten Konzentrationsbereich und an einer Vielzahl Böden mit unterschiedlichen Boden-

eigenschaften vor. Als Kontaminanten dienten aber hauptsächlich einzelne PAK und PAK-Gemische.

Die Versuchsbedingungen der einzelnen Arbeiten weichen lediglich geringfügig voneinander ab. Die eingesetzte Bodenmenge liegt zwischen einem und drei Gramm. In allen aufgeführten Studien wurde mit HPCD, in einer Konzentration von 50 bzw. 60 mM, gearbeitet. Die Extraktionszeit betrug 20 bzw. 24 Stunden.

Übereinstimmend wurde festgestellt, dass für die 2-3-Ring- und eingeschränkt für die 4-Ring-PAK eine 1:1-Korrelation zwischen HPCD-extrahierbarer und abbaubarer Fraktion resultiert. Laut der betrachteten Studien wird die Abbaubarkeit höherkerniger PAK überbewertet.

Die Einsatzfähigkeit der HPCD-Methode hinsichtlich unterschiedlicher Bodeneigenschaften wird aufgezeigt, da in den hier vorgestellten Studien sehr viele Böden zum Einsatz kamen.

Ferner scheint die Methode über einen weiten Konzentrationsbereich reproduzierbare Werte (PAK 0 bis 2600 mg/kg) zu liefern.

Diese Erkenntnisse sind in einer umfangreichen Studie zur Optimierung der HPCD-Extraktion von Reid et al. (2000) zusammengefasst. Folgende Aussagen werden gemacht:

- Ab einer HPCD-Konzentration von 40 mM wurden keine Unterschiede im Extraktionsergebnis festgestellt. Als optimal wurde eine 50 mM HPCD-Lösung angesehen.
- Nach einer Extraktionszeit von 6 Stunden war das Gleichgewicht erreicht. Eine Verlängerung der Extraktionszeit veränderte das Ergebnis nicht. Als ausreichend wurde eine Extraktionszeit von 20 Stunden angesehen.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich robust hinsichtlich unterschiedlicher Bodentypen.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich robust hinsichtlich unterschiedlicher PAK und PAK-Gemische.
- Die Extraktionsmethode zeigt sich robust über einen weiten Schadstoffkonzentrationsbereich.
- Der mittels HPCD extrahierbare Schadstoffanteil korreliert mit dem mineralisierbaren bzw. abbaubaren Schadstoffanteil.

Die Methode wurde des Weiteren an Böden, die mit Cresol (Alan et al., 2006) und mit Phenyldecan (Dew et al., 2005) aufdotiert waren, mit gutem Ergebnis getestet. Es

wurden jedoch keine Untersuchungen zu weiteren Schadstoffgruppen, wie MKW, PCB, Chlorbenzole, Dioxine und persistente Pflanzenschutzmittel, in der Literatur gefunden.

4.4 Schlussfolgerung

Nach der kritischen Betrachtung der aufgeführten Literaturstellen erwiesen sich die 3-Phasen-Extraktion mit TENAX, XAD-2 und 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin (HPCD) als vielversprechend.

Die Persulfatoxidation wird ebenfalls näher untersucht. Zwar eignet sie sich laut Cuypers et al. (2001) nicht zur Bestimmung des verfügbaren MKW-Anteils, stellt aber zur Ermittlung des verfügbaren PAK-Anteils eine schnelle und kostengünstige Alternative dar.

Aufgrund der zum Teil sehr widersprüchlichen Ergebnisse der vorliegenden Studien und der zum Teil stark abweichenden Versuchsbedingungen, wie z.B. unterschiedliche Extraktionszeiten, müssen die Extraktionsbedingungen der einzelnen Verfahren optimiert und vereinheitlicht werden, so dass grundsätzliche und vergleichbare Aussagen hinsichtlich ihrer Verwendung gemacht werden können. Keines dieser Verfahren ist bereits so umfangreich getestet worden, dass es einem Validierungsprozess zugeführt werden kann. Zu allererst müssen grundsätzliche Bedingungen zur Durchführbarkeit der einzelnen Methoden abgeklärt werden. Dies umfasst unter Anderem folgende Punkte:

- Bezogen auf die eingesetzten Adsorber TENAX oder XAD ergeben sich folgende Fragen:
 - Wie wird der Adsorber nach der Extraktion abgetrennt?
 - Ist eine Extraktion des Adsorbers zur Bestimmung des extrahierten Schadstoffanteils möglich, oder muss der Restschadstoffgehalt im extrahierten Boden durch erschöpfende Extraktionsmethoden bestimmt werden?
 - Welches ist die optimale Adsorberkonzentration im Extraktionsansatz?
 - Welcher Adsorbentyp (Adsorbentoberfläche) wird eingesetzt?
 - Wie muss der Adsorber vor dem Einsatz behandelt werden? Muss er gereinigt oder konditioniert werden?
 - Kann der Adsorber wiederverwendet werden? Wie sind die entsprechenden Reinigungsschritte?
 - Treten Abnutzungserscheinungen beim Adsorber auf?

- Bezogen auf den eingesetzten Adsorber HPCD ergeben sich folgende Fragen:
 - Ist eine Extraktion der HPCD-Lösung zur Bestimmung des extrahierten Schadstoffanteils möglich, oder muss der Restschadstoffgehalt im extrahierten Boden durch erschöpfende Extraktionsmethoden bestimmt werden?
- Welche Extraktionszeit muss zum Erreichen des Gleichgewichtszustandes zwischen von der Bodenmatrix gelöster und an Adsorber sorbierter Fraktion eingehalten werden?
- Ist eine einmalige Extraktion zu einem festgesetzten Zeitpunkt möglich oder muss jedes Mal eine Kinetik erstellt werden?
- Wie ist das optimale Boden-Flüssigphase-Verhältnis?
- Sind die Ergebnisse aus den Extraktionen mit den Ergebnissen aus aeroben Abbauversuchen überhaupt korrelierbar?
- Welcher Adsorber liefert die beste Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus den Abbauversuchen?
- Wie sind die Abbauversuche durchzuführen?
- Sind die Methoden für verschiedene Schadstoffgruppen (PAK und MKW) verwendbar?

Die allgemeinen Fragen zur Abtrennung, Reinigung und Extraktion der eingesetzten Adsorber wurden vor den eigentlichen Versuchen zur Optimierung der Methoden geklärt und hier nicht im Detail beschrieben. Die Ergebnisse wurden in den folgenden Arbeitsschritten eingearbeitet. Die Klärung der übergeordneten Fragen wie zum Beispiel zur Extraktionskinetik und zur Korrelation mit dem aeroben Abbau war ein essentieller Aufgabenschwerpunkt der Arbeitsschritte 2 bis 4.

5 MATERIAL UND METHODEN

In diesem Kapitel sind die den Versuchen zugrundeliegenden Methodenbeschreibungen aufgeführt. Hier findet ebenfalls eine Aufteilung in die unterschiedlichen Arbeitsschritte 2 bis 4 statt, wie sie auch im Ergebnisteil dieser Dissertation vorgenommen wurde. In Kapitel 5.1 werden allgemeine Vorschriften beschrieben, die in allen Arbeitsschritten ihre Gültigkeit haben. Danach folgen in Kapitel 5.2 die Beschreibungen der Versuche zur Optimierung (Schritt 2), in Kapitel 5.3 die Vorschriften der Versuche an dotierten, gealterten Böden (Schritt 3). In Kapitel 5.4 werden die Arbeitsschritte zur Beurteilung der Altlasten aufgeführt (Schritt 4).

5.1 Arbeitsschritt-übergreifende Methoden und Materialien

5.1.1 Materialien und Geräte

Im Folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Geräte und Materialien, den einzelnen Verfahren zugeordnet, aufgeführt.

| | |
|--------------|--|
| Verfahren: | Bestimmung der Trockenmasse |
| Gerät: | HB 43-S Halogen, Mettler Toledo oder Trockenschrank, Heraeus, temperierbar auf 105 °C |
| Verfahren: | Bestimmung der Biomasse |
| Gerät: | Sensomat, Trockenschrank Heraeus, temperierbar auf 22 °C |
| Chemikalien: | Glucose/Talkum 1:5, 660 mg Gemisch \pm 100 mg Glucose; Kaliumhydroxid p.a., Merck |
| Verfahren: | Szintillationsmessung |
| Gerät: | Tri-Carb 2550TR/LL Liquid scintillation analyzer, Packard |
| Chemikalien: | Ultima Gold, Perkin Elmer; Pico-Fluor 40, Perkin Elmer; Oxysolve C400 |

| | | |
|-------------------|---|-----------------------|
| Verfahren: | PAK-Bestimmung mittels HPLC | |
| Gerät: | Geräteparameter siehe unter PAK-Analytik, Tischzentrifuge | |
| Standard: | EPA-PAK-Mix PAH KIT 610-S, Supelco PAK-Einzelsubstanzen, Supelco, in Acetonitril bzw. Methanol bzw. Dichlormethan | |
| Einzelsubstanzen: | Naphthalin | Acenaphthylen |
| | Acenaphthen | Fluoren |
| | Phenanthren | Anthracen |
| | Fluoranthren | Pyren |
| | Benzo[a]anthracen | Chrysen |
| | Benzo[b]fluoranthren | Benzo[k]fluoranthren |
| | Benzo[a]pyren | Dibenzo[a,h]anthracen |
| | Benzo[g,h,i]perylen | Indeno[1,2,3-cd]pyren |
| Chemikalien: | Acetonitril HPLC gradient grade, J.T. Baker; Methanol HPLC Gradient Grade, J.T. Baker; Toluol HPLC gradient grade, J.T. Baker; Kieselgel 60, 100-200 mesh; n-Hexan HPLC gradient grade, J.T. Baker; | |
| Verfahren: | MKW-Bestimmung mittels GC | |
| Gerät: | Geräteparameter siehe unter MKW-Analytik | |
| Standard: | Alkanes-Mix 12; Dr. Ehrenstorfer GmbH; XA03010012TO Lot 90128TO 02/2012; 100 ng/µl in Toluol; Diesel-Schmieröl-Gemisch 1:1, Kalibrierstandard BAM-K010; | |
| Chemikalien: | n-Heptan for LC J.T. Baker; n-Tetracontan, Aldrich; n-Decan, Aldrich; Aceton für die Rückstandsanalyse, J.T. Baker; n-Octadecansäureoctadecylester, Sigma Aldrich; Natriumsulfat p.a., Merck; für die Analyse; Florisil; Fluka; CAS: 1343-88-0; Lot 0001412607, 60-100 mesh; Stearylstearat, Sigma Aldrich, CAS 2778-96-3 | |

Verfahren: **HPCD-Extraktion**
Gerät: Gerhardt Schüttelmaschinen,
Multifuge 4KR Centrifuge Heraeus,
Centrifuge 5418 Eppendorf,
Rotavapor RE 111 Büchi,
Chemikalien: (2-Hydroxypropyl)- β -Cyclodextrin, M \approx 1380, Fluka,
Lot 0001400166; CAS: 128446-35-5;
n-Hexan HPLC gradient grade, J.T.Baker;
Natriumsulfat, Merck; für die Analyse;
Aceton für die Rückstandsanalyse, J.T. Baker;
PTFE-Filter (0,45 μ m)

Verfahren: **TENAX-Extraktion**
Gerät: Gerhardt Schüttelmaschinen,
Multifuge 4KR Centrifuge Heraeus,
Centrifuge 5418 Eppendorf,
Zymark Turbo Vap II Concentration Workstation,
Trockenschrank Heraeus,
Chemikalien: Tenax TA, 60-80 mesh, Supelco;
n-Hexan HPLC gradient grade, J.T.Baker;
Aceton für die Rückstandsanalyse, J.T. Baker

Verfahren: **XAD-2-Extraktion**
Gerät: Gerhardt Schüttelmaschinen,
Multifuge 4KR Centrifuge Heraeus,
Centrifuge 5418 Eppendorf
Chemikalien: Amberlite[®] XAD[®] 2 Styroldivinylbenzol, Supelco
Lot 164838 N; 20-60 mesh; 300 m²/g Oberfläche;
n-Hexan HPLC gradient grade, J.T.Baker;
Aceton für die Rückstandsanalyse, J.T. Baker

| | |
|--------------|---|
| Verfahren: | Persulfatoxidation |
| Gerät: | Schüttelwasserbad GFL 1083, Multifuge 4KR Centrifuge Heraeus, Centrifuge 5418 Eppendorf |
| Chemikalien: | Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) p.a., Merck; n-Hexan HPLC gradient grade, J.T.Baker; Aceton für die Rückstandsanalyse, J.T. Baker |
| Verfahren: | Bodenabbau |
| Gerät: | Inkubationsschrank BKE-40, Memmert, Präzisionsbrut- schrank mit Programmsteuerung ICE 500-800 |
| Chemikalien: | [9-14C]Phenanthren, Sigma-Aldrich; Phenanthren; Pyren; Benzo[g,h,i]perylen; Ethylenglycol zur Analyse, Merck; Natriumhydroxid; 1 molare Natronlauge; Schwefelsäure; 0,5 molare Schwefelsäure; Kaliumdihydrogenphosphat p.a., Merck; Diammoniumsulfat p.a., Merck; |
| Verfahren: | Bestimmung der nicht extrahierbaren Rückstände mittels Verbrennung |
| Gerät: | Tri-Carb 2550TR/LL Packard Liquid scintillation analyzer, Biological Oxidizer Ox 500, Zinsser, Retsch- RM 0 - Mörsermühle |
| Chemikalien: | Stickstoff N_2 ; Sauerstoff O_2 ; Oxysolve C-400, Zinsser Analytic |
| Verfahren: | Herstellung der Vitaminlösung |
| Chemikalien: | Thiamin-Hydrochlorid p.a., Merck; Pyridoxin-Hydrochlorid p.a., Merck; DL-Calciumpantothenat p.a., Merck; |

| | |
|--------------|--|
| Verfahren: | Herstellung der Minerallösung |
| Gerät: | Autoklav 121°C, 20 Minuten |
| Chemikalien: | Dikaliumhydrogenphosphat p.a., Merck; Kaliumdihydrogenphosphat p.a., Merck; Kaliumnitrat p.a., Merck; Magnesiumsulfat-Heptahydrat p.a., Merck; Calciumchlorid-Dihydrat p.a., Merck; Natriumchlorid p.a., Merck; Eisendreichlorid-Hexahydrat p.a., Merck; Spurenelementelösung p.a., Merck; Vitaminlösung p.a., Merck |

| | |
|--------------|--|
| Verfahren: | Herstellung der Spurenelementelösung |
| Gerät: | Autoklav 121°C, 20 Minuten |
| Chemikalien: | Titriplex III; Eisensulfat-Heptahydrat p.a., Merck; Zinksulfat-Heptahydrat p.a., Merck; Manganchlorid-Tetrahydrat p.a., Merck; Borsäure p.a., Merck; Cobaltchlorid-Hexahydrat p.a., Merck; Kupferchlorid-Dihydrat p.a., Merck; Dinatriummolybdat-Dihydrat p.a., Merck |

Referenzböden

Für die Versuchsreihen dieser Doktorarbeit, in denen Böden aufdotiert wurden, wurden drei Standardböden mit unterschiedlichen Eigenschaften eingesetzt. Beim Boden RefeSol 01-A handelt es sich um einen schwach lehmigen Sand. Der Boden RefeSol 03-G wird als schluffiger Lehm bezeichnet. Beim Boden RefeSol 06-A handelt es sich um einen mittel schluffigen Ton. Die einzelnen Bodenparameter sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Die Böden wurden auf Edelstahlschalen bei 20 °C bis zur Rieselfähigkeit luftgetrocknet, so dass eine Siebung < 2 mm möglich war. Die Böden wurden auf eine Wasserhaltekapazität von 20 % WHK_{max} mit destilliertem Wasser eingestellt. Dazu wurde die jeweils erforderliche Menge destillierten Wassers mit Hilfe einer Sprühflasche gleichmäßig auf den Böden verteilt, dabei wurden die Böden mit einer Kelle gut durchmischt. Die so

eingestellten Böden wurden bis zur Weiterverwendung in PE-Eimern bei 20 °C im Dunkeln kurzzeitig gelagert.

Tabelle 6: Eigenschaften der Referenzböden.

| | Referenzboden 1 | Referenzboden 2 | Referenzboden 3 |
|---|---|--|--|
| Bezeichnung | RefeSol 01-A | RefeSol 03-G | RefeSol 06-A |
| Nutzung | landwirtschaftlich Acker (A) | landwirtschaftlich Grünland (G) | landwirtschaftlich Acker (A) |
| Bodentyp | Braunerde | Braunerde | Braunerde-Rendzina |
| Eigenschaften | schwach lehmiger Sand, mittel sauer, sehr schwach humos | schluffiger Lehm, mittel sauer, mittel humos | mittel schluffiger Ton, sehr schwach sauer, mittel humos |
| Korngrößenverteilung | | | |
| Sand [%]: | 71 | 21 | 9 |
| Schluff [%]: | 24 | 52 | 55 |
| Ton [%]: | 5 | 27 | 36 |
| pH | 5,7 | 5,6 | 6,8 |
| C_{org} [%] | 0,93 | 3,85 | 2,46 |
| Wasserhaltekapazität [ml/kg] | 264 | 768 | 591 |

A = Acker, G = Grünland; Daten übernommen aus „www.refesol.de/analysedaten.shtml“

Altlastenböden

Die im Rahmen des BioRefine-Projektes untersuchten Altlastenböden wurden von Mitarbeitern des Fachbereiches Geowissenschaften der Freien Universität Berlin an den jeweiligen Standorten entnommen, weiterverarbeitet und an die einzelnen Verbundteilnehmer versendet. Die in Tabelle 7 aufgelisteten Daten zur Bodencharakterisierung wurden aus dem Altlasten Spektrum 02.10 (Wagner et al., 2010) übernommen und nicht selber bestimmt.

Es handelt sich bei den hier untersuchten Altlasten um ausnahmslos sandige Böden, wobei die Böden der ehemaligen industriell genutzten Fläche auch schluffige bzw. lehmige Anteile aufweisen. Der Gehalt an organischem Kohlenstoff variiert zwischen 0,2 und 6,5 % und der pH-Wert liegt zwischen 4,4 und 7,8. Die Böden sind mit PAK bzw.

MKW kontaminiert. Im Falle der WO-Böden liegt eine Mischkontamination beider Schadstoffgruppen vor.

Tabelle 7: Bodencharakterisierung der Altlastenböden.
Daten übernommen aus Altlasten Spektrum 02.10 S.63

| Modellliegenschaft | Hauptkontamination | Bezeichnung | Bodencharakterisierung | | |
|---|--------------------|-------------|------------------------|----------------------|-------------------------|
| | | | Bodenart | C _{org} [%] | pH (CaCl ₂) |
| innerstädtische Industriebrache (Gewerbe und Gasanstalt) | PAK | HO-1 | Ss | 0,2 | 7,6 |
| | | HO-3 | Ss | 1,9 | 7,8 |
| ehemalig industriell genutzte Fläche | PAK und MKW | WO-2 | Su2 | 3,5 | 7,7 |
| | | WO-3 | Sl2 | 6,5* | 7,1 |
| | | WO-4 | Sl2 | 1,6 | 7,2 |
| ehemaliges militärisch genutztes Tanklager | MKW | KU-1 | Ss | 1,1 | 5,1 |
| | | KU-2 | Ss | 0,5 | 4,4 |
| ehemalig militärisch genutzte Liegenschaft mit zahlreichen Technikbereichen | MKW | FZ-1 | Ss | 1,6 | 5,0 |
| | | FZ-2 | Ss | 1,3 | 6,6 |
| | | FZ-3 | Ss | 1,0 | 6,4 |
| | | FZ-4 | Ss | 1,0 | 7,3 |

Ss = reiner Sand, Su2 = schwach schluffiger Sand, Sl2 = schwach lehmiger Sand,

*hoher C_{org} von 6,5 resultiert aus hoher Feinwurzelndichte und anthropogenen organischen Beimengungen

Die PAK- und MKW-Gesamtgehalte wurden im Rahmen dieser Dissertation gemäß DIN ISO 13877:2000-01 bzw. DIN ISO 16703:2005-12 bestimmt.

Aussagen über die Probenahme, Probenweiterverarbeitung und Bodencharakterisierung sind dem Altlasten Spektrum 02.10 (Wagner et al., 2010) entnommen. So erfolgte „die Probenahmeplanung und Probengewinnung nach BBodSchV (1999), den ergänzenden Anforderungen an die Probenahme auf Bundesliegenschaften nach OFD-Vereinbarung (BAM/OFD 2008) sowie nach den Anforderungen, die an die Probenahme von Bodenproben für biologische Untersuchungen gestellt werden (DIN ISO 10381-6:1997-05)“. Weiter heißt es: „Zur Probenentnahme wurden Handschürfe angelegt, aus denen mittels Spaten und Schaufel die benötigte Menge an Bodenmaterial als Mischprobe

entnommen wurde. Die Entnahmetiefen variierten dabei standortabhängig und betragen maximal 130 cm unterhalb der Geländeoberkante. Die entnommenen Bodenproben wurden zur Abtrennung von größeren Bestandteilen vor Ort auf <10 mm gesiebt. [...] Die so aufbereiteten Bodenproben wurden kühl und dunkel bis zum Untersuchungsbeginn gelagert.“

Die Bodenproben wurden im Rahmen der Doktorarbeit in PE-Eimern oder Glasgefäßen bis zur Probenahme im Dunkeln tief gefroren gelagert. Die auf <10 mm gesiebten, homogenisierten Proben wurden zum Erreichen guter Siebfähigkeit luftgetrocknet und dann <2 mm gesiebt und nochmals homogenisiert.

5.1.2 PAK-Analytik

In der hier vorliegenden Dissertation wurden die 16 EPA-PAK bestimmt. Dazu wurden die bei den einzelnen Extraktionen (HPCD, TENAX, XAD-2, Persulfatoxidation, Toluol) erhaltenen Extrakte nach der Aufreinigung durch die Ultrazentrifugation mit Hilfe der Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) analysiert.

In Tabelle 8 sind die Geräteparameter und die Details zur HPLC-Methode aufgeführt. Detektiert wurde mit Hilfe eines UV-Detektors. Als Fließmittel diente ein Acetonitril-Methanol-Gemisch (4:1 v/v). Das Gradientenprogramm und die Wellenlängenumschaltungen der UV-Lampe sind Abbildung 8 zu entnehmen.

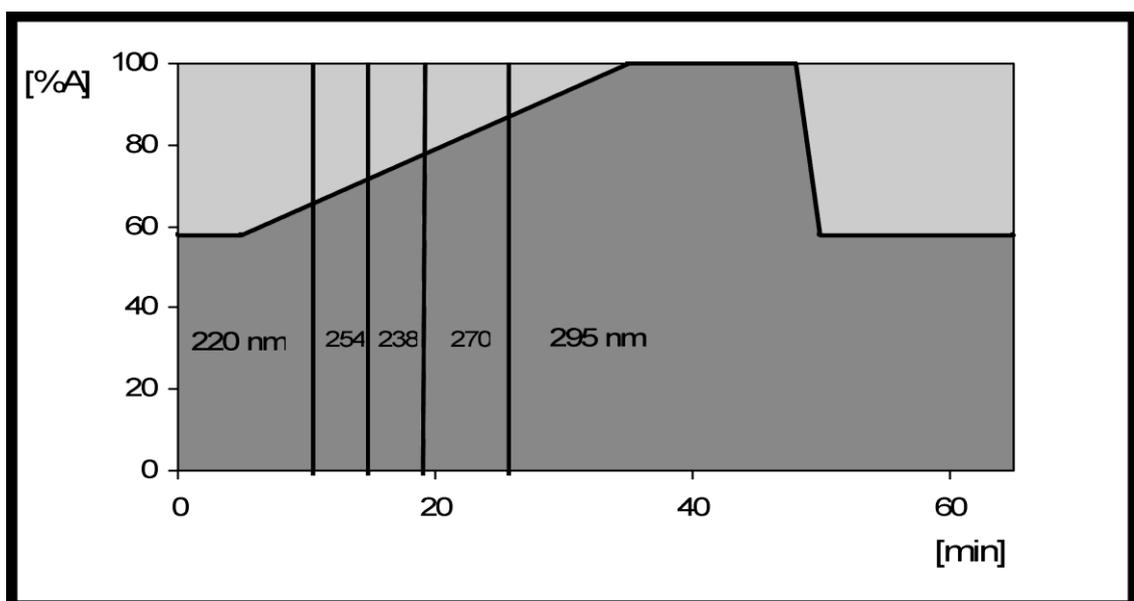


Abbildung 8: Gradientenprogramm und Wellenlängeneinstellung. während eines HPLC-Laufs zur Bestimmung der PAK

Vor jedem Probenlauf wurde mit 8 Kalibrationspunkten kalibriert. Dazu wurden Stamm-lösungen aus Referenzsubstanzen entsprechend dem zu erwartenden PAK-Gehalt der Proben hergestellt und mehrfach injiziert. Die Zuordnung der einzelnen Messsignale erfolgte durch Vergleich mit entsprechenden Referenzsubstanzen. Mit Hilfe der Gerätesoftware wurden entsprechende Kalibrierfunktionen erstellt und die Proben nach eventueller manueller Nachintegrierung automatisch über diese ausgewertet. Die so erstellten Funktionen wurden mittels der SQS-Software 2000 überprüft. Die Kalibration wurde mehrfach während einer Probenserie durch Messung einzelner Standards überprüft. Folgende Einstellungen wurden routinemäßig vorgenommen:

Tabelle 8: Methode und Geräteparameter der PAK-Bestimmung mittels HPLC.

| | | | |
|---------------------|---|----------|-------------------|
| Pumpe: | P680 HPLC Pump, Dionex | | |
| Probengeber: | ASI-100 Automated Sample Injector, Dionex | | |
| Säulenofen: | Thermostatted Column Compartment TCC-100, Dionex | | |
| Temperatur: | 40 °C | | |
| UV-Detektor: | UVD 340U, Dionex | | |
| Radioflow Detector: | LB 509, Berthold | | |
| HPLC-Software: | Chromeleon Version 6.80, Dionex | | |
| Säule: | MZ-PAH C18, 250*3 mm, 5 µm Art.-Nr. 250.3, 0.1111.N, MZ-Analysentechnik | | |
| Vorsäule: | MZ-PAH C18, 10*3 mm, 5 µm, MZ-Analysentechnik | | |
| Fließmittel: | A: Acetonitril/Methanol 4/1 (v/v) | | |
| | B: UHQ- Wasser | | |
| Flussrate: | 0,5 ml/min | | |
| Injektionsvolumen: | 10 µl | | |
| Gradientenprogramm: | 0 – 5 | Minuten: | 58 % A und 42 % B |
| | 5 – 35 | Minuten: | 100 % A |
| | 35 – 48 | Minuten: | 100 % A |
| | 48 – 50 | Minuten: | 58 % A und 42 % B |
| | 50 – 65 | Minuten: | 58 % A und 42 % B |
| Wellenlängen: | Start | | 220 nm |
| | Umschalten vor Fluoren | | 254 nm |
| | Umschalten vor Fluoranthren | | 238 nm |
| | Umschalten vor Benzo[a]anthracen | | 270 nm |
| | Umschalten vor Benzo[b]fluoranthren | | 295 nm |

In Tabelle 9 sind die HPLC-Bestimmungsgrenzen der 16 EPA-PAK zum einen für die Gesamtgehaltsbestimmung nach DIN ISO 13877:2000-01 und zum anderen für die HPCD- bzw. TENAX-Extraktion, wie sie in Schritt 4 der Dissertation an Altlasten durchgeführt wurden, angegeben.

Tabelle 9: Bestimmungsgrenzen der PAK-HPLC-Bestimmung.
für die Gesamtgehaltsbestimmung und die HPCD- und TENAX-Extraktion der Altlastenböden aus Schritt 4

| | Gesamtgehaltsbestimmung nach DIN ISO 13877: 2000-01 [mg/kg] | HPCD-Extraktion [mg/kg] | TENAX-Extraktion [mg/kg] |
|-----------------------|--|----------------------------|-----------------------------|
| Naphthalin | 0,22 | 0,03 | 0,02 |
| Acenaphthen | 0,23 | 0,03 | 0,02 |
| Acenaphthylen | 0,23 | 0,03 | 0,02 |
| Fluoren | n.b. | n.b. | n.b. |
| Phenanthren | 0,22 | 0,03 | 0,02 |
| Anthracen | 0,23 | 0,03 | 0,02 |
| Fluoranthren | 0,24 | 0,04 | 0,02 |
| Pyren | 0,23 | 0,03 | 0,02 |
| Benzo[a]anthracen | 0,30 | 0,05 | 0,02 |
| Chrysen | 0,29 | 0,04 | 0,02 |
| Benzo[b]fluoranthren | 0,24 | 0,04 | 0,02 |
| Benzo[k]fluoranthren | 0,32 | 0,05 | 0,02 |
| Benzo[a]pyren | 0,33 | 0,05 | 0,02 |
| Dibenzo[a,h]anthracen | 0,24 | 0,04 | 0,02 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 0,22 | 0,03 | 0,02 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,24 | 0,04 | 0,02 |

n.b. = nicht bestimmt, da die Detektion aufgrund von einer Wellenlängenumschaltung zum Zeitpunkt der Retention des Fluorens nicht möglich war.

Der Summenparameter der 16 EPA-PAK wurde durch Addition der Einzelwerte errechnet.

5.1.3 MKW-Analytik

Die gemäß DIN ISO 16703:2005-12 aufgereinigten Extrakte der Gesamtgehaltsbestimmung und der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion wurden mittels GC-AED analysiert. In Tabelle 10 sind die Geräteparameter und die Details zur MKW-Methode aufgeführt. Detektiert wurde, abweichend von der Norm, mit Hilfe eines AED-Detektors. Als Trägergas diente Helium.

Kalibrierungen wurden zu jedem Probenlauf durchgeführt. Dazu wurden aus einem Referenzstandard aus Diesel- und Schmieröl im Massenverhältnis 1:1 Standards entsprechend dem zu erwartenden MKW-Gehalt der Proben hergestellt und mehrfach injiziert. Mit Hilfe der Software SQS 2000 wurden entsprechende Kalibrierfunktionen erstellt und die Proben über diese ausgewertet. Die Kalibration wurde mehrfach während einer Probenserie durch Messung einzelner Standards überprüft. Durch entsprechende Integration wurde der Gesamtkohlenwasserstoffgehalt zwischen n-Decan (C_{10}) und n-Tetracontan (C_{40}) bestimmt. Zusätzlich wurde der Gehalt zwischen C_{10} und C_{22} ermittelt. Folgende Einstellungen wurden routinemäßig vorgenommen:

Tabelle 10: Methode und Geräteparameter der MKW-Bestimmung mittels GC-AED.

| | |
|---------------------|--|
| Gaschromatograph: | 7890 A, Agilent |
| Detektor: | AED plus, JAS |
| GC-Software: | Agilent |
| GC-Säule: | HP-5, J+W Scientific 30 m, 0,32 mm Innendurchmesser, 0,25 µm Filmdicke, bis 350 °C |
| Injektor: | Mode: splitless Temperatur: 325 °C |
| Trägergas: | Helium (höchste Reinheit) |
| Reaktantgase: | Sauerstoff und Wasserstoff (hochrein) |
| Transferline: | 325 °C |
| Cavity: | 325 °C |
| Wellenlänge: | 193 nm (Kohlenstoff) |
| Flussrate: | 2,5 ml/min |
| Temperaturprogramm: | 40 °C für 1 Minute, mit 20 °C/min auf 325 °C, 325 °C für 10 Minuten 25 Minuten Laufzeit |

5.1.4 Bodenextraktion für die PAK-Bestimmung (Gesamtgehaltsbestimmung)

Die Gesamtgehaltsbestimmung PAK-belasteter Böden erfolgte gemäß Verfahren B der DIN ISO 13877:2000-01 „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Verfahren“. Hierzu wurden etwa 20 g luftgetrocknete Bodenprobe in eine Glasfaserextraktionshülse eingewogen und 7 Stunden mit 100 ml Toluol in der Soxhlet-Apparatur extrahiert. Anschließend wurde der Extrakt in einen 100 ml Messkolben unter mehrfachem Nachspülen überführt. Es wurde zur Marke aufgefüllt. Nach Zentrifugation mit 16.873 g in der Eppendorf-Tischzentrifuge und eventueller Verdünnung des Extraktes – je nach zu erwartendem Gehalt – wurde der Extrakt per HPLC analysiert. Die HPLC-Bedingungen sind Kapitel 5.1.2 zu entnehmen.

Im Falle der PAK-belasteten Altlastenböden, die in Schritt 4 der vorliegenden Dissertation untersucht wurden, musste der Soxhlet-Extrakt, aufgrund von starken Verunreinigungen durch unter anderem Teerpartikel, vor Aufgabe auf das HPLC-System aufgereinigt werden. Dazu wurden die Extrakte über Kieselgel 60, welches bei 200 °C 2 Stunden ausgeheizt wurde, gegeben. 1 g so vorbereitetes Kieselgel wurde in eine Glassäule gegeben und mit 10-15 ml Hexan/Toluol (7/3 v/v) vorgespült. Ein Trockenlaufen der Säule musste verhindert werden. Ein Aliquot des Toluol-Extraktes wurde auf 1 ml am Rotationsverdampfer einrotiert und mit 2-3 ml n-Hexan versetzt. Dieser Extrakt wurde auf die vorbehandelte Säule gegeben. Mit 1-2 ml Hexan/Toluol wurde der Kolben nachgespült. Die Spüllösung wurde ebenfalls auf die Säule gegeben. Mit einem Gemisch aus Hexan/Toluol (7/3 v/v) wurde eluiert. Das Eluat wurde aufgefangen, einrotiert und mit Acetonitril aufgenommen. Der so gereinigte Extrakt wurde an der HPLC vermessen.

In Schritt 2 und 3 der Dissertation wurden zur Ermittlung der XAD-, TENAX- oder HPCD-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Anteile lediglich geringe Probenmengen von 1 bis 3 g eingesetzt. Restgehaltsbestimmung nach erfolgter 3-Phasen-Extraktion und Gesamtgehaltsbestimmung erfolgte in diesen Fällen als Schüttelextraktion mit n-Hexan/Wasser/Aceton (50/50/20 v/v/v).

Zur Restgehaltsbestimmung wurden die Böden nach Abtrennen des Adsorbers (XAD-2, TENAX oder HPCD) mit einem n-Hexan/Wasser/Aceton (25/25/10)-Gemisch 24 Stunden auf dem Horizontalschüttler extrahiert. Die organische Phase wurde nach 30minütiger Zentrifugation bei 2485 g abpipettiert. Es wurde ein weiteres Mal extrahiert. Anschließend wurden die organischen Phasen vereinigt und unter Stickstoff bis auf etwa 1 ml eingeeengt.

Nach Zugabe von 1 ml Acetonitril wurde das restliche n-Hexan eingeengt. Das Acetonitril wurde unter mehrfachem Nachspülen in einen geeigneten Messkolben überführt, welcher mit Acetonitril bis zur Marke aufgefüllt wurde. 1 ml davon wurde bei 16.873 g 15 Minuten zentrifugiert. Anschließend wurde das Zentrifugat in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC analysiert. Da in Schritt 4 Probenmengen von 10 bis 25 g eingesetzt wurden, wurden dort die Restgehalts- und Gesamtgehaltsbestimmung mittels Toluol-Extraktion gemäß Verfahren B der DIN ISO 13877:2000-01 durchgeführt.

Zur Ermittlung der Wiederfindung beider Verfahren wurden die Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A mit einzelnen PAK dotiert und nach einstündiger Einwirkzeit mittels Toluol-Soxhlet-Extraktion und n-Hexan/Aceton/Wasser-Schüttelextraktion extrahiert. Für die hauptsächlich betrachteten PAK Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen wurden, durchgeführt mit 10 Proben, folgende Wiederfindungen für das DIN-Verfahren und das Schüttelverfahren erhalten:

Tabelle 11: Wiederfindungen der Toluol- und Schüttelextraktionen in [%].

| | Wiederfindung [%] | |
|----------------------------|---|---|
| | Toluol-Extraktion nach DIN ISO 13877:2000-01 | Schüttelextraktion mit n-Hexan/Wasser/Aceton |
| <u>RefeSol 01-A</u> | | |
| Fluoren | 88,1 | 72,9 – 78,4 |
| Phenanthren | 89,9 - 94,0 | 76,0 - 99,0 |
| Anthracen | 78,7 - 87,5 | 75,2 – 86,4 |
| Pyren | 91,1 | 81,5 - 96,2 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 79,6 – 91,4 | 72,1 – 84,1 |
| <u>RefeSol 03-G</u> | | |
| Phenanthren | 82,5 | 104,8 |
| Pyren | 66,1 | 103,8 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 42,1 | 107,3 |
| <u>RefeSol 06-A</u> | | |
| Phenanthren | 76,5 | 80,1 |
| Pyren | 67,8 | 77,1 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 60,3 | 68,4 |

5.1.5 Gesamtgehaltsbestimmung – MKW

Die Gesamtgehaltsbestimmung MKW-belasteter Böden erfolgte gemäß DIN ISO 16703: 2005-12 „Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀“.

Dazu wurden etwa 20 g der mit Mineralölen belasteten Böden mit 40 ± 1 ml Aceton und $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan Standardlösung, die n-Decan (C_{10}) und n-Tetracontan (C_{40}) zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches enthielt, eine Stunde auf dem Horizontalschüttler extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittelüberstandes mittels Zentrifugation wurde der Überstand zweimal mit je 100 ml destilliertem Wasser für 5 Minuten ausgeschüttelt. Durch diesen Vorgang wurde das Aceton entfernt. Nach Trocknung des n-Heptan-extraktes über Natriumsulfat wurde der Extrakt über eine Florisil-Säule gereinigt. Dazu wurde das Florisil vorab bei $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet. 1 g Florisil und 1 g bei $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ausgeheiztes Natriumsulfat wurden in eine 1 cm Glassäule gegeben. Der Extrakt wurde auf die Säule gegeben und nach dem Säulendurchlauf aufgefangen. Das so gereinigte Eluat wurde mittels GC-AED vermessen. Abweichend von der Norm wurde ein AE-Detektor eingesetzt. Die gaschromatographischen Bedingungen sind Kapitel 5.1.3 zu entnehmen.

Es wurden Wiederfindungen (10 Proben) eines 1:1-Diesel-Schmieröl-Gemisches von 97 % erreicht.

5.1.6 Trockenmassebestimmung

Zur Bestimmung der Trockenmasse der kontaminierten Böden wurden Bodenproben bis zur Gewichtskonstanz bei 105°C im Trockenschrank getrocknet. Alternativ dazu wurde die Trockenmasse durch Trocknung in einem Halogenofen bestimmt.

5.2 Schritt 2: Erprobung und Optimierung der Methoden

5.2.1 XAD-2-Extraktionsmethode - Kinetik

Vor Benutzung wurde das XAD-2 mit Wasser und n-Hexan mehrmals gewaschen, um Salze, Konservierungsstoffe und Monomere zu entfernen. Das XAD-2 wurde unter dem Abzug luftgetrocknet.

Zur Ermittlung der Extraktionskinetik wurden für jeden Probenahmezeitpunkt jeweils Proben in Dreierparallelen angesetzt. Dazu wurde jeweils 1,0 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Referenzbodens RefeSol 01-A in ein 80 ml Zentrifugenglas eingewogen. Zur Kontamination der Böden wurde im Vorfeld eine Dotierlösung mit Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen hergestellt. Dazu wurden entsprechende Mengen der einzelnen PAK eingewogen und in Dichlormethan gelöst. Die Böden wurden jeweils mit 100 µl dieser Lösung dotiert, so dass ein Gehalt von etwa 3-4 mg/kg je PAK resultierte. Nach einer Einwirkzeit von 1 Stunde wurden 100 µl einer 10 g/l HgCl₂-Lösung, zur Unterbindung von mikrobiologischen Prozessen, 20 ml UHQ-Wasser, 1 ml eines KH₂PO₄/NaOH-Puffers (pH 6 - 7,5) und 4 g gereinigtes XAD-2, was einem Boden-XAD-Verhältnis von 1:4 entsprach, zu den jeweiligen Bodenproben gegeben.

Die Bodenproben wurden bei 20°C im Dunkeln mit etwa 150 Bewegungen pro Minute auf einer Schüttelmaschine horizontal geschüttelt.

Nach 1 und 2 Tagen, 1, 2, 3, und 5 Wochen wurden jeweils Doppelproben von der Schüttelmaschine genommen. Die Proben wurden bei 2485 g 30 Minuten zentrifugiert. Das XAD-2 wurde mit einem Löffel abgeschöpft und verworfen.

Die Böden wurden nach Abtrennen des XAD-2 mit einem Gemisch aus 20 ml n-Hexan, 20 ml Wasser und 8 ml Aceton 24 Stunden auf dem Horizontalschüttler extrahiert und wie unter 5.1.4 beschrieben weiter aufgearbeitet. Anschließend wurde der Extrakt in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC, Details hierzu sind unter 5.1.2 zu finden, analysiert. Ebenso wurde in zwei Ansätzen ohne vorherige XAD-2-Extraktion der mittels n-Hexan/Aceton/Wasser-Schüttelextraktion extrahierbare Gesamtgehalt bestimmt.

Die von XAD-2 extrahierte Menge PAK wurde als Differenz aus dem Gesamtgehalt und dem Restgehalt nach erfolgter XAD-2-Extraktion ermittelt und in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ausgewertet.

In Tabelle 12 sind die Extraktionsbedingungen kurz zusammengefasst.

Tabelle 12: Extraktionsbedingungen der XAD-2-Extraktion.

| XAD-2-Extraktion [Lei et al., 2004] | |
|--|---|
| Bodeneinwaage: | 1,0 g |
| XAD-2-Menge: | 4,0 g |
| Extraktionsbedingungen: | 1, 2 Tage, 1, 2, 3, 5 Wochen; Horizontalschüttler |
| Temperatur: | 20 ± 2 °C |
| Extraktion des Bodens: | n-Hexan/Aceton/Wasser = 50/20/50 |
| Einzelstoff-Analytik: | HPLC mit UV-Detektor |

5.2.2 HPCD-Extraktionsmethode

Kinetik

Zur Ermittlung der HPCD-unterstützten Extraktionskinetik wurden für jeden Probenahmezeitpunkt Proben in Zweierparallelen angesetzt. Dazu wurden jeweils 1,25 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Referenzbodens RefeSol 01-A in 80 ml Zentrifugengläser eingewogen. Anschließend wurden die Böden mit einer Applikationslösung, die Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen enthielt, kontaminiert. Dazu wurden auf jede Probe 100 µl des PAK-Gemisches pipettiert, so dass ein Gehalt von etwa 4 mg/kg je PAK resultierte. Nach einer Einwirkzeit von 1 Stunde wurden 500 µl einer 10 g/l HgCl₂-Lösung, zur Unterbindung von mikrobiologischen Prozessen, und 20 ml einer 50 mM frisch hergestellten HPCD-Lösung - HPCD gelöst in UHQ-Wasser - auf die jeweiligen Bodenproben gegeben. Die Bodenproben wurden bei 20 °C auf einer Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 horizontal mit 150 Bewegungen pro Minute im Dunkeln geschüttelt.

Nach 1, 2, 4, 6, 20 und 24 Stunden wurden jeweils zwei Proben von der Schüttelmaschine genommen. Diese wurden bei 2485 g 30 Minuten zentrifugiert. Anschließend wurde die überstehende HPCD-Lösung abpipettiert und dreimal mit je 15 ml n-Hexan auf einem Reagenzglasschüttler 30 Sekunden ausgeschüttelt und bei 2485 g 15 Minuten zentrifugiert. Die n-Hexanextrakte wurden vereinigt und über Natriumsulfat, bei 200 °C ausgeheizt, getrocknet. Der Extrakt wurde anschließend durch einen 0,45 µm (Whatman)-Filter unter leichtem Unterdruck filtriert. Danach wurde das n-Hexan unter Stickstoff bis auf 1 ml eingengt. Nach Zugabe von 1 ml Acetonitril wurde das restliche n-Hexan eingengt. Der Extrakt wurde unter mehrfachem Nachspülen in einen geeigneten Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml davon wurde bei 16.873 g 15 Minuten

zentrifugiert. Anschließend wurde das Zentrifugat in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC (Kapitel 5.1.2) wurden die Einzelsubstanzen quantifiziert.

Der Boden wurde nach dem Abpipettieren der HPCD-Lösung mit einem Gemisch aus 20 ml n-Hexan, 20 ml Wasser und 8 ml Aceton 24 Stunden extrahiert und wie unter 5.1.4 beschrieben weiter aufgearbeitet. Anschließend wurde der Extrakt in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC, Details hierzu sind unter 5.1.2 zu finden, analysiert.

Es wurden der Gesamtgehalt nach der Kontamination des Bodens, der HPCD-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der HPCD-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Desorptionszeit ausgewertet.

In Tabelle 13 werden die Extraktionsbedingungen kurz zusammengefasst.

Tabelle 13: Extraktionsbedingungen der HPCD-Extraktion.

| HPCD-Extraktion [Reid et al., 2000] | |
|--|---|
| Bodeneinwaage: | 1,2 g |
| HPCD-Lösung: | 20 ml 50 mM |
| Extraktionsbedingungen: | 1, 2, 4, 6, 20, 24 h Horizontalschüttler, Zugabe von 500 µl 10 g/L HgCl ₂ |
| Temperatur: | 20 ± 2 °C |
| Extraktion der HPCD-Lösung: | n-Hexan |
| Extraktion des Bodens: | n-Hexan/Aceton/Wasser = 50/20/50 |
| Einzelstoff-Analytik: | HPLC mit UV-Detektor |

HPCD-Menge

Zur Ermittlung des Einflusses der HPCD-Menge auf das Extraktionsergebnis wurden zum einen 1,2 g des Referenzbodens RefeSol 01-A, dotiert mit je 0,6 mg/kg Fluoren, Fluoranthen und Benzo[g,h,i]perylen, mit 20 ml einer 50 mM HPCD-Lösung und zum anderen in einem weiteren Ansatz mit einer 72,5 mM HPCD-Lösung 24 Stunden extrahiert. Die Extraktion der HPCD-Lösung und die Quantifizierung der extrahierten Anteile wurden, wie unter 5.2.2 beschrieben, durchgeführt. Ebenfalls wurde der Gesamtgehalt des dotierten Bodens ermittelt, so dass der HPCD-extrahierbare Anteil in Prozent bezogen auf den Gesamtgehalt errechnet werden konnte.

HPCD-Mehrfachextraktion

1,2 g des Referenzbodens RefeSol 01-A wurden mit 100 µl einer Dotierlösung, die etwa je 50 µg/ml Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen enthielt, dotiert und im Anschluss daran dreimal je 24 Stunden mit 20 ml einer 50 mM HPCD-Lösung extrahiert. Die Extraktion der HPCD-Lösung und die Quantifizierung der extrahierten Anteile, wurden, wie unter 5.2.2 beschrieben, durchgeführt. Jeder Extraktionsschritt wurde einzeln ausgewertet. Ebenfalls wurde der Gesamtgehalt des dotierten Bodens ermittelt, so dass der HPCD-extrahierbare Anteil je Extraktion in Prozent bezogen auf den Gesamtgehalt errechnet werden konnte.

5.2.3 TENAX-Extraktionsmethode

Es wurde mit TENAX TA mit 60 bis 80 mesh gearbeitet. Zum Entfernen unerwünschter Begleitstoffe und zur Aktivierung wurde das TENAX je dreimal mit Aceton, Wasser und n-Hexan gewaschen, wobei je Gramm TENAX 10 ml Lösungsmittel eingesetzt wurden.

Die Kinetik wurde mit dem Referenzboden RefeSol 01-A durchgeführt. Es wurden zwei Ansätze vorbereitet. Dazu wurden jeweils 2 g (bezogen auf die Trockenmasse) Boden in einen 100 ml Schütteltrichter eingewogen. Die Böden wurden mit je 100 µl einer Dotierlösung, die Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen enthielt, versetzt. Zur Herstellung der Dotierlösung wurden die einzelnen PAK eingewogen und in Dichlormethan gelöst. Es resultierte ein Gehalt von etwa 1,8 bis 3,1 mg/kg je PAK.

Nach einer Einwirkzeit von 1 Stunde wurden 0,25 g gereinigtes TENAX, 500 µl einer 10 g/l Quecksilber(II)chloridlösung und 32 mg Natriumazid, zur Unterbindung von mikrobiologischen Prozessen, und 70 ml UHQ-Wasser, auf die jeweiligen Bodenproben gegeben. Die Bodenproben wurden bei 20 ± 2 °C auf einer Schüttelmaschine horizontal im Dunkeln mit 150 RPM geschüttelt.

Zu jedem Probenahmezeitpunkt, also nach 1, 3, 6, 24, 48, 72, 144 und 192 Stunden wurde das TENAX abgetrennt. Dazu wurden Boden und Überstand aus dem Schütteltrichter in einen weiteren Schütteltrichter abgelassen, mit frischem TENAX versetzt und bis zur erneuten Probenahme auf die Schüttelmaschine gegeben. Da das TENAX eine geringere Dichte als Wasser besitzt, blieb es beim Ablassen des Bodens und der überstehenden Lösung an der Glaswand haften und wurde dann, nach dem Reinigen mit einigen Tropfen UHQ-Wasser, jeweils 4-mal mit je 10 ml n-Hexan ausgeschüttelt.

Das n-Hexan wurde unter Stickstoff bis fast zur Trockne eingeengt. Nach Zugabe von 1 ml Acetonitril wurde das restliche n-Hexan eingeengt. Das Acetonitril wurde in einen

geeigneten Messkolben überführt und bis zur Marke aufgefüllt. 1 ml davon wurde bei 16.873 g in der Tischzentrifuge zentrifugiert. Anschließend wurde das Zentrifugat in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC (Kapitel 5.1.2) analysiert.

Nach 192 Stunden wurden die Böden nach dem Abtrennen des TENAX mit einem Gemisch aus 20 ml n-Hexan, 20 ml Wasser und 8 ml Aceton zur Bestimmung des Rest-PAK-Gehaltes ebenfalls 24 Stunden extrahiert und wie unter 5.1.4 beschrieben weiter aufgearbeitet. Anschließend wurde der Extrakt in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC, Details hierzu sind unter 5.1.2 zu finden, analysiert.

Es wurden der Gesamtgehalt (Kapitel 5.1.4) nach der Kontamination des Bodens, der TENAX-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der TENAX-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Desorptionszeit ausgewertet.

In Tabelle 14 werden die Extraktionsbedingungen kurz zusammengefasst.

Tabelle 14: Extraktionsbedingungen der TENAX-Extraktion.

| | |
|--|--|
| TENAX-Extraktion [Cornelissen et al., 1998] | |
| Bodeneinwaage: | 2 g |
| TENAX-Menge: | 0,25 g |
| Extraktionsbedingungen: | 1, 3, 6, 24, 48, 72, 144, 192 h Horizontalschüttler, Zugabe von 500 µl 10 g/L HgCl ₂ , 32 mg Natriumazid |
| Temperatur: | 20 ± 2 °C |
| Extraktion des TENAX: | n-Hexan |
| Extraktion des Bodens: | n-Hexan/Aceton/Wasser = 50/20/50 |
| Einzelstoff-Analytik: | HPLC mit UV-Detektor |

5.2.4 Persulfat-Oxidationsmethode

Die Kinetik wurde mit dem Referenzboden RefeSol 01-A durchgeführt. Dazu wurden für jede Probennahme jeweils zwei Ansätze mit je 5 g (bezogen auf die Trockenmasse) Boden in 80 ml Zentrifugengläser mit Schraubdeckel vorbereitet. Die Böden wurden mit je 100 µl einer Dotierlösung versetzt, die Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen gelöst in Dichlormethan enthält. Es resultierte ein Gehalt von etwa 3 mg/kg je PAK. Den kontaminierten Böden wurden je Gramm organischem Kohlenstoff 12 Gramm Kaliumperoxodisulfat ($S_2O_8^{2-}/C_{org} = 12 \text{ g/g}$) zugefügt. Je 0,0357 g $S_2O_8^{2-}$ wurde

1 ml auf 70 °C erwärmtes, destilliertes Wasser ($0,0357 \text{ g S}_2\text{O}_8^{2-} = 1 \text{ ml H}_2\text{O}$) zugegeben. Für den Referenzboden RefeSol 01-A mit etwa 0,93 % organischem Kohlenstoff und einer Bodeneinwaage von 5 g entsprach das etwa 0,79 g Kaliumperoxodisulfat und 15,6 ml destilliertem Wasser. Anschließend wurden die Proben in einem 70 °C heißen Schüttelwasserbad GFL 1083 bis zur Entnahme horizontal geschüttelt. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 9 dargestellt.

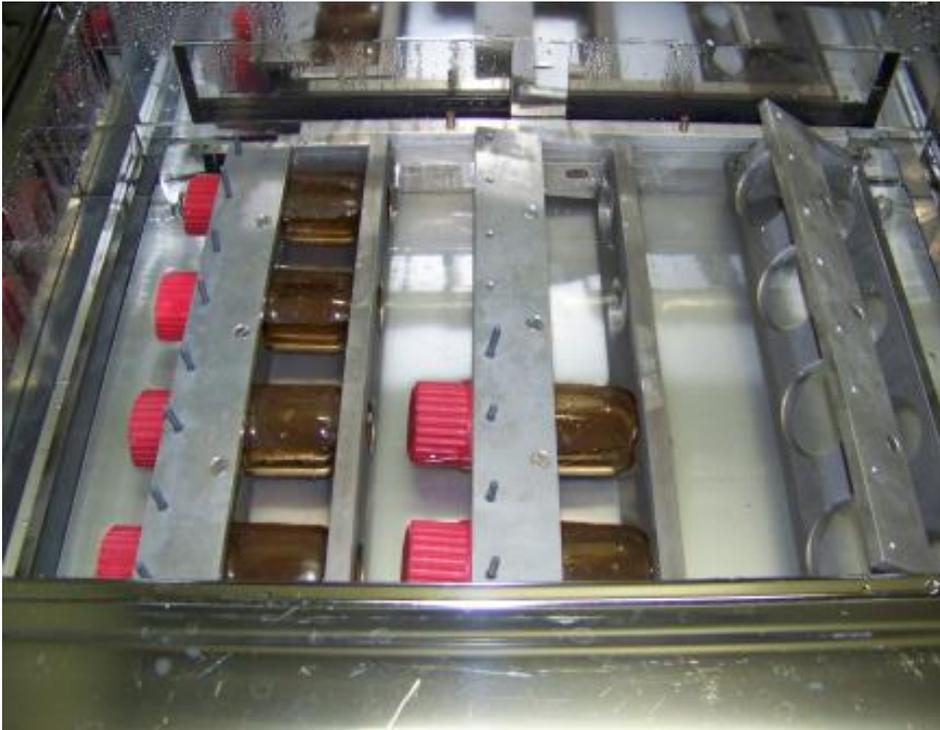


Abbildung 9: Persulfatoxidation in temperierbarem Schüttelwasserbad.

Die Proben wurden nach 1, 3, 6 und 24 Stunden dem Wasserbad entnommen. Nach der Entnahme wurden sie unter fließendem Wasser abgekühlt und bei 2485 g 10 Minuten (Megafuge 1.0 R von Heraeus) zentrifugiert. Der Überstand wurde verworfen. Der vom Überstand abgetrennte Boden wurde mit 20 ml destilliertem Wasser, 20 ml n-Hexan und 8 ml Aceton versetzt, 15 Minuten mit Ultraschall behandelt und über Nacht auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM horizontal geschüttelt. Nach der Zentrifugation (10 Minuten bei 2485 g in Megafuge 1.0 R) wurde die organische Phase abpipetiert. Der Vorgang wurde über Nacht wiederholt. Die vereinten organischen Phasen wurden bis auf etwa 1 ml abrotiert und mit Acetonitril aufgenommen. Das restliche n-Hexan wurde unter einem Stickstoffstrom verdampft. Die Acetonitril-Phase wurde unter mehrfachem Nachspülen in einen geeigneten Messkolben überführt.

Die Acetonitril-Extrakte wurden nach 10minütiger Zentrifugation bei 16.873 g in der Eppendorf Ultrazentrifuge je nach erwartetem Gehalt der PAK mit Acetonitril verdünnt. 10 µl dieser Extrakte wurden per HPLC analysiert (Kapitel 5.1.2).

Um den Gesamt-PAK-Gehalt zu ermitteln, wurde zum einen eine Toluol-Extraktion per Soxhlet (als Doppelprobe) und zum anderen eine n-Hexan/Wasser/Aceton/Ultraschall-Extraktion (ebenfalls als Doppelprobe, siehe Kapitel 5.1.4) ohne Oxidation durchgeführt.

Der Persulfat-oxidierbare Gehalt wurde als Differenz aus dem Gesamtgehalt und aus dem nach erfolgter Oxidation verbliebenen Restgehalt im Boden ermittelt und in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ausgewertet.

In Tabelle 15 sind die Oxidationsbedingungen kurz zusammengefasst.

Tabelle 15: Oxidationsbedingungen der Persulfatoxidation.

| Persulfatoxidation [Cuypers et al., 2000] | |
|--|---|
| Bodeneinwaage: | 5 g |
| Kaliumperoxodisulfat: | 12 g $S_2O_8^{2-}$ je g C_{org} ; je 0,0357 g $S_2O_8^{2-}$ 1 ml H_2O zufügen |
| Extraktionsbedingungen: | 1, 3, 6, 24 Stunden Schüttelwasserbad |
| Temperatur: | 70 ± 2 °C |
| Extraktion des Bodens: | n-Hexan/Aceton/Wasser = 50/20/50 |
| Einzelstoff-Analytik: | HPLC mit UV-Detektor |

5.2.5 Mikrobiologischer Bodenabbau

Der mikrobiologische Abbauersuch wurde am Referenzboden RefeSol 01-A, dem 10 % eines mit PAK belasteten Bodens (Altlast HO-1 des BioRefine-Projektes, Kapitel 5.1.1) zugemischt wurde, durchgeführt. Durch das Zumischen des PAK-belasteten Bodens sollten dem Versuchsansatz zum PAK-Abbau befähigte Bodenmikroorganismen zugeführt werden.

Der Abbauersuch wurde in einem Bioinkubator in Anlehnung an OECD/OCDE 307 (2002) „Guideline for the testing of chemicals. Aerobic and anaerobic transformation in soil“ durchgeführt. Der Abbauersuch wurde mit radioaktiv markiertem ^{14}C -Phenanthren und unmarkiertem Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen durchgeführt. Der Gehalt betrug etwa 5 mg des jeweiligen PAK pro kg Boden.



Abbildung 10: Einstellen von Bodenproben in die Inkubationsröhren eines Durchflussbiometers.

Für jede Einzelprobe wurden jeweils etwa 30,0 g bezogen auf die Trockenmasse des Referenzbodens RefeSol 01-A in Bodenschälchen genau eingewogen. Anschließend wurde jede Probe mit 600 µl einer Dotierlösung kontaminiert, so dass ein Gehalt zwischen 1,6 und 5,5 mg/kg je nach PAK und eine Radioaktivität von 90,0 kBq pro Probe resultierte. Die so kontaminierten Bodenproben wurden im Memmert-Brutschrank (Präzisionsbrutschrank mit Programmsteuerung ICE 500-800) bei 20 ± 2 °C bis zur Probenahme inkubiert (Abbildung 10).

Der Abbaueversuch, die Versuchsanlage ist in Abbildung 11 skizziert, wurde unter aeroben Konditionen durchgeführt. Dazu wurden die Proben, von angefeuchteter Luft umströmt. Die Abluft wurde pumpenunterstützt durch nacheinander geschaltete Waschflaschen gesaugt. Die Waschflaschen enthielten zum einen 50,0 ml Ethylenglycol, zum anderen 50,0 ml 1 molare Schwefelsäure und 50,0 ml 1 molare Natronlauge.

Die Waschflaschen wurden zu jedem Probenahmezeitpunkt und mindestens einmal wöchentlich gewechselt und die aufgefangene Radioaktivität per Szintillation ausgezählt. Hierzu wurden die Volumina der Waschflascheninhalte durch Auslitern ermittelt. Der pH-Wert der Natronlauge wurde mittels pH-Papier überprüft und sollte nicht unter 12 abfallen. Anschließend wurden 1000 µl des Ethylenglycols mit 10 ml Ultima Gold, 1000 µl der Schwefelsäure mit 4 ml Pico Fluor 40 und 1000 µl der Natronlauge mit 18 ml Pico Fluor 40 versetzt und mittels LSC (Liquid scintillation counting) am Packard Canberra Tri-Carb 2550 TR/LL Liquid scintillation analyzer gemessen.

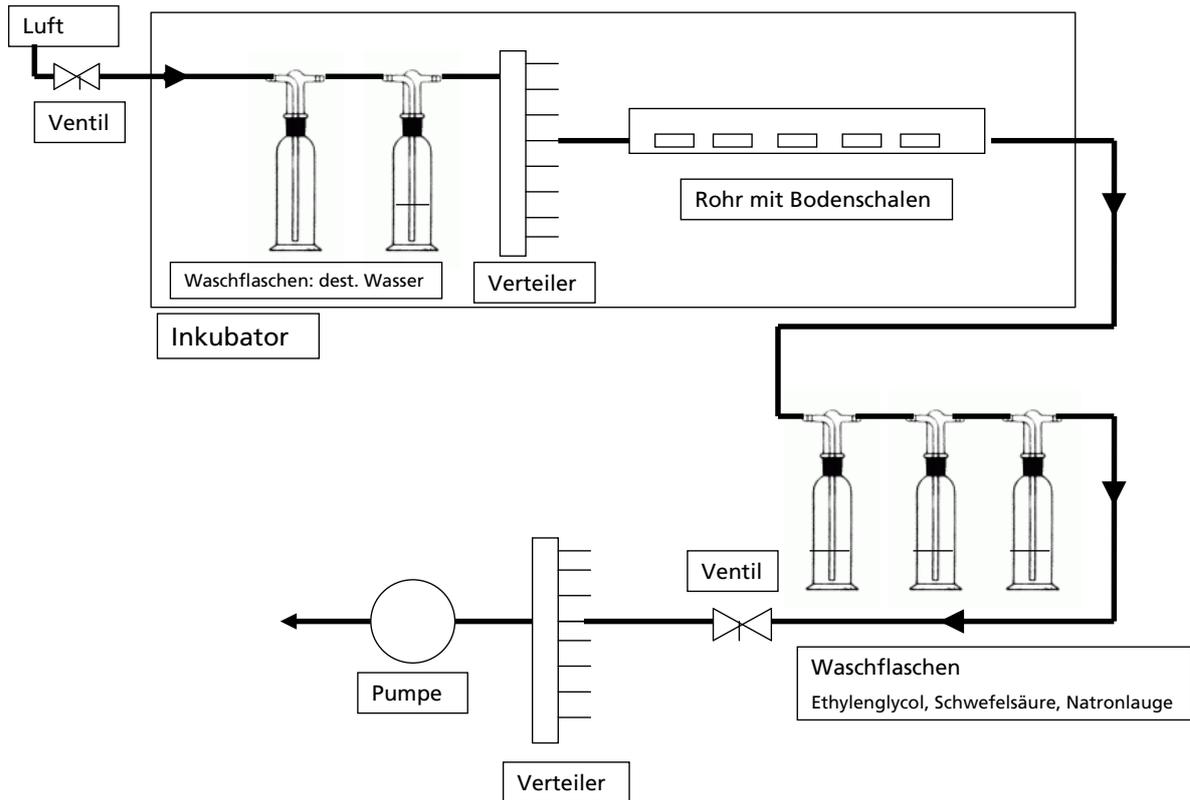


Abbildung 11: Skizze eines Durchflussbiometers.

Einmal pro Woche wurden die Bodenschälchen gewogen und fehlendes Wasser durch Zugabe von destilliertem Wasser ergänzt, um die Feuchtigkeit des Bodens auf circa 50 % WHK_{max} zu belassen. Bodenproben wurden nach 0-Tagen, 1, 3, 7, 14, 21, 28, 56, 91 und 119 Tagen (abgeänderte Probenahmezeitpunkte waren auch möglich) als Zweierparallelen dem Bioinkubator entnommen.

Nach der Entnahme wurde der Gesamtgehalt im Boden nach DIN ISO 13877:2000-01 bestimmt (Kapitel 5.1.2 und 5.1.4).

Zudem wurden 100 µl des Toluolextraktes mit 4,5 ml Ultima Gold versetzt und mittels LSC am Packard Canberra Tri-Carb vermessen.

Der Abbauersuch wurde nach einem Zeitraum von 119 Tagen, als der Abbau die Plateauphase erreicht hatte, beendet.

Zur Bestimmung der nicht-extrahierbaren Rückstände (NER) im Boden wurden die luftgetrockneten, extrahierten Böden in der Retsch-RMO-Mörsermühle fünf Minuten gemörsert und anschließend im Biological Oxidizer Ox500 der Firma Zinsler verbrannt. Dazu wurden jeweils etwa 300 mg der gemahlten Böden als 3-Fach-Bestimmung genau eingewogen und 3 Minuten verbrannt. Das bei der Verbrennung entstehende ¹⁴CO₂ wurde in einer Szintillations-Flüssigkeit aufgefangen. Anschließend wurde die Radioaktivität

mittels LSC am Packard Canberra Tri-Carb gemessen. Es wurden Leerwerte, 100 %-Werte und Wiederfindungen ermittelt.

Zur Dokumentation von Alterungsprozessen wurden Sterilproben mitgeführt. Hierzu wurde der undotierte Boden zweimal zwanzig Minuten bei 121 °C im Autoklav sterilisiert. Im Anschluss daran wurden jeweils 30 g (bezogen auf die Trockenmasse) des sterilisierten Bodens, eingestellt auf circa 50 % WHK_{max}, in 50 ml Erlenmeyerkolben eingewogen und mit der Dotierlösung kontaminiert. Der Kolben wurde mit Alufolie verschlossen. Die Proben wurden bei 20 ± 2 °C bis zum Zeitpunkt der Probenahme im Dunkeln gelagert. Regelmäßig wurde verdunstetes Wasser mit sterilisiertem Wasser ergänzt.

Proben wurden in regelmäßigen Abständen, zum Beispiel nach 14, 28, 56 und 91 Tagen als Zweierparallelen entnommen. Nach der Entnahme wurde der Gesamtgehalt im Boden nach DIN ISO 13877:2000-01 (siehe Kapitel 5.1.2 und 5.1.4) bestimmt.

Zudem wurden 100 µl des Toluolextraktes mit 4,5 ml Ultima Gold versetzt und mittels LSC am Packard Canberra Tri-Carb vermessen.

Zur Bestimmung der biologischen Aktivität des Bodens während des Versuchszeitraumes wurden Biomasseproben mitgeführt. Dazu wurden 50,0 g (bezogen auf die Trockenmasse) des kontaminierten Bodens, eingestellt auf circa 50 % WHK_{max}, in Erlenmeyerkolben eingewogen. Die Böden wurden mit Phenanthren - nicht radioaktiv markiert -, Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen, jeweils in der gleichen Konzentration wie im radioaktiv markierten Abbauersuch, dotiert. Der Kolben wurde mit Alufolie verschlossen. Auf die gleiche Weise wurden undotierte Bodenproben vorbereitet. Die Biomasseproben wurden bei 20 ± 2 °C im Dunkeln bis zur Entnahme gelagert. Proben wurden nach 3 Tagen, nach etwa der Hälfte der Versuchsdauer und am Ende des parallellaufenden Abbauersuchs als Zweierparallele genommen.

Einmal wöchentlich wurden die Biomasseproben gewogen und fehlendes Wasser durch Zugabe von destilliertem Wasser ergänzt, um die Feuchtigkeit des Bodens auf circa 50 % WHK_{max} zu belassen.

Die Biomasse wurde über die Atmungsmessung ermittelt. Dazu wurden die Bodenproben in eine 250 ml Schottflasche überführt und mit 1,32 g Glucose/Talkum-Gemisch (1/5) verrührt, was einem Glucosegehalt von 200 mg Glucose pro 50 g Boden (Faktor für Ackerböden) entspricht. 30 Tropfen einer 45 %igen Kaliumhydroxid-Lösung wurden in ein Vorratsgefäß pipettiert. Nachdem die Böden 5 Minuten bei 22 °C akklimatisiert waren, wurden Schottflasche und Vorratsgefäß mit dem Messkopf fest verschlossen und die Atmung 24 Stunden bei 22°C registriert. Das Messsystem erfasst Änderungen des Drucks

im Probengefäß, hervorgerufen durch das bei der Verstoffwechslung der Glucose entstehende CO₂. Die Berechnung der potentiellen Atmung und der Biomasse erfolgte aus dem linearen Teil der Atmungskurve. Aus den erhobenen Daten wurde die Biomasse berechnet.

Folgende Daten wurden im Bodenabbau ermittelt:

- PAK-Gesamtgehalt vor dem Abbau und zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- PAK-Gesamtgehalt der Sterilproben zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- Radioaktiver Gehalt der Toluolextrakte vor dem Abbau und zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- Radioaktiver Gehalt der Toluolextrakte der Sterilproben zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- Radioaktivität der Waschflascheninhalte,
- nicht extrahierbare Rückstände nach erfolgter erschöpfender Extraktion der Böden,
- mikrobiologische Aktivität der Böden durch Atmungsmessung.

5.3 Schritt 3: Untersuchungen an dotierten und gealterten Böden

In Schritt 3 der Dissertation wurden das TENAX- und das HPCD-Verfahren und die Persulfatoxidation an den drei Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A durchgeführt. Details zu den Bodeneigenschaften sind Kapitel 5.1.1 zu entnehmen. Die Böden wurden mit Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen dotiert und anschließend bei 4 °C im Dunkeln bis zur Probenahme gelagert. In einem weiteren Ansatz wurden die Böden mit radioaktiv markiertem und unmarkiertem Phenanthren, unmarkiertem Pyren und Benzo[g,h,i]perylen kontaminiert. Mit den radioaktiv markierten Ansätzen wurde zu jedem Probenahmezeitpunkt ein aerober Abbauersuch durchgeführt.

5.3.1 Applikation der Referenzböden und Lagerung

Die verschiedenen Referenzböden – RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A - wurden für die Biomasseproben und für die einzelnen Extraktionsmethoden (TENAX, HPCD, Peroxodisulfatoxidation) mit nicht radioaktiv markiertem Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen und für den Bodenabbauersuch und die Sterilproben zusätzlich mit radioaktiv markiertem Phenanthren kontaminiert.

Die Gehalte lagen für Phenanthren und Pyren bei nahezu 50 mg/kg Boden und für Benzo[g,h,i]perylen bei annähernd 8 mg/kg Boden. Die Aktivität des radioaktiv markierten Ansatzes lag bei etwa 3000 Bq/g Boden. Die Gehalte wurden per HPLC (Kapitel 5.1.2) ermittelt.

Tabelle 16: Gehalte der kontaminierten Referenzböden zur Durchführung der Extraktionsmethoden (TENAX, HPCD), der Persulfatoxidation und der Biomassebestimmung.

| | | RefeSol 01-A | RefeSol 03-G | RefeSol 06-A |
|---------------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| Phenanthren | [mg/kg TM] | 46,77 | 44,88 | 47,52 |
| Pyren | [mg/kg TM] | 49,71 | 50,08 | 51,00 |
| Benzo[g,h,i]perylen | [mg/kg TM] | 8,58 | 7,65 | 9,23 |

Tabelle 17: Gehalte der radioaktiv markierten Referenzböden zur Durchführung des Abbauersuchs und zur Darstellung von Alterungserscheinungen.

| | RefeSol 01-A | RefeSol 03-G | RefeSol 06-A |
|--|--------------|--------------|--------------|
| Phenanthren und ¹⁴ C[9-] Phenanthren [mg/kg TM] | 46,58 | 49,36 | 48,76 |
| Pyren [mg/kg TM] | 49,98 | 53,59 | 52,25 |
| Benzo[g,h,i]perylen [mg/kg TM] | 7,95 | 8,49 | 8,01 |
| Radioaktivität [Bq/g] | 3067 | 2971 | 3001 |

Die Applikationslösungen wurden für die einzelnen Böden jeweils gesondert hergestellt. Dazu wurden die einzelnen Substanzen eingewogen und in Dichlormethan gelöst. Zu der sich in einem 2-Liter Rundkolben befindenden Applikationslösung, entweder radioaktiv markiert oder unmarkiert, wurden jeweils 10 % der zu kontaminierenden Menge Bodens, eingestellt auf 20 % WHK_{max}, zugegeben. Die Böden waren mit Lösungsmittel bedeckt. Als Lösungsmittel wurde Dichlormethan verwendet, da sich in diesem Lösungsmittel alle zum Einsatz kommenden PAK in der hier vorliegenden Konzentration gut lösten. Das Boden-Lösungsmittelgemisch wurde 2 Stunden gründlich rotierend vermengt. Anschließend wurde das Lösungsmittel bei 40°C (atmosphärische Bedingungen) gänzlich abgezogen. Die so kontaminierten Böden wurden wieder auf 20 % WHK_{max} eingestellt und mit 90 % unkontaminiertem Boden, ebenfalls eingestellt auf 20% WHK_{max}, in einer Edelstahlschale gründlich vermengt. Da Dichlormethan die mikrobiologische Aktivität der Böden aufgrund seiner letalen Wirkung auf Bodenmikroorganismen negativ beeinflusst, wurden nur 10 % der zu kontaminierenden Bodenmenge auf diese Weise behandelt und das Dichlormethan komplett abgezogen. Die so kontaminierten Böden wurden mit der restlichen Menge der biologisch aktiven Böden vermengt. Im Anschluss daran wurden die Böden auf circa 45 bis 50 % WHK_{max} eingestellt, um ein optimales Milieu für Bodenmikroorganismen zu gewährleisten. Die Böden wurden in Glasflaschen abgefüllt, verschlossen und bei 4°C im Dunkeln gelagert, um einen Photo- bzw. einen mikrobiologischen Abbau zu unterbinden bzw. zu verlangsamen.

Für die 0-Tage-Alterungsstufe der Böden RefeSol 06-A und RefeSol 03-G wurden vor Zugabe des unkontaminierten Bodens entsprechende Mengen des kontaminierten Bodens abgenommen. Dieser wurde für den aeroben 0-Tage-Bodenabbau direkt zu unkontaminiertem Boden in die Bodenschälchen eingewogen. Die restliche Menge des hoch kontaminierten Bodens wurde wie oben beschrieben mit einer entsprechenden

Menge des nicht kontaminierten Bodens vermengt, abgefüllt und bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

Nach einer Lagerzeit von 21, 56 bzw. 266 Tagen wurden nach dem Durchmischen der Böden Bodenproben entnommen. Mit den radioaktiv markierten Böden wurde jeweils ein Bodenabbauversuch angesetzt. Mit den nicht radioaktiv markierten Ansätzen wurden zu den gleichen Zeitpunkten die Kinetiken der verschiedenen Extraktionsmethoden – HPCD und TENAX - und der Peroxodisulfatoxidation aufgenommen.

5.3.2 Bodenabbau

Biologische Abbauversuche wurden in Anlehnung an OECD/OCDE 307:2002-04 jeweils nach einem Lagerungszeitraum von 0, 21, 56 und 266 Tagen (Lagerung bei 4 °C) durchgeführt. Dazu wurden Bodenproben für jeden Probenahmezeitpunkt in Zweierparallelen mit jeweils etwa 30,0 g bezogen auf die Trockenmasse des radioaktiv markierten Ansatzes in Bodenschälchen genau eingewogen. Es wurde 1 ml einer Bodenmikroorganismen-Suspension zugegeben. Diese Suspension enthielt Bodenmikroorganismen, die zum PAK-Abbau befähigt waren.

Anmerkung:

Zur Herstellung der Bodenmikroorganismen-Suspension wurden etwa je 30 mg der PAK Fluoren, Phenanthren, Anthracen, Fluoranthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen in 10 ml Dichlormethan gelöst. Diese Lösung wurde auf drei Erlenmeyerkolben aufgeteilt und das Lösungsmittel unter einem Stickstoffstrom abgeblasen, so dass die PAK als kristalliner Belag auf dem Boden des Erlenmeyerkolbens zurückblieben. Auf diesen Belag wurde eine Basisminerallösung (Kapitel 5.1.1) gegeben, welche Vitamine, Spurenelemente und Nährsalze, aber keine Kohlenstoffquelle enthielt. In diese Nährstofflösung wurde ein Inokulum einer Bodenmikroorganismen-Anreicherung geimpft. Zur Herstellung dieser Bodenmikroorganismen-Anreicherung mit autochthonen Bodenmikroorganismen wurde ein mit PAK kontaminierter Standortboden (Altlast HO-1, Kapitel 5.1.1) 30 Minuten mit einer 0,9 %igen Kochsalzlösung ausgeschüttelt. Nach Absetzen des Bodens wurde ein Aliquot des Überstandes in das Standard-Mineralmedium überimpft. Die Erlenmeyerkolben wurden mit Alufolie abgedeckt und bei 27 °C unter leichtem Schütteln in einem Brutschrank etwa 5 Wochen inkubiert.

Nach gründlichem Durchmischen wurden die Bodenschälchen im Memmert Präzisionsbrutschrank mit Programmsteuerung ICE 500-800 bei 20 ± 2 °C inkubiert (Abbildung 10). Die Versuchsanlage ist in Abbildung 11 skizziert.

Die jeweiligen Abbauprobversuche wurden, wie in Kapitel 5.2.5 beschrieben, durchgeführt. Abweichend zu den dort beschriebenen Sterilproben wurden hier zur Darstellung von Alterungserscheinungen Lagerungsproben mitgeführt, welche zur Unterdrückung eines biologischen Abbaus bei 4 °C im Dunkeln gelagert wurden. Die Böden wurden nicht sterilisiert. In regelmäßigen Abständen über einen Zeitraum von 322 Tagen wurde der Gesamtgehalt der so gelagerten Böden bestimmt.

Die Abbauprobversuche wurden nach einem Zeitraum von 91 Tagen, als der Abbau die Plateauphase erreicht hatte, beendet.

Für jedes Testintervall wurde eine Massenbilanz erstellt. Folgende Daten wurden erhoben:

- PAK-Gesamtgehalt vor dem Abbau und zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- PAK-Gesamtgehalt der Lagerungsproben zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten,
- radioaktiver Gehalt der Toluolextrakte vor dem Abbau und zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- radioaktiver Gehalt der Toluolextrakte der Lagerungsproben zu jedem Probenahmezeitpunkt,
- Radioaktivität der Waschflascheninhalte,
- nicht extrahierbare Rückstände,
- mikrobiologische Aktivität der Böden durch Atmungsmessung.

5.3.3 HPCD-Extraktionskinetik

Zu jeder Alterungsstufe (1, 21, 56 und 266 Tage) wurde für jeden der dotierten Referenzböden eine Extraktionskinetik aufgenommen. Aus arbeitstechnischen Gründen wurde an Stelle einer 0-Tage– eine 1-Tag-Alterungskinetik erarbeitet. Für die Aufnahme der Kinetik wurden Probenahmen nach 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72 Stunden festgelegt. Hierfür wurden in 80 ml Zentrifugengläser für jeden Probenahmezeitpunkt jeweils in Zweierparallelen je 2,5 g Boden bezogen auf die Trockenmasse des nicht radioaktiv markierten Ansatzes eingewogen und mit 50 ml einer 50 mM frisch hergestellten HPCD-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Proben auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM bis zur jeweiligen Entnahme horizontal geschüttelt. Die entnommenen Proben wurden 20 Minuten bei 2485 g in der Megafuge 1.0R von Heraeus zentrifugiert. Die abzentrifugierte HPCD-Lösung wurde zweimal mit je 50 ml n-Hexan eine Minute ausgeschüttelt. Nach

Zentrifugation bei 2485 g in der Cryofuge 5000 von Heraeus wurde die n-Hexan-Phase abpipettiert und gesammelt. Die HPCD-Lösung wurde ein drittes Mal über Nacht extrahiert. Nach erneuter Abtrennung wurden die vereinigten n-Hexan-Phasen über ausgeheiztem Natriumsulfat getrocknet. Die extrahierte HPCD-Lösung wurde verworfen. Die über Natriumsulfat getrocknete n-Hexan-Phase wurde durch einen 0,45 µm PTFE-Membranfilter gesaugt. Anschließend wurde das n-Hexan bis auf etwa 1 ml unter Unterdruck (335 mbar) und bei 40 °C einrotiert, in Acetonitril aufgenommen und das restliche n-Hexan unter Stickstoff verdampft. Unter wiederholtem Spülen wurde die Acetonitril-Phase in einen geeigneten Messkolben (je nach erwartetem PAK-Gehalt) überführt. Es wurde zur Marke aufgefüllt.

Die weitere Vorgehensweise ist in Kapitel 5.2.2 ausführlich beschrieben.

Es wurden nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung der Gesamtgehalt (Kapitel 5.1.4), der HPCD-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der HPCD-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Desorptionszeit ausgewertet.

5.3.4 TENAX-Extraktionskinetik

Zu jeder Alterungsstufe (1, 21, 56 und 266 Tage) wurde für jeden der dotierten Böden eine Extraktionskinetik aufgenommen. Aus arbeitstechnischen Gründen wurde an Stelle einer 0-Tage-Alterungskinetik eine 1-Tag-Alterungskinetik erarbeitet. Für die Aufnahme der Kinetik wurden Proben nach 1, 3, 6, 24, 48, 72 und 192 Stunden genommen. Hierfür wurden in zwei 120 ml Zentrifugengläser jeweils 2,5 g Boden (bezogen auf die Trockenmasse) des nicht radioaktiv markierten Ansatzes eingewogen und 70 ml UHQ-Wasser und 0,3 g gereinigtes TENAX zugegeben. - Zum Entfernen unerwünschter Begleitstoffe und zur Aktivierung wurde das TENAX vor dem Einsatz je dreimal mit Aceton, Wasser und n-Hexan gewaschen, wobei je Gramm TENAX 10 ml Lösungsmittel eingesetzt wurden.-

Anschließend wurden die Proben horizontal auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 mit 150 RPM geschüttelt. Zu den oben angegebenen Zeitpunkten wurden die Proben bei 2485 g (Cryofuge 5000 von Heraeus) zentrifugiert. Das TENAX wurde mit leichtem Unterdruck in einen 100 ml Schütteltrichter abgesaugt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 12 dargestellt. Auf die Proben wurden jeweils erneut 0,3 g frisches TENAX gegeben. Die Proben wurden bis zur nächsten Probenahme horizontal geschüttelt und es wurde wie oben beschrieben weiter verfahren. Das abgetrennte TENAX wurde, nachdem es mit einigen Tropfen UHQ-Wasser von anhaftenden Bodenbestandteilen befreit wurde, zwei-

mal mit jeweils 10 ml n-Hexan eine Minute lang ausgeschüttelt. Das dritte Mal wurde über Nacht auf der Schüttelmaschine extrahiert. Das n-Hexan wurde unter einem leichten Stickstoffstrom am Zymark Turbo Vap II (Concentration Workstation) bis fast zur Trockne eingedampft. Es wurde mit Acetonitril aufgenommen und das restliche n-Hexan wurde unter leichtem Stickstoffstrom verdampft. Unter mehrfachem Nachspülen wurde die Acetonitril-Phase in einen geeigneten Messkolben überführt. Es wurde zur Marke aufgefüllt. Die Proben wurden per HPLC analysiert (Kapitel 5.1.2).

Zur Bestimmung des durch TENAX nicht extrahierten Rest-PAK-Gehaltes wurde der von TENAX abgetrennte Boden nach der letzten Probenahme mit 20 ml destilliertem Wasser, 20 ml n-Hexan und 8 ml Aceton versetzt, 15 Minuten mit Ultraschall behandelt und über Nacht auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM geschüttelt. Nach der Zentrifugation (10 Minuten bei 2485 g in Megafuge 1.0 R) wurde die organische Phase abpipettiert. Der Vorgang wurde über Nacht wiederholt. Der Extrakt wurde wie unter 5.1.4 beschrieben weiter aufgearbeitet. Anschließend wurde der Extrakt in ein HPLC-Vial überführt und mittels HPLC, Details hierzu sind unter 5.1.2 zu finden, analysiert.

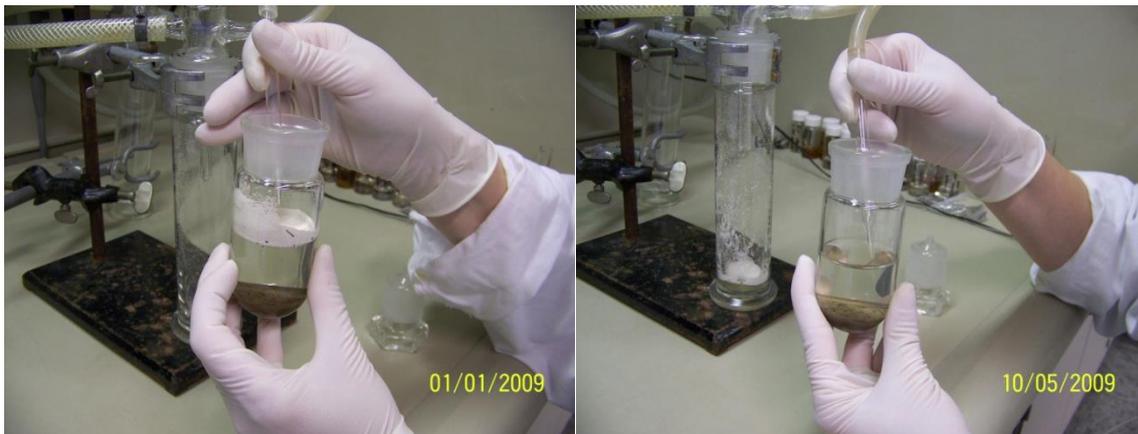


Abbildung 12: Absaugen des TENAX nach Zentrifugation der Probe.

Es wurden nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung der Gesamtgehalt (Kapitel 5.1.4), der TENAX-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der TENAX-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Desorptionszeit ausgewertet.

5.3.5 Peroxodisulfat-Oxidation

Für die Alterungsstufen 21- und 56-Tage wurde für jeden Boden eine Oxidationskinetik aufgenommen. Die Proben wurden nach 1, 3, 6 und 24 Stunden genommen. Hierfür wurden in 80 ml Zentrifugengläser mit Schraubdeckel für jeden Probenahmezeitpunkt

jeweils als Zweierparallele je 5 g Boden (bezogen auf die Trockenmasse) des nicht radioaktiv markierten Ansatzes eingewogen. Dem Boden wurden je Gramm organischem Kohlenstoff 12 Gramm Kaliumperoxodisulfat ($S_2O_8^{2-}/C_{org} = 12 \text{ g/g}$) zugefügt. Je 0,0357 g $S_2O_8^{2-}$ wurde 1 ml auf 70 °C erwärmtes, destilliertes Wasser ($0,0357 \text{ g } S_2O_8^{2-} = 1 \text{ ml } H_2O$) zugegeben. Anschließend wurden die Proben in einem 70 °C heißen Schüttelwasserbad GFL 1083 bis zur Entnahme horizontal geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist in Kapitel 5.2.4 ausführlich dargestellt.

Es wurden nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung der Gesamtgehalt (Kapitel 5.1.4) und der von Persulfat-oxidierbare Gehalt, unter der Annahme 100 %iger Wiederfindung, aus dem Rest-PAK-Gehalt im Boden durch Differenzbildung in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ermittelt.

5.4 Schritt 4: Erprobung der Methoden an kontaminierten Standortböden

5.4.1 Ermittlung der optimalen Extraktionszeit

Um die bereits aus Schritt 3 vorliegenden Ergebnisse an realen Altlastenböden zu bestätigen, wurden exemplarisch für alle vorliegenden Standortböden die Kinetiken der HPCD- und der TENAX-Extraktionen für beide Schadstoffgruppen (PAK und MKW) an jeweils einem Altlastenboden ermittelt.

5.4.1.1 Extraktionskinetik für PAK-belastete Standortböden

HPCD-Extraktionskinetik

In 80 ml Zentrifugengläser wurden für jeden Probenahmezeitpunkt jeweils in Zweierparallelen je 2,5 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Altlastenbodens HO-1 genau eingewogen und mit 50 ml einer frisch angesetzten 50 mM HPCD-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Proben auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM bis zur jeweiligen Entnahme horizontal geschüttelt. Nach 1, 3, 6, 24, 48 und 72 Stunden wurden jeweils 2 Ansätze entnommen. Die weitere Aufarbeitung ist in Kapitel 5.3.3 detailliert beschrieben.

Es wurden der Gesamtgehalt, mittels Toluol-Extraktion und mittels Hexan/Aceton/Wasser-Extraktion (Kapitel 5.1.4), der HPCD-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der von HPCD-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ermittelt.

TENAX-Extraktionskinetik

In zwei 80 ml Zentrifugengläser wurden jeweils 2,5 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Altlastenbodens HO-1 genau eingewogen und mit 40 ml einer 0,01 molaren Calciumchlorid-Lösung und mit 0,3 g frisch gereinigtem TENAX versetzt. Anschließend wurden die Proben horizontal auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM geschüttelt. Nach 1, 3, 6, 24, 48 und 72 Stunden wurden die Proben von der Schüttelmaschine genommen und wie unter Kapitel 5.3.4 beschrieben weiter aufgearbeitet.

Es wurden der Gesamtgehalt (Kapitel 5.1.4), der TENAX-extrahierbare Gehalt und der verbleibende Restgehalt im Boden bestimmt. Der TENAX-extrahierbare Gehalt wurde in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ausgewertet.

5.4.1.2 Extraktionskinetik für MKW-belastete Standortböden

HPCD-Extraktionskinetik

In 80 ml Zentrifugengläser wurden für jeden Probenahmezeitpunkt jeweils in Zweierparallelen je 2,5 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Altlastenbodens KU-2 mit 50 ml einer frisch angesetzten 50 mM HPCD-Lösung versetzt. Anschließend wurden die Proben auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM bis zur jeweiligen Entnahme horizontal geschüttelt. Nach 1, 3, 6, 24, 48 und 72 Stunden wurden jeweils zwei Ansätze von der Schüttelmaschine genommen. Die entnommenen Proben wurden 20 Minuten bei 2485 g in der Megafuge 1.0 R von Heraeus zentrifugiert. Die HPCD-Lösung wurde abpipettiert.

In Anlehnung an DIN ISO 16703:2005-12 wurde die abpipettierte HPCD-Lösung mit $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan-Standardlösung, die n-Decan (C_{10}) und n-Tetracontan (C_{40}) zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches enthielt, eine Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittelüberstandes mittels Zentrifugation wurde der n-Heptan-Extrakt über ausgeheiztem Natriumsulfat getrocknet und anschließend über eine Florisil-Säule gereinigt. Dazu wurde das Florisil vorab bei 140 °C getrocknet. 1 g Florisil und 1 g bei 500 °C ausgeheiztes Natriumsulfat wurden in eine 1 cm Glassäule gegeben. Der Extrakt wurde auf die Säule gegeben und nach dem Säulendurchlauf aufgefangen. Das so gereinigte Eluat wurde mittels GC-AED vermessen. Die gaschromatographischen Bedingungen sind Kapitel 5.1.3 zu entnehmen.

In dem von der HPCD-Lösung abgetrennten Boden wurde der noch verbliebene Rest-MKW-Gehalt bestimmt. Dazu wurde der Boden mit 40 ± 1 ml Aceton und $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan Standardlösung eine Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittelüberstandes mittels Zentrifugation wurde der Überstand zweimal mit je 100 ml destilliertem Wasser für 5 Minuten ausgeschüttelt, um das Aceton zu entfernen. Nach Trocknung des n-Heptanextraktes über Natriumsulfat wurde der Extrakt, wie oben beschrieben, über eine Florisil-Säule aufgereinigt und mittels GC-AED vermessen.

Gemäß Kapitel 5.1.5 wurde der MKW-Gesamtgehalt des Bodens, ohne vorherige HPCD-Extraktion, bestimmt.

Zur Auswertung standen Daten zum Gesamtgehalt, zum HPCD-extrahierbaren Gehalt und zum im Boden nach erfolgter HPCD-Extraktion verbleibenden Restgehalt zur Verfügung. Die HPCD-extrahierbaren Gehalte wurden in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ausgewertet.

TENAX-Extraktionskinetik

Für jeden Probenahmezeitpunkt wurden in Zweierparallelen jeweils 10,0 g (bezogen auf die Trockenmasse) des Altlastenbodens KU-2 mit 200 ml einer 0,01 molaren Calciumchlorid-Lösung und mit 12 g TENAX versetzt. Anschließend wurden die Proben auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 bei 150 RPM bis zur jeweiligen Entnahme horizontal geschüttelt. Nach 1, 2, 6, 24, 48 und 72 Stunden wurden jeweils zwei Ansätze von der Schüttelmaschine genommen. Die entnommenen Proben wurden 20 Minuten bei 2485 g in der Megafuge 1.0 R von Heraeus zentrifugiert. Nach der Zentrifugation wurde das TENAX mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und einer abgeschnittenen Pasteurpipette in einen 100 ml Schütteltrichter abgesaugt. Dieser Vorgang ist in Abbildung 12 dargestellt.

Gemäß DIN ISO 16703:2005-12 wurde das abgetrennte TENAX, nachdem es mit einigen Tropfen UHQ-Wasser von anhaftenden Bodenpartikeln befreit und bei 40 °C getrocknet worden war, mit 40 ± 1 ml Aceton und $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan Standardlösung, die n-Decan (C_{10}) und n-Tetracontan (C_{40}) zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches enthielt, eine Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung der organischen Phase mittels Zentrifugation wurde die organische Phase zweimal mit je 100 ml destilliertem Wasser für 5 Minuten ausgeschüttelt, um das Aceton zu entfernen. Nach Trocknung des n-Heptanextraktes über Natriumsulfat wurde der Extrakt über eine Florisil-Säule gereinigt. Dazu wurde das Florisil vorab bei 140 °C getrocknet. 1 g Florisil und 1 g bei 500 °C ausgeheiztes Natriumsulfat wurden in eine 1 cm Glassäule gegeben. Der Extrakt wurde auf die Säule gegeben und nach dem Säulendurchlauf aufgefangen. Das so gereinigte Eluat wurde mittels GC-AED vermessen. Die gaschromatographischen Bedingungen sind Kapitel 5.1.3 zu entnehmen.

In dem vom TENAX abgetrennten Boden wurde der noch verbliebene Rest-MKW-Gehalt bestimmt. Dazu wurde der Boden mit 40 ± 1 ml Aceton und $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan Standardlösung eine Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittelüberstandes mittels Zentrifugation wurde der Überstand zweimal mit je 100 ml destilliertem Wasser für 5 Minuten ausgeschüttelt. Nach Trocknung des n-Heptanextraktes über Natriumsulfat wurde der Extrakt über eine Florisil-Säule gereinigt und mittels GC-AED vermessen.

Gemäß Kapitel 5.1.5 wurde der MKW-Gesamtgehalt des Bodens, ohne vorherige TENAX-Extraktion, bestimmt.

Zur Auswertung standen Daten zum Gesamtgehalt, zum TENAX-extrahierbaren Gehalt und zum im Boden nach erfolgter TENAX-Extraktion verbleibenden Restgehalt zur

Verfügung. Die TENAX-extrahierbaren Gehalte wurden in Abhängigkeit von der Extraktionszeit ausgewertet.

5.4.2 Ermittlung der optimalen TENAX-Menge

Zur Ermittlung der optimalen TENAX-Menge für die Extraktion von Altlastenböden wurden vier MKW-belastete Altlastenböden - FZ-3, FZ-4, KU-1 und KU-2 - mit den Boden/TENAX-Verhältnissen von 1:0,5, 1:1,2 und 1:2 extrahiert. Vom Altlastenboden FZ-4 wurde das Boden/TENAX-Verhältnis 1:2 nicht bestimmt.

Es wurden 10,0 g Altlastenboden und dem Verhältnis entsprechende Mengen TENAX genau eingewogen, mit 200 ml einer 0,01 molaren Calciumchlorid-Lösung versetzt und 24 Stunden auf der Gerhardt Schüttelmaschine LS 20 mit 150 RPM horizontal geschüttelt. Abtrennen und Extraktion des TENAX sowie Bestimmung des Rest-MKW-Gehaltes im Boden wurde, wie in Kapitel 5.4.1.2 beschrieben, durchgeführt.

5.4.3 Erfassung der für einen aeroben Abbau zur Verfügung stehenden Schadstoffanteile mittels 3-Phasen-Extraktion

Zur Erfassung der abbaubaren Schadstoffanteile in den Standortböden wurde gemäß OECD-Richtlinie 307 ein aerober Bodenabbaueversuch durchgeführt. Für sehr alte Schadensfälle entspricht der im Inkubationsverfahren ermittelte tatsächlich abbaubare Schadstoffanteil der Differenz aus dem Schadstoffgesamtgehalt vor und nach dem Abbau. Hierzu wurden in den vorliegenden Bodenproben die Gehalte an den 16 EPA-PAK nach DIN ISO 13877:2000-01 und zum anderen der Summenparameter der Mineralölkohlenwasserstoffe nach DIN ISO 16703:2005-12 vor und nach Abbau bestimmt. Ferner wurden die Böden mit Hilfe der HPCD-Extraktion und zum anderen mittels TENAX-Extraktion untersucht und die entsprechenden Gehalte ermittelt und mit den aus dem Inkubationsversuch erhobenen Daten verglichen.

5.4.3.1 Aerober Abbau

Die Böden der unterschiedlichen Standorte (Kapitel 5.1.1) wurden kleiner 2 mm gesiebt und auf eine Wasserhaltekapazität von etwa 45-50 % WHK_{max} eingestellt. Für den aeroben Abbaueversuch wurden etwa 1300 g der Böden in Glasschalen (Größe ca. 10*20*8 cm) eingewogen und mit Alufolie bedeckt. Dies ist in Abbildung 13 dargestellt. Es wurde darauf geachtet, dass der Boden nicht höher als 9 cm geschichtet wurde, um

einen aeroben Abbau zu gewährleisten. Die Glasschalen wurden bei 20 ± 2 °C im Dunkeln gelagert. Wöchentlich wurde verdunstetes Wasser ergänzt. Proben wurden zu Beginn des Abbaubehversuchs, nach 91 Tagen und nach 245 Tagen entnommen und bis zur Untersuchung bei -18 °C eingefroren.

Parallel hierzu wurde ein weiterer Abbaubehversuch durchgeführt. Hierzu wurden die vorliegenden Böden, eingestellt auf 45-50 % WHK_{max} , mit 20 % eines mikrobiologisch aktiven Bodens (Refesol 03-G) ordentlich vermengt. Ferner wurde den Böden 30 ml einer Mikroorganismen-Suspension (siehe Kapitel 5.3.2) und zur Anreicherung des Bodens mit Phosphat und Stickstoff, 21 mg Kaliumdihydrogenphosphat und 137 mg Diammoniumsulfat je 100 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, zugesetzt. Durch diese Zusätze sollte ein Milieu geschaffen werden, in dem auf jeden Fall ein Abbau stattfinden konnte, sofern die Kontaminanten in den Böden bioverfügbar vorlägen. Die Zusätze sollten für den Abbau limitierende Faktoren in den Standortböden ausschließen.



Abbildung 13: Lagerung der Standortböden in Glasschalen während des aeroben Abbaus.

Nach 91 Tagen wurde, nachdem fehlendes Wasser ergänzt und sorgfältig durchmischelt worden war, ein Teil der Böden aus den Bodenschalen entnommen und bis zur Untersuchung tief gefroren. Mit dem restlichen Boden wurde der Abbaubehversuch noch bis zum 245. Tag weiter fortgesetzt. Nach 245 Tagen wurde ebenfalls wieder sorgfältig durchmischelt und der Boden bis zur weiteren Analyse bei -18 °C eingefroren.

Es wurden sowohl die Gesamtgehalte vor Beginn des Abbaubehversuchs, als auch nach 91 Tagen und nach 245 Tagen je nach vorliegender Kontamination nach DIN ISO 13877: 2000-01 auf den Gesamtgehalt der 16 EPA-PAK (Kapitel 5.1.4) oder nach DIN ISO 16703:2005-12 auf Mineralölkohlenwasserstoffe (Kapitel 5.1.5) als Summenparameter C_{10} - C_{40} bestimmt. Der mobile Anteil C_{10} - C_{22} wurde durch entsprechende Integration der Chromatogramme erhalten.

Der abgebaute Anteil wurde somit durch Differenzbildung aus Anfangsgehalt und 91- bzw. 245-Tagewert errechnet.

5.4.3.2 HPCD-Extraktion

Die Altlastenböden wurden mit dem in dieser Dissertation optimierten HPCD-Extraktionsverfahren zeitgleich mit Beginn des Abbaues durchgeföhrt (Startwerte). Die aus dem HPCD-Verfahren erhobenen Daten wurden mit den Ergebnissen des jeweiligen Abbautes auf Korrelation der Aussagen verglichen.

In Zweierparallelen wurden etwa 25,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, in 1 Liter Glasflaschen genau eingewogen und mit 500 ml einer frisch angesetzten 50 mM HPCD-Lösung 24 Stunden mit 150 RPM horizontal geschüttelt. - Für die MKW- und die PAK-Bestimmung wurden getrennte Ansätze durchgeföhrt. - Im Anschluss wurde 20 Minuten bei 2485 g in der Megafuge 1.0 R von Heraeus zentrifugiert. Die HPCD-Lösung wurde durch Abdekantieren vom Boden getrennt. Boden und HPCD-Lösung wurden getrennt voneinander je nach bestehender Kontamination weiter behandelt.

In Abbildung 14 ist der Extraktionsvorgang und die nach erfolgter Extraktion abdekantierte HPCD-Lösung dargestellt. Die unterschiedliche Färbung der HPCD-Lösungen ist bodenabhängig.



Abbildung 14: HPCD-Extraktion auf einem Horizontalschüttler (Bild links); abgetrennte HPCD-Lösung (Bild rechts).

MKW-Bestimmung

Nach der Abtrennung der HPCD-Lösung wurde ein Aliquot der HPCD-Lösung mit $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan-Standardlösung, die gemäß DIN ISO 16703:2005-12 n-Decan (C_{10}) und n-Tetracontan (C_{40}) zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches enthielt, eine

Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung des n-Heptan-Überstandes mittels Zentrifugation wurde der n-Heptan-Extrakt über ausgeheiztem Natriumsulfat getrocknet und anschließend über eine Florisil-Säule gereinigt. Dazu wurde das Florisil vorab bei 140 °C getrocknet. 1 g Florisil und 1 g bei 500 °C ausgeheiztes Natriumsulfat wurden in eine 1 cm Glassäule gegeben. Der Extrakt wurde auf die Säule gegeben und nach dem Säulendurchlauf aufgefangen. Das so gereinigte Eluat wurde mittels GC-AED vermessen. Die gaschromatographischen Bedingungen sind Kapitel 5.1.3 zu entnehmen.

Der extrahierte Boden wurde gemäß DIN ISO 16703:2005-12 auf den Rest-MKW-Gehalt untersucht (Kapitel 5.1.5).

PAK-Bestimmung

Nach der Abtrennung vom Boden wurde die HPCD-Lösung dreimal mit jeweils 80 ml n-Hexan ausgeschüttelt, wobei die letzte Extraktion über Nacht durchgeführt wurde. Die vereinigten n-Hexan-Phasen wurden über ausgeheiztem Natriumsulfat getrocknet. Die extrahierte HPCD-Lösung wurde verworfen. Die über Natriumsulfat getrocknete n-Hexan-Phase wurde durch einen 0,45 µm PTFE-Membranfilter gesaugt. Anschließend wurde das n-Hexan bis auf etwa 1 ml bei 335 mbar und bei 40 °C einrotiert, in Acetonitril aufgenommen und das restliche n-Hexan unter Stickstoff abgedampft. Unter wiederholtem Spülen wurde die Acetonitril-Phase in einen geeigneten Messkolben (je nach erwartetem PAK-Gehalt) überführt. Es wurde zur Marke aufgefüllt. Der Acetonitril-Extrakt wurde nach 10minütiger Zentrifugation bei 16.873 g in der Eppendorf Tischzentrifuge (Centrifuge 5418) je nach zu erwartendem PAK-Gehalt mit Acetonitril verdünnt. 10 µl dieser Extrakte wurden per HPLC analysiert (Kapitel 5.1.2).

Der extrahierte Boden wurde nach Lufttrocknung gemäß DIN ISO 13877:2000-01 auf den Rest-PAK-Gehalt untersucht (Kapitel 5.1.4).

In Abbildung 15 sind die in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten optimalen Extraktionsbedingungen für das HPCD-Verfahren zusammengestellt.

HPCD-Extraktion

| | |
|-------------------------|----------------------------------|
| Bodeneinwaage: | 25,0 g |
| HPCD-Lösung: | 500 ml 50 mM, frisch angesetzt |
| Extraktionsbedingungen: | 24 h Horizontalschüttler 150 RPM |
| Temperatur: | 20 ± 2 °C |

PAK-Kontamination

| | |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| Extraktion der HPCD-Lösung: | dreimal mit 80 ml n-Hexan |
| Extraktion des Bodens: | DIN ISO 13877:2000-01 (Kapitel 5.1.4) |
| Aufreinigung des Boden-Extraktes: | Kieselgel 60 (falls erforderlich) |
| Einzelstoff-Analytik | HPLC mit UV-Detektor (Kapitel 5.1.2) |

MKW-Kontamination

| | |
|-----------------------------|---|
| Extraktion der HPCD-Lösung: | 20 ± 0,1 ml n-Heptan-Standardlösung mit n-Decan und n-Tetracontan zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches; Reinigung über 1 g Natriumsulfat und 1 g Florisil |
| Extraktion des Bodens: | DIN ISO 16703:2005-12 (Kapitel 5.1.5) |
| Einzelstoff-Analytik: | GC mit AE-Detektor (Kapitel 5.1.3) |

Abbildung 15: Optimierte Extraktionsbedingungen des HPCD-Verfahrens.**5.4.3.3 TENAX-Extraktion**

Die Altlastenböden wurden mit dem in dieser Dissertation optimierten TENAX-Extraktionsverfahren zeitgleich mit dem Start des Abbauersuches durchgeführt (Startwerte). Die aus dem TENAX-Verfahren erhobenen Daten wurden mit den Ergebnissen des jeweiligen Abbautests auf Korrelation der Aussagen verglichen.

Die in Abbildung 16 dargestellten Extraktionsbedingungen ergaben sich aus den Erkenntnissen, die im Laufe der Bearbeitung der Standortböden gewonnen wurden. Die Wichtigkeit eines optimalen Boden/TENAX-Verhältnisses hat sich im Laufe der Untersuchungen ergeben. Daraufhin sind einige Böden nochmals mit den optimierten Verhältnissen untersucht worden (Kapitel 5.4.2).

Zu Beginn der Untersuchung der Standortböden wurde nach dem im Folgenden beschriebenen Verfahren vorgegangen. Jeweils in Zweierparallelen wurden etwa 20,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, in 1 Liter Glasflaschen genau eingewogen und mit 400 ml einer 0,01 M Calciumchlorid-Lösung unter Zusatz von 10 g TENAX

(Boden/TENAX-Verhältnis 1:0,5) 24 Stunden horizontal mit 150 RPM geschüttelt. Nach 20minütiger Zentrifugation bei 2485 g in der Megafuge 1.0 R von Heraeus wurde das TENAX mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe und einer abgeschnittenen Pasteurpipette in einen 100 ml Schütteltrichter abgesaugt. Dies ist in Abbildung 12 dargestellt.

Boden und TENAX wurden getrennt voneinander je nach zu bestimmendem Schadstoff (PAK, MKW) weiter behandelt.

MKW-Bestimmung

Das TENAX wurde, nachdem es mit etwas destilliertem Wasser von anhaftenden Bodenpartikeln gereinigt und über Nacht bei 40 °C getrocknet wurde, mit 40 ± 1 ml Aceton und $20 \pm 0,1$ ml einer n-Heptan-Standardlösung (gemäß DIN ISO 16703:2005-12) eine Stunde auf dem Horizontalschüttler mit 150 RPM extrahiert. Nach Abtrennung des Lösungsmittelüberstandes mittels Zentrifugation, wurde dieser zweimal mit je 100 ml destilliertem Wasser 5 Minuten ausgeschüttelt, um das Aceton zu entfernen. Nach Trocknung des n-Heptanextraktes über Natriumsulfat wurde der Extrakt über eine Florisil-Säule gereinigt. Das so gereinigte Eluat wurde mittels GC-AED vermessen. Die gaschromatographischen Bedingungen sind Kapitel 4.1.3 zu entnehmen.

Der extrahierte Boden wurde gemäß DIN ISO 16703:2005-12 auf den Rest-MKW-Gehalt untersucht (Kapitel 5.1.5).

PAK-Bestimmung

Das TENAX wurde, nachdem es mit etwas destilliertem Wasser von anhaftenden Bodenpartikeln gereinigt und über Nacht bei 40 °C getrocknet wurde, dreimal mit je 80 ml n-Hexan ausgeschüttelt, wobei die letzte Extraktion über Nacht durchgeführt wurde. Die vereinigten n-Hexan-Extrakte wurden auf etwa 1 ml am Rotationsverdampfer eingeeengt und mit Acetonitril aufgenommen. Das restliche n-Hexan wurde unter einem Stickstoffstrom verdampft. Unter mehrfachem Nachspülen wurde die Acetonitril-Phase in einen geeigneten Messkolben überführt. Es wurde zur Marke aufgefüllt. Der Acetonitril-Extrakt wurde nach 10minütiger Zentrifugation bei 16.873 g in der Eppendorf Tischzentrifuge (Centrifuge 5418) je nach zu erwartendem PAK-Gehalt mit Acetonitril verdünnt. 10 µl dieser Extrakte wurden per HPLC analysiert (Kapitel 5.1.2).

Der extrahierte Boden wurde nach Lufttrocknung gemäß DIN ISO 13877:2000-01 auf den Rest-PAK-Gehalt untersucht (Kapitel 5.1.4).

In Abbildung 16 sind die in der vorliegenden Dissertation erarbeiteten optimalen Extraktionsbedingungen für das TENAX-Verfahren zusammengestellt.

| | |
|-----------------------------------|---|
| <u>TENAX-Extraktion</u> | |
| Bodeneinwaage: | 10,0 g |
| TENAX: | 10 g |
| Extraktionsbedingungen: | 200 ml 0,01 M Calciumchloridlösung; 24 h Horizontalschüttler 150 RPM |
| Temperatur: | 20 ± 2 °C |
| <u>PAK-Kontamination</u> | |
| Extraktion des TENAX: | dreimal mit 80 ml n-Hexan |
| Extraktion des Bodens: | DIN ISO 13877:2000-01 (Kapitel 5.1.4) |
| Aufreinigung des Boden-Extraktes: | Kieselgel 60 (falls erforderlich) |
| Einzelstoff-Analytik: | HPLC mit UV-Detektor (Kapitel 5.1.2) |
| <u>MKW-Kontamination</u> | |
| Extraktion des TENAX: | 40 ± 1 ml Aceton und 20 ± 0,1 ml n-Heptan- Standardlösung mit n-Decan und n-Tetracontan zur Abgrenzung des Integrierungsbereiches; Reinigung über 1 g Natriumsulfat und 1 g Florisil |
| Extraktion des Bodens: | DIN ISO 16703:2005-12 (Kapitel 5.1.5) |
| Einzelstoff-Analytik: | GC mit AE-Detektor (Kapitel 5.1.3) |

Abbildung 16: Optimierte Extraktionsbedingungen des TENAX-Verfahrens.

5.4.4 Validierungsansätze - 6fach Extraktion

Im Zuge erster Validierungsansätze wurde der Standortboden HO-3 als Vertreter PAK-belasteter Altlastenböden in jeweils sechs Ansätzen mit HPCD bzw. TENAX extrahiert und Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

Im Falle der HPCD-Extraktion wurden jeweils 10,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, mit je 200 ml einer frisch angesetzten 50 mM HPCD-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist Kapitel 5.4.3.2 zu entnehmen.

Im Falle der TENAX-Extraktion wurden jeweils 10,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, mit 12 g TENAX versetzt und mit 200 ml einer 0,01 M Calciumchloridlösung 24 Stunden horizontal mit 150 RPM geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist in Kapitel 5.4.3.3 detailliert beschrieben.

Ebenso wurde als Vertreter MKW-belasteter Böden der Standortboden FZ-4 in jeweils sechs Ansätzen mit HPCD bzw. TENAX extrahiert und Mittelwert und Standardabweichung ermittelt.

Im Falle der HPCD-Extraktion wurden jeweils 25,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, mit je 500 ml einer frisch angesetzten 50 mM HPCD-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Die weitere Vorgehensweise ist in Kapitel 5.4.3.2 beschrieben.

Im Falle der TENAX-Extraktion wurden jeweils 10,0 g Boden, bezogen auf die Trockenmasse, mit 12 g TENAX versetzt und mit 200 ml einer 0,01 M Calciumchloridlösung 24 Stunden horizontal mit 150 RPM geschüttelt. Das weitere Vorgehen ist Kapitel 5.4.3.3 zu entnehmen.

6 ERGEBNISSE UND DISKUSSION DER PRAKTISCHEN ARBEITEN

Im Folgenden werden die Ergebnisse des praktischen Teils der Doktorarbeit vorgestellt. Dazu werden die einzelnen Arbeitspakete, wie sie im konzeptionellen Aufbau in Abbildung 1 dargestellt sind, nacheinander bearbeitet. So werden zuerst in Kapitel 6.2 die Ergebnisse der Versuche zur Durchführbarkeit und Optimierung der ausgewählten Methoden dargestellt. Daran schließen sich die Resultate aus den Studien an gealterten, aufdotierten Referenzböden (Kapitel 6.3) und an Altlastenböden (Kapitel 6.4) an. Jedes Unterkapitel wird mit einer kurzen Bewertung und einer Schlussfolgerung für den weiteren Einsatz im Rahmen der Doktorarbeit abgeschlossen.

6.1 Etablierung des Methodenspektrums

In Kapitel 6.1 wird zunächst die Etablierung von Standardverfahren vorgestellt, die für die Erarbeitung der angestrebten Ergebnisse essentiell sind. Dabei wird kurz auf die Durchführbarkeit der Verfahren im Rahmen der Promotion, die erreichten Nachweisgrenzen und Standardabweichungen eingegangen.

6.1.1 PAK-Einzelstoffanalytik

Die PAK-Analytik wurde in Anlehnung an Verfahren B der DIN ISO 13877:2000-01 „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Verfahren“, wie im Material und Methodenteil beschrieben, durchgeführt.

Von allen im Rahmen der Dissertation bearbeiteten Proben wurden jeweils mindestens doppelte Ansätze mitgeführt und aus ihnen der Mittelwert bestimmt.

Mit Hilfe der Software „sqz2000“ wurden die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen für die einzelnen 16 EPA-PAK ermittelt und die über die Gerätesoftware der HPLC-Anlage erstellten Kalibrierungen auf Linearität überprüft.

Die Nachweisgrenzen lagen für alle PAK bei 0,1 mg/kg. Die Bestimmungsgrenzen lagen bei 0,2 mg/kg und für Benzo(a)anthracen, Chrysen, Benzo(k)fluoranthren und Benzo(a)pyren bei 0,3 mg/kg. Für die Bearbeitung von Altlastenböden mit Kontaminationen im mg/kg-Bereich ist die hier erreichte Bestimmungsgrenze ausreichend. Durch sechsfach Injektion der gleichen Probe wurde die relative Standardabweichung (RSD) des HPLC-Verfahrens ermittelt, exemplarisch ergaben sich für Phenanthren 1,1 %, für Pyren 1,3 %

und für Benzo[g,h,i]perylen 2,0 %. Durch regelmäßige Injektion von Kalibrierlösungen – etwa nach jeweils 10 Probenläufen – wurden die Retentionszeiten und die Kalibrierung überprüft.

Aufgrund der geringen Bodeneinwaagen von bis zu 5 g bei den 3-Phasen-Extraktionen und der Persulfatoxidation, wurden der PAK-Gesamtgehalt und der PAK-Restgehalt mittels einer Schüttelextraktion ermittelt. Die Böden wurden mit einem Lösungsmittelgemisch aus n-Hexan/Wasser/Aceton in einem Verhältnis von 5/5/2 (v/v/v) extrahiert. Dieses Verfahren wurde einer Soxhlet-Extraktion vorgezogen, da so im Falle der Restgehaltsbestimmung ohne Materialverlust durch Umfüllen in Extraktionshülsen in einem Ansatz (Ein-Topf-Verfahren) extrahiert werden konnte. Bei den hier eingesetzten sehr geringen Bodenmengen von 1 g bis 5 g käme es zudem bei den zur Verfügung stehenden Soxhletapparaturen mit einem Extraktionsvolumen von 100 Millilitern zu erheblichen Verdünnungseffekten und zu Problemen beim Erreichen ausreichender Bestimmungsgrenzen. Die relative Gleichwertigkeit beider Verfahren wurde durch Vergleich der Ergebnisse und durch Ermittlung der Reproduzierbarkeit in einer 6-fach-Bestimmung bestätigt. So ergaben sich für die Soxhlet-Extraktion bei einer Bodeneinwaage von etwa 20 g (Trockenmasse) für Phenanthren eine relative Standardabweichung von 6,9 %, für Pyren 2,6 % und für Benzo[g,h,i]perylen 5,2 %. Die n-Hexan/Wasser/Aceton-Schüttelextraktion ergab bei einer Einwaage von etwa 5 g (Trockenmasse) für Anthracen eine relative Standardabweichung von 1,4 % und für Pyren von 1,1 %.

6.1.2 MKW-Summenparameterbestimmung

Die MKW wurden als Summenparameter in Anlehnung an DIN ISO 16703: 2005-12 „Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C₁₀ bis C₄₀“ bestimmt.

Abweichend von der Norm wurde ein Atomemissionsdetektor (AED) anstelle eines Flammenionisationsdetektors (FID) eingesetzt. Die Gleichwertigkeit beider Detektoren wurde im Forschungsbericht 272 (2005) der Bundesanstalt für Materialforschung (BAM) „Certified reference materials for the determination of mineral oil hydrocarbons in water, soil and waste“ nachgewiesen.

Bei jeder Probenserie wurde je nach erwartetem Gehalt in einem entsprechenden Konzentrationsbereich mit mindestens sechs Kalibrierpunkten kalibriert und die Kalibrierung mit Hilfe der Software „sqs2000“ ausgewertet und auf Linearität überprüft. Die Proben wurden aufgrund der so erstellten Kalibrierfunktionen ausgewertet. Die

Kalibrierung wurde während einer Probenserie mehrfach durch Messung eines Standards überprüft. Alle Proben wurden mindestens in Zweierparallelen geführt und aus ihnen der Mittelwert bestimmt. Die Bestimmungsgrenze lag bei < 100 mg/kg. Es wurden Wiederfindungen von 97 % erhalten. Die Standardabweichung lag bei 2 %.

6.1.3 Radioaktivitätsbestimmung mittels Szintillationsmessung

Zum Nachweis radioaktiver Strahlung diente die Szintillationsmessung.

Die radioaktiv markierten Stoffe werden in flüssigen Szintillatoren gelöst. Dort regt die von den radioaktiven Stoffen ausgehende β -Strahlung Szintillatoren an. Die Energie wird als Fluoreszenzlicht abgestrahlt und in einem Photomultiplier in elektronische Impulse umgesetzt. Diese Impulse werden gezählt und mit Hilfe von Quenchkurven die Radioaktivität der Lösung berechnet.

Je nach zu messender Ausgangslösung, ob wässrig oder organisch, werden entsprechende Szintillationscocktails eingesetzt, so dass eine homogene Messlösung resultiert. Die Proben werden gegen einen Background – eine Probe ohne radioaktive Substanz – gemessen, um die Hintergrundstrahlung zu eliminieren. Die Zählzelle des Gerätes wird durch regelmäßige Messung eines Standards überprüft.

Es wurden die Mittelwerte aus Parallelproben bestimmt. Jede Probe wurde zehn Minuten als Doppelprobe gemessen, um die Sensitivität der analytischen Methode zu steigern und zur Absicherung der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

6.1.4 Biologischer Abbau

Der aerobe Abbaueversuch wurde nach OECD 307, wie unter Kapitel 5.2.5 erläutert, in einem Durchflussbiometer durchgeführt.

Die durch die Mineralisierung des ^{14}C -Phenanthrens entstehenden flüchtigen radioaktiven Substanzen wurden in den Vorlagen absorbiert. Die Waschflaschen enthielten zum einen Ethylenglycol, zum Auffangen von flüchtigen, organischen Substanzen, zum anderen 1M Schwefelsäure, zum Auffangen von flüchtigen, basischen Substanzen und 1M Natronlauge, zum Auffangen von bei der Mineralisierung entstehendem Kohlenstoffdioxid. Die einzelnen Lösungen standen einer weiterführenden Analytik, zur eventuellen Diagnostik der absorbierten Abbauprodukte und zur Bestimmung der freigesetzten radioaktiven Anteile zur Verfügung.

In der vorliegenden Dissertation wurde der aerobe mikrobielle Abbau der dotierten Böden neben unmarkierten PAK mit radioaktiv markiertem Phenanthren ([9- ^{14}C]Phenanthren) durchgeführt.

Durch die radioaktive Markierung sind der Transport und der Verbleib der markierten Substanz und ihrer Abbauprodukte über alle Pfade analytisch verfolgbar. Damit können die Mineralisation zu $^{14}\text{CO}_2$, die Entstehung flüchtiger Schadstoffbestandteile, extrahierbare originäre Verbindungen und Metabolite und nicht extrahierbare Rückstände aufgezeichnet werden. Eine Massenbilanzierung ist somit möglich. Die folgende Aufzählung gibt einen Überblick zu den einzelnen Schritten:

- Extrahierbare originäre ^{14}C -Verbindung oder deren Metabolite
 - Extraktion des Bodens mit organischen Lösungsmitteln (hier gemäß DIN ISO 13877:2000-10 mit Toluol) und Bestimmung der Radioaktivität im Extrakt durch LSC (liquid scintillation counting: Flüssig-Szintillationsmessung)
- Nicht extrahierbare ^{14}C -Rückstände
 - Verbrennung der extrahierten, gemörserten Bodenprobe. Entstehendes $^{14}\text{CO}_2$ wird in einer Scintillationsflüssigkeit aufgefangen und die Radioaktivität per LSC bestimmt.
- Mineralisierung zu $^{14}\text{CO}_2$
 - Absorption des bei der Mineralisierung entstehenden $^{14}\text{CO}_2$ in Natronlauge. Bestimmung der Radioaktivität in der Natronlauge durch LSC.
- Flüchtige organische ^{14}C -Verbindungen
 - Absorption der flüchtigen Verbindungen in Ethylenglycol und Schwefelsäure. Bestimmung der Radioaktivität in Ethylenglycol und in der Schwefelsäure durch LSC.

Eine weitere Möglichkeit der Ermittlung des abbaubaren PAK-Anteils für nicht radioaktiv markierte oder auch radioaktiv markierte Proben liefert die Bestimmung der PAK-Gesamtgehalte vor und nach der Inkubationszeit mit Hilfe der erschöpfenden Soxhlet-Extraktion (DIN ISO 13877:2000-01) und die Bestimmung der MKW-Gesamtgehalte vor und nach der Inkubationszeit gemäß DIN ISO 16703: 2005-12. Die Differenz dieser Werte ergibt die Summe der innerhalb der betrachteten Zeitspanne (Inkubationszeitraum) abgebauten und der nicht extrahierbar in der Bodenmatrix festgelegten Anteile. Zur Berechnung des abgebauten und in der Bodenmatrix festgelegten Schadstoffanteils gelten die folgenden Gleichungen.

Berechnung des abgebauten und festgelegten Anteils (Gleichung [A]):

$$\text{Gesamtgehalt vor Inkubation} - \text{Gesamtgehalt nach Inkubation} = \text{abgebauter} + \text{festgelegter Anteil} \quad [\text{A}]$$

Durch Einbeziehung mitgeführter Sterilproben, in welchen lediglich Festlegungsprozesse und kein Abbau ablaufen, kann der in der Bodenmatrix unabhängig von biologischen Prozessen festgelegte Anteil ermittelt und so der abgebaute Anteil berechnet werden. Dazu werden ebenfalls die Gesamtgehalte vor und nach der Inkubationszeit mit erschöpfender Soxhlet-Extraktion für die Schadstoffgruppe der PAK (DIN ISO 13877: 2000-01) und gemäß DIN ISO 16703: 2005-12 für die Schadstoffgruppe der MKW ermittelt.

Berechnung des festgelegten Anteils aus den Sterilproben (Gleichung [B]):

$$\text{Gesamtgehalt vor Inkubation} - \text{Gesamtgehalt nach Inkubation} = \text{festgelegter Anteil} \quad [\text{B}]$$

Durch Differenzbildung erhält man den berechneten abgebauten Anteil.

Berechnung des abgebauten Anteils (Gleichung [C]):

$$[\text{A}] - [\text{B}] = \text{abgebauter Anteil} \quad [\text{C}]$$

Die einzelnen Proben des Abbauversuches wurden als Parallelproben geführt und aus ihnen der Mittelwert berechnet.

Der abbaubare Schadstoffanteil (PAK und MKW) der in der vorliegenden Dissertation betrachteten Altlastenböden wurde durch Differenzbildung aus dem Gesamtschadstoffanteil vor und dem Gesamtschadstoffanteil nach Inkubation der Altlastenböden, ohne Berücksichtigung eventueller NER-Bildung, ermittelt. Hierbei wurde vorausgesetzt, dass die Bildung nicht extrahierbarer Rückstände (NER) bei den hier vorliegenden Altlasten – die Schadensfälle liegen bereits viele Jahrzehnte zurück – vernachlässigbar gering ist und aus diesem Grunde keine entscheidende Rolle mehr spielt. Dies wird aus Abbildung 2 – Aufteilung einer Kontamination in Verfügbarkeiten – die den zeitlichen Verlauf eines Schadenfalles kommentiert, ersichtlich.

6.2 Versuche zur Durchführbarkeit – Schritt 2

Im zweiten Schritt der Dissertation, wie in Abbildung 17 skizziert, wurde die Durchführbarkeit der Persulfatoxidation und der 3-Phasenextraktion mit XAD-2, TENAX oder HPCD als 3. Phase getestet.

Um vergleichbare Bedingungen vorliegen zu haben, wurden alle Versuche des Schrittes 2 mit dem gleichen Bodenmaterial, einem sandigen Referenzboden (RefeSol 01-A), der < 2 mm gesiebt wurde, durchgeführt. Aus arbeitstechnischen Gründen war es jedoch notwendig die Dotierung des Bodens für die einzelnen Verfahren getrennt durchzuführen, dabei wurde ein ähnlicher Schadstoffgesamtgehalt eingehalten.

Dem unterschiedlichen Verhalten im Boden, im Bezug auf Sequestrierung, Extrahierbarkeit und Abbaubarkeit, Rechnung tragend, wurden Vertreter der nieder-, mittel- und hochmolekularen PAK eingesetzt. Damit wurde überprüft, ob die unterschiedlichen Stoffeigenschaften und das Schadstoffverhalten durch die einzelnen Methoden wiedergegeben werden können. Die Aufnahme der Extraktionskinetiken sollte Aussagen über die Dauer bis zur Plateaueinstellung liefern, d.h. bis sich ein Gleichgewicht zwischen von der Bodenmatrix nachlösbarem und über die Bodenlösung extrahierbarem Schadstoffanteil einstellte. Dadurch konnte eine Wertung der einzelnen Methoden hinsichtlich ihres Zeitaufwandes vorgenommen werden.

Zudem wurde mit dem gleichen Referenzboden (RefeSol 01-A) ein entsprechender aerober Schadstoffabbautest durchgeführt, um mögliche Korrelationen mit den Ergebnissen der Extraktionsverfahren bzw. der Persulfatoxidation aufzuzeigen.

Extraktionskinetiken und aerober Abbaueversuch wurden an einer nicht gealterten Kontamination durchgeführt.

Innerhalb dieser Versuchsreihe sollte ein direkter Vergleich der XAD-2, TENAX- und HPCD-Extraktion und der Persulfatoxidation erfolgen, der so in der Literatur noch nicht beschrieben wurde. Gleiche Versuchsbedingungen wie Bodenart, eingesetzte Schadstoffe und gleiche Schadstoffgehalte ermöglichten den Vergleich der Verfahren untereinander.

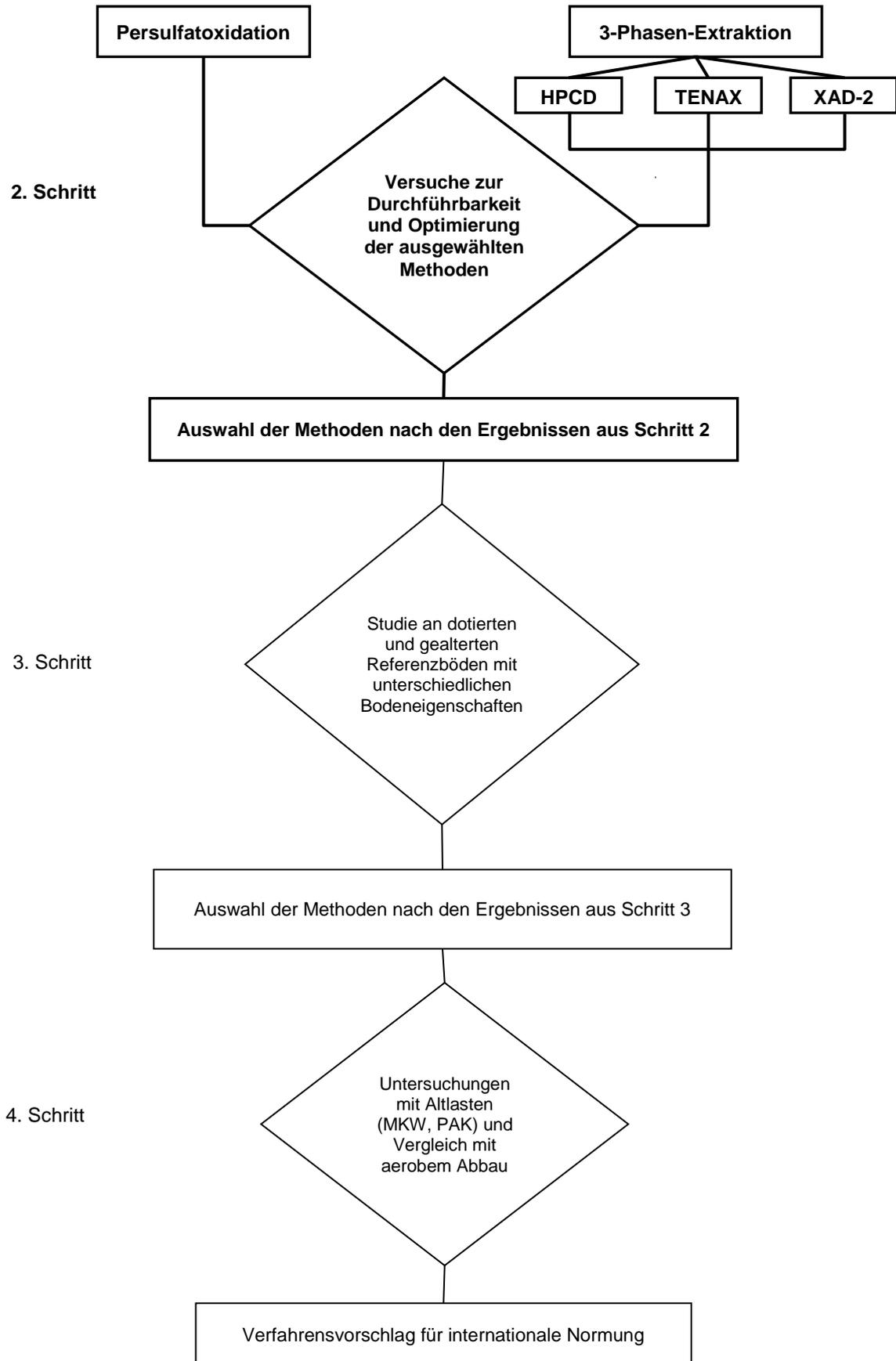


Abbildung 17: Konzeptioneller Aufbau – Schritt 2.

6.2.1 Aerober Abbau

Nach 119tägiger Inkubation wurde der Versuch beendet, da sich der Abbau für alle Schadstoffe in der Plateauphase befand. Die Ergebnisse der Biomasseproben ergaben am Versuchsende eine reduzierte aber noch ausreichende Aktivität der vorhandenen Bodenmikroorganismen, d.h. der Eintritt in die Plateauphase des Abbaubversuchs war auf mangelnde Verfügbarkeit der PAK und nicht auf unzureichende Bodenmikroorganismen-tätigkeit in der Bodenprobe zurückzuführen.

Eine Bilanzierung der radioaktiven Substanzen ergab nach 119tägiger Inkubation Verluste in der Gesamtradioaktivität von etwa 59 %. Nach Auswertung aller Versuchsansätze, wie Sterilproben, Bestimmung des nicht extrahierbaren Rückstandes (NER) und Auswertung der Toluolextrakte, konnte berechtigt angenommen werden, dass die geringe Wiederfindung auf Verluste flüchtiger Substanzen zurückzuführen war. Da das System wöchentlich geöffnet wurde, um Waschflaschen zu wechseln und einen möglichen Wasserverlust der einzelnen Bodenproben, bedingt durch Verdampfen, durch Zugabe von Wasser auszugleichen, konnte es bei sehr hohen Mineralisierungsraten zu Verlusten flüchtiger Abbauprodukte kommen, was hier der Fall war. Aus diesen Gründen wurde auf eine Auswertung der Phenanthren-Mineralisierung anhand der $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung verzichtet.

Der Versuch wurde durch Ermittlung der PAK-Gesamtgehalte vor und nach der Inkubation gemäß DIN ISO 13877:2000-01 (Kapitel 5.1.4) und anschließender Quantifizierung per HPLC ausgewertet. Die abgebaute Phenanthrenmenge wurde zudem mittels Radioaktivitätsmessung in den jeweiligen Toluolextrakten der Sterilprobe und der Bodenproben vor und nach Abbau und über die Bestimmung des nicht extrahierbaren Rückstandes, wie in Kapitel 6.1.4 beschrieben, bestimmt.

Für die Sterilproben ergaben sich über den gesamten Versuchszeitraum Massenbilanzen von 92,2 bis 96,1 %. Diese hohen Wiederfindungen untermauern die Aussage, dass die geringen Wiederfindungen im aeroben Abbau auf Verluste der flüchtigen Substanzen zurückzuführen sind.

In Tabelle 18 sind die Schadstoffgesamtgehalte der betrachteten PAK vor und nach einer Inkubationszeit von 119 Tagen bei 20 ± 2 °C bzw. im Falle der Sterilproben nach einer Lagerungszeit von 119 Tagen zusammengestellt. Der abgebaute Anteil, angegeben in [%] bezogen auf den Startgehalt, wurde, wie unter 6.1.4 beschrieben, berechnet.

Tabelle 18: Schadstoffgesamtgehalte nach 119 Tagen Inkubation bzw. Lagerung bei 20 ± 2 °C.

Aufgeführt sind die Startgehalte, die Restgehalte nach 119tägiger Inkubation in [mg/kg] und der Restgehalt in [%] bezogen auf den Startgehalt, sowie die Gehalte in den Sterilproben in [mg/kg] und [%] für Phenanthren, Anthracen, Fluoren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Boden: RefeSol-01-A, keine Alterung der Kontamination; Mittelwert aus 2 Parallelen.

| PAK | Startgehalt [mg/kg] | Restgehalt im Boden [mg/kg] | Restgehalt im Boden [%] | Sterilprobe [mg/kg] | Sterilprobe [%] | abgebauter Anteil (berechnet)* [%] |
|----------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|---------------------|-----------------|------------------------------------|
| Phenanthren | 4,6 | 0,6 | 8 | 4,5 | 90 | 88 |
| Anthracen | 5,6 | 0,6 | 11 | 5,1 | 91 | 80 |
| Fluoren | 4,4 | <0,2 | <5 | 3,8 | 86 | 86 |
| Pyren | 5,9 | 1,4 | 24 | 5,7 | 97 | 73 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | 1,8 | 2,0 | 111 | 1,8 | 100 | n.q. |

*Startgehalt minus Summe aus Restgehalt und festgelegtem Anteil

n.q. = nicht quantifizierbar

Während der Gehalt des Benzo[g,h,i]perylens über den betrachteten Zeitraum konstant bleibt, nimmt der Gehalt von Phenanthren, Anthracen, Fluoren und Pyren deutlich ab. Anhand des Abbaupotentials – Abnahme des extrahierbaren Anteils bezogen auf die Zeit – lassen sich die PAK in ihrem Abbauverhalten gewichten. Dies lässt sich auch sehr gut aus den Diagrammen Abbildung 18 bis Abbildung 22, in welchen die Abbau- und Festlegungskinetiken graphisch dargestellt sind, ablesen.

Während Benzo[g,h,i]perylen nicht und Pyren langsamer mit einer deutlichen lag-Phase und zu einem geringeren Prozentsatz abbaubar ist, wird Phenanthren am schnellsten abgebaut. Daraus ergibt sich folgende Abbaureihenfolge: Phenanthren ≥ Fluoren > Anthracen > Pyren >>> Benzo[g,h,i]perylen.

Die Kurvenverläufe der Abbaukinetiken spiegeln gleichzeitig Abbau- und Festlegungsprozesse wider. Dargestellt wird folglich der Anteil, der sich einer analytischen Bestimmung entzieht, weil er entweder abgebaut oder in der Bodenmatrix nicht extrahierbar festgelegt ist. Da, wie unter Kapitel 3.4.2 bereits erläutert, PAK-Abbauprodukte nur in geringen Mengen als NER festgelegt werden, kann somit aus den Werten des Abbaues und der Sterilproben die abgebaute Menge abgeschätzt werden.

Für Benzo[g,h,i]perylen kann kein Abbau verzeichnet werden, während die Abbauraten für die dreikernigen PAK Phenanthren, Fluoren und Anthracen näherungsweise zwischen 80 und 86 % und für das vierkernige Pyren bei etwa 73 % liegen.

Während der gesamten Versuchsdauer konkurrieren Abbauprozesse und Festlegungsprozesse miteinander.

Die Betrachtung der Schadstoffgehalte in den Sterilproben über den gesamten Versuchszeitraum, dargestellt in Abbildung 18 bis Abbildung 22, zeichnet ein Bild der ablaufenden Festlegungsprozesse. So nimmt der extrahierbare Anteil bei den hier betrachteten PAK innerhalb des Versuchszeitraumes von 119 Tagen um etwa 2 bis 14 % im Rahmen analytischer Schwankungen ab.

In Abbildung 18 bis Abbildung 22 sind die Ergebnisse des aeroben Abbauersuchs graphisch aufbereitet. Die Gehalte der Steril- und der Abbau-Proben für die einzelnen PAK wurden aus den jeweiligen Toluol-Extrakten per HPLC ermittelt. Die Gehalte wurden in Prozent des Anfangsgehaltes aufgetragen. Die abgebaute Menge des einzelnen Schadstoffes wurde über die Schadstoff-Restgehalte in Sterilprobe und Bodenprobe zum jeweiligen Probenahmezeitpunkt abgeschätzt und ebenfalls graphisch dargestellt.

Die Auswertung des Phenanthrenabbaus wurde über die Messung der Radioaktivität der einzelnen Extrakte mittels Szintillation vorgenommen.

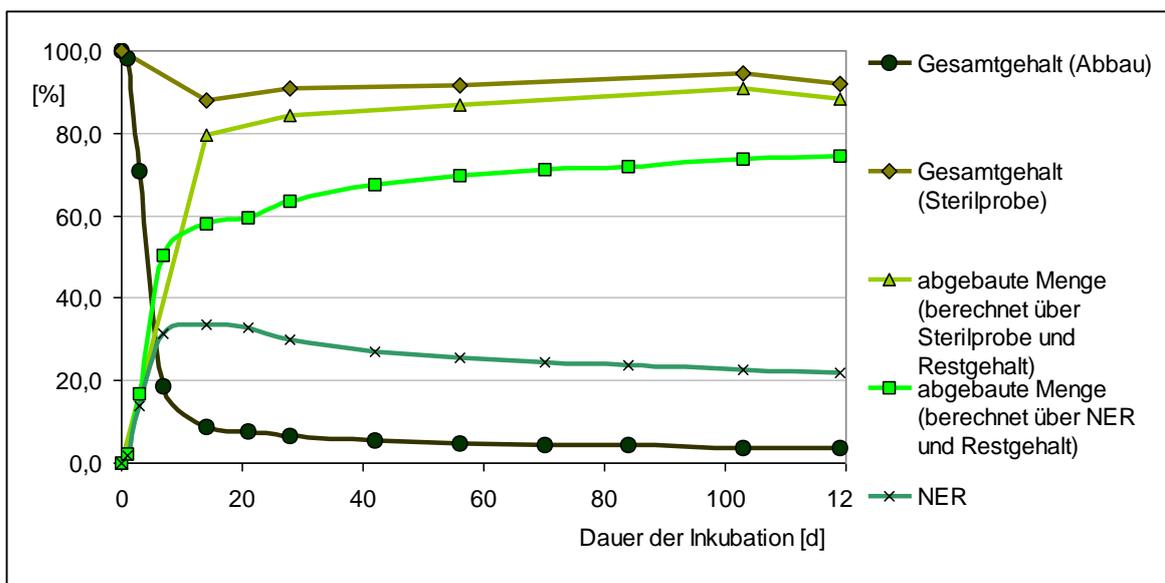


Abbildung 18: Aerober Phenanthren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist der Phenanthren-Gehalt in [%] bezogen auf den Anfangsgehalt gegen die Inkubationszeit. Ausgewertet wurde über die Radioaktivitätsmessung. Mittelwert aus 2 Parallelen. NER = nicht extrahierbare Rückstände

Wie Abbildung 18 zeigt, beginnt der Phenanthrenabbau sofort und erreicht bereits nach 3 Wochen die Plateauphase. Bis zu diesem Zeitpunkt können bereits nur noch etwa 8 % des ursprünglichen Phenanthrengehaltes mittels Toluol extrahiert werden. Ein Blick auf die Sterilproben zeigt, dass lediglich etwa 10 % des Anfangsgehaltes innerhalb der

Versuchsdauer durch Festlegungsprozesse und Verflüchtigung analytisch nicht mehr nachweisbar sind. Unter Einbeziehung der Sterilproben ergibt sich ein abgebauter Anteil von etwa 88 %.

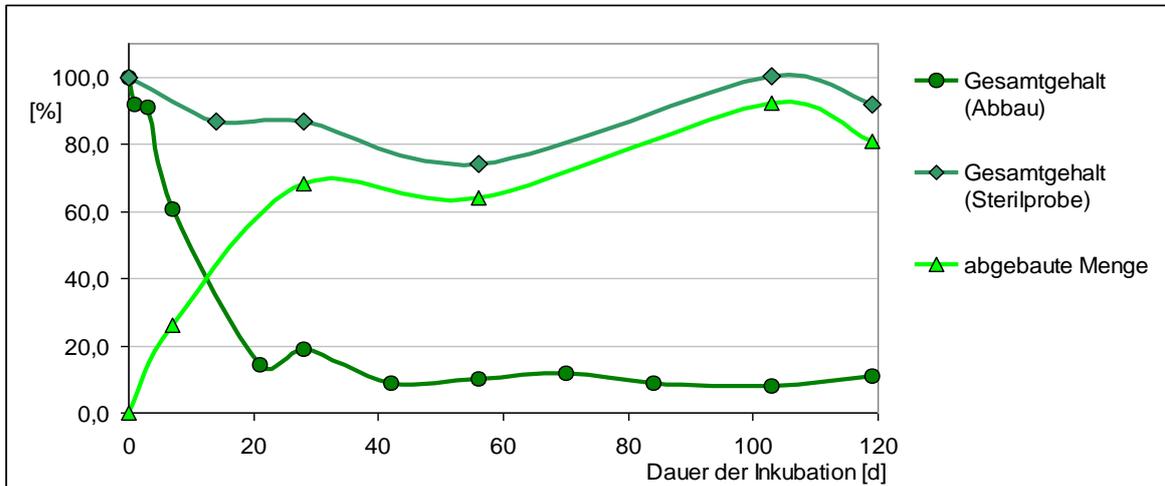


Abbildung 19: Aerobes Anthracen-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist der Anthracen-Gehalt in [%] bezogen auf den Anfangsgehalt gegen die Inkubationszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

Abbildung 19 zeigt die entsprechenden Kinetiken des Anthracens. Der Abbau beginnt direkt und erreicht nach etwa 40 Tagen die Plateauphase. Die Abnahme des Anthracens verläuft im Vergleich mit Phenanthren deutlich langsamer. Erst nach 20 Tagen sind etwa 80 % des Anfangsgehaltes nicht mehr extrahierbar. Am Versuchsende sind noch etwa 10 % des Anfangsgehaltes extrahierbar. Unter Einbeziehung der Festlegungskinetik ergibt sich eine abgebaute Menge von etwa 80 %.

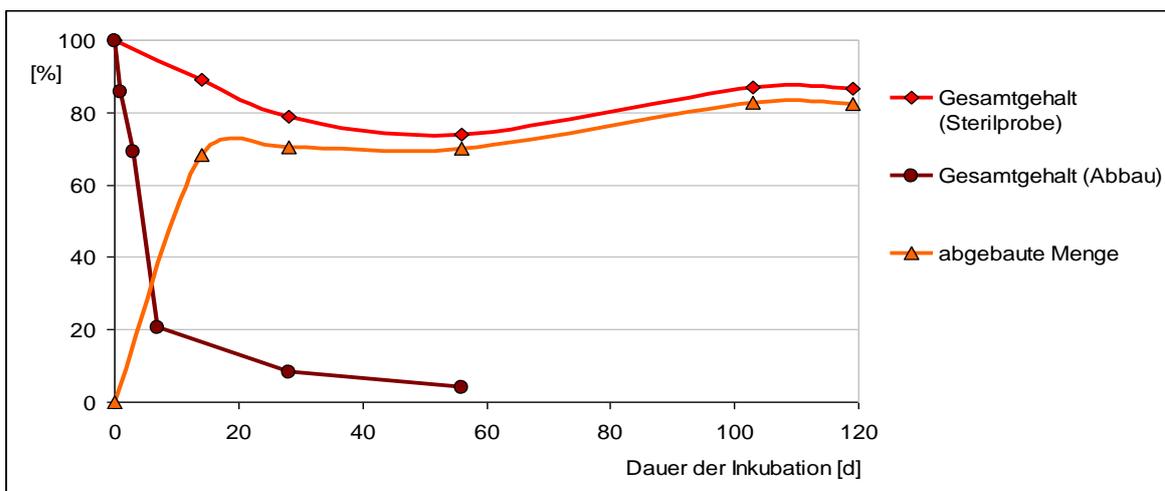


Abbildung 20: Aerobes Fluoren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist der Fluoren-Gehalt in [%] bezogen auf den Anfangsgehalt gegen die Inkubationszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

Abbildung 20 zeigt die entsprechenden Kinetiken des Fluorens. Der Abbau beginnt sofort. Auch hier ist nach etwa 40 Tagen die Plateauphase erreicht. Die Abnahme des Fluorens ist mit der des Phenanthren vergleichbar. So sind auch hier bereits nach 7 Tagen etwa 80 % des Anfangsgehaltes nicht mehr extrahierbar. Fluoren-Restgehalte nach mehr als 60 Tagen Inkubation konnten analytisch nicht mehr detektiert werden.

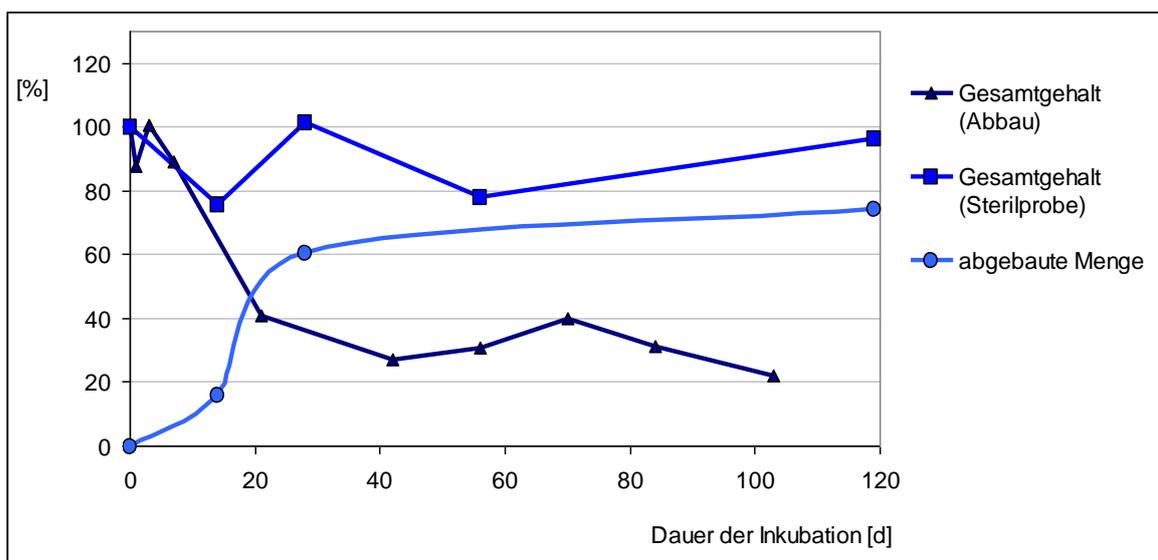


Abbildung 21: Aerober Pyren-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.
Aufgetragen ist der Pyren-Gehalt in [%] bezogen auf den Anfangsgehalt gegen die Inkubationszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

Abbildung 21 zeigt die entsprechenden Kinetiken des Pyrens. Die einzelnen Werte unterliegen hier deutlicheren Schwankungen als für Phenanthren, Fluoren und Anthracen. Dennoch wird hier ebenfalls nach etwa 40 Tagen die Plateauphase erreicht. Die Abnahme des Pyrens verläuft mit einer anfänglichen lag-Phase deutlich langsamer als die oben genannten 3-Ring-PAK. Nach 119 Tagen sind noch etwa 22 % des Anfangsgehaltes extrahierbar. Unter Einbeziehung der Festlegungskinetik ergibt sich eine abgebaute Menge von etwa 73 %.

Abbildung 22 zeigt die entsprechenden Kinetiken des Benzo[g,h,i]perylens. Die einzelnen Werte unterliegen hier deutlichen Schwankungen. Die Kurvenverläufe der Abbau- und der Festlegungsprozesse verhalten sich ähnlich. Es ist kein Abbau erkennbar.

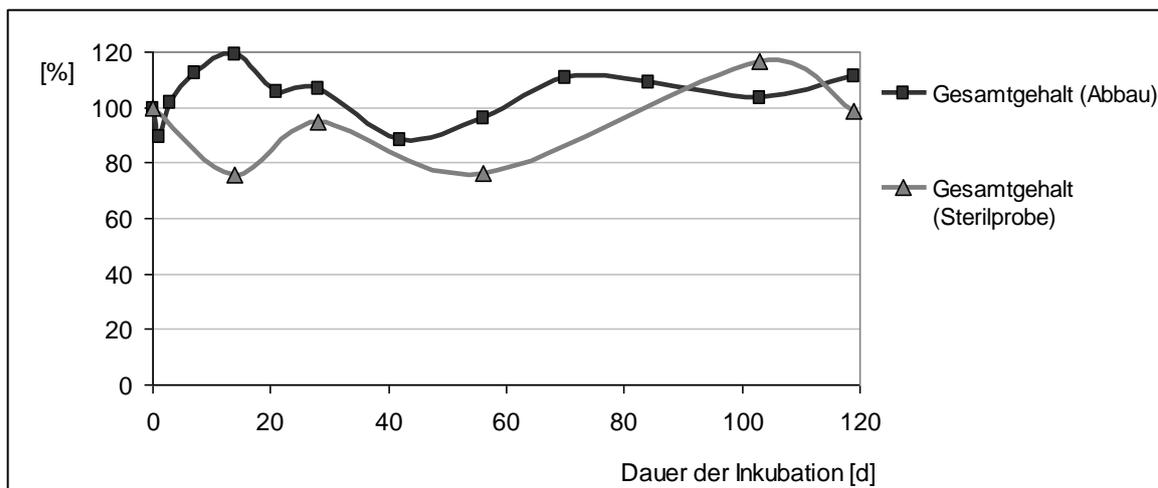


Abbildung 22: Aerober Benzo[g,h,i]perylen-Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist der Benzo[g,h,i]perylen-Gehalt in [%] des Anfangsgehaltes gegen die Inkubationszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

6.2.2 TENAX-Extraktion

Zur Überprüfung des TENAX-Extraktionsverfahrens wurde eine Desorptionskinetik über einen Zeitraum von 192 Stunden aufgenommen.

Der Referenzboden RefeSol 01-A wurde mit Phenanthren, Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen dotiert, so dass Gehalte zwischen 1,8 und 3,1 mg/kg und ein Gesamt-PAK-Gehalt von etwa 13 mg/kg resultierten. Die in den Versuchsansätzen des Schrittes 2 eingesetzten Schadstoffmengen richten sich nach den im Anhang 2 der Bundesbodenschutz- und Altlastenverordnung für den Wirkungspfad Boden-Mensch (direkter Kontakt) festgelegten Prüfwerte für Benzo(a)pyren von 2 mg/kg (Kinderspielflächen) bis 10 mg/kg (Park- und Freizeitanlagen). In der Arbeit von Cornelissen et al. (1998) lagen die Gesamt-PAK-Gehalte mit 40 bis 1000 mg/kg wesentlich höher, so dass davon ausgegangen werden konnte, dass die in diesem Arbeitsschritt eingesetzte TENAX-Menge von 0,25 g TENAX je 2 g Boden nach Oen et al. (2006), abweichend von den in den Studien von Cornelissen et al. (1998) eingesetzten 1 g Boden und je Probenahmezeitpunkt 0,6 g TENAX, ausreichend war.

Zu jedem Probenahmezeitpunkt wurde das TENAX abgetrennt und durch frisches TENAX ersetzt. Das abgetrennte TENAX wurde mit n-Hexan extrahiert. Nach Beendigung des Versuches wurde der Boden mit n-Hexan/Aceton/Wasser extrahiert, so dass die durch TENAX-extrahierte und die nicht extrahierte Rest-PAK-Menge als Daten zur Verfügung standen.

In Abbildung 23 sind die Ergebnisse der Desorptionskinetik graphisch dargestellt. Dazu wurden die von TENAX desorbierten Anteile in Prozent, bezogen auf den jeweiligen Anfangsgehalt, gegen die Extraktionszeit aufgetragen. Die Daten wurden durch Aufsummieren der bis zum jeweiligen Probenahmezeitpunkt bereits extrahierten Mengen erhalten.

Die Desorption wurde über einen Zeitraum von 192 Stunden aufgenommen. Sie beginnt sofort und verläuft in den ersten sechs Stunden für jeden PAK sehr schnell. Der Hauptteil des extrahierbaren Anteils liegt nach 24 Stunden an TENAX sorbiert vor. Danach flacht die Desorptionskurve ab. Das Plateau wird für Phenanthren, Fluoren und Anthracen nach 24 Stunden und für Pyren nach 48 Stunden erreicht. Auffällig ist, dass das Plateau im Falle des Benzo[g,h,i]perylen nicht erreicht wird. Vielmehr steigt die Desorptionskurve nach 24 Stunden weiter an.

Folgende Abstufung hinsichtlich der desorbierten Menge kann vorgenommen werden: Fluoren \geq Phenanthren \geq Anthracen $>$ Pyren \ggg Benzo[g,h,i]perylen. Signifikante Unterschiede bestehen zwischen niedermolekularen PAK und dem 6-Ring-PAK Benzo[g,h,i]perylen.

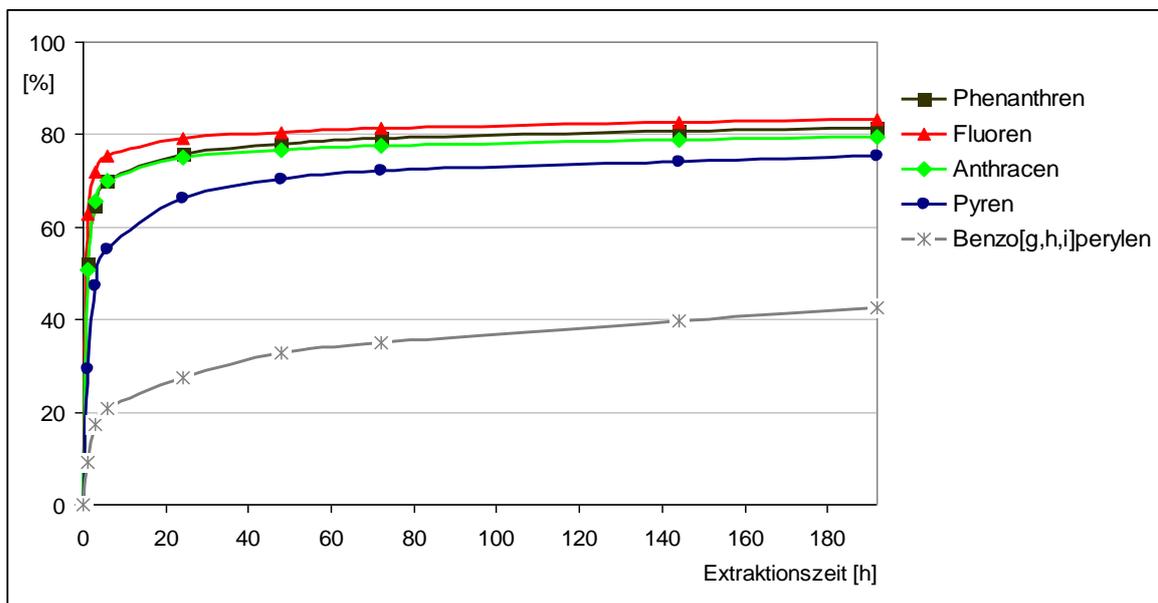


Abbildung 23: TENAX-Desorptionskinetik in RefeSol 01-A nach mehrfachem TENAX-Erneuern, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist die von TENAX extrahierte Menge in % des Anfangsgehaltes gegen die Extraktionszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

Cornelissen et al. (1998) beschreiben die Desorption von PAK in Anwesenheit von TENAX als zweiphasig, mit einer schnellen Anfangsphase, in der der Hauptteil des verfügbaren Schadstoffanteils extrahiert wird, und einer folgenden langsamen Phase. Dies wird im Falle des Benzo[g,h,i]perylen bestätigt. In diesem Falle schließt sich nach

einer schnellen Anfangsphase von etwa 24 Stunden Dauer eine langsamere Desorptionsphase an. Für die niedermolekularen PAK, die nach einer Desorptionszeit von 24 Stunden bereits zu etwa 80 % desorbiert sind, kann das Vorliegen einer langsameren Desorptionsphase bei diesem Versuchsansatz nicht bestätigt werden.

In einem weiteren Versuchsansatz wurden 2 g des kontaminierten Bodens mit 0,5 g TENAX versetzt und einmalig 24 Stunden ausgeschüttelt. Ziel war es zu überprüfen, ob eine einmalige Extraktion, gegenüber der Extraktion unter mehrfachem Erneuern des TENAX, ausreicht, den Plateauzustand zu erfassen, so dass eine langwierige Aufnahme der Desorptionskinetik zu umgehen ist. Zumal, wie bereits in Kapitel 4.3 beschrieben wurde, diesbezüglich unterschiedliche Ergebnisse von verschiedenen Arbeitskreisen vorliegen.

In Tabelle 19 sind die Ergebnisse der beiden Versuchsansätze aufgeführt. Die nach 24 h und 192 h innerhalb der Aufzeichnung der Desorptionskinetik an TENAX sorbierten Schadstoffanteile sind den während einer einmaligen 24stündigen TENAX-Extraktion an TENAX sorbierten Schadstoffgehalten vergleichend gegenübergestellt. Angegeben wurden die Ergebnisse in Prozent bezogen auf den jeweiligen Startgehalt.

Die nach 192stündigem Extrahieren und 8 Probenahmen mit einem Einsatz von insgesamt 2 g TENAX extrahierten Schadstoffmengen unterscheiden sich im Falle des Benzo[g,h,i]perylens signifikant von den innerhalb von 24 Stunden und einer Gesamt-TENAX-Menge von 1 g sorbierten Mengen. Der innerhalb einer 192stündigen Extraktion extrahierte Benzo[g,h,i]perylen-Anteil von 42,7 % des Anfangsgehaltes steht einem innerhalb von 24 Stunden extrahierten Anteil von 27,6 % gegenüber. Bei der Extraktion des Benzo[g,h,i]perylens spielt daher die Dauer der Extraktion eine entscheidende Rolle. Dies wird in Abbildung 23 verdeutlicht.

Tabelle 19: Vergleich der verschiedenen TENAX-Extraktionsansätze mit dem aeroben Abbaueversuch in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination.
 Angegeben sind die von TENAX extrahierten Anteile in % bezogen auf den Startgehalt; Mittelwert aus 2 Parallelen

| | Phenanthren | Fluoren | Anthracen | Pyren | Benzo[g,h,i]-perylen |
|--|-------------|---------|-----------|-------|----------------------|
| 192 h mehrfaches TENAX-Erneuern (2 g TENAX) [%] | 81,5 | 83,2 | 79,5 | 75,3 | 42,7 |
| 24 h mehrfaches TENAX-Erneuern (1 g TENAX) [%] | 79,2 | 75,8 | 75,0 | 66,4 | 27,6 |
| 24 h einmalige Extraktion (0,5 g TENAX) [%] | 66,0 | 62,9 | 63,2 | 54,3 | 16,2 |
| abgebaute Menge (berechnet) [%] | 85 | 86 | 80 | 73 | n.e. |

n.e. = nicht ermittelbar

h = Stunden

Ein Vergleich der nach 24stündiger Extraktion – innerhalb der Extraktionskinetik - mit vierfachem Erneuern des TENAX (insgesamt 1 g TENAX) und der nach einmaliger 24stündiger Extraktion (0,5 g TENAX) erhaltenen Werte zeigt, dass mit einer einmaligen Extraktion etwa 10 % weniger extrahiert wurde. Dieser Unterschied ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass zu geringe TENAX-Mengen bei der einmaligen Extraktion eingesetzt wurden und nicht genug Adsorptionskapazität zur Verfügung stand. Diesem Sachverhalt wurde in Schritt 3 vertiefend nachgegangen.

In Tabelle 19 werden die Ergebnisse des aeroben Abbaus den Ergebnissen der TENAX-Extraktion vergleichend gegenübergestellt.

Die einmalige 24stündige TENAX-Extraktion scheint die für einen Abbau zur Verfügung stehende Schadstoffmenge für alle betrachteten PAK, mit Ausnahme des Benzo[g,h,i]-perylens, zu unterschätzen, während die Werte nach 192stündiger Extraktion sehr gut mit der berechneten abgebauten Menge übereinstimmen. Die nach 24stündiger Extraktion innerhalb der Desorptionskinetik, mit einer TENAX-Gesamtmenge von 1 g erreichten Werte, korrelieren im Bereich des Fehlers sehr gut mit den nach 192stündiger Extraktion und einer TENAX-Gesamtmenge von 2 g erhaltenen Werten.

Das sechskernige Benzo[g,h,i]perylen wird bis zu einem Gehalt von 43 % des Startgehaltes von TENAX extrahiert. Diese Menge steht demnach einem Abbau potentiell zur Verfügung. Hier muss jedoch beachtet werden, dass höherkernige PAK, wie das Benzo[g,h,i]perylen, in Altlasten als praktisch nicht abbaubar gelten.

Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die TENAX-Methode den Endpunkt des aeroben Abbaus für die abbaubaren 2- bis 4-Ring-PAK recht gut vorhersagen kann. Es werden jedoch auch signifikante Mengen des Benzo[g,h,i]perylens extrahiert. Von diesem ist jedoch bekannt, dass es in Altlastenflächen praktisch nicht abgebaut wird. Der für Abbauprozesse verfügbare Anteil höhermolekularer PAK, wie Benzo[g,h,i]perylen, wird somit von der TENAX-Methode stark überschätzt.

Zwei entscheidende Punkte sind im Folgenden jedoch dringend abzuklären. Zum einen scheint ein ausreichendes TENAX/Boden-Verhältnis ausschlaggebend für eine optimale Korrelation des Abbaus mit der Extraktionsmethode zu sein. Zum anderen ist in der Folge zu klären, ob sich ein korrektes Ergebnis mit einer einmaligen Extraktion abbilden lässt und wie in diesem Falle die Extraktionszeit gewählt werden sollte. Die Aufnahme einer über 192 Stunden laufenden Desorptionskinetik erscheint bei hohem Probenaufkommen nicht routinetauglich und zu arbeits- und kostenintensiv.

Cornelissen et al. (1998) kommen in ihrer Arbeit zu dem Schluss, dass der Grad eines Abbaus durch den schnell desorbierbaren Anteil vorhergesagt werden kann, wobei sie bemerken, dass der abgebaute Anteil etwas höher ist als der schnell desorbierte, was auch in der vorliegenden Arbeit als Ergebnis verzeichnet wurde. Für höherkernige PAK erreichen sie ebenfalls zu hohe Werte.

Uneinigkeit herrscht unter einigen Arbeitsgruppen, wie bereits unter 4.3 beschrieben wurde, darüber ob sich die schnell desorbierbare Fraktion durch eine einmalige Extraktion abbilden lässt. Zur Diskussion steht hier die Extraktionszeit, da lediglich die schnell desorbierbare Fraktion und nicht auch noch Anteile der langsam desorbierenden Fraktion abgebildet werden sollen.

In der vorliegenden Dissertation korrelierten die nach 192stündiger Extraktion erzielten Werte am besten mit den Ergebnissen des aeroben Abbaus, d.h. auch langsam desorbierbare Anteile scheinen einem aeroben Abbau zur Verfügung zu stehen. In wie weit dieser Anteil bei der Beurteilung gewertet werden muss, oder ob eine einmalige 24stündige Extraktion mit ausreichender TENAX-Menge genügend genaue Ergebnisse liefert, wie es von Shore et al. (2003) propagiert wird, ist im Weiteren zu überprüfen.

Da es im Falle des Benzo[g,h,i]perylens zu keiner Gleichgewichtseinstellung kam, sollte durch Aufnahme weiterer Desorptionskinetiken der Grund dafür abgeklärt werden.

Die Extraktion mit TENAX lässt sich einfach und mit wenig apparativem Aufwand durchführen. Lediglich das Abtrennen des TENAX durch Ablassen des Bodens und Überstandes durch die mitunter sehr kleinen Schütteltrichteröffnungen gestaltete sich

problematisch. Aus diesem Grund wurde das TENAX in den weiteren Arbeitspaketen der Dissertation nach Zentrifugation mit Hilfe einer Pasteurpipette und unter leichtem Unterdruck abgesaugt und so vom Boden und überstehender Lösung abgetrennt. Um Verschleppungen zu vermeiden wurde das TENAX nach dem Abtrennen mit etwas destilliertem Wasser von anhaftenden Bodenpartikeln befreit.

Die hier erzielten Korrelationen zwischen desorbiertem und abgebautem Schadstoffanteil erschienen vielversprechend. Da die Aufnahme einer gesamten Desorptionskurve in der Routine bei hohem Probenaufkommen jedoch zu arbeits- und kostenintensiv ist, war es dringend erforderlich, eine einmalige Extraktion mit TENAX – falls möglich - zu konzipieren.

6.2.3 HPCD-Extraktion

Zur Überprüfung und Implementierung des in Kapitel 4.2.1 näher erläuterten HPCD-Extraktionsverfahrens wurde unter anderem zur Ermittlung der optimalen Extraktionszeit eine Desorptionskinetik über einen Zeitraum von 24 Stunden aufgenommen. Die Extraktionsbedingungen sind dem vorgeschlagenen Verfahren von Reid et al. (2000), welches mit einer Bodeneinwaage von 1,25 g und 25 ml einer 50 mM HPCD-Lösung arbeitet, nachempfunden. Zur Quantifizierung der von HPCD extrahierten Schadstoffmenge wird die HPCD-Lösung nach dem Abtrennen des Bodens mit n-Hexan extrahiert, wie es von Hua et al. (2007) beschrieben wurde.

Für die Aufnahme der Desorptionskinetik wurde der Referenzboden RefeSol 01-A mit Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen in Gehalten von 1,4 bis 3,9 mg/kg und einer Gesamtkonzentration von etwa 12 mg/kg dotiert und nach einstündiger Einwirkzeit mit einer 50 mM HPCD-Lösung extrahiert. Die eingesetzten Schadstoffgehalte richteten sich nach den in der BBodSchV angegebenen Prüfwerten für Benzo(a)pyren für den Pfad Boden-Mensch von 2 mg/kg (Kinderspielflächen) bis 10 mg/kg (Park- und Freizeitanlagen). Die in der Studie von Reid et al. (2000) eingesetzten Konzentrationen lagen für die einzelnen PAK zwischen 10 und 200 mg/kg.

In Tabelle 20 sind die Ergebnisse der HPCD-Extraktionskinetik aufgeführt. Innerhalb einer Gesamtextraktionszeit von 24 Stunden wurden 76 % des Anfangsgehaltes des Fluorens, 74 % des Anthracen und 36 % des Pyrens durch HPCD extrahiert, während Benzo[g,h,i]perylen kleiner der Bestimmungsgrenze extrahiert wurde. Es wurden Wiederfindungen -

Summe aus HPCD-extrahiertem Anteil und Restanteil im Boden in % bezogen auf den Startgehalt - zwischen 87 und 97 % für die einzelnen PAK erhalten.

Tabelle 20: Ergebnisse der HPCD-Extraktionskinetik in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination.

Angegeben sind die von HPCD innerhalb von 24 Stunden extrahierten Anteile in % bezogen auf den Startgehalt. Die Wiederfindung (WDF) ist die Summe aus HPCD-extrahiertem Anteil und Restanteil im Boden in % bezogen auf den Startgehalt; Mittelwert aus 2 Parallelen

| PAK | HPCD-extrahierter Anteil [% des Ausgangsgehaltes] | WDF im Verlaufe der Desorption [% des Ausgangsgehaltes] |
|---------------------|---|---|
| Fluoren | 76,3 | 87,1 – 96,4 |
| Anthracen | 74,3 | 87,8 – 97,2 |
| Pyren | 35,8 | 90,1 – 97,2 |
| Benzo[g,h,i]perylen | < 1 (<BG) | 89,1 – 97,6 |

Abbildung 24 stellt die Desorptionskurven der einzelnen PAK graphisch dar. Dazu wurden die jeweils zum Probenahmezeitpunkt von HPCD-Lösung extrahierten Gehalte in Prozent bezogen auf den Startgehalt gegen die Extraktionszeit aufgetragen.

Die Desorption der PAK beginnt sofort. Innerhalb der ersten Stunde sind für Fluoren und Anthracen bereits 75 %, respektive 70 % des Anfangsgehaltes extrahiert, während lediglich 33 % des Pyren desorbiert wurden. Für Benzo[g,h,i]perylen wurden über die gesamte Versuchsdauer nur Gehalte kleiner 1 % extrahiert.

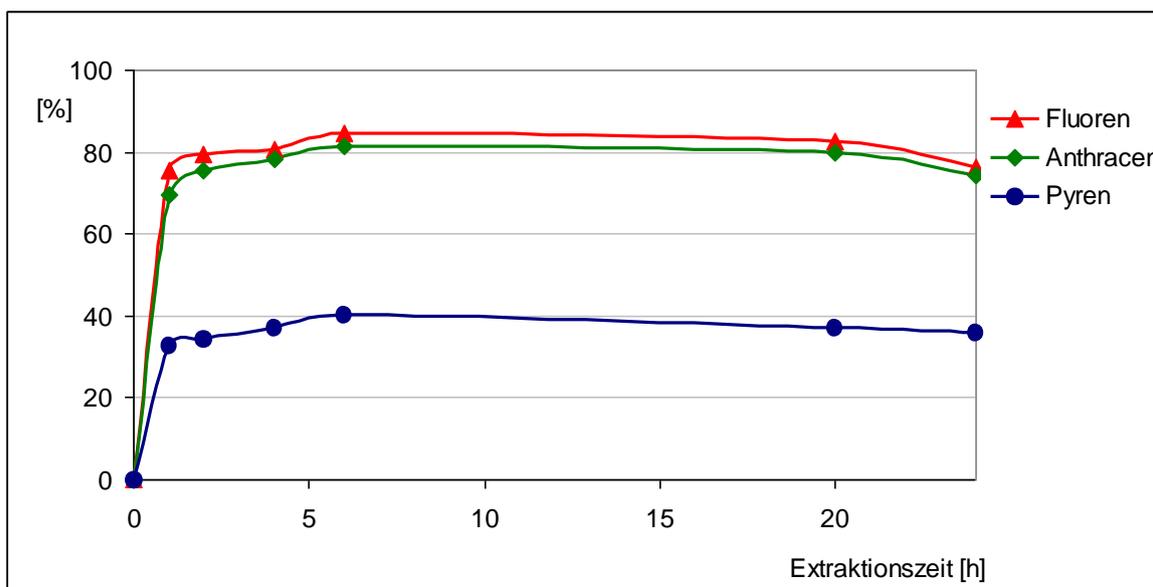


Abbildung 24: HPCD-Desorptionskinetik in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgetragen ist die von HPCD extrahierte Menge in % des Anfangsgehaltes gegen die Extraktionszeit; Mittelwert aus 2 Parallelen.

Nach 6 Stunden ist für alle PAK ein konstanter Wert erreicht. Auch Reid et al. (2000) erreichen nach einer Extraktionszeit von 6 Stunden den Plateauzustand. Zudem extrahieren sie in einem nicht gealterten Boden ähnliche Anteile wie sie in der hier vorliegenden Dissertation erzielt wurden. So werden von ihnen 72 % Phenanthren, 35 % Pyren und 14 % Benzo[g,h,i]perylen extrahiert. Die geringen Gehalte für höherkernige PAK erklären sie mit deren geringer Wasserlöslichkeit und deren hohen K_{ow} -Werten und der damit bedingten geringen Verfügbarkeit in der Bodenlösung (Kapitel 3.3), während Doick et al. (2006) die Bildung von 1:2-Einschlussverbindungen für höherkernige PAK und damit einen höheren Verbrauch an HPCD als möglichen Grund anführen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass mit HPCD-Lösung 2- und 3-Ring-PAK zu einem deutlich höheren Grad desorbiert werden als 4-Ring-PAK, während höherkernige PAK kaum bzw. gar nicht extrahiert werden können.

In einem weiteren Versuch wurde der Einfluss der HPCD-Konzentration auf die extrahierte Schadstoffmenge untersucht. Dazu wurde der Referenzboden RefeSol 01-A mit je 0,6 mg/kg Fluoren, Fluoranthren und Benzo[g,h,i]perylen dotiert und mit einer 50 mM bzw. 72,5 mM HPCD-Lösung 24 Stunden extrahiert.

Wie die Extraktion mit zwei verschiedenen stark konzentrierten HPCD-Lösungen zeigt (Abbildung 25), ist eine ausreichende Menge HPCD zur effektiven Extraktion notwendig. Die unterschiedlichen HPCD-Konzentrationen erzielten im Falle des Fluorens keine unterschiedlichen Werte. So wurden 74 % durch die 50 mM und 70 % durch die 72,5 mM HPCD-Lösung extrahiert. Von der 50 mM-Lösung wurden 36 % des Fluoranthrens und 5 % des Benzo[g,h,i]perylens desorbiert, wohingegen die 72,5 mM-Lösung 49 % Fluoranthren und 10 % Benzo[g,h,i]perylen extrahierte. Es konnten keine signifikanten Unterschiede festgestellt werden. Die extrahierbaren Benzo[g,h,i]perylengehalte bewegten sich im Bereich der Bestimmungsgrenze.

Da, wie von Wang und Brusseau (1995) beschrieben, höherkernige PAK stabile Einschlussverbindungen mit zwei Molekülen HPCD bilden, wird in diesen Fällen der Konzentrationseffekt bereits sichtbar. In ähnlichen Versuchen mit HPCD-Lösungen bis zu einer Konzentration von 90 mM, durchgeführt von Reid et al. (2000), wurde gezeigt, dass eine 50 mM HPCD-Lösung ausreichende Extraktionskapazitäten besitzt. Sie bewiesen dies für Phenanthren in einer Konzentration von 10 mg/kg. Phenanthren bildet 1:1-Einschlussverbindungen und bindet demzufolge weniger HPCD-Moleküle als die höherkernigen PAK, welche auch 1:2-Einschlussverbindungen ausbilden.

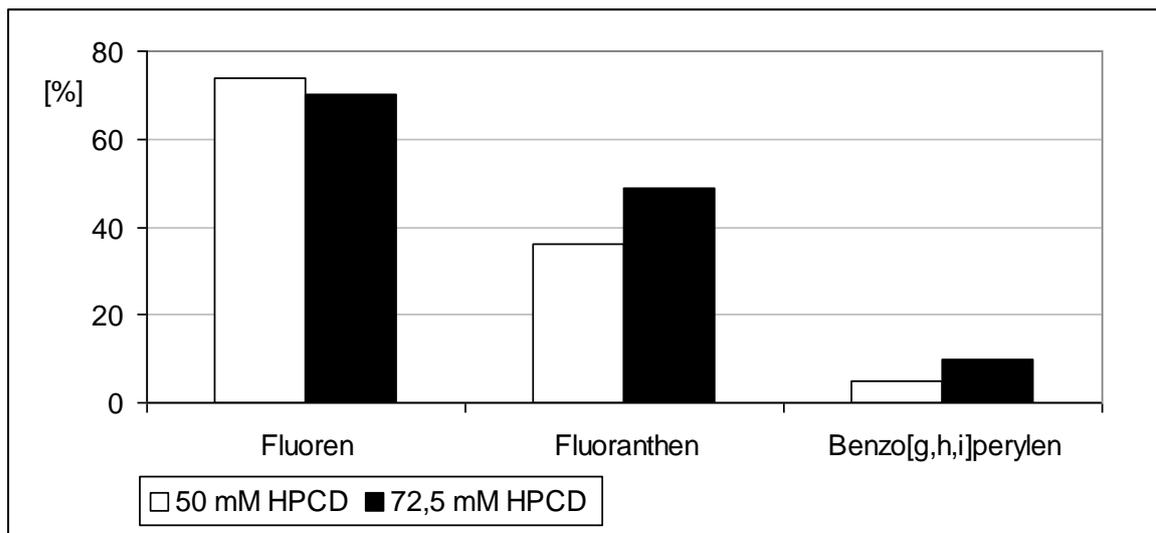


Abbildung 25: Einfluss der HPCD-Konzentration auf den extrahierten PAK-Anteil.
 Angegeben sind die von einer 50 mM bzw. einer 72,5 mM HPCD-Lösung extrahierten Anteile in [%] des Gesamtgehaltes.

Für die weiteren Arbeitsschritte wurde die Extraktionskapazität der 50 mM HPCD-Lösung als ausreichend angesehen, da der Einfluss der höheren HPCD-Konzentration auf die extrahierte Schadstoffmenge nicht signifikant war. Für eine eventuelle Methodenvvalidierung sollte dies aber für hochmolekulare Verbindungen nochmals genauer überprüft werden.

Um zu überprüfen, ob eine einmalige HPCD-Extraktion ausreichend ist, den für einen aeroben Abbau zur Verfügung stehenden Schadstoffanteil vorhersagen zu können, wurde in einem weiteren Versuchsansatz der mit Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylene dotierte Boden 24 Stunden mit einer 50 mM HPCD-Lösung und im Anschluss daran noch zwei weitere Male extrahiert.

Tabelle 21 gibt die Ergebnisse der Mehrfachextraktion wieder. Es zeigte sich, dass durch weitere Extraktionen noch weitere PAK-Anteile aus dem Boden extrahiert werden konnten, wobei aber der größte Anteil im ersten Extraktionsschritt desorbiert wurde. Dies wird auch durch Doick et al. (2006) bestätigt. Die Summe aus den drei Extraktionen stimmt sehr gut mit den abgebauten Anteilen überein. Während Doick et al. (2006) jedoch in Übereinstimmung mit Reid et al. (2000), Cuypers et al. (2001) und Stokes et al. (2005) herleiten, dass durch eine einfache HPCD-Extraktion die abbaubare Fraktion dargestellt werden kann, während die Summe aus drei Extraktionen diese überbewertet. Dies bedeutet wiederum, dass die schnell desorbierbare Fraktion – ermittelt durch eine einfache Extraktion - für einen Abbau verfügbar ist, während die zweite und dritte Extraktion Aussagen über die langsam desorbierbare Fraktion machen (Cornelissen et al., 1998).

Eine einmalige HPCD-Extraktion wird in der hier vorliegenden Dissertation als ausreichend und ein damit entstehender Fehler als vertretbar angesehen. Eine Mehrfachextraktion ist wissenschaftlich exakter, für einen schnellen Einsatz der Methode zur Vorhersage verfügbarer Anteile ist eine einmalige Extraktion mit kalkulierbarem Fehler genügend genau.

Tabelle 21: HPCD-Mehrfach-Extraktion im Vergleich mit den Ergebnissen des aeroben Abbaus in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination.

Dargestellt ist die von HPCD extrahierte Menge in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt; Mittelwert aus 2 Parallelen.

| | | Fluoren | Anthracen | Pyren | Benzo[g,h,i]perylen |
|----------------------------------|-----|----------|-----------|-------|---------------------|
| 1. Extraktion | [%] | 75,4 | 70,4 | 35,7 | <1 (NWG) |
| 2. Extraktion | [%] | 5,4 | 6,5 | 4,4 | <1 (NWG) |
| 3. Extraktion | [%] | <1 (NWG) | 1,4 | 4,4 | <1 (NWG) |
| Summe der 3 Extraktionen | [%] | 80,4 | 78,3 | 44,5 | <1 (NWG) |
| abgebauter Anteil (berechnet) | [%] | 86 | 80 | 73 | n.e. |

n.e. = nicht ermittelbar

Das HPCD-Verfahren gibt die für einen aeroben mikrobiellen Abbau verfügbare Menge niedermolekularer PAK sehr gut wieder, wobei der für einen Abbau zur Verfügung stehende Pyrenanteil augenscheinlich unterschätzt wird (Tabelle 21). Die geringe Abbaufähigkeit des Benzo[g,h,i]perylens wird aber sehr gut wiedergegeben.

Doick et al. (2006) und Reid et al. (2000) führten Phenanthren-Mineralisierungsversuche durch und erzielten gute Korrelationen zwischen der HPCD-Extraktion und der Mineralisation.

Doick et al. (2006) verzeichneten ebenfalls, wie in dieser Dissertation, eine deutliche Unterbewertung der Pyrenmineralisation seitens der HPCD-Extraktion und erklärten dies, wie bereits oben beschrieben, mit einer zu geringen HPCD-Konzentration aufgrund der Bildung von 1:2-Einschlussverbindungen. Alternativ wird die Extraktion mit γ -Cyclodextrin vorgeschlagen, da die hydrophobe Höhle dieses Moleküls über einen größeren Durchmesser als HPCD verfügt und größere Moleküle besser extrahiert werden könnten. Dieser Vorschlag wurde im Rahmen der Dissertation nicht weiter verfolgt. In den folgenden Arbeitsschritten wurde ausschließlich mit HPCD gearbeitet.

Zusammenfassung

Bei dem HPCD-Verfahren handelt es sich um eine einfache Schüttelextraktion, die ohne großen apparativen Aufwand durchzuführen ist. Erste Versuche verliefen positiv.

Bereits nach einer sechsstündigen Extraktion ist das Extraktionsplateau für alle betrachteten PAK erreicht. Eine schnelle Aussage über den für einen Abbau verfügbaren Schadstoffanteil ist somit möglich. Das Verfahren bildet das Ergebnis eines mikrobiellen Abbaus tendenziell ab. So werden Unterschiede in der Abbaubarkeit in der richtigen Gewichtung wiedergegeben. 2- und 3-Ring-PAK werden besser extrahiert und abgebaut als 4-Ring-PAK und diese wiederum besser als 5- und 6-Ring-PAK. Der für einen mikrobiellen Abbau verfügbare Schadstoffanteil der 2- und 3-Ring-PAK wird nur leicht unterschätzt, während jedoch im Falle des Pyrens Unterschiede zwischen dem über eine HPCD-Extraktion vorhergesagten, verfügbaren und dem tatsächlich abbaubaren Anteil bestehen. Die geringe Extraktionsfähigkeit der HPCD-Lösung für höhermolekulare 5- und 6-Ring-PAK ist positiv zu bewerten, da dadurch die geringe mikrobielle Abbaubarkeit dieser Schadstoffe wiedergegeben wird. Die in den beschriebenen Versuchsansätzen eingesetzten Schadstoffkonzentrationen liegen weit unter denen realer Altlasten. In weiteren Versuchsreihen ist daher abzuklären, ob eine 50 mM HPCD-Lösung für den Einsatz in der Altlastenbewertung ausreichende Extraktionskapazitäten besitzt.

Zur Unterbindung mikrobiologischer Abbauprozesse wurde den Ansätzen Quecksilber(II)-chlorid-Lösung zugesetzt. Es muss jedoch angemerkt werden, dass eine Sterilisierung des Bodens durch Einbringung hoher biozid wirkender Salzfrachten nicht zufriedenstellend möglich ist, zudem beeinflussen hohe Salzfrachten die Bodeneigenschaften und damit die Verfügbarkeit von Schadstoffen (von Oepen et al, 1989). In Schritt 2 wurden vorhandene Vorschriften ausprobiert und somit 1:1 übernommen. In den weiteren Schritten 3 und 4 wurde dann auf die Zugabe von Salzen verzichtet.

Die hier erzielten Ergebnisse an nicht gealterten Kontaminationen bestätigen die in bereits veröffentlichten Studien anderer Arbeitsgruppen gemachten Erkenntnisse.

Aus den Erkenntnissen der Versuche wurde für die weiteren Arbeitsschritte folgende Vorgehensweise abgeleitet.

- Die einmalige 24stündige Extraktion der Böden wird mit einer 50 mM HPCD-Lösung in einem Boden/Flüssigkeitsverhältnis von 25 ml HPCD-Lösung je 1,25 g Boden durch horizontales Schütteln durchgeführt. Nach Abtrennen des HPCD wird dieses mit n-Hexan extrahiert.

6.2.4 XAD-2-Extraktion

Zur Überprüfung der Durchführbarkeit der Extraktion mit XAD-Harzen wurde eine Desorptionskinetik aufgezeichnet.

Während Lei et al. (2004) ein Altlastensediment mit einer PAK-Gesamtbelastung von etwa 777 mg/kg und Einzelgehalten von 7 bis 141 mg/kg für die Studien einsetzt, wurde das XAD-2-Verfahren hier an dem mit Fluoren, Anthracen, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen dotierten Referenzboden RefeSol 01-A mit einem Gesamtgehalt von 13,9 mg/kg und Einzelgehalten von 3,1 bis 4,3 mg/kg getestet.

Die direkte Extraktion des XAD-2 nach der Abtrennung von der Bodenlösung erwies sich als problematisch. So wurden augenscheinlich Substanzen (evtl. Monomere) aus dem Adsorbiermaterial extrahiert, die die HPLC-Analytik aufgrund von massiven Störpeaks und Interferenzen mit den zu bestimmenden PAK negativ beeinflussten. Eine Aufreinigung des Extraktes durch einen PTFE-Vorsatzfilter war nicht ausreichend. Deshalb wurde die extrahierte PAK-Menge indirekt durch Ermittlung des Rest-PAK-Gehaltes im Boden bestimmt. Eine Bestimmung des Fluorens war aufgrund von Peaküberlagerungen mit Störsubstanzen aus dem XAD-Harz nicht möglich.

Die Desorptionskinetik wurde nach Lei et al. (2004) über einen Zeitraum von 35 Tagen aufgezeichnet. Zur Unterbindung eines mikrobiellen PAK-Abbaus während der Desorption wurde Quecksilber(II)chlorid dem Versuchsansatz zugesetzt.

In Abbildung 26 sind die Ergebnisse der Desorptionskinetik graphisch aufbereitet. Dazu wurden die von XAD-2 extrahierten Schadstoffanteile - berechnet unter der Annahme einer 100%igen Wiederfindung aus den entsprechenden Rest-PAK-Gehalten im Boden - in Prozent des Anfangsgehaltes gegen die Extraktionszeit aufgetragen.

Anthracen erreicht nach 7 Tagen, Pyren nach 14 Tagen und Benzo[g,h,i]perylen erst nach drei Wochen die Plateauphase. Sowohl Anthracen als auch Pyren desorbieren innerhalb des ersten Tages zu 88 % respektive 68 % des Ausgangsgehaltes, während Benzo[g,h,i]perylen lediglich zu 10 % desorbiert wird. Nach 35 Tagen sind Restgehalte im Boden von 1,4 % im Falle des Anthracen, 5,1 % für Pyren und 71,7 % für Benzo[g,h,i]perylen extrahierbar. Auffallend ist der Kurvenverlauf des Benzo[g,h,i]perylen. Nach 14 Tagen nimmt die desorbierte und in der Bodenmatrix festgelegte Menge von 48,5 % bis zum Versuchsende auf 28,3 % wieder ab. Vermutlich wurde an die Adsorbieroberfläche angelagertes Benzo[g,h,i]perylen aufgrund der starken mechanischen Beanspruchung des Adsorbierers wieder freigesetzt.

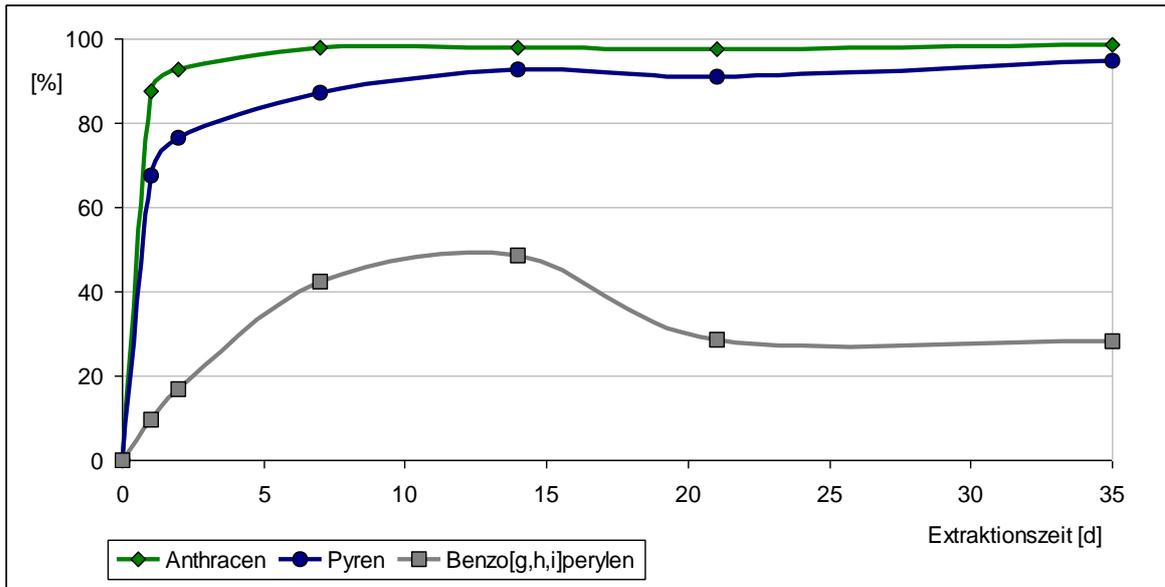


Abbildung 26: XAD-2-Kinetik in RefeSol 01-A; keine Alterung der Kontamination.

Dargestellt ist der von XAD-2 extrahierte Schadstoffanteil in [%] des Gesamtgehaltes in Abhängigkeit von der Extraktionszeit in [d]. Die Werte wurden unter Annahme einer 100%igen WDF aus den entsprechenden Restgehalten im Boden berechnet; Mittelwert aus 3 Parallelen.

Aus den erhobenen Daten lassen sich hinsichtlich der Schnelligkeit des Erreichens der Plateauphase und hinsichtlich der desorbierten Menge folgende Feststellungen herleiten:

- Niedermolekulare PAK erreichen das Desorptionsplateau am schnellsten. Folgende Einstufungen können gemacht werden: Anthracen > Pyren > Benzo[g,h,i]perylene, d.h. 3-Ring > 4-Ring > 6-Ring-PAK.
- Niedermolekulare PAK desorbieren zu einem größeren Anteil als hochmolekulare PAK. Auch hier gilt die Beziehung: Anthracen > Pyren > Benzo[g,h,i]perylene.
- 3-Ring-PAK desorbieren schneller (innerhalb von 7 Tagen) als 4-Ring-PAK (14 Tage) und sehr viel schneller als 6-Ring-PAK (21 Tage).

Zu den gleichen Erkenntnissen kommen Lei et al. (2004) in ihren Studien. Sie begründen die Beobachtungen mit der größeren Affinität höhermolekularer PAK zur Bodenmatrix und deren geringerer Präsenz in der Bodenlösung aufgrund ihrer geringeren Wasserlöslichkeit. Diese Abstufungen wurden in Kapitel 3.3 bereits ausführlich dargestellt.

In Tabelle 22 werden die von XAD-2 extrahierten Mengen, berechnet aus den Rest-PAK-Gehalten des Bodens, den abgebauten Anteilen vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 22: Vergleich XAD-2-Extraktion mit aeroben Abbau in RefeSol 01-A, keine Alterung der Kontamination.

Aufgelistet ist der jeweilige extrahierte bzw. abgebaute Anteil in % des Anfangsgehaltes; Mittelwert aus 3 Parallelen.

| | Anthracen | Pyren | Benzo[g,h,i]- perylen |
|---|-----------|-------|--------------------------|
| Restgehalt im Boden nach 35 d [%] | 1,4 | 5,1 | 71,7 |
| von XAD-2 extrahierter Gehalt nach 35 d (berechnet) [%] | 99 | 95 | 28 |
| von XAD-2 extrahierter Gehalt nach 1 d (berechnet) [%] | 88 | 68 | 10 |
| abgebaute Menge (berechnet) [%] | 80 | 73 | n.e. |

n.e. = nicht ermittelbar

Die für einen Abbau verfügbare Schadstoffmenge wird für alle hier betrachteten PAK nach einer Extraktionszeit von 35 Tagen überbewertet. Die 3- und 4-Ring-PAK werden > 95 % extrahiert. Die innerhalb von 24 Stunden an XAD-2 adsorbierten Schadstoffanteile der 3- und 4-Ring-PAK korrelieren im Bereich des analytischen Fehlers recht gut mit dem Ergebnis des aeroben Abbaus, wohingegen mit steigender Ringzahl des PAK die für einen Abbau verfügbare Schadstoffmenge stärker von der XAD-2-Extraktion überschätzt wird. Eine Festlegung der Extraktionszeit auf 24 Stunden erscheint nicht sinnvoll und lediglich empirisch ermittelt, da die Plateauphase für keinen der betrachteten PAK nach 24 Stunden erreicht wurde.

Auch in der Arbeit von Lei et al. (2004) ergaben sich für 5- und 6-Ring-PAK keine Korrelationen zwischen desorbiertem und abgebautem Anteil. Auch hier wurde unter den vorliegenden Bedingungen kein Abbau der 5- und 6-Ring-PAK, aber eine deutliche Desorption durch das XAD-2 festgestellt.

Die Vorhersage eines biologischen Abbaus durch Bestimmung der desorbierbaren Anteile über die XAD-2-Extraktionsmethode gelingt für niedermolekulare PAK recht gut, für mittelkernige PAK nur näherungsweise und für höhermolekulare gar nicht, da 5- und 6-Ring-PAK zwar verfügbar aber unter den hier vorliegenden Bedingungen nicht abbaubar sind. Dies wurde in Kapitel 3.4.2 schon detailliert dargestellt.

Zusammenfassung

Die XAD-2-Extraktionsmethode hat aus mehreren Gründen nicht überzeugt. Zum einen überschätzt die Methode den für einen Abbau zur Verfügung stehenden Schadstoffanteil aller betrachteter PAK und besonders der höhermolekularen.

Zum anderen stellt das Verfahren aufgrund der langen Gleichgewichtseinstellung von mehr als 14 Tagen keine Alternative zu einem aeroben Abbau dar.

Durch die lange Extraktionsdauer wies das XAD-2 massive Abnutzungserscheinungen auf. Die XAD-2-Kügelchen wurden durch das permanente Schütteln sehr stark mechanisch beansprucht, zerbrochen und wurden zum Teil fein zermahlen. Daraus ergaben sich analytische Probleme aufgrund von aus dem XAD-Material stammender Störsubstanzen, welche die Quantifizierung einzelner PAK durch Peaküberlagerungen unmöglich machten und das HPLC-Säulenmaterial beeinträchtigten. Da das Verfahren gegenüber der TENAX- und der HPCD-Methode die geringsten Übereinstimmungen mit den Ergebnissen eines aeroben Abbaus erzielte, wurde es in den folgenden Arbeitsschritten nicht weiter verfolgt.

6.2.5 Persulfatoxidation

Zur Überprüfung der grundlegenden Eignung der Persulfatoxidation wurde eine Kinetik über einen Zeitraum von 24 Stunden aufgenommen.

Der Referenzboden RefeSol 01-A wurde mit Phenanthren, Fluoren, Anthracen, Pyren, Benzo[g,h,i]perylen in Konzentrationen zwischen 2,4 und 3,7 mg/kg und einem Gesamtgehalt von 15 mg/kg dotiert. Nach einer Einwirkzeit von einer Stunde wurde die Oxidation durchgeführt.

Bereits nach einstündiger Oxidation lagen die Restgehalte für Phenanthren, Fluoren und Anthracen unter 1 % des Ausgangsgehaltes. Nach zweistündiger Extraktion betrug der Restgehalt des Pyrens ebenfalls weniger als 1 % des Startwertes. Im Falle des Benzo[g,h,i]perylens vollzog sich die Oxidation langsamer. Nach 24 Stunden waren aber auch hier weniger als 3 % des Anfangsgehaltes noch extrahierbar. Alle PAK wurden hier zu nahezu 100 % oxidiert. Eine Differenzierung aufgrund unterschiedlichen Oxidationsverhaltens kann somit nicht vorgenommen werden. Auf eine Darstellung der Ergebnisse wurde hier verzichtet.

Der Endpunkt eines aeroben Abbaus wird durch die Persulfatoxidation für alle betrachteten PAK überschätzt, wobei dies im Falle der höhermolekularen PAK am

deutlichsten ist; hier steht eine nahezu 100%ige Oxidation keinem erkennbaren Abbau gegenüber.

Die Ergebnisse von Cuypers et al. (2000) stehen im Widerspruch zu den hier gemachten Befunden. Sie erreichen übereinstimmende Werte für die PAK-Abnahme durch Oxidation und durch Abbau für alle 2- bis 4-Ring-PAK. 5- und 6-Ring-PAK werden auch in der Arbeitsgruppe von Professor Cuypers zu einem höheren Grad oxidiert als sie abgebaut werden.

Cuypers et al. (2000) beschreiben das organische Bodenmaterial als polymeres Material mit weiten und verdichteten Regionen, welche über unterschiedliches Sorptionsverhalten für PAK verfügen. PAK im verdichteten organischen Material desorbieren langsamer. So sollen mittels Peroxodisulfat lediglich PAK, welche im ausgedehnten organischen Material sorbiert sind, oxidiert werden, was die hier vorliegenden Ergebnisse erklärt. Die Oxidation wurde an einer nicht gealterten Kontamination durchgeführt – im Gegensatz zu den durch Cuypers et al. an Altlasten durchgeführten Studien -, so dass davon ausgegangen werden kann, dass sich der gesamte Schadstoffpool hier noch im weitmaschigen Bodengefüge befand und es noch zu keiner Sequestrierung und Verlagerung in unzugänglichere Bodenregionen gekommen war. Dies würde die vollständige Oxidation aller verwendeten PAK erklären.

Zusammenfassung

Die Oxidation mit Peroxodisulfat ist schnell und ohne nennenswerten apparativen Aufwand durchzuführen. Sie stellt somit eine kostengünstige Alternative eines aufwändigen Abbauversuches dar. Die ersten Erprobungen lieferten jedoch keine vielversprechenden Ergebnisse. Zur Absicherung der erarbeiteten Ergebnisse und im Hinblick auf die Empfehlung des Verfahrens durch Cuypers et al. (2000, 2001) wurde die Methode im dritten Schritt der Dissertation an gealterten Kontaminationen weiter erprobt.

6.2.6 Zusammenfassung und Schlussfolgerungen aus Schritt 2

Tabelle 23 fasst die Ergebnisse aus Schritt 2 zusammen.

Die Verfügbarkeit der PAK für einen aeroben Abbau wurde durch die Extraktion mit XAD-2 überbewertet. Aufgrund der langen Extraktionsdauer von 14 Tagen und aufgrund der Schwierigkeiten bei der Quantifizierung wurde die XAD-2-Methode für die in der

Dissertation betrachtete Zielstellung als nicht geeignet eingestuft. Das Auftreten von Peaküberlagerungen und die Tatsache, dass der extrahierte Schadstoffgehalt nicht direkt durch Extraktion des Adsorberharzes ermittelt werden konnte, trugen zu der Entscheidung bei.

Eine Entscheidung für oder gegen das Persulfatverfahren war aufgrund der bis dahin bestehenden Datenlage nicht möglich. Eine Überprüfung der Methode an gealterten Kontaminationen und eventuell an realen Altlasten sollte im Folgenden entscheidende Erkenntnisse liefern.

Das TENAX- und das HPCD-Verfahren lieferten übereinstimmende Ergebnisse für niedermolekulare PAK, wie Anthracen und Fluoren. Diese Ergebnisse korrelierten sehr gut mit den Resultaten des aeroben Abbaus. Unterschiede ergaben sich für mittel- und höherkernige PAK. Während das TENAX-Verfahren für Pyren gute Ergebnisse lieferte, schien die für einen aeroben Abbau verfügbare Pyren-Menge durch das HPCD-Verfahren unterbewertet zu werden. Dagegen spiegelte die HPCD-Methode im Gegensatz zur TENAX-Methode die geringe Verfügbarkeit höhermolekularer PAK, wie das Benzo[g,h,i]perylen, wieder. Aufgrund der vorliegenden Datenlage erschienen die Extraktionen mit TENAX und HPCD besonders vielversprechend. Beide Verfahren sind schnell und routinetauglich durchzuführen.

Tabelle 23: Zusammenfassung der Ergebnisse aus Schritt 3; nicht gealterte Kontamination.

Aufgelistet ist der jeweilige extrahierte, oxidierte bzw. abgebaute Anteil in % des Anfangsgehaltes; Mittelwert aus 2 Parallelen. Referenzboden RefeSol 01-A.

| | Phenanthren | Anthracen | Fluoren | Pyren | Benzo[g,h,i]-perylen |
|--|-------------|-----------|---------|-------|----------------------|
| von TENAX extrahierter Gehalt [%] | 81,5 | 79,5 | 83,2 | 75,3 | 42,7 |
| von HPCD extrahierter Gehalt [%] | - | 74,3 | 76,3 | 35,8 | <1 |
| von XAD-2 extrahierter Gehalt [%] | - | 99 | n.b. | 95 | 28 |
| von Persulfat oxidiertes Anteil [%] | 99 | 99 | 99 | 99 | 97 |
| abgebauter und festgelegter Anteil [%] | 85 | 80 | 86 | 73 | n.e. |

n.e. = nicht ermittelbar; n.b. = nicht bestimmbar aufgrund von Peaküberlagerungen

- = Boden wurde nicht mit dieser Substanz dotiert

Für das TENAX-Verfahren können aufgrund der vorliegenden Daten folgende Aussagen gemacht werden:

- Es handelt sich um eine einfache leicht durchzuführende Schüttelextraktion.
- Die an TENAX adsorbierte Schadstoffmenge kann durch Extraktion des TENAX mit n-Hexan direkt ermittelt werden.
- Eine Plateaeinstellung wurde im Falle des Benzo[g,h,i]perylens nicht erreicht. Nach 24 Stunden sind für die überprüften 3- und 4-Ring-PAK die schnell desorbierbaren Anteile bereits extrahiert. Dies lässt den Schluss zu, dass eine einmalige 24stündige Extraktion ausreichend sein könnte, was in Schritt 3 der vorliegenden Dissertation noch genauer abgeklärt werden muss.
- Die zur Extraktion eingesetzte TENAX-Menge scheint einen entscheidenden Einfluss auf die extrahierte Schadstoffmenge zu haben. Wie hoch die einzusetzende TENAX-Menge sein muss, ist im Weiteren abzuklären.
- Die durch TENAX extrahierbaren Schadstoffanteile stimmen recht gut mit den abbaubaren Gehalten überein, wobei der Abbau von 6-Ring-PAK überschätzt wird.

Für das HPCD-Verfahren können aufgrund der vorliegenden Daten folgende Aussagen gemacht werden:

- Es handelt sich um eine einfache leicht durchzuführende Schüttelextraktion.
- Die von einer HPCD-Lösung adsorbierte Schadstoffmenge kann durch Extraktion der HPCD-Lösung mit n-Hexan direkt ermittelt werden.
- Die Plateauphase der Schadstoffdesorption wurde bereits nach 6 Stunden für alle betrachteten PAK erreicht. Eine 24stündige Extraktion ist folglich in jedem Fall ausreichend.
- Die zur Extraktion eingesetzte HPCD-Menge wurde auf 25 ml einer 50 mM HPCD-Lösung je 1,25 g Boden festgesetzt, ob dies auch für höhermolekulare Schadstoffe und größere Schadstoffmengen ausreichend ist, sollte jedoch noch weiter abgeklärt werden.
- Eine einmalige Extraktion mit HPCD ermittelt die schnell desorbierbaren Schadstoffanteile, welche mit den abbaubaren Anteilen korrelieren, wobei die abbaubaren Anteile von 4-Ring-PAK leicht unterschätzt werden.

Der aerobe Abbau diente in diesem Schritt in erster Linie der Kontrolle der in dieser Dissertation zu erprobenden chemischen Extraktionsmethoden, welche den für einen Abbau zur Verfügung stehenden Schadstoffanteil abbilden sollen.

Es zeigte sich, dass die Ergebnisse des Abbaus das unterschiedliche Abbauverhalten der betrachteten PAK, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, wiedergeben. So werden 2- und 3-Ring-PAK bevorzugt und zu einem hohen Grad abgebaut, während der Abbau der 4-Ring-PAK erst nach einer kurzen lag-Phase beginnt. Höhermolekulare PAK, wie Benzo[g,h,i]perylen werden bei den hier vorherrschenden Bedingungen nicht abgebaut.

Die Durchführung des Abbaueversuches wies einige Schwächen auf.

Die Zumischung eines mit PAK-belasteten Bodens erwies sich als ungeeignet. Dem unbelasteten Referenzboden RefeSol 01-A wurden 10 % eines PAK-belasteten Bodens – HO-1-Boden des Refina-Projektes – zugemischt, um dem Boden so zum Abbau befähigte, bereits adaptierte Bodenmikroorganismen zuzuführen und um einen möglichen Schadstoffabbau in angemessener Zeit zu ermöglichen. Da der zugeführte Boden jedoch lediglich < 10 mm gesiebt war, gelang die Zumischung der Schadstoffe nicht homogen, was zu gelegentlichen Ausreißern bei der Einzel-PAK-Bestimmung führte.

Das verwendete System schien für Versuche mit sehr hohen Mineralisationsaktivitäten nicht geeignet zu sein. Aufgrund von Probenahmen, wöchentlichen Waschflaschenwechseln und dem Ergänzen von verdunstetem Wasser wurde das System häufig geöffnet, wodurch es zu Verlusten flüchtiger Substanzen kam. Da der Versuch jedoch auch über den nicht radioaktiv markierten Ansatz ausgewertet werden kann, wurde in Schritt 3 an der Vorgehensweise bezüglich des Öffnens des Systems nichts geändert.

6.3 Versuche an aufdotierten und gealterten Referenzböden – Schritt 3

In Schritt 3 (Abbildung 27) wurde der Fokus aufgrund der in Kapitel 6.2 erarbeiteten Ergebnisse auf das 3-Phasen-Modell mit TENAX bzw. HPCD als Adsorber und auf die Persulfatoxidation gelegt. Das XAD-2-Verfahren wurde aus den bereits erwähnten Gründen nicht mehr weiter betrachtet.

Die ausgewählten Methoden wurden auf Robustheit hinsichtlich unterschiedlicher Bodeneigenschaften und unterschiedlicher Alterungszustände geprüft. Dazu wurden drei Referenzböden (RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A) mit unterschiedlichen Bodeneigenschaften (Kapitel 5.1.1) mit Phenanthren (auch ^{14}C -Phenanthren), Pyren und Benzo[g,h,i]perylen kontaminiert. Die kontaminierten Böden wurden bei 4 °C im Dunkeln gelagert und zu unterschiedlichen Lagerungszeiten, wie in Abbildung 28 dargestellt, untersucht.

Um weiterführende Erkenntnisse zu erlangen wurden in Schritt 3 im Vergleich zu Schritt 2 folgende Erweiterungen im Versuchsdesign vorgenommen.

- Die Startgehalte der Schadstoffe wurden so gewählt, dass am Ende des betrachteten Alterungszeitraumes die erwarteten Schadstoffgehalte mit den Gehalten in Schritt 2 vergleichbar waren, so dass eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse gewährleistet war.
- Die kontaminierten Böden wurden bei 4 °C im Dunkeln gelagert, um einen mikrobiellen Abbau zu minimieren und Alterungsprozesse zu ermöglichen und so Altlastenböden zu simulieren.
- Referenzböden mit standardisierten Eigenschaften wurden eingesetzt, um die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse aus Schritt 3 zu gewährleisten.
- Zur Abklärung der Unabhängigkeit der Desorptionskinetiken von Bodenart und Alter der Kontamination wurden von allen drei betrachteten Verfahren in den weiteren Schritten die entsprechenden Desorptionskinetiken aufgenommen.

Da der aerobe Abbaueversuch auch in Schritt 3 als Referenzmethode dienen sollte, musste auf die bereits beschriebenen Unzulänglichkeiten in der Versuchsdurchführung reagiert werden.

Bei allen weiteren Abbaueversuchen wurden zum PAK-Abbau befähigte, bereits adaptierte Bodenmikroorganismen dem Boden über ein Inokulum zugeführt. Die adaptierten Bodenmikroorganismen wurden aus Altlastenböden extrahiert und in Nährlösung über PAK als einziger Kohlenstoffquelle angereichert. Mittels dieser Vorgehensweise konnte eine inhomogene Schadstoffzumischung, wie es in Schritt 2 der Fall war, ausgeschlossen werden.

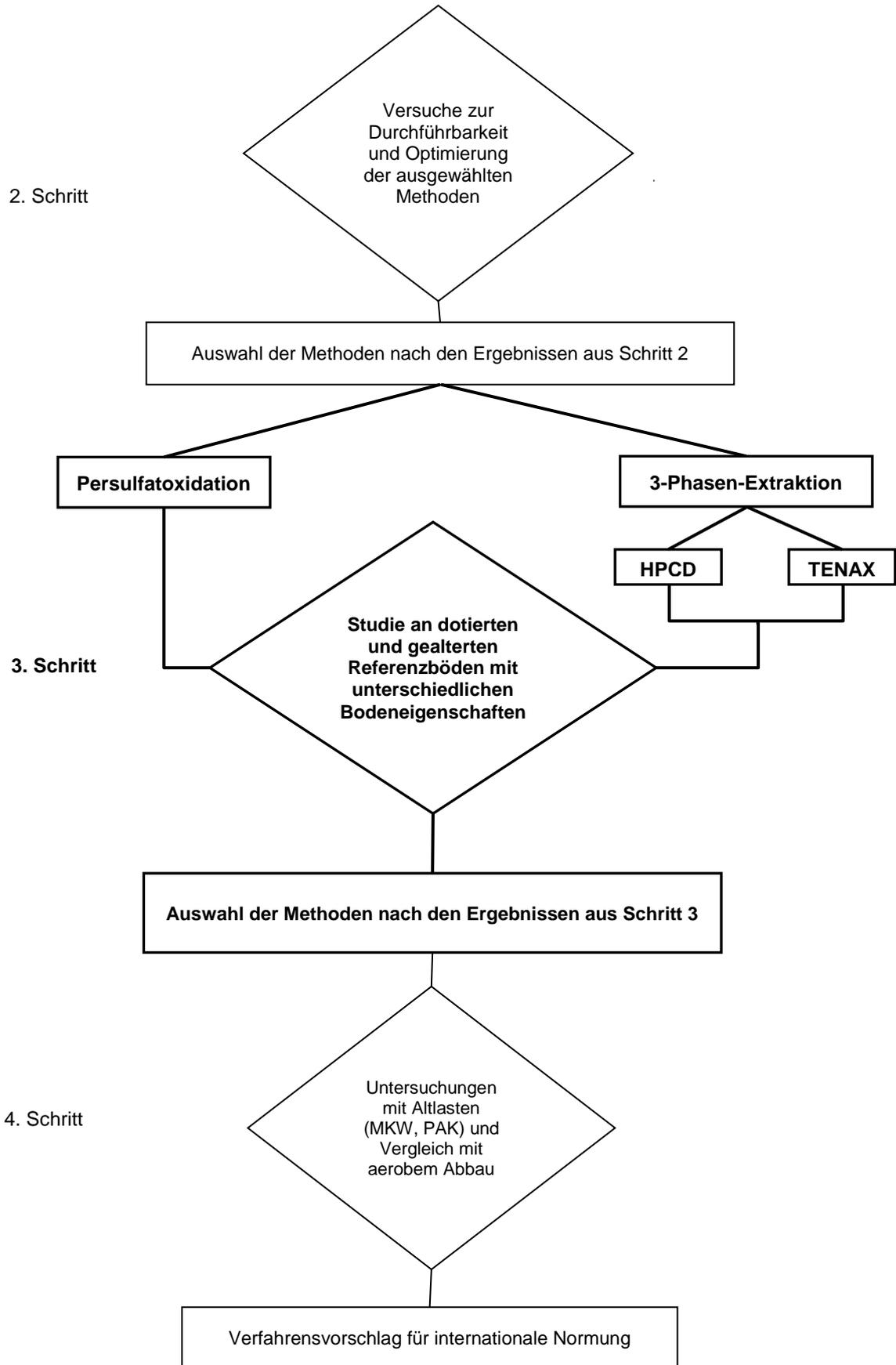


Abbildung 27: Konzeptioneller Aufbau – Schritt 3.

Zur Darstellung der Festlegungsprozesse wurden in Schritt 2 „Sterilproben“ mitgeführt. Dazu wurden die Böden vor der Dotierung mit den PAK in einem Autoklav zweimal bei 121 °C für 20 Minuten sterilisiert. Nach von Oepen et al. (1989) ist die Sterilisation des Bodens durch Autoklavieren bei 121 °C die am besten geeignete Methode den biologischen Abbau zu unterbinden. Lediglich minimale Änderungen im Sorptionsverhalten sind bei dieser Art der Sterilisation zu verzeichnen.

In Schritt 3 dieser Dissertation wurden die Böden mit PAK kontaminiert und dann gelagert. Da PAK wasserdampflich sind und bei hohen Temperaturen thermische Abbauprozesse stattfinden, war eine Dampfsterilisation in Schritt 3 bei gealterten Kontaminationen nicht möglich. Durch die Autoklavierung der gealterten Bodenproben würde sich somit die PAK-Kontamination ändern. Eine Bestrahlung der Böden war technisch nicht möglich. Zudem verändert harte Strahlung die Bodeneigenschaften durch Strukturveränderung im organischen Material (von Oepen et al., 1989) nachhaltig. Auch eine Vergiftung der bodeninhärenten Mikroorganismen durch Zugabe von biozid wirkender Salze wurde aufgrund hoher Salzeinträge und damit verbundener Veränderungen der Bodeneigenschaften und somit der Verfügbarkeit der Kontaminanten als nicht ideal angesehen (von Oepen et al., 1989). Zumal eine Vergiftung nicht für alle Bodenmikroorganismen gleich wirksam ist.

Auf den Zusatz von HgCl_2 bei der Durchführung der Extraktionskinetiken wurde in Schritt 3 verzichtet, da HgCl_2 nach von Oepen et al. (1989) stark an die Bodenmatrix sorbiert, wodurch die effektive Konzentration in der Extraktionslösung sinkt und ein biologischer Abbau trotz Zugabe der biozid wirkenden Substanz stattfinden kann. Eine Erhöhung der HgCl_2 -Konzentration würde einen hohen Salzeintrag mit den oben beschriebenen Nachteilen bedingen.

Aus diesen Gründen wurde bei den weiteren Abbauprozessen der Boden lediglich zur Minimierung von Abbauprozessen bei 4 °C im Dunkeln, verschlossen in Glasgefäßen gelagert. Durch die Lagerung bei 4 °C ist der biologische Abbau stark gegenüber einer Inkubationstemperatur von 20 °C verlangsamt, da optimale Wachstumsbedingungen für Bodenmikroorganismen bei 20 °C herrschen. Abbau findet bei 4 °C vor allem für 2- und 3-Ring-PAK, aber deutlich verlangsamt, statt. Ebenso wird ein Photoabbau bei Lagerung im Dunkeln ausgeschlossen. Grice et al. (1971) beobachteten, dass durch Kühlung der Böden der biologische Abbau minimiert aber die Adsorption der Schadstoffe an die Bodenmatrix gesteigert wird, d.h. physikalisch-chemische Prozesse, wie z.B. Festlegungsprozesse, laufen vermehrt ab, so dass mit Alterungserscheinungen zu rechnen ist. Dieser Umstand wurde ausgenutzt, da in Schritt 3 gealterte Kontaminationen betrachtet werden sollten.

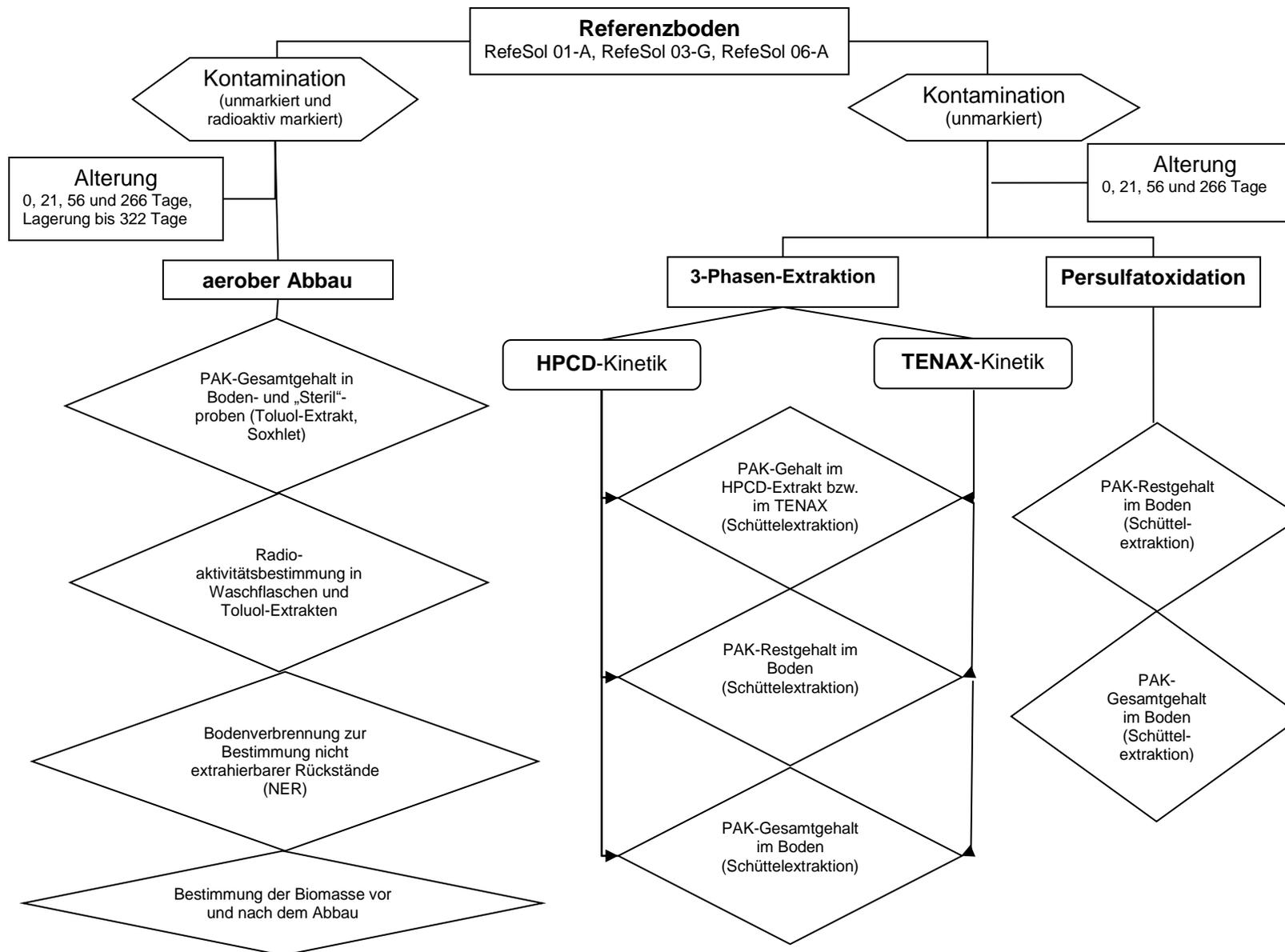


Abbildung 28: Versuchsaufbau des Arbeitsschrittes 3.

Jeder Referenzboden wurde arbeitstechnisch bedingt in zwei identischen Ansätzen kontaminiert. Für den aeroben Abbau- und den Lagerungsversuch wurden die Böden mit einer Lösung aus radioaktiv markiertem und unmarkiertem Phenanthren, unmarkiertem Pyren und unmarkiertem Benzo[g,h,i]perylen dotiert. Für die 3-Phasen-Extraktionsversuche und die Persulfatoxidation wurden die Böden in einem zweiten Ansatz mit den gleichen aber unmarkierten PAK kontaminiert. Bei jedem Ansatz wurden die gleichen Kontaminationsbedingungen, wie Konzentration der Schadstoffe und Durchführung der Dotierung, wie Durchmischungszeit, eingehalten, so dass die Ergebnisse der Extraktionen und der Abbauversuche miteinander verglichen werden konnten.

Der Startgehalt von Phenanthren und Pyren in den jeweiligen Ansätzen betrug etwa 45 bis 50 mg/kg, während der Anfangsgehalt des Benzo[g,h,i]perylens etwa 7 bis 7,5 mg/kg betrug. Die genauen Werte sind den entsprechenden Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die kontaminierten Böden wurden in Glasflaschen verschlossen und bei 4 °C im Dunkeln gelagert.

Der aerobe Abbauversuch bei 20 °C startete jeweils am Tag der Kontamination (Tag 0) und nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung, während die entsprechenden Extraktionskinetiken bzw. Oxidationskinetiken aus arbeitstechnischen Gründen nach einem Tag Alterung und dann gemäß dem Abbau nach 21, 56 und 266 Tagen durchgeführt wurden. Mögliche Schadstofffestlegungen bei der 4 °C-Lagerung wurden über einen Zeitraum von 322 Tagen durch regelmäßige Gesamtgehaltsbestimmung mittels Toluolextraktion (DIN ISO 13877:2000-01) und durch die Bestimmung der Radioaktivitätsverteilung im Boden (NER) und im Toluolextrakt bestimmt.

Die Auswertungen der Versuche wurden entsprechend der bereits unter 6.1 gemachten Vorgaben vorgenommen.

Im Anhang - Schritt 3 - sind die gesamten Analysendaten der Abbauversuche und der Extraktionen tabellarisch zusammengefasst und graphisch aufbereitet.

6.3.1 Aerober Abbau

Nach 91 Tagen war der Abbau für alle betrachteten polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe in der stationären Phase und wurde, da keine nennenswerten Abbauraten mehr zu erwarten waren, beendet.

Abbau- und Festlegungsprozesse während der Lagerung bei 4 °C

Über den gesamten Lagerungszeitraum von 322 Tagen - Lagerung bei 4 °C – wurden regelmäßig Proben der kontaminierten Böden in Zweierparallelen auf ihren gesamt extrahierbaren PAK-Anteil untersucht.

Tabelle 24 listet einige Eckdaten der Schadstoffgesamtgehalte nach entsprechender Lagerdauer – nach 0, 21, 56, 266 und 322 Tagen - auf. Im Anhang sind alle Daten der Lagerungsversuche aufgeführt (A-Tabelle 4). In Abbildung 29 bis Abbildung 34 werden die Daten graphisch ausgewertet.

Während der Lagerung bei 4 °C über einen Zeitraum von 322 Tagen kam es in allen betrachteten kontaminierten Referenzböden zu einer deutlichen Abnahme des gesamt extrahierbaren Phenanthrenanteils. Die Abnahme betrug 91 bis 96 % des Anfangsgehaltes (Tag 0). Es bestanden keine signifikanten Unterschiede für die drei Referenzböden.

Im Falle des Pyrens waren signifikante Unterschiede erkennbar. Der gesamt extrahierbare Pyrenanteil nahm im Referenzboden RefeSol 01-A um 80 % des Anfangsgehaltes ab. Während die Abnahme im Boden RefeSol 03-G 40 % des Anfangsgehaltes betrug, nahm der Pyrenanteil im Referenzboden RefeSol 06-A nur um 20 % ab.

Der Benzo[g,h,i]perylenanteil änderte sich im Referenzboden RefeSol 01-A innerhalb des betrachteten Zeitraumes von 322 Tagen im Rahmen analytischer Schwankungen nicht. Dies lässt den Schluss zu, dass es bei diesem Boden unter den hier vorliegenden Bedingungen (4 °C, 322 Tage Lagerung) zu keiner nennenswerten Festlegung in die Bodenmatrix und zu keinem signifikanten Abbau kam. Für den Referenzboden RefeSol 03-G war eine deutliche Abnahme von 51 % des Anfangsgehaltes und im Falle des Referenzbodens RefeSol 06-A von 21 % zu verzeichnen.

Die Lagerungskinetiken zeigten bodenabhängige Unterschiede. Der Boden RefeSol 01-A (Abbildung 29) zeigte die längste lag-Phase. Nach etwa 90 Tagen Lagerung bei 4 °C nahm der gesamt extrahierbare Phenanthrenanteil drastisch ab. Im Falle des Pyrens begann eine deutliche Abnahme des Gesamtgehaltes erst nach etwa 150 Tagen Lagerung. Für die Böden RefeSol 03-G (Abbildung 30) und RefeSol 06-A (Abbildung 31) war die lag-Phase für die Schadstoffe Phenanthren und Pyren deutlich kürzer und lag bei etwa 14 Tagen.

Tabelle 24: Gesamtgehalte [mg/kg] zu verschiedenen Lagerungszeitpunkten.

Lagerung bei 4 °C über einen maximalen Zeitraum von 322 Tagen. RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A; Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Lagerungsdauer bei 4 °C [d] | RefeSol 01-A | | | | | RefeSol 03-G | | | | | RefeSol 06-A | | | | |
|-----------------------------|--------------|------|------|------|-----|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|
| | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 |
| Phenanthren [mg/kg] | - | 45,3 | 41,6 | 2,0 | 1,9 | 41,8 | 33,6 | 31,8 | 7,8 | 3,8 | 40,4 | 36,7 | 36,2 | 2,2 | 2,2 |
| Pyren [mg/kg] | - | 47,5 | 44,3 | 13,2 | 9,5 | 44,0 | 25,2 | 25,9 | 25,2 | 26,6 | 42,4 | 34,9 | 38,7 | 32,1 | 33,9 |
| Benzo[g,h,i]perylen [mg/kg] | - | 6,1 | 7,2 | 7,6 | 6,4 | 7,4 | 2,7 | 2,4 | 2,8 | 3,6 | 7,6 | 4,0 | 5,9 | 4,7 | 6,0 |

- = nicht durchgeführt

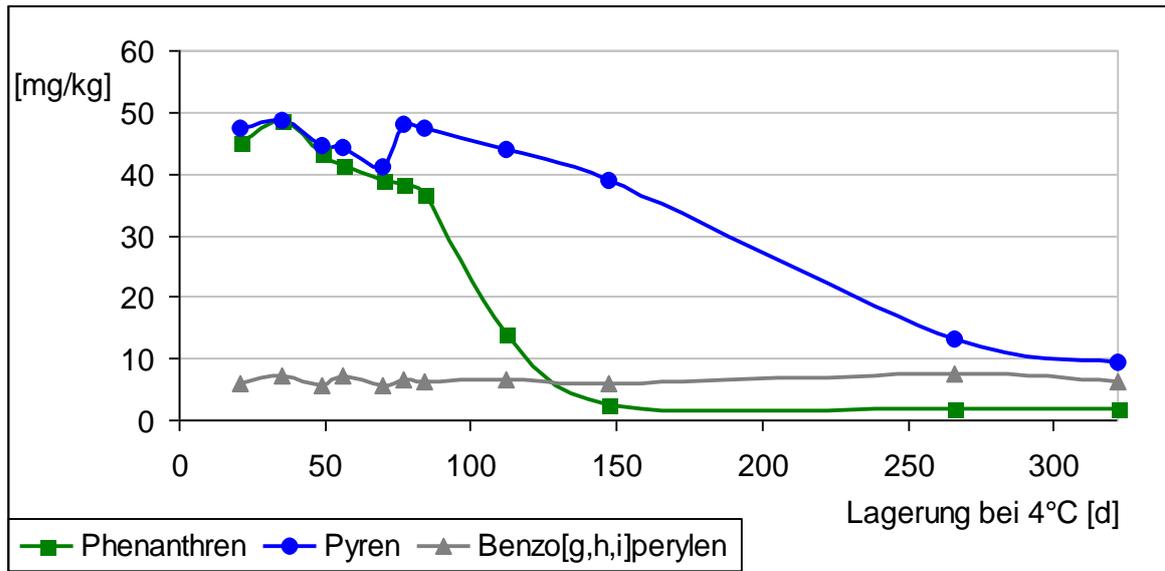


Abbildung 29: RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4 °C.
Gesamtgehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Mittelwert aus 2 Parallelen.

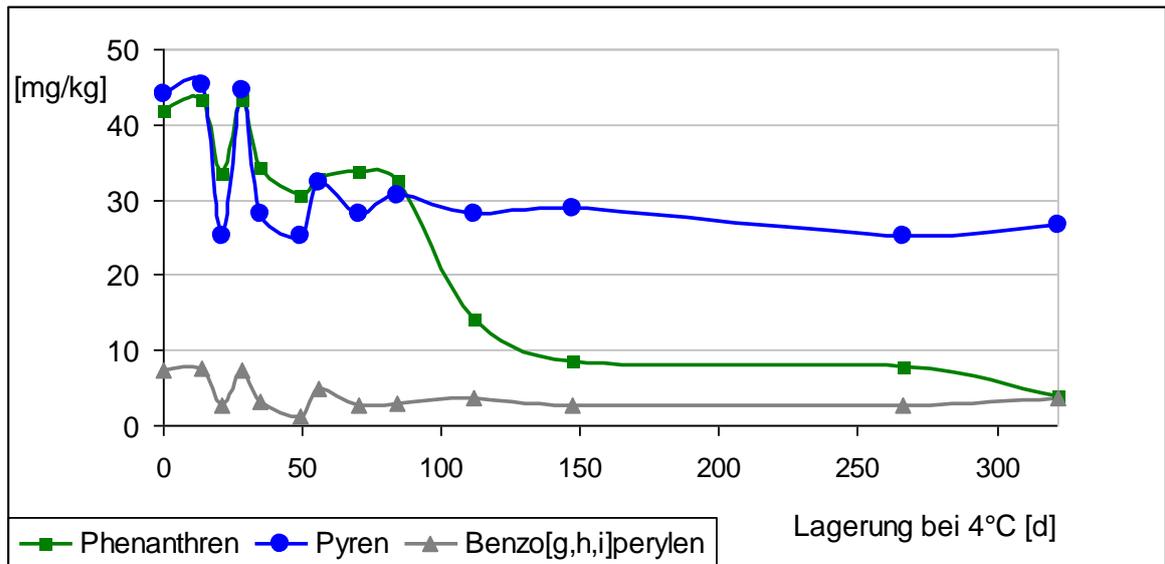


Abbildung 30: RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4°C.
Gesamtgehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Mittelwert aus 2 Parallelen.

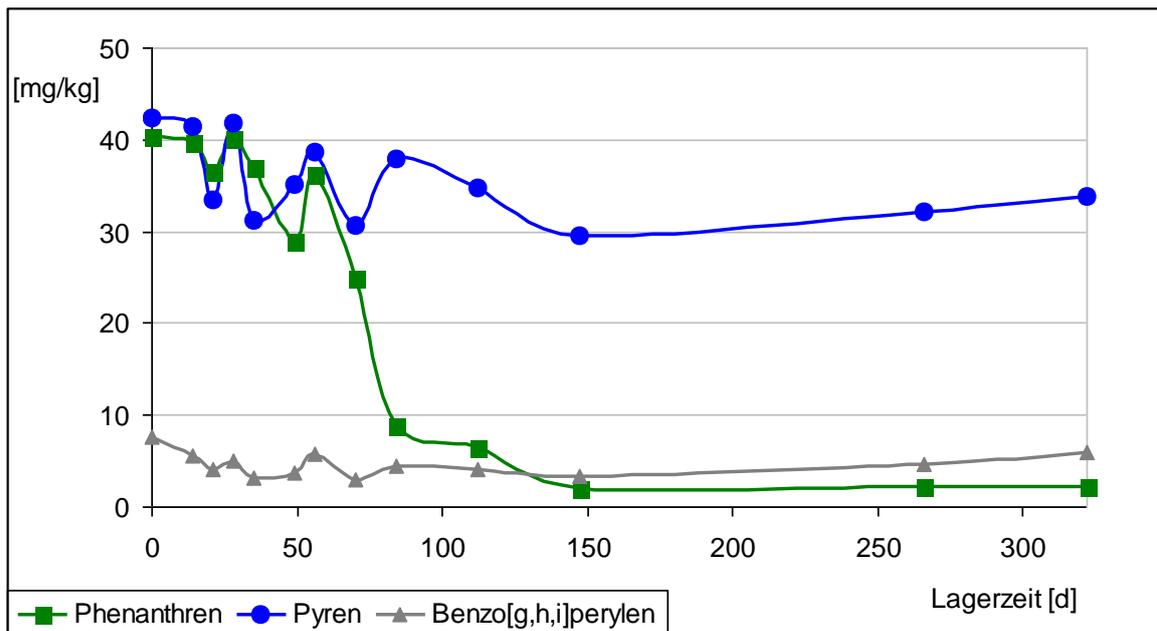


Abbildung 31: RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme während der Lagerung bei 4 °C.
Gesamtgehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Dieses Verhalten ist mit den Bodeneigenschaften der hier betrachteten Referenzböden zu erklären. Bei den Böden RefeSol 03-G und RefeSol 06-A ist der Anteil an organischem Kohlenstoff deutlich höher als im Referenzboden RefeSol 01-A. Eine Festlegung an die Bodenmatrix findet in diesen beiden Böden zu einem höheren Prozentsatz statt, was durch die deutliche Festlegung des Benzo[g,h,i]perylens bestätigt wird. Im Gegensatz dazu wird das Benzo[g,h,i]perylene in der Bodenmatrix des sandigen Referenzbodens RefeSol 01-A nicht festgelegt.

Durch die Verwendung von ^{14}C -markiertem Phenanthren können zusätzliche Aussagen über festgelegte Anteile (NER) gemacht werden. So lässt sich die Verteilung der Radioaktivität auf den gesamt extrahierbaren Anteil (Toluolextrakt) und den in der Bodenmatrix festgelegten Anteil während der Lagerung bei 4 °C verfolgen. In Tabelle 25 sind einige Eckdaten zusammengefasst. Alle Daten sind im Anhang (A-Tabelle 8) aufgeführt. In Abbildung 32 bis Abbildung 34 ist der zeitliche Verlauf der Festlegung graphisch dargestellt.

Die durch die Betrachtung des gesamt extrahierbaren Phenanthrenanteils über den Lagerungszeitraum gewonnenen Erkenntnisse werden für alle betrachteten Böden bestätigt. Eine Aussage über die Verteilung des nicht extrahierbaren Phenanthrenanteils in einen zu CO_2 mineralisierten und einen in der Bodenmatrix als NER festgelegten Anteil ist so möglich.

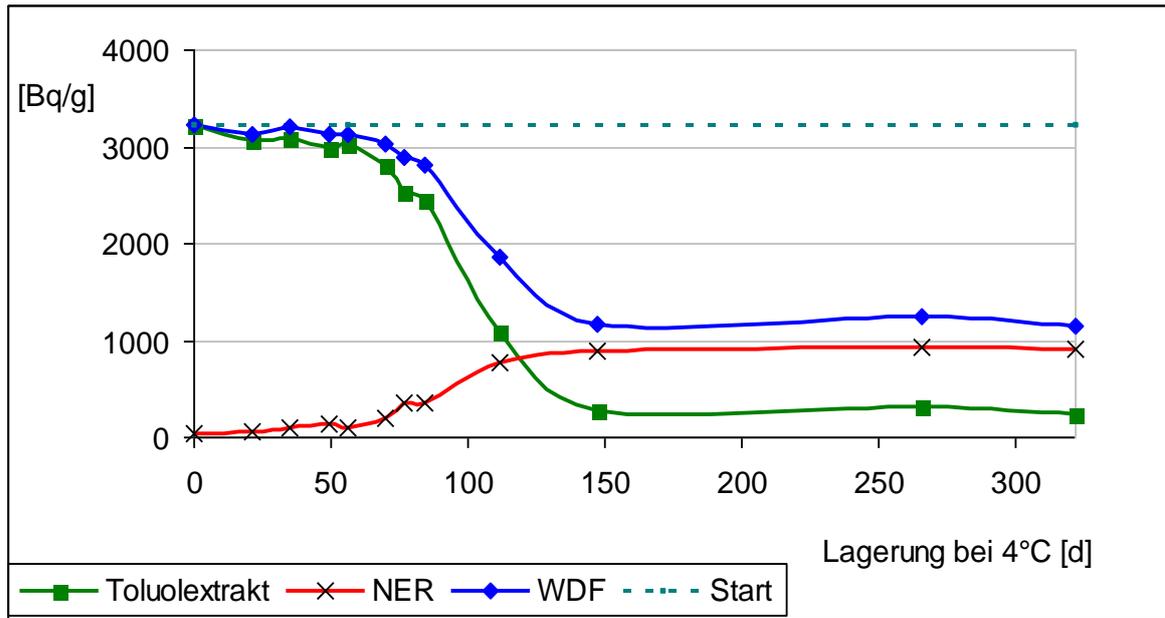


Abbildung 32: RefeSol 01-A: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil.

Mittelwert aus 2 Parallelen. WDF = Wiederfindung, berechnet aus der Summe beider Anteile bezogen auf den Startwert bei 0 Tagen Alterung.

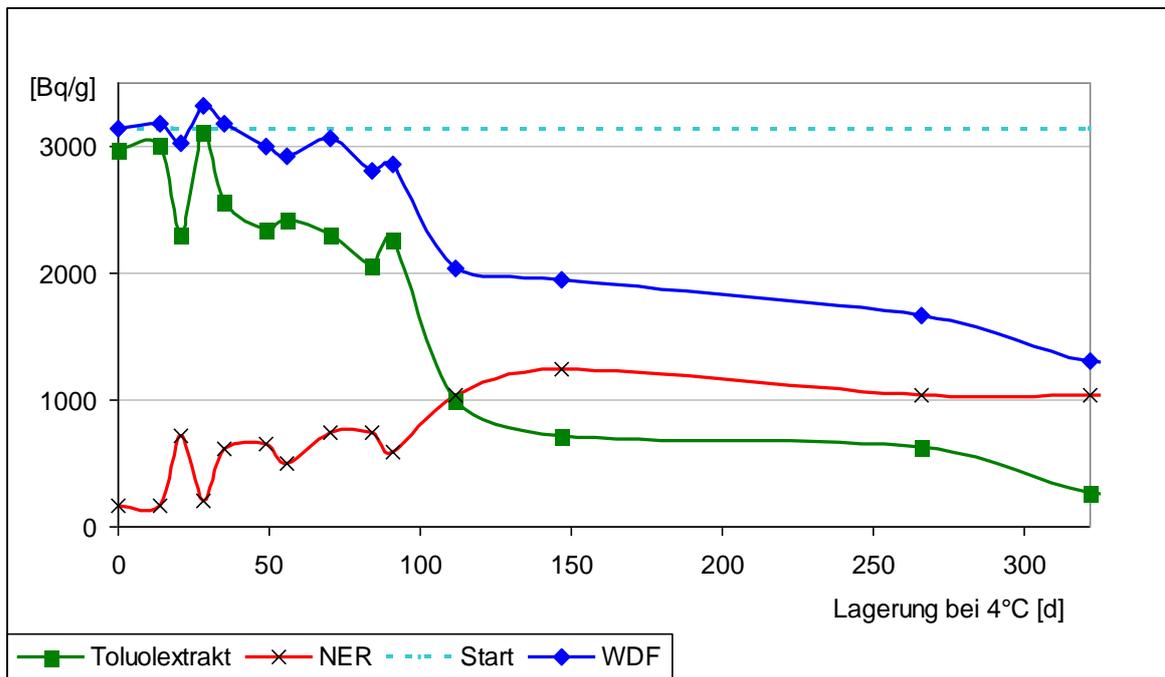


Abbildung 33: RefeSol 03-G: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil.

Mittelwert aus 2 Parallelen. WDF = Wiederfindung, berechnet aus der Summe beider Anteile bezogen auf den Startwert bei 0 Tagen Alterung.

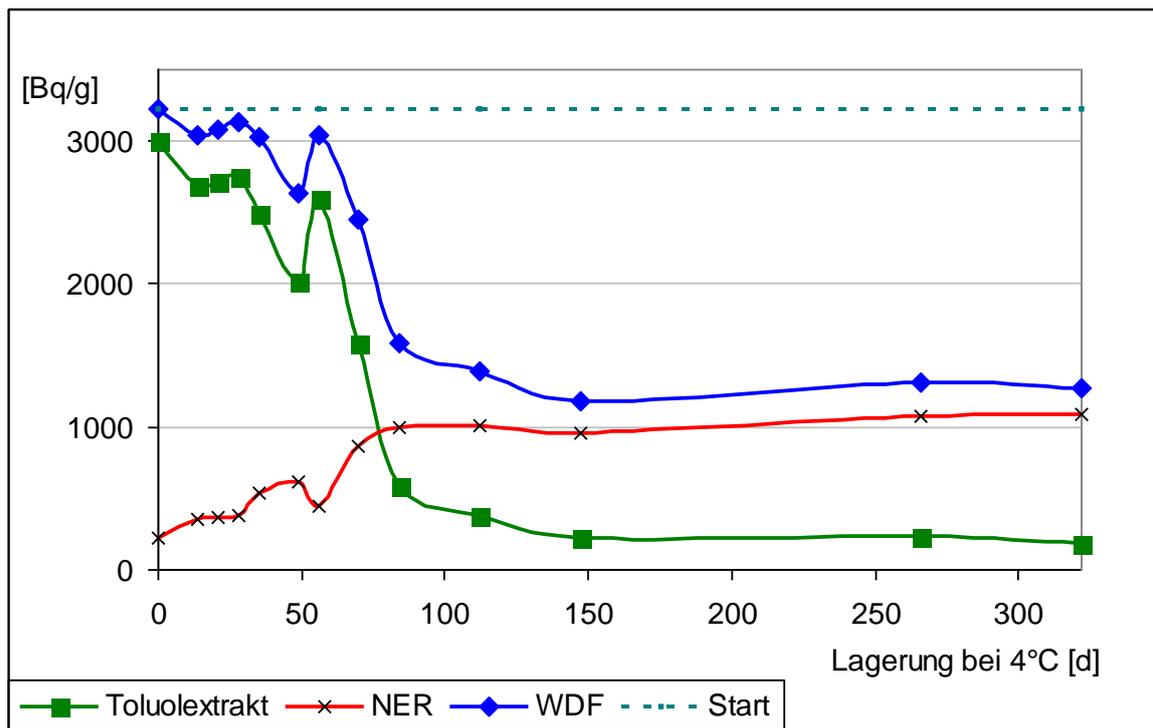


Abbildung 34: RefeSol 06-A: Aufteilung der Aktivität in [Bq/g] während der Lagerung bei 4 °C in den gesamt extrahierbaren und den nicht extrahierbaren Phenanthren-Anteil.

Mittelwert aus 2 Parallelen. WDF = Wiederfindung, berechnet aus der Summe beider Anteile bezogen auf den Startwert bei 0 Tagen Alterung.

Im Falle des Referenzbodens RefeSol 06-A fand bereits unmittelbar nach der Kontamination zum Zeitpunkt $t=0$ eine Festlegung als NER von etwa 7 % des Gesamtgehaltes statt. Ab einer Lagerzeit von etwa 110 Tagen war keine weitere Festlegung mehr erkennbar. Etwa 34 % des Gesamtgehaltes ($t=0$) war in der Bodenmatrix festgelegt.

Der Referenzboden RefeSol 03-G zeigte ein ähnliches Verhalten. Auch hier wurden unmittelbar nach der Kontamination etwa 5 % des Gesamt-Phenanthrengeltes als NER festgelegt. Ab einer Lagerzeit von 150 Tagen fand keine weitere Festlegung mehr statt. Etwa 33 % des gesamten Phenanthrens wurde in der Bodenmatrix festgelegt.

Im Falle des Referenzbodens RefeSol 01-A verlief die Festlegung als NER mit einer deutlichen lag-Phase von etwa 60 Tagen. Nach einer Lagerungsdauer von 150 Tagen fand auch hier keine nennenswerte Festlegung mehr statt. Etwa 28 % des gesamten Phenanthrengeltes war als NER festgelegt.

Tabelle 25: Aufteilung der Radioaktivität des Phenanthrens während der Lagerung bei 4 °C über einen Zeitraum von 322 Tagen in [%] bezogen auf den 0d-Startwert.

RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A; Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Lagerungsdauer bei 4 °C [d] | | RefeSol 01-A | | | | | RefeSol 03-G | | | | | RefeSol 06-A | | | | |
|-----------------------------|-----|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|--------------|------|------|------|------|
| | | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 | 0 | 21 | 56 | 266 | 322 |
| Toluol-Extrakt | [%] | 98,7 | 94,9 | 93,8 | 10,0 | 7,5 | 94,6 | 73,6 | 74,2 | 19,9 | 8,4 | 92,9 | 84,1 | 80,6 | 7,3 | 5,7 |
| NER | [%] | 1,3 | 2,1 | 3,1 | 28,7 | 28,1 | 5,4 | 22,8 | 23,3 | 33,3 | 33,2 | 7,1 | 11,2 | 13,7 | 33,3 | 33,6 |
| Summe | [%] | | 97,0 | 96,8 | 38,7 | 35,6 | | 96,5 | 97,4 | 52,9 | 41,6 | | 95,3 | 94,3 | 40,6 | 39,3 |

Die Abnahme des gesamt extrahierbaren Phenanthrenanteils begann im Falle des Referenzbodens RefeSol 01-A erst nach einer deutlichen lag-Phase. Lediglich etwa 8 % konnten nach 322 Tagen Lagerung noch extrahiert werden. Bei den Böden RefeSol 03-G und 06-A trat keine lag-Phase auf. Auch hier wurden Restgehalte von etwa 8 % erreicht.

Der als NER festgelegte Schadstoffanteil ist wesentlich geringer als der Anteil, um den der extrahierbare Anteil abnimmt, d.h. der fehlende Schadstoffanteil ist während der Lagerung bei 4 °C zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisiert. Für alle betrachteten Böden ergeben sich nicht signifikant unterschiedliche Werte für den mineralisierten Anteil. So wurden im Falle des RefeSol 01-A 65 %, für RefeSol 03-G 58 % und für RefeSol 06-A 61 % des Anfangsgehaltes mineralisiert.

Die Mineralisierung setzt für alle hier betrachteten Böden nach einer deutlichen lag-Phase ein. Im Falle des Bodens RefeSol 01-A befand sich die Mineralisierung nach etwa 70 Tagen in der lag-Phase. Beim Boden RefeSol 03-G setzte die Mineralisierung nach etwa 90 Tagen und beim Boden RefeSol 06-A nach etwa 56 Tagen ein. Durch die Lagerung bei 4 °C findet ein Abbau des Phenanthrens im Gegensatz zum Abbau bei 20 °C stark verzögert statt. Eine Festlegung in die Bodenmatrix läuft dagegen vorrangig ab. Die Temperaturabhängigkeit von Abbau- und Festlegungsprozessen wurde von v. Oepen et al. (1989) beschrieben. Der in der vorliegenden Dissertation durchgeführte Lagerungsversuch zeigte deutlich den typischen zeitlichen Verlauf eines Schadensfalles (Abbildung 2).

Abbauversuche bei 20 °C

Im Anhang sind die Ergebnisse der einzelnen Abbauversuche bei 20 °C, die nach 0, 21, 56 und 266 Tagen 4 °C-Lagerung gestartet wurden, aufgeführt und die Daten graphisch ausgewertet.

Anmerkung: Da in Schritt 2 der Dissertation bereits ein Abbauversuch mit dem kontaminierten Referenzboden RefeSol 01-A ohne Alterung der Kontamination (0-Tage) durchgeführt worden war, wurde in Schritt 3 auf eine erneute Durchführung verzichtet. Die in Schritt 2 eingesetzten Schadstoffgehalte sind mit den in Schritt 3 zum Zeitpunkt der Kontamination (0-Tage) vorliegenden Gehalten nicht vergleichbar. Daher stehen für diesen Referenzboden in Schritt 3 nur Daten der Abbauversuche nach 21, 56 und 266-Tage Lagerung zur Verfügung.

Phenanthrengelalte wurden zum einen über die Radioaktivitätsmessung in den einzelnen Fraktionen (Toluolextrakt, NER) und zum anderen wie die Pyren- und Benzo[g,h,i]perylenegehalte mittels HPLC-Messung der Toluolextrakte bestimmt.

Folgende Aussagen können gemacht werden:

- Durch Verwendung radioaktiv markierten Phenanthrens ist eine Bilanzierung der Abbauprodukte möglich. So lagen die Wiederfindungen für die Böden RefeSol 01-A und 03-G zwischen 73 und 96 % für die 0, 21, 56, und 266 Tage Abbauprodukte. Im Falle des Bodens RefeSol 06-A lagen die Wiederfindungen zwischen 60 und 107 % der Gesamtaktivität zu Beginn des Abbauproduktes. Um die Vollständigkeit der Verbrennung – durchgeführt zur Bestimmung der in der Bodenmatrix festgelegten nicht extrahierbaren Anteile – zu überprüfen, wurde durch Natronlaugeextraktion des extrahierten Bodens nach Scheffer Schachtschabel (1998) eine Auftrennung der einzelnen Huminfractionen vorgenommen und die Radioaktivität in den einzelnen Fraktionen ermittelt. Es wurde keine signifikante Differenz in der Gesamtradioaktivität vor und nach der Natronlaugeextraktion festgestellt, d.h. die Verluste in der Gesamtbilanz sind auf Verluste an flüchtigen Substanzen ($^{14}\text{CO}_2$) während der Probenahmen durch Öffnen der Versuchsanordnung zurückzuführen.
- Es wurden lediglich vernachlässigbare Mengen radioaktiver Abbauprodukte (< 1 %) in Ethylenglycol bzw. Schwefelsäure aufgefangen, so dass eine vollständige Mineralisierung des Phenanthrens zu $^{14}\text{CO}_2$ angenommen werden kann.
- Im Falle der Böden RefeSol 01-A und 03-G setzte die Mineralisierung des Phenanthrens nach einer kurzen lag-Phase von 14 Tagen ein und befand sich nach etwa 20 Tagen in der Plateauphase. Ab einer Alterung der Kontamination von 56 Tagen verkürzte sich die lag-Phase auf 7 Tage. Beim Boden RefeSol 06-A setzte die Mineralisierung des Phenanthrens in allen Abbauprodukten unmittelbar ein und befand sich nach etwa 20 Tagen in der stationären Phase.
Diese Aussagen werden auch durch die Ergebnisse der Lagerungskinetiken unterstützt. Der Abbau bei 4 °C setzte für die Böden RefeSol 01-A und 03-G nach 56 Tagen Lagerung langsam ein, während er sich beim Boden RefeSol 06-A schon in der logarithmischen Phase befand. Dadurch verkürzte sich die lag-Phase beim 20 °C-Abbauprodukt. Ähnliche Verhältnisse sind beim Pyren zu beobachten, wobei dort die lag-Phase jeweils etwa 7 Tage länger ist. Für das Pyren setzte die Mineralisierung nach 7 bis 21 Tagen ein.
- Für das Benzo[g,h,i]perylen fanden innerhalb des 0-Tage-Abbauproduktes weder Abbau noch Einlagerung als NER statt. Nach einer 21tägigen Lagerung bei 4 °C hatte eine Festlegung – ein Abbau ist unwahrscheinlich, da 5- und 6-Ring-PAK als nicht abbaubar gelten (Kapitel 3.4.2) - bereits stattgefunden. Innerhalb der 21-, 56- und 266 Tage-Abbauprodukte fanden weitere Festlegungsprozesse statt, so dass der jeweilige Gehalt zu Abbaubeginn um etwa 17 bis 28 % (RefeSol 03-G) bzw. 34

bis 39 % (RefeSol 06-A) reduziert wurde. Im Falle des Bodens RefeSol 01-A ließ sich in den Abbauprobungen bei 20 °C eine Festlegung als NER erkennen, innerhalb des Lagerungsversuches bei 4 °C jedoch nicht.

- Für Phenanthren war eine Abnahme des Gesamtgehaltes, also die Summe aus Abbau und Festlegung, innerhalb des jeweiligen Abbauprobens aller betrachteter Böden von 81 % bis 99 % bezogen auf den entsprechenden Startwert für die Alterungsstufen 0-, 21-, 56- und 266-Tage zu verzeichnen. Betrachtet man nur den abgebauten Anteil, nach Subtraktion des als NER festgelegten Anteils, ergaben sich Werte von 76 %, 66 % und 72 % für die Alterungsstufen 0-, 21- und 56- Tage (RefeSol 03-G), 75 %, 66 % und 71 % (RefeSol 06-A) sowie 69 % und 72 % (RefeSol 01-A). Nach einer Lagerung von 266 Tagen waren lediglich nur noch 46 % (RefeSol 03-G), 27 % (RefeSol 06-A) sowie 29 % (RefeSol 01-A) des gesamt extrahierbaren Anteils abbaubar. Der extrahierbare Restschadstoffanteil war den Bodenmikroorganismen nicht verfügbar. Ein für Altlasten typisches Erscheinungsbild (Handlungsanleitung, 2011).
- Für Pyren war eine Abnahme der gesamt extrahierbaren Anteile für alle Böden und alle Abbauprobungen von 92 bis 98 % zu verzeichnen.

Zusammenfassung

Im Folgenden sind einige allgemeine Erkenntnisse zusammengefasst und kurz diskutiert, die sich aus den Abbau- und Lagerungsversuchen ergeben.

Für alle Böden ist eine drastische Verringerung des gesamt extrahierbaren Phenanthren-Anteils innerhalb des betrachteten Zeitraumes von 322 Tagen zu verzeichnen. Für die Böden Refesol 01-A (schwach lehmiger Sand) und Refesol 03-G (schluffiger Lehm, C_{org} 3,9 %) sind es nur noch ca. 5 % des Ausgangswertes, für den Boden Refesol 06-A (mittel schluffiger Ton) sind es etwa 9 %. Die extrahierbaren Pyren- und Benzo[g,h,i]-perylen-Anteile verringern sich während der Lagerung in geringerem Maße. Für Pyren ergeben sich Abnahmen von 80 %, 40 % und 20 % für die Böden RefeSol 01-A, 03-G und 06-A und für Benzo[g,h,i]perylen von 51 % und etwa 38 % für die Böden RefeSol 03-G und 06-A, während der Referenzboden 01-A für Benzo[g,h,i]perylen keine Abnahme des Toluol extrahierbaren Anteils verzeichnet. Das Phenanthren ist während der Lagerung bei 4 °C zu einem großen Teil zu CO_2 mineralisiert und nicht nur als nicht extrahierbare Rückstände (NER) in die Bodenmatrix eingelagert worden.

Ferner verkürzt ein im Lagerungsversuch bei 4 °C gestarteter Abbau die Länge der lag-Phase im Abbauprobens bei 20 °C. Dies ist für alle Böden und Abbauprobungen gut zu erkennen. Das differierende Einlagerungs- und Abbauverhalten ist auf die unterschiedlichen

Bodeneigenschaften zurückzuführen. Zum einen zeigte sich, dass in dem Referenzboden RefeSol 06-A, dem Boden mit dem höchsten Lehmanteil und einem hohen C_{org} -Anteil von 2,5 % die Festlegung am schnellsten und zum höchsten Grad stattfindet. Dies ist vor allem für das hydrophobe Benzo[g,h,i]perylen deutlich, welches im Gegensatz dazu im sandigen Referenzboden RefeSol 01-A - mit geringem Feinanteil und einem C_{org} -Anteil von 0,9 % - kaum festgelegt wird. Im Referenzboden RefeSol 03-G mit dem im Vergleich höchsten C_{org} -Anteil von 3,9 % findet die anteilmäßig höchste Festlegung für die betrachteten PAK statt, da eine Festlegung im organischen Material des Bodens stattfindet.

Während sich die Phenanthren-Abbauraten für die 0-, 21- und 56-Tage Abbauprobe nicht nennenswert unterscheiden, werden die Unterschiede nach 266-Tagen deutlicher. Der größte Abbau von 46 % nach 266-Tagen-Alterung findet in dem schluffigen Lehmboden RefeSol 03-G mit dem größten Mittelporenanteil statt. Wie unter Kapitel 3.2 beschrieben, laufen Stofftransport und Abbau in den Mittelporen ab, während in Böden mit hohem Feinporenanteil, wie der Referenzboden RefeSol 06-A, Verfügbarkeit der Schadstoffe und somit auch der Abbau herabgesetzt sind, da die Feinporen den Bodenmikroorganismen nicht zugänglich sind (Johnsen et al., 2005). Hier betrug der Abbau nur 27 %. Diese auf die Bodeneigenschaften zurückzuführenden Einflüsse machen sich in den frühen Stadien einer Kontamination noch nicht deutlich bemerkbar, da es noch nicht zu einer vermehrten Einlagerung und Penetration in Feinporen gekommen ist.

Die nach 266-Tagen deutlich verringerten Abbauraten sind darauf zurückzuführen, dass die Konzentration der für die abbauenden Bodenmikroorganismen verfügbaren Schadstoffe abfällt. Eine Aufrechterhaltung der für den Abbau notwendigen Stoffwechselvorgänge ist für den Bodenmikroorganismus energetisch nicht mehr sinnvoll, so dass verfügbare Schadstoffrestmengen übrig bleiben.

6.3.2 3-Phasen-Extraktion und Persulfatoxidation

Im Folgenden werden die Ergebnisse der 3-Phasen-Extraktion mit HPCD bzw. TENAX und der Persulfatoxidation dargestellt. Nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung (bei 4 °C) der Böden des nicht radioaktiv markierten Ansatzes wurden die jeweiligen Desorptions- bzw. Oxidationskinetiken aufgenommen. Der so extrahierbare bzw. oxidierbare Anteil wurde mit dem gesamt extrahierbaren und dem abbaubaren Anteil verglichen.

Persulfatoxidation

In Abbildung 35 und Abbildung 36 sind die Kinetiken der Persulfat-Oxidation am Beispiel des Bodens RefeSol 03-G dargestellt. Die dazugehörigen Daten sind im Anhang tabellarisch zusammengefasst (A-Tabelle 11). Daten (A-Tabelle 14, A-Tabelle 17) und Graphiken der Oxidationskinetiken der Böden RefeSol 01-A und 06-A sind ebenfalls im Anhang zu finden.

Eine Peroxodisulfatoxidation wurde aus den unter 6.2.5 genannten Gründen für die 1-Tag-Alterungsstufe nicht durchgeführt, da alle betrachteten PAK aufgrund fehlender Alterung zu 100 % oxidiert werden.

Peroxodisulfat oxidiert in den 21 Tage und den 56 Tage gealterten Böden – dies gilt für alle drei betrachteten Referenzböden gleichermaßen - sowohl Phenanthren, als auch Pyren und Benzo[g,h,i]perylen zu etwa 100 % des zum Startzeitpunkt vorliegenden Gehaltes. Nach 24 Stunden ist die Oxidation abgeschlossen. Benzo[g,h,i]perylen wird etwas langsamer oxidiert als Phenanthren und Pyren, was sich in der Steigung der Oxidationskurve widerspiegelt.

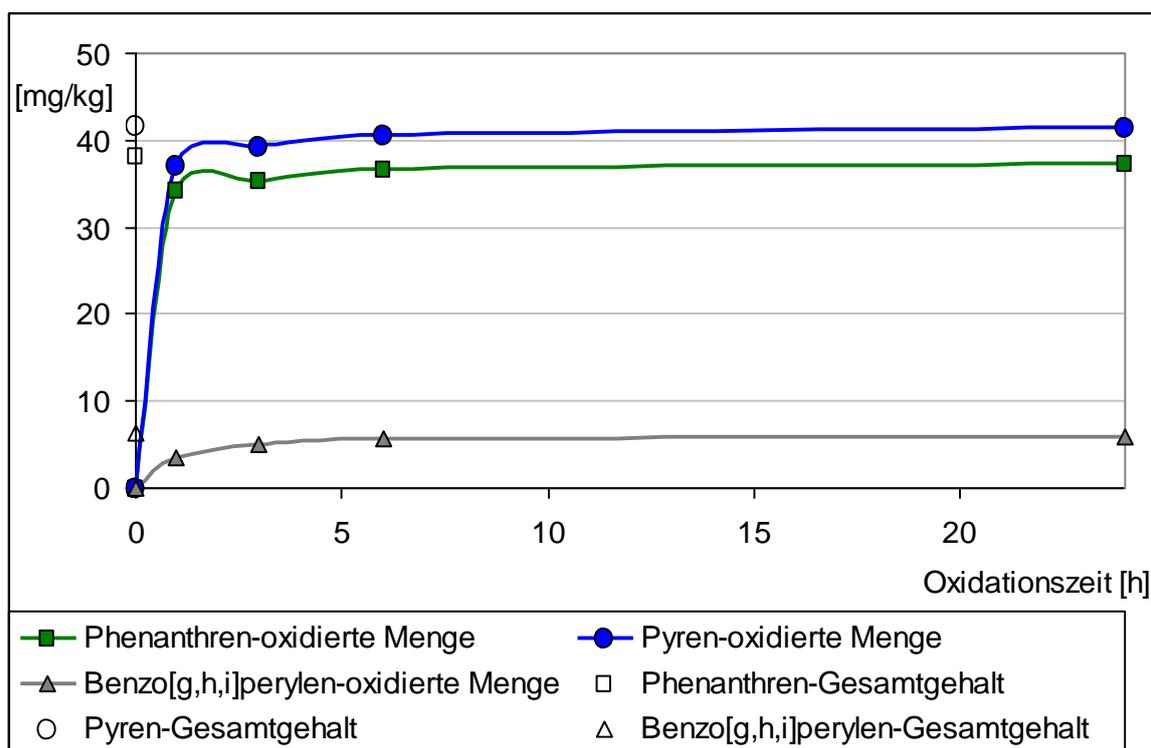


Abbildung 35: Persulfat-Oxidation; RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination.

Oxidierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Oxidationszeit in [h], Mittelwert aus 2 Parallelen.

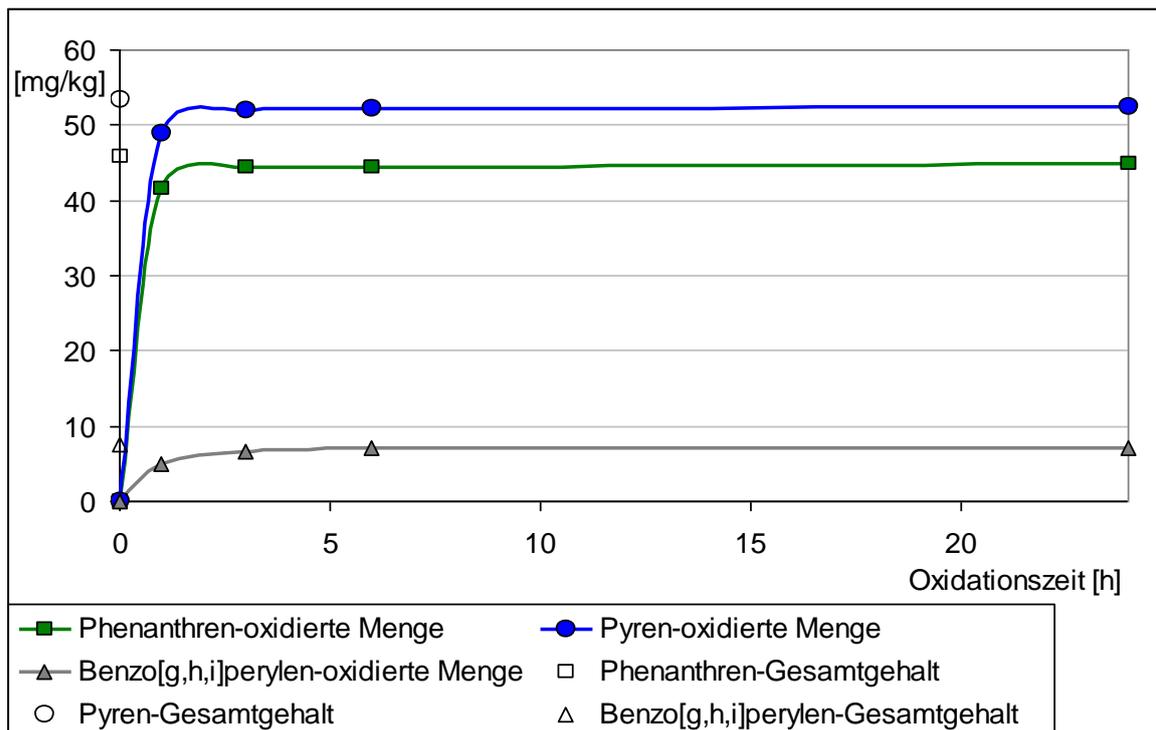


Abbildung 36: Persulfat-Oxidation, RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination.

Oxidierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Oxidationszeit in [h], Mittelwert aus 2 Parallelen.

Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse aus den Alterungsstufen 21 und 56 Tage wurde auf die Aufnahme der Oxidationskinetiken der 266 Tage gealterten Böden verzichtet. Peroxodisulfat oxidiert, wie die Versuche bis zu einer Alterung von 56 Tagen zeigen, sowohl 3- und 4-Ring-, als auch 6-Ring-PAK zu nahezu 100 %. Somit ist kein Unterschied in deren Verfügbarkeit zu erkennen, was im Widerspruch zu den Schadstoffeigenschaften und einem biologischen Abbau steht. Daher wird die Persulfat-Oxidation als ungeeignet angesehen, den für einen Abbau verfügbaren Schadstoffanteil vorherzusagen.

TENAX-Extraktion

In Abbildung 37 bis Abbildung 40 sind die TENAX-Desorptionskinetiken am Beispiel des Bodens RefeSol 03-G dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen der Referenzböden RefeSol 01-A und 06-A sind im Anhang zu finden. Die Daten der TENAX-Extraktion aller kontaminierten Referenzböden sind im Anhang aufgeführt (A-Tabelle 10, A-Tabelle 13, A-Tabelle 16).

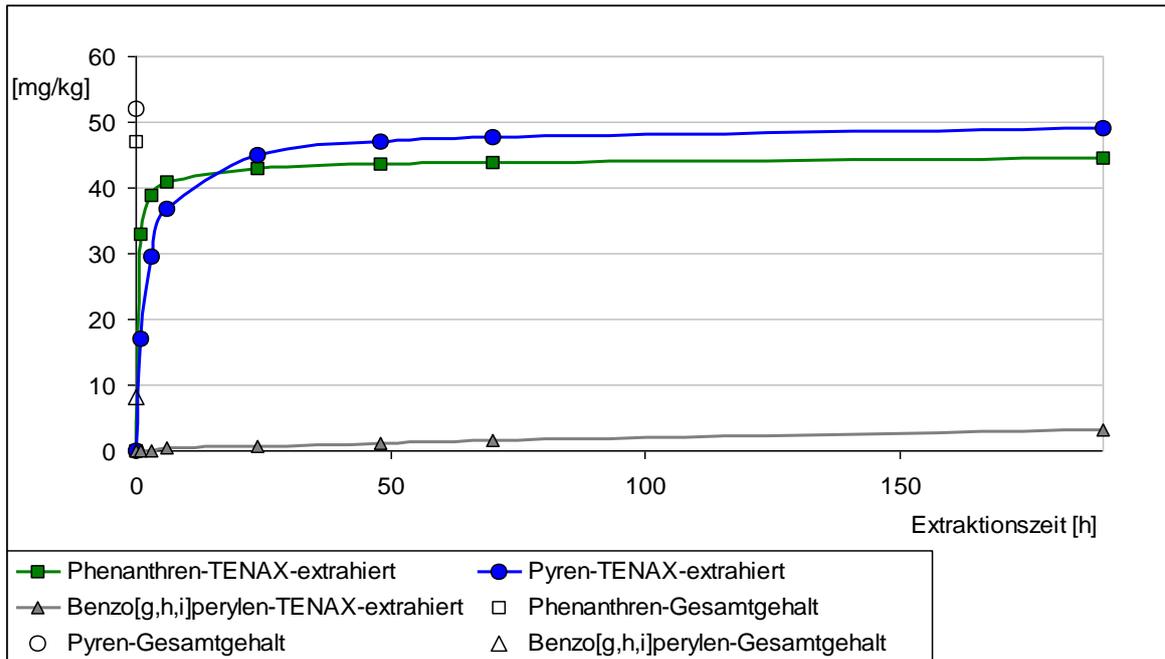


Abbildung 37: TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 1 Tag Alterung der Kontamination.
 Von TENAX extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

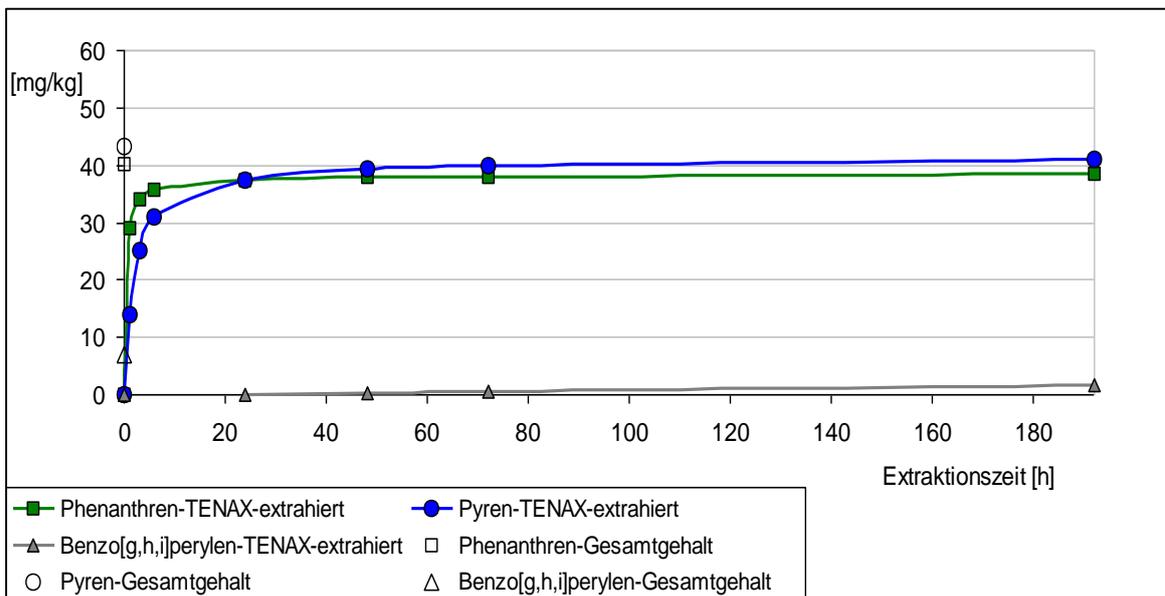


Abbildung 38: TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination.
 Von TENAX extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

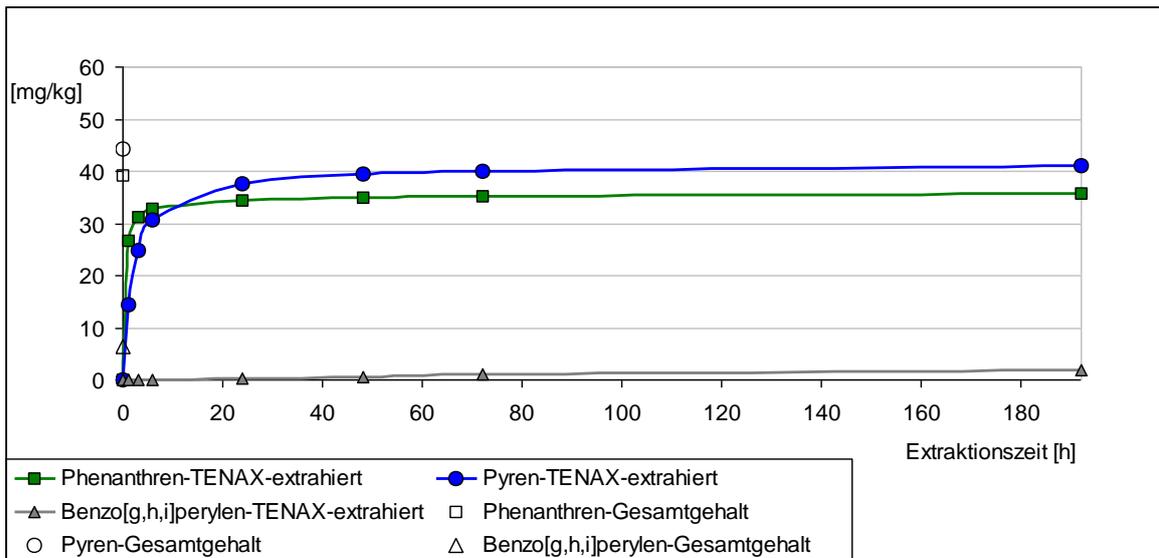


Abbildung 39: TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination.
 Von TENAX extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

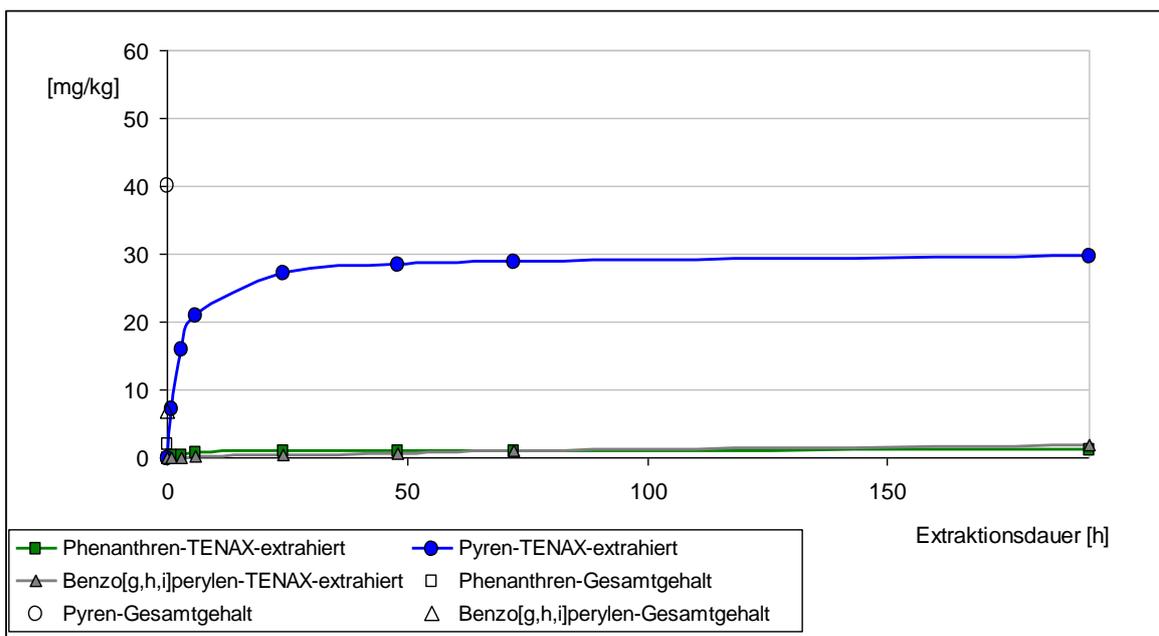


Abbildung 40: TENAX-Extraktion, RefeSol 03-G, 266 Tage Alterung der Kontamination.
 Von TENAX extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

TENAX extrahiert innerhalb von 192 Stunden mit 2,1 g TENAX-Gesamtmenge 95 %, 96 %, 91 % und 63 % des Phenanthrens bezogen auf den jeweiligen Anfangsgehalt zu Beginn der Desorptionskinetik für die 1-, 21-, 56- und 266-Tage Alterungsstufe. Für Pyren ergeben sich Anteile von 94 %, 95 %, 93 % und 74 %. Benzo[g,h,i]perylen wird zu 39 %, 25 %, 30 % und 28 % an TENAX sorbiert (Tabelle 26).

Tabelle 26: Gegenüberstellung der Ergebnisse aus Abbauversuchen und 3-Phasen-Extraktionen mit TENAX bzw. HPCD.

Aufgeführt sind die extrahierten Anteile bzw. abgebauten/festgelegten Anteile von Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen in [%] bezogen auf den jeweiligen Startgehalt der Alterungsstufe für die Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A, Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Alterung [d] | RefeSol 01-A | | | RefeSol 03-G | | | | RefeSol 06-A | | | |
|--|--------------|-----|-----|--------------|-----|-----|-----|--------------|-----|-----|-----|
| | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 |
| Phenanthren | | | | | | | | | | | |
| abgebauter und festgelegter Anteil [%] | 95 | 99 | 81 | 98 | 99 | 98 | 94 | 99 | 98 | 99 | 85 |
| abgebauter Anteil [%] | 70 | 72 | 29 | 76 | 66 | 72 | 46 | 75 | 66 | 71 | 27 |
| TENAX extrahierter Anteil (192h) [%] | 95 | 86 | 81 | 95 | 96 | 91 | 63 | 112 | 105 | 85 | 83 |
| TENAX extrahierter Anteil (24h) [%] | 90 | 81 | 44 | 92 | 93 | 88 | 48 | 110 | 102 | 82 | 75 |
| HPCD extrahierter Anteil [%] | 89 | 90 | 11 | 79 | 81 | 84 | 21 | 119 | 108 | 84 | 3 |
| Pyren | | | | | | | | | | | |
| abgebauter und festgelegter Anteil [%] | 97 | 98 | 92 | 94 | 95 | 92 | 93 | 98 | 94 | 98 | 96 |
| TENAX extrahierter Anteil (192h) [%] | 92 | 83 | 90 | 94 | 95 | 93 | 74 | 113 | 105 | 90 | 92 |
| TENAX extrahierter Anteil (24h) [%] | 79 | 71 | 70 | 87 | 87 | 85 | 68 | 107 | 99 | 83 | 86 |
| HPCD extrahierter Anteil [%] | 52 | 52 | 31 | 32 | 30 | 31 | 28 | 65 | 61 | 48 | 37 |
| Benzo[g,h,i]perylen | | | | | | | | | | | |
| abgebauter und festgelegter Anteil [%] | 8 | 40 | 42 | 5 | 28 | 29 | 17 | 15 | 10 | 39 | 34 |
| TENAX extrahierter Anteil (192h) [%] | 21 | 24 | 26 | 39 | 25 | 30 | 29 | 43 | 50 | 50 | 35 |
| TENAX extrahierter Anteil (24h) [%] | 3 | 4 | 6 | 9 | 3 | 5 | 7 | 7 | 10 | 9 | 10 |
| HPCD extrahierter Anteil [%] | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 | < 3 |

Innerhalb von 24 Stunden extrahieren 1,2 g TENAX etwa 3 % weniger Phenanthren in den bis zu 56 Tage gealterten Böden im Vergleich mit den Ergebnissen der 192h-Extraktion. In den 266 Tage gealterten Böden werden etwa 15 % weniger Phenanthren extrahiert. Im Falle des Pyrens werden etwa 8 % weniger extrahiert. Große Unterschiede zwischen einer 192stündigen und einer 24stündigen Extraktion werden für die Extraktion des Benzo[g,h,i]perylens erhalten. Innerhalb von 192 Stunden werden zwischen 22 und 30 % mehr Benzo[g,h,i]perylen extrahiert als nach 24 Stunden. Vergleichbare Werte werden für die Referenzböden RefeSol 01-A und RefeSol 06-A erhalten (Tabelle 26).

Phenanthren erreicht nach 24stündiger Extraktion relativ konstante Werte, während sich für Pyren und Benzo[g,h,i]perylen kein Plateau einstellt. Im Falle des Benzo[g,h,i]perylens beginnt erst nach 24stündiger Extraktion eine nennenswerte Desorption, wodurch die großen Unterschiede zwischen den nach 192 und den nach 24 Stunden Extraktionsdauer extrahierten Mengen erklärbar werden.

In den ersten 24 Stunden werden schnell desorbierbare, leicht verfügbare Schadstoffanteile und nach 24 Stunden langsam desorbierbare bzw. an Bodenpartikel anhaftende Anteile extrahiert. Phenanthren und Pyren desorbieren innerhalb der ersten 24 Stunden zu mehr als 90 %, d.h. sie desorbieren schneller und sind verfügbarer als das Benzo[g,h,i]perylen. Dies ist mit ihren Schadstoffeigenschaften wie Sorptionsfähigkeit und Wasserlöslichkeit zu erklären. Phenanthren und Pyren sorbieren weniger stark an die Bodenmatrix und sind wasserlöslicher und daher verfügbarer als Benzo[g,h,i]perylen (Kapitel 3.3).

Der lineare Extraktionsverlauf ab einer Extraktionszeit von mehr als 24 Stunden ist möglicherweise mit der starken Adsorptionsfähigkeit des TENAX für hydrophobe Stoffe jeglicher Art zu erklären. So werden auch hydrophobe Bodenbestandteile (DOM) und feinste Bodenpartikel, an die PAK fest gebunden sind, mit der Zeit ebenfalls von TENAX adsorbiert. Bei der Extraktion des abgetrennten TENAX mit Lösungsmitteln werden die an die Bodenmatrix gebundenen Schadstoffe abgelöst. Dies führt zur Überbewertung der Verfügbarkeit dieser Schadstoffe.

Die Ergebnisse der TENAX-Extraktionskinetiken der Referenzböden RefeSol 01-A und RefeSol 06-A, im Anhang aufgeführt, ergeben ein vergleichbares Bild. Auch hier werden innerhalb von 24 Stunden über 90 % der TENAX-extrahierbaren Phenanthren- und Pyren-Anteile an TENAX sorbiert. Eine Plateauphase wird für Pyren und Benzo[g,h,i]perylen nicht erreicht.

Diese Ergebnisse lassen den Schluss zu, die Gesamtextraktionszeit auf 24 Stunden beschränken zu können, so dass nur der für Bodenmikroorganismen verfügbare, schnell desorbierbare Schadstoffanteil erfasst wird. Höhermolekulare PAK, wie das Benzo[g,h,i]-

perylen werden langsam von TENAX adsorbiert. Durch Beschränkung der Extraktionszeit auf 24 Stunden wird der Fehler einer Überbewertung der Verfügbarkeit höhermolekularer PAK minimiert. Das TENAX-Verfahren reagiert robust auf unterschiedliche Bodeneigenschaften, da der Desorptionsverlauf für alle betrachteten Referenzböden vergleichbar ist.

In Abbildung 41 bis Abbildung 43 werden die von TENAX innerhalb von 24 Stunden extrahierten Schadstoffgehalte den gesamt extrahierbaren Gehalten – nach einem Tag, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung der Böden bei 4 °C - gegenübergestellt. Dies wurde für die drei Referenzböden durchgeführt. Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 27 zusammengefasst.

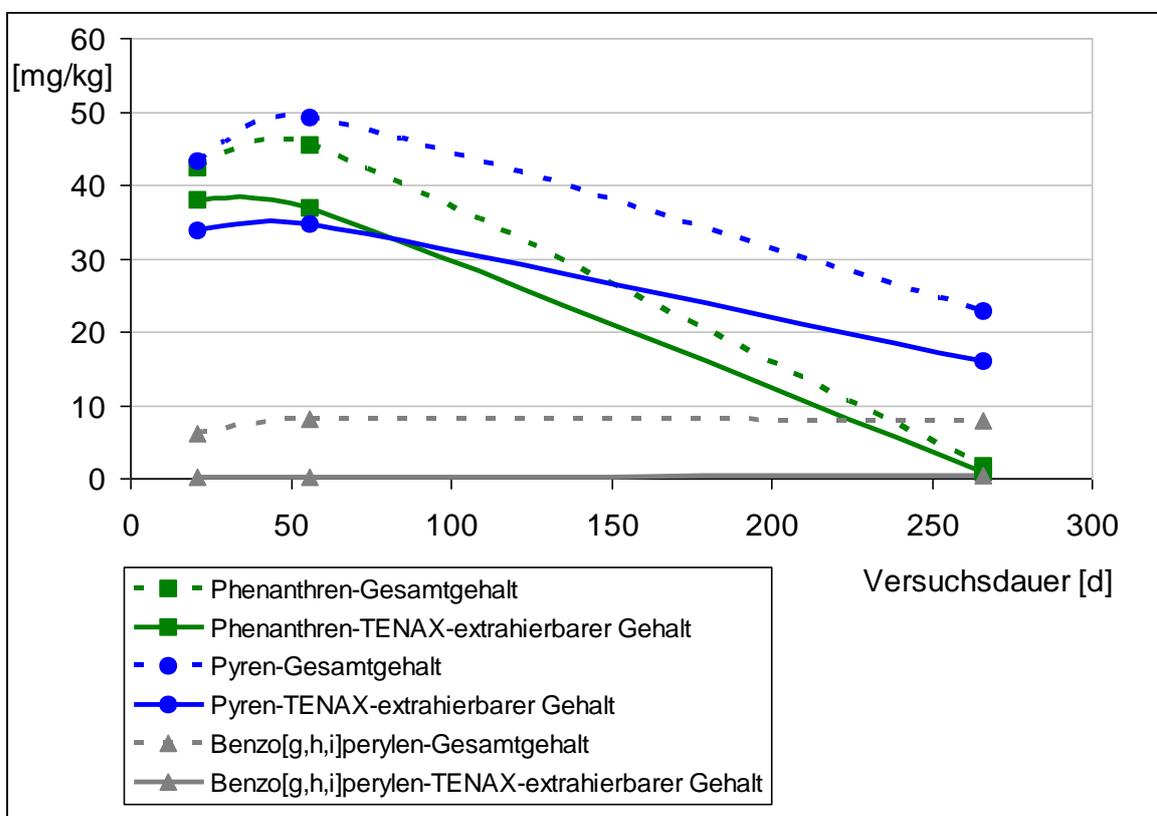


Abbildung 41: RefeSol 01-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.

Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

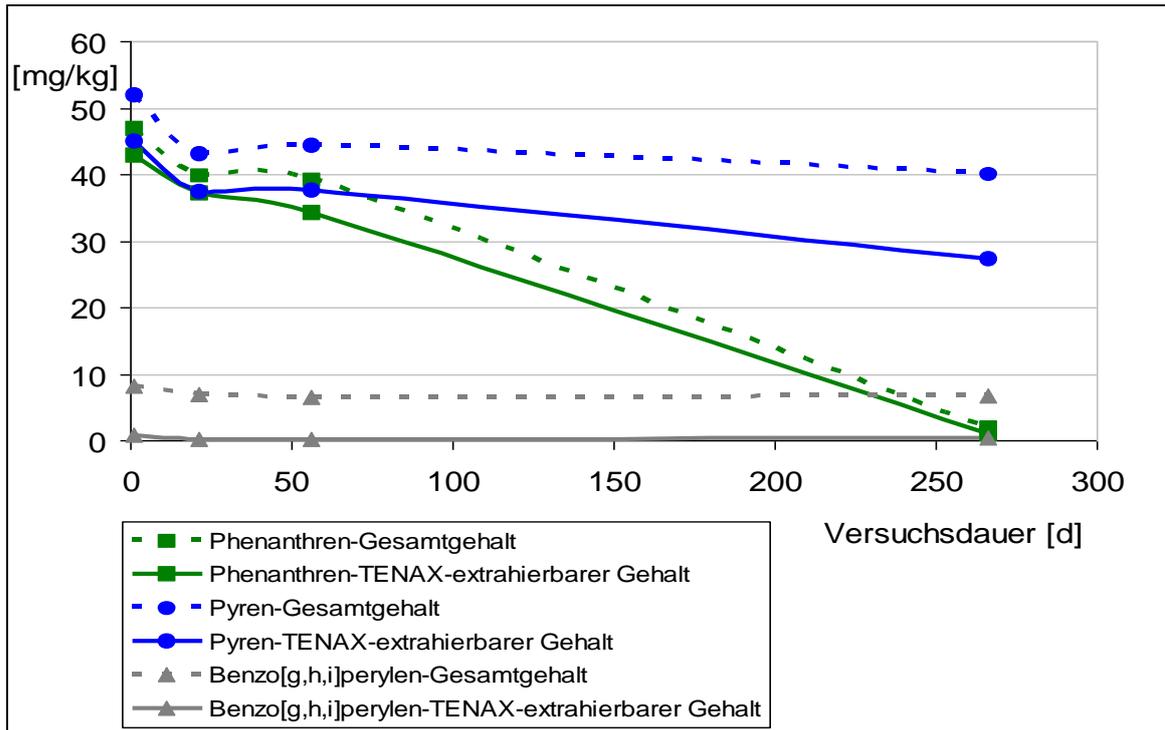


Abbildung 42: RefeSol 03-G: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.
Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

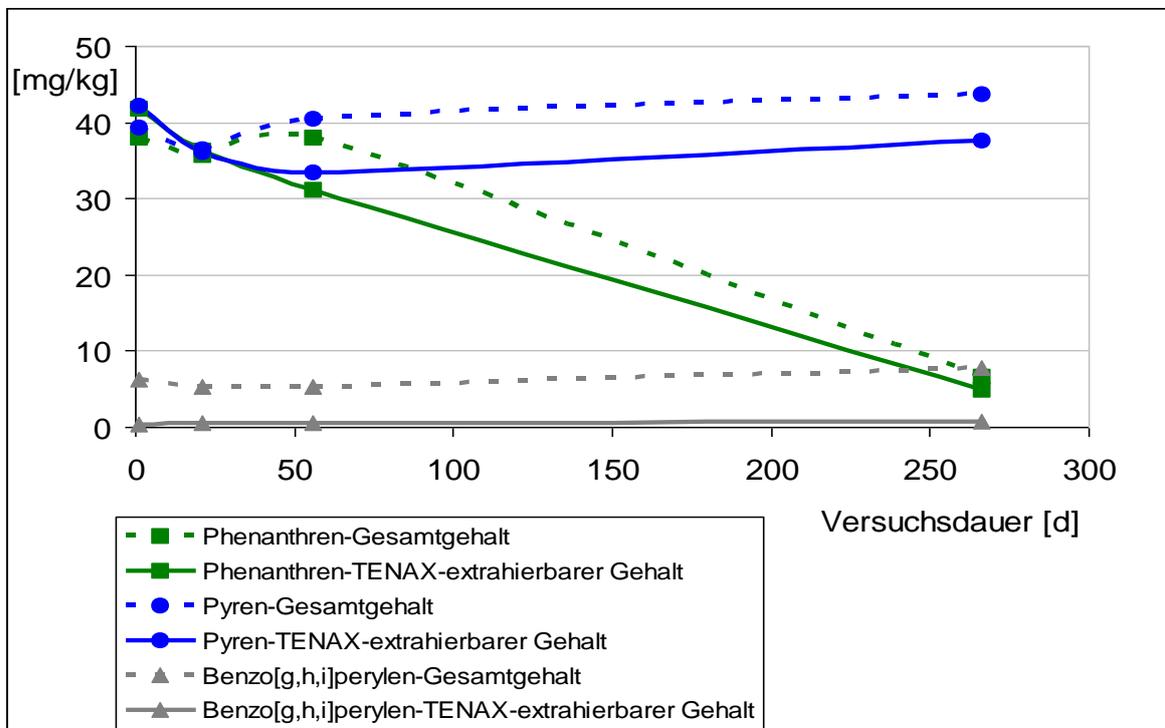


Abbildung 43: RefeSol 06-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Gehaltes (24h) mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.
Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Tabelle 27: Gesamtgehalte, TENAX-extrahierbare Gehalte und Restgehalte im Boden in [mg/kg].

Aufgeführt sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gesamtgehalte, TENAX-extrahierbare Gehalte nach 192 bzw. 24stündiger Extraktion und der Restgehalt im Boden nach 192stündiger Extraktion in mg/kg für die Böden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A. 1, 21, 56 und 266 Tage Alterung der Kontamination. Mittelwert aus 2 Parallelen.
n.b. = nicht bestimmt, () in Klammern Anteil in [%] des jeweiligen Gesamtgehaltes; h = Stunde

| Alterung [d] | RefeSol 01-A | | | RefeSol 03-G | | | | RefeSol 06-A | | | |
|------------------------------------|--------------|-----------|-----------|--------------|-----------|-----------|-----------|--------------|------------|-----------|-----------|
| | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 |
| Phenanthren [mg/kg] | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt | 42,5 | 45,4 | 1,8 | 47,0 | 40,1 | 39,3 | 2,0 | 38,1 | 35,7 | 38,1 | 6,6 |
| TENAX extrahierter Gehalt (192h) | 40,2 (95) | 39,1 (86) | 1,4 (81) | 44,5 (95) | 38,5 (96) | 35,6 (91) | 1,2 (63) | 42,8 (112) | 37,4 (105) | 32,5 (85) | 5,5 (83) |
| TENAX extrahierter Gehalt (24h) | 38,1 (90) | 36,9 (81) | 1,8 (44) | 43,0 (92) | 37,4 (93) | 34,4 (88) | 1,0 (48) | 41,8 (110) | 36,4 (102) | 32,3 (82) | 5,0 (75) |
| Restgehalt im Boden | 1,0 (2) | 1,2 (3) | 0,8 (47) | 0,7 (1) | 0,7 (2) | 0,8 (2) | 0,4 (20) | 0,5 (1) | 0,6 (2) | 0,5 (1) | 0,5 (8) |
| Pyren [mg/kg] | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt | 43,2 | 49,3 | 22,8 | 52,0 | 43,2 | 44,4 | 40,3 | 39,3 | 36,5 | 40,4 | 43,7 |
| TENAX extrahierter Gehalt (192h) | 39,6 (92) | 41,1 (83) | 20,6 (90) | 49,1 (94) | 41,0 (95) | 41,1 (93) | 29,8 (74) | 44,6 (113) | 38,2 (105) | 36,2 (90) | 40,3 (92) |
| TENAX extrahierter Gehalt (24h) | 33,9 (79) | 34,8 (71) | 16,0 (70) | 45,0 (87) | 37,5 (87) | 37,6 (85) | 27,3 (68) | 42,2 (107) | 36,1 (99) | 33,6 (83) | 37,6 (86) |
| Restgehalt im Boden | 2,6 (6) | 2,8 (6) | 3,6 (16) | 2,4 (5) | 1,4 (3) | 1,3 (3) | 1,5 (4) | 1,0 (3) | 1,0 (3) | 0,7 (2) | 0,7 (2) |
| Benzo[g,h,i]perylen [mg/kg] | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt | 6,2 | 8,1 | 7,9 | 8,2 | 6,9 | 6,5 | 6,8 | 6,3 | 5,3 | 5,4 | 7,8 |
| TENAX extrahierter Gehalt (192h) | 1,3 (21) | 2,0 (24) | 2,1 (26) | 3,2 (39) | 1,7 (25) | 1,9 (30) | 1,9 (28) | 2,7 (43) | 2,6 (50) | 2,7 (50) | 3,3 (35) |
| TENAX extrahierter Gehalt (24h) | 0,2 (3) | 0,3 (4) | 0,5 (6) | 0,8 (9) | <0,2 (3) | 0,3 (5) | 0,5 (7) | 0,5 (7) | 0,6 (10) | 0,5 (9) | 0,8 (10) |
| Restgehalt im Boden | 4,4 (71) | 5,2 (64) | 8,7 (110) | 4,7 (57) | 4,3 (62) | 4,2 (65) | 5,4 (79) | 3,4 (54) | 3,0 (57) | 2,6 (48) | 2,6 (33) |

Der von TENAX extrahierte Gehalt der drei betrachteten PAK ist bei allen Böden geringer als der durch erschöpfende Extraktion extrahierte Gehalt. Alterungen der Kontamination und damit verbundene geringere Extrahierbarkeit der PAK werden auch von der TENAX-Methode wiedergegeben. Die deutliche Abnahme des Phenanthren- und des Pyren-Gehaltes innerhalb des betrachteten Versuchszeitraumes aufgrund von Festlegung und Abbau wird durch die geringere TENAX-Extrahierbarkeit angezeigt. Dies ist für alle betrachteten Referenzböden gleichermaßen erkennbar.

In Abbildung 44 bis Abbildung 46 werden die von TENAX extrahierten Schadstoffanteile den Anteilen gegenübergestellt, die während des Abbaubersuchs durch Abbau und Festlegung nicht mehr extrahierbar sind. Für Phenanthren wurde ebenfalls der über den radioaktiv markierten Ansatz ermittelte, abbaubare Anteil aufgeführt.

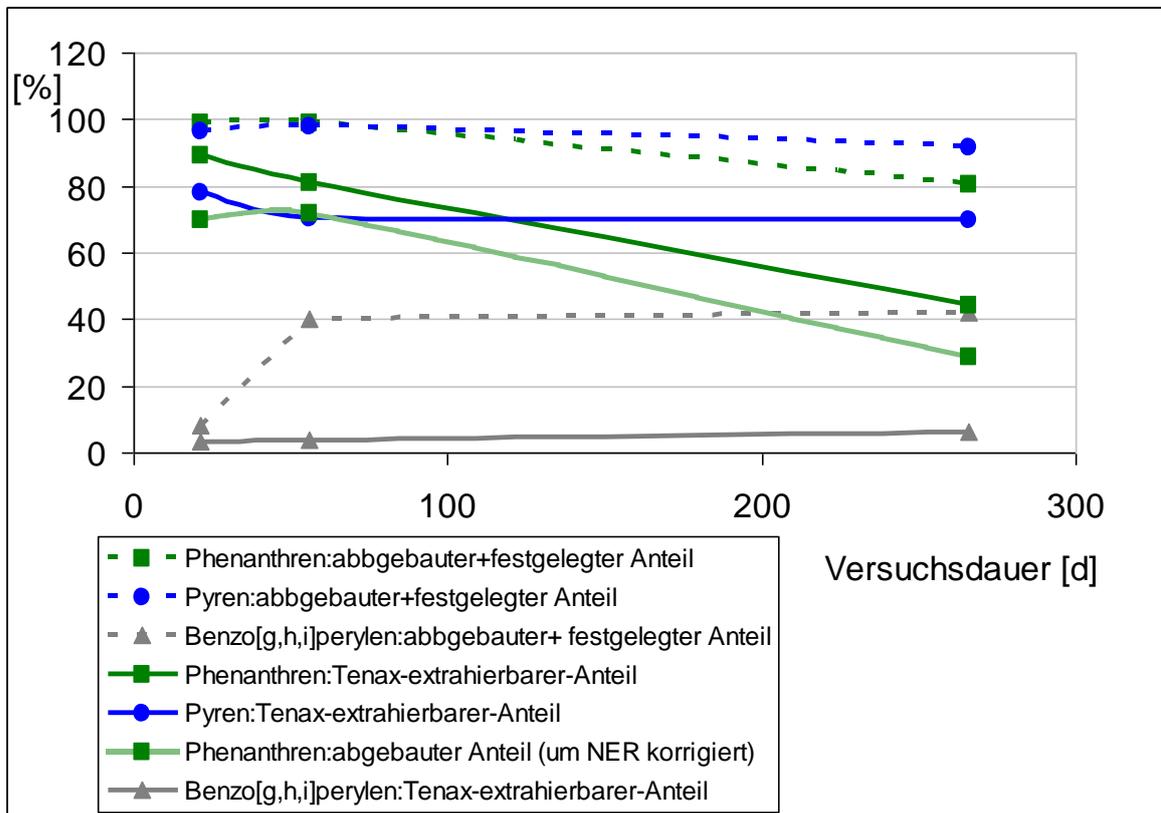


Abbildung 44: RefeSol 01-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils (24h) mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

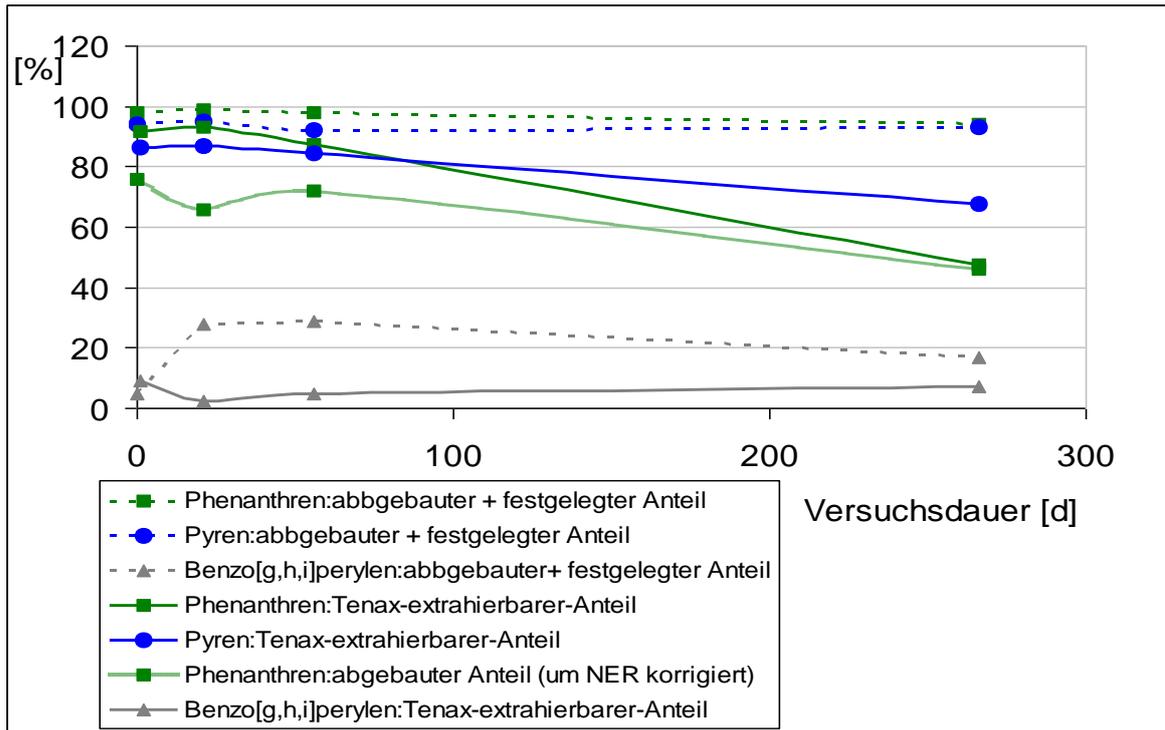


Abbildung 45: RefeSol 03-G: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils (24h) mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

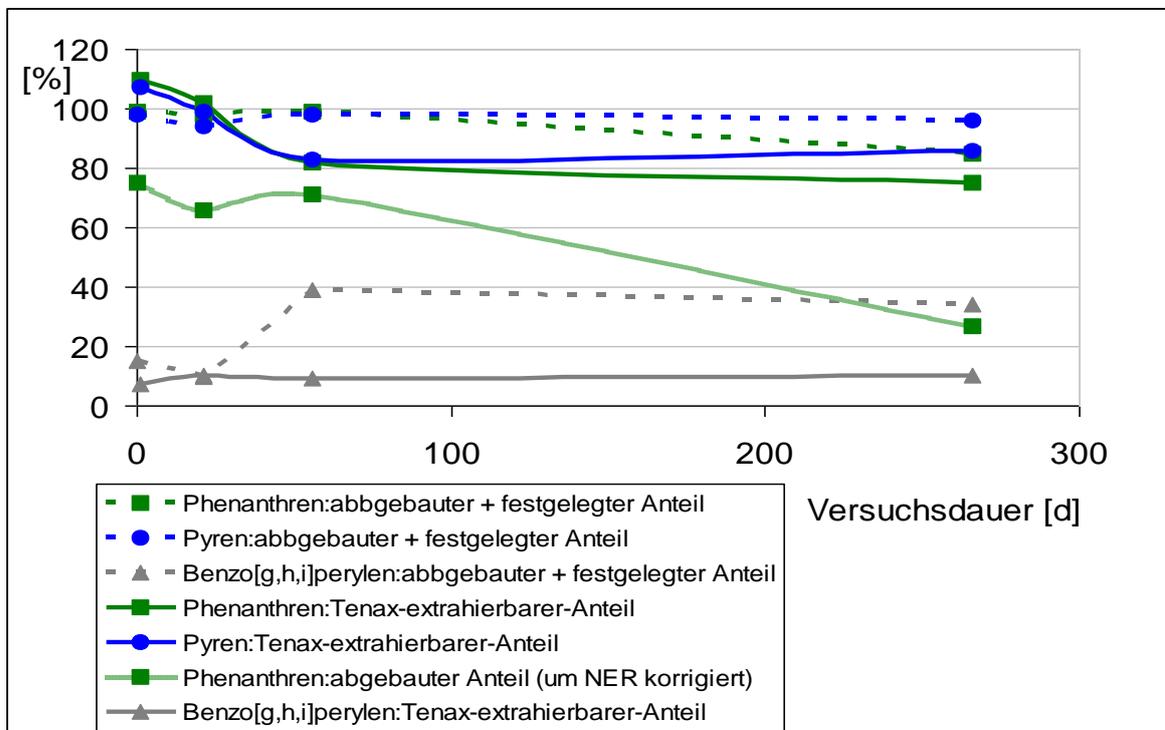


Abbildung 46: RefeSol 06-A: Vergleich des TENAX-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

TENAX extrahiert geringere Anteile an Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen als die Summen-Anteile aus Abbau- und Festlegungsprozessen (dissipation) (Tabelle 26). Vergleicht man den innerhalb von 24 Stunden von TENAX extrahierbaren lediglich mit dem abgebauten Phenanthren-Anteil – korrigiert um den in der Bodenmatrix festgelegten Anteil, lässt sich erkennen, dass weniger Phenanthren abgebaut wird, als durch TENAX vorhergesagt wird. Das TENAX-Verfahren gibt den maximal für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteil an, den Anteil, der potentiell einem Abbau zur Verfügung steht, aber nicht zwangsläufig auch abgebaut wird.

HPCD-Extraktion

In Abbildung 47 bis Abbildung 50 sind die HPCD-Desorptionskinetiken der verschiedenen Alterungsstufen am Beispiel des Bodens RefeSol 03-G dargestellt. Die entsprechenden Abbildungen für die Böden RefeSol 01-A und RefeSol 06-A sind im Anhang zu finden. Die Daten der HPCD-Extraktionen aller kontaminierten Referenzböden sind im Anhang aufgeführt (A-Tabelle 9, A-Tabelle 12, A-Tabelle 15). Die HPCD-Kinetiken von allen betrachteten Böden, durchgeführt nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C, ergaben ein vergleichbares Bild.

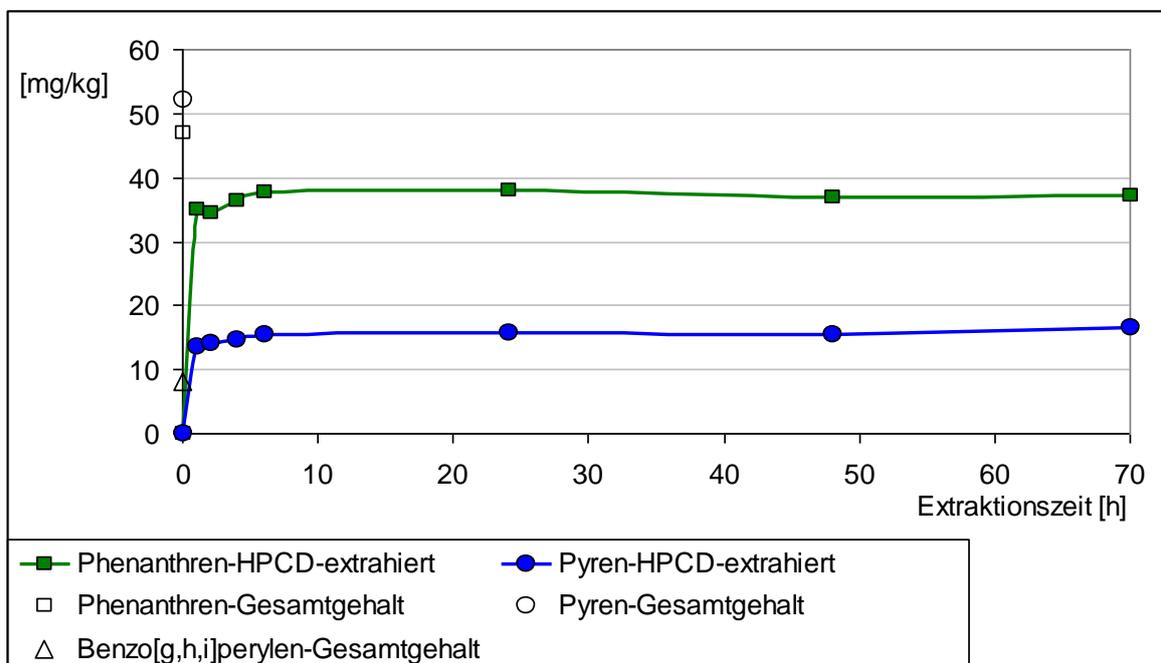


Abbildung 47: HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 1 Tag Alterung der Kontamination.
 Von HPCD extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

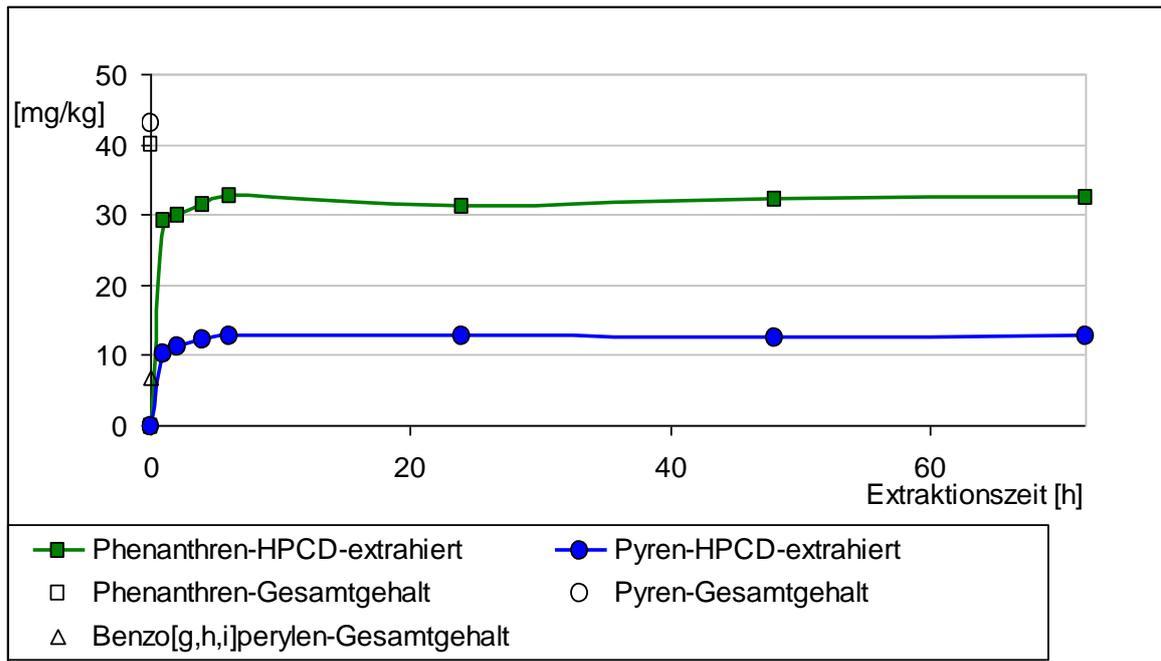


Abbildung 48: HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 21 Tage Alterung der Kontamination.
 Von HPCD extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

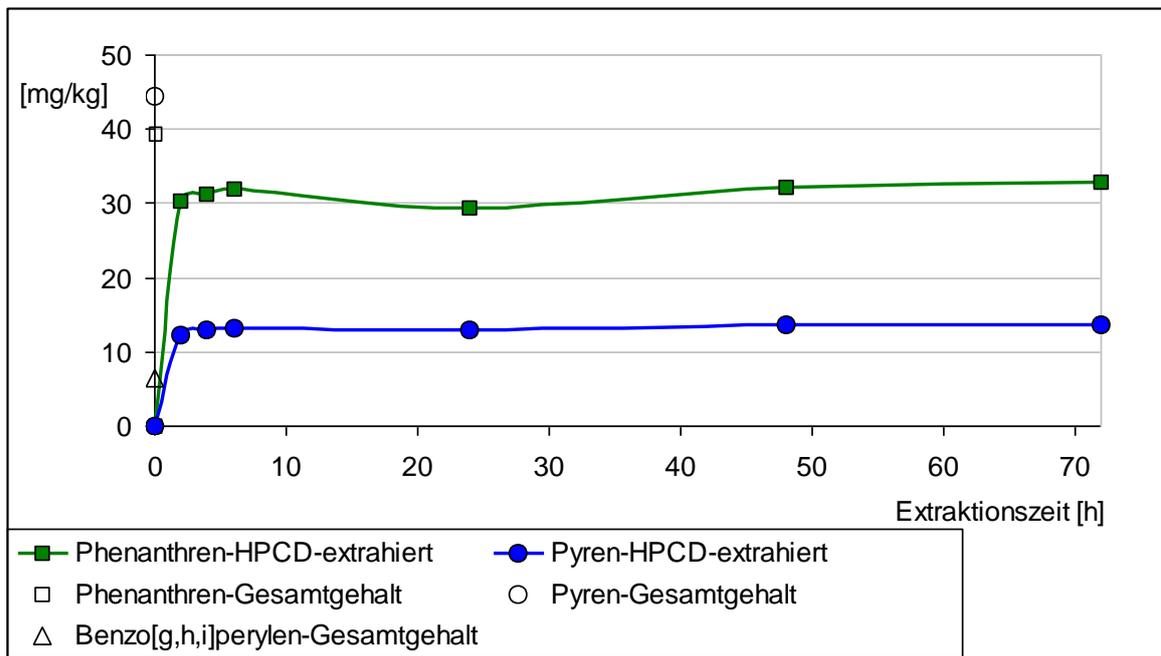


Abbildung 49: HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 56 Tage Alterung der Kontamination.
 Von HPCD extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

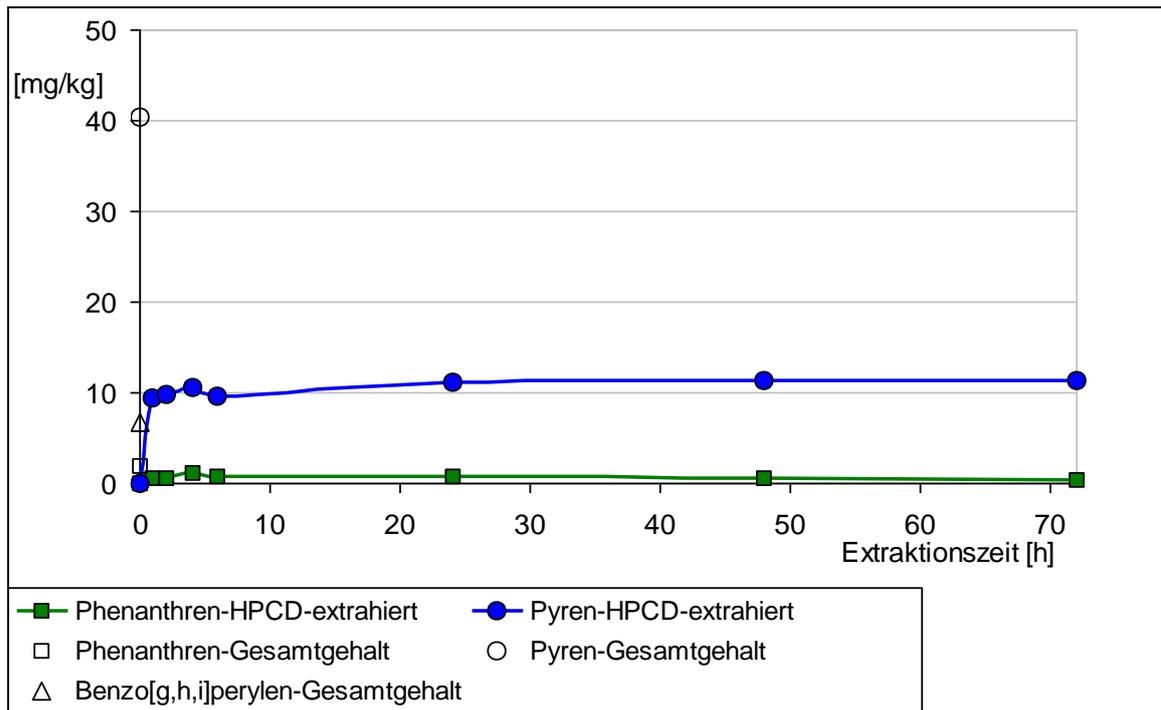


Abbildung 50: HPCD-Extraktion: RefeSol 03-G, 266 Tage Alterung der Kontamination.
 Von HPCD extrahierter Schadstoffgehalt in [mg/kg] aufgetragen gegen die Extraktionszeit in [h]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Eine 50 mM HPCD-Lösung extrahiert bis zu einer Alterung der Kontamination von 56 Tagen nicht signifikant unterschiedliche Phenanthrenanteile. So werden für den Referenzboden RefeSol 01-A HPCD-extrahierbare Anteile für die 21 und 56 Tage gealterten Kontaminationen bezogen auf den Startgehalt von 89 % und 90 % bestimmt. Für den Referenzboden RefeSol 03-G ergeben sich HPCD-extrahierbare Anteile von 79 %, 81 % und 84 % und für RefeSol 06-A 119 %, 108 % und 84 % nach 1, 21 bzw. 56 Tagen Lagerung. Nach einer Lagerung der kontaminierten Böden von 266 Tagen wird in allen betrachteten Referenzböden deutlich weniger Phenanthren extrahiert als in den vorherigen Alterungsstufen – RefeSol 01-A 11 %, RefeSol 03-G 21 % und RefeSol 06-A 3 % (Tabelle 26). Pyren wird in allen Böden und zu jeder Alterungsstufe in deutlich geringeren Anteilen extrahiert. Auch hier fällt der HPCD-extrahierbare Pyrenanteil nach einer Lagerzeit der Böden von 266 Tagen deutlich ab. Für die 1, 21, 56 und 266 Tage gelagerten Böden ergeben sich folgende Anteile: RefeSol 01-A 52 %, 52 %, 31 %, RefeSol 03-G 32 %, 30 %, 31 %, 28 % und RefeSol 06-A 65 %, 61 %, 48 %, 37 %. Benzo[g,h,i]perylen wird in allen Fällen kleiner der Bestimmungsgrenze desorbiert. Das HPCD-Verfahren reagiert auf unterschiedliche Schadstoffverfügbarkeiten, zum einen bedingt durch unterschiedlich lange Alterung der Kontaminationen und bedingt durch unterschiedliche Schadstoffeigenschaften (Kapitel 3.2) und zum anderen bedingt durch

die aufgrund der unterschiedlichen Bodeneigenschaften verschieden ausgeprägten Schadstofffestlegungen in der Bodenmatrix.

Ein Plateau stellt sich für Phenanthren und Pyren in allen Alterungsstufen nach einer 6stündigen Extraktion ein. Das HPCD-Verfahren verläuft unabhängig von Boden und Alterung nach der gleichen Kinetik.

In Abbildung 51 bis Abbildung 53 werden die von HPCD extrahierten Schadstoffgehalte den mittels erschöpfender Extraktion ermittelten Gehalten – jeweils nach einem Tag, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C - gegenübergestellt. Dies wurde für die drei Referenzböden durchgeführt. Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 28 zusammengefasst.

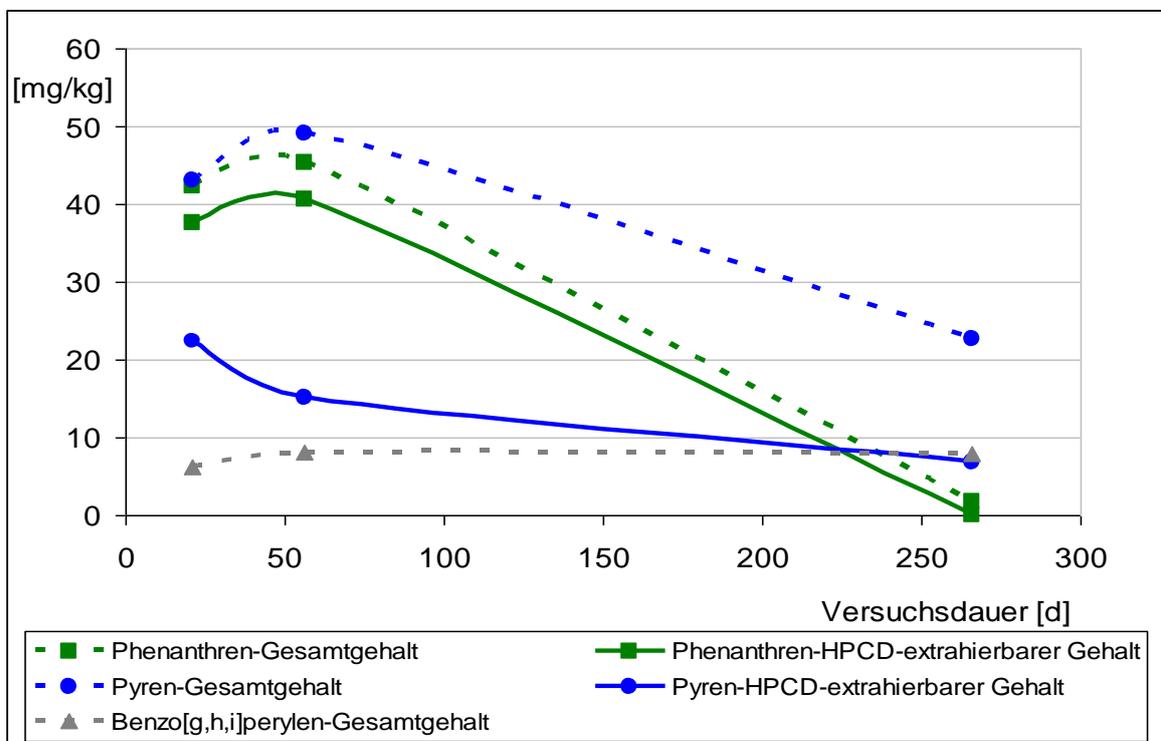


Abbildung 51: RefeSol 01-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.

Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

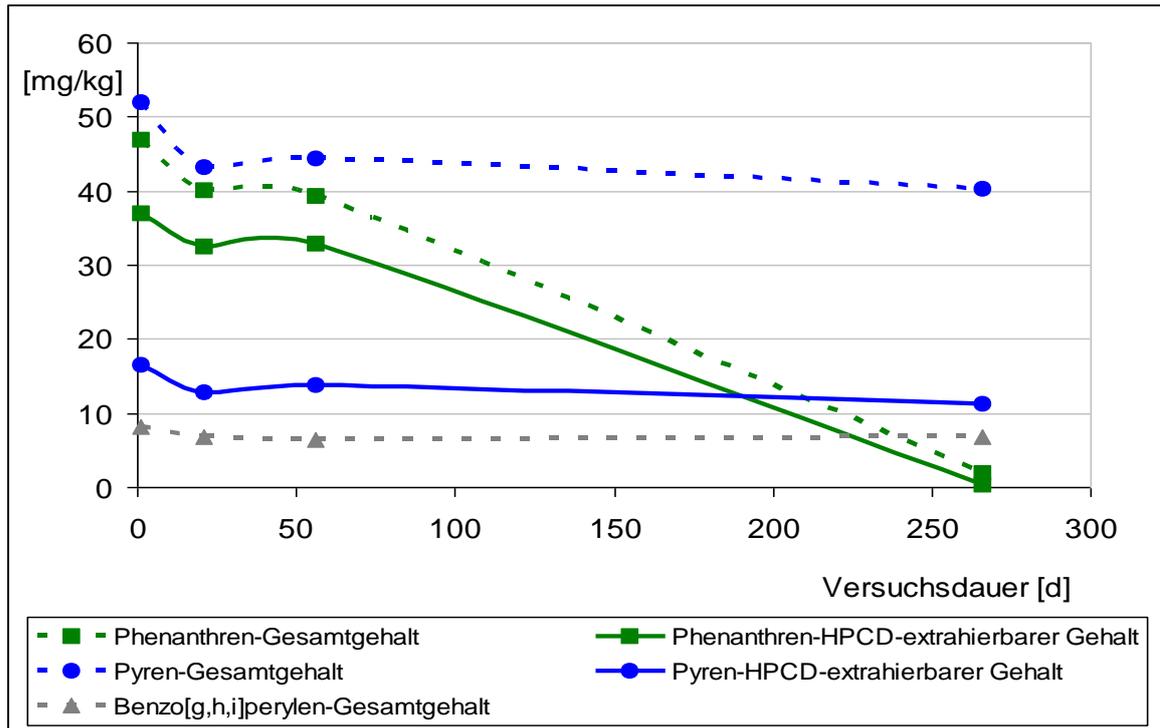


Abbildung 52: RefeSol 03-G: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.
Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

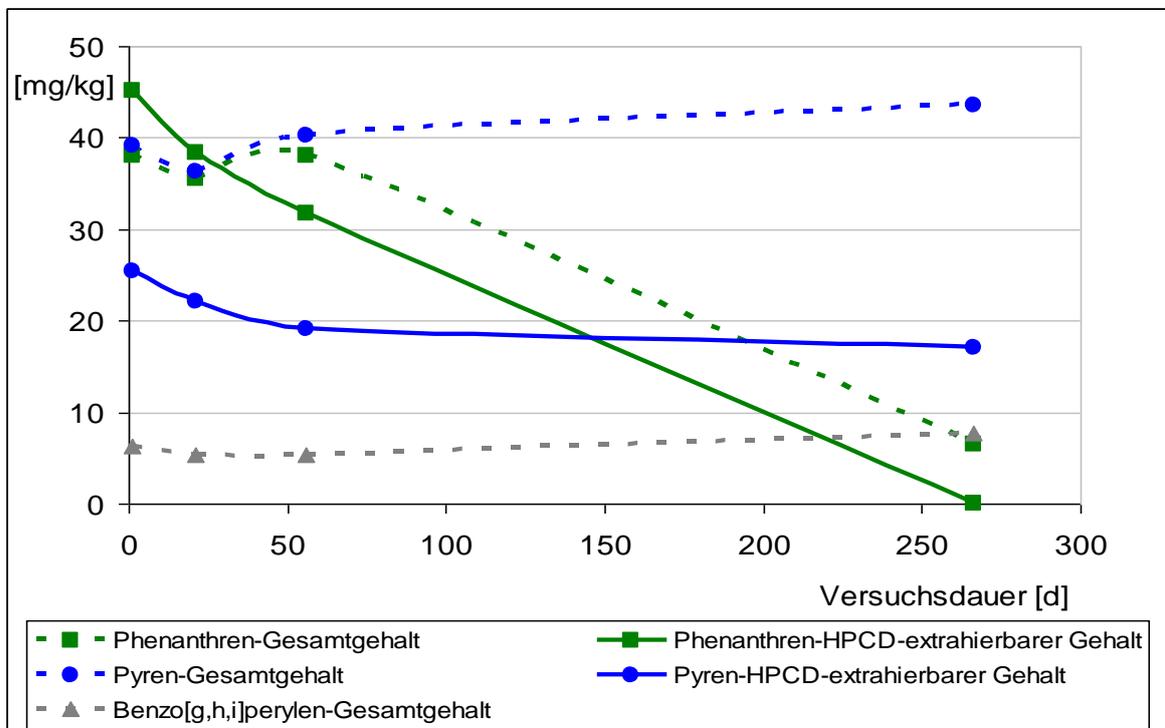


Abbildung 53: RefeSol 06-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Gehaltes mit dem gesamt extrahierbaren Schadstoffgehalt in mg/kg über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen.
Dargestellt für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Tabelle 28: Gesamtgehalte, HPCD-extrahierbare Gehalte und Restgehalte im Boden in mg/kg.

Aufgeführt sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gesamtgehalte, HPCD-extrahierbaren Gehalte und Restgehalte im Boden nach erfolgter HPCD-Extraktion in mg/kg für die Böden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A. 1, 21, 56 und 266 Tage Alterung der Kontamination. Mittelwert aus 2 Parallelen.
n.b. = nicht bestimmt, () in Klammern Anteil in [%] des jeweiligen Gesamtgehaltes

| Alterung [d] | RefeSol 01-A | | | RefeSol 03-G | | | | RefeSol 06-A | | | |
|----------------------------------|--------------|--------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|--------------|--------------|
| | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 | 1 | 21 | 56 | 266 |
| Phenanthren | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt [mg/kg] | 42,5 | 45,4 | 1,8 | 47,0 | 40,1 | 39,3 | 2,0 | 38,1 | 35,7 | 38,1 | 6,6 |
| HPCD extrahierter Gehalt [mg/kg] | 37,8 (89) | 40,7 (90) | <0,2 | 37,1 (79) | 32,5 (81) | 33,0 (84) | 0,4 (21) | 45,2 (119) | 38,5 (108) | 31,8 (84) | <0,2 |
| Restgehalt im Boden [mg/kg] | 4,4 (10) | 5,2 (11) | 0,8 (44) | 8,5 (18) | 8,7 (22) | 8,7 (22) | 0,6 (32) | 5,9 (16) | 5,9 (16) | 4,7 (12) | 0,8 (12) |
| Pyren | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt [mg/kg] | 43,2 | 49,3 | 22,8 | 52,0 | 43,2 | 44,4 | 40,3 | 39,3 | 36,5 | 40,4 | 43,7 |
| HPCD extrahierter Gehalt [mg/kg] | 22,4 (52) | 15,3 (52) | 6,9 (31) | 16,5 (32) | 12,8 (30) | 13,8 (31) | 11,3 (28) | 25,6 (65) | 22,2 (61) | 19,2 (48) | 17,2 (37) |
| Restgehalt im Boden [mg/kg] | 19,0 (44) | 21,3 (43) | 9,2 (40) | 32,4 (62) | 32,4 (75) | 33,1 (75) | 30,3 (75) | 24,8 (63) | 23,9 (66) | 19,1 (47) | 21,4 (47) |
| Benzo[g,h,i]perylen | | | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt [mg/kg] | 6,2 | 8,1 | 7,9 | 8,2 | 6,9 | 6,5 | 6,8 | 6,3 | 5,3 | 5,4 | 7,8 |
| HPCD extrahierter Gehalt [mg/kg] | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| Restgehalt im Boden [mg/kg] | 5,0 (80) | 7,2 (89) | 6,7 (84) | 7,4 (91) | 6,6 (96) | 7,0 (108) | 6,9 (101) | 6,8 (108) | 6,4 (121) | 5,4 (99) | 7,1 (91) |

Der von HPCD extrahierte Gehalt der drei betrachteten PAK ist bei allen Böden geringer als der erschöpfend extrahierte Gehalt. Alterungen der Kontamination und damit verbundene geringere Extrahierbarkeit der PAK werden von der HPCD-Methode wiedergegeben. Die deutliche Abnahme des Phenanthren- und des Pyren-Gehaltes innerhalb des betrachteten Versuchszeitraumes aufgrund von Festlegung und Abbau wird durch die geringere HPCD-Extrahierbarkeit angezeigt. Auffallend ist im Vergleich mit TENAX, dass Benzo[g,h,i]perylen unter den hier vorliegenden Bedingungen von HPCD nicht extrahiert wird und auch der durch HPCD extrahierbare Pyrengehalt deutlich geringer ist als der von TENAX extrahierbare Gehalt (Tabelle 26). Zudem ist der Unterschied zwischen dem festgelegten und abgebauten Pyren-Gehalt und dem HPCD-extrahierbaren Gehalt deutlich, während die Gehalte für Phenanthren weniger stark differieren.

In Abbildung 54 bis Abbildung 56 werden die von HPCD extrahierten Schadstoffanteile den während des Abbauversuchs durch Abbau und Festlegung nicht mehr erschöpfend extrahierbaren Anteilen gegenübergestellt. Für Phenanthren wurde ebenfalls der über den radioaktiv markierten Ansatz ermittelte abbaubare Anteil aufgeführt. Entsprechende Werte sind in Tabelle 26 bzw. Tabelle 28 aufgeführt.

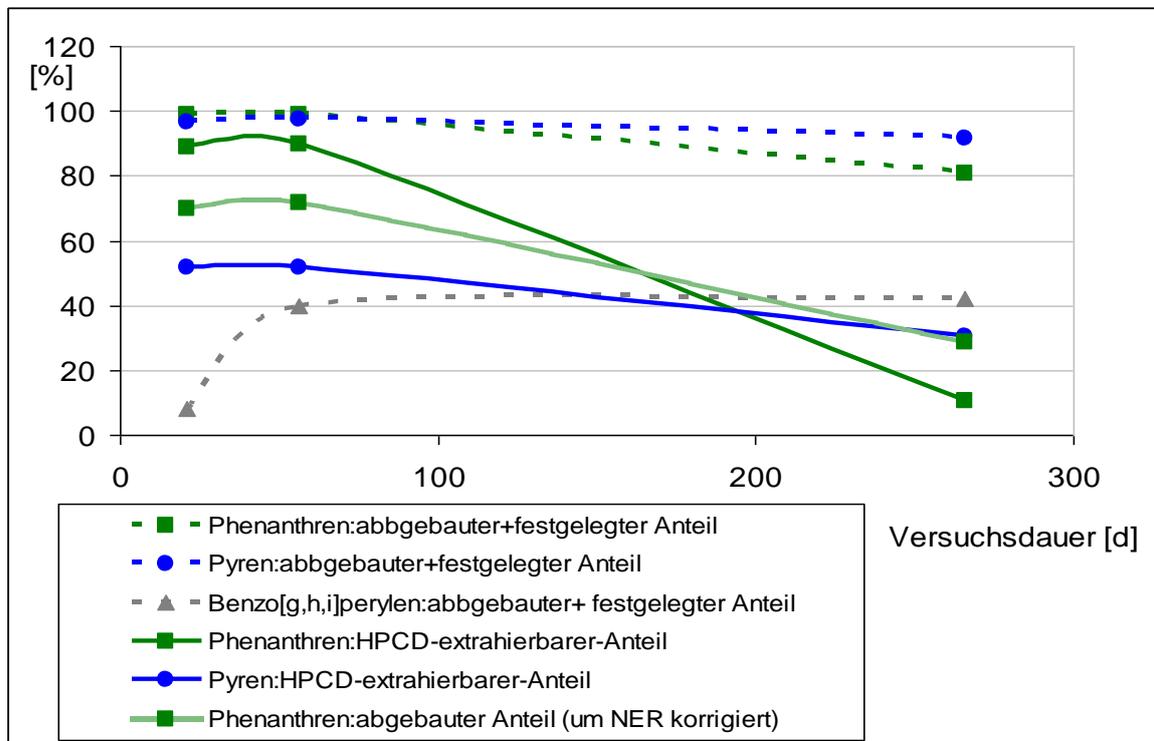


Abbildung 54: RefeSol 01-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt.
Mittelwert aus 2 Parallelen.

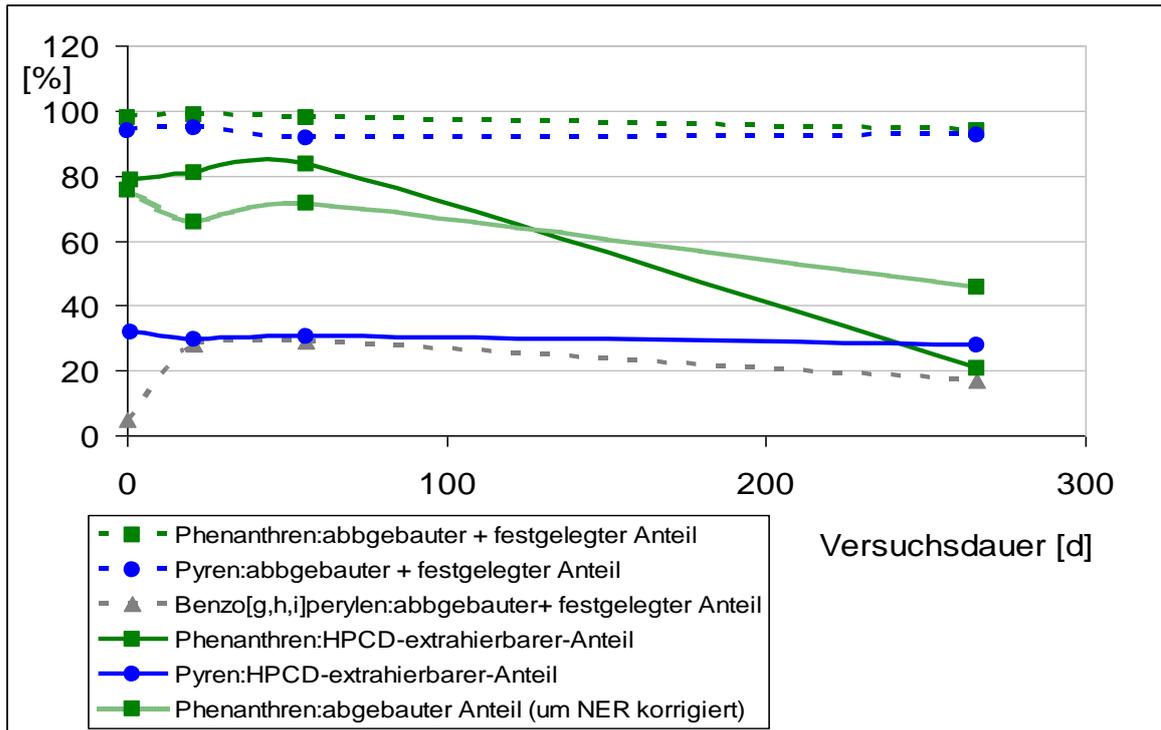


Abbildung 55: RefeSol 03-G: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

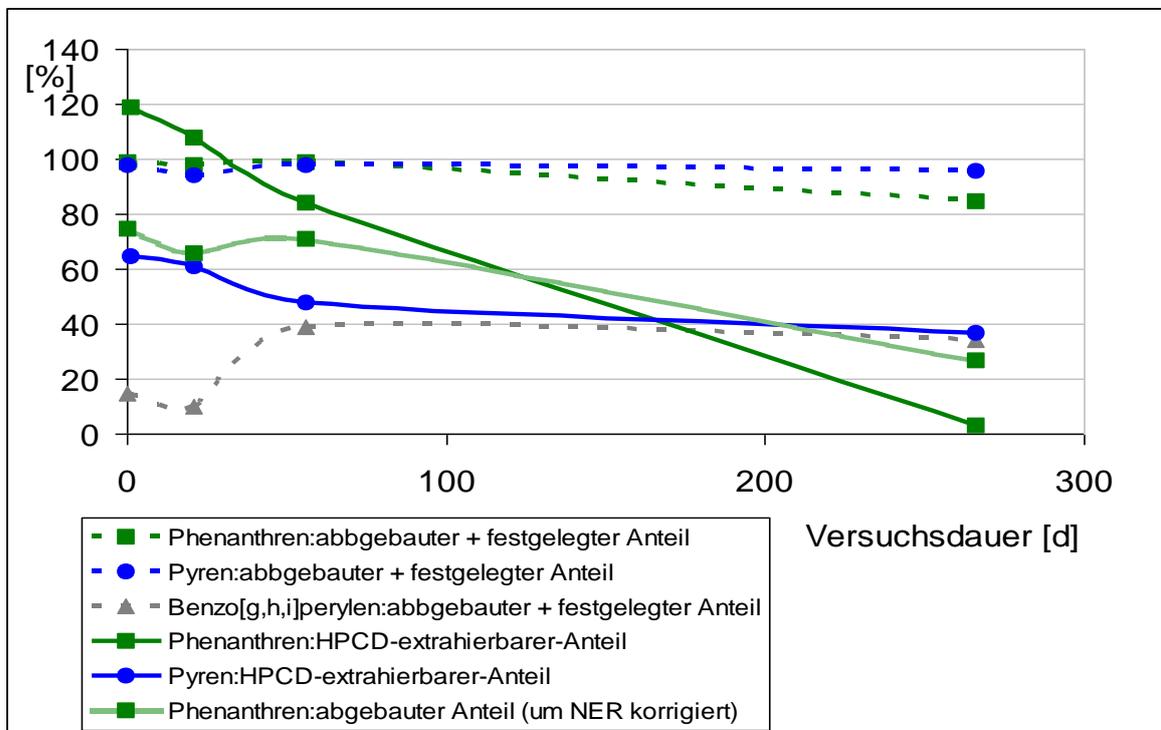


Abbildung 56: RefeSol 06-A: Vergleich des HPCD-extrahierbaren Anteils mit dem abgebauten und festgelegten Schadstoffanteil über den Lagerungszeitraum von 266 Tagen in [%] bezogen auf den Startgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Der von einer HPCD-Lösung extrahierte Anteil an Phenanthren und Pyren ist geringer als der Anteil der sich während des Abbauersuchs durch Festlegung und Abbau einer Extraktion entzieht. Vergleicht man den HPCD-extrahierbaren mit dem abgebauten Phenanthren-Anteil, ohne den festgelegten Anteil, lässt sich erkennen, dass etwas weniger Phenanthren abgebaut wird, als durch HPCD vorhergesagt wird. Die Unterschiede zwischen beiden Werten sind jedoch weniger ausgeprägt als bei der TENAX-Extraktion. Auffallend ist, dass im Falle der 266-Tage-Alterung für alle drei Böden durch HPCD eine geringere verfügbare Phenanthren-Menge bestimmt wurde, als tatsächlich abbaubar war. Dies ist mit der geringen Wiederfindung zu erklären. In den übrigen Alterungsstufen lag die Wiederfindung der HPCD-Extraktion jeweils um 100 %, während sie bei der 266-Tage-Alterungsstufe nur je nach Boden zwischen 12 und 53 % betrug. Diese geringe Wiederfindung ist hauptsächlich damit zu erklären, dass nach 266 Tagen Lagerung lediglich Phenanthrenmengen in Größenordnungen der Bestimmungsgrenze extrahiert wurden, womit diese Werte einem größeren Fehler unterliegen. Zudem wirken sich mögliche inhomogene Schadstoffverteilungen in den kontaminierten Böden bei niedrigen Gehalten stärker aus.

Zusammenfassung und Schlussfolgerung aus Schritt 3

Abbildung 57 bis Abbildung 59 geben einen Gesamtüberblick über die getesteten Böden und Alterungsstufen und fassen die oben gemachten Erkenntnisse graphisch zusammen. Hier sind die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Schadstoffanteile bzw. die durch Persulfat oxidierten Anteile den abgebauten und festgelegten Anteilen vergleichend gegenübergestellt.

Folgende Aussagen können aus Abbildung 57 gezogen werden:

- Phenanthren wird in allen Alterungsstufen und in allen Böden zu nahezu 100 % des gesamt extrahierbaren Anteils festgelegt und abgebaut.
- Mit Zunahme der Boden-Kontaktzeit nimmt der abgebaute Anteil ab, d.h. es ist weniger Phenanthren verfügbar.
- Nahezu 100 % Phenanthren werden durch Persulfat oxidiert.
- Der tatsächlich abgebaute Phenanthren-Anteil wird sowohl von der HPCD- als auch von der TENAX-Methode und durch die Persulfat-Oxidation überbewertet. Die HPCD-Extraktion bewertet den Phenanthren-Abbau im Falle der 266-Tage-Alterung unter.
- TENAX und HPCD bilden die Alterungserscheinungen ab.

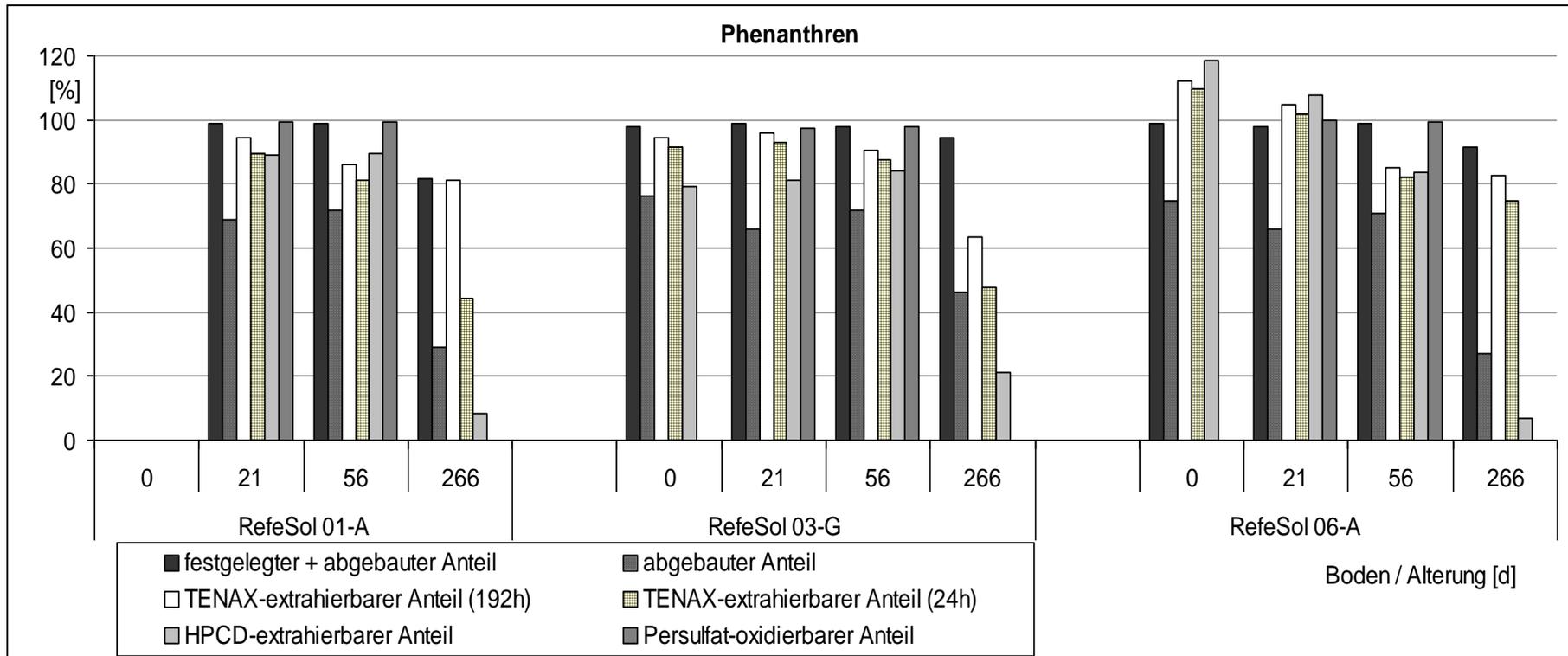


Abbildung 57: Phenanthren: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Phenanthren-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten und abgebauten Anteil.

Betrachtet werden die drei Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A und die verschiedenen Alterungszustände (0, 21, 56 und 266 Tage). Angegeben sind die Anteile in [%] des jeweiligen Gesamtgehaltes nach entsprechender Alterung. Für TENAX sind die Anteile nach 24- und nach 192stündiger Extraktion dargestellt.

Folgende Aussagen können für Pyren gemacht werden (Abbildung 58):

- Pyren wird in allen Alterungsstufen und in allen Böden zu nahezu 100 % des gesamt extrahierbaren Anteils festgelegt und abgebaut.
- Die Verfügbarkeit des Pyrens nimmt mit Zunahme der Boden-Kontaktzeit in allen Böden ab.
- Pyren ist im Boden RefeSol 03-G aufgrund des höheren C_{org} -Anteils zu einem geringeren Anteil verfügbar.
- HPCD extrahiert deutlich weniger Pyren als TENAX.
- Nahezu 100 % Pyren werden durch Persulfat oxidiert in allen Böden und allen Alterungszuständen (21 und 56 Tage).
- TENAX und HPCD bilden die Alterungserscheinungen ab.

Für Benzo[g,h,i]perylen ergibt sich aus Abbildung 59:

- Benzo[g,h,i]perylen zeigt über den betrachteten Zeitraum eine geringere Dissipation (Festlegung und Abbau) als Pyren und Phenanthren.
- Die Festlegung in die Bodenmatrix nimmt mit fortschreitender Boden-Kontaktzeit zu.
- Der mittels TENAX innerhalb von 24 Stunden extrahierbare Benzo[g,h,i]perylen-Anteil ist für alle Alterungsstufen und für alle Böden relativ konstant. Dies bestätigt die Vermutung, dass im Falle des Benzo[g,h,i]perylens nicht die Adsorption über das Porenwasser, sondern durch direkten Übertritt vom Boden auf den Adsorber stattfindet.
- HPCD extrahiert Benzo[g,h,i]perylen unterhalb der Nachweisgrenze.
- Nahezu 100 % Benzo[g,h,i]perylen werden durch Persulfat oxidiert.

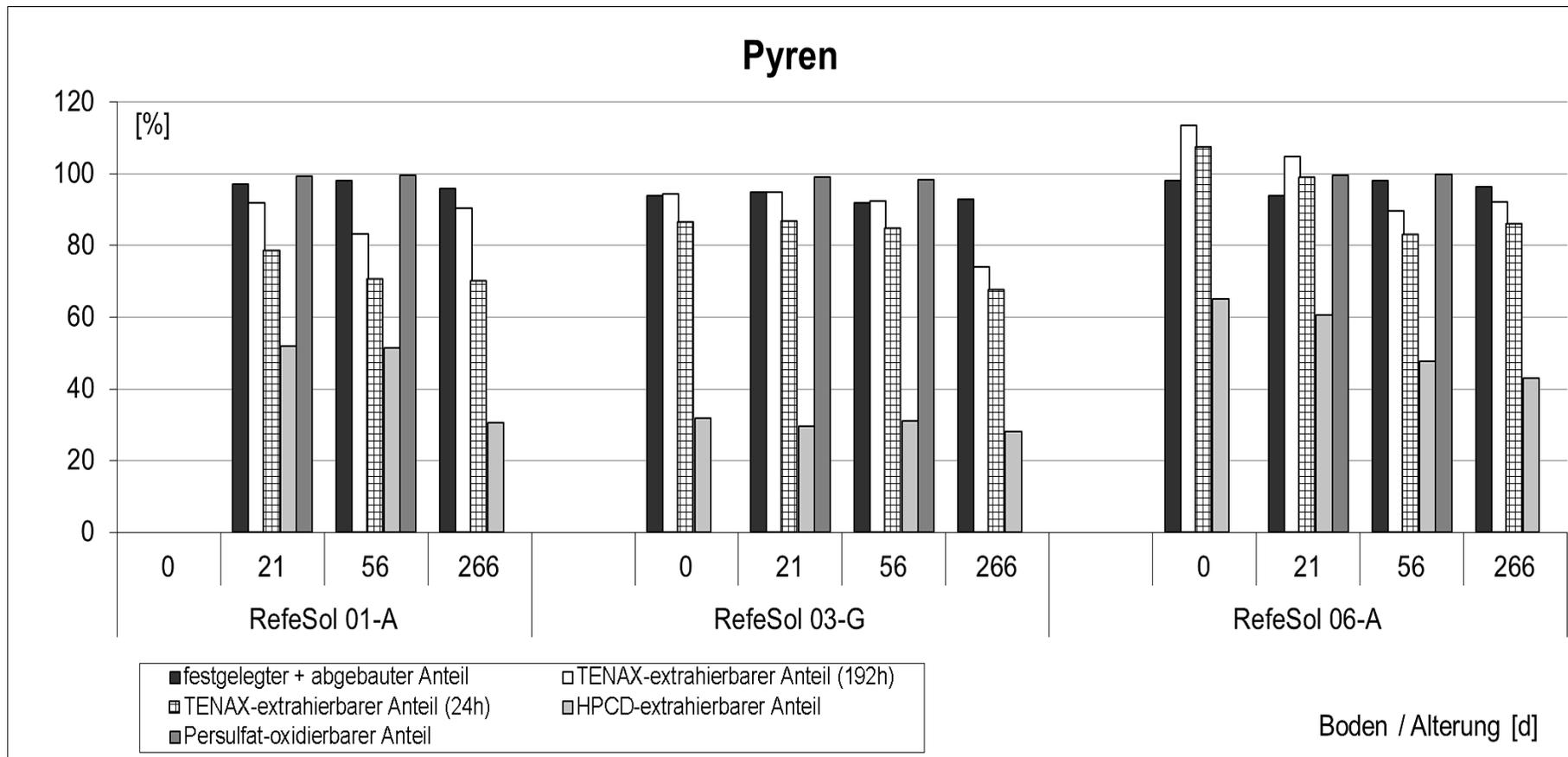


Abbildung 58: Pyren: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Pyren-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten und abgebauten Anteil.
 Betrachtet werden die drei Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A und die verschiedenen Alterungszustände (0, 21, 56 und 266 Tage). Angegeben sind die Anteile in [%] des jeweiligen Gesamtgehaltes nach entsprechender Alterung. Für TENAX sind die Anteile nach 24- und nach 192stündiger Extraktion dargestellt.

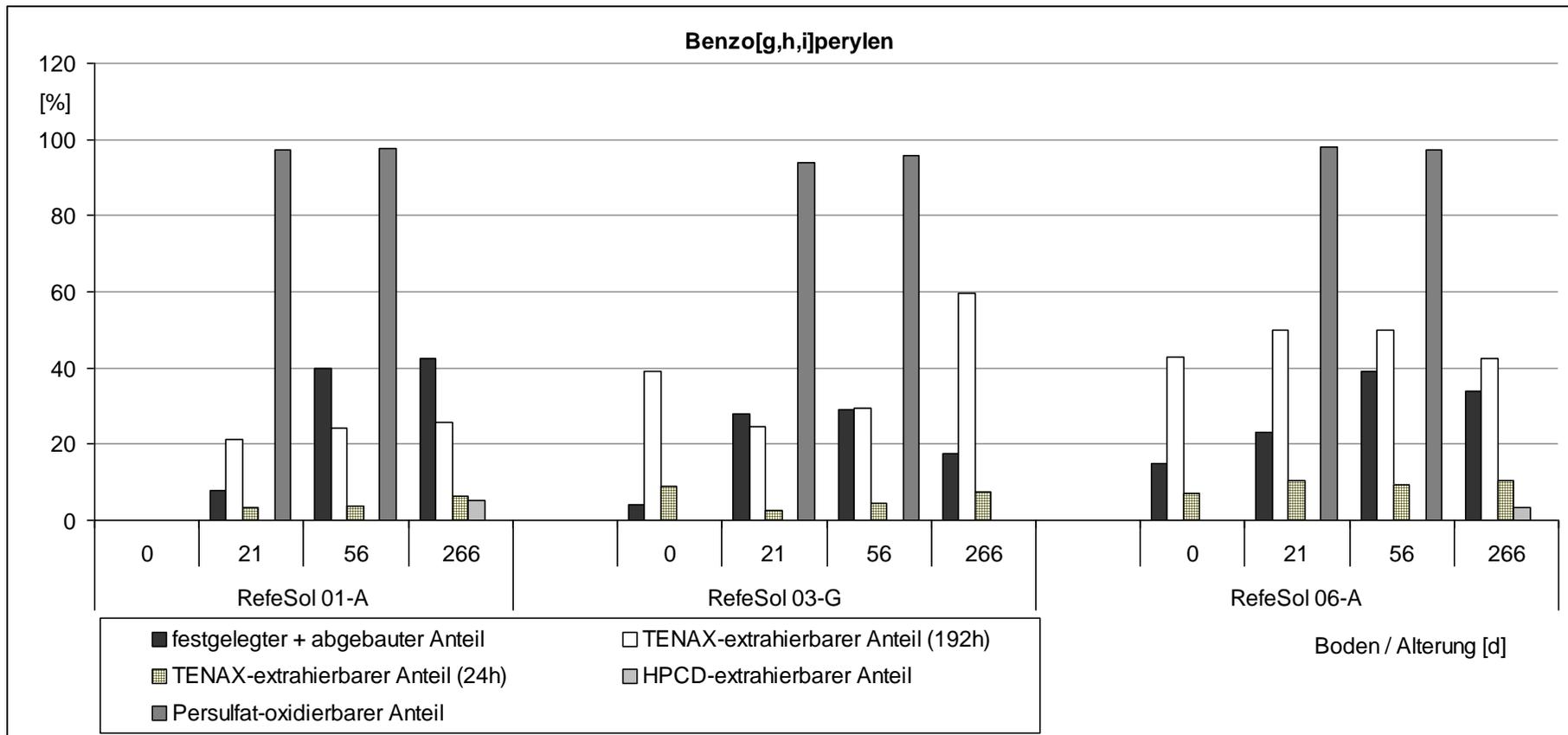


Abbildung 59: Benzo[g,h,i]perylen: Vergleich der HPCD- und TENAX-extrahierbaren bzw. oxidierbaren Benzo[g,h,i]perylen-Anteile mit dem bei 20 °C festgelegten + abgebauten Anteil.

Betrachtet werden die drei Referenzböden RefeSol 01-A, RefeSol 03-G und RefeSol 06-A und die verschiedenen Alterungszustände (0, 21, 56 und 266 Tage). Angegeben sind die Anteile in [%] des jeweiligen Gesamtgehaltes nach entsprechender Alterung. Für TENAX sind die Anteile nach 24- und nach 192stündiger Extraktion dargestellt.

Die HPCD-Desorptionen, für sich betrachtet, und die TENAX-Desorptionen, für sich betrachtet, zeigen für die drei kontaminierten Referenzböden vergleichbare Kinetiken. Im Falle der HPCD-Extraktion wird das Desorptionsplateau für Phenanthren und Pyren bereits nach 6 Stunden sicher eingestellt, während sich im Falle der TENAX-Extraktion für keinen Schadstoff ein Plateau einstellt. Die Oxidationskinetiken verlaufen jeweils ebenfalls analog.

Hinsichtlich des Alterungsverlaufes sind jedoch, wie unter den Abbaubersuchen bereits beschrieben, Unterschiede erkennbar. Im Falle des Referenzbodens RefeSol 03-G sind bereits nach 21 Tagen Lagerung Alterungserscheinungen, welche sich in einer verminderten Extrahierbarkeit der PAK zeigen, erkennbar. Dies ist mit der Anlagerung der Schadstoffe an das organische Material des Bodens zu erklären, da der Boden – im Vergleich zu den beiden anderen Referenzböden – über einen höheren C_{org} -Anteil verfügt. Über den betrachteten Versuchszeitraum von 322 Tagen kann der typische Verlauf einer Altlastbildung nachgezeichnet werden. Die Schadstoffmenge niederkerniger PAK, wie Phenanthren, reduziert sich im Laufe einer Kontaminationsgeschichte vorrangig aufgrund von Abbauprozessen, während mittel- und höherkernige PAK, wie Pyren und Benzo[g,h,i]perylen, zu einem größeren Prozentsatz erschöpfend extrahierbar bleiben.

Peroxodisulfatoxidation

Kaliumperoxodisulfat oxidierte sowohl Phenanthren als auch Pyren und Benzo[g,h,i]perylen nahezu vollständig. Somit waren keinerlei Unterschiede zwischen den niederkernigen und den höherkernigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen zu erkennen, was im Gegensatz zu ihrer Abbaubarkeit steht. Auch die Alterung des Bodens zeigte keinerlei Wirkung auf den Grad der Oxidation. Nach 56 Tagen Alterung wurden ebenfalls 98-100 % der extrahierbaren polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe oxidiert. Ferner waren keinerlei Unterschiede in der Oxidierfähigkeit aufgrund unterschiedlicher Schadstofffestlegung bedingt durch die hier vorliegenden Bodeneigenschaften (C_{org} -Anteil) auszumachen. Aufgrund der unbefriedigenden Ergebnisse aus den Alterungsstufen 1-, 21- und 56-Tage wurde bei der 266-Tage-Alterung keine Peroxodisulfatoxidation mehr durchgeführt. Diese Erkenntnisse führten dazu, dass die Kaliumperoxodisulfatoxidation als geeignete Methode für die Darstellung des biologisch verfügbaren Schadstoffanteils nicht mehr in Betracht gezogen wurde.

TENAX-Extraktion

TENAX extrahierte im Vergleich zur HPCD-Extraktion deutlich mehr Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Dies galt für alle Böden und jede Alterungsstufe. Die Unterschiede

zwischen diesen beiden Extraktionsmethoden waren für das dreikernige Phenanthren nicht signifikant.

Ferner waren Unterschiede zwischen den Alterungsstufen sichtbar. Je länger der Boden-Kontaminanten-Kontakt, desto geringer war die extrahierte Menge. Bei der TENAX-Extrahierbarkeit des Phenanthren und Pyren ergaben sich ähnliche Werte, während HPCD deutlich weniger Pyren als Phenanthren extrahierte. Benzo[g,h,i]perylen als Vertreter der 6-Ring-PAK wurde von TENAX zu einem deutlich geringeren Prozentsatz extrahiert als die 3- und 4-Ring-PAK. Die Extrahierbarkeit des Benzo[g,h,i]perylen ab einer Extraktionszeit von mehr als 24 Stunden ist vermutlich mit der starken Adsorptionsfähigkeit des TENAX für hydrophobe Stoffe jeglicher Art zu erklären. So werden wahrscheinlich auch hydrophobe Matrixbestandteile bzw. an die Bodenoberfläche sorbierte Schadstoffe mit der Zeit ebenfalls von TENAX adsorbiert, ohne dass sie vorher in der Wasserphase gelöst waren. Dies führte zur Überbewertung der Verfügbarkeit dieser Schadstoffe. Diese Erkenntnisse erlauben, die Extraktionszeit auf 24 Stunden zu begrenzen. Da der TENAX-extrahierbare Anteil recht gut mit dem festgelegten und abbaubaren Anteil für alle Böden über den gesamten Alterungszeitraum übereinstimmte, wurde die TENAX-Methode als geeignet angesehen und in Schritt 4 an Altlasten getestet.

HPCD-Extraktion

Benzo[g,h,i]perylen als sechskerniger polyzyklischer aromatischer Kohlenwasserstoff wurde mittels HPCD-Lösung kleiner der Bestimmungsgrenze extrahiert. Vermutlich ist das Benzo[g,h,i]perylen-Molekül zu groß, um mit dem 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin-Molekül 1:1- oder auch 1:2-Einschlussverbindungen bilden zu können. Um Benzo[g,h,i]perylen extrahieren zu können, müssten Versuche mit γ - oder δ -Cyclodextrinen, mit 8 bzw. 9 Glucoseeinheiten und einer dadurch größeren hydrophoben Höhle, durchgeführt werden. Pyren als Vertreter der vierkernigen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe wurde zu einem deutlich geringeren Prozentsatz extrahiert als Phenanthren. Dieses Ergebnis stand im Gegensatz zu den Ergebnissen der TENAX-Extraktion und der Peroxodisulfatoxidation, bei denen Extraktionsraten von 70-113 % und Oxidationsraten von nahezu 100 % für Pyren erreicht wurden.

Für alle drei Böden war nach 56 Tagen Alterung ein drastischer Einbruch in der Extrahierbarkeit des Phenanthrens zu verzeichnen. Nach 266 Tagen Lagerung wurden nur noch zwischen 6 bis 20 % (je nach Boden) des Phenanthren-Gesamtgehaltes mittels HPCD-Lösung extrahiert. Der Phenanthren-Gesamtgehalt betrug zu diesem Zeitpunkt lediglich noch 4 bis 10 % des Gehaltes zum Lagerungsbeginn. Bei den Alterungsstufen 1 bis 56-Tage wurden mittels HPCD-Lösung noch ca. 90 % des gesamt extrahierbaren Anteils

erreicht. Für frisch kontaminierte und bis zu 56 Tage gealterte Böden lag der von einer HPCD-Lösung extrahierbare Phenanthrengehalt für alle betrachteten Böden zwischen dem abbaubaren Phenanthrenanteil und der Summe aus abgebautem und in der Bodenmatrix festgelegtem Anteil.

Im Falle des Pyrens standen nur Werte für die Summe aus abgebautem und festgelegtem Pyren zur Verfügung. Der durch eine HPCD-Lösung extrahierbare Anteil lag deutlich unterhalb der Summe aus festgelegtem und abgebautem Anteil. Wie der Lagerungsversuch bei 4 °C zeigte, fand in den ersten Lagerungswochen bevorzugt eine Einlagerung von 30 bis 40 % des Pyrenanteils in die Bodenmatrix statt. Ein Abbau setzte zeitlich verzögert ein. Innerhalb der Abbauprozesse bei 20 °C laufen im Falle des Pyrens neben Abbauprozessen vorrangig Festlegungsprozesse statt. Korrigiert man die Werte aus den Abbauprozessen bei 20 °C um den festgelegten Anteil – unter Annahme einer anteilmäßig mindestens ebenso großen Festlegung, wie bei der Lagerung bei 4 °C –, korrelieren die korrigierten Werte mit den HPCD-extrahierbaren Anteilen.

Das Verfahren lieferte somit für alle drei PAK zufriedenstellende Ergebnisse. Die Erprobung der Methode an Altlasten, in denen Festlegungsprozesse weitestgehend abgeschlossen sind, wird eine Korrelation der HPCD-Methode mit einem Abbauprozess bestätigen.

6.4 Versuche mit Altlasten - Schritt 4

Da sich die Persulfatoxidation in Schritt 3 als ungeeignet erwiesen hatte, den für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteil abbilden zu können, wurde auf eine weitere Erprobung dieser Methode verzichtet. In Schritt 4 wurden, wie in Abbildung 60 dargestellt, die HPCD- bzw. TENAX-Extraktionsmethoden an Altlastenböden durchgeführt.

In diesem Arbeitsschritt wurden die Methoden auf ihre Fähigkeit, den für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteil in Altlastenböden vorhersagen zu können, hin überprüft. Zudem wurden folgende Punkte geklärt:

- Wie robust sind die Methoden beim Einsatz in der Altlastenbeurteilung?
- Wie sieht hier ihre Durchführbarkeit aus? Sind eventuell Änderungen in der Methodik notwendig?
- Wie sieht die Robustheit der Methoden bei Übertragung auf die Schadstoffgruppe der MKW aus?
- Ist eine Vergrößerung der Probenmenge nötig und technisch möglich, um der inhomogenen Schadstoffverteilung in Altlastenböden Rechnung tragen zu können?
- Ist eine Unabhängigkeit der Verfahren von Gesamtgehalten gegeben? Wie ist ihre Einsatzbreite? Hier sollte jedoch beachtet werden, dass die Methoden für Konzentrationsbereiche, die weit über festgelegten Prüfwerten liegen, nicht einsetzbar sein müssen. In diesen Fällen bedürfen die Böden einer Sanierung und die Frage nach Schadstoffverfügbarkeiten wird nicht gestellt.

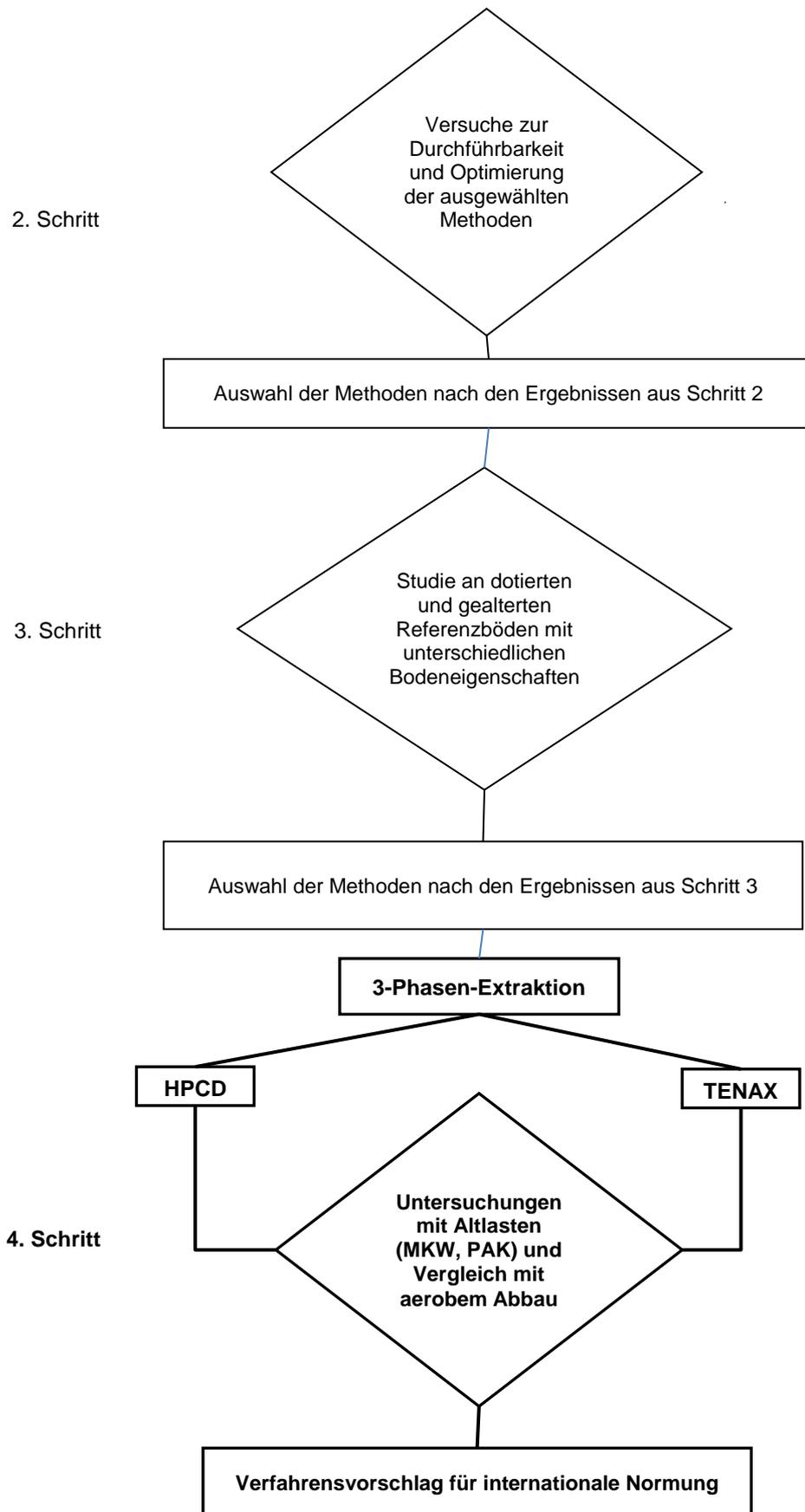


Abbildung 60: Konzeptioneller Aufbau: Schritt 4.

6.4.1 Beschreibung der Altlastenböden

Die in der vorliegenden Arbeit zu untersuchenden Böden waren entweder mit polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in einem Konzentrationsbereich von 74 bis 680 mg/kg oder mit Mineralölkohlenwasserstoffen in einem Konzentrationsbereich von 330 bis 4704 mg/kg belastet. Bei einigen Böden bestand auch eine Mischkontamination. Weitere Details zu den untersuchten Altlasten sind in Tabelle 29 und Tabelle 30 zu finden. Die MKW-Belastung war in zwei Altlasten (KU-2 und FZ-2) mit über 4000 mg/kg sehr hoch. Böden mit so hohen MKW-Gehalten gelten als besonders auffällig. Um die Einsatzbreite aufzeigen und Grenzbereiche der Verfahren ermitteln zu können, wurden diese Böden ebenfalls untersucht. Informationen zur möglichen Wiedernutzung der hier untersuchten Standortböden sind dem Abschlussbericht des BioRefine-Projektes (FKZ 0330765) zu entnehmen.

Bei den hier vorliegenden Böden handelte es sich um Proben aus einer ehemals militärisch genutzten Liegenschaft mit zahlreichen Technikbetrieben (FZ-1 bis FZ-4), einer innerstädtischen Industriebrache (Gewerbe und Gasanstalt, HO-1 und HO-3), einer ehemals industriell genutzten Fläche (Teerpappenfabrik, WO-2 bis WO-4) und einem ehemals militärisch genutzten Tanklager bzw. einer Panzerreparatureinheit (KU-1 und KU-2). Mit den Ziffern 1 bis 4 wurden verschiedene Probenahmepunkte des jeweiligen Standortes bezeichnet.

Tabelle 29: Bezeichnung der Standortböden

| Modellfläche | Bezeichnung | ehemalige Nutzung | Hauptkontaminanten |
|---|--------------------|--|---------------------------|
| innerstädtische Industriebrache | HO | Gaswerk, Gewerbe | PAK |
| ehemalig industriell genutzte Fläche | WO | Teerpappenfabrik | PAK/MKW |
| ehemalig militärisch genutztes Tanklager und ehemalige Reparatureinheit | KU | Tanklager, Reparatureinheit | MKW |
| ehemalig militärisch genutzte Liegenschaft mit zahlreichen Technikbetrieben | FZ | Panzerkaserne, Handelslager, Bauregiment | MKW |

Tabelle 30: Bodenmerkmale und Schadstoffgehalte der Standortböden.
 Aufgeführt sind die Bodenart, C_{org} in [%], pH-Wert der Böden und der PAK-Gesamtgehalt nach DIN ISO 13877:2000-01 und der MKW-Summenparameter nach DIN ISO 16703:2005-12 jeweils in [mg/kg]; Mittelwerte aus 2 Parallelen.

| Bezeichnung | Bodencharakterisierung | | | Feststoffanalytik [mg/kg TM] | |
|-------------|------------------------|----------------------|-------------------------|------------------------------|--|
| | Bodenart | C _{org} [%] | pH [CaCl ₂] | PAK ₁₆ [B[a]P] | MKW (C ₁₀ -C ₄₀) [mobiler Anteil C ₁₀ -C ₂₂] |
| HO-1 | Ss | 0,2 | 7,6 | 73,5 [7,0] | - |
| HO-3 | Ss | 1,9 | 7,8 | 94,5 [11,8] | - |
| WO-2 | Su2 | 3,5 | 7,7 | 680,0 [68,7] | 475 [258] |
| WO-3 | Sl2 | 6,5 | 7,1 | 452,9 [39,0] | 1023 [233] |
| WO-4 | Sl2 | 1,6 | 7,2 | 524,0 [50,9] | 330 [195] |
| KU-1 | Ss | 1,1 | 5,1 | - | 2391 [413] |
| KU-2 | Ss | 0,5 | 4,4 | - | 4704 [4463] |
| FZ-1 | Ss | 1,6 | 5,0 | - | 2340 [859] |
| FZ-2 | Ss | 1,3 | 6,6 | - | 4135 [1494] |
| FZ-3 | Ss | 1,0 | 6,4 | - | 1636 [1386] |
| FZ-4 | Ss | 1,0 | 7,3 | - | 1858 [1603] |

Bodenkennwerte wurden übernommen aus Altlasten Spektrum 2/2010 S.63; Feststoffgehalte wurden im Rahmen der Dissertation ermittelt. Ss = reiner Sand, Su2 = schwach schluffiger Sand, Sl2 = schwach lehmiger Sand

Die Gehalte der einzelnen 16 EPA-PAK der Altlastenböden HO-1, HO-3, WO-2, WO-3 und WO-4 sind den Tabellen im Anhang (A-Tabelle 18 bis A-Tabelle 22) zu entnehmen. Die HPLC-Chromatogramme der Gesamtgehaltsbestimmung der PAK-belasteten Böden (A-Abbildung 41 bis A-Abbildung 45) und die GC-Chromatogramme (A-Abbildung 58 bis A-Abbildung 66) der MKW-belasteten Böden sind ebenfalls im Anhang zu finden.

Wie die PAK-Belastungsprofile erkennen lassen handelt es sich bei den Böden um typische Altlasten. 2- und 3-Ring-PAK und einige 4-Ring-PAK sind nur noch in geringen Mengen vorhanden, während die höhermolekularen 4- bis 6-Ring-PAK überwiegen. Im Laufe einer Kontaminationsgeschichte werden die niedermolekularen PAK durch Abbau reduziert.

Die Böden WO-3, KU-1, FZ-1 und FZ-2 sind zum überwiegenden Teil mit längerkettigen Kohlenwasserstoffen, sogenannten Schmierölen, belastet, während die Böden KU-2, FZ-3 und FZ-4 hauptsächlich eine Kontamination mit kurzkettingen Kohlenwasserstoffen (Diesel) aufweisen. Die Böden WO-2 und WO-4 sind die Böden mit der geringsten Belastung. Sie sind etwa zu gleichen Teilen mit Diesel- und Schmierölen kontaminiert.

6.4.2 TENAX- und HPCD-Kinetiken für PAK- und MKW-Altlasten

Um die bereits aus der Untersuchung dotierter Böden (Schritt 3) vorliegenden Ergebnisse zur Robustheit der HPCD- und TENAX-Verfahren zu bestätigen, wurden exemplarisch für alle vorliegenden Standortböden die Kinetiken der HPCD- und der TENAX-Extraktionen exemplarisch an jeweils einem PAK- und einem MKW-Altlastenboden ermittelt.

In Abbildung 61 und Abbildung 62 sind die Extraktionskinetiken der HPCD- und der TENAX-Extraktion der Altlast HO-1 dargestellt. Betrachtet werden exemplarisch für die 16 EPA-PAK Phenanthren, Pyren, Benzo[a]pyren und Benzo[g,h,i]perylen.

Die Kurvenverläufe sind denen der dotierten, gealterten Kontaminationen aus Schritt 3 völlig analog, was der Vergleich mit Abbildung 40 und Abbildung 50 zeigt.

Im Falle der HPCD-Extraktion wird innerhalb von 6 bis 24 Stunden die Plateauphase erreicht. Für das TENAX-Verfahren wird besonders deutlich, dass nach einer Extraktionszeit von 24 Stunden kein Plateau erreicht wird. Nach einer Extraktionszeit von 24 Stunden steigt die Kurve weiter stetig an.

Auffallend ist, dass alle untersuchten PAK, auch die in Abbildung 61 und Abbildung 62 nicht dargestellten, nur zu einem sehr geringen Prozentsatz von <6 % bezogen auf den mittels erschöpfender Extraktion ermittelten Gesamtgehalt, von beiden Verfahren (TENAX und HPCD) extrahiert werden. Beide Extraktionsverfahren extrahieren die betrachteten PAKs in der gleichen Größenordnung innerhalb einer Extraktionszeit von 24 Stunden.

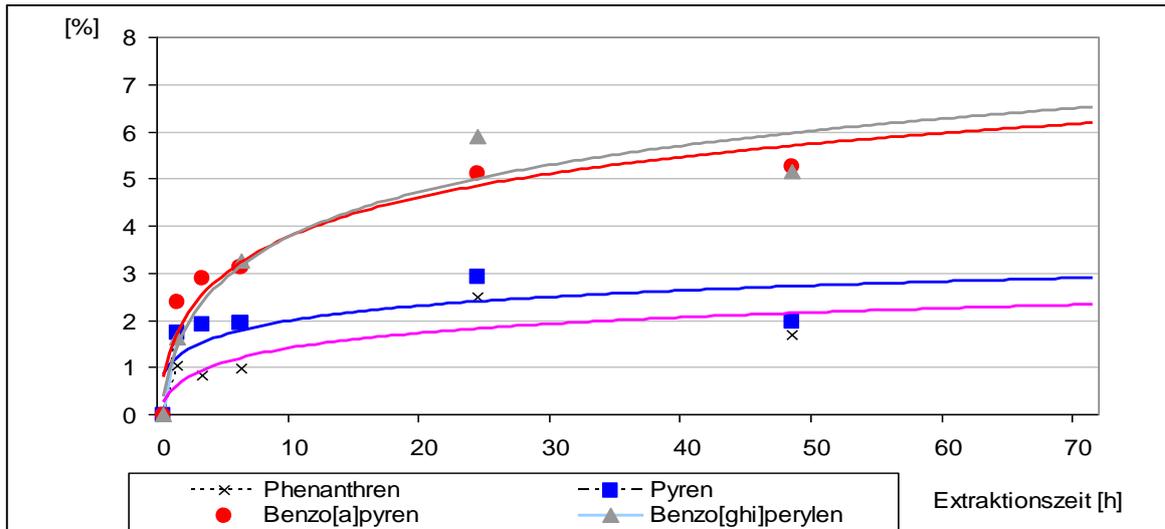


Abbildung 61: Altlast HO-1: HPCD-Extraktionskinetik eines mit PAK belasteten Bodens.
Aufgetragen wurden exemplarisch für alle 16 EPA-PAK die von HPCD extrahierten Phenanthren-, Pyren-, Benzo[a]pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Anteile in [%] bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

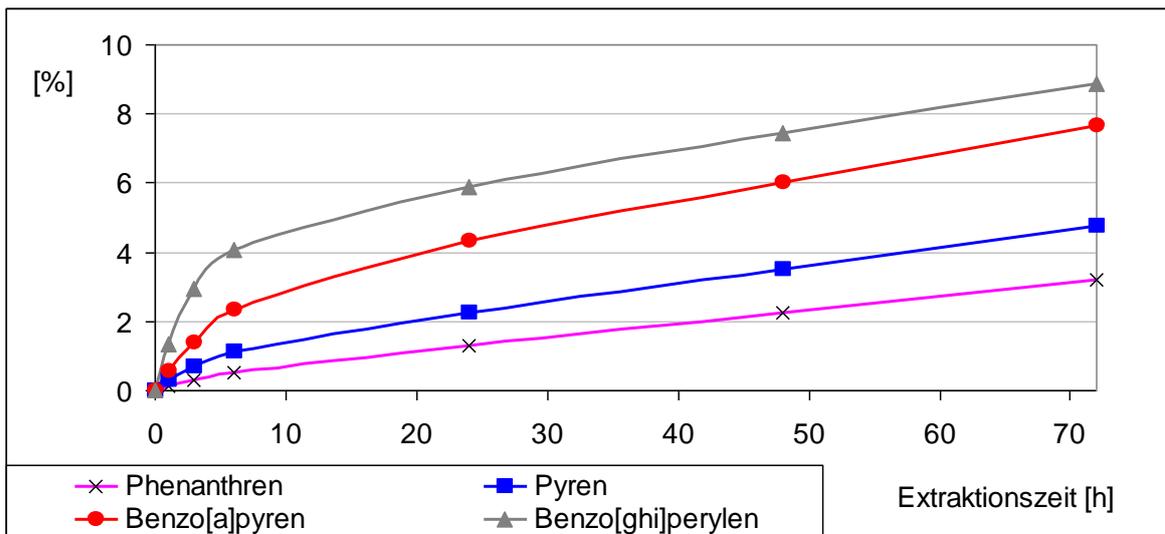


Abbildung 62: Altlast HO-1: TENAX-Extraktionskinetik eines mit PAK belasteten Bodens.
Aufgetragen wurden exemplarisch für alle 16 EPA-PAK die von TENAX extrahierten Phenanthren-, Pyren-, Benzo[a]pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Anteile in [%] bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt. Mittelwert aus 2 Parallelen.

Erstmalig wurden das TENAX- und das HPCD-Verfahren innerhalb der vorliegenden Dissertation an mit MKW kontaminierten Altlasten durchgeführt. Um die Möglichkeit einer Übertragbarkeit beider Verfahren auf die Schadstoffgruppe der MKW zu überprüfen, wurden exemplarisch die Extraktionskinetiken für die Altlast KU-2 erstellt.

In Abbildung 63 ist die Kinetik der HPCD-Extraktion und in Abbildung 64 ist die Extraktionskinetik der TENAX-Extraktion der Altlast KU-2 dargestellt. Betrachtet wurden die Gehalte C_{10} bis C_{40} , der mobile Gehalt C_{10} bis C_{22} und der immobile Gehalt C_{22} bis C_{40}

(Kapitel 3.4.2). In den ersten 6 Stunden wurde der größte Anteil an MKW extrahiert. Im Rahmen analytischer Schwankungen wurde nach einer Extraktionszeit von 24 Stunden ein Plateau erreicht. Der Kufenverlauf verhielt sich analog dem der PAK-Extraktionen.

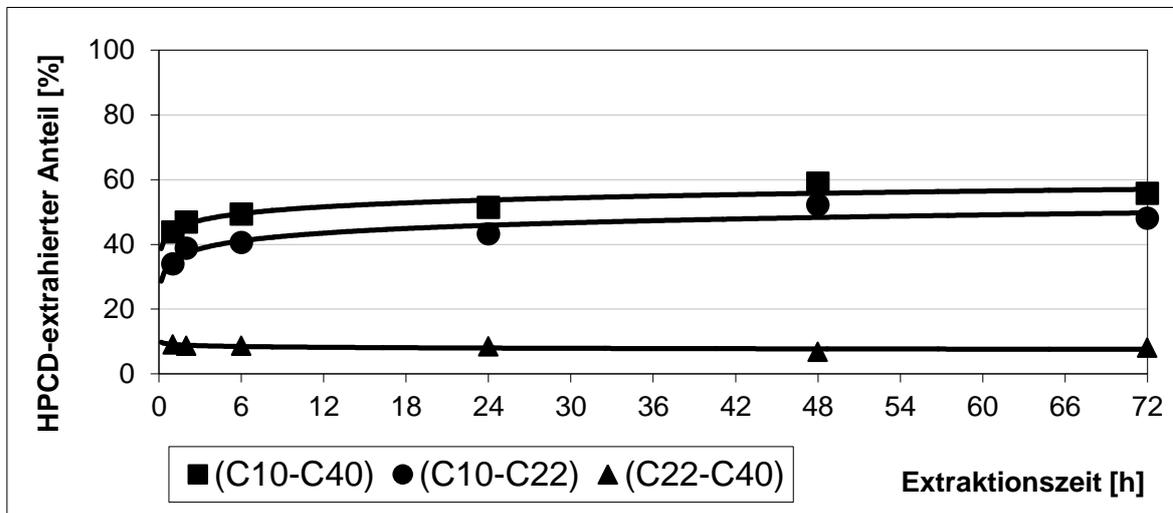


Abbildung 63: Standortboden KU-2; HPCD-Extraktionskinetik des mit MKW belasteten Bodens.

Aufgetragen wurde der von HPCD extrahierte Anteil in [%] bezogen auf den Gesamt-MKW-Gehalt gegen die Extraktionszeit in [h]. Dargestellt sind die Fraktionen C₁₀-C₂₂, C₂₂-C₄₀ und C₁₀-C₄₀. Mittelwert aus 2 Parallelen.

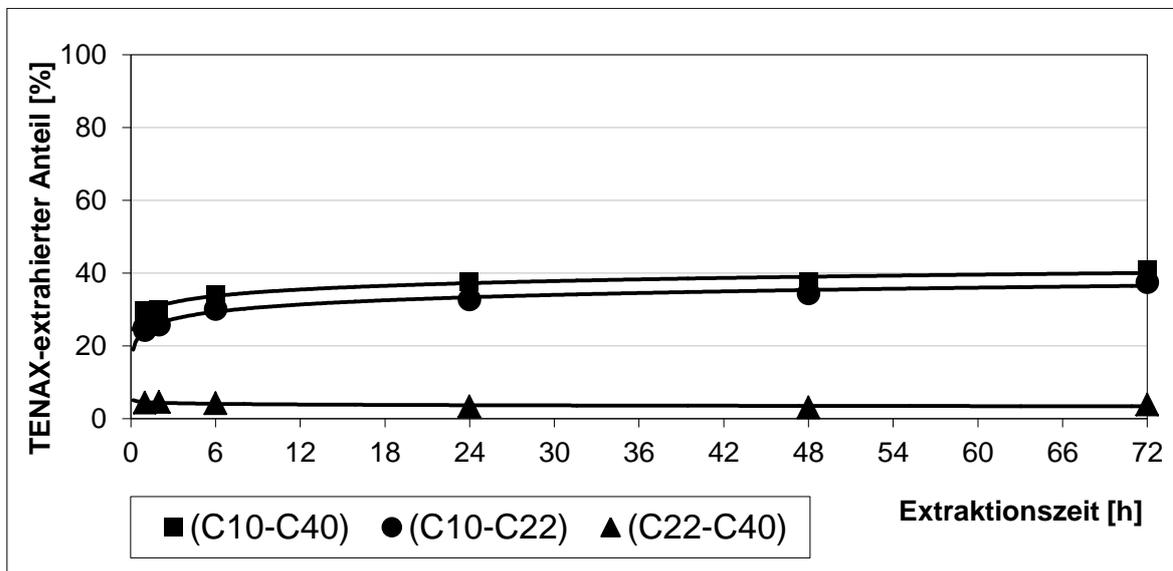


Abbildung 64: Standortboden KU-2; TENAX-Extraktionskinetik des mit MKW belasteten Bodens.

Aufgetragen wurde der von TENAX extrahierte Anteil in [%] bezogen auf den Gesamt-MKW-Gehalt gegen die Extraktionszeit in [h]. Dargestellt sind die Fraktionen C₁₀-C₂₂, C₂₂-C₄₀ und C₁₀-C₄₀. Mittelwert aus 2 Parallelen.

TENAX extrahierte mit einem Boden/TENAX-Verhältnis von 1/1,2 deutlich geringere Mengen der C₁₀-C₂₂-Fraktion als eine HPCD-Lösung. Hier war die TENAX-Menge für die

große verfügbare Schadstoffmenge zu gering bemessen, was auch Tabelle 31 und Abbildung 69 aufzeigen.

Zusammenfassung

Bei der Extraktion der MKW ergaben sich völlig analoge Kuvnenverläufe wie bei der Extraktion der PAK, wo sie bereits intensiv untersucht wurden.

Bisher wurden bei der Durchführung der 3-Phasen-Extraktionen jedes Mal die Kinetiken aufgezeichnet, um das Erreichen des Plateauzustandes zu erkennen. Die Ergebnisse der Schritte 2 und 3 ergaben aber, dass sowohl für die TENAX- als auch für die HPCD-Methode eine einmalige 24stündige Extraktion zur Ermittlung des verfügbaren Schadstoffanteils ausreichend ist. Diese Zeitersparnis ist für die Routineanalytik, im Besonderen bei einem großen Probenaufkommen, entscheidend.

Für die Untersuchung der Altlastenböden wurde somit sowohl für das HPCD- als auch für das TENAX-Verfahren eine Extraktionszeit von 24 Stunden festgesetzt, da, wie hier gezeigt wurde, die verfügbaren PAK- und MKW-Anteile sicher erfasst werden konnten.

Während im Falle der HPCD-Extraktion 24 Stunden zur weitgehenden Gleichgewichtseinstellung ausreichen, muss die Extraktionszeit für die TENAX-Extraktion auf 24 Stunden begrenzt werden, da es zu keiner Gleichgewichtseinstellung kommt. Eine längere Extraktionszeit verfälscht das Ergebnis, da, wie bereits erläutert, ein direkter Übertritt der Schadstoffe vom Bodenpartikel auf das TENAX mit fortschreitender Extraktionszeit aufgrund des sehr hydrophoben Charakters des TENAX-Materials wahrscheinlicher wird. Damit wird nicht nur der über die Bodenlösung verfügbare Schadstoffanteil bestimmt. Eine Gesamtextraktionszeit von 24 Stunden ist daher für beide Extraktionsmethoden und beide getesteten Schadstoffgruppen vertretbar.

6.4.3 Boden/TENAX-Verhältnis

Während der Untersuchung der mit MKW-belasteten Standortböden zeigte sich, dass das Ergebnis der TENAX-Extraktion sehr stark vom TENAX-Boden-Verhältnis abhängig ist. Da TENAX als sehr starker Adsorber alle im Testansatz vorliegenden hydrophoben Substanzen adsorbiert, kann sich seine Kapazität – gerade bei sehr großen verfügbaren Schadstoffmengen - noch vor der Einstellung des Gleichgewichtes für Schadstoff und TENAX-Material erschöpfen. Ein Überschuss an TENAX muss folglich vorliegen, damit die Verfügbarkeit des zu bestimmenden Schadstoffes nicht unterschätzt wird und korrekte Ergebnisse resultieren. Zur Klärung dieses Sachverhaltes wurden 4 Altlastenböden mit verschiedenen Boden/TENAX-Verhältnissen extrahiert. Es wurden die Boden/TENAX-

Verhältnisse 1:0,5, 1:1,2 und 1:2 gewählt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 31 veranschaulicht.

Im Falle der Böden FZ-3 und FZ-4 wurden nach Erhöhung der TENAX-Menge auf ein Boden/TENAX-Verhältnis von 1:1,2 bis zu 20 % mehr MKW extrahiert. Mit einem Boden/TENAX-Verhältnis von 1:2 wurden gleiche MKW-Anteile extrahiert wie mit dem Boden/TENAX-Verhältnis von 1:1,2. Im Falle des Bodens KU-1 zeigte eine Erhöhung der TENAX-Menge keine Wirkung. Lediglich <5 % der MKW wurden von allen drei getesteten TENAX-Mengen extrahiert.

Tabelle 31: Boden/TENAX-Verhältnis.

Angegeben ist der von TENAX extrahierbare Anteil in Abhängigkeit von dem eingesetzten Boden/TENAX-Verhältnis in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt. Aufgeführt ist der Gesamtgehalt und der mobile Gehalt (C_{10} - C_{22}) in mg/kg. Mittelwert aus 2 Parallelen.

| | FZ-3 | FZ-4 | KU-1 | KU-2 |
|----------------------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| Gesamtgehalt (mobiler Gehalt) | 1636 mg/kg (1386 mg/kg) | 1858 mg/kg (1603 mg/kg) | 2391 mg/kg (413 mg/kg) | 4704 mg/kg (4463 mg/kg) |
| Boden/TENAX 1:0,5 | 31 % | 29 % | < 5 % | 27 % |
| Boden/TENAX 1:1,2 | 53 % | 50 % | < 5 % | 30 % |
| Boden/TENAX 1:2 | 53 % | n.b. | < 5 % | 34 % |

n.b. = nicht bestimmt

Ein hoher MKW-Gesamtgehalt bedeutet nicht gleichzeitig auch einen erhöhten TENAX-Bedarf, wie der Boden KU-1 zeigt. Vielmehr ist die Höhe des mobilen und damit verfügbaren Anteils entscheidend.

Die Ergebnisse belegen die Wichtigkeit des richtigen Boden/TENAX-Verhältnisses. Ein Boden/TENAX-Verhältnis von 1:0,5 ist zu gering. Ein Verhältnis von 1:1 bis 1:1,2 erscheint für alle getesteten Böden ausreichend und sollte in jedem Falle gewährleistet sein, um eine noch vor Einstellung des Gleichgewichtes zwischen der von der Bodenmatrix desorbierten und an das TENAX adsorbierten Fraktion erreichte Sättigung des Adsorbens zu vermeiden.

6.4.4 Aerober Abbau

In einer weiteren Versuchsreihe wurden das TENAX- und das HPCD-Verfahren mit den Ergebnissen des jeweiligen aeroben Abbaus verglichen.

Zur Erfassung der abbaubaren Schadstoffanteile in den Standortböden wurde gemäß OECD-Richtlinie 307 ein aerober Bodenabbau mit jedem Standortboden durchgeführt. Für sehr alte Schadensfälle, davon ausgehend, dass eine Schadstofffestlegung weitestgehend abgeschlossen ist, entspricht der im Laborversuch ermittelte tatsächlich abbaubare Schadstoffanteil der Differenz aus dem Schadstoffgesamtgehalt vor und nach dem Abbaubersuch.

Parallel dazu wurde ein zweiter Abbaubersuch durchgeführt. Hierzu wurden die vorliegenden Böden mit 20 % eines mikrobiologisch aktiven Bodens (RefeSol 03-G) gemischt und zusätzlich mit Makronährstoffen, wie Phosphat und Stickstoff, versetzt. Durch diese Zusätze sollte ein Milieu geschaffen werden, in dem auf jeden Fall ein Abbau stattfinden kann, sofern die Kontaminanten im Boden bioverfügbar vorliegen.

Nach 91 Tagen wurden den Ansätzen für den aeroben Abbau erste Teilproben entnommen und diese bis zur weiteren Untersuchung bei -18 °C tief gefroren. Nach 245 Tagen wurden die Abbaubersuche aufgelöst.

Die Bodenproben wurden je nach Kontamination nach DIN ISO 13877:2000-01 auf den Gesamtgehalt der 16 EPA-PAK oder nach DIN ISO 16703:2005-12 auf Mineralölkohlenwasserstoffe untersucht. Für die MKW wurde der Summenparameter C₁₀-C₄₀ und der mobile Anteil C₁₀ bis C₂₂ bestimmt.

Aerober Abbau – PAK-belastete Böden

In Tabelle 32 sind die Ergebnisse des jeweiligen Abbaubersuchs der PAK-belasteten Altlastenböden nach 91 bzw. 245 Tagen, jeweils mit und ohne Zusätze, bezogen auf den PAK-Summenparameter zusammengefasst. Die Gehalte der einzelnen 16 EPA-PAK sind den Tabellen im Anhang (A-Tabelle 18 bis A-Tabelle 22) zu entnehmen.

Die Ergebnisse innerhalb der Zweier- und Dreierparallelen schwankten zwischen 1 % und 10 % je nach PAK - für das Dibenz[ah]anthracen schwankten die Werte um bis zu 18 %. Diese Schwankungsbreiten sind bei der Altlastenuntersuchung trotz Homogenisierung der Proben aufgrund von inhomogener Schadstoffverteilung für das hier verwendete Analyseverfahren (DIN ISO 13877:2000-01) üblich. Die Unterschiede von <10 % zwischen den Gesamtgehalten vor und nach den jeweiligen Abbaubersuchen sind folglich den Schwankungen in der Analytik geschuldet. Aus diesem Grunde konnte bei keinem der Böden ein signifikanter Schadstoffabbau verzeichnet werden. Auch durch den Zusatz einer Mikroorganismensuspension, von Nährsalzen und biologisch aktivem Boden konnte kein Abbau angeregt werden.

Tabelle 32: Aerobe Abbauprobungen der PAK-belasteten Standortböden.
 Angegeben sind die nach 91 und 245 Tagen abgebauten Anteile in [%] bezogen auf den zu Versuchsbeginn ermittelten Gesamtgehalt jeweils für den aeroben Abbau mit und ohne Zusätze. Mittelwert aus 2 bzw. 3 Parallelen.

| Standortboden | | 91 Tage Abbau | | 245 Tage Abbau | |
|---------------|-----|---------------|------------|----------------|------------|
| | | ohne Zusatz | mit Zusatz | ohne Zusatz | mit Zusatz |
| HO-1 | [%] | 5,6 | n.q. | 6,8 | n.q. |
| HO-3 | [%] | n.q. | 2,0 | 3,2 | 1,3 |
| WO-2 | [%] | n.q. | n.q. | 0,3 | n.q. |
| WO-3 | [%] | n.q. | 1,0 | 2,4 | 9,6 |
| WO-4 | [%] | 1,9 | n.q. | 5,3 | 1,0 |

n.q. = nicht quantifizierbar (Am Testende wurde ein höherer Gesamtgehalt als zu Testbeginn ermittelt.)

Aerober Abbau – MKW-belastete Böden

Für die MKW-belasteten Böden ergaben sich die in Tabelle 33 aufgeführten nach 91 bzw. 245 Tagen abgebauten MKW-Anteile in % bezogen auf den MKW-Gesamtgehalt zu Versuchsbeginn. Die MKW-Gesamtgehalte sind der Tabelle im Anhang (A-Tabelle 23) zu entnehmen. Die Werte der Zweierparallelen differieren um bis zu 6 %. Abbauraten unter 10 % sind daher auf Schwankungen in der Analytik zurückzuführen und können als nicht signifikant eingestuft werden.

Nach 245tägiger Inkubation ergaben sich für alle Böden signifikante Abbauraten zwischen 10 und 57 %, wobei die mit Nährstoffen versetzten Böden in der Regel höhere Abbauraten erzielten. Nach einer Inkubationszeit von 91 Tagen war der MKW-Abbau noch nicht vollständig, da bis zum 245. Tag noch deutliche Mengen abgebaut wurden.

Tabelle 33: Aerobe Abbauprobungen der MKW-belasteten Standortböden.
 Angegeben sind die nach 91 und 245 Tagen abgebauten Anteile in [%] bezogen auf den zu Versuchsbeginn ermittelten Gesamtgehalt jeweils für den aeroben Abbau mit und ohne Zusätze. Mittelwerte aus 2 Parallelen.

| Standortboden | | 91 Tage Abbau | | 245 Tage Abbau | |
|---------------|-----|---------------|------------|----------------|------------|
| | | ohne Zusatz | mit Zusatz | ohne Zusatz | mit Zusatz |
| WO-2 | [%] | 4,5 | 6,5 | 20,4 | 29,8 |
| WO-3 | [%] | 0,8 | n.q. | 17,7 | 13,4 |
| WO-4 | [%] | n.q. | 2,9 | 37,9 (<BG) | 38,5 (<BG) |
| FZ-1 | [%] | 4,1 | 3,6 | 22,8 | 12,4 |
| FZ-2 | [%] | 16,2 | 47,0 | 33,8 | 53,4 |
| FZ-3 | [%] | 15,6 | 34,1 | 46,8 | 41,3 |
| FZ-4 | [%] | 19,1 | 34,2 | 56,6 | 34,3 |
| KU-1 | [%] | 7,3 | 20,9 | 13,2 | 20,2 |
| KU-2 | [%] | 4,2 | 32,7 | 9,7 | 39,1 |

BG = Bestimmungsgrenze (Es wurde mit Werten <BG gerechnet.)

n.q. = nicht quantifizierbar (Am Testende wurde ein höherer Gesamtgehalt als zu Testbeginn ermittelt.)

6.4.5 Vergleich der 3-Phasen-Extraktion mit dem aeroben Abbau

Die in dieser Dissertation durchgeführten Extraktionen unter Zusatz von TENAX bzw. HPCD sind mit sehr kleinen Bodenmengen von wenigen Gramm (1 bis 2,5 g) von Reid et al. (2000) bzw. Cornelissen et al. (1998) entwickelt worden. Aufgrund der zum Teil sehr starken inhomogenen Verteilung der Kontaminationen in Altlastenböden ist eine Vergrößerung des Probenansatzes notwendig, um verlässliche, nachvollziehbare Ergebnisse zu erhalten. In der Normung von Verfahren zur Untersuchung von Altlastenböden wird Wert auf eine ausreichende Bodenmenge gelegt, wie z.B. beim Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen (E DIN 19527:2010). Daher wurden die Methoden in der vorliegenden Dissertation mit größeren Ansätzen unter Beibehalten der Boden-Flüssigkeits- und Adsorberverhältnisse getestet und aufgrund der guten Ergebnisse die Altlastenböden mit Probenmengen von 10 bis 25 g untersucht.

PAK-belastete Altlastenböden

Die mit PAK kontaminierten Altlastenböden wurden mit beiden 3-Phasen-Extraktionsmethoden untersucht. Die Ergebnisse der HPCD- und TENAX-Extraktionen für die

Summe der 16 EPA-PAK sind in Tabelle 34 zusammengefasst. Den Tabellen A-Tabelle 18 bis A-Tabelle 22 im Anhang sind die Werte für die einzelnen 16 EPA-PAK zu entnehmen.

Die Werte der Zweierparallelen für die einzelnen PAK differierten für die HPCD- bzw. TENAX-Extraktion um weniger als 5 %. Die Ergebnisse sind valide.

Mittels TENAX, mit einem Boden/TENAX-Verhältnis von 1:0,5, und mittels HPCD konnten nur sehr geringe Mengen PAK - 0,4 bis 7,2 % des PAK-Gesamtgehaltes - extrahiert werden.

Tabelle 34: PAK-belastete Altlastenböden: Gegenüberstellung der abgebauten und mittels HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten potentiell verfügbaren Schadstoffgehalte in [%].
Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Standortboden | Industriebrache (z.B. Gaswerk) | | ehemalig industriell genutzte Fläche (Teerpapfenfabrik) | | |
|--|-----------------------------------|------|--|-------|-------|
| | HO-1 | HO-3 | WO-2 | WO-3 | WO-4 |
| EPA-PAK ₁₆ :Gesamtgehalt [mg/kg] | 73,5 | 94,5 | 680,0 | 452,9 | 524,0 |
| aerober Abbau ohne Zusätze | | | | | |
| Gesamtgehalt nach 245 d Inkubation [mg/kg] | 69 | 92 | 678 | 442 | 496 |
| abgebaute Menge [%] | 6,8 | 3,2 | 0,3 | 2,4 | 5,3 |
| aerober Abbau mit Mikroorganismen- und Nährstoffzusatz | | | | | |
| EPA-PAK ₁₆ :Gesamtgehalt [mg/kg] | 57 | 79 | 502 | 363 | 414 |
| Gesamtgehalt nach 245 d Inkubation [mg/kg] | 61 | 78 | 589 | 328 | 410 |
| abgebaute Menge [%] | n.q. | 1,3 | n.q. | 9,6 | 1,0 |
| HPCD-Extraktion | | | | | |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] | 3,5 | 6,8 | 15,6 | 1,9 | 18,6 |
| potentiell verfügbarer Gehalt [%] | 4,8 | 7,2 | 2,3 | 0,4 | 3,5 |
| TENAX-Extraktion | | | | | |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] | 1,7 | 3,0 | 8,7 | 2,7 | 19,3 |
| potentiell verfügbarer Gehalt [%] | 2,3 | 3,2 | 1,3 | 0,6 | 3,7 |

n.q. = nicht quantifizierbar (Am Testende wurde ein höherer Gesamtgehalt als zu Testbeginn ermittelt.)

Abbildung 65 veranschaulicht die Ergebnisse des 245tägigen Abbaus und die Resultate der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion.

Obwohl noch große Schadstoffmengen erschöpfend extrahierbar sind – vor allem in den Böden WO-2, WO-3 und WO-4-, sind sie jedoch nach Jahrzehnte zurückliegendem Schadenseintritt für einen aeroben Abbau nicht mehr verfügbar. Somit werden die in

Kapitel 3.1.2 hinsichtlich des Verlaufs eines Schadensfalles gemachten Aussagen bezüglich der Aufteilung extrahierbarer und verfügbarer Schadstoffanteile (Abbildung 2) bestätigt. Sowohl das HPCD- als auch das TENAX-Verfahren bilden den verfügbaren Anteil im Rahmen der analytischen Schwankungen sehr gut ab.

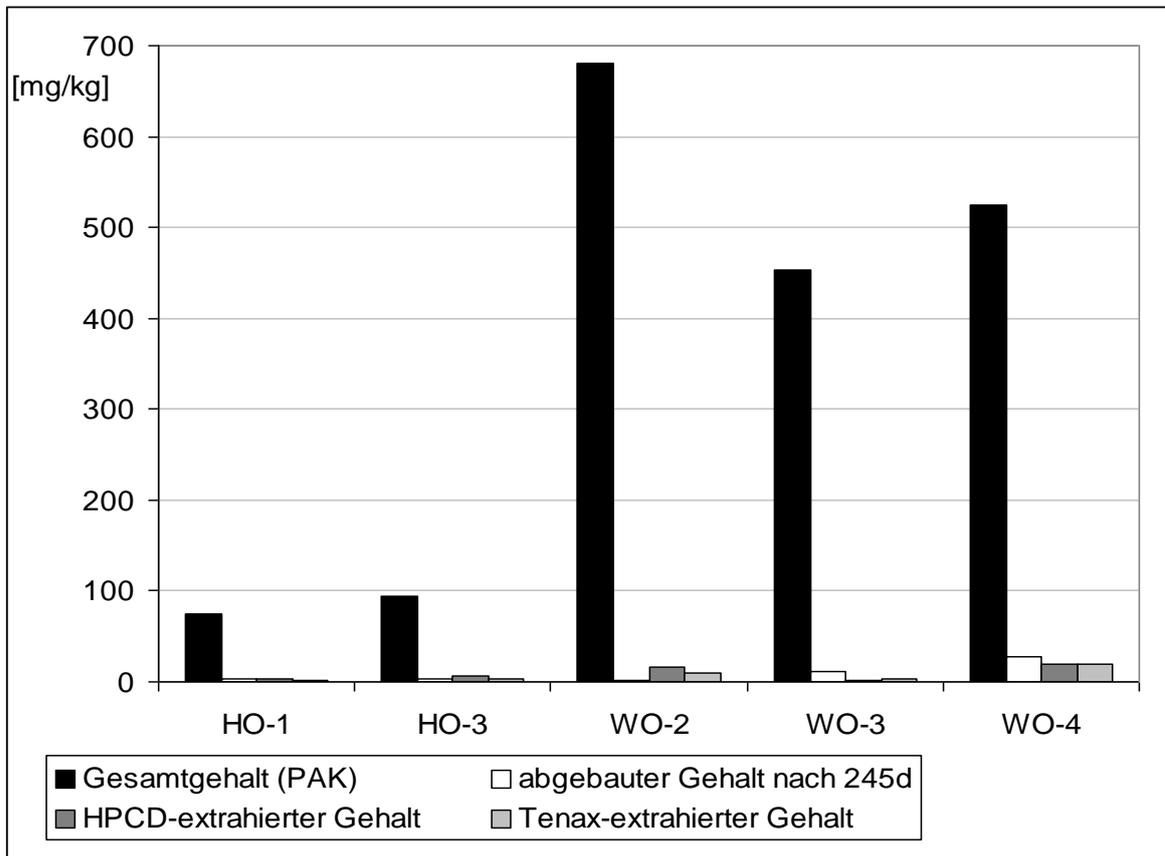


Abbildung 65: PAK-belastete Standortböden.

Vergleich der Gesamtgehalte mit den innerhalb von 245 Tagen abgebauten und mit den HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalten in [mg/kg]. 2 Parallelen

Zur Verdeutlichung der hervorragenden Korrelationen wurden die PAK-Restgehalte nach erfolgter 3-Phasen-Extraktion für die einzelnen PAK gegen die Daten aus dem jeweiligen Abbau nach 245 Tagen aufgetragen. Für alle untersuchten Standortböden wird eine 1:1-Korrelation sowohl für die HPCD- als auch für die TENAX-Extraktion erhalten, d.h. sowohl mit dem HPCD- als auch mit dem TENAX-Extraktionsverfahren ist eine Aussage bezüglich der Verfügbarkeit von PAK für den biologischen Abbau in Altlasten möglich.

In Tabelle 35 sind für alle Böden die Steigungen und Korrelationskoeffizienten der Beziehung Abbau und 3-Phasen-Extraktion zusammengestellt. Für alle Böden werden Steigungen nahe 1 zwischen 0,854 und 1,056 für das TENAX-Verfahren und zwischen 0,876 und 1,032 für das HPCD-Verfahren erreicht. Eine Steigung kleiner als 1 bedeutet eine Unterbewertung des für einen Abbau verfügbaren Schadstoffanteils und eine

Steigung größer als 1 bedeutet demnach eine Überbewertung. Die Korrelationskoeffizienten liegen zwischen 0,982 und 0,996 für das TENAX- und zwischen 0,988 und 0,997 für das HPCD-Verfahren.

Tabelle 35: Vergleich der Ergebnisse der 245tägigen Abbauprobe mit den Ergebnissen der HPCD- bzw. TENAX-Extraktionen.
 Angegeben sind die Steigungen und Korrelationskoeffizienten der PAK-belasteten Altlastenböden HO-1, HO-3, WO-2, WO-3 und WO-4.

| Boden | TENAX-Extraktion | | HPCD-Extraktion | |
|-------|------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------|
| | Steigung | Korrelationskoeffizient | Steigung | Korrelationskoeffizient |
| HO-1 | 0,9009 | 0,9867 | 1,0328 | 0,9950 |
| HO-3 | 1,0558 | 0,9914 | 0,9634 | 0,9944 |
| WO-2 | 0,8535 | 0,9956 | 0,8760 | 0,9935 |
| WO-3 | 0,9697 | 0,9962 | 0,9710 | 0,9971 |
| WO-4 | 0,8624 | 0,9823 | 0,9284 | 0,9883 |

Exemplarisch für alle untersuchten Böden ist die Korrelation zwischen Abbau und Extraktionsverfahren anhand einer typischen Altlast, es handelt sich um eine innerstädtische Industriebrache HO-1, in Abbildung 66 und Abbildung 67 dargestellt. Für die übrigen Altlastenböden sind die entsprechenden Abbildungen im Anhang (A-Abbildung 50 bis A-Abbildung 57) zu finden.

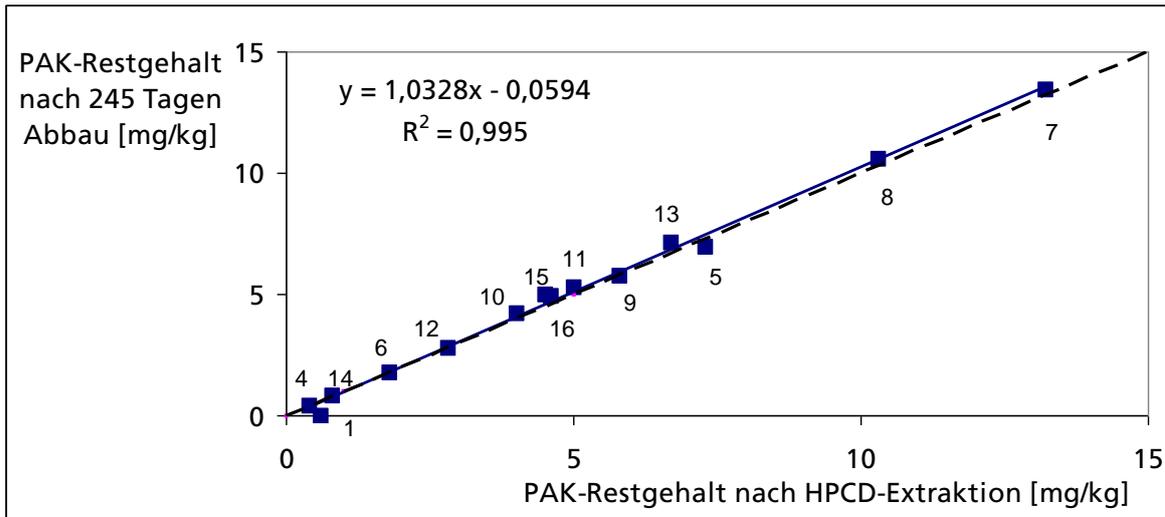


Abbildung 66: Standortboden HO-1: Ergebnisse des aeroben Abbauersuchs nach 245 Tagen und der HPCD-Extraktion.

Aufgetragen sind die PAK-Restgehalte der 16 EPA-PAK nach der HPCD-Extraktion gegen die entsprechenden PAK-Restgehalte nach einem 245tägigen aeroben Abbau in mg/kg. Gestrichelte Linie = 1:1-Korrelation; Mittelwert aus 2 Parallelen.

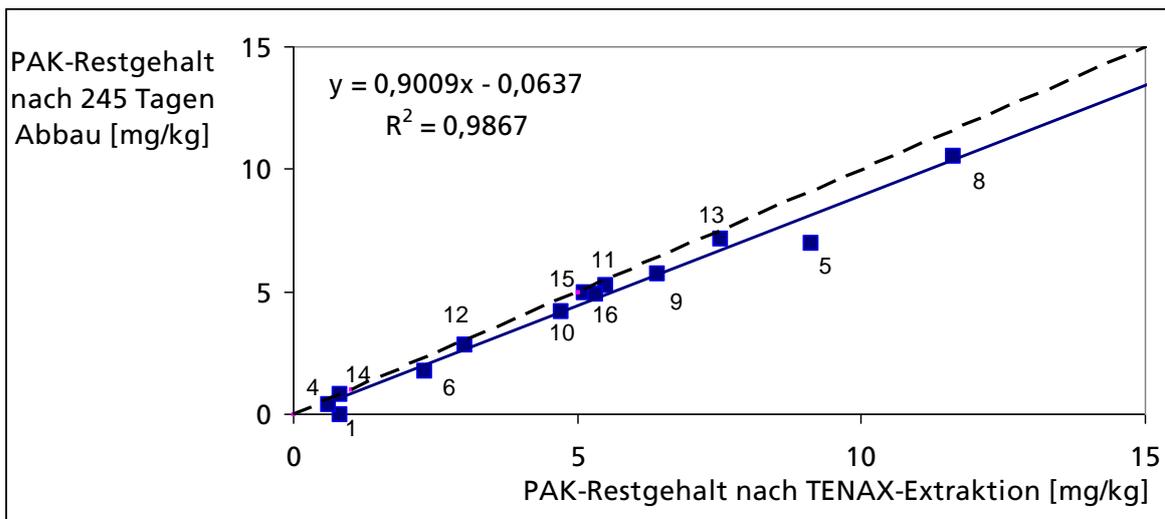


Abbildung 67: Standortboden HO-1: Ergebnisse des aeroben Abbauersuchs nach 245 Tagen und der TENAX-Extraktion.

Aufgetragen sind die PAK-Restgehalte der 16 EPA-PAK nach der TENAX-Extraktion gegen die entsprechenden PAK-Restgehalte nach einem 245tägigen aeroben Abbau in mg/kg. Gestrichelte Linie = 1:1-Korrelation; Mittelwert aus 2 Parallelen.

- | | | | |
|-----------------|---------------|------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthen | 11 Benzo[b]fluoranthen | 15 Benzo[g,h,i]perylen |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthen | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |

Mit beiden Extraktionsmethoden kann der für einen aeroben Abbau verfügbare Schadstoffpool abgeschätzt werden, wobei in dem hier angeführten Beispiel die Verfügbarkeit

durch die TENAX-Extraktion – hauptsächlich für Phenanthren und Pyren - leicht unterschätzt wird. Auffällig ist, dass die Korrelation für 4- bis 6-Ring-PAK hervorragend ist. Diese Schadstoffe, vertreten durch Pyren und Benzo[g,h,i]perylen, führten in Schritt 3 dieser Dissertation noch zu kontroversen Ergebnissen im direkten Vergleich der TENAX- und der HPCD-Extraktion. So wurden z.B. deutlich geringere Mengen des Pyrens durch HPCD extrahiert.

Für die übrigen mit PAK kontaminierten Altlastenböden werden ebenfalls hervorragende Korrelationen beider Extraktionsverfahren mit dem Ergebnis der aeroben Abbauprobe erzielt (A-Abbildung 50 bis A-Abbildung 57), wobei das HPCD-Verfahren mit Blick auf die Steigungen die besten Ergebnisse liefert. Beide Verfahren unterschätzen den verfügbaren Schadstoffpool der Altlast WO-2 geringfügig.

Zur Verdeutlichung des Sachverhaltes zeigt Abbildung 68 das in die einzelnen 16 EPA-PAK aufgetrennte Belastungsprofil des Standortbodens HO-1. Vergleichend dazu sind die Ergebnisse der HPCD- und TENAX-Extraktion und des 245tägigen biologischen Abbaus (ohne Zusatz) aufgeführt. Die niederkernigen PAK sind während des jahrzehntelangen Kontaminationsfalles bereits fast vollständig abgebaut, während die mittel- und höherkernigen PAK trotz hoher Restgehalte aufgrund von Festlegungen nur noch zu einem sehr geringen Teil verfügbar bzw. abbaubar sind. Dies wird durch die Ergebnisse der 3-Phasen-Extraktionen und des biologischen Abbauprobe eindrücklich bestätigt. Es findet kein signifikanter Abbau mehr statt. Die Graphik zeigt wie gut beide Methoden das Ergebnis eines aeroben Abbaus vorhersagen können. Zudem wird auch ersichtlich, dass zwar noch deutliche Schadstoffmengen erschöpfend extrahiert werden können, aber nur noch sehr begrenzt verfügbar sind. Die Abbildungen A-Abbildung 46 bis A-Abbildung 49 zeichnen für die übrigen PAK-Altlasten ein vergleichbares Bild.

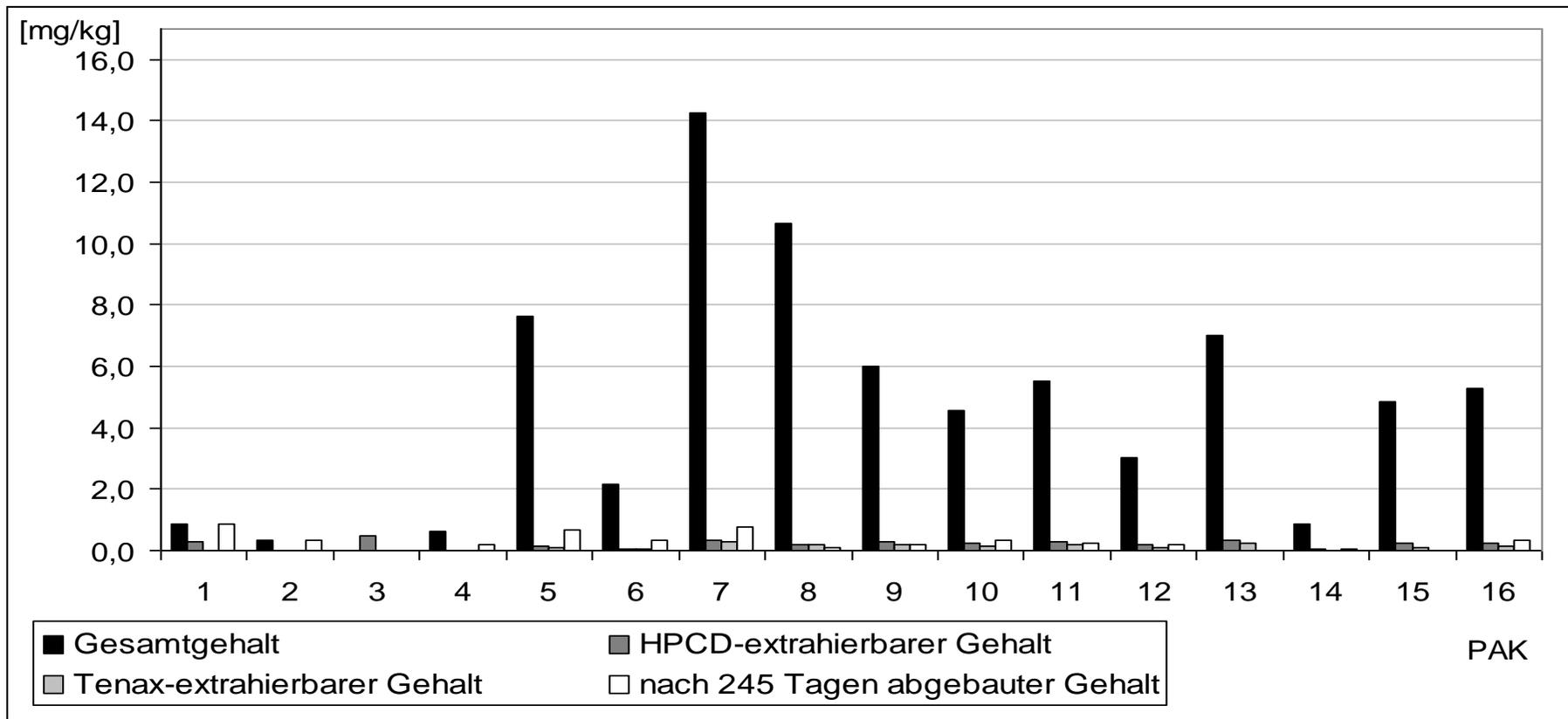


Abbildung 68: HO-1-Standortboden.

Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-extrahierten mit der nach 245 d (ohne Zusatz) abgebauten PAK-Menge und des Gesamtgehaltes zu Versuchsbeginn in [mg/kg]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

- | | | | |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthren | 11 Benzo[b]fluoranthren | 15 Benzo[g,h,i]perylene |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthren | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |

MKW-belastete Böden

Die Ergebnisse der HPCD- und TENAX-Extraktionen der MKW-belasteten Böden sind in Tabelle 36 zusammengefasst.

Mit Ausnahme der Böden WO-2, WO-3 und WO-4 konnten für alle Standortböden unter Zusatz von HPCD und TENAX erhebliche Mengen MKW extrahiert werden.

Beim Vergleich der HPCD- und der TENAX-extrahierten Gehalte mit einem Boden/TENAX-Verhältnis von 1/0,5 zeigten sich Unterschiede. So wurden von einer HPCD-Lösung deutlich größere MKW-Mengen extrahiert als von TENAX. Zum Beispiel desorbierte eine HPCD-Lösung aus dem Standortboden FZ-4 1035 mg/kg, während unter Einsatz von TENAX nur 537 mg/kg extrahiert wurden. Im Falle des FZ-4 erhöhte sich nach Vergrößern des Boden/TENAX-Verhältnisses auf 1/1,2 (Kapitel 6.4.3) die extrahierte MKW-Menge auf 982 mg/kg. Durch dieses Ergebnis wird die Abhängigkeit des Ergebnisses vom richtigen Boden/TENAX-Verhältnisses deutlich. Bei einem Vergleich der beiden Methoden untereinander (Vergleich bei einem Boden/TENAX-Verhältnis von mindestens 1:1,2) sind mit Ausnahme des Bodens KU-2 keine nennenswerten Unterschiede in den Extraktionsausbeuten zu erkennen. Im Falle des Bodens KU-2 wäre zu überprüfen, ob die TENAX-Menge mit einem Boden/TENAX-Verhältnis von 1:2 noch zu gering bemessen war. Der Standortboden FZ-2 wurde nur mit dem Boden/TENAX-Verhältnis von 1/0,5 extrahiert. Vermutlich wird auch hier durch eine ausreichende TENAX-Menge das Ergebnis nach oben korrigiert und damit der Unterschied zwischen beiden Methoden geringer.

Ferner fällt auf, dass sich die mit Hilfe von HPCD bzw. TENAX extrahierten Verhältnisse der mobilen zu den immobilen Anteilen unterscheiden. Eine HPCD-Lösung extrahiert prozentual auf den gesamt extrahierten Anteil gesehen eine größere Menge mobiler MKW als TENAX. Dies wird zum Beispiel an dem Boden FZ-1 deutlich. Hier wird von beiden Adsorbentien etwa die gleiche Gesamt-MKW-Menge, von HPCD-Lösung 696 mg/kg und unter Zusatz von TENAX 641 mg/kg, extrahiert. Der mobile Anteil beträgt im Falle der HPCD-Extraktion jedoch 48 % gegenüber 24 % bei der TENAX-Extraktion. Gleiches wird auch für die Böden KU-1 und FZ-1 bis 4 beobachtet.

Aus den Böden KU-1, FZ-1 und FZ-2 wurden hauptsächlich Anteile der immobilen Fraktion extrahiert. Bei diesen Böden überwiegt, wie die entsprechenden GC-Chromatogramme (A-Abbildung 58 bis A-Abbildung 66) zeigen, auch der Anteil an höher kondensierten MKW (C_{22} - C_{40}).

In Tabelle 37 und Abbildung 69 werden die Ergebnisse der aeroben Abbaueversuche und der TENAX- bzw. HPCD-Extraktionen vergleichend gegenübergestellt.

Tabelle 36: MKW-Bestimmung: Ergebnisse der TENAX- bzw. HPCD-Extraktion der Standortböden.

Angegeben sind die MKW-Gesamtgehalte und die HPCD- bzw. TENAX-extrahierten Gehalte in [mg/kg] und der jeweilige extrahierte mobile Anteil in % des per 3-Phasen-Extraktion ermittelten Gehaltes der Böden WO-2, WO-3, WO-4, KU-1, KU-2, FZ-1, FZ-2, FZ-3 und FZ-4. Aufgeführt sind die mit den Boden/TENAX-Verhältnissen 1:0,5, 1:1,2 und 1:2 extrahierten Gehalte in mg/kg. Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Standortboden | DIN ISO 16703: 2005-12 | HPCD-Extraktion | | Tenax-Extraktion | | |
|---------------|---------------------------|---------------------------------------|--|----------------------------|---|---|
| | Gesamtgehalt [mg/kg] | HPCD extrahierbarer Gehalt [mg/kg] | mobiler Anteil in [%] des HPCD-Extrahierbaren | Boden/Tenax- Verhältnis | TENAX extrahierbarer Gehalt [mg/kg] | mobiler Anteil in [%] des Tenax- Extrahierbaren |
| WO-2 | 475 | < 50 | - | 1:0,5 | < 18 | - |
| WO-3 | 1023 | < 45 | - | 1:0,5 | < 45 | - |
| WO-4 | 330 | < 33 | - | 1:0,5 | < 54 | - |
| KU-1 | 2391 | 429 | 25 | 1:0,5 | 108 (< BG) | 6 (<BG) |
| | | - | - | 1:1,2 | < 72 | - |
| | | - | - | 1:2 | < 72 | - |
| KU-2 | 4704 | 2538 | 101 | 1:0,5 | 1261 | 92 |
| | | - | - | 1:1,2 | 1483 | 95 |
| | | - | - | 1:2 | 1656 | 95 |
| FZ-1 | 2340 | 696 | 48 | 1:0,5 | 641 | 24 |
| FZ-2 | 4135 | 1159 | 60 | 1:0,5 | 634 | 46 |
| FZ-3 | 1636 | 919 | 97 | 1:0,5 | 514 | 89 |
| | | - | - | 1:1,2 | 862 | 84 |
| | | - | - | 1:2 | 870 | 89 |
| FZ-4 | 1858 | 1035 | 99 | 1:0,5 | 537 | 99 |
| | | - | - | 1:1,2 | 982 | 89 |

Tabelle 37: MKW-belastete Standortböden: Gegenüberstellung der abgebauten und mittels HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten potentiell verfügbaren Schadstoffgehalte in [mg/kg].

Aufgeführt sind die Gesamtgehalte und mobilen Gehalte der Altlastenböden WO-2, WO-3, WO-4, FZ-1, FZ-2, FZ-3, FZ-4, KU-1 und KU-2, die Ergebnisse der aeroben Abbauprobe mit und ohne Nährstoffzusätze, die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalte und Restgehalte im Boden in [mg/kg] und die potentiell verfügbaren Anteile in [%]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Standortboden | ehemalig industriell genutzte Fläche | | | ehemalig militärisch genutzte Fläche | | | | ehemalige Reparatureinheit | |
|---|--------------------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------------------------|---------------|--------------|----------------|----------------------------|----------------|
| | WO-2 | WO-3 | WO-4 | FZ-1 | FZ-2 | FZ-3 | FZ-4 | KU-1 | KU-2 |
| MKW: Gesamtgehalt [mg/kg] | 475 | 1023 | 330 | 2340 | 4135 | 1636 | 1858 | 2391 | 4704 |
| C ₁₀ -C ₂₂ (mobiler Gehalt) [mg/kg] | 258 | 233 | 195 | 859 | 1494 | 1386 | 1603 | 413 | 4463 |
| Test: aerober Bodenabbau | | | | | | | | | |
| Gesamtgehalt nach 245 d Inkubation [mg/kg] | 378 [199 (<BG)] | 841 [187 (<BG)] | 205 [116 (<BG)] | 1808 [509] | 2737 [716] | 870 [618] | 807 [489] | 2076 [330] | 4246 [3957] |
| abgebaute Menge [mg/kg] | 97 [59 (<BG)] | 182 [46 (<BG)] | 125 (<BG) [79 (<BG)] | 532 [350] | 1398 [778] | 766 [768] | 1051 [1114] | 315 [83] | 458 [506] |
| abgebauter Anteil [%] | 20 | 18 | 38 | 23 | 34 | 47 | 57 | 13 | 10 |
| Test: aerober Bodenabbau mit Mikroorganismen- und Nährstoffzusatz | | | | | | | | | |
| MKW: Gesamtgehalt [mg/kg] | 401 | 836 | 307 | 1919 | 3567 | 1312 | 1444 | 1993 | 4139 |
| C ₁₀ -C ₂₂ (mobiler Gehalt) [mg/kg] | 216 | 173 | 172 | 682 | 1224 | 1099 | 1237 | 334 | 3889 |
| Gesamtgehalt nach 245 d Inkubation [mg/kg] | 282 [143 (<BG)] | 724 [158 (<BG)] | 188 [99 (<BG)] | 1681 [550] | 1663 [447] | 770 [542] | 949 [668] | 1590 [269 (<BG)] | 2519 [2333] |
| abgebaute Menge [mg/kg] | 119 [73 (<BG)] | 112 [15 (<BG)] | 119 (<BG) [73 (<BG)] | 238 [132] | 1904 [777] | 542 [557] | 495 [569] | 403 [65] | 1620 [1556] |
| abgebauter Anteil [%] | 30 | 13 | 39 | 12 | 54 | 41 | 34 | 20 | 39 |
| HPCD-Extraktion | | | | | | | | | |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] | < 50 (BG) | < 45 (BG) | < 33 (BG) | 696 [332] | 2214 [973] | 919 [889] | 1022 [1000] | 429 [106] | 2538 [2567] |
| Restgehalt nach HPCD-Extraktion [mg/kg] | 426 [228] | 1087 [357] | 297 [179] | 1561 [460] | 1921 [521] | 758 [498] | 701 [485] | 2018 [288] | 2839 [2620] |
| berechneter potentiell verfügbarer Anteil [%] | 10 | 0 | 10 | 30 | 28 | 56 | 55 | 18 | 54 |

Fortsetzung Tabelle 37: MKW-belastete Standortböden: Gegenüberstellung der abgebauten und mittels HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten potentiell verfügbaren Schadstoffgehalte in [mg/kg].
Mittelwert aus 2 Parallelen.

| Standortboden | ehemalig industriell genutzte Fläche | | | ehemalig militärisch genutzte Fläche | | | | ehemalige Reparatureinheit | |
|--|--------------------------------------|---------------|--------------------|--------------------------------------|---------------|---------------|---------------|-----------------------------------|----------------|
| | WO-2 | WO-3 | WO-4 | FZ-1 | FZ-2 | FZ-3 | FZ-4 | KU-1 | KU-2 |
| TENAX-Extraktion | | | | | | | | | |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:0,5 | < 18 (BG) | < 45 (BG) | <54 (BG) | 641 [153 (<BG)] | 634 [294] | 514 [458] | 537 [530] | 108 (<BG) [7 (<BG)] | 1261 [1159] |
| Restgehalt nach TENAX-Extraktion [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:0,5 | 457 [247] | 1035 [235] | 276 [147 (<BG)] | 1860 [638] | 3009 [987] | 1182 [874] | 1171 [927] | 2287 [369] | 3814 [3573] |
| potentiell verfügbarer Anteil [%] Boden/TENAX-Verhältnis 1:0,5 | 4 | 0 | 16 | 27 | 15 | 31 | 29 | 5 | 27 |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:1,2 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 862 [724] | 982 [876] | < 72 (BG) | 1483 [1411] |
| Restgehalt nach TENAX-Extraktion [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:1,2 | | | | | | 953 [645] | 1160 [768] | 2234 [380] | 3471 [3259] |
| potentiell verfügbarer Anteil [%] Boden/TENAX-Verhältnis 1:1,2 | | | | | | 53 | 53 | 7 berechnet über Restgehalt | 32 |
| potentiell verfügbarer Gehalt [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:2 | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | n.b. | 870 [778] | n.b. | < 72 (BG) | 1656 [1566] |
| Restgehalt nach TENAX-Extraktion [mg/kg] Boden/TENAX-Verhältnis 1:2 | | | | | | 798 [551] | | 2532 [574] | 3321 [3097] |
| potentiell verfügbarer Anteil [%] Boden/TENAX-Verhältnis 1:2 | | | | | | 53 | | | 35 |

n.b. = nicht bestimmt

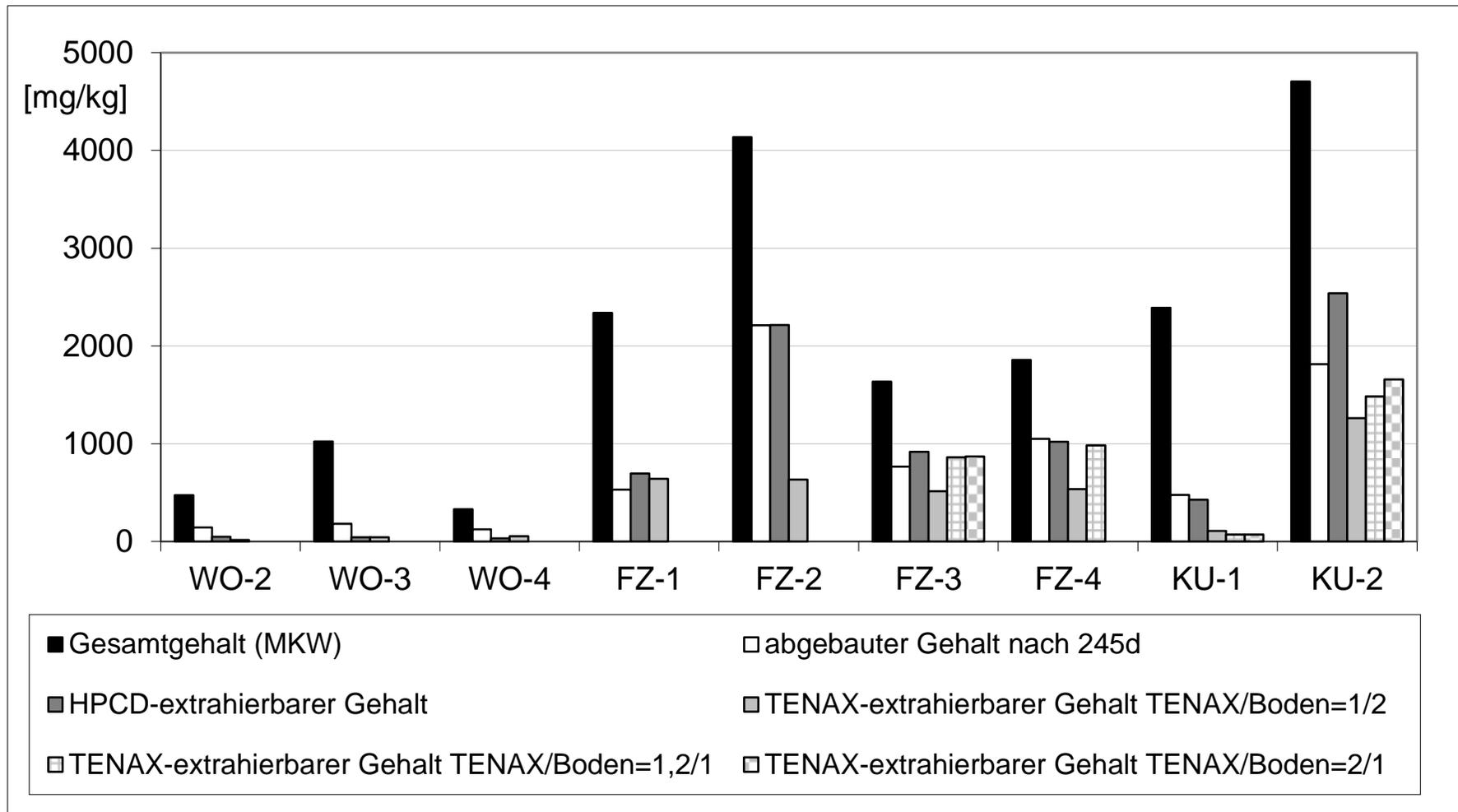


Abbildung 69: MKW-belastete Standortböden.

Vergleich der Gesamtgehalte mit den innerhalb von 245 Tagen abgebauten und den HPCD- und TENAX-extrahierbaren Gehalten in [mg/kg] (Boden/TENAX-Verhältnis 1/0,5, 1/1,2 und 1/2) für die Böden WO-2, WO-3, WO-4, FZ-1, FZ-2, FZ-3, FZ-4, KU-1, KU-2. Mittelwert aus 2 Parallelen.

In Abbildung 69 sind die Ergebnisse aller hier betrachteten mit MKW belasteten Standortböden graphisch aufbereitet. Neben dem MKW-Gesamtgehalt (C_{10} - C_{40} -Summenparameter) sind die innerhalb von 245 Tagen abgebauten und die mittels HPCD-Lösung bzw. unter Zusatz von TENAX extrahierbaren MKW-Gehalte dargestellt. Ebenfalls sind die Ergebnisse der TENAX-Extraktionen mit unterschiedlichen TENAX/Boden-Verhältnissen aufgeführt.

Für die MKW-Altlasten konnten im Rahmen analytischer Schwankungen recht gute Übereinstimmungen zwischen den Ergebnissen des aeroben Abbaus und den Ergebnissen der TENAX- bzw. HPCD-Extraktion beobachtet werden. Wobei die HPCD-Extraktion im Falle der Böden FZ-1 und FZ-3 den für einen aeroben Abbau verfügbaren Schadstoffpool geringfügig überschätzte.

Die tatsächlich abgebaute Menge kann geringer sein als durch die 3-Phasen-Extraktion vorhergesagt wird, da die Extraktionsmethode die maximale Schadstoffmenge angibt, die über einen bestimmten Zeitraum in die Wasserphase freigesetzt werden kann, also den für einen Abbau potentiell verfügbaren Schadstoffanteil. Die tatsächliche Abbauleistung wird durch nicht optimale Abbaubedingungen, wie Temperatur, pH des Bodens, durch weitere im Boden vorhandene auf einen Abbau hemmend wirkende Substanzen oder durch eine zu geringe Anzahl an zum Abbau befähigter Bodenmikroorganismen beeinflusst. Eine Überschätzung des Abbaus steht somit nicht im Widerspruch zu einer guten Korrelation zwischen 3-Phasen-Extraktion und aeroben Abbau.

Im Falle des Standortbodens KU-2 wird der Abbau von der HPCD-Methode deutlich überbewertet. Dieser Altlastenboden passt, da er sehr hoch belastet ist und die Schadstoffe zum Teil in Phase vorlagen, nicht ins Untersuchungsspektrum. Aufgrund der Ergebnisse kann davon ausgegangen werden, dass der Laborabbau nicht ausreichend war und vorzeitig zum Erliegen kam. Neben den oben bereits erwähnten hemmenden Milieubedingungen ist es aufgrund des sehr hohen Schadstoffgehaltes möglich, dass sich im Laufe des Abbaus MKW-Cluster bildeten. Zuerst werden die kurzkettigen MKW am Rande der MKW-Phasen abgebaut, so dass das Öl an diesen verarmt und aufgrund der Anreicherung langkettiger MKW zähflüssiger wird. Mobilere MKW werden eingeschlossen und können somit von den zum Abbau befähigten Bodenmikroorganismen nicht mehr erreicht werden, so dass der Abbau zum Erliegen kommt. Zudem zeichnete sich der Boden trotz sorgfältigen Durchmischens durch sehr inhomogene Schadstoffverteilung aus, so dass die Differenzen sicherlich auch auf starke analytische Schwankungen zurückzuführen sind.

Betrachtet man die Ergebnisse der TENAX-Extraktion, die mit einer ausreichenden TENAX-Menge erzielt wurden, ist mit diesem Extraktionsverfahren eine gute Abschätzung

des potentiell verfügbaren Anteils organischer Schadstoffe mit geringer Wasserlöslichkeit möglich. Im Falle der Extraktion des Bodens FZ-2 war die eingesetzte TENAX-Menge augenscheinlich nicht groß genug. Mit einer an die verfügbare Schadstoffmenge angepasste TENAX-Menge, sollten auch hier bessere Korrelationen mit der abgebauten Schadstoffmenge resultieren.

Zur Verdeutlichung der Ergebnisse sind in Abbildung 70 exemplarisch am Beispiel des hauptsächlich mit Dieselkraftstoff und geringen Mengen Schmieröl kontaminierten Bodens FZ-4 die Chromatogramme der Gesamtgehaltsbestimmung zu Versuchsbeginn (blau), der Restgehaltsbestimmung im Boden nach TENAX-Extraktion (grün), der Restgehaltsbestimmung nach Abbau (rot) und der Restgehaltsbestimmung im Boden nach HPCD-Extraktion (rosa) vergleichend nebeneinander gestellt.

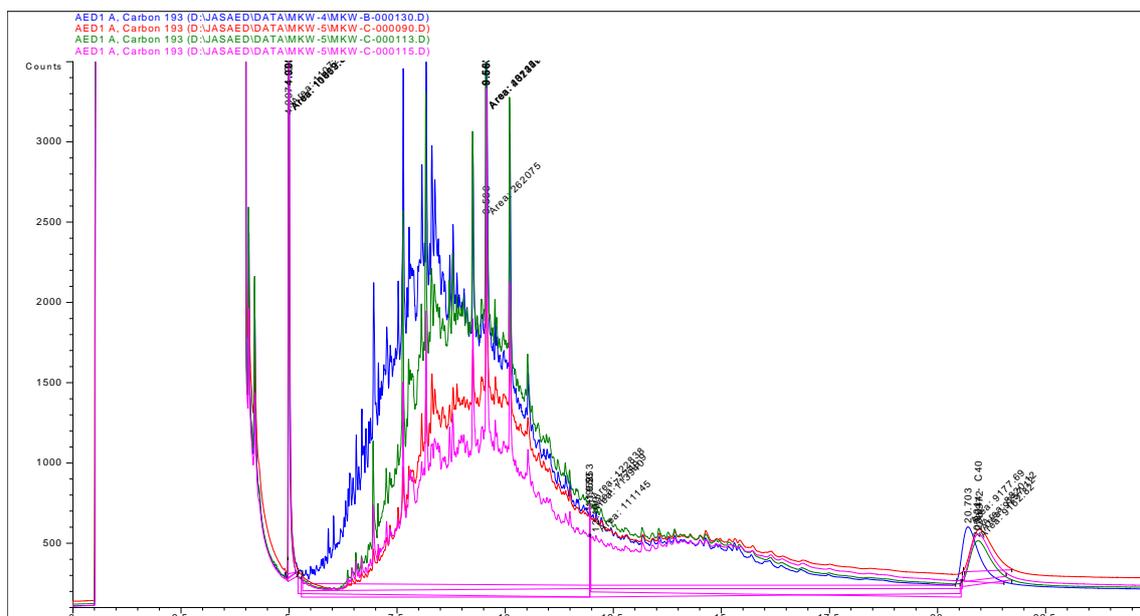


Abbildung 70: GC-Chromatogramm des Standortbodens FZ-4.

Dargestellt sind von oben nach unten gesehen: MKW-Gesamtgehalt (C_{10} - C_{40}) vor Versuchsbeginn (blau), MKW-Gehalt im Boden nach TENAX-Extraktion (grün), MKW-Gehalt nach 245 Tagen Abbau (rot) und MKW-Gehalt im Boden nach HPCD-Extraktion (rosa).

Es ist deutlich zu erkennen, dass ein Abbau der als mobil geltenden C_{10} - C_{22} -Fraktion (vorderer Bereich des Chromatogramms bis zum vertikalen Trennstrich) stattgefunden hat. Unter TENAX-Zusatz wurden ebenfalls MKW der C_{10} - C_{22} -Fraktion, aber deutlich weniger, als mittels HPCD-Lösung, extrahiert und weniger, als abgebaut wurden. Dies ist mit der zu geringen TENAX-Menge (hier Boden/TENAX = 1:0,5) zu erklären. HPCD extrahiert auch geringe Mengen der als immobil geltenden C_{22} - C_{40} -Fraktion. Der durch HPCD extrahierte MKW-Anteil ist etwas größer als der abgebaute MKW-Anteil. Durch die

HPCD-Extraktion wird der potentiell verfügbare Schadstoffanteil ermittelt. Also das, was über einen bestimmten Zeitraum ins Porenwasser freigesetzt werden kann und damit dem Abbau grundsätzlich zur Verfügung steht, aber nicht zwangsläufig auch abgebaut wird. Durch die HPCD-Extraktion wird der tatsächlich abgebaute Schadstoffanteil folglich gut vorhergesagt.

Die Chromatogramme der übrigen MKW-belasteten Böden, in welchen die gute Korrelation der Extraktionsverfahren mit den Ergebnissen der Abbaubersuche verdeutlicht wird, sind im Anhang (A-Abbildung 67 bis A-Abbildung 75) aufgeführt.

Trägt man die nach erfolgter HPCD- bzw. TENAX-Extraktion im Boden verbleibenden Rest-MKW-Gehalte gegen die Restgehalte nach den entsprechenden Abbaubersuchen auf, erhält man die in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellten Beziehungen. Eine für das TENAX-Verfahren ermittelte Steigung von 0,774 bedeutet eine unwesentliche Unterbewertung des für einen Abbau verfügbaren Schadstoffanteils und eine für das HPCD-Verfahren ermittelte Steigung von 1,023 bedeutet demnach eine geringfügige Überbewertung. Die Korrelationskoeffizienten liegen bei 0,924 für die TENAX- und bei 0,973 für die HPCD-Extraktion.

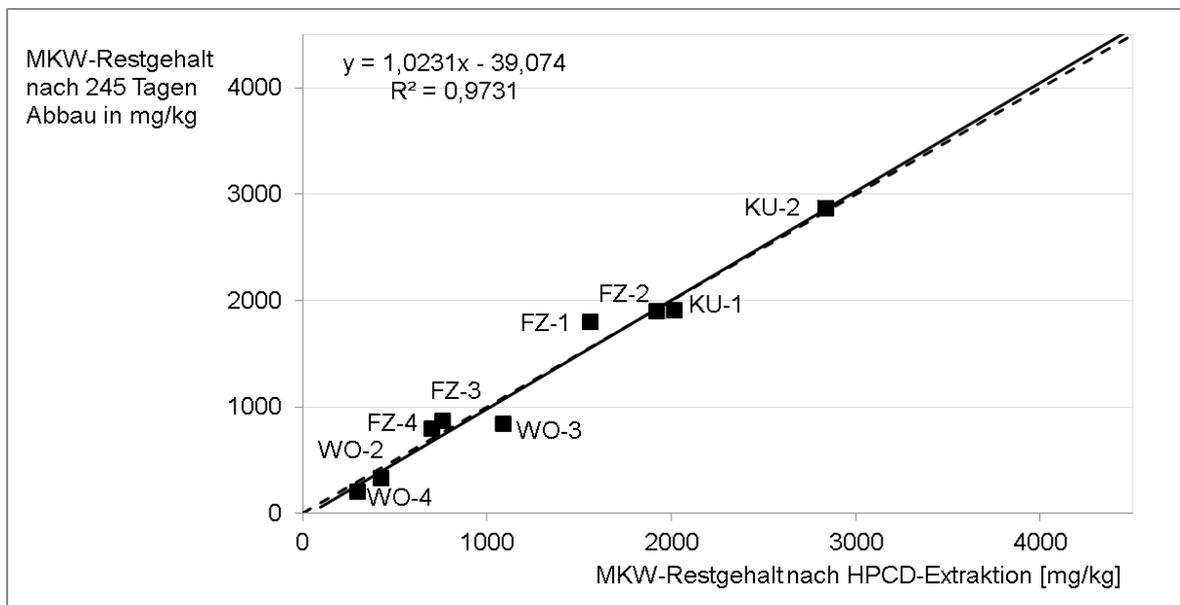


Abbildung 71: MKW-Altlasten: Ergebnisse des aeroben Abbaus nach 245 Tagen und der HPCD-Extraktion.

Aufgetragen sind die MKW-Restgehalte nach der HPCD-Extraktion gegen die entsprechenden MKW-Restgehalte nach einem 245tägigen aeroben Abbau in mg/kg. Gestrichelte Linie = 1:1-Korrelation; Mittelwert aus 2 Parallelen

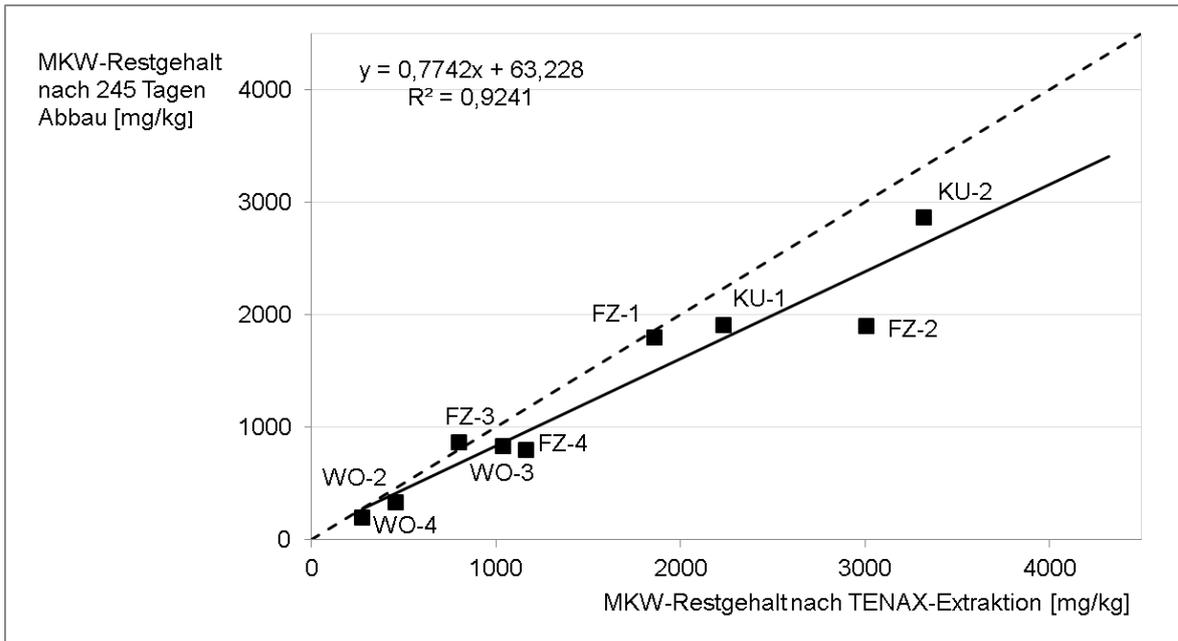


Abbildung 72: MKW-Altlasten: Ergebnisse des aeroben Abbaus nach 245 Tagen und der TENAX-Extraktion.

Aufgetragen sind die MKW-Restgehalte nach der TENAX-Extraktion gegen die entsprechenden MKW-Restgehalte nach einem 245tägigen aeroben Abbau in mg/kg. Gestrichelte Linie = 1:1-Korrelation; Mittelwert aus 2 Parallelen

Mit beiden Verfahren kann der für einen aeroben Abbau verfügbare MKW-Pool sehr gut vorausgesagt werden.

6.4.6 Erste Validierungsansätze

Im Anschluss an diese Arbeiten wurden Versuche zur Validierung beider Methoden durchgeführt.

PAK belastete Böden

Zur Validierung der Methoden für die Schadstoffgruppe der PAK wurde der Standortboden HO-3 mittels beider Extraktionsmethoden in sechsfachem Ansatz untersucht.

Im Falle der HPCD-Extraktion wurden 10 g (TM) Boden mit 200 ml einer 50 mM HPCD-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Es wurden die 16 EPA-PAK bestimmt. In Tabelle 38 sind die Ergebnisse dargestellt. Es wurden Standardabweichungen zwischen 5,2 und 13,5 % je nach PAK erreicht. Diese lagen somit in der gleichen Größenordnung wie die Standardabweichung der PAK-Gesamtgehaltsbestimmung nach DIN ISO 13877: 2000-01.

Tabelle 38: PAK-belasteter HO-3-Standortboden: Ergebnisse der 6fach-HPCD-Extraktion
 Aufgeführt sind der HPCD-extrahierbare Gehalt für die einzelnen 16 EPA-PAK in [mg/kg] als Mittelwert aus 6 Extraktionen und die berechneten Standardabweichungen in [mg/kg] und in [%].

| | HPCD [mg/kg] | Standardabweichung [mg/kg] | Standardabweichung [%] |
|-----------------------|-----------------|-------------------------------|---------------------------|
| Naphthalin | 0,19 | 0,01 | 6,2 |
| Acenaphthylen | < 0,01 | - | - |
| Acenaphthen | < 0,01 | - | - |
| Fluoren | n.b. | - | - |
| Phenanthren | 0,24 | 0,02 | 9,5 |
| Anthracen | 0,12 | 0,02 | 13,5 |
| Fluoranthen | 0,99 | 0,08 | 8,4 |
| Pyren | 0,83 | 0,05 | 6,3 |
| Benzo[a]anthracen | 0,87 | 0,05 | 5,2 |
| Chrysen | 0,74 | 0,05 | 6,3 |
| Benzo[b]fluoranthen | 0,96 | 0,07 | 7,7 |
| Benzo[k]fluoranthen | 0,49 | 0,03 | 5,5 |
| Benzo[a]pyren | 1,23 | 0,07 | 6,0 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 0,13 | 0,01 | 6,9 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 0,91 | 0,06 | 6,2 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,99 | 0,08 | 8,5 |

n.b. = nicht bestimmt

Im Falle der TENAX-Extraktion wurden 10 g (TM) Boden mit 12 g Tenax und 200 ml einer 0,01 molaren Calciumchlorid-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Es wurden die 16 EPA-PAK bestimmt. In Tabelle 39 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Standardabweichung lag zwischen 5,5 und 12,5 % je nach PAK und damit in der gleichen Größenordnung wie für das HPCD-Verfahren.

Tabelle 39: PAK-belasteter HO-3-Standortboden: Ergebnisse der 6fach-TENAX-Extraktion.

Aufgeführt sind der TENAX-extrahierbare Gehalt für die einzelnen 16 EPA-PAK in [mg/kg] als Mittelwert aus 6 Extraktionen und die berechneten Standardabweichungen in [mg/kg] und in [%].

| | TENAX [mg/kg] | Standardabweichung [mg/kg] | Standardabweichung [%] |
|-----------------------|------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Naphthalin | < 0,01 | - | - |
| Acenaphthylen | < 0,01 | - | - |
| Acenaphthen | < 0,01 | - | - |
| Fluoren | n.b. | - | - |
| Phenanthren | 0,18 | 0,02 | 8,5 |
| Anthracen | 0,07 | 0,01 | 9,4 |
| Fluoranthren | 0,86 | 0,09 | 9,9 |
| Pyren | 0,74 | 0,09 | 12,5 |
| Benzo[a]anthracen | 0,65 | 0,05 | 8,3 |
| Chrysen | 0,54 | 0,04 | 7,5 |
| Benzo[b]fluoranthren | 0,74 | 0,04 | 5,5 |
| Benzo[k]fluoranthren | 0,37 | 0,03 | 8,4 |
| Benzo[a]pyren | 0,90 | 0,07 | 7,8 |
| Dibenzo[ah]anthracen | 0,08 | 0,01 | 6,8 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 0,52 | 0,06 | 12,3 |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 0,52 | 0,05 | 8,8 |

n.b. = nicht bestimmt

MKW-belastete Böden

Zur Validierung der Methoden für die Schadstoffgruppe der MKW wurde der Standortboden FZ-4 jeweils sechsmal unter Zusatz von HPCD bzw TENAX extrahiert.

Im Falle der HPCD-Extraktion wurden 25 g (TM) Boden mit 500 ml einer 50 mM HPCD-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Es wurde der MKW-Summenparameter (C₁₀-C₄₀) und der mobile (C₁₀-C₂₂) und der immobile (C₂₂-C₄₀) Anteil bestimmt. In Tabelle 40 sind die Ergebnisse dargestellt.

Tabelle 40: MKW-belasteter FZ-4-Standortboden: Ergebnisse der 6fach HPCD-Extraktion.
Aufgeführt sind die HPCD-extrahierbaren Gehalte für die Fraktionen C₁₀-C₄₀, C₁₀-C₂₂ und C₂₂-C₄₀ als Mittelwerte aus 6 Extraktionen sowie die Standardabweichungen in [mg/kg] und in [%].

| | | C ₁₀ -C ₄₀ | C ₁₀ -C ₂₂ | C ₂₂ -C ₄₀ |
|--------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| HPCD | [mg/kg] | 1021,7 | 1000,1 | 16,4 <BG |
| Standardabweichung | [mg/kg] | 10,9 | 7,0 | 8,0 |
| Standardabweichung | [%] | 1,1 | 0,7 | 49,1 |

Die Standardabweichung lag für C₁₀-C₄₀ bei 1,1 % und damit deutlich unter der Standardabweichung für die MKW-Gesamtgehaltsbestimmung nach DIN ISO 16703: 2005-12.

Im Falle der TENAX-Extraktion wurden 10 g (TM) Boden mit 200 ml einer 0,01 molaren Calciumchlorid-Lösung 24 Stunden horizontal geschüttelt. Die Aufarbeitung wurde auf die bereits oben beschriebene Weise durchgeführt. Es wurde der MKW-Summenparameter (C₁₀-C₄₀) und der mobile (C₁₀-C₂₂) und der immobile (C₂₂-C₄₀) Anteil bestimmt. In Tabelle 41 sind die Ergebnisse dargestellt. Die Standardabweichung lag für C₁₀-C₄₀ bei 6,6%.

Tabelle 41: MKW-belasteter FZ-4-Standortboden: Ergebnisse der 6fach TENAX-Extraktion.

Aufgeführt sind die TENAX-extrahierbaren Gehalte für die Fraktionen C₁₀-C₄₀, C₁₀-C₂₂ und C₂₂-C₄₀ als Mittelwerte aus 6 Extraktionen sowie die Standardabweichungen in [mg/kg] und in [%].

| | | C ₁₀ -C ₄₀ | C ₁₀ -C ₂₂ | C ₂₂ -C ₄₀ |
|--------------------|---------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| TENAX | [mg/kg] | 981,5 | 876,0 | 108,3 <BG |
| Standardabweichung | [mg/kg] | 65,1 | 54,0 | 16,2 |
| Standardabweichung | [%] | 6,6 | 6,2 | 14,9 |

Eine sehr gute Reproduzierbarkeit beider Verfahren sowohl für die Bestimmung der PAK als auch der MKW kann somit eindrucksvoll aufgezeigt werden. Ebenso zeigen die Daten, dass eine Vergrößerung des Testansatzes auf 10 bis 25 g inklusive einer Anpassung des Extraktionsvolumens keinerlei Nachteile in der Handhabung der Methoden erkennen ließen und reproduzierbare Resultate erzielt wurden.

6.4.7 Zusammenfassung des Schrittes 4

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass sich beide 3-Phasen-Extraktionen als robust gegenüber variierender Probenmengen und gegenüber zum Teil sehr hoher Schadstoffgehalte erwiesen haben. Eine Extraktionszeit von 24 Stunden reicht für beide Verfahren zum Erreichen des Schadstoff-Adsorber-Gleichgewichtes aus. Aufgrund der hohen Mengen an vorzuhaltendem TENAX und der etwas aufwändigeren Abtrennung des TENAX-Materials nach erfolgter Extraktion erscheint die HPCD- Methode für die Routineanalytik geeigneter.

Folgende Aussagen können für die Altlastenböden gemacht werden:

- In keinem der Altlastenböden sind noch nennenswerte PAK-Mengen abbaubar, was sowohl mittels HPCD- als auch mittels TENAX-Methode sehr gut vorhergesagt wird. Eine Umweltgefährdung ausgehend von der PAK-Kontamination ist somit nicht zu erwarten.
- Es bestehen sehr hohe MKW-Belastungen mit zum Teil sehr hohem mobilem Anteil. Es werden noch Abbauraten zwischen 12 und 57 % erreicht, obwohl es sich um sehr alte Kontaminationen handelt. Aufgrund der Probenbehandlung wurden MKW-Einschlüsse aufgebrochen und die Schadstoffe homogener verteilt, so dass ein weiterer Abbau möglich war.
- Die HPCD-Methode sagt den für Abbauprozesse verfügbaren MKW-Anteil gut voraus, wobei eine leichte Überbewertung besteht. Dieses Ergebnis spricht nicht gegen eine Eignung dieses Verfahrens, da die Methode den Schadstoffanteil angibt der prinzipiell, also maximal möglich für einen Abbau zur Verfügung steht. Die Aussagen hinsichtlich verfügbarer MKW-Anteile für einen Abbau bzw. eine Mobilisierung, die durch die HPCD-Extraktion gemacht werden können, decken sich mit denen, die aufgrund der Aufteilung in mobile und immobile Anteile vorgenommen wurden.
- Das TENAX-Verfahren extrahiert bei Verwendung ausreichender TENAX-Mengen vergleichbare Schadstoffmengen wie das HPCD-Verfahren. Jedoch weicht das Extraktionsmuster vom Abbaumuster leicht ab. TENAX extrahiert vermehrt die weniger gut abbaubaren länger-kettigen MKW.
- Von den MKW-belasteten Böden ist aufgrund der Ergebnisse des Abbaus bzw. der Extraktionsmethoden noch mit einer Mobilisierung und einer damit einhergehenden Umweltgefährdung zu rechnen.

Ferner können folgende allgemeine Feststellungen gemacht werden:

- Beide Verfahren sind einfache Schüttelverfahren. Sie sind für Routinelabore schnell und ohne großen instrumentellen Aufwand durchführbar.
- Eine Vergrößerung des Probenansatzes auf 20 bis 25 g Boden ist sinnvoll und für beide Methoden durchführbar.
- Im Falle der TENAX-Extraktion ist eine ausreichende Menge TENAX einzusetzen.
- Die Reinigung und Vorkonditionierung des TENAX birgt eine nicht zu missachtende Gefahr von Schadstoffverschleppungen. Da die HPCD-Lösung nach Gebrauch verworfen wird, ist bei dieser Methode die Gefahr einer Verschleppung nicht gegeben.
- Beide Methoden sind auch für die Schadstoffgruppe der MKW geeignet, wobei die HPCD-Methode aufgrund der besseren Korrelation mit dem abbaubaren MKW-Muster dem TENAX-Verfahren vorzuziehen ist.
- Beide Verfahren sind in einem weiten Konzentrationsbereich, der über den eigentlichen Einsatz – der Frage nach Wiedernutzung der Böden - hinausgeht, einsetzbar.

7 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der Untersuchung und Bewertung von Altlasten und altlastverdächtigen Flächen führt der Schadstoffgesamtgehalt als alleiniger Bewertungsmaßstab zu einer unrealistischen Überbewertung des von der Kontamination ausgehenden Risikos für die Umwelt (Semple et al., 2003, Stokes et al., 2005, Doick et al., 2006). Auch in §5 Absatz 4a der Verordnung zur Änderung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung wird darauf hingewiesen, dass bei der Entscheidung über Sanierungsmaßnahmen [...] auch die natürliche Schadstoffminderung, welche nach §2 Nummer 12 dieser Änderungsverordnung als „Verringerung der Masse [...], der Konzentration [...] oder der Mobilität von Schadstoffen im Boden [...] aufgrund naturbedingter biologischer, physikalischer und chemischer Prozesse“ definiert wird, zu berücksichtigen ist. Für die Risikobewertung sind mobile bzw. mobilisierbare Schadstoffanteile und nicht Gesamtgehalte entscheidend (Semple et al., 2003; Papadopoulos et al., 2007; Diplock et al., 2009; Braida et al., 2004; Stroud et al., 2009; Alexander, 2000; Reid et al., 2000a). In Abbildung 73 werden die Zusammenhänge zwischen Schadstoffgesamtgehalten, potentiell und aktuell verfügbaren Schadstoffgehalten, wie sie sich in der Bodenmatrix und im Porenwasser darstellen, verdeutlicht.

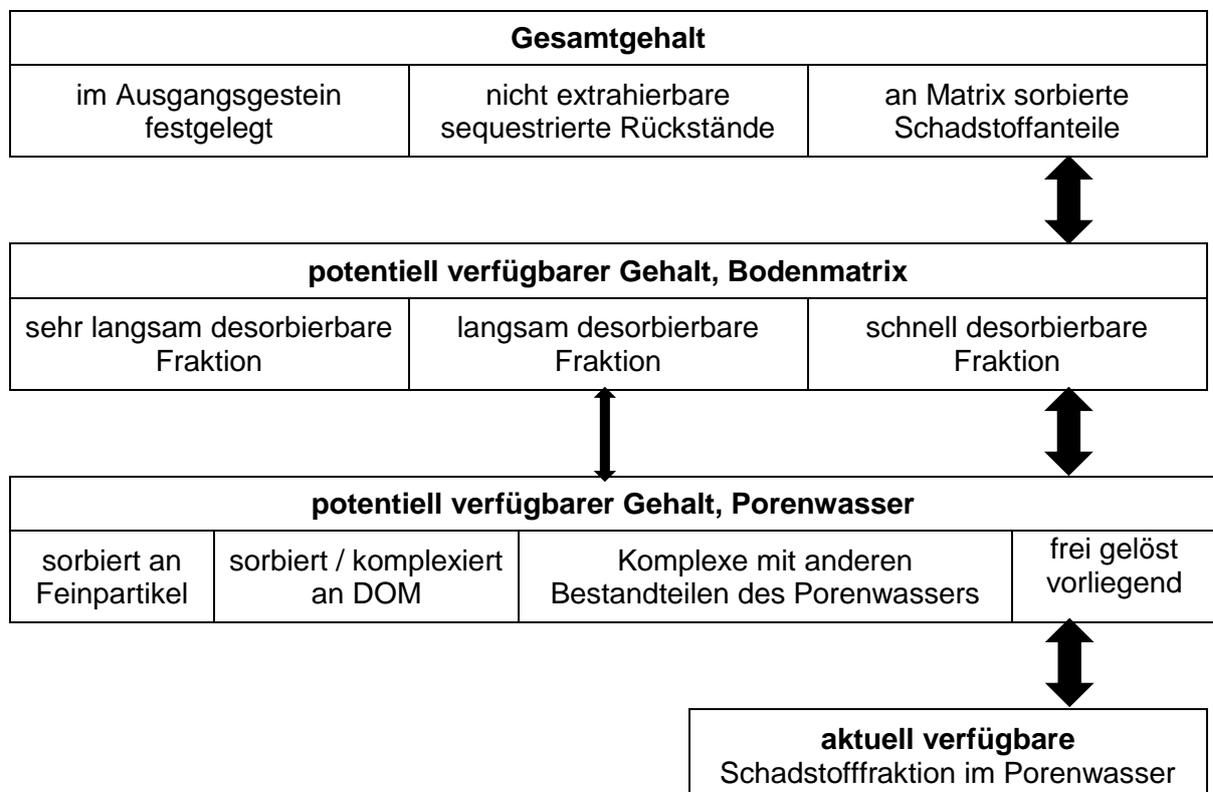


Abbildung 73: Verfügbarkeit von Kontaminanten in Böden als Ergebnis von Komplex-Wechselwirkungen in der Bodenmatrix und dem Porenwasser.
Kördel et al. (2012)

Schadstoffe, die irreversibel in der Bodenmatrix gebunden sind und von der Bodenlösung nicht abgelöst werden können, stehen für Abbau- und Transportprozesse innerhalb des Bodens nicht zur Verfügung. Die potentiell verfügbare Schadstofffraktion, welche an die Bodenmatrix reversibel sorbiert ist, kann in eine schnell, langsam und sehr langsam desorbierbare Fraktion unterteilt werden, d.h. die Desorption verläuft in Stunden bis Tagen, bzw. Monaten und Jahren ab. Dabei stellt die schnell desorbierbare Fraktion, welche im Gleichgewicht mit dem Bodenporenwasser steht, für Abbauprozesse die wichtigste Fraktion dar (Alexander, 2000). Sehr langsam desorbierbare Schadstoffanteile werden von Bodenmikroorganismen kaum bis gar nicht verstoffwechselt, da die Aufrechterhaltung der zum Abbau der Schadstoffe benötigten Stoffwechselvorgänge für die Bodenmikroorganismen über diesen langen Zeitraum der Desorption energetisch ungünstig ist.

Ein weiterer Teil der verfügbaren Schadstofffraktion liegt an feine Bodenpartikel sorbiert bzw. komplexiert an DOM im Porenwasser gelöst vor. Abhängig von den Boden- und Schadstoffeigenschaften ist lediglich ein kleiner Anteil der potentiell verfügbaren Fraktion im Porenwasser frei gelöst. Für stark sorbierende Substanzen wie PAK ist die frei im Porenwasser gelöste Konzentration sehr gering (Tabelle 3). Gerade für hydrophobe Schadstoffe muss auch die von der Bodenmatrix desorbierende Fraktion betrachtet werden, da nicht nur die sehr geringe im Porenwasser gelöste Menge für Bodenmikroorganismen eine Rolle zu spielen scheint.

In Altlasten ändert sich das Spektrum der Kontaminanten mit der Zeit. So nimmt die Konzentration der 2- und 3-Ring PAK durch Abbauprozesse innerhalb der Kontaminationsgeschichte signifikant ab. Im Falle der MKW werden vorrangig die kurzketten Kohlenwasserstoffe abgebaut, d.h. die mobile, verfügbare Schadstofffraktion nimmt mit der Zeit ab. Trotz alledem werden auch noch nach jahrzehnte zurückliegendem Schadenseintritt signifikante Mengen der Kontaminanten detektiert. Für die Standortbewertung ist es daher wichtig zu erfahren, ob diese Schadstoffmengen den Bodenmikroorganismen für Abbauprozesse noch verfügbar sind. Basierend auf der Hypothese, dass die Substanzaufnahme durch die Bodenmikroorganismen hauptsächlich über das Porenwasser vollzogen wird (Nakahara et al, 1977; Ogram et al, 1985), sollte die prinzipiell abbaubare Schadstofffraktion im Boden im Gleichgewicht mit der Bodenlösung stehen und der schnell und eventuell einem Teil der langsam desorbierbaren Schadstoffmenge entsprechen (Cornelissen et al., 1998).

Ziel der vorliegenden Dissertation „Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion - Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten“ war es, aus einem Pool bereits in der Literatur beschriebener, möglicherweise geeigneter

Methoden, die Verfahren herauszuarbeiten, die in der Lage sind, den für einen mikrobiellen Abbau zur Verfügung stehenden Anteil hydrophober Schadstoffe vorher sagen zu können, so dass eine differenziertere Risikobewertung des Standortes durch Einbeziehung der Verfügbarkeit möglich ist (Terytze et al., 2011).

Grundlage der Auswahl geeigneter Methoden zur Erfassung der verfügbaren Schadstoffanteile in Böden waren die in DIN EN ISO 17402:2011-09 aufgestellten Forderungen bezüglich der Wirkungsweise ebendieser Verfahren. Die Verfahren sollten auf Prozesse mit mechanistisch-physiologischer Basis zurückzuführen sein, die in Böden und Bodenmikroorganismen ablaufen. Ausgeschlossen waren somit Verfahren, die auf empirischem Vorgehen beruhen, wie z.B. der Einsatz unterschiedlicher Lösungsmittel und Lösungsmittelgemische. Da Bodenmikroorganismen lediglich in der Lage sind im Porenwasser gelöste vorliegende Schadstoffe zu verstoffwechseln, sollten die gesuchten Verfahren in der Lage sein über die Bodenlösung diesen Schadstoffanteil aufnehmen zu können. Dies favorisierte die 3-Phasen-Extraktion, da hier der Schadstoff von einem Adsorber aus der Bodenlösung extrahiert wird. Eine weitere Forderung ist die Korrelation der Ergebnisse der chemischen Methode mit den Ergebnissen von Abbaueversuchen. Lediglich Methoden, für die eine ausreichend exakte 1:1-Beziehung zwischen extrahierbarer und bioverfügbarer Fraktion laut der hier betrachteten Studien resultierte, wurden im Weiteren näher betrachtet.

Unter Beachtung der aufgeführten Forderungen wurden vier Verfahren für eingehendere Betrachtungen ausgewählt, deren Ergebnisse am besten mit den Resultaten von aeroben Abbaueversuchen korrelierten und die bereits soweit erprobt waren, dass sie bei Eignung in annehmbarer Zeit einem Validierungsverfahren zugeführt werden könnten. Diese Verfahren waren

- die Extraktion mit einem Adsorber als dritter Phase, wie
 - TENAX (Cornelissen et al., 1998)
 - XAD-2 (Lei et al., 2004)
 - HPCD (Reid et al., 2000)
- und die Oxidation mit Kaliumperoxodisulfat (Cuypers et al., 2000).

Auf der Grundlage bereits vorliegender Daten wurde die Untersuchungsstrategie der Dissertation entwickelt.

Die vier Verfahren wurden eingehend erprobt. Dazu wurden sie unter gleichen Versuchsbedingungen getestet und miteinander verglichen. In die Untersuchungen wurden Aspekte der Robustheitsprüfungen hinsichtlich der Alterung der Kontamination, unter-

schiedlicher Schadstoff- und Bodeneigenschaften und unterschiedlicher Schadstoffmengen einbezogen.

Von keiner Arbeitsgruppe zuvor waren die vier ausgewählten Verfahren unter gleichen Bedingungen nebeneinander durchgeführt worden. Durch Vereinheitlichung der Versuchsbedingungen war ein direkter Vergleich möglich und führte in Schritt 2 der Dissertation zu einer Fokussierung weiterer Untersuchungen auf die Persulfatoxidation, das TENAX- und das HPCD-Verfahren. Während die Extraktion unter Zusatz von XAD-2 als hochsorptives Sorbens als nicht geeignet eingestuft wurde.

Robustheitsprüfungen sind für Methodvalidierungen unabdingbar. So ist es im Bereich der Bodenuntersuchungen erforderlich die Robustheit von Verfahren im Hinblick auf unterschiedliche Bodeneigenschaften und im Falle von Altlastenbewertungen zusätzlich im Hinblick auf ihre Eignung, unterschiedliche Schadstoffverfügbarkeiten bedingt durch unterschiedlich gealterte Kontaminationen abbilden zu können, zu überprüfen.

Um eine Vergleichbarkeit und eine Wiederholbarkeit der Ergebnisse der hier durchgeführten Studien zu jeder Zeit gewährleisten zu können, kamen in ihren Eigenschaften standardisierte Böden aus dem RefeSol-Programm des UBA zum Einsatz. Die Böden wurden so ausgewählt, dass sie sich in ihren Eigenschaften, welche die Sorption und den aeroben Abbau betreffen, also in ihrem organischen Kohlenstoffanteil und in der Korngrößenverteilung deutlich unterschieden. So wurden zum einen ein Boden mit sehr hohem Sandanteil und somit geringer Sorptionsfähigkeit, des weiteren ein Boden mit einem hohen C_{org} -Anteil und damit hoher Sorptionsfähigkeit und zum anderen ein Boden mit hohem Lehmanteil, d.h. einem hohen Feinporenanteil und damit einhergehenden schlechteren Bedingungen für einen aeroben Abbau, ausgewählt (Macleod and Semple, 2000).

Die Persulfatoxidation und die Extraktion mit TENAX bzw. HPCD wurden erneut einem direkten Vergleich unterzogen, wobei sich das Oxidationsverfahren als ungeeignet zur Erfassung des für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteils herausstellte.

Die Festlegung organischer Kontaminanten in die Bodenmatrix reduziert deren Bioverfügbarkeit und führt zu nicht abbaubaren Resten im Boden. Je länger die Kontaminanten in Kontakt mit der Bodenmatrix stehen, umso geringere Schadstoffmengen sind noch abbaubar, während in frisch kontaminierten Böden die Schadstoffe nach wie vor abbaubar sind (Alexander, 1995). Die Alterung in realen Altlastenböden wird zum Beispiel auch durch Faktoren wie Witterung – Regenereignisse und Trockenzeiten – und durch die Nutzung der Böden – Bewuchs, mechanische Einflüsse etc. - beeinflusst. Die Erprobung der Verfahren an dotierten, gealterten Böden lieferte somit zwar erste Aussagen zur Eignung der Verfahren, eine Prüfung der Methoden an Altlastenböden musste dennoch

zwingend erfolgen, um zu überprüfen, ob die chemischen Verfahren die mitunter sehr geringen Verfügbarkeiten realer Altlasten genau wiedergeben können, oder ob sie sich nur zur Untersuchung dotierter Böden eignen.

In der vorliegenden Dissertation stand mit einem Satz von elf Altlastenböden ein sehr umfangreiches Probenmaterial zur Verfügung. Die Ergebnisse anderer Arbeitsgruppen stützten sich auf Untersuchungen an deutlich weniger Böden.

Da die Schadstoffverteilung in Altlastenböden sehr inhomogen ist, ist es notwendig ausreichende Probenmengen in den einzelnen Versuchsansätzen zu untersuchen. Daher wurden die Verfahren hinsichtlich der zur Untersuchung eingesetzten Bodenmenge ebenfalls auf die Bedürfnisse der Altlastenuntersuchung angepasst und es wurden Versuchsansätze mit 10 bis 25 g Boden mit Erfolg bearbeitet.

Da PAK und MKW die Hauptschadstoffgruppen von Altlasten darstellen, wurden in der Dissertation die Verfahren an diesen beiden Stoffgruppen erprobt. In der Literatur wurden bisher hauptsächlich PAK-Kontaminationen begutachtet. Erstmals wurden hier das TENAX- und das HPCD-Verfahren gleichzeitig am gleichen Satz Altlasten für die Schadstoffgruppen PAK und erstmalig für MKW vergleichend erprobt.

Die Untersuchungsstrategie der Dissertation war schlüssig und in sich aufbauend konzipiert. Sie führte Schritt für Schritt zu neuen und fundierten Erkenntnissen hinsichtlich der zu Beginn betrachteten vier Verfahren. Das TENAX- und das HPCD-Verfahren konnten so bis zu ersten Validierungsansätzen erprobt und optimiert werden, so dass sie nunmehr für die Überprüfung in Ringtests zur Verfügung stehen. Die Dissertation lieferte grundlegende Erkenntnisse, die durch die Arbeitsgemeinschaft ISO/TC 190/SC 7/WG 8 in die Normung des HPCD- und des TENAX-Verfahrens eingearbeitet wurden. Dies betrifft vor allem die Ergebnisse bezüglich der Extraktionskinetiken, der Probenmengen, des Boden/TENAX -Verhältnisses und der MKW-Altlastenuntersuchungen.

Im Folgenden werden die Ergebnisse kritisch diskutiert.

7.1 Ergebnisse der XAD-2-Extraktion

Nach den Vorgaben von Lei et al. (2004) wurde die Extraktion mit XAD-2 mit einem Boden/XAD-2-Verhältnis von 1/4 durchgeführt. In ihren Studien sind sie zu dem Schluss gekommen, dass mit diesem Boden/Adsorber-Verhältnis – es wurden unter anderem auch Verhältnisse von 1/8 und 1/12 erprobt - gute Korrelationen in angemessener Extraktionszeit zu erreichen sind. Ebenso wie in der Studie von Lei wurde auch in der hier vorliegenden Dissertation für 2- bis 4-Ring-PAK eine relativ gute Übereinstimmung der von XAD-2 extrahierten mit der tatsächlich abgebauten Schadstoffmenge und für die

höhermolekularen PAK eine deutliche Überbewertung erzielt. Die Gleichgewichtseinstellung zwischen Adsorbiermaterial und zu adsorbierender Schadstoffmenge lag mit 14 Tagen sehr hoch, weshalb die XAD-2-unterstützte Extraktion keine brauchbare Alternative zu einem ebenfalls langwierigen und arbeitsintensiven Inkubationsversuch darstellt. Die Bindung apolarer Schadstoffe, wie die hier getesteten PAK, an das Harz verläuft zu langsam. Der Einsatz eines Adsorbens mit größerer Affinität zu hydrophoben Stoffen ist empfehlenswert, um die Extraktionszeit zu verkürzen.

Ebenfalls wird der Einsatz der, bezogen auf die Bodenmenge, vierfachen Adsorbiermenge als sehr kritisch angesehen, da so die Adsorptionsverhältnisse in der Boden/Adsorbier-Suspension umgekehrt werden und möglicherweise zu große Schadstoffmengen an den Adsorbier sorbieren. Mit großen Adsorbiermengen erhöht sich das Risiko von Verschleppungen durch an den Adsorbier haftender Bodenpartikel.

Bei der Analytik der mit Hilfe des XAD-2-Harzes extrahierten Schadstoffe ergaben sich Schwierigkeiten, welche sich in Peaküberlagerungen und schlechter Auftrennung während der Hochdruckflüssigkeitschromatografie ausdrückten. Diese wurden durch Harzbestandteile hervorgerufen, welche durch den starken mechanischen Abrieb während der mehr als zweiwöchigen Schüttelextraktion in den Probenansatz gelangten.

Da mit TENAX ein deutlich besser geeigneter Adsorbier existiert, der hydrophobe Schadstoffe deutlich schneller – innerhalb weniger Stunden – adsorbiert und gegen mechanischen Abrieb weniger anfällig ist, wurde die Extraktion mit XAD-2 nicht weiter optimiert. Vielmehr wurde das Hauptaugenmerk auf die Alternative TENAX gelegt.

7.2 Ergebnisse der Persulfatoxidation

Cuypers et al. (2000) beschreibt das organische Bodenmaterial als Material mit „expanded“-ausgedehnten und „condensed“-verdichteten Bereichen und spricht ihnen unterschiedliches Bindungsverhalten für organische Schadstoffe zu. In dem ausgedehnten Humusanteil sollen die Schadstoffe weniger fest gebunden, leicht verfügbar vorliegen und von Persulfat leicht zu oxidieren sein, während die an das verdichtete organische Material gebundenen Schadstoffanteile, schlecht verfügbar und unter diesen Bedingungen nicht oxidierbar sein sollen. Dies konnte in der hier vorliegenden Dissertation nicht bestätigt werden. Vielmehr scheint die Oxidationskraft des Persulfats zur Differenzierung unterschiedlicher Bindungsverhältnisse zu stark.

Die Persulfatoxidation nach Cuypers et al. (2000 und 2001) wurde hier an Böden mit unterschiedlichem organischen Anteil, aufdotiert mit Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]-perylen, welche sich im Sorptionsverhalten stark unterscheiden, durchgeführt. Diese

Unterschiede wurden von der Methode nicht abgebildet. Auch verschieden lang gealterte Kontaminationen mit unterschiedlich weit fortgeschrittenen Festlegungsprozessen zeigten kein differenziertes Oxidationsverhalten. Damit erwies sich das Verfahren in den hier durchgeführten Tests als ungeeignet, den für einen aeroben Abbau verfügbaren Schadstoffpool bestimmen zu können.

Aufgrund der nicht vorhandenen Sensitivität des Verfahrens für PAK und da nach Cuypers et al. (2001) die Methode für MKW wegen fehlender π -Elektronen und aufgrund eines zu hohen Ionisierungspotentials - MKW können nicht komplett zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden - als ungeeignet eingestuft wurde, wurde das Verfahren als unbrauchbar zur Erfassung des für Bodenmikroorganismen verfügbaren Schadstoffpools bewertet.

7.3 Ergebnisse der TENAX- und der HPCD-Methode

Das TENAX- und das HPCD-Verfahren gehören zu den 3-Phasen-Extraktionen. Es handelt sich um einfache Schüttelextraktionen, bei denen die zu untersuchenden Böden wässrig unter Zusatz eines Adsorbers (dritte Phase), wie TENAX oder Cyclodextrin, ausgeschüttelt werden. Die in der Wasserphase gelösten organischen Kontaminanten adsorbieren an die hydrophobe Oberfläche des TENAX bzw. werden in den hydrophoben Hohlraum des HPCD-Moleküls eingelagert und somit aus der Wasserphase entfernt. Weitere Schadstoffmengen desorbieren aus der Bodenmatrix und gehen in Lösung und werden ebenso durch den Adsorber entfernt. Das 3-Phasen-Extraktionsverfahren simuliert den Schadstoffabbau durch Bodenmikroorganismen. Die Bodenmikroorganismen entfernen den gelöst im Porenwasser vorliegenden Schadstoffanteil durch Abbau, so wie der Adsorber den Schadstoff durch Adsorption aus der Bodenlösung entfernt. Die schnell abgebauten organischen Schadstoffe werden dann durch Desorption von der Bodenmatrix erneuert, so dass der Abbau fortgeführt werden kann (Cornelissen et al., 1998). Die Vorgabe der DIN EN ISO 17402:2011-09, dass ein geeignetes Verfahren zur Ermittlung des verfügbaren Schadstoffanteils einen im Bodenmikroorganismus ablaufenden Prozess abzubilden vermag, ist somit erfüllt. Die 3-Phasen-Extraktion ermittelt die potentiell verfügbare Schadstofffraktion. Das HPCD extrahiert, da es gelöst vorliegt, nur die in der Bodenlösung gelösten Schadstoffanteile, während an das TENAX, welches in Form kleiner Kügelchen dem Probenansatz zugefügt wird, auch kleinste in der Bodenlösung vorliegende Bodenpartikel adsorbieren. Dies erfordert im Falle der TENAX-Extraktion ein Abspülen des TENAX mit einigen Millilitern Wasser zur Entfernung anhaftender Bodenpartikeln.

Aufbauend auf den Ergebnissen von Reid et al. (2000), Hickman et al. (2008) und Allan et al. (2006) wurden für das HPCD-Verfahren und auf Grundlage der Ergebnisse von Cornelissen et al. (1998 und 2001), Braida et al. (2004) und Cuypers et al. (2001 und 2002) wurden für das TENAX-Verfahren weiterführende, vertiefte, bislang fehlende, essentielle Erkenntnisse hinsichtlich ihrer Einsatzfähigkeit zur Bestimmung des für aerobe mikrobielle Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffpools gewonnen.

Extraktionskinetiken

Dringend erforderlich zur Bewertung beider Verfahren waren Aussagen über deren Extraktionskinetiken.

Es konnte gezeigt werden, dass die HPCD-Extraktionskinetik gleichgültig, ob es sich um frische oder gealterte Kontaminationen handelte, sowohl für die Extraktion von PAK als auch für MKW nach dem gleichen Muster verlief. Innerhalb einer Extraktionszeit von weniger als 24 Stunden wurde die Plateauphase sicher erreicht, d.h. ein Gleichgewichtszustand zwischen vom HPCD-Molekül komplexierter und über die Bodenlösung nachlösbarer Schadstoffe wurde erreicht. In den meisten Fällen wurde bereits in den ersten 6 Stunden die schnell desorbierbare Schadstofffraktion aus der Bodenlösung extrahiert, was auch Reid et al. (2000) mit ihren Studien bestätigen. Danach flachte die Extraktionskurve merklich ab. Geringe Mengen der langsam desorbierbaren Fraktion wurden bis zum Erreichen der Plateauphase extrahiert.

Cornelissen et al. (1998) schlagen in ihren Studien vor, dass der gesamt abbaubare Schadstoffanteil der leicht ersetzbaren, schnell desorbierbaren Fraktion eventuell plus einem kleinen Anteil der fester sorbierten Schadstofffraktion entspricht. Reid et al. (2000), Papadopoulos et al. (2007), Hickman et al. (2008) und Alan et al. (2006) legen in ihren Studien für die Bestimmung der Verfügbarkeit von PAK und Dandie et al. (2010) für die MKW-Bestimmung ebenfalls Extraktionszeiten von 20 bis 24 Stunden fest, da nach ihren Aussagen die schnell desorbierbare und potentiell abbaubare Fraktion sicher ermittelt wurde. Eine Extraktionszeit von 20 bis 24 Stunden für das HPCD-Verfahren ist demnach ausreichend.

Die wässrige Extraktion kontaminierter Böden unter Zusatz von TENAX verlief, gleichgültig ob es sich um die Extraktion frisch dotierter Böden oder um gealterte Kontaminationen handelte, stets nach der gleichen Extraktionskinetik ab. Innerhalb von 24 Stunden wurden die schnell desorbierbaren Schadstoffanteile von TENAX sorbiert. An diese schnelle Phase schloss sich im Gegensatz zur HPCD-Extraktion eine deutliche, langsame Phase, hervorgerufen durch langsame Desorption der Schadstoffmoleküle von der Bodenmatrix, an. In keinem der hier untersuchten PAK-belasteten Böden stellte sich ein

Gleichgewicht zwischen vom Adsorber sorbierter und in die Bodenmatrix nachlösbarer Schadstofffraktion ein. Dieser Umstand wurde vor allem bei der Extraktion der PAK-Altlastenböden sichtbar, da hier nicht wie bei frisch dotierten Böden über 90 % des Gesamtschadstoffanteils extrahiert wurde, sondern deutlich (<10 %) geringere Anteile. Im Falle der Extraktion der MKW-Altlastenböden konnte kein weiterer signifikanter Anstieg der TENAX-extrahierbaren Fraktion nach einer Extraktionszeit von mehr als 24 Stunden beobachtet werden. Cornelissen et al. (1998) und Braida et al. (2004) beschreiben ebenfalls biphasische Extraktionskurven für einzelne PAK. Cornelissen et al. (2001) beobachteten ein dreiphasisches Extraktionsverhalten. Sie erklären diese Ergebnisse mit der Desorptionskinetik der PAK, in der eine schnelle Anfangsphase und eine nachfolgende langsame Desorptionsphase, welche zum Teil noch in eine sehr langsame Phase unterteilt wird, beobachtet werden.

Vergleicht man die mittels HPCD- mit der mittels TENAX-Zusatz innerhalb von 24 Stunden extrahierten PAK-Fractionen, so sind diese annähernd gleich. HPCD extrahiert lediglich die in der Bodenlösung gelöst vorliegenden Schadstoffanteile. Extrahiert TENAX über eine Extraktionszeit von 24 Stunden hinaus noch deutliche PAK-Mengen muss folglich neben der Extraktion aus der Bodenlösung noch ein direkter Substanzübertritt vom Bodenpartikel auf das TENAX stattfinden. Da nur der Schadstoffanteil einem mikrobiellen Angriff zugänglich ist, der im Porenwasser gelöst vorliegt, ist der Anteil, der direkt vom Boden auf das TENAX übertritt nicht erwünscht. Eine Abgrenzung dieser beiden Desorptionsphasen ist schwierig und ohne Kompromiss nicht möglich. Eine Verlängerung der Extraktionszeit über 24 Stunden hinaus verbessert die Korrelation zwischen TENAX extrahierbarem und aerob abbaubarem Schadstoffanteil nicht, so dass eine Festlegung der Extraktionszeit auf 24 Stunden gerechtfertigt erscheint und unbedingt notwendig ist. Die in dieser Dissertation diesbezüglich gewonnenen Erkenntnisse widerlegen die Aussagen von de la Cal et al. (2008) und Cuypers et al. (2001), die eine Langzeitextraktion von mehr als 160 Stunden propagieren.

Extraktionszeiten von 6 bzw. 24 Stunden für das TENAX-Verfahren werden in der Literatur kontrovers diskutiert. Laut Cornelissen et al. (2001) entspricht eine Extraktionszeit von 6 Stunden der Hälfte der schnell desorbierbaren Fraktion für PAK, PCB und CB. De la Cal et al. (2008) und Kukkonen et al. (2004) widerlegen dies jedoch für PAK, PCB und PBDE. Beide Forschungsgruppen erkennen auch keine Korrelation bei einer Extraktionszeit von 24 Stunden, wobei Shor et al. (2003) eine Korrelation der extrahierten mit der schnell desorbierbaren Fraktion für die PAK erkennen. Einigkeit herrscht darüber, dass der schnell vom Boden desorbierbare Schadstoffanteil mit dem abbaubaren Anteil korrelieren soll.

Die in dieser Dissertation aufgestellte These, dass ab einer Extraktionszeit von mehr als 24 Stunden ein direkter Substanzübertritt vom Bodenpartikel auf das TENAX der vorrangig ablaufende Prozess ist, wird durch die in Schritt 3 dieser Dissertation gemachten Beobachtungen, untermauert. So wurde das stark hydrophobe und sehr schlecht wasserlösliche Benzo[g,h,i]perylen von TENAX zu einem hohen Anteil adsorbiert. Diese Adsorption setzte erst nach einer Extraktionszeit von mehr als 24 Stunden merklich ein. Eine Überbewertung der Verfügbarkeit stark hydrophober und schlecht abbaubarer Schadstoffe ist somit ohne Begrenzung der Extraktionszeit gegeben, d.h. eine Begrenzung der Extraktionszeit ist unumgänglich.

HPCD-Menge

Von Cornelissen et al. (1998) wird postuliert, dass eine einmalige HPCD-Extraktion lediglich die schnell desorbierbare und damit die bioverfügbare Schadstofffraktion extrahiert. Laut Doick et al. (2006) ermöglichen eine zweite und dritte Extraktion Aussagen über die langsam desorbierbare Fraktion. Auch sie kommen zum Schluss, dass vor allem die schnell desorbierbare Fraktion für den mikrobiellen Abbau entscheidend ist. Mit Hilfe einer einmaligen Extraktion der Böden wurden in der vorliegenden Dissertation bereits mehr als 90 % der HPCD-extrahierbaren Schadstofffraktion erhalten, so dass eine Beschränkung hinsichtlich einer einmaligen Anwendung unter in Kaufnahme eines akzeptierbaren analytischen Fehlers möglich ist.

In den Studien verschiedener Arbeitsgruppen wurden zur Extraktion 40 bis 90 mM HPCD-Lösungen eingesetzt (Swindell et al., 2006; Hickman et al., 2008; Doick et al., 2006). Laut Reid et al. (2000) ändert sich die extrahierte Schadstoffmenge ab einer Konzentration von 40 mM nicht mehr, so dass eine 50 mM-HPCD-Lösung ausreichende Extraktionskapazitäten besitzen sollte. Diese Aussagen konnten bestätigt werden. Versuche zur einzusetzenden HPCD-Menge zeigten in dieser Dissertation keine signifikant unterschiedlichen extrahierten Schadstoffmengen beim Einsatz von 50 mM bzw. 72,5 mM HPCD-Lösungen. Daher wurden hier alle Versuche mit einer 50 mM HPCD-Lösung durchgeführt. Bei Vergrößerung des Probenansatzes wurde die eingesetzte Menge an HPCD-Lösung entsprechend angepasst, so dass ausreichende Mengen HPCD vorlagen.

TENAX/Boden-Verhältnis

In eigenen Arbeiten, an stark MKW-belasteten Altlastenböden, wurde gezeigt, dass das Boden/TENAX-Verhältnis einen entscheidenden Einfluss auf das Ergebnis hat. Da TENAX als sehr starker Adsorber alle im Testansatz vorliegenden hydrophoben Substan-

zen adsorbiert, wie oben bereits erwähnt, kann sich seine Kapazität noch vor der Einstellung des Gleichgewichtes für Schadstoff und TENAX-Material erschöpfen. Ein Überschuss an TENAX muss folglich vorliegen, damit die Verfügbarkeit des zu bestimmenden Schadstoffes nicht unterschätzt wird und korrekte Ergebnisse geliefert werden. So wurde gezeigt, dass dieses Boden/TENAX-Verhältnis mindestens 1:1 betragen sollte. Gerade wenn noch große Schadstoffmengen verfügbar sind, ist in einem weiteren Probenansatz mit erhöhter TENAX-Menge das Ergebnis zu bestätigen. Laut Cornelissen et al. (1997) ist die Adsorptionskapazität von TENAX in etwa gleich der von organischem Kohlenstoff ($K_{PTenax} = \pm 105 \text{ L/kg}$) und sollte daher den C_{org} -Anteil um das zehnfache übersteigen. Diese TENAX-Menge ist jedoch, wie hier die Untersuchungen der MKW-Altlasten zeigten, noch zu gering bemessen.

Robustheitsprüfungen

Die TENAX-Extraktionsmethode zeigte sich robust hinsichtlich dotierter Referenzböden mit unterschiedlichen Sorptionseigenschaften, d.h. die unterschiedliche Verfügbarkeit der Schadstoffe bedingt durch deren unterschiedliche Sorption an die Bodenmatrix, wurde von dem TENAX-Verfahren wiedergegeben. Je länger ein Kontaminationsereignis zurückliegt, desto weniger Schadstoff ist aufgrund von Festlegungen in der Bodenmatrix verfügbar (Semple et al., 2003). Diese verringerte Verfügbarkeit wird durch die TENAX-Extraktion transparent, d.h. das TENAX-Verfahren zeigte sich robust gegenüber verschiedenen Alterungszuständen. Bisher wurden keine Studien – das TENAX-Verfahren betreffend – in dem hier vorliegenden Umfang durchgeführt. Daher liegen auch keine Daten zur Robustheit des Verfahrens vor. Mit dieser Dissertation ist die Lücke hinsichtlich der Klärung der Robustheit erfolgreich geschlossen worden.

Das HPCD-Verfahren zeigte sich ebenfalls robust gegenüber variierender Bodeneigenschaften.

Hatzinger und Alexander (1995) und White et al. (1997) zeigten, dass die zeitabhängige Abnahme der PAK-Verfügbarkeit für Bodenmikroorganismen zwischen Böden mit unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften differiert. Wie die in dieser Dissertation durchgeführten Untersuchungen an frischen und gealterten Kontaminationen und an Altlasten zeigen, bildet die HPCD-Extraktion das Abbauverhalten aller betrachteten PAK zu jeder Alterungsstufe ab. Die vermeintliche geringfügige Überbewertung des Phenanthrenabbaus in den dotierten Referenzböden – Schritt 3 – ist damit zu erklären, dass die HPCD-Lösung den mobilen Schadstoffanteil abbildet, also auch noch den Anteil, der während des Abbauversuchs über 90 Tage bei 20 °C in der Bodenmatrix festgelegt

wird. Es laufen Schadstoffabbau und Schadstofffestlegung in die Bodenmatrix parallel als konkurrierende Prozesse ab. Die fortschreitende Alterung der Kontamination während der Dauer des biologischen Abbaus, führt in frisch kontaminierten bzw. kaum gealterten Böden zu einer geringfügigen Überbewertung der Verfügbarkeit seitens der Extraktionsmethode. Durch die HPCD-Lösung wird folglich der potentiell abbaubare, potentiell verfügbare Schadstoffanteil abgebildet. Der Pyren-Abbau wurde etwas unterschätzt, was auch von Doick et al. (2006) beobachtet wurde. Sie begründen die Unterbewertung damit, dass die hydrophobe Höhle des β -Cyclodextrin für das Pyren-Molekül zu klein zur Bildung von 1:1-Einschlussverbindungen ist und dass stattdessen 1:2-Einschlussverbindungen möglich sind. Die Verwendung höhermolarer HPCD-Lösungen kann daher erforderlich sein. Alternativ ist der Einsatz von γ -Cyclodextrinen mit größerer hydrophober Höhle zu diskutieren.

Benzo[g,h,i]perylen wurde in den dotierten Böden über den gesamten betrachteten Alterungszeitraum kleiner 3 % des gesamt extrahierbaren Anteils extrahiert. Lediglich minimale Schadstoffmengen waren somit verfügbar. Diese Feststellung steht in Einklang mit den allgemeinen Beobachtungen, dass Benzo[g,h,i]perylen unter realen Umweltbedingungen nicht abbaubar ist. Papadopoulos et al. (2007) und Cuypers et al. (2002) beobachteten in ihren Studien jedoch eine Überbewertung der Verfügbarkeit der 5 und 6-Ring-PAK. Die Überbewertung der Verfügbarkeit höherkerniger PAK kann damit erklärt werden, dass die 5 und 6-Ring PAK zwar begrenzt verfügbar, also begrenzt mobilisierbar, aber nicht oder nur cometabolisch abbaubar sind. Dieses Ergebnis schränkt aber die Einsatzfähigkeit der Methode keinesfalls ein, da sie den maximal verfügbaren Schadstoffanteil angibt, der unter optimalen Bedingungen einem Abbau zur Verfügung steht. Dieser Schadstoffanteil kann größer als der tatsächlich abbaubare Anteil sein.

Größere Moleküle wie der 6-Ring PAK Benzo[g,h,i]perylen werden nur geringfügig – wie die Ergebnisse der Altlastenuntersuchung zeigen – von dem HPCD-Molekül eingelagert, so dass große Moleküle wie PCBs und Dioxine wahrscheinlich ebenfalls nicht oder nur geringfügig vom HPCD-Molekül komplexiert werden. Dieser vermeintliche Nachteil des HPCD-Moleküls – und zwar des hier verwendeten 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin mit sieben Glucose Einheiten – sehr große Schadstoffmoleküle schlecht bzw. unter Bildung von 1:2-Einschlussverbindungen einlagern zu können, gereicht für die Altlastenbewertung zum Vorteil. Stark hydrophobe Schadstoffe, wie 5- und 6-Ring PAK und PCB, gelten unter Umweltbedingungen als nicht abbaubar und nicht mobil, so dass das gesuchte Verfahren nicht auf diese Schadstoffe ausgerichtet sein muss. Eine Erprobung des γ -Cyclodextrin mit acht Glukoseeinheiten und einer dadurch bedingten größeren hydrophoben Höhle, wie es Stokes et al (2005) und Doick et al. (2006) vorschlagen, ist nicht notwendig.

Das HPCD-Verfahren zeigte sich demnach robust gegenüber unterschiedlich gealterter Kontaminationen mit 2- bis 6-Ring PAK. Dies steht auch im Einklang mit den Studien von Doick et al. (2006), Reid et al. (2000), Hickman et al. (2008) und Alan et al. (2006).

Untersuchungen an Altlastenböden

Die Untersuchungen der fünf mit PAK und der 9 mit MKW kontaminierten Altlastenböden ergaben hervorragende Korrelationen zwischen der HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Schadstofffraktion und der im Abbaueversuch über 245 Tage abgebauten Schadstoffmenge.

PAK-Altlasten

Der Vergleich der nach einem biologischen Abbau und nach der TENAX- bzw. HPCD-Extraktion in den Böden verbleibenden Rest-PAK-Menge resultierte, bei Betrachtung der einzelnen PAK, in Regressionsgeraden mit Steigungen nahe 1 und Regressionskoeffizienten zwischen 0,982 und 0,997 (A-Abbildung 50 bis A-Abbildung 57). Papadopoulos et al. (2007), Hickman et al. (2008) und Doick et al. (2005) erzielten in ihren Studien an Altlastenböden gute Übereinstimmungen zwischen abbaubaren und HPCD-extrahierbaren Gehalten niedermolekularer 2- bis 3-Ring PAK. Die Verfügbarkeit höhermolekularer PAK wurde in ihren Studien durch das HPCD-Verfahren überbewertet. Auch für das TENAX-Verfahren wurde durch Cornelissen et al. (1998) und Cuypers et al. (2001) lediglich für die 2- bis 4-Ring PAK eine gute Übereinstimmung zwischen abbaubarer Fraktion und der schnell desorbierbaren Fraktion berichtet. Diese Beobachtungen konnten in der Dissertation nicht bestätigt werden, da hier sehr gute Ergebnisse sowohl für die niedermolekularen 2- und 3-Ring PAK als auch für die höhermolekularen 4- bis 6-Ring PAK erzielt wurden. Durch HPCD-Lösung bzw. unter TENAX-Zusatz wurden nur sehr geringe Mengen höhermolekularer PAK extrahiert, was die sehr langsame Desorption dieser Schadstoffe aus der Bodenmatrix von Altlastenböden aufzeigt. Der PAK-Abbau in diesen Böden wird folglich durch die langsame Desorption der PAK von der Bodenmatrix limitiert.

In allen untersuchten PAK-Altlasten wurde lediglich ein sehr geringer Abbau von 0,3 bis 9,6 % des Gesamtgehaltes gemessen. Mittels der HPCD- bzw. der TENAX-Extraktionsmethoden wurden ebenfalls lediglich geringe Mengen extrahiert, welche gut mit den abbaubaren Fraktionen übereinstimmten. Mit Blick auf die PAK-Profile der Böden zeigte sich, dass die Verfügbarkeit der einzelnen PAK generell niedrig war und eine Abhängigkeit vom Molekulargewicht bzw. von der Molekülgröße nicht gegeben war. Stokes et al. (2005) beobachteten in ihren Studien ebenfalls sehr geringen Abbau und korrespon-

dierende HPCD-extrahierbare Mengen. Sie erklärten diese Befunde mit der sehr langen Alterung der Böden.

Mit 74 bis 680 mg/kg für die Summe der 16 EPA-PAK lagen die Gesamtgehalte der in dieser Dissertation untersuchten PAK-Altlasten-Böden relativ hoch, wobei gerade die 4- bis 6-Ring PAK den größten Anteil lieferten. In allen Böden lag das Verhältnis von Benzo[a]pyren zum Gesamtgehalt bei 1 zu 10, was einen hohen Grad an Alterung, also Sequestrierung in die Bodenmatrix, anzeigt, d.h. die schnell desorbierbare Schadstofffraktion ist bereits abgebaut und mit einem weiteren signifikanten Abbau ist nicht mehr zu rechnen.

Hickman et al. (2008) und Papadopoulos et al. (2007) beobachteten dagegen bei der Untersuchung von verschiedenen PAK-Altlasten, dass die für einen aeroben Abbau verfügbare Menge an 4- bis 6-Ring PAK seitens der HPCD-Extraktionsmethode überbewertet wird. In den Studien von Hickman et al. wurden signifikante Abbauraten von 18 bis 30 % des Gesamtgehaltes erreicht, wobei 2- und 3-Ring PAK zu einem höheren Anteil abgebaut wurden als 5- und 6-Ring PAK. Sie beobachteten ebenso wie Cerniglia (1992), dass die PAK-Verfügbarkeit in Abhängigkeit von der Molekülgröße und Molekülstruktur variiert.

Bei Vergleich der hier präsentierten Ergebnisse mit in der Literatur beschriebenen Daten wird ersichtlich, dass zwischen frisch kontaminierten Böden und Böden mit lange zurückliegendem Schadenseintritt deutlich zu unterscheiden ist. Schnell desorbierbare PAK sind im Laufe der Kontaminationsgeschichte durch Abbau, durch Austrag über das Porenwasser und durch Sequestrierung verschwunden. Lediglich geringe Mengen sind noch für Bodenmikroorganismen verfügbar, so dass ein weiterer signifikanter Abbau auszuschließen ist und eine biologische Sanierung dieser Altlastenböden nicht sinnvoll erscheint.

MKW-Altlasten

Der Vergleich der nach einem 245tägigen Abbauversuch und der nach HPCD- bzw. TENAX-Extraktion im Boden verbliebenen MKW-Restmenge ergab für die 9 MKW-belasteten Böden Regressionsgeraden mit Regressionskoeffizienten von 0,924 für das TENAX-Verfahren und von 0,973 für das HPCD-Verfahren. Die Steigung der Regressionsgeraden lag für das HPCD-Verfahren mit 1,023 sehr nahe bei 1, was einer sehr guten Korrelation zwischen Abbauversuch und HPCD-Methode entspricht. Für das TENAX-Verfahren war der Wert mit 0,774 deutlich niedriger. Dandie et al. (2010) erhalten in ihren Studien ebenfalls eine lineare Beziehung zwischen der HPCD-extrahierbaren und der abbaubaren Fraktion. Cuypers et al. (2001) vergleichen in ihren Arbeiten die TENAX-

extrahierbare Fraktion mit der abbaubaren Fraktion und erhalten eine gute Übereinstimmung beider Fraktionen.

Bei der Untersuchung der MKW-Altlastenböden wurden Gesamtgehalte von 330 bis 4704 mg/kg für die Summe der C₁₀ bis C₄₀ Kohlenwasserstoffe ermittelt. Eine Differenzierung in eine mobile C₁₀-C₂₂-Fraktion und eine nicht mobile C₂₂-C₄₀-Fraktion ermöglicht eine genauere Charakterisierung des Kontaminationsprofils der Böden. In einigen der hier betrachteten MKW-Altlastenböden lagen trotz Jahrzehnte zurückliegendem Schadenseintritt noch große Mengen der mobilen, als abbaubar geltenden Fraktion vor. Diese Ergebnisse sind damit zu erklären, dass MKW in Altlastenböden häufig nicht gleichmäßig in der Bodenmatrix verteilt sondern konzentriert zum Beispiel in Öltropfen vorliegen. Während eines Abbaus werden vorrangig die kurzkettigen Kohlenwasserstoffe abgebaut, die längerkettigen Kohlenwasserstoffe reichern sich an der Oberfläche solcher Klumpen an und verkapseln die Kontamination, so dass der Abbau zum Erliegen kommt. Durch Störung des Bodengefüges, z.B. während der Probenahme und der Homogenisierung werden diese Verkapselungen aufgebrochen. So konnten bei den in dieser Dissertation betrachteten Böden noch zwischen 18 und 57 % des MKW-Gesamtgehaltes im Laborversuch abgebaut werden.

Die Ergebnisse der HPCD-Extraktionen der 9 MKW-belasteten Altlastenböden korrelierten sehr gut mit den Ergebnissen der jeweiligen Abbauprobversuche (Abbildung 71). Es zeigte sich, dass vorrangig die mobile Fraktion (C₁₀-C₂₂) extrahiert und abgebaut wurde. Das von der HPCD-Lösung extrahierte Kohlenwasserstoffspektrum entsprach in den in dieser Dissertation untersuchten Altlastenböden dem jeweiligen abgebauten Muster, während von TENAX vermehrt höhermolekulare MKW extrahiert wurden. Dies wurde vor allem bei Betrachtung der Extraktions- und Abbauprobversuche des Altlastenbodens FZ-1 deutlich. Obwohl durch TENAX bzw. HPCD-Lösung annähernd gleiche Mengen der C₁₀-C₄₀-Fraktion extrahiert wurden, war im Falle der TENAX-Extraktion der Anteil der immobilen C₂₂-C₄₀-Fraktion anderthalbmal so groß wie bei der HPCD-Extraktion. Cuypers et al. (2001) beobachteten eine geringfügige Unterbewertung der schnell abbaubaren niedermolekularen und eine schwache Überbewertung schlecht abbaubarer längerkettiger MKW seitens des TENAX-Verfahrens. Dandie et al. (2010) erhielten eine 1:1-Beziehung zwischen abbaubarer und HPCD-extrahierbarer Fraktion für die mobile C₁₅-C₂₈-Fraktion, während, im Gegensatz zu den Ergebnissen der Dissertation, eine Unterbewertung der Verfügbarkeit für die C₁₀-C₁₄- und eine Überbewertung für die C₂₉-C₄₀-Fraktion resultierten.

Weitere Studien anderer Arbeitsgruppen liegen bisher nicht vor, daher sind die in dieser Dissertation erhaltenen Ergebnisse vor allem bezüglich der Bewertung von MKW-

Altlastenböden essentiell, zumal ein direkter Vergleich beider Methoden an dem gleichen Probenmaterial noch nicht durchgeführt wurde.

PAK- und MKW-Altlasten verhalten sich, wie die hier durchgeführten Studien zeigen, unterschiedlich. In den stark gealterten Altlastenböden waren zwar noch große Mengen PAK erschöpfend extrahierbar, sie desorbierten jedoch nur noch in sehr geringem Umfang und sehr langsam ins Porenwasser. Der mikrobiologische Abbau wurde durch die sehr langsame Desorption der Schadstoffe von der Bodenmatrix, also durch ihre sehr geringe Verfügbarkeit, begrenzt. In den hier untersuchten MKW-Altlasten waren im Gegensatz zu den PAK-Altlastenböden jedoch noch erhebliche Schadstoffmengen verfügbar, so dass in Abbauversuchen deutliche Abbauraten erzielt wurden. Diese Beobachtungen sind, wie oben bereits beschrieben, mit dem Vorliegen der MKW in Teerkümpfen und Öltropfen zu erklären. Mittels der HPCD- und der TENAX-Methode wurden sowohl die geringe PAK- als auch die deutliche MKW-Verfügbarkeit wiedergegeben.

Durchführbarkeit der Methoden

Die in dieser Arbeit optimierten und an elf Altlastenböden erprobten HPCD- und TENAX-Methoden zeichnen sich vor allem durch ihre einfache routinetaugliche Handhabbarkeit aus. Mit einer Standardlaborausrüstung und qualifiziertem Laborpersonal sind beide Verfahren einfach und schnell durchzuführen. Die Durchführung der Verfahren verläuft analog zum Schüttelverfahren E DIN 19527 :2010: „Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/ Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg“. So wird der Boden lediglich mit einer HPCD-Lösung anstelle einer verdünnten Calciumchloridlösung bzw. unter Zusatz von TENAX ausgeschüttelt. Nach Extraktion und anschließender Zentrifugation steht die abdekantierte HPCD-Lösung einer weiterführenden Analytik zur Verfügung. Im Vergleich zur HPCD-Extraktion ist die Abtrennung des TENAX jedoch aufwändiger und erfordert ein wenig Übung. Hier wird das TENAX nach Zentrifugation, da es leichter als Wasser ist und auf der Bodenlösung schwimmt, unter leichtem Unterdruck abgesaugt. Zudem muss das TENAX vor einer weiterführenden Analytik von anhaftenden Bodenpartikeln befreit werden, da das Ergebnis durch an diese Bodenpartikel gebundene Schadstoffe verfälscht wird. Das TENAX kann nach erfolgter gründlicher Reinigung im Gegensatz zum HPCD, welches nach Gebrauch verworfen wird, wiederverwendet werden. Dies birgt jedoch das Risiko von Schadstoffverschleppungen. Auch die große Menge an vorzuhaltendem TENAX ist für Routinelabore ein nicht zu unterschätzender Kostenfaktor.

Die relativen Standardabweichungen beider Verfahren wurden durch sechsfache Extraktion eines PAK- bzw. eines MKW-belasteten Bodens bestimmt. Je nach betrachtetem PAK wurden für das HPCD-Verfahren Standardabweichungen von 5,2 bis 13,5 % und für das TENAX-Verfahren von 5,5 bis 12,5 % ermittelt. Für die C₁₀-C₄₀-MKW-Fraktion ergaben sich Standardabweichungen von 1,1 % (HPCD) bzw. 6,6 % (TENAX). Diese Werte geben die hervorragende Reproduzierbarkeit des HPCD- und des TENAX-Verfahrens wieder und liegen deutlich unter den Standardabweichungen des oben genannten Schüttelverfahrens.

7.4 Einbeziehung der Verfügbarkeit in die Altlastenbewertung

Die Dringlichkeit und Notwendigkeit der Einbeziehung der Verfügbarkeit von Schadstoffen in die Risikobewertung kontaminierter Standorte wird bei Betrachtung der hier untersuchten Altlastenböden besonders deutlich.

Bisher werden zur Bewertung eines Altlastenbodens die Gesamtschadstoffgehalte, die mittels erschöpfender Extraktionsmethoden ermittelt werden, herangezogen. Das heisst, erste Aussagen über das Umweltrisiko, welches von einer Altlast ausgeht, lassen sich durch Deutung der Belastungsprofile einer kontaminierten Fläche machen. Dazu wurden im Falle der PAK-belasteten Böden die 16 EPA-PAK gemäß DIN ISO 13877:200-01 und im Falle der MKW-belasteten Böden der Summenparameter der Mineralölkohlenwasserstoffe nach DIN ISO 16703:2005-12 bestimmt. Abbildung 74 gibt exemplarisch einen Überblick über die PAK-Verteilung in den hier untersuchten, stark gealterten Altlastenböden. A-Abbildung 58 bis A-Abbildung 66 zeigen die Belastungsprofile der MKW-Altlasten.

Sind noch erhebliche Mengen niedermolekularer (2- bis 4-Ring-) PAK oder für die MKW entsprechend größere Mengen der mobilen C₁₀ bis C₂₂-Fraktion vorhanden, ist noch mit einem aeroben Abbau und einer Verlagerung ins Grundwasser zu rechnen.

Für die Entscheidung über eine mögliche Nachnutzung einer PAK-belasteten Fläche ist der Benzo[a]pyren-Gehalt von entscheidender Bedeutung. In Anhang 2 der BBodSchV (1999) sind für den Wirkungspfad Boden-Mensch Prüfwerte für die direkte Aufnahme des Benzo[a]pyrens festgelegt, und zwar für folgende Nachnutzungen:

- Kinderspielfläche 2 mg/kg TM
- Wohngebiete 4 mg/kg TM
- Park- und Freizeitanlagen 10 mg/kg TM
- Industrie- und Gewerbegrundstücke 12 mg/kg TM.

Für MKW sind keine Prüfwerte in der BBodSchV festgelegt. Als auffällig gelten MKW-Gesamtgehalte von einigen tausend mg/kg.

Tabelle 42 vergleicht die Bewertung der Standorte aufgrund des Belastungsprofils und der Gesamtschadstoffgehalte mit der Bewertung unter Berücksichtigung der verfügbaren Schadstoffanteile. Aussagen werden bezüglich der Nachnutzung der Altstandorte für Kinderspielflächen, Wohngebiete, Park- und Freizeitflächen und Industrieanlagen gemacht.

Betrachtet man die einzelnen Belastungsprofile der vorliegenden Altlasten, wird deutlich, dass 2- und 3-Ring-PAK in ihrem Vorkommen deutlich reduziert sind, d.h. über die Jahre des Bestehens der Kontamination bereits stark abgebaut wurden. Mit ihrem weiteren Abbau und einem möglichen Eintrag ins Grundwasser ist in den hier vorliegenden Altlasten noch zu rechnen. Auch der Gehalt an Benzo[a]pyren schränkt die Nachnutzung der Standorte stark ein, da die in der BBodSchV festgelegten Prüfwerte deutlich überschritten werden. Bezieht man jedoch die verfügbaren PAK-Schadstoffanteile ermittelt per HPCD- bzw. TENAX-Extraktion in die Bewertung ein, ist in keinem der Fälle mit einem signifikanten Abbau zu rechnen, da die Schadstoffverfügbarkeit sehr gering ist. Auch der verfügbare Benzo[a]pyrengesamtgehalt ist so niedrig, dass für die Böden HO-1, HO-3 und WO-3 alle Nachnutzungen möglich sind. Lediglich für die Böden WO-2 und WO-4 besteht eine Einschränkung für die Nutzung als Kinderspielflächen. Die Wiedereingliederung dieser Standorte in den Wirtschaftskreislauf durch entsprechende Nutzung ist machbar.

Im Falle der MKW-Altlasten KU-2, FZ-1, FZ-2, FZ-3 und FZ-4 sind auch nach jahrzehnte zurückliegendem Schadenseintritt noch erhebliche Mengen der mobilen C₁₀-C₂₂-Fraktion vorhanden, die aufgrund der Lagerung, wie bereits beschrieben, einem aeroben Angriff entgangen sind. Ein Abbau und eine Verlagerung der Schadstoffe sind in der aktuellen Lagerungsform nicht möglich. Durch Eingriff in die Bodenstruktur, z.B. bei der Bearbeitung des Bodens, wie Ausbaggern, Pflügen, Probenahme etc. können diese Verkapselungen aufgebrochen werden und ein Abbau und eine Verlagerung der Kontaminationen sind möglich. Lediglich die Böden WO-2 und WO-4 gelten aufgrund ihres Gesamt-MKW-Gehaltes von < 1000 mg/kg als unauffällig. Bezieht man die durch HPCD- bzw. TENAX-Extraktion ermittelten verfügbaren Schadstoffgehalte in die Betrachtung mit ein, minimiert sich die Umweltgefährdung der Böden WO-3, KU-1, FZ-1 und FZ-3, da für diese Böden deutlich geringere verfügbare Anteile ermittelt wurden. Eine Nachnutzung dieser Böden als Anbauflächen für nachwachsende Rohstoffe kann in Betracht gezogen werden. Lediglich die Böden KU-2, FZ-2 und FZ-4 weisen hohe verfügbare Schadstoffanteile auf. Eine Sanierung der Böden ist angezeigt und wird den Gesamtschadstoffgehalt nachhaltig verbessern, womit das Umweltrisiko minimiert und eine Nachnutzung ermöglicht wird.

Die Einbeziehung der Verfügbarkeit ermöglicht, wie hier eindrucksvoll gezeigt wird, eine wesentlich präzisere Risikobewertung der Standorte. Unter Einbeziehung der verfügbaren Schadstoffanteile ergeben sich so für einige Böden trotz hoher Schadstoffgesamtgehalte und Überschreitungen der Prüfwerte durchaus geeignete Nachnutzungsmöglichkeiten, so dass eine Wiedereingliederung dieser Standorte in den Wirtschaftskreislauf erfolgen kann.

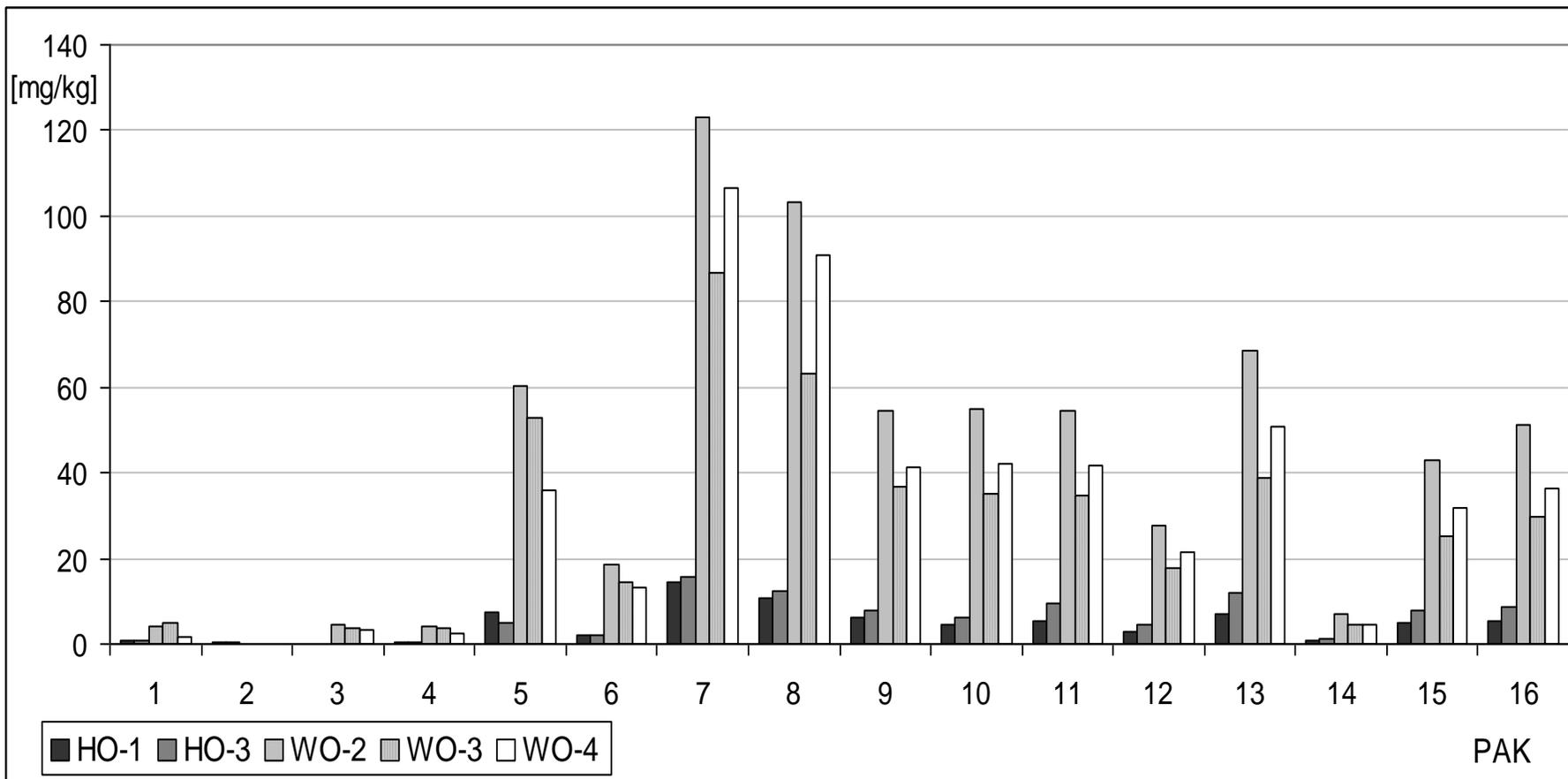


Abbildung 74: PAK-Spektrum der untersuchten Altlastenböden.

Aufgetragen sind die mittels DIN ISO 13877 bestimmten Gesamtgehalte der einzelnen 16 EPA-PAK in [mg/kg]. Mittelwert aus 2 Parallelen.

- | | | | |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthren | 11 Benzo[b]fluoranthren | 15 Benzo[g,h,i]perylene |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthren | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |

Tabelle 42: Bewertung der Altlasten anhand der Gesamtschadstoffgehalte bzw. über die verfügbaren Schadstoffgehalte.
 Aufgeführt sind die PAK- bzw. MKW-Gesamtgehalte und die verfügbaren Gehalte, sowie die mobilen MKW-Gehalte C₁₀ bis C₂₂ in [mg/kg] und eine Einschätzung der Mobilisierbarkeit und des Abbauverhaltens. Kinderspielfläche (KS), Wohngebiet (WG), Park- und Freizeitanlage (PF), Industrie- und Gewerbegrundstücke (luG), BaP (Benz[a]pyren).

| Altlast | PAK-Gesamtgehalt [BaP] | PAK-verfügbare Gehalt HPCD/TENAX [BaP] | MKW-Gesamtgehalt [C ₁₀ -C ₂₂] | MKW-verfügbare Gehalt HPCD/TENAX [C ₁₀ -C ₂₂] | Bewertung aufgrund der Gesamtgehalte | Bewertung aufgrund der verfügbaren Gehalte |
|---------|------------------------|--|--|--|--|--|
| | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | | |
| HO-1 | 74 [7,0] | 4 / 2 [0,36 / 0,24] | | | 2- und 3-Ring-PAK bereits abgebaut, Abbau der 4-Ring-PAK zu vermuten. Aufgrund des BaP-Gehaltes keine Nutzung für KS und WG möglich. | Lediglich geringe Mengen verfügbar. Kein Abbau und keine Verlagerung ins Grundwasser zu erwarten. BaP-Gehalt lässt alle Nutzungen zu. |
| HO-3 | 95 [11,8] | 7 / 3 [0,97 / 0,42] | | | 2- und 3-Ring-PAK bereits abgebaut, Abbau der 4-Ring-PAK zu vermuten. Aufgrund des BaP-Gehaltes keine Nachnutzung für KS, WG, PF und luG möglich. | Lediglich geringe Mengen verfügbar. Kein Abbau und keine Verlagerung ins Grundwasser zu erwarten. BaP-Gehalt lässt alle Nutzungen zu. |
| WO-2 | 680 [68,7] | 16 / 9 [2,2 / 0,81] | 475 [258] | <50 / <18 | Noch erhebliche Mengen der 2- bis 4-Ring-PAK sind vorhanden. Dies lässt auf Abbau und Verlagerung ins Grundwasser schließen. BaP-Gehalt lässt keine der genannten Nachnutzungen zu. Ein hoher mobiler MKW-Gehalt lässt eine weitere Verlagerung der MKW vermuten. | Geringer verfügbarer Anteil der PAK und der MKW; mit Abbau ist nicht zu rechnen. BaP-Verfügbarkeit lässt Nutzung für Kinderspielflächen nicht zu. Die übrigen Nutzungen sind möglich. |

Fortsetzung Tabelle 42: Bewertung der Altlasten anhand der Gesamtschadstoffgehalte bzw. über die verfügbaren Schadstoffgehalte.

Aufgeführt sind die PAK- bzw. MKW-Gesamtgehalte und die verfügbaren Gehalte, sowie die mobilen MKW-Gehalte C₁₀ bis C₂₂ in [mg/kg] und eine Einschätzung der Mobilisierbarkeit und des Abbauverhaltens. Kinderspielfläche (KS), Wohngebiet (WG), Park- und Freizeitanlage (PF), Industrie- und Gewerbegrundstücke (IuG), BaP (Benz[a]pyren).

| Altlast | PAK-Gesamtgehalt [BaP] | PAK-verfügbare Gehalt HPCD/TENAX [BaP] | MKW-Gesamtgehalt [C ₁₀ -C ₂₂] | MKW-verfügbare Gehalt HPCD/TENAX [C ₁₀ -C ₂₂] | Bewertung aufgrund der Gesamtgehalte | Bewertung aufgrund der verfügbaren Gehalte |
|---------|------------------------|--|--|--|---|---|
| | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | | |
| WO-3 | 453 [39,0] | 2 / 3 [0,19 / 0,21] | 1023 [233] | <45 / <45 | Noch erhebliche Mengen der 2- bis 4-Ring-PAK sind vorhanden. Dies lässt auf Abbau und Verlagerung ins Grundwasser schließen. BaP-Gehalt lässt keine der genannten Nachnutzungen zu. Ein hoher Gesamt-MKW-Gehalt. Hauptsächlich Belastung mit Schmierölen. Eventuell geringer Abbau der mobilen MKW-Fraktion möglich. | Keine verfügbaren PAK- und MKW-Gehalte. BaP-Gehalt ist so gering, dass alle Nachnutzungen möglich sind . Sehr geringe verfügbare MKW-Menge. Umweltrisiko ist sehr gering. |
| WO-4 | 524 [50,9] | 19 / 20 [2,4 / 1,3] | 330 [195] | <33 / <54 | Noch erhebliche Mengen der 2- bis 4-Ring-PAK sind vorhanden. Dies lässt auf Abbau und Verlagerung ins Grundwasser schließen. BaP-Gehalt lässt keine der genannten Nachnutzungen zu. Merkliche MKW-Belastung. Geringe Belastung mit mobiler MKW-Fraktion. Kaum Abbau und Verlagerung zu erwarten. | Sehr geringe verfügbare PAK- und MKW-Gehalte. BaP-Gehalt lässt die Nutzung für Kinderspielflächen nicht zu . Die übrigen Nachnutzungen sind jedoch möglich. Sehr geringe verfügbare MKW-Fraktion. Umweltrisiko ist gering. |
| KU-1 | | | 2391 [413] | 429 / <72 [106/-] | Hohe MKW-Belastung. Da der Anteil der immobilen Fraktion C ₂₂ -C ₄₀ gering ist, ist vermutlich ein geringer Abbau möglich. | Verfügbare Anteile sind kleiner < 1000 mg/kg. Boden gilt als nicht auffällig. Abbau und Verlagerung eventuell geringfügig. |

Fortsetzung Tabelle 42: Bewertung der Altlasten anhand der Gesamtschadstoffgehalte bzw. über die verfügbaren Schadstoffgehalte.

Aufgeführt sind die PAK- bzw. MKW-Gesamtgehalte und die verfügbaren Gehalte, sowie die mobilen MKW-Gehalte C₁₀ bis C₂₂ in [mg/kg] und eine Einschätzung der Mobilisierbarkeit und des Abbauverhaltens. Kinderspielfläche (KS), Wohngebiet (WG), Park- und Freizeitanlage (PF), Industrie- und Gewerbegrundstücke (IuG), BaP (Benz[a]pyren).

| Altlast | PAK-Gesamtgehalt [BaP] | PAK-verfügbarer Gehalt HPCD/TENAX [BaP] | MKW-Gesamtgehalt [C ₁₀ -C ₂₂] | MKW-verfügbarer Gehalt HPCD/TENAX [C ₁₀ -C ₂₂] | Bewertung aufgrund der Gesamtgehalte | Bewertung aufgrund der verfügbaren Gehalte |
|---------|------------------------|---|--|---|---|--|
| | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | [mg/kg] | | |
| KU-2 | | | 4704 [4463] | 2538 / 1656 [2567 / 1566] | Sehr hohe Gesamtbelastung. Anteil der mobilen MKW-Fraktion ist hoch. Signifikanter Abbau ist nach Störung des Bodengefüges (Baggern etc.) wahrscheinlich. | Sehr große Mengen sind noch verfügbar. Es ist mit einem hohen Umweltrisiko zu rechnen. Sanierung ist möglich. |
| FZ-1 | | | 2340 [859] | 696 / 641 [332 / 153] | MKW-Gesamtbelastung ist groß. Hoher Anteil an immobil Fraktion lässt geringe Tendenz zum Abbau vermuten. | Verfügbare Anteile sind kleiner < 1000 mg/kg. Boden gilt als nicht auffällig. Abbau und Verlagerung eventuell geringfügig. |
| FZ-2 | | | 4135 [1494] | 2214 / 634 [695 / 294] | MKW-Gesamtbelastung ist groß. Hoher Anteil an immobil Fraktion lässt geringe Tendenz zum Abbau vermuten. | Sehr große Mengen sind noch verfügbar. Abbau und Verlagerung sind möglich. Sanierung ist möglich. |
| FZ-3 | | | 1636 [1386] | 919 / 870 [889 / 778] | Hauptsächlich mobile MKW vorhanden, signifikanter Abbau nach Störung des Bodengefüges wahrscheinlich. | Deutliche verfügbare Anteile. Abbau und Verlagerung sind möglich. Sanierung ist möglich. |
| FZ-4 | | | 1858 [1603] | 1022 / 982 [1000 / 876] | Hauptsächlich mobile MKW vorhanden, signifikanter Abbau nach Störung des Bodengefüges wahrscheinlich. | Deutliche verfügbare Anteile. Abbau und Verlagerung sind möglich. Sanierung ist möglich. |

7.5 Schlussfolgerung

Die Bestimmung der potentiell verfügbaren Gehalte organischer Kontaminanten in belasteten Böden und Materialien ist eine essentielle Größe für die Bewertung des Ausmaßes der Kontamination. Dieses gilt gleichermaßen für die Abschätzung, welcher Schadstoffanteil im Boden bzw. Material festgelegt ist, so dass er für Verteilungsprozesse zwischen Bodenfestphase und Porenwasser nicht mehr für Verlagerungs- und Abbauprozesse zur Verfügung steht.

Die Bedeutung der Schadstoffverfügbarkeit für die Risikobewertung von Altlastenstandorten und die Notwendigkeit zur Etablierung geeigneter Verfahren zur Darstellung der Verfügbarkeit wird durch die Vielzahl in den letzten Jahren diesbezüglich durchgeführter Workshops und Fachvorträge und durch Beiträge in Fachzeitschriften besonders deutlich. Die Ergebnisse dieser Dissertation waren bereits Gegenstand von Vorträgen, wie z.B. bei der Jahrestagung der GdCH, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, vom 23. bis 25.09.2009 in Trier und dem sechsten internationalen „Workshop on Chemical Bioavailability in the Terrestrial Environment“ vom 07. bis zum 09.09.2011 in Adelaide (Australien). Ebenfalls wurden Erkenntnisse der Dissertation in Fachzeitschriften, wie z.B. dem Altlastenspektrum und dem Journal of Hazardous Materials der Fachwelt vorgestellt. Die Vorträge und Veröffentlichungen, die aus dieser Dissertation hervorgegangen sind, sind im Anhang aufgeführt.

Mit dem HPCD- und dem TENAX-Extraktionsverfahren sind in dieser Arbeit zwei Methoden optimiert worden, welche in beeindruckender Weise geeignet sind, die potentiell verfügbaren Gehalte organischer Schadstoffe in Böden bestimmen zu können.

Die vorliegende Dissertation liefert somit entscheidende Impulse zur Implementierung dieser Verfahren in die Risikobewertung von Altlastenstandorten.

Nachfolgend sind die wichtigsten, für die Implementierung der Verfahren in die Altlastenbewertung essentiellen Ergebnisse der Dissertation zusammenfassend aufgeführt.

- XAD-2 eignet sich nicht als Adsorber für die 3-Phasen-Extraktion.
- Die Peroxodisulfat-Oxidation hat sich eindeutig als ungeeignet zur Bestimmung des verfügbaren Schadstoffpools herausgestellt.
- Das TENAX- und das HPCD-Verfahren eignen sich hervorragend zur Darstellung des für Bodenmikroorganismen verfügbaren PAK- und MKW-Schadstoffanteils. Für beide Verfahren werden 1:1-Korrelationen zwischen abbaubarem und extrahierbarem Schadstoffanteil sowohl für die Schadstoffgruppe der PAK als auch der MKW erhalten.

-
- Mit der Schadstoffgruppe der MKW wurde eine für Altlasten sehr wichtige Kontaminantengruppe, die in den bisher veröffentlichten Studien lediglich von Cuypers et al. (2001) und Dandie et al. (2010) betrachtet wurde, in die Verfahrensbeurteilung mit einbezogen. Beide Verfahren zeigten sich robust hinsichtlich dieser Schadstoffe.
 - An elf Altlastenböden wurden die Verfahren hinsichtlich Bodeneinwaage und Extraktionszeit optimiert. So konnte in dieser Arbeit gezeigt werden, dass beide Verfahren auf Bodeneinwaagen von 20 bis 25 g übertragbar sind, was für die Untersuchung von sehr inhomogenen Kontaminationen, wie sie in Altlasten vorliegen, sehr entscheidend ist.
 - Für das HPCD-Verfahren konnte gezeigt werden, dass eine Extraktionszeit von 20 bzw. 24 Stunden völlig ausreichend ist, den schnell desorbierbaren Schadstoffanteil aus der Bodenlösung zu sorbieren.
 - Für das TENAX-Verfahren konnte gezeigt werden, dass eine Beschränkung der Extraktionszeit auf 20 bis 24 Stunden unabdingbar ist, da innerhalb dieser Zeitspanne der schnell desorbierbare Anteil extrahiert wird und der erwähnte langsame Substanzübertritt vom Bodenpartikel zum TENAX noch nicht bzw. nur in vernachlässigbarem Umfang stattgefunden hat.
 - Der Einfluss des Boden/TENAX-Verhältnisses auf das Ergebnis wurde hier ebenfalls eindeutig herausgearbeitet. Ein Boden/TENAX-Verhältnis von mindestens 1:1 muss eingehalten werden. Bei großen verfügbaren Schadstoffmengen ist ein weiterer Ansatz mit vergrößerter TENAX-Menge zur Absicherung der Ergebnisse zu extrahieren.

Erste Validierungsansätze zeigten, dass beide Verfahren hervorragende Wiederfindungen erreichen. Notwendigerweise müssen die Verfahren nun in Ringtests weiter validiert werden. Für die noch durchzuführenden Untersuchungen sollte der Methodenentwurf der ISO-Arbeitsgruppe ISO TS 190 SC 7 WG 8 als Grundlage dienen, da wesentliche Punkte, wie die Probenmenge und die Extraktionszeit als Ergebnisse dieser Dissertation in diesen Entwurf eingearbeitet wurden. Die in Kapitel 5.4 beschriebenen Vorgehensweisen decken sich im Wesentlichen mit denen des DIN-Entwurfes.

Die Eignung beider Verfahren sollte notwendigerweise an den noch fehlenden, zur Beurteilung von Altlasten relevanten Schadstoffgruppen, für die in der BBodSchV Prüf- oder Maßnahmewerte festgelegt sind, wie PCB, Chlorbenzole, Dioxine und persistente Pflanzenschutzmittel, bestätigt werden.

Die im Folgenden aufgeführten Punkte müssen zur Bestätigung der Robustheit der Verfahren noch kritisch betrachtet werden:

- Reichen 10 g Boden, wie in ISO TS 190 SC7 WG8 vorgesehen, zur Untersuchung von Altlastenböden mit stark inhomogener Schadstoffverteilung aus oder sind die hier eingesetzten 25 g sinnvoller?
- Bestätigen sich in weiteren Untersuchungen die Beobachtungen, dass TENAX vermehrt längerkettige, immobile, also nicht verfügbare Kohlenwasserstoffe extrahiert und damit ein von HPCD leicht verschiedenes Schadstoffspektrum? Dies würde die Eignung des TENAX-Verfahrens stark einschränken.
- Reicht eine Schüttelzeit von 20 Stunden auch für schwerlösliche Schadstoffe wie PCB oder Dioxine aus oder ist hier, bedingt durch die extrem geringe Löslichkeit, die Zeitspanne zu erhöhen?
- Muss zur Extraktion großer Schadstoffmoleküle auf das γ -HPCD zurückgegriffen werden?
- Welche Bedingungen sind für das Waschen des TENAX einzuhalten?

Die Ergebnisse heben eindrucksvoll die Bedeutung der vorliegenden Dissertation hervor. Es ist absehbar, dass sich aus Praktikabilitätsgründen das HPCD-Verfahren durchsetzen wird. Dieses ist vom Arbeits- und Zeitaufwand vergleichbar mit der erschöpfenden Extraktion zur Bestimmung sogenannter Gesamtgehalte. Als „junges“ Verfahren liegen bereits belastbare Ergebnisse vor. Diese bedürfen jedoch noch weiterhin der Abklärung der Robustheit des Verfahrens und der Validierung durch Ringtests.

Es wäre begrüßenswert, wenn parallel das TENAX-Verfahren weiter entwickelt und validiert würde.

8 LITERATUR

- Alan I.J., Semple K.T., Hare R., Reid B.J. (2006): Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using Cyclodextrin extraction. *Environmental Pollution* 144, 562-571.
- Alef, K. (1994): *Biologische Bodensanierung*. VCH, Weinheim S. 269.
- Alexander, M. (1995): How toxic are toxic chemicals in soil? *Environmental Science and Technology* 29, 2713-2717.
- Alexander, M. (2000): Aging, bioavailability, and overestimation of risks from environmental pollutants. *Environmental Science and Technology*, 34: 4259-4265.
- Bergknut et al. (2007): Comparison of techniques for estimating PAH bioavailability: uptake in *Eisenia fetida*, passive samplers and leaching using various solvents and additives. *Environmental Pollution* 145, 154-160.
- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W. (2010). Methoden zur Abschätzung der für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteile in Altlasten. *Altlasten-Spektrum. Erfassung, Bewertung, Sanierung* 19 (2010) Nr.2, S.76-80.
- Bodenkundliche Kartieranleitung (2005): Ad-hoc-AG Boden, *Bodenkundliche Kartieranleitung Hannover 2005*, 5. verbesserte und erweiterte Auflage. 438 S., 41 Abb., 103 Tab., 31 Listen.
- Boonchan, S., Britz, M.L., Stanley, G.A., (2000): Degradation and mineralization of high-molecular-weight polycyclic aromatic hydrocarbons by defined fungal bacterial cocultures. *Appl. Environ. Microbiol.* 66, 1007-1019.
- Bouchez, M., Blanchet, D., Vandecasteele, J.-P., (1995): Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by pure strains and by defined strain associations: inhibition phenomena and cometabolism. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 43, 154-156.
- Braida, W.J., Pignatello, J.J. (2004): Indices for bioavailability and biotransformation potential of contaminants in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23 (7), 1585-1591.
- Brusseau, M.L., Wilson, L.G. (1995): Estimating the transport and the fate of contaminants in the vadose zone based on physical and chemical properties of the vadose zone and chemical of interest. *Handbook of vadose zone characterization and monitoring*. Wilson, L.G. (ed.), Lewis Publisher, Boca Raton: 203-215.
- BMU (2011): *Arbeitsentwurf der Mantelverordnung Grundwasser/Ersatzbaustoffe/Bodenschutz*. Stand 06.01.2011.

- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM, Forschungsbericht 272 (2005): Certified reference materials for the determination of mineral oil hydrocarbons in water, soil and waste.
- Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung BAM (2008): Anforderung an Probenahme, Probenvorbehandlung und chemische Untersuchungsmethoden auf Bundesliegenschaften. Amts- und Mitteilungsblatt BAM/OFD, 2. aktualisierte Fassung: August 2008, Berlin.
- Bundes-Bodenschutzgesetz (BBodSchG) – Gesetz zum Schutz vor schädlichen Bodenveränderungen und zur Sanierung von Altlasten – vom 17. März 1998. (BGBl. I 1998, S. 502ff), zuletzt geändert durch Artikel 3 des Gesetzes vom 9. Dezember 2004 (BGBl. I S. 3214).
- Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung (BBodSchV) vom 12. Juli 1999. BGBl. I 1999, S. 1554ff.
- Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz (2003): Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3.Auflage, 2003, S.59ff.
- Bussian, B., Kördel, W., Kuhn, G., Ohnesorge, S., Weinfurtner, K.: Das RefeSol-Projekt – Grundlagen eines deutschen Referenzbodensystems. Wasser und Boden, 11, 2005, S. 43-49; Vieweg Verlag/GWV Fachverlage GmbH und www.refesol.de
- Bussian, B., Weinfurtner, K., Kördel, W.: Selection and Testing of Reference Soil (RefeSols). Proceedings: EUROSOL 2004, Freiburg, 4.-12.9.2004, <http://www.bodenkunde.uni-freiburg.de/eurosoil/>
- Cajthaml, T, Šašek, V. (2005): Application of Supercritical Fluid Extraction (SFE) to Predict Bioremediation Efficacy of Long-Term Composting of PAH-Contaminated Soil. Environmental Science & Technology, 39 (21), 8448-8452.
- Cerniglia, C.E., (1984): Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons. Advances in Applied Microbiology 57, 2033-2038.
- Cerniglia, C.E., (1993): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. Current Opinion in Biotechnology, 4, 331-338.
- Cornelissen, G., Van Noort, P.C.M, Govers, H.A.J. (1997): Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity. Environmental Toxicology and Chemistry 16, No. 7, 1351-1357.
- Cornelissen, G., Rigterink, H., Ferdinandy, M.M.A., van Noort, P.C.M. (1998): Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. Environmental Science and Technology 32, No. 7, 966-970.

- Cornelissen, G., Rigterink, H., ten Hulscher, D.E.M., Vrind, B.A., van Noort, P.C.M. (2001): A simple Tenax extraction method to determine the availability of sediment-sorbed organic compounds. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20, No.4, 706-711.
- Cuypers, Ch., Grotenhuis, T., Joziase, J., Rulkens, W. (2000): Rapid Persulfate Oxidation Predicts PAH Bioavailability in Soils and Sediments. *Environmental Science and Technology* 34, 2057-2063.
- Cuypers, Ch., Clemens, R., Grotenhuis, T., Rulkens, W. (2001): Prediction of petroleum hydrocarbon bioavailability in contaminated soils and sediments. *Soil and Sediment Contamination* 10, No.5, 459-482.
- Cuypers, Ch., Pancras, T., Grotenhuis, T., Rulkens, W. (2002): The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl- β -cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere* 46, 1235-1245.
- Dandie, C.E., Weber, J., Aleer, S., Adetutu, E.M., Ball, A.S., Huhasz, A.L. (2010): Assessment of five bioaccessibility assays for predicting the efficacy of petroleum hydrocarbon biodegradation in aged contaminated soils. *Chemosphere* 81, 1061-1068.
- de la Cal, A., Eljarrat, E., Grotenhuis, T., Barcelo, D. (2008): Tenax extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, DDT, and DDT metabolites in sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 27, 1250-1256.
- Deutsches Institut für Urbanistik: Wege zum nachhaltigen Flächenmanagement – Themen und Projekte des Förderschwerpunkts REFINA. Broschüre, S.44.
- Dew, N.M., Paton, G.I., Semple, K.T. (2005): Prediction of [^{14}C]phenyldodecane biodegradation in cable insulating oil-spiked soil using selected extraction techniques. *Environmental Pollution* 138, 316-323.
- Diplock, E.E., Mardlin, D.P., Killham, K.S., Paton, G.I. (2009): Predicting bioremediation of hydrocarbons: Laboratory to field scale. *Environmental Pollution* 157, 1831-1840.
- Doick, K.J., Dew, N.M., Semple, K.T. (2005): Linking Catabolism to Cyclodextrin Extractability: Determination of the Microbial Availability of PAHs in Soil. *Environmental Science and Technology* 39, 8858-8864.
- Doick, K.J., Clasper, P.J., Urmann, K., Semple, K.T. (2006): Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil. *Environmental Pollution* 144, 345-354.
- Ehlers, G.A.C., Loibner, A.P. (2006): Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent

- characterisation and (bio)availability prediction. *Environmental Pollution* 141, 494-512.
- Fedotov, P.S., Kördel, W., Miro, M., Peijnenburg, W., Wennrich, R., Huang, P.M. (2012): Extraction and fractionation methods for exposure assessment of trace metals, metalloids and hazardous organic compounds in terrestrial environments. *Crit. Rev. Environmental Science and Technology* Vol. 42, Issue 11, 1117-1171.
- Fritsche, W. (1998): *Umwelt-Mikrobiologie. Grundlagen und Anwendungen.*
- Forschungsbericht 272 (2005) der BAM: Certified reference materials for the determination of mineral oil hydrocarbons in water, soil and waste.
- Grice, R.E., Hayes, M.H.B. (1971): *Proc. 10th Br. Weed Control Conf.* 1970, 3, 1089-1100.
- Habe, H., Omori, T. (2003): Genetics of polycyclic aromatic hydrocarbon metabolism in diverse aerobic bacteria. *Biosci. Biotechnol. Biochem.*, 67 (2), 225-243.
- Harmsen, J., (2007). Measuring Bioavailability: From a Scientific Approach to Standard Methods. *Journal of Environmental Quality* 36, 1420-1428.
- Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1995): Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environmental Science and Technology* 29, 537-545.
- Hawthorne, S. B., & Grabanski, C. B. (2000): Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behavior of PAHs in a field treatment plot. *Environmental Science and Technology* , 34 (19), 4103-4110.
- Hawthorne, S. B., Poppendieck, D. G., Grabanski, C. B., & Loehr, R. C. (2001). PAH Release during Water Desorption, Supercritical Carbon Dioxide Extraction, and Field Bioremediation. *Environmental Science & Technology*, 35 (22), 4577-4583.
- Hessisches Landesamt für Umwelt und Geologie (HLUG). Untersuchung und Beurteilung des Wirkungspfades Boden-Grundwasser/Sickerwasserprognose. *Handbuch Altlasten Band 3 Teil 3, 2006 GVBL Seite 526 und Wiesbaden 2002, S.48.*
- Hickman, Z.A., Swindell, A.L., Allan, I.J., Rhodes, A.H., Semple, K.T., Hare, R., Reid, B.J. (2008): Assessing biodegradation potential of PAHs in complex multi-contaminant matrices. *Environmental Pollution* 156, 1041-1045.
- Horchler, D. (2004): Natural Attenuation auf Bundesliegenschaften. Vortrag anl. Natural Attenuation Tagung, veranstaltet von HQ USAFE und Stadt Kaiserslautern, 22. Juni 2004. Veröffentlichung aus der OFD Hannover. (http://www.ofd-hannover.de/LA/LAdocs/Leit-OFD/Pres_Ver/BGWS/Archiv%20BGWS/NA-TagungKaiserslautern.ASP)

- Hua, G., Broderick, J., Semple, K.T., Killham, K., Singleton, I. (2007): Rapid quantification of polycyclic aromatic hydrocarbons in hydroxypropyl- β -cyclodextrin (HPCD) soil extracts by synchronous fluorescence spectroscopy (SFS). *Environmental Pollution* 148, 176-181.
- Huesemann, M.H. (1997): Incomplete hydrocarbon biodegradation in contaminated soils: Limitations in bioavailability or inherent recalcitrance? *Bioremediation J.* 1: 27-39.
- ICSS im UBA (Hrsg.) (2005): Die Zukunft liegt auf der Brache. AZ Druck und Datentechnik GmbH. Kempten. (www.umweltdaten.de/publikationen/fpdf-l/3050.pdf)
- Johnsen, A.R., Wick, L.Y., Harms, H. (2005): Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environmental Pollution* 133, 71-84.
- Jonker, M.T.O., van der Heijden, S.A., Kreitinger, J.P., Hawthorne, S.B. (2007): Predicting PAH bioaccumulation and toxicity in earthworm exposed to manufactured gas plant soils with solid-phase microextraction. *Environmental Science and Technology* 41, 7472-7478
- Karickhoff, S.W., Brown, D.S., Scott, T.A. (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Research* 13 (3): 241-248.
- Karickhoff, S.W. (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere* 10, 833-846.
- Kelsey, J.W., Kottler, B.D., Alexander, M. (1997): Selective chemical extractants to predict bioavailability of soil-aged organic chemicals. *Environmental Science and Technology* 31, 214-217.
- KORA Themenverbund 1 (2008): Natürliche Schadstoffminderungsprozesse bei mineral-ölkontaminierten Standorten – Raffinerien, Tanklager, Kraftstoffe, Mineralöle, MTBE. Universität Tübingen, ISBN 978-3-89746-093-9, S. 18-23, 46.
- KORA Themenverbund 2 (2008): Natürliche Schadstoffminderung bei Teerölaltlasten – Gaswerke, Kokereien, Teerverarbeitung, (Holz)Imprägnierung. Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten, TU Dresden, Band 58, S.11-14, 22-27.
- Kördel, W., Bernhardt, C., Derz, K., Hund-Rinke, K., Harmsen, J., Peijnenburg, W., Comans, R., Terytze, K. (2012): Incorporating availability/bioavailability in risk assessment and decision making of polluted sites, Germany as example. *Journal of Hazardous Materials* (in press).
- Kukkonen, J.V.K., Landrum, P.I., Mitra, S., Gossiaux, D.C., Gunnarsson, J., Weston, D. (2004): The Role of Desorption for Describing the Bioavailability of Select Polycyclic Aromatic Hydrocarbon and Polychlorinated Biphenyl congeners for seven laboratory-spiked sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 23, 1842-1851.

- LABO – Bund-Länder-Arbeitsgemeinschaft Bodenschutz: Hintergrundwerte für anorganische und organische Stoffe in Böden. 3.Auflage, 2003, S.59ff.
- LABO (2002): Arbeitshilfe Qualitätssicherung. Unterausschuss „Arbeitshilfe für Qualitätsfragen bei der Altlastenbearbeitung“ des Altlastenausschusses (ALA) der LABO. (http://www.labo-deutschland.de/documents/labo-arbeitshilfe-qualitaetssicherung-12-12-2002_d4c.pdf)
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (1991): Handbuch Mikrobiologische Bodenreinigung. Zentraler Fachdienst Wasser – Boden – Abfall – Altlasten bei der Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe 1991, S. 67.
- Landesanstalt für Umweltschutz Baden Württemberg (1997): Stoffverhalten von gaswerkspezifischen polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen. www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de, S.48-88.
- Leahy, J.G., Colwell, R.R. (1990): Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environmental Microbiological Reviews 54 (3), 305-315.
- Lei, L., Suidan, M.T., Khodadoust, A.P., Tabak, H.H. (2004): Assessing the bioavailability of PAHs in fuel-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. Environmental Science and Technology 38, No. 6, 1786-1793.
- Liste, H-H., Alexander, M. (2002): Butanol extraction to predict bioavailability of PAHs in soil. Chemosphere 46, 1011-1017.
- Luthy, R.G., Ramaswami, A., Ghoshal, S., Merkel, W. (1994): Interfacial films in coal tar nonaqueous-phase liquid-water systems. Environmental Science and Technology 27, 2914-2918.
- Macholz, R. M., Kaiser, D. B., Kördel, W., Hund-Rinke, K., Derz, K., Bernhardt, C.: Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit. Umweltbundesamt 59, 2011, FKZ 3708 72 200, UBA-FBNr. 001495.
- Macleod, C.J.A., Semple, K.T. (2000): Influence of contact time on extractability and degradation of pyrene in soils. Environmental Science and Technology 34 (23), 4952-4957.
- Nakahara, T., Erickson, L.E., Gutierrez, J.R. (1977): Characteristics of hydrocarbon uptake in cultures with two liquid phases. Biotechnology and Bioengineering 19, 9-25.
- Oen, A.M.P., Breedveld, G.D., Kalaitzidis, St., Christanis, K. Cornelissen, G. (2006): How quality and quantity of organic matter affect polycyclic aromatic hydrocarbon

- desorption from Norwegian harbour sediments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25, No. 5, 1258-1267.
- Ogram, A.V., Jessup, R.E., Ou, L.T., Rao, P.S.C. (1985): Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy)acetic acid in soils. *Applied and Environmental Microbiology* 49, 582-587.
- Papadopoulos, A., Paton, G.I., Semple, K.T., Reid, B.J. (2007): Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a Cyclodextrin extraction technique. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 516-522.
- Patterson, C.J., Semple, K.T., Paton, G.I. (2004): Non-exhaustive extraction techniques (NEETs) for the prediction of naphthalene mineralisation in soil. *FEMS Microbiology Letters* 241, 215-220.
- Reid, B.J., Stokes, J.D., Jones, K.C., Semple, K.T. (2000): Nonexhaustive cyclodextrin-based extraction techniques for the evaluation of PAH bioavailability. *Environmental Science and Technology* 34, 3174-3179.
- Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T. (2000a): Bioavailability of persistent organic pollutants in soils and sediments – a perspective on mechanisms, consequences and assessment. *Environmental Pollution* 108, 103-112.
- Scheffer/Schachtschabel, *Lehrbuch der Bodenkunde*, Ferdinand Enke Verlag Stuttgart 1998, 14. Auflage, S.64ff, S.494 und 16. Auflage, 2010, S.114.
- Scholz, J., Müller, B.G., Schwedes, J., Deckwer, W.-D. (1996): Verbesserung der mikrobiellen Bodenreinigung in Feststoffreaktoren durch Desagglomeration. *Neue Techniken der Bodenreinigung*. Hrsg.: R. Stegmann. *Economica Verl.*, Bonn. *Hamburger Berichte* 10: 411-422.
- Semple, K.T., Morriss, A.W.J., Paton, G.I. (2003): Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European Journal of Soil Science* 54, 809-818.
- Semple, K.T., Doick, K.J., Wick, L.Y., Harms, H. (2007): Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement. *Environmental Pollution* 150, 166-176.
- Seth, R., Mackay, D. Muncke, J. (1999): Estimating the organic carbon partitioning coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environmental Science and Technology* 33, 14, 2390-2394.
- Shor, L.M., Rocknek, J., Taghon, G.L., Young, L.Y., Kosson, D.S. (2003): Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediment. *Environmental Science Technology*, 37 (8), 1535 – 1544.

- Stokes, J.D., Wilkinson, A., Reid, B.J., Jones, K.C., Semple, K.T. (2005): Prediction of polycyclic aromatic hydrocarbon biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl- β -cyclodextrin extraction technique. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24 (6), 1325-1330.
- Stroud, J., Rhodes, A., Semple, K., Simek, Z., & Hofman, J. (2008): Using supercritical fluid extraction to measure the desorption and bioaccessibility of phenanthrene in soils. *Environmental Pollution*, 156 (3), 664-670.
- Swindell A.L., Reid B.J., (2006): Comparison of selected non-exhaustive extraction techniques to assess PAH availability in dissimilar soils. *Chemosphere* 62 (2006), 1126-1134.
- Szolar, O., Rost, H., Hirmann, D., Hasinger, M., Braun, R., & Loibner, A. (2004): Sequential supercritical fluid extraction (SSFE) for estimating the availability of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in historically polluted soils. *Journal of Environmental Quality*, 33 (1), 80-88.
- Terytze, K., Wagner, R., Schatten, R., Vogel, I., Hund-Rinke, K., Kaiser, D. B. (2011): Handlungsanleitung – Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen. Shaker Verlag, 2011.
- Umweltbundesamt 59 (2011) FKZ 3708 72 200, UBA-FBNr. 001495: Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit.
- Umweltbundesamt (Mai 2010): Flächenverbrauch einschränken – jetzt handeln. Empfehlungen der Kommission Bodenschutz.
- Wagner, R., Schatten, R., Terytze, K., Hund-Rinke, K., Vogel, I. (2010): Beurteilung der Wirkung der bioverfügbaren Anteile von MKW und PAK von Altlastenflächen mit Hilfe ökotoxikologischer Testverfahren. *Altlasten-Spektrum. Erfassung, Bewertung, Sanierung* 19 (2010) Nr.2, S.62-70.
- White J.C., Kelsey, J.W., Hatzinger, P.B., Alexander, M. (1997): Factors affecting sequestration and bioavailability of phenanthrene in soils. *Environmental Toxicology and Chemistry* 16, 2040-2045.
- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1989): Soil preparation for the estimation of adsorption coefficients (K_{oc}) of organic chemicals. *Chemosphere* 18, 1495-1511.
- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W. (1991): Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere* 22, 285-304.

- Von Oepen, B., Kördel, W., Klein, W., Schüürmann, G. (1991): Predictive QSPR models for estimating soil sorption coefficients: potential and limitations based on dominating processes. *The Science of the Total Environment*, 109/110, 343-354.
- Wang, Z.-Y., Gao, D.-M., Li, F.-M., Zhao, J., Xin, Y.-Z. (2008): Petroleum Hydrocarbon Degradation Potential of Soil Bacteria Native to the Yellow River Delta. *Pedosphere* 18 (6), 707-716.
- Wang, X., Brusseau, M.L. (1993): Solubilization of some low-polarity organic compounds by hydroxypropyl-beta-cyclodextrin. *Environ. Sci. Technol.* 27 (13), 2821-2825.
- www.bundesregierung.de/Content/DE/StatischeSeiten/erfolgskontrolle:-die21-indikatoren.html: Nachhaltigkeitsstrategie, Die 21 Indikatoren. Stand August 2009. Seitenaufruf 05.05.2010
- www.fachdokumente.lubw.baden-wuerttemberg.de
- www.umweltbundesamt.de/boden-und-altlasten/altlast/web1/deutsch/1_3.htm: Altlastenstatistik. Seitenaufruf 25.04.2012
- www.wissenschaft-online.de/abo/lexikon/bio/55
- <http://de.wikipedia.org/wiki/sorption>

Normen

- DIN EN ISO 17402:2011-09: "Soil Quality – Requirements and guidance for selection and application of methods for the assessment of bioavailability of contaminants in soil and soil materials."
- DIN ISO 13877:2000-01: „Bodenbeschaffenheit – Bestimmung von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen – Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC)-Verfahren.“
- DIN ISO 16703:2005-12: „Bodenbeschaffenheit – Gaschromatographische Bestimmung des Gehalts an Kohlenwasserstoffen von C10 bis C40.“
- DIN ISO 10381-6:1997-05: „Bodenbeschaffenheit – Probenahme – Teil 6: Anleitung zur Entnahme, Behandlung und Lagerung von Boden für die Bestimmung aerober mikrobieller Prozesse unter Laboratoriumsbedingungen (ISO 10381-6:1993)
- E DIN 19527:2010: „Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 L/kg“.
- OECD/OCDE 307:2002-04: „Guideline for the testing of chemicals. Aerobic and anaerobic transformation in soil.“

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

Vorträge

- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W., Terytze, K.: Erprobung und Vergleich der 3-Phasen-Extraktion – Bewertung belasteter Flächen auf Basis der Verfügbarkeit von Kontaminanten. Jahrestagung der GDCh, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, 23. bis 25.09.2009, Trier.
- Derz, K., Bernhardt, C., Terytze, K., Kördel, W.: Validation and feasibility of three-phase extraction procedures with TENAX and HPCD. 6th International Workshop on Chemical Bioavailability in the Terrestrial Environment, 07 – 09.09.2011, Adelaide, Australia.
- Derz, K., Bernhardt, C., Kördel, W.: Erfassung der Bioverfügbarkeit von Schadstoffen zur Abschätzung abbaubarer Anteile in Böden und Sedimenten. 4. Gemeinsame Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und SETAC GLB, Umweltbundesamt, Dessau, 06. – 09.09.2010.
- Derz., K., Hund-Rinke, K., Bernhardt, C., Kördel, W.: Konzept Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit für die Schutzziele Grundwasser, Produktions- und Lebensraumfunktion. Workshop für Praxisvertreter „Berücksichtigung der Bioverfügbarkeit bei der Untersuchung und Bewertung von Böden und Altlasten“, Berlin, 18.10.2010.
- Derz, K., Bernhardt, C., Kördel, W.: Erfassung biologisch abbaubarer Schadstoffanteile in Böden. GDCh-Wissenschaftsforum Chemie , Frankfurt am Main, 30.08. – 02.09.2009.
- Hund-Rinke, K., Derz, K., Bernhardt, C.: Lebensraumfunktion und Abbaupotential. BioRefine-Workshop 07./08.10.2009, Berlin.
- Kördel, W., Derz, K. Bernhardt, C.: Erfassung und Bewertung verfügbarer/bioverfügbarer Schadstoffanteile im Boden – Ein Überblick. Jahrestagung der GDCh, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, 23.-25.09.2009, Trier.
- Kördel, W., Bernhardt, C., Derz, K., Hund-Rinke, K., Harmsen, J., Peijnenburg, W., Comans, R., Terytze, K.: Incorporating availability/bioavailability in risk assessment and decision making of polluted sites, Germany as example. 6th International Workshop on Chemical Bioavailability in the Terrestrial Environment, 07 – 09.09.2011, Adelaide, Australia.

Veröffentlichungen

- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W.: Methoden zur Abschätzung der für Abbauprozesse verfügbaren Schadstoffanteile in Altlasten. Altlasten-Spektrum. Erfassung, Bewertung, Sanierung 19 (2010) Nr.2, S.76-80.
- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W., Terytze, K.: Validation and feasibility of three-phase extraction procedures with TENAX and HPCD. Journal of Harzadous Materials, in press.
- Kördel, W., Bernhardt, C., Kaiser, D., Hennecke, D.: Untersuchungen zum Vollzug und zur Weiterentwicklung der Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung – Teil 1. Umweltbundesamt 68, 2011, FKZ 360 13 014, UBA-FBNr. 001549.
- Kördel, W., Bernhardt, C., Derz, K., Hund-Rinke, K., Harmsen, J., Peijnenburg, W., Comans, R.N.J., Terytze, K.: Incorporating availability/bioavailability in risk assessment and decision making of polluted sites, Germany as example. Journal of Harzadous Materials, in press.
- Macholz, R. M., Kaiser, D. B., Kördel, W., Hund-Rinke, K., Derz, K., Bernhardt, C.: Evaluierung vorhandener Bewertungsansätze und Entwicklung eines Konzeptes zur integrierten Wirkungsbewertung prioritärer Schadstoffe über alle Pfade auf der Grundlage der Bioverfügbarkeit. Umweltbundesamt 59, 2011, FKZ 3708 72 200, UBA-FBNr. 001495.
- Terytze, K., Wagner, R., Schatten, R., Vogel, I., Hund-Rinke, K., Kaiser, D. B.: Handlungsanleitung – Untersuchung der Verfügbarkeit/Bioverfügbarkeit von organischen Schadstoffen zur Bewertung kontaminierter Flächen. Shaker Verlag, 2011.
- Terytze, K., Wagner, R., Hund-Rinke, K., Derz, K., Rotard, W., Vogel, I., Schatten, R., Macholz, R., Bernhardt, C.: Bewertungsmaßstäbe zur Beurteilung von Schadstoffbelastungen in Böden anhand der Bioverfügbarkeit. Zielstellung des Verbundvorhabens BioRefine. Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie., Berlin: Springer; 22 (2010); Nr. 1 S.63-67.

Poster

- Bernhardt, C., Derz, K., Kördel, W., Terytze, K.: Chemische Extraktionsmethoden zur Bestimmung der Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe im Boden: Erste Validierungen der 3-Phasen-Extraktion mit TENAX bzw. 2-Hydroxypropyl- β -Cyclodextrin. 4. Gemeinsame Jahrestagung der GDCh-Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie und SETAC GLB, Umweltbundesamt, Dessau, 06. – 09.09.2010.
- Derz, K., Bernhardt, C., Kördel, W., Hund-Rinke, K.: Chemical extraction techniques as a tool to assess the bioavailability of organic contaminants in soils. SETAC Europe 20th Annual Meeting, Sevilla, Spain, 23.-27.5.2010.
- Terytze, K., Wagner, R., Hund-Rinke, K., Derz, K., Bernhardt, C., Rotard, W., Vogel, I., Schatten, R., Macholz, R.: Bewertungsmaßstäbe zur Beurteilung von Schadstoffbelastungen in Böden an Hand der Bioverfügbarkeit - Zielstellungen des Verbundvorhaben BioRefine. Jahrestagung der GDCh, Fachgruppe Umweltchemie und Ökotoxikologie, 23.-25.09.2009, Trier.

9 ANHANG - SCHRITT 3

A-Tabelle 1: RefeSol 03-G: Abbauversuche.

Angegeben sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauversuche bei 20 °C nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den jeweiligen Startgehalt aufgeführt.

| PAK-Gehalt [mg/kg] nach Abbau | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|---------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 0-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 40,8 / 41,8 | 44,2 / 38,9 (99,5) | 41,9 / 42,4 (100,9) | 24,7 / 28,9 (64,1) | 15,5 / 12,1 (32,9) | 2,2 / 3,0 (6,2) | 2,0 / kaputt (4,8) | 1,1 / 1,1 (2,7) | 0,85 / 0,85 (2,0) | 0,84 / 0,72 (1,9) | 0,52 / 0,86 (1,7) |
| Pyren | 42,4 / 44,0 | 45,9 / 41,0 (98,9) | 45,4 / 47,0 (105,0) | 43,2 / 44,5 (99,7) | 39,1 / 35,1 (84,4) | 18,2 / 26,2 (50,5) | 19,6 / kaputt (44,6) | 9,8 / 7,9 (20,2) | 4,9 / 4,2 (10,4) | 3,8 / 3,4 (8,2) | 2,2 / 3,0 (5,9) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,1 / 7,7 | 7,0 / 7,3 (97,0) | 7,7 / 7,8 (104,7) | 7,3 / 7,8 (102,2) | 8,5 / 7,4 (107,7) | 5,8 / 7,1 (87,3) | 6,9 / kaputt (93,0) | 7,2 / 7,1 (97,0) | 6,9 / 6,3 (89,2) | 6,9 / 6,9 (93,4) | 7,1 / 7,0 (95,5) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 98,3%, Pyren 94,1%, Benzo[g,h,i]perylen 4,5% | | | | | | | | | | | |
| 21-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 33,1 / 34,1 | 30,1 / 27,1 (85,3) | 29,1 / 30,6 (89,0) | 29,2 / 22,6 (77,0) | 9,3 / 9,2 (27,4) | 2,3 / 2,3 (6,8) | 1,3 / 1,2 (3,7) | 1,0 / 0,73 (2,6) | n.b. | 0,36 / 0,32 (1,0) | 0,30 / 0,24 (0,8) |
| Pyren | 23,7 / 26,8 | 24,9 / 21,3 (91,7) | 22,7 / 24,3 (93,2) | 27,5 / 18,2 (90,6) | 23,1 / 21,5 (88,3) | 17,6 / 17,8 (70,2) | 12,1 / 13,0 (49,8) | 7,5 / 4,7 (24,1) | n.b. | 2,4 / 2,1 (8,8) | 1,4 / 1,4 (5,4) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 2,6 / 2,7 | 2,5 / 2,5 (93,8) | 1,5 / 2,0 (66,8) | 3,8 / 2,0 (108,1) | 3,1 / 2,3 (102,7) | 1,9 / 1,8 (68,4) | 1,7 / 2,1 (72,4) | 2,7 / 1,3 (76,7) | n.b. | 1,7 / 1,5 (60,6) | 2,0 / 1,9 (72,5) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 99,2%, Pyren 94,6%, Benzo[g,h,i]perylen 27,5% | | | | | | | | | | | |
| 56-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 30,7 / 32,9 | 34,4 / 31,6 (103,7) | 20,2 / 20,1 (63,3) | 11,0 / 13,0 (37,7) | 3,7 / 3,0 (10,5) | n.b. | 1,4 / 1,1 (3,9) | n.b. | <0,2 / 0,94 (1,5) | n.b. | 0,57 / 0,68 (2,0) |
| Pyren | 22,2 / 29,5 | 28,6 / 26,0 (105,4) | 19,2 / 20,0 (75,7) | 18,5 / 21,7 (77,6) | 18,4 / 14,0 (62,5) | n.b. | 11,6 / 11,2 (44,0) | n.b. | 7,0 / 5,8 (24,7) | n.b. | 2,6 / 1,9 (8,7) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 1,1 / 3,7 | 4,0 / 3,2 (150,0) | <0,2 | 2,8 / 2,7 (114,6) | 3,1 / 1,6 (97,9) | n.b. | 3,1 / 3,0 (127,1) | n.b. | <0,2 / 3,3 (82,2) | n.b. | 3,5 / 2,2 (118,8) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 98,0%, Pyren 91,3%, Benzo[g,h,i]perylen 28,8% | | | | | | | | | | | |
| 266-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 7,7 / 7,9 | 3,5 / 3,9 (47,0) | 2,4 / 2,6 (31,5) | 1,5 / 2,2 (23,4) | 1,1 / 0,96 (13,1) | n.b. | 0,73 / 0,78 (9,7) | n.b. | 0,57 / 0,64 (7,7) | n.b. | 0,45 / 0,46 (5,9) |
| Pyren | 25,1 / 25,2 | 22,0 / 21,4 (86,3) | 18,6 / 18,9 (74,7) | 18,5 / 20,2 (76,8) | 14,4 / 13,0 (54,5) | n.b. | 6,4 / 7,3 (27,2) | n.b. | 3,3 / 4,4 (15,4) | n.b. | 2,1 / 1,4 (7,1) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 2,9 / 2,7 | 1,7 / 1,8 (62,1) | 1,7 / 1,4 (56,5) | 2,0 / 2,0 (71,6) | 1,7 / 1,2 (50,8) | n.b. | 1,8 / 1,7 (63,7) | n.b. | 2,3 / 3,9 (111,3) | n.b. | 2,7 / 1,9 (82,6) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 94,2%, Pyren 92,9%, Benzo[g,h,i]perylen 17,4% | | | | | | | | | | | |

n.b. = nicht bestimmt

A-Tabelle 2: RefeSol 01-A: Abbauversuche.

Angegeben sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauversuche bei 20 °C nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den jeweiligen Startgehalt aufgeführt.

| PAK-Gehalt [mg/kg] nach Abbau | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|------------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 21-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag** | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 44,7 / 46,0 | 46,5 / 43,3 (99,0) | 23,6 / 20,1 (48,3) | 40,3 / 42,3 (91,1) | 22,4 / 22,3 (49,0) | 2,2 / 2,6 (5,3) | 1,2 / 1,3 (2,7) | 0,82 / 0,72 (1,8) | 0,54 / 0,50 (1,2) | 0,51 / 0,42 (1,0) | 0,43 / 0,31 (0,8) |
| Pyren | 47,1 / 48,0 | 47,3 / 43,5 (95,4) | 20,4 / 19,5 (42,0) | 46,0 / 55,7 (106,9) | 56,6 / 50,3 (112,5) | / | 6,4 / 8,0 (15,1) | 3,3 / 3,1 (6,7) | 2,0 / 1,6 (3,8) | 1,6 / 1,4 (3,2) | 1,4 / 1,2 (2,7) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 5,9 / 6,2 | 4,7 / 4,5 (75,5) | 1,1 / 1,9 (24,7) | 5,3 / 5,8 (91,1) | 6,0 / 5,3 (92,7) | 5,8 / 6,1 (98,1) | 4,2 / 5,5 (79,3) | 6,6 / 4,7 (93,4) | 4,9 / 3,4 (68,3) | 4,5 / 5,2 (79,2) | 5,8 / 5,3 (91,8) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 99,2%, Pyren 97,3%, Benzo[g,h,i]perylen 8,3% | | | | | | | | | | | |
| 56-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 41,9 / 41,4 | 35,8 / 34,5 (84,4) | 39,0 / 42,7 (98,2) | 14,1 / 14,1 (33,8) | 3,6 / 2,9 (7,8) | 1,7 / 0,92 (3,2) | 0,93 / 1,1 (2,4) | 1,3 / 0,84 (2,5) | 0,72 / 0,76 (1,8) | n.b. | 0,43 / 0,33 (0,9) |
| Pyren | 44,8 / 43,8 | 37,6 / 35,9 (82,9) | 40,9 / 41,7 (93,1) | 35,9 / 34,6 (79,6) | 18,3 / 18,3 (41,2) | 8,0 / 4,1 (13,7) | 3,4 / 6,2 (10,8) | 5,6 / 3,3 (10,1) | 2,7 / 2,8 (6,2) | n.b. | 1,3 / 0,94 (2,5) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,6 / 6,8 | 4,2 / 4,0 (56,5) | 4,5 / 7,0 (79,7) | 5,3 / 5,2 (72,7) | 2,1 / 5,5 (52,6) | 4,0 / 2,4 (43,89) | 3,3 / 5,2 (58,89) | 6,7 / 6,3 (89,8) | 7,5 / 7,1 (101,2) | n.b. | 4,4 / 4,3 (60,3) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 99,1%, Pyren 97,5%, Benzo[g,h,i]perylen 39,7% | | | | | | | | | | | |
| 266-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 2,0 / 2,0 | 1,8 / 1,9 (91,9) | 1,8 / 1,6 (84,1) | 0,50 / 1,2 (42,1) | 0,78 / 0,88 (41,4) | n.b. | 0,89 / 0,52 (35,1) | n.b. | 0,54 / 0,44 (24,4) | n.b. | 0,37 / 0,38 (18,6) |
| Pyren | 13,2 / 13,1 | 24,2 / 26,4 | 23,7 / 23,7 | 9,5 / 13,6 (87,6) | 7,1 / 6,7 (52,6) | n.b. | 3,6 / 2,1 (21,5) | n.b. | 2,4 / 2,7 (19,4) | n.b. | 1,1 / 1,0 (8,0) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 8,0 / 7,1 | 3,6 / 4,6 (54,3) | 5,9 / 6,7 (83,0) | 4,2 / 5,5 (63,9) | 6,7 / 8,2 (98,6) | n.b. | 5,9 / 4,4 (68,2) | n.b. | 6,9 / 4,0 (72,3) | n.b. | 4,3 / 4,4 (57,6) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 81,4%, Pyren 92,0%, Benzo[g,h,i]perylen 42,4% | | | | | | | | | | | |

n.b. = nicht bestimmt

** = Ausreißer

A-Tabelle 3: RefeSol 06-A: Abbauversuche.

Angegeben sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauversuche bei 20 °C nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den jeweiligen Startgehalt aufgeführt.

| PAK-Gehalt [mg/kg] nach Abbau | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|------------------------|------------------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|
| 0-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 84.Tag | |
| Phenanthren | 41,3 / 39,5 | 38,1 / 28,6 (82,4) | 28,3 / 26,8 (68,1) | 3,5 / kaputt (8,7) | 2,9 / 2,1 (6,2) | 0,53 / 1,3 (2,2) | 0,63 / 0,79 (1,8) | 0,40 / 0,46 (1,1) | 0,34 / 0,46 (1,0) | 0,30 / 0,36 (0,8) | |
| Pyren | 43,7 / 41,1 | 41,0 / 31,1 (84,4) | 36,3 / 35,3 (84,4) | 10,4 / kaputt (24,4) | 12,5 / 12,7 (29,8) | 6,7 / 6,9 (15,9) | 3,6 / 4,4 (9,5) | 2,0 / 1,5 (4,0) | 1,4 / 1,7 (3,6) | 0,98 / 0,91 (2,2) | |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,8 / 7,5 | 6,3 / 5,6 (77,0) | 5,3 / 6,2 (75,3) | 2,6 / kaputt (33,5) | 6,2 / 6,5 (83,0) | 3,0 / 7,2 (66,7) | 6,4 / 7,4 (90,8) | 6,6 / 5,9 (81,9) | 6,9 / 6,6 (88,1) | 6,9 / 6,1 (85,3) | |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 99,2%, Pyren 97,8%, Benzo[g,h,i]perylen 14,7% | | | | | | | | | | | |
| 21-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 36,8 / 36,7 | 42,2 / 42,1 (114,8) | 39,8 / 35,7 (102,7) | 31,6 / 31,5 (85,9) | 5,0 / 6,2 (15,2) | 2,2 / 1,6 (5,1) | 0,98 / 0,81 (2,5) | 0,90 / 0,58 (2,0) | n.b. | 0,30 / 0,42 (1,0) | 0,66 / 0,51 (1,6) |
| Pyren | 36,6 / 33,1 | 38,8 / 38,3 (110,6) | 34,4 / 26,5 (87,4) | 32,6 / 32,7 (93,7) | 16,7 / 16,4 (47,5) | 12,8 / 9,1 (31,4) | 9,0 / 6,0 (21,5) | 5,7 / 4,9 (15,2) | n.b. | 1,3 / 2,2 (5,0) | 2,3 / 1,7 (5,7) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 4,0 / 4,0 | 5,0 / 4,5 (117,2) | 3,4 / 1,6 (62,0) | 3,8 / 3,3 (87,3) | 3,3 / 2,2 (68,3) | 3,8 / 3,1 (84,7) | 3,7 / 3,1 (84,1) | 3,9 / 4,3 (101,7) | n.b. | 2,2 / 4,0 (77,0) | 5,6 / 5,0 (131,1) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 98,4%, Pyren 94,3% | | | | | | | | | | | |
| 56-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 39,3 / 38,6 | 44,2 / 43,7 (112,9) | 20,1 / 17,6 (48,5) | 8,5 / 8,9 (22,4) | 2,0 / 1,9 (5,0) | n.b. | 1,0 / 1,1 (2,7) | n.b. | n.b. | n.b. | 0,36 / 0,27 (0,8) |
| Pyren | 34,7 / 34,7 | 39,0 / 38,8 (112,1) | 29,1 / 27,4 (81,4) | 19,2 / 18,8 (54,8) | 10,3 / 9,6 (28,7) | n.b. | 7,4 / 8,3 (22,7) | n.b. | n.b. | n.b. | 1,1 / 0,69 (2,5) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 5,8 / 6,0 | 4,6 / 4,8 (79,7) | 3,2 / 3,1 (53,4) | 4,2 / 3,6 (66,1) | 3,7 / 3,1 (57,6) | n.b. | 4,8 / 4,8 (81,4) | n.b. | n.b. | n.b. | 3,4 / 1,7 (43,2) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 99,2%, Pyren 97,5%, Benzo[g,h,i]perylen 56,8% | | | | | | | | | | | |
| 266-Tage-Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Phenanthren | 2,1 / 2,2 | 3,7 / 4,1 (178,7) | 2,0 / 1,8 (85,8) | 1,4 / 1,3 (61,5) | 1,1 / 0,96 (48,1) | n.b. | 0,56 / 0,62 (27,1) | n.b. | 0,53 / 0,49 (23,4) | n.b. | 0,32 / 0,36 (15,5) |
| Pyren | 32,7 / 31,6 | 23,6 / 28,8 (81,4) | 22,7 / 21,0 (67,9) | 22,4 / 20,5 (66,8) | 16,1 / 14,2 (47,1) | n.b. | 4,4 / 5,5 (15,4) | n.b. | 3,0 / 2,7 (8,9) | n.b. | 1,0 / 1,3 (3,6) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 4,8 / 4,6 | 2,0 / 3,7 (61,1) | 2,3 / 1,6 (41,0) | 2,5 / 2,5 (52,7) | 3,1 / 2,5 (59,6) | n.b. | 1,8 / 2,2 (43,2) | n.b. | 4,3 / 3,7 (85,9) | n.b. | 2,3 / 3,9 (66,0) |
| abgebauter und festgelegter Anteil: Phenanthren 84,5%, Pyren 96,4%, Benzo[g,h,i]perylen 34,0% | | | | | | | | | | | |

n.b. = nicht bestimmt

A-Tabelle 4: RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A: Lagerungsversuche.

Angegeben sind die Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Lagerung bei 4 °C.

| PAK-Gehalt [mg/kg] während Lagerung bei 4°C | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|-------------|-------------|-------------|
| RefeSol 01-A | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 77.Tag | 84.Tag | 91.Tag | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Phenanthren | n.b. | n.b. | 44,7 / 46,0 | n.b. | 50,5 / 46,7 | 42,6 / 45,2 | 41,9 / 41,4 | 39,5 / 36,8 | 37,5 / 39,0 | 43,4 / 30,4 | n.b. | 25,6 / 18,6 | 2,6 / 2,3 | 2,0 / 2,0 | 1,7 / 2,0 |
| Pyren | n.b. | n.b. | 47,1 / 48,0 | n.b. | 49,2 / 48,1 | 43,2 / 47,6 | 44,8 / 43,8 | 43,3 / 39,1 | 45,5 / 50,4 | 50,0 / 45,0 | n.b. | 46,4 / 44,1 | 40,7 / 37,2 | 13,2 / 13,1 | 8,4 / 10,6 |
| Benzo[g,h,i]perylen | n.b. | n.b. | 5,9 / 6,2 | n.b. | 6,3 / 8,0 | 5,6 / 6,0 | 7,6 / 6,8 | 6,4 / 4,6 | 6,7 / 6,8 | 7,4 / 5,1 | n.b. | 6,7 / 6,6 | 7,2 / 5,0 | 8,0 / 7,1 | 6,4 / 8,9 |
| RefeSol 03-G | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 77.Tag | 84.Tag | 91.Tag** | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Phenanthren | 40,8 / 41,8 | 41,8 / 44,9 | 33,1 / 34,1 | 43,1 / 43,9 | 36,0 / 32,5 | 29,8 / 31,4 | 30,7 / 32,9 | 35,1 / 32,5 | n.b. | 34,6 / 30,5 | 31,1 / 34,4 | 6,1 / 8,8 | 7,9 / 9,6 | 7,7 / 7,9 | 3,5 / 4,0 |
| Pyren | 42,4 / 44,0 | 43,0 / 47,7 | 23,7 / 26,8 | 44,6 / 44,7 | 30,7 / 25,9 | 23,1 / 27,4 | 22,2 / 29,5 | 31,3 / 25,4 | n.b. | 31,8 / 29,3 | 43,5 / 46,9 | 26,1 / 25,1 | 26,3 / 31,2 | 25,1 / 25,2 | 25,0 / 28,2 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,1 / 7,7 | 7,6 / 7,6 | 2,6 / 2,7 | 7,5 / 7,2 | 3,3 / 2,8 | n.b. / 2,7 | 1,1 / 3,7 | 3,7 / 1,6 | n.b. | 3,0 / 3,1 | 7,8 / 8,5 | 3,7 / 3,3 | 1,9 / 3,3 | 2,9 / 2,7 | 3,4 / 3,9 |
| RefeSol 06-A | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 77.Tag | 84.Tag | 91.Tag** | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Phenanthren | 41,3 / 39,5 | 39,0 / 40,6 | 36,8 / 36,7 | 39,2 / 41,3 | 38,6 / 35,3 | 29,8 / 28,3 | 39,3 / 38,6 | 23,2 / 26,7 | n.b. | 8,5 / 9,4 | 35,0 / 35,2 | 5,1 / 8,5 | 1,5 / 2,4 | 2,1 / 2,2 | 2,3 / 2,2 |
| Pyren | 43,7 / 41,1 | 39,8 / 43,0 | 36,6 / 33,1 | 40,1 / 43,6 | 32,4 / 29,9 | 35,9 / 34,3 | 34,7 / 34,7 | 30,9 / 30,6 | n.b. | 37,4 / 38,7 | 45,6 / 44,5 | kaputt / 38,9 | 28,9 / 30,2 | 32,7 / 31,6 | 35,0 / 32,8 |
| Benzo[g,h,i]perylen | 7,8 / 7,5 | 5,4 / 5,8 | 4,0 / 4,0 | 4,6 / 5,5 | 2,9 / 3,2 | 3,8 / 3,8 | 5,8 / 6,0 | 3,0 / 3,0 | n.b. | 4,3 / 4,6 | 7,5 / 7,0 | 4,8 | 2,7 / 4,0 | 4,8 / 4,6 | 6,1 / 5,8 |

**Ausreißer

A-Tabelle 5: RefeSol 03-G: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauprobversuche.

Angegeben ist die radioaktive Menge in [Bq/g], verteilt auf Toluolextrakt, NER und Mineralisierung, zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauprobversuche bei 20 °C nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C, sowie die Wiederfindung (WDF) in [%] des Startgehaltes.

| Verteilung der Radioaktivität während des Abbauprobversuchs | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|----------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag** | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 8 | 63 | 2530 | 861 | 1162 | 1308 | 1994 | 2044 | 2068 | 1916 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2928 / 3013 | 3003 / 2788 | 2686 / 2772 | 1769 / 2083 | 1200 / 907 | 222 / 310 | 184 / 218 | 167 / 164 | 133 / 126 | 130 / 109 | 106 / 130 |
| NER [Bq/g] | 195 / 140 | 201 / 220 | 193 / 166 | 585 / 477 | 716 / 778 | 701 / 809 | 733 / 758 | 712 / 691 | 656 / 622 | 682 / 695 | 652 / 619 |
| Summe [Bq/g] | 3123 / 3153 | 3212 / 3016 | 2943 / 3001 | 4893 / 5100 | 2782 / 2550 | 2089 / 2286 | 2232 / 2292 | 2880 / 2854 | 2839 / 2798 | 2887 / 2878 | 2679 / 2670 |
| WDF [%] | | 102 / 96 | 94 / 96 | 156 / 163 | 89 / 81 | 67 / 73 | 71 / 73 | 92 / 91 | 91 / 89 | 92 / 92 | 85 / 85 |
| 21-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 2 | 21 | 128 | 851 | 1330 | 1496 | 1646 | | 1763 | 1739 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2274 / 2347 | 2215 / 2033 | 2121 / 2187 | 2060 / 1684 | 691 / 667 | 219 / 231 | 135 / 140 | 131 / 97 | n.b. | 67 / 61 | 60 / 59 |
| NER [Bq/g] | 823 / 612 | 673 / 848 | 812 / 817 | 700 / 1034 | 1155 / 1032 | 1073 / 1136 | 1069 / 1008 | 1083 / 1017 | n.b. | 970 / 934 | 988 / 924 |
| Summe [Bq/g] | 3096 / 2959 | 2891 / 2883 | 2956 / 3027 | 2897 / 2855 | 2711 / 2564 | 2640 / 2714 | 2720 / 2664 | 2868 / 2768 | | 2808 / 2767 | 2791 / 2727 |
| WDF [%] | | 96 / 95 | 98 / 100 | 96 / 94 | 90 / 85 | 87 / 90 | 90 / 88 | 95 / 91 | | 93 / 91 | 92 / 90 |
| 56-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 15 | 134 | 519 | 1045 | | 1211 | | 1134 | | 1356 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2096 / 2559 | 2130 / 2003 | 1618 / 1556 | 861 / 914 | 487 / 279 | n.b. | 128 / 108 | n.b. | 70 / 91 | n.b. | 72 / 78 |
| NER [Bq/g] | 889 / 572 | 865 / 755 | 1026 / 959 | 1154 / 1101 | 1143 / 1149 | n.b. | 999 / 1076 | n.b. | 950 / 930 | n.b. | 797 / 786 |
| Summe [Bq/g] | 2985 / 3131 | 3011 / 2774 | 2780 / 2651 | 2539 / 2539 | 2676 / 2473 | | 2339 / 2396 | | 2157 / 2157 | | 2227 / 2222 |
| WDF [%] | | 99 / 91 | 91 / 87 | 83 / 83 | 88 / 81 | | 77 / 78 | | 71 / 71 | | 73 / 73 |
| 266-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 16 | 91 | 174 | 306 | | 429 | | 537 | | 667 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 619 / 632 | 306 / 346 | 239 / 259 | 160 / 225 | 118 / 108 | n.b. | 83 / 90 | n.b. | 66 / 80 | n.b. | 61 / 63 |
| NER [Bq/g] | 1038 / 1048 | 1078 / 1136 | 1138 / 1124 | 1096 / 1105 | 1027 / 1025 | n.b. | 946 / 928 | n.b. | 847 / 903 | n.b. | 225 / 209 |
| Summe [Bq/g] | 1657 / 1680 | 1400 / 1499 | 1468 / 1474 | 1430 / 1504 | 1452 / 1439 | | 1460 / 1448 | | 1451 / 1521 | | 1586 / 1555 |
| WDF [%] | | 84 / 90 | 88 / 88 | 86 / 90 | 87 / 86 | | 88 / 87 | | 87 / 91 | | 95 / 93 |

n.b. = nicht bestimmt

A-Tabelle 6: RefeSol 01-A: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauprobversuche.

Angegeben ist die radioaktive Menge in [Bq/g], verteilt auf Toluolextrakt, NER und Mineralisierung, zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauprobversuche bei 20 °C nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C, sowie die Wiederfindung (WDF) in [%] des Startgehaltes.

| Verteilung der Radioaktivität während des Abbauprobversuchs | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|--------------|----------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 21-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag** | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 8 | 16 | 83 | 603 | 1474 | 1627 | 1064 | 1147 | 1208 | 1844 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 3080 / 3054 | 2990 / 2933 | 1553 / 1397 | 2810 / 2837 | 1580 / 1623 | 333 / 377 | 197 / 223 | 180 / 157 | 157 / 123 | 137 / 147 | 130 / 120 |
| NER [Bq/g] | 63 / 73 | 114 / 128 | 669 / 479 | 157 / 155 | 691 / 641 | 1083 / 1081 | 1030 / 963 | 986 / 978 | 876 / 871 | 818 / 780 | 767 / 889 |
| Summe [Bq/g] | 3143 / 3126 | 3113 / 3070 | 2244 / 1897 | 3113 / 3137 | 2887 / 2881 | 2929 / 2970 | 2907 / 2867 | 2267 / 2236 | 2221 / 2182 | 2210 / 2182 | 2798 / 2910 |
| WDF [%] | | 99 / 98 | 72 / 61 | 99 / 100 | 92 / 92 | 94 / 95 | 93 / 92 | 72 / 71 | 71 / 70 | 71 / 70 | 89 / 93 |
| 56-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 11 | 66 | 811 | 1290 | 1361 | 1446 | 1427 | 1491 | | 1488 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 3087 / 2973 | 1570 / 2560 | 2607 / 2707 | 1153 / 1170 | 350 / 317 | 187 / 103 | 107 / 140 | 147 / 143 | 123 / 130 | n.b. | 87 / 100 |
| NER [Bq/g] | 90 / 109 | 387 / 182 | 267 / 213 | 838 / 804 | 1049 / 1078 | 1162 / 1221 | 1041 / 1077 | 996 / 927 | 845 / 840 | n.b. | 788 / 789 |
| Summe [Bq/g] | 3177 / 3082 | 1974 / 2758 | 2969 / 3016 | 2871 / 2854 | 2737 / 2733 | 2758 / 2733 | 2642 / 2712 | 2617 / 2544 | 2508 / 2509 | | 2372 / 2385 |
| WDF [%] | | 63 / 88 | 95 / 96 | 92 / 91 | 87 / 87 | 88 / 87 | 84 / 87 | 84 / 81 | 80 / 80 | | 76 / 76 |
| 266-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 32 | 72 | 101 | 131 | | 189 | | 266 | | 316 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 334 / 310 | 271 / 302 | 295 / 282 | 201 / 228 | 228 / 231 | n.b. | 168 / 151 | n.b. | 137 / 101 | n.b. | 84 / 80 |
| NER [Bq/g] | 946 / 912 | 1048 / 1037 | 999 / 956 | 933 / 900 | 902 / 912 | n.b. | 911 / 900 | n.b. | 842 / 889 | n.b. | 796 / 806 |
| Summe [Bq/g] | 1280 / 1222 | 1352 / 1371 | 1365 / 1309 | 1235 / 1229 | 1261 / 1274 | | 1268 / 1240 | | 1245 / 1255 | | 1196 / 1202 |
| WDF [%] | | 108 / 110 | 109 / 105 | 99 / 98 | 101 / 102 | | 101 / 99 | | 100 / 100 | | 96 / 96 |

** Ausreißer

A-Tabelle 7: RefeSol 06-A: Verteilung der Radioaktivität während der Abbauprobversuche.

Angegeben ist die radioaktive Menge in [Bq/g], verteilt auf Toluolextrakt, NER und Mineralisierung, zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Abbauprobversuche bei 20 °C nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C, sowie die Wiederfindung (WDF) in [%] des Startgehaltes.

| Verteilung der Radioaktivität während des Abbauprobversuchs | | | | | | | | | | | |
|---|--------------|--------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 0-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 84.Tag | |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 34 | 284 | 1224 | 1102 | 1198 | 1251 | 1322 | 1358 | 1127 | |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 3055 / 2947 | 2788 / 2114 | 2030 / 1905 | 258 / 54 | 271 / 214 | 134 / 154 | 87 / 104 | 84 / 80 | 77 / 87 | 67 / 57 | |
| NER [Bq/g] | 222 / 236 | 259 / 374 | 560 / 508 | 1175 / 1398 | 948 / 945 | 935 / 1015 | 952 / 998 | 864 / 838 | 784 / 766 | 746 / 739 | |
| Summe [Bq/g] | 3277 / 3182 | 3082 / 2522 | 2876 / 2697 | 2668 / 2687 | 2329 / 2270 | 2273 / 2371 | 2298 / 2362 | 2276 / 2247 | 2226 / 2217 | 1946 / 1928 | |
| WDF [%] | | 95 / 78 | 89 / 84 | 83 / 83 | 72 / 70 | 70 / 73 | 71 / 73 | 71 / 70 | 69 / 69 | 60 / 60 | |
| 21-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 3 | 12 | 210 | 880 | 993 | 1087 | 1086 | | 1185 | 938 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2797 / 2637 | 2885 / 2899 | 2754 / 2480 | 2161 / 2162 | 409 / 496 | 222 / 186 | 145 / 118 | 118 / 109 | n.b. | 62 / 87 | 4 / 5 |
| NER [Bq/g] | 321 / 404 | 307 / 342 | 438 / 762 | 651 / 546 | 1223 / 1227 | 1232 / 1199 | 1181 / 1135 | 1089 / 1118 | n.b. | 1068 / 1042 | 1010 / 1069 |
| Summe [Bq/g] | 3118 / 3040 | 3196 / 3245 | 3207 / 3226 | 3083 / 2978 | 2538 / 2629 | 2475 / 2406 | 2442 / 2369 | 2312 / 2332 | | 2334 / 2333 | 2005 / 2065 |
| WDF [%] | | 104 / 105 | 104 / 105 | 100 / 97 | 82 / 85 | 80 / 78 | 79 / 77 | 75 / 76 | | 76 / 76 | 65 / 67 |
| 56-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 30 | 273 | 400 | 817 | | 951 | | | | 977 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2746 / 2605 | 2351 / 2428 | 1431 / 1180 | 578 / 584 | 190 / 168 | n.b. | 91 / 101 | n.b. | n.b. | n.b. | 64 / 41 |
| NER [Bq/g] | 425 / 510 | 584 / 472 | 989 / 1054 | 1148 / 1121 | 1149 / 1152 | n.b. | 1084 / 1065 | n.b. | n.b. | n.b. | 862 / 851 |
| Summe [Bq/g] | 3172 / 3115 | 2965 / 2930 | 2694 / 2507 | 2131 / 2109 | 2158 / 2141 | | 2129 / 2120 | | | | 1905 / 1870 |
| WDF [%] | | 94 / 93 | 86 / 80 | 68 / 67 | 69 / 68 | | 68 / 68 | | | | 61 / 60 |
| 266-Tage Alterung | Start | 1.Tag | 3.Tag | 7.Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 42.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 91.Tag |
| Mineralisierung [Bq/g] | 0 | 56 | 143 | 203 | 212 | | 297 | | 377 | | 436 |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 240 / 233 | 312 / 353 | 193 / 176 | 153 / 147 | 132 / 113 | n.b. | 66 / 74 | n.b. | 64 / 55 | n.b. | 38 / 48 |
| NER [Bq/g] | 1069 / 1079 | 1138 / 1142 | 1174 / 1126 | 1075 / 1120 | 1046 / 1068 | n.b. | 1010 / 998 | n.b. | 933 / 935 | n.b. | 921 / 921 |
| Summe [Bq/g] | 1309 / 1312 | 1506 / 1551 | 1510 / 1446 | 1431 / 1470 | 1389 / 1393 | | 1373 / 1370 | | 1375 / 1367 | | 1395 / 1405 |
| WDF [%] | | 115 / 118 | 115 / 110 | 109 / 112 | 106 / 106 | | 105 / 105 | | 105 / 104 | | 106 / 107 |

n.b. = nicht bestimmt

A-Tabelle 8: RefeSol 01-A, RefeSol 03-G, RefeSol 06-A: Verteilung der Radioaktivität während der Lagerung bei 4 °C.

Angegeben ist die radioaktive Menge in [Bq/g], verteilt auf Toluolextrakt und NER, zu verschiedenen Probenahmezeitpunkten während der Lagerung bei 4 °C, sowie die Wiederfindung (WDF) in [%] des Startgehaltes.

| Verteilung der Radioaktivität während des Lagerung | | | | | | | | | | | | | | |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| RefeSol 01-A | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 84.Tag | 91.Tag | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 3351 / 3054 | n.b. | 3080 / 3054 | n.b. | 3103 / 3080 | 2933 / 3043 | 3087 / 2973 | 2870 / 2767 | 2750 / 2163 | n.b. | 1096 / | 297 / 253 | 334 / 310 | 217 / 270 |
| NER [Bq/g] | 52 / 30 | n.b. | 63 / 73 | n.b. | 73 / 143 | 161 / 133 | 90 / 109 | 195 / 209 | 246 / 451 | n.b. | 772 / | 606 / 893 | 946 / 912 | 916 / 898 |
| Summe [Bq/g] | 3403 / 3084 | | 3143 / 3126 | | 3176 / 3223 | 3095 / 3176 | 3177 / 3082 | 3065 / 2976 | 2997 / 2615 | | 1868 | 1202 / 1147 | 1280 / 1222 | 1133 / 1168 |
| WDF [%] | | | 97 | | 99 | 97 | 97 | 93 | 87 | | 58 | | | |
| RefeSol 03-G | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 84.Tag | 91.Tag** | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 2928 / 3013 | 2912 / 3108 | 2274 / 2347 | 3096 / 3142 | 2681 / 2438 | 2279 / 2419 | 2096 / 2559 | 2478 / 2146 | 2090 / 2029 | 2212 / 2335 | 997 / | 637 / 793 | 619 / 632 | 249 / 279 |
| NER [Bq/g] | 195 / 140 | 193 / 153 | 823 / 612 | 221 / 191 | 529 / 705 | 753 / 557 | 889 / 572 | 671 / 826 | 774 / 724 | 588 / 596 | 1039 / | 1290 / 1189 | 1038 / 1048 | 1044 / 1038 |
| Summe [Bq/g] | 3123 / 3153 | 3105 / 3262 | 3096 / 2959 | 3317 / 3332 | 3210 / 3142 | 3033 / 2976 | 2985 / 3131 | 3149 / 2973 | 2864 / 2752 | 2800 / 2930 | 2036 | 1927 / 1982 | 1657 / 1680 | 1292 / 1317 |
| WDF [%] | | 101 | 96 | 106 | 101 | 96 | 93 | 98 | 89 | 91 | 65 | 62 | 53 | 42 |
| RefeSol 06-A | 0. Tag | 14.Tag | 21.Tag | 28.Tag | 35.Tag | 49.Tag | 56.Tag | 70.Tag | 84.Tag | 91.Tag** | 112.Tag | 147.Tag | 266.Tag | 322.Tag |
| Toluolextrakt [Bq/g] | 3055 / 2947 | 2622 / 2760 | 2792 / 2637 | 2675 / 2835 | 2608 / 2381 | 2078 / 1966 | 2746 / 2605 | 1475 / 1703 | 571 / 609 | 2376 / 2419 | 382 / | 191 / 247 | 240 / 233 | 188 / 180 |
| NER [Bq/g] | 222 / 236 | 429 / 266 | 321 / 404 | 482 / 267 | 479 / 586 | 574 / 650 | 425 / 510 | 871 / 859 | 1007 / 980 | 449 / 442 | 1012 / | 935 / 979 | 1069 / 1079 | 1075 / 1094 |
| Summe [Bq/g] | 3277 / 3182 | 3051 / 3027 | 3118 / 3040 | 3157 / 3102 | 3088 / 2967 | 2653 / 2616 | 3172 / 3115 | 2346 / 2561 | 1578 / 1590 | 2825 / 2860 | 1394 | 1126 / 1226 | 1309 / 1312 | 1263 / 1274 |
| WDF [%] | | 94 | 95 | 97 | 94 | 82 | 94 | 76 | 49 | 88 | 43 | 36 | 40 | 39 |

n.b. = nicht bestimmt

** = Ausreißer

A-Tabelle 9: RefeSol 03-G: HPCD-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die HPCD-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72stündiger HPCD-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung in [%], sowie in Klammern () der Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | HPCD-Extraktionskinetik | | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1-Tag Alterung | Extraktionszeit [h] | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 70 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 35,1 / 35,0 (75) | ** / 34,5 (73) | 37,2 / 35,4 (77) | 37,3 / 38,4 (80) | 37,6 / 38,2 (81) | 36,2 / 37,7 (79) | 36,2 / 38,1 (79) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 46,4 / 47,7 | 13,8 / 14,5 (30) | 12,7 / 11,4 (26) | 11,2 / 11,5 (24) | 10,8 / 11,5 (24) | 10,4 / 9,7 (21) | 8,9 / 9,8 (20) | 8,8 / 8,3 (18) |
| | Wiederfindung [%] | | 105 | 99 | 101 | 104 | 102 | 98 | 97 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 13,6 / 13,6 (26) | ** / 14,0 (27) | 15,2 / 14,1 (28) | 15,4 / 15,5 (30) | 15,6 / 16,2 (31) | 15,2 / 15,9 (30) | 14,9 / 18,1 (32) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 51,7 / 52,2 | 37,8 / 39,8 (75) | 36,4 / 0,2 (70) | 37,3 / 36,7 (71) | 36,4 / 37,0 (71) | 38,1 / 35,6 (71) | 34,3 / 36,3 (68) | 32,4 / 32,3 (62) |
| | Wiederfindung [%] | | 101 | 97 | 99 | 100 | 102 | 98 | 94 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 7,8 / 8,6 | 8,4 / 8,8 (105) | 7,9 / 8,0 (97) | 7,9 / 8,4 (99) | 7,7 / 8,5 (99) | 8,3 / 7,7 (98) | 8,1 / 8,4 (101) | 7,2 / 7,6 (91) |
| | Wiederfindung [%] | | 105 | 97 | 99 | 99 | 98 | 101 | 91 |
| 21-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 29,2 / 29,4 (73) | 31,1 / 28,9 (75) | 31,9 / 31,2 (79) | 32,8 / 32,8 (82) | 31,9 / 30,5 (78) | 33,1 / 31,4 (80) | 32,6 / 32,3 (81) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 40,3 / 39,9 | 13,3 / 14,0 (34) | 13,3 / 11,5 (31) | 11,8 / 10,8 (28) | 10,6 / 12,1 (28) | 10,2 / 8,4 (23) | 9,4 / 8,7 (23) | 8,9 / 8,5 (22) |
| | Wiederfindung [%] | | 107 | 106 | 107 | 110 | 101 | 103 | 103 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 10,3 / 10,3 (24) | 11,8 / 11,1 (27) | 12,5 / 12,1 (29) | 12,8 / 12,9 (30) | 13,5 / 12,3 (30) | 13,2 / 12,3 (30) | 12,9 / 12,7 (30) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 43,7 / 42,6 | 34,9 / 36,8 (83) | 37,7 / 33,4 (82) | 35,4 / 34,2 (81) | 34,8 / 37,0 (83) | 32,9 / 29,1 (72) | 33,1 / 31,0 (74) | 32,9 / 31,9 (75) |
| | Wiederfindung [%] | | 107 | 109 | 109 | 113 | 102 | 104 | 105 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 6,5 / 7,3 | 7,1 / 7,2 (103) | 7,9 / 7,0 (108) | 7,3 / 7,3 (105) | 7,4 / 7,8 (109) | 6,6 / 6,5 (95) | 6,9 / 6,3 (95) | 6,9 / 6,4 (96) |
| | Wiederfindung [%] | | 103 | 108 | 105 | 109 | 95 | 95 | 96 |

Fortsetzung: A-Tabelle 9 RefeSol 03-G: HPCD-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die HPCD-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72stündiger HPCD-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung in [%], sowie in Klammern () der Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | HPCD-Extraktionskinetik | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 56-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 54,3 / *(138) | 30,4 / 30,3 (77) | 30,5 / 31,9 (79) | 32,4 / 31,7 (82) | 29,7 / 29,2 (75) | 32,0 / 32,5 (8) | 34,8 / 31,1 (84) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 40,3 / 38,2 | 12,2 / 11,8 (31) | 11,5 / 12,9 (31) | 10,2 / 11,3 (27) | 11,5 / 10,7 (28) | 9,9 / 8,7 (24) | 9,1 / 9,3 (23) | 8,9 / 8,5 (22) |
| | Wiederfindung [%] | | 169* | 108 | 107 | 110 | 99 | 106 | 106 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 29,3 / *(66) | 12,6 / 11,9 (28) | 12,5 / 13,2 (29) | 13,2 / 13,3 (30) | 12,8 / 13,0 (29) | 14,0 / 13,6 (31) | 15,3 / 12,2 (31) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 45,7 / 43,0 | 35,1 / 33,4 (77) | 35,2 / 38,0 (83) | 33,6 / 35,6 (78) | 36,0 / 35,4 (80) | 33,2 / 31,6 (73) | 34,2 / 33,4 (76) | 35,3 / 30,8 (75) |
| | Wiederfindung [%] | | 143* | 110 | 107 | 110 | 102 | 107 | 106 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 6,7 / 6,3 | 7,1 / 6,6 (105) | 7,0 / 7,2 (109) | 7,0 / 7,2 (109) | 7,0 / 7,1 (109) | 6,8 / 6,4 (102) | 7,2 / 7,3 (112) | 7,4 / 6,7 (108) |
| | Wiederfindung [%] | | 105 | 109 | 110 | 109 | 102 | 112 | 108 |
| 266-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | 0 | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 70 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 0,4 / 0,6 (25) | 0,6 / 0,7 (32) | 1,3 / 0,8 (54) | 0,6 / 0,8 (34) | 0,7 / 1,0 (44) | 0,7 / 0,7 (34) | 0,3 / 0,5 (21) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 2,1 / 1,9 | 2,1 / 1,7 (96) | 1,5 / 1,4 (74) | 1,4 / 1,9 (83) | 1,2 / 1,3 (61) | 1,2 / 1,3 (62) | 1,2 / 0,7 (47) | 0,6 / 0,7 (32) |
| | Wiederfindung [%] | | 122 | 106 | 138 | 96 | 105 | 84 | 68 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 9,4 / 9,4 (23) | 9,7 / 9,7 (24) | 10,7 / 10,4 (26) | 9,8 / 9,3 (24) | 11,0 / 11,5 (28) | 11,5 / 11,0 (28) | 10,8 / 11,7 (28) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 40,6 / 40,0 | 37,5 / 35,0 (90) | 34,9 / 32,5 (84) | 30,3 / 33,3 (82) | 29,8 / 29,5 (80) | 36,3 / 33,7 (67) | 31,3 / 29,5 (76) | 30,4 / 30,3 (75) |
| | Wiederfindung [%] | | 113 | 108 | 105 | 97 | 115 | 104 | 103 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 6,6 / 7,1 | 8,9 / 7,4 (119) | 7,7 / 7,4 (111) | 7,0 / 7,1 (103) | 7,1 / 6,8 (102) | 8,3 / 7,9 (118) | 7,6 / 6,9 (107) | 6,7 / 7,1 (101) |
| | Wiederfindung [%] | | 119 | 111 | 103 | 102 | 118 | 107 | 101 |

** kaputt

* Ausreißer

A-Tabelle 10: RefeSol 03-G: TENAX-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die TENAX-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 3, 6, 24, 48, 72 und 192stündiger TENAX-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung (WDF) in [%] sowie in Klammern () der TENAX-extrahierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| TENAX-extrahierter Gehalt [mg/kg] nach () Stunden | | | | | | | | | | |
|--|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|---------|-------------------|
| 1-Tag Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 70h | 190h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 33,9 / 32,2 (70) | 40,0 / 37,6 (83) | 42,4 / 39,4 (87) | 44,8 / 41,2 (91) | 45,5 / 41,7 (93) | 45,9 / 41,9 (93) | 46,6 / 42,4 (95) | 0,8 / 0,6 (1) | 96 | 46,4 / 47,7 |
| Pyren | 17,7 / 16,3 (33) | 30,6 / 28,6 (57) | 38,8 / 35,1 (71) | 47,7 / 42,3 (86) | 50,0 / 44,0 (90) | 50,9 / 44,6 (92) | 52,5 / 45,6 (94) | 3,7 / 1,1 (5) | 99 | 51,7 / 52,2 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | < 0,2 | < 0,2 | 0,7 / <0,2 (4) | 1,1 / 0,4 (9) | 1,6 / 0,8 (15) | 2,1 / 1,2 (20) | 3,5 / 2,9 (39) | 5,2 / 4,2 (57) | 96 | 7,8 / 8,6 |
| 21-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 29,6 / 28,2 (72) | 34,9 / 33,3 (85) | 36,6 / 34,6 (89) | 38,5 / 36,2 (93) | 39,1 / 36,6 (94) | 39,4 / 36,8 (95) | 39,9 / 37,2 (96) | 0,8 / 0,6 (2) | 98 | 40,3 / 39,9 |
| Pyren | 14,4 / 13,5 (32) | 25,5 / 24,5 (58) | 31,8 / 30,0 (71) | 38,5 / 36,5 (87) | 40,4 / 38,1 (91) | 41,1 / 38,8 (92) | 42,3 / 39,7 (95) | 1,4 / 1,3 (3) | 98 | 43,7 / 42,6 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 0,5 / 0,3 (6) | 0,8 / 0,5 (10) | 1,9 / 1,5 (25) | 4,4 / 4,1 (62) | 86 | 6,5 / 7,3 |
| 56-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 25,9 / 27,4 (68) | 30,3 / 32,1 (79) | 31,8 / 33,5 (83) | 33,6 / 35,2 (87) | 34,1 / 35,7 (89) | 34,4 / 35,9 (90) | 34,9 / 36,4 (91) | 0,8 / 0,7 (2) | 93 | 40,3 / 38,2 |
| Pyren | 13,8 / 15,0 (32) | 24,1 / 25,6 (56) | 30,0 / 31,5 (69) | 36,9 / 38,3 (85) | 38,7 / 40,0 (89) | 39,5 / 40,7 (90) | 40,5 / 41,6 (93) | 1,4 / 1,3 (3) | 96 | 45,7 / 43,0 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 0,3 / 0,3 (4) | 0,6 / 0,6 (9) | 0,9 / 1,0 (15) | 1,9 / 1,9 (30) | 4,4 / 4,1 (65) | 94 | 6,7 / 6,3 |
| 266-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 0,4 / 0,3 (18) | 0,5 / 0,3 (21) | 0,8 / 0,7 (38) | 1,0 / 0,9 (48) | 1,1 / 1,0 (53) | 1,2 / 1,0 (56) | 1,3 / 1,2 (63) | 0,3 / 0,4 (20) | 81 | 2,1 / 1,9 |
| Pyren | 8,5 / 6,3 (18) | 17,7 / 14,6 (40) | 23,6 / 18,6 (52) | 30,7 / 23,9 (68) | 32,2 / 24,8 (71) | 32,7 / 25,3 (72) | 33,7 / 26,0 (74) | 1,3 / 1,6 (4) | 78 | 40,6 / 40,0 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | < 0,2 | < 0,2 | 0,4 / < 0,2 | 0,7 / 0,3 (7) | 0,9 / 0,5 (11) | 1,2 / 0,7 (14) | 2,3 / 1,6 (29) | 5,1 / 5,7 (79) | 108 | 6,6 / 7,1 |

h = Stunde

A-Tabelle 11: RefeSol 03-G: Persulfatoxidationskinetiken.

Angegeben sind die Restgehalte des Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen im Boden nach 1, 3, 6, 24stündiger Persulfatoxidation in [mg/kg]. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 21 und 56 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben ist der oxidierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | Persulfatoxidationskinetik | | | | |
|-------------------------|---|----------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|
| 21-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 4,3 / 3,8 | 3,1 / 2,8 | 1,1 / 2,1 | 1,2 / 0,8 | 39,1 / 37,5 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 90 | 92 | 96 | 97 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 4,7 / 4,5 | 2,8 / 2,3 | 0,7 / 1,4 | 0,6 / 0,3 | 41,9 / 41,8 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 89 | 94 | 98 | 99 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,7 / 2,6 | 1,3 / 1,3 | 0,6 / 0,7 | 0,4 / 0,4 | 6,3 / 6,4 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 58 | 79 | 90 | 94 | |
| 56-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 3,8 / 4,5 | 1,3 / 1,6 | 0,7 / 2,0 | 1,0 / 1,0 | 45,8 / 45,9 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 91 | 97 | 97 | 98 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 4,8 / 4,5 | 1,3 / 1,5 | 0,6 / 1,7 | 1,0 / 0,8 | 53,4 / 53,3 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 91 | 97 | 98 | 98 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,6 / 2,6 | 1,0 / 0,8 | 0,5 / 0,6 | 0,3 / 0,3 | 7,6 / 7,4 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 66 | 88 | 93 | 96 | |

A-Tabelle 12: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die HPCD-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen nach 0, 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72ständiger HPCD-Extraktion in [mg/kg]. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung in [%], sowie in Klammern () der Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | HPCD-Extraktionskinetik | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 21-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 34,2 / 34,3 (81) | 35,0 / 33,1 (80) | 34,6 / 38,1 (86) | 35,1 / 35,2 (83) | 40,3 / 38,4 (93) | 41,8 / 39,3 (96) | 37,5 / 38,1 (89) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 43,3 / 41,6 | 11,5 / 11,1 (26) | 10,0 / 11,5 (25) | 10,0 / 16,9 (32) | 6,9 / 7,0 (16) | 5,2 / 5,3 (12) | 5,6 / 4,9 (12) | 4,5 / 4,4 (10) |
| | Wiederfindung [%] | | 107 | 105 | 117 | 99 | 105 | 108 | 100 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 18,6 / 18,2 (43) | 20,9 / 19,3 (46) | 21,9 / 22,9 (52) | 21,8 / 21,2 (50) | 25,2 / 24,5 (57) | 26,0 / 24,6 (58) | 22,3 / 22,6 (52) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 44,2 / 42,2 | 29,1 / 27,5 (65) | 26,1 / 35,9 (63) | 20,7 / 21,3 (68) | 20,5 / 20,9 (49) | 23,0 / 21,1 (48) | 18,5 / 19,4 (51) | 19,4 / 18,6 (44) |
| | Wiederfindung [%] | | 108 | 110 | 120 | 98 | 105 | 110 | 96 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 6,4 / 5,9 | 7,0 / 6,1 (106) | 6,3 / 5,9 (99) | 7,4 / 1,8 (119) | 5,1 / 6,3 (93) | 5,5 / 5,9 (92) | 6,5 / 6,0 (102) | 5,1 / 4,8 (80) |
| | Wiederfindung [%] | | 106 | 99 | 119 | 93 | 92 | 102 | 80 |
| 56-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 3 | 6 | 24 | 48 | | |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 31,8 / 32,1 (70) | 34,6 / 33,4 (75) | 36,0 / 39,2 (83) | 39,3 / 37,9 (85) | 41,0 / 40,4 (90) | | |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 45,1 / 45,7 | 13,5 / 13,2 (29) | 9,5 / 9,7 (21) | 7,8 / 8,1 (17) | 5,8 / 5,2 (12) | 6,0 / 4,3 (11) | | |
| | Wiederfindung [%] | | 100 | 96 | 100 | 97 | 101 | | |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 15,4 / 15,5 (31) | 20,4 / 19,3 (40) | 22,5 / 23,7 (47) | 26,1 / 23,8 (51) | 26,2 / 24,5 (52) | | |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 48,6 / 49,9 | 31,8 / 31,5 (64) | 26,0 / 26,4 (53) | 23,7 / 23,5 (48) | 22,6 / 20,0 (43) | 24,6 / 18,0 (43) | | |
| | Wiederfindung [%] | | 96 | 93 | 95 | 94 | 95 | | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | | |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 8,1 / 8,0 | 7,8 / 7,5 (95) | 7,5 / 7,6 (93) | 8,0 / 7,2 (94) | 7,3 / 6,9 (88) | 8,4 / 6,0 (87) | | |
| | Wiederfindung [%] | | 95 | 93 | 94 | 88 | 87 | | |
| 266-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 0,2 / 0,3 (11) | 0,2 / 0,2 (11) | 0,2 / 0,2 (11) | 0,2 / 0,3 (11) | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 1,9 / 1,8 | 1,9 / 1,6 (96) | 1,5 / 1,6 (84) | 1,5 / 1,5 (81) | 1,3 / 1,5 (76) | 1,1 / 1,5 (71) | 1,1 / 0,9 (54) | 0,8 / 0,8 (44) |
| | Wiederfindung [%] | | 109 | 96 | 92 | 89 | 79 | 54 | 44 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 5,9 / 5,9 (26) | 6,0 / 6,6 (28) | 5,8 / 5,1 (24) | 6,8 / 7,3 (31) | 7,7 / 6,7 (32) | | 5,9 / 8,0 (31) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 23,0 / 22,6 | 24,1 / 21,4 (100) | 17,3 / 19,7 (81) | 15,8 / 13,2 (64) | 14,5 / 15,1 (65) | 11,8 / 13,0 (55) | | 8,5 / 9,8 (40) |
| | Wiederfindung [%] | | 126 | 109 | 88 | 96 | 86 | | 71 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 0,3 / 0,3 | 0,2 / 0,3 | 0,3 / 0,3 | 0,3 / 0,3 | 0,4 / 0,4 | 0,4 / 0,5 | 0,4 / 0,4 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 8,2 / 7,7 | 9,1 / 8,4 (111) | 7,5 / 8,2 (100) | 8,2 / 7,0 (96) | 7,1 / 7,0 (89) | 7,6 / 8,4 (101) | 8,0 / 7,8 (99) | 6,0 / 7,3 (84) |
| | Wiederfindung [%] | | 112 | 101 | 98 | 91 | 104 | 102 | 87 |

A-Tabelle 13: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die TENAX-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 3, 6, 24, 48, 72 und 192stündiger TENAX-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung (WDF) in [%] sowie in Klammern () der TENAX-extrahierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| 21-Tage Alterung | TENAX-extrahierter Gehalt [mg/kg] nach () Stunden | | | | | | | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
|---------------------|--|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|------------|----------------------|
| | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | | | |
| Phenanthren | 28,4 / 30,3 (69) | 32,9 / 34,6 (79) | 34,6 / 36,4 (84) | 37,3 / 38,9 (90) | 38,3 / 39,7 (92) | 38,7 / 40,1 (93) | 39,5 / 40,9 (95) | 1,0 / 1,0 (2) | 99 | 43,3 / 41,6 |
| Pyren | 15,1 / 16,0 (36) | 22,5 / 23,5 (53) | 26,6 / 27,7 (63) | 33,6 / 34,2 (71) | 36,4 / 36,7 (85) | 37,6 / 37,9 (87) | 39,6 / 39,7 (92) | 2,5 / 2,7 (6) | 102 | 44,2 / 42,2 |
| Benzo[g,h,i]perylen | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 0,2 / 0,2 | 0,4 / 0,4 (7) | 0,7 / 0,6 (10) | 1,4 / 1,3 (21) | 4,4 / 4,4 (71) | 93 | 6,4 / 5,9 |
| 56-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 29,0 / 27,4 (62) | 33,5 / 31,5 (72) | 35,7 / 33,5 (76) | 38,0 / 35,7 (81) | 39,1 / 36,6 (83) | 39,6 / 37,0 (84) | 40,5 / 37,7 (86) | 1,3 / 1,2 (3) | 89 | 45,1 / 45,7 |
| Pyren | 15,5 / 15,0 (31) | 24,1 / 22,7 (47) | 28,8 / 27,1 (57) | 35,9 / 33,7 (71) | 39,0 / 36,2 (76) | 40,5 / 37,4 (79) | 43,1 / 39,1 (83) | 3,0 / 2,7 (6) | 89 | 48,6 / 49,9 |
| Benzo[g,h,i]perylen | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 0,3 / 0,3 | 0,7 / 0,7 (8) | 1,1 / 0,9 (12) | 2,1 / 1,8 (24) | 5,6 / 5,3 (64) | 88 | 8,1 / 8,0 |
| 266-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | < 0,2 | < 0,2 | 0,5 / 0,2 (19) | 1,2 / 0,4 (46) | 1,4 / 0,6 (60) | 1,5 / 0,7 (66) | 1,9 / 0,9 (81) | 1,1 / 0,5 (47) | 130 | 1,9 / 1,8 |
| Pyren | 4,1 / 4,0 (18) | 8,5 / 7,5 (35) | 11,3 / 9,7 (46) | 18,1 / 13,8 (70) | 20,4 / 15,8 (79) | 21,3 / 16,3 (83) | 23,4 / 17,7 (90) | 4,2 / 3,0 (16) | 106 | 23,0 / 22,6 |
| Benzo[g,h,i]perylen | < 0,2 | < 0,2 | < 0,2 | 0,5 / 0,5 (6) | 0,9 / 0,9 (11) | 1,2 / 1,1 (14) | 2,2 / 1,9 (26) | 9,7 / 7,6 (110) | 137 | 8,2 / 7,7 |

h = Stunden

A-Tabelle 14: RefeSol 01-A: Persulfatoxidationskinetiken.

Angegeben sind die Restgehalte des Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen im Boden nach 1, 3, 6, 24stündiger Persulfatoxidation in [mg/kg]. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 21 und 56 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben ist der oxidierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | Persulfatoxidationskinetik | | | | |
|-------------------------|---|----------------------------|-----------|--------------|-----------|--------------------------|
| 21-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 1,2 / 1,4 | 0,9 / 0,6 | 0,4 / 1,3 | 0,2 / 0,3 | 42,5 / 41,3 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 97 | 98 | 98 | 99 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,5 / 2,9 | 1,5 / 1,0 | 0,5 / kaputt | 0,3 / 0,3 | 43,9 / 42,5 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 94 | 97 | 99 | 99 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 3,0 / 3,2 | 1,9 / 1,6 | 1,6 / 6,8 | 0,2 / 0,2 | 7,4 / 7,1 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 57 | 75 | 42 | 97 | |
| 56-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,0 / 1,7 | 0,8 / 0,8 | 0,6 / 0,7 | 0,3 / 0,2 | 46,6 / 47,1 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 96 | 98 | 99 | 100 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 4,5 / 3,4 | 1,1 / 1,1 | 0,8 / 0,9 | 0,2 / 0,3 | 48,9 / 48,7 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 92 | 98 | 98 | 100 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 4,1 / 3,1 | 2,0 / 1,9 | 1,1 / 1,2 | 0,2 / 0,2 | 7,9 / 7,9 |
| | oxidiertes Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 54 | 75 | 85 | 98 | |

A-Tabelle 15: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die HPCD-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72stündiger HPCD-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung in [%], sowie in Klammern () der Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | HPCD-Extraktionskinetik | | | | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1-Tag Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 32,9 / 48,0 (106) | 37,1 / 45,4 (108) | 39,1 / 46,5 (112) | 40,9 / 41,0 (108) | 42,3 / 43,8 (113) | 35,7 / 49,0 (111) | 49,7 / 40,7 (119) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 36,9 / 39,2 | 7,9 / 17,6 (34) | 8,5 / 11,0 (26) | 6,7 / 7,1 (18) | 6,2 / 7,9 (19) | 5,4 / 6,2 (15) | 4,8 / 6,2 (14) | 6,4 / 5,5 (16) |
| | Wiederfindung [%] | | 140 | 134 | 131 | 126 | 128 | 126 | 134 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 18,7 / 30,0 (62) | 21,5 / 28,0 (63) | 23,0 / 29,0 (66) | 25,3 / 25,4 (65) | 26,1 / 27,2 (68) | 21,0 / 29,7 (64) | 28,3 / 22,9 (65) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 38,2 / 40,4 | 22,0 / 36,0 (74) | 24,4 / 29,5 (69) | 23,0 / 26,1 (63) | 21,9 / 23,8 (58) | 22,9 / 24,1 (60) | 19,4 / 26,1 (58) | 26,6 / 23,1 (63) |
| | Wiederfindung [%] | | 136 | 132 | 129 | 123 | 128 | 122 | 128 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 6,1 / 6,5 | 5,7 / 9,2 (118) | 6,1 / 8,3 (114) | 6,9 / 8,1 (119) | 6,4 / 6,5 (103) | 7,0 / 7,7 (116) | 5,9 / 7,3 (105) | 7,0 / 6,6 (108) |
| | Wiederfindung [%] | | 118 | 114 | 119 | 103 | 116 | 105 | 108 |
| 21-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 31,0 / kaputt (87) | 31,7 / kaputt (89) | 32,9 / 33,5 (93) | 29,6 / 28,5 (81) | 30,3 / 34,4 (91) | 31,0 / 40,1 (100) | 44,6 / 32,4 (108) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 32,5 / 38,9 | 6,8 / 13,5 (29) | 7,5 / 7,3 (21) | 6,2 / 6,2 (17) | 5,5 / 5,1 (15) | 4,5 / 5,1 (13) | 5,3 / 5,4 (15) | 6,1 / 5,7 (16) |
| | Wiederfindung [%] | | 115 | 109 | 110 | 96 | 104 | 115 | 124 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 17,7 / kaputt (49) | 18,1 / kaputt (50) | 20,1 / 20,8 (56) | 16,8 / 16,1 (45) | 18,2 / 20,9 (54) | 17,9 / 24,4 (58) | 26,3 / 18,0 (61) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 32,9 / 40,1 | 20,8 / 31,3 (71) | 21,1 / 23,4 (61) | 22,3 / 21,2 (60) | 19,4 / 17,3 (50) | 18,2 / 20,3 (53) | 18,9 / 23,0 (58) | 26,0 / 21,8 (66) |
| | Wiederfindung [%] | | 120 | 111 | 116 | 95 | 106 | 116 | 126 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 5,0 / 5,7 | 5,6 / 8,0 (128) | 5,7 / 6,9 (118) | 6,6 / 6,1 (119) | 5,0 / 4,7 (91) | 5,2 / 6,2 (107) | 5,1 / 6,2 (105) | 7,7 / 5,2 (121) |
| | Wiederfindung [%] | | 128 | 118 | 119 | 91 | 107 | 106 | 121 |

Fortsetzung A-Tabelle 15: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die HPCD-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 2, 4, 6, 24, 48 und 72stündiger HPCD-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung in [%], sowie in Klammern () der Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| | | HPCD-Extraktionskinetik | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 56-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 72 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 27,9 / 31,7 (78) | 34,8 / 33,1 (89) | 33,2 / 33,8 (88) | 33,4 / 30,1 (83) | 35,3 / 30,4 (86) | 31,9 / 35,1 (88) | 30,4 / 33,2 (84) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 40,1 / 36,1 | 8,5 / 10,4 (25) | 7,2 / 7,1 (19) | 6,5 / 6,5 (17) | 6,1 / 8,7 (19) | 6,3 / 4,9 (15) | 4,0 / 4,5 (11) | 4,5 / 4,9 (12) |
| | Wiederfindung [%] | | 103 | 108 | 105 | 103 | 101 | 99 | 96 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 14,2 / 20,4 (43) | 22,3 / 20,7 (53) | 19,7 / 19,2 (48) | 19,8 / 18,0 (47) | 23,7 / 18,0 (52) | 19,0 / 20,5 (49) | 18,1 / 20,4 (48) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 43,0 / 37,7 | 21,0 / 24,4 (56) | 22,0 / 21,4 (54) | 19,4 / 19,7 (48) | 19,5 / 21,6 (51) | 23,2 / 17,4 (50) | 16,3 / 17,5 (42) | 18,0 / 20,3 (47) |
| | Wiederfindung [%] | | 99 | 107 | 97 | 98 | 102 | 91 | 95 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 5,8 / 5,0 | 4,4 / 5,7 (94) | 6,0 / 5,5 (106) | 4,9 / 5,1 (93) | 5,0 / 5,2 (95) | 6,6 / 4,9 (107) | 4,3 / 4,3 (80) | 4,9 / 5,9 (99) |
| | Wiederfindung [%] | | 94 | 106 | 93 | 95 | 107 | 80 | 99 |
| 266-Tage Alterung | Extraktionszeit [h] | Start | 1 | 2 | 4 | 6 | 24 | 48 | 70 |
| Phenanthren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 1,6 / 2,2 (29) | 2,9 / 3,1 (46) | 2,4 / 5,8 (63) | 2,3 / 3,0 (40) | 0,4 / 0,5 (7) | <0,2 | <0,2 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 4,4 / 12,4 / 3,0 | 1,7 / 1,8 (26) | 1,9 / 2,2 (31) | 1,4 / 3,7 (38) | 1,5 / 1,8 (25) | 0,7 / 0,7 (11) | 0,9 / 0,6 (11) | 0,6 / 1,0 (12) |
| | Wiederfindung [%] | | 56 | 76 | 101 | 65 | 17 | 11 | 12 |
| Pyren | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | 12,4 / 15,0 (30) | 16,9 / 16,2 (36) | 13,8 / 23,8 (41) | 15,5 / 20,4 (39) | 14,3 / 14,8 (32) | 21,4 / 16,3 (41) | 17,2 / 17,2 (37) |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 44,8 / 54,8 / 37,9 | 23,0 / 24,9 (52) | 26,3 / 25,3 (56) | 20,0 / 31,4 (56) | 21,7 / 27,6 (54) | 20,2 / 20,5 (44) | 28,8 / 21,2 (55) | 20,8 / 21,9 (47) |
| | Wiederfindung [%] | | 82 | 92 | 97 | 93 | 76 | 96 | 84 |
| Benzo[g,h,i]perylen | Gehalt in HPCD [mg/kg] | | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,2 / 0,3 | 0,3 / 0,3 | 0,3 / 0,3 |
| | Gehalt im Boden [mg/kg] | 7,7 / 9,7 / 6,1 | 5,9 / 6,4 (78) | 7,3 / 8,1 (98) | 5,5 / 10,5 (102) | 7,3 / 9,0 (104) | 5,9 / 6,1 (77) | 10,0 / 6,3 (104) | 7,0 / 7,2 (91) |
| | Wiederfindung [%] | | 78 | 98 | 102 | 104 | 77 | 108 | 94 |

A-Tabelle 16: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetiken.

Angegeben sind die TENAX-extrahierten Gehalte und die Restgehalte im Boden nach 0, 1, 3, 6, 24, 48, 72 und 192stündiger TENAX-Extraktion in [mg/kg] für Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben sind die Wiederfindung (WDF) in [%] sowie in Klammern () der TENAX-extrahierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

| 1-Tag Alterung | TENAX-extrahierter Gehalt [mg/kg] nach () Stunden | | | | | | | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
|----------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------|------------|-----------------------|
| | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | | | |
| Phenanthren | 35,2 / 32,9 (89) | 40,9 / 37,1 (102) | 42,5 / 38,4 (106) | 43,9 / 39,6 (110) | 44,4 / 40,0 (111) | 44,7 / 40,2 (111) | 45,1 / 40,5 (112) | 0,5 / 0,5 (1) | 114 | 36,9 / 39,2 |
| Pyren | 20,1 / 19,8 (51) | 33,5 / 30,7 (82) | 39,2 / 35,3 (95) | 44,4 / 39,9 (107) | 45,7 / 41,0 (110) | 46,3 / 41,4 (112) | 47,1 / 42,1 (113) | 0,8 / 1,1 (3) | 116 | 38,2 / 40,4 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,5 / 0,4 (6) | 1,0 / 0,9 (15) | 1,5 / 1,3 (22) | 2,9 / 2,5 (43) | 3,8 / 3,1 (54) | 98 | 6,1 / 6,5 |
| 21-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 32,3 / 27,6 (84) | 36,8 / 31,3 (95) | 38,2 / 32,4 (99) | 39,4 / 33,4 (102) | 39,9 / 33,8 (103) | 40,1 / 33,9 (104) | 40,5 / 34,3 (105) | 0,7 / 0,5 (2) | 106 | 32,5 / 38,9 |
| Pyren | 18,4 / 16,2 (47) | 30,0 / 25,2 (76) | 35,2 / 29,0 (88) | 39,5 / 32,6 (99) | 40,7 / 33,6 (102) | 41,1 / 34,0 (103) | 41,9 / 34,6 (105) | 1,1 / 0,9 (3) | 107 | 32,9 / 40,1 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,6 / 0,5 (10) | 1,2 / 1,1 (22) | 1,6 / 1,5 (29) | 2,8 / 2,5 (50) | 3,3 / 2,6 (57) | 106 | 5,0 / 5,7 |
| 56-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 24,2 / 25,1 (65) | 28,2 / 29,2 (75) | 29,4 / 30,2 (78) | 30,8 / 31,7 (82) | 31,2 / 32,2 (83) | 31,5 / 32,5 (84) | 31,9 / 33,0 (85) | 0,4 / 0,5 (1) | 86 | 40,1 / 36,1 |
| Pyren | 14,1 / 15,1 (36) | 24,3 / 25,9 (62) | 28,4 / 29,4 (72) | 32,8 / 34,3 (83) | 34,1 / 35,6 (86) | 34,6 / 36,1 (88) | 35,4 / 37,0 (90) | 0,7 / 0,8 (2) | 92 | 43,0 / 37,7 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,5 / 0,5 (10) | 1,1 / 1,1 (21) | 1,6 / 1,6 (30) | 2,7 / 2,7 (50) | 2,5 / 2,7 (48) | 98 | 5,8 / 5,0 |
| 266-Tage Alterung | 1h | 3h | 6h | 24h | 48h | 72h | 192h | Restgehalt im Boden [mg/kg] | WDF [%] | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | 2,0 / 2,8 (36) | 2,7 / 4,9 (58) | 3,1 / 5,6 (66) | 3,5 / 6,4 (75) | 3,6 / 6,6 (78) | 3,7 / 6,7 (79) | 3,9 / 6,9 (83) | 0,4 / 0,5 (8) | 89 | 4,4 / 12,4 / 3,0 |
| Pyren | 11,6 / 13,9 (29) | 20,9 / 31,0 (59) | 25,1 / 38,1 (72) | 29,4 / 45,7 (86) | 30,5 / 47,3 (89) | 30,9 / 48,0 (90) | 31,6 / 49,0 (92) | 0,7 / 0,8 (2) | 94 | 44,8 / 54,8 / 37,9 |
| Benzo[g,h,i]-perylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | 0,7 / 0,9 (9) | 1,3 / 1,7 (17) | 1,7 / 2,3 (22) | 2,8 / 3,9 (35) | 2,5 / 2,7 (33) | 76 | 7,7 / 9,7 / 6,1 |

h = Stunden

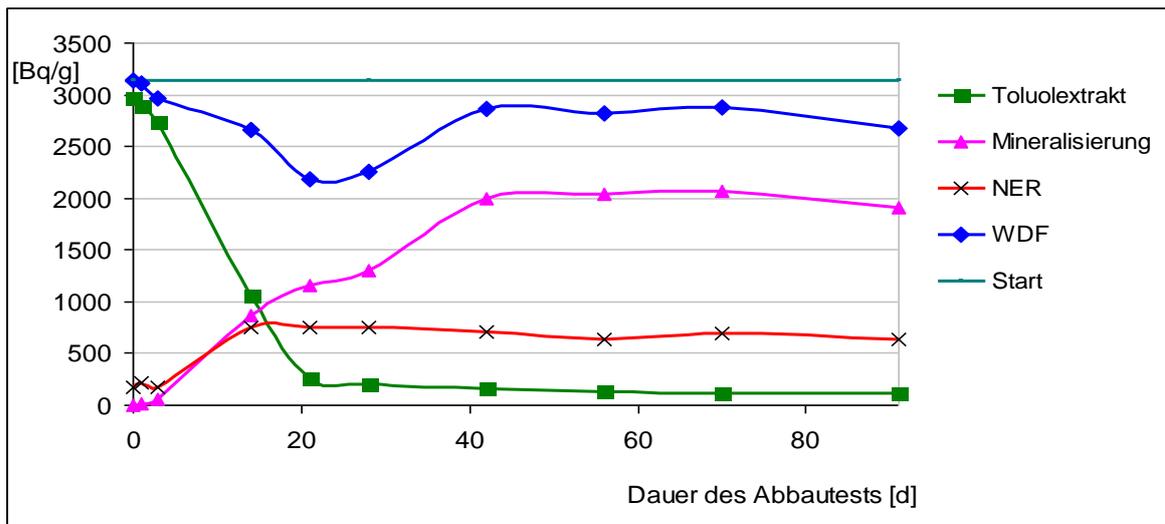
A-Tabelle 17: RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetiken.

Angegeben sind die Restgehalte des Phenanthren, Pyren und Benzo[g,h,i]perylen im Boden nach 1, 3, 6, 24stündiger Persulfatoxidation in [mg/kg]. Durchgeführt wurden die Kinetiken nach 21 und 56 Tagen Lagerung des Bodens bei 4 °C. Angegeben ist der oxidierte Anteil in % bezogen auf den jeweiligen Gesamtgehalt (Start-Wert).

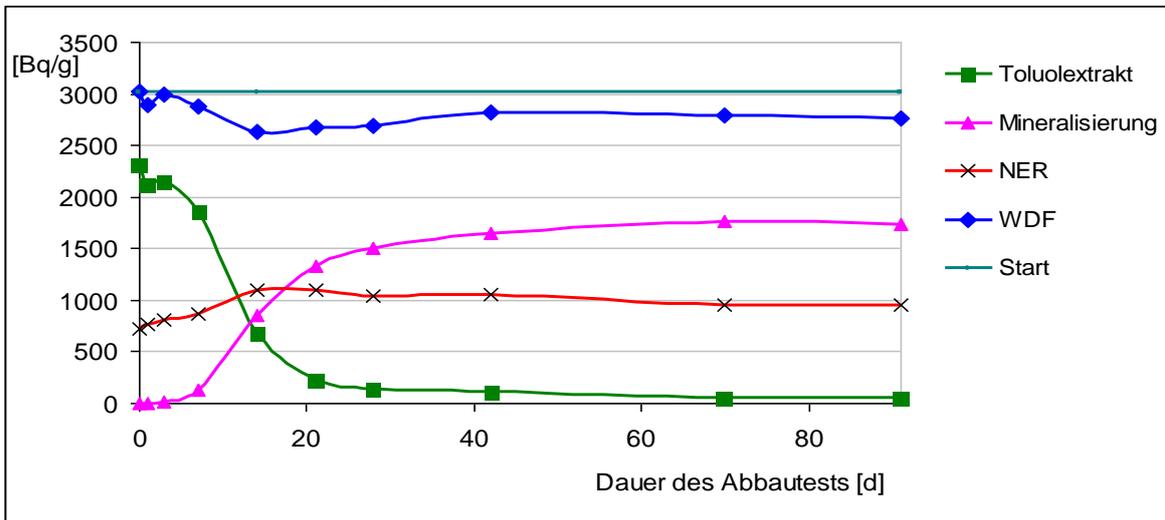
| | | Persulfatoxidationskinetik | | | | |
|-------------------------|---|----------------------------|-----------|-----------|-----------|--------------------------|
| 21-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 1,6 / 1,6 | 1,1 / 1,1 | 0,8 / 0,5 | 0,1 / 0,2 | 35,7 / 35,9 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 96 | 97 | 98 | 100 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 1,8 / 1,6 | 0,8 / 1,0 | 0,2 / 0,5 | <0,2 | 36,5 / 36,8 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 96 | 98 | 99 | 100 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,2 / 1,9 | 0,8 / 1,1 | 0,5 / 0,6 | <0,2 | 5,2 / 5,7 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 62 | 83 | 90 | 98 | |
| 56-Tage Alterung | Oxidationszeit [h] | 1 | 3 | 6 | 24 | Startwert [mg/kg] |
| Phenanthren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,4 / 1,7 | 0,9 / 1,3 | 0,5 / 0,6 | 0,2 / 0,2 | 31,3 / 30,6 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 93 | 97 | 98 | 99 | |
| Pyren | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,1 / 1,6 | 0,7 / 1,1 | 0,3 / 0,4 | <0,2 | 31,9 / 31,8 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 94 | 97 | 99 | 100 | |
| Benzo[g,h,i]perylen | Restgehalt nach Oxidation [mg/kg] | 2,0 / 1,4 | 0,8 / 0,9 | 0,5 / 0,5 | <0,2 | 4,2 / 4,2 |
| | oxidierter Anteil bezogen auf den Startwert [%] | 59 | 80 | 87 | 97 | |

RefeSol 03-G-Abbauversuche

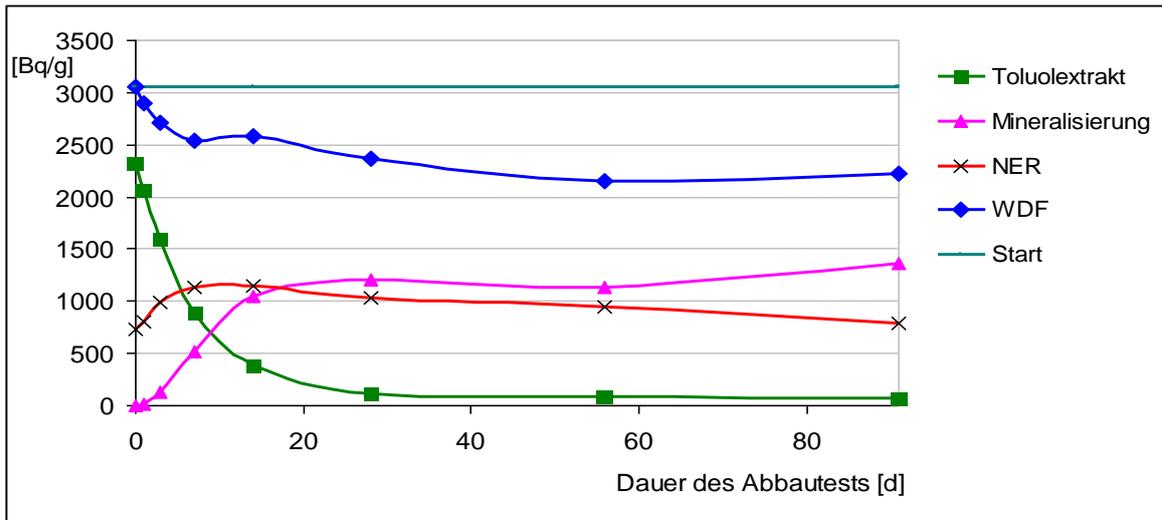
In A-Abbildung 1 bis A-Abbildung 4 ist die Verteilung des ^{14}C -Phenanthrens während der Abbauversuche des Bodens RefeSol 03-G bei 20 °C, welche nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C gestartet wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mittels Toluolextraktion gesamt extrahierbare und die in der Bodenmatrix als NER festgelegte ^{14}C -Phenanthren-Menge und die zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisierte Menge jeweils ermittelt über die Radioaktivitätsmessung per LSC in [Bq/g] in Abhängigkeit von der Dauer des Abbauversuchs. Die WDF(Wiederfindungs-)Kurve gibt die Bilanz des Abbauversuchs, d.h. die Summe aller betrachteten Fraktionen aus extrahierbarem, nicht extrahierbarem und mineralisiertem Phenanthren, an.



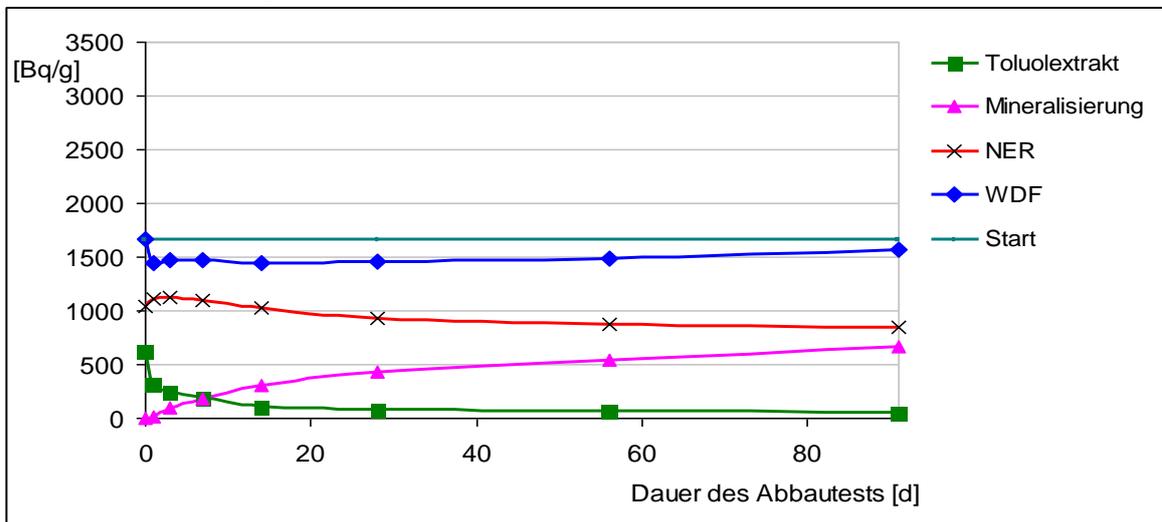
A-Abbildung 1: RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauversuchs, keine Alterung.



A-Abbildung 2: RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauversuchs, 21-Tage Alterung.

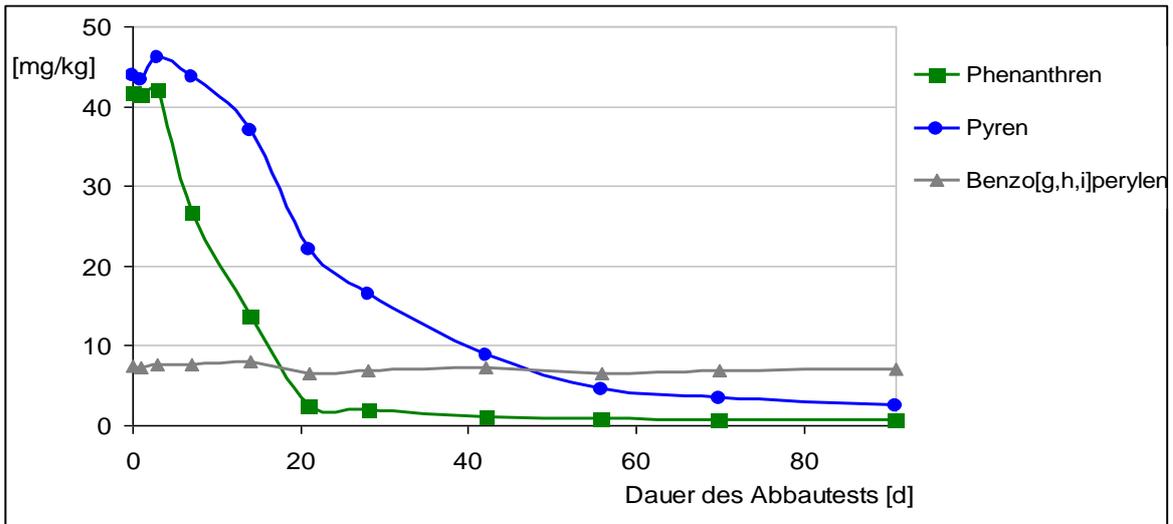


A-Abbildung 3: RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauersuchs, 56 Tage Alterung.

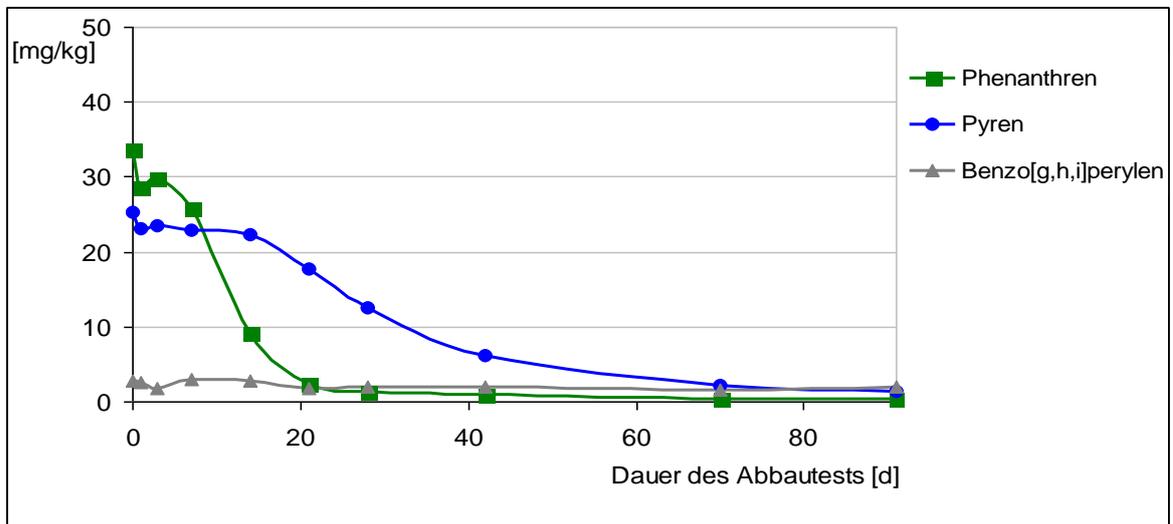


A-Abbildung 4: RefeSol 03-G: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauersuchs, 266 Tage Alterung.

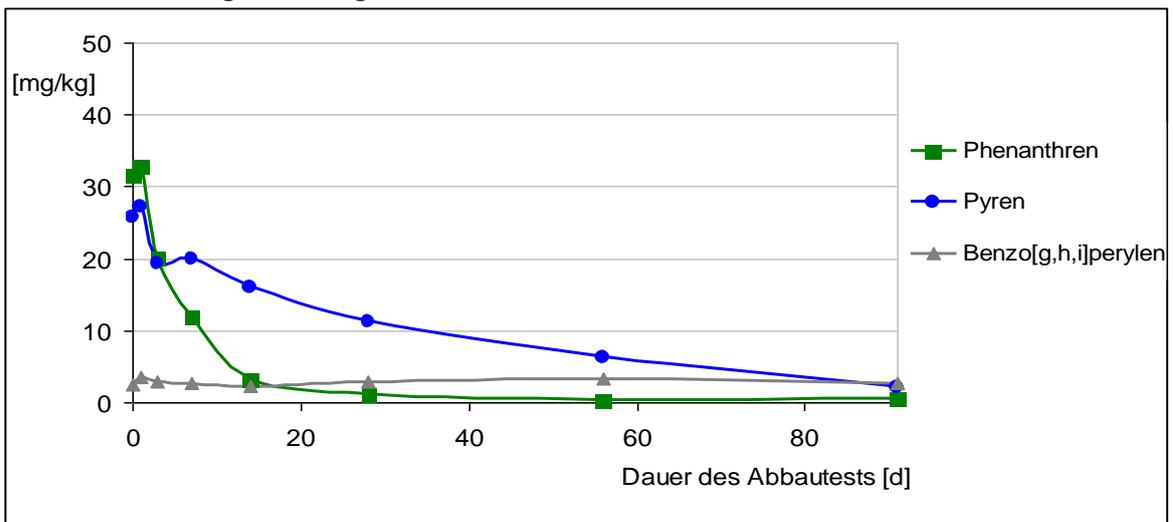
In A-Abbildung 5 bis A-Abbildung 8 sind die mittels Toluolextraktion extrahierbaren Gesamtgehalte [mg/kg] des Phenanthrens, des Pyrens und des Benzo[g,h,i]perylens in Abhängigkeit von der Dauer des jeweiligen Abbauersuchs [d] bei 20 °C dargestellt. Betrachtet werden die Abbauersuche, die nach einer Lagerungszeit von 0, 21, 56 und 266 Tagen (Lagerung bei 4 °C) gestartet wurden.



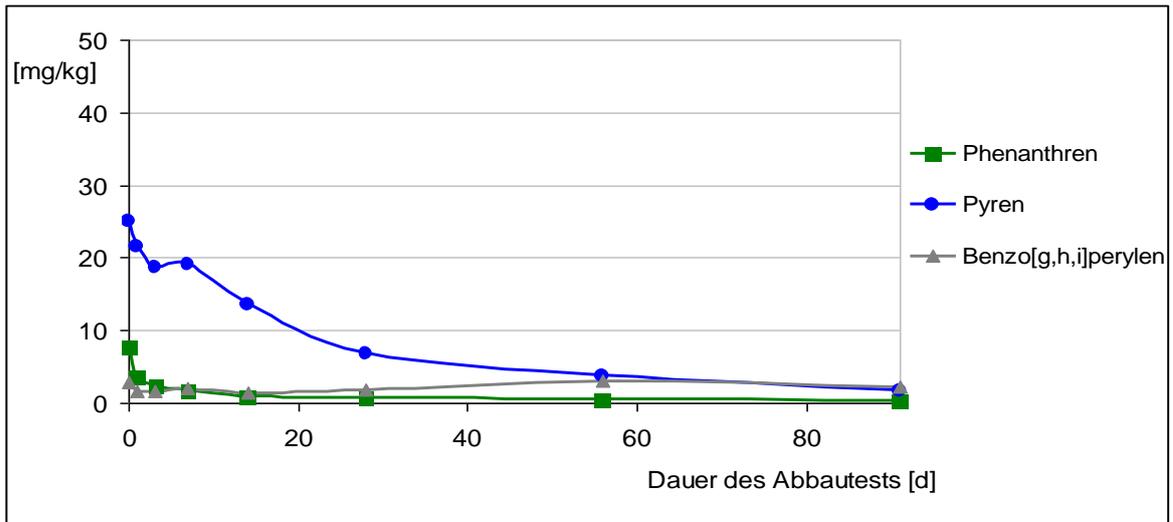
A-Abbildung 5: RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbauersuchs, keine Alterung.



A-Abbildung 6: RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbauersuchs, 21 Tage Alterung.



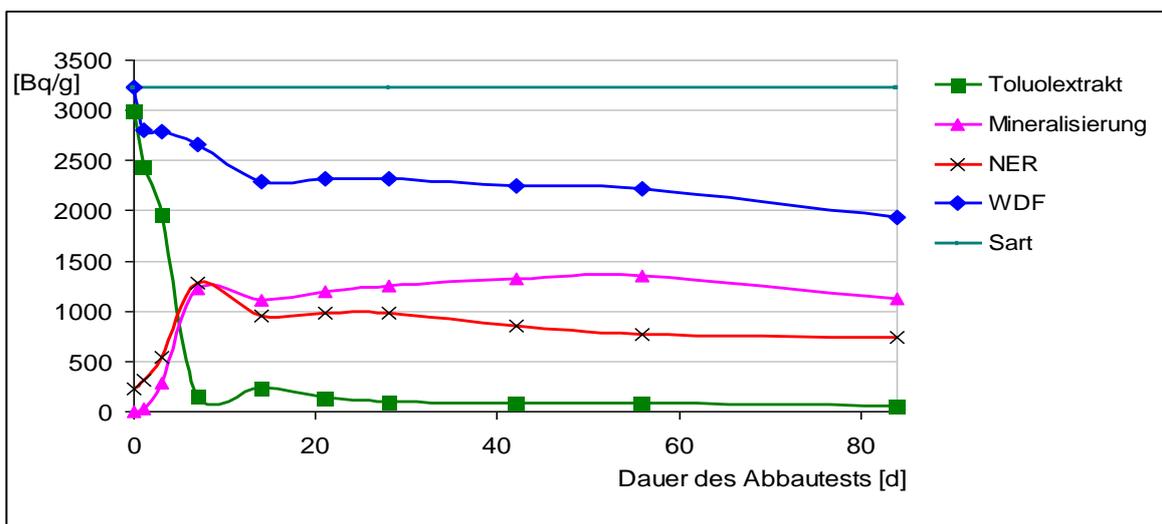
A-Abbildung 7: RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbauersuchs, 56 Tage Alterung.



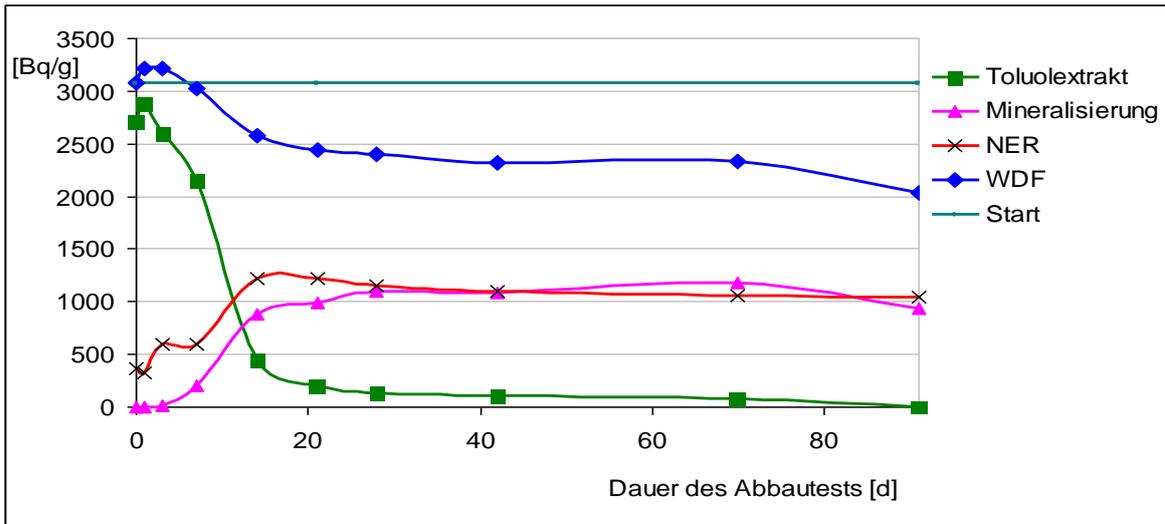
A-Abbildung 8: RefeSol 03-G: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbauersuchs, 266 Tage Alterung.

RefeSol 06-A-Abbauversuche

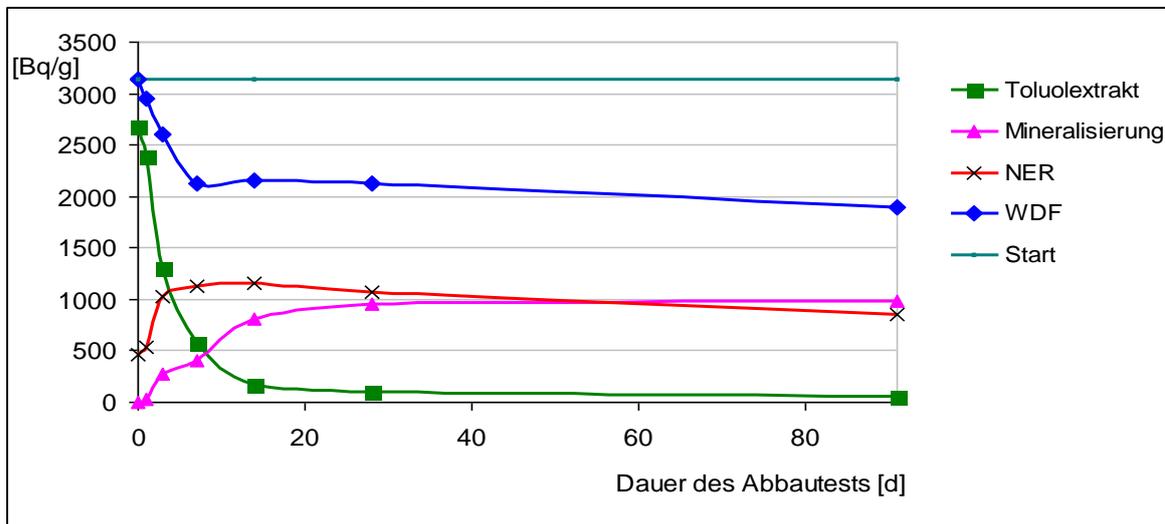
In A-Abbildung 9 bis A-Abbildung 12 ist die Verteilung des ^{14}C -Phenanthrens während der Abbauersuche des Bodens RefeSol 06-A bei 20 °C, welche nach 0, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C gestartet wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mittels Toluolextraktion gesamt extrahierbare und die in der Bodenmatrix als NER festgelegte ^{14}C -Phenanthren-Menge und die zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisierte Menge jeweils ermittelt über die Radioaktivitätsmessung per LSC in [Bq/g] in Abhängigkeit von der Dauer des Abbauersuchs. Die WDF (Wiederfindungs-)Kurve gibt die Bilanz des Abbauersuchs, d.h. die Summe aller betrachteten Fraktionen aus extrahierbarem, nicht extrahierbarem und mineralisiertem Phenanthren, an.



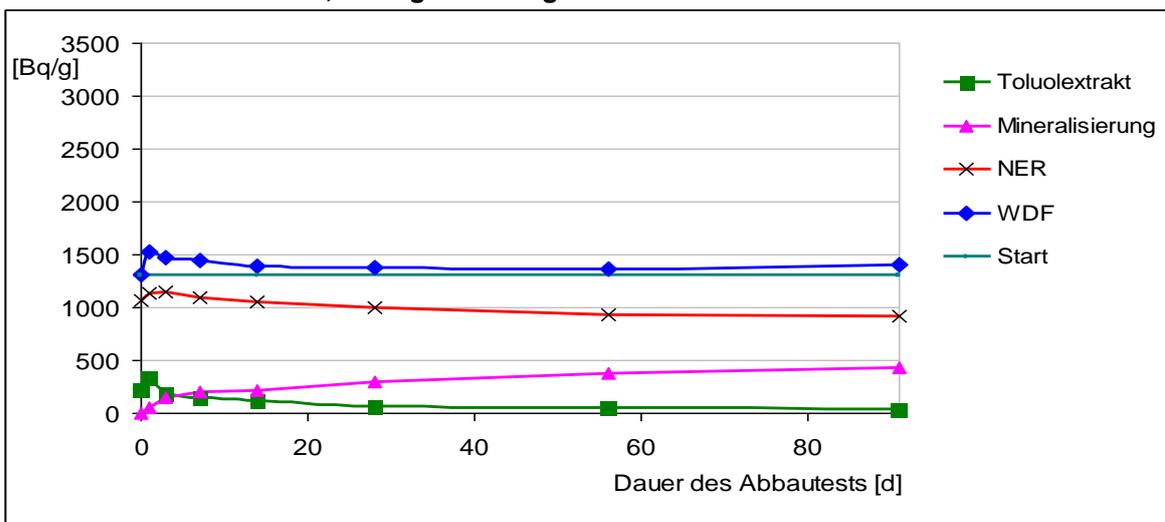
A-Abbildung 9: RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauersuchs, keine Alterung.



A-Abbildung 10: RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung.

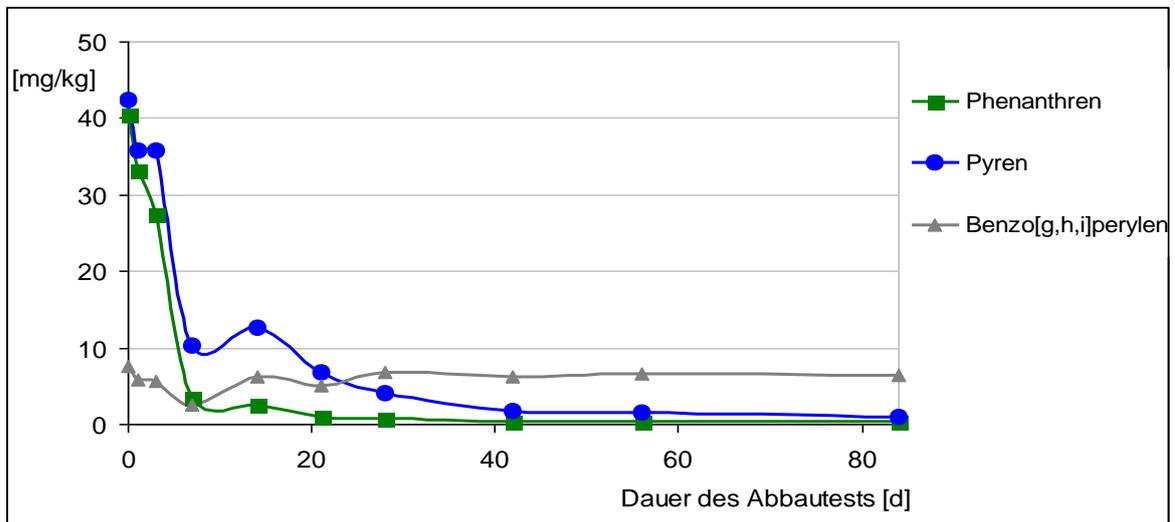


A-Abbildung 11: RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 56 Tage Alterung.

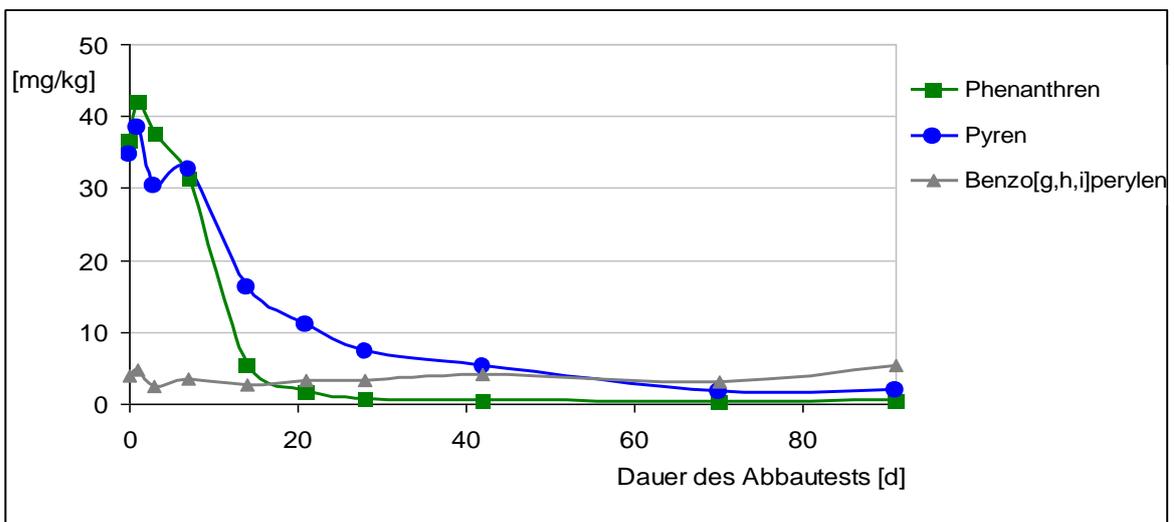


A-Abbildung 12: RefeSol 06-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung.

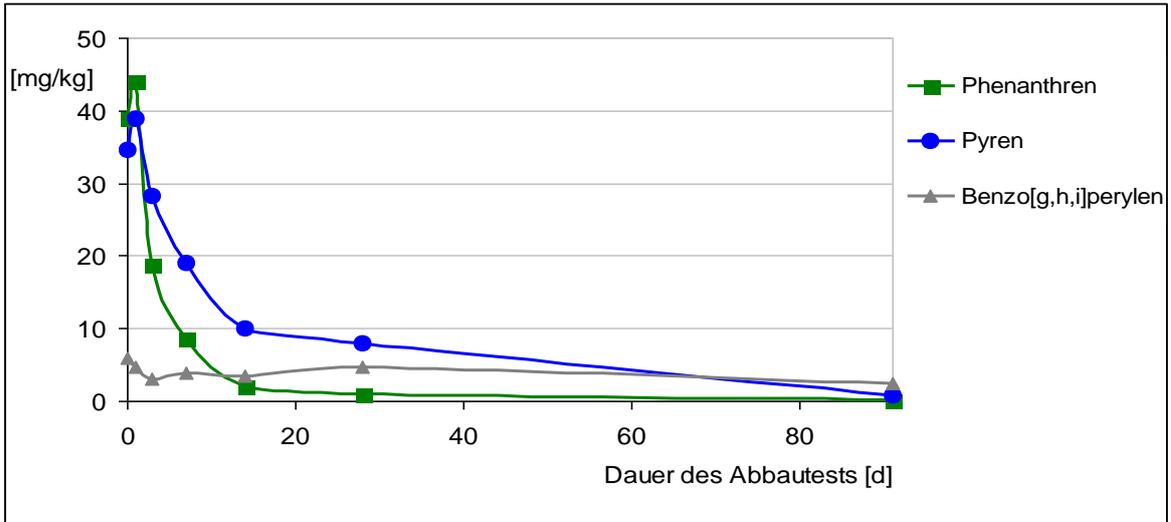
In A-Abbildung 13 bis A-Abbildung 16 sind die mittels Toluolextraktion extrahierbaren Gesamtgehalte [mg/kg] des Phenanthrens, des Pyrens und des Benzo[g,h,i]perylens in Abhängigkeit von der Dauer des jeweiligen Abbaueversuchs [d] bei 20 °C dargestellt. Betrachtet werden die Abbaueversuche, die nach einer Lagerungszeit von 0, 21, 56 und 266 Tagen (Lagerung bei 4 °C) gestartet wurden.



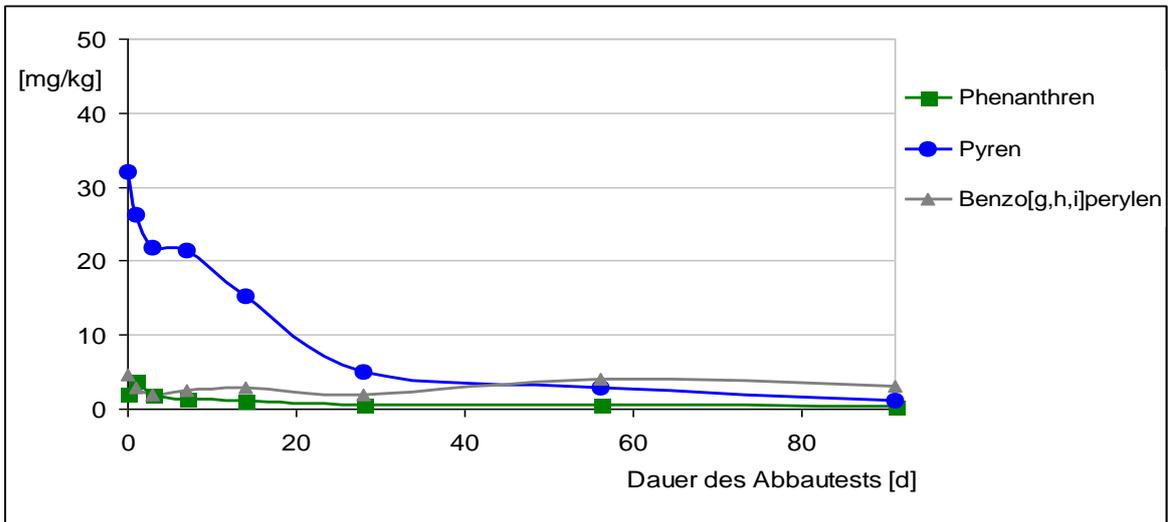
A-Abbildung 13: RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, keine Alterung.



A-Abbildung 14: RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung.



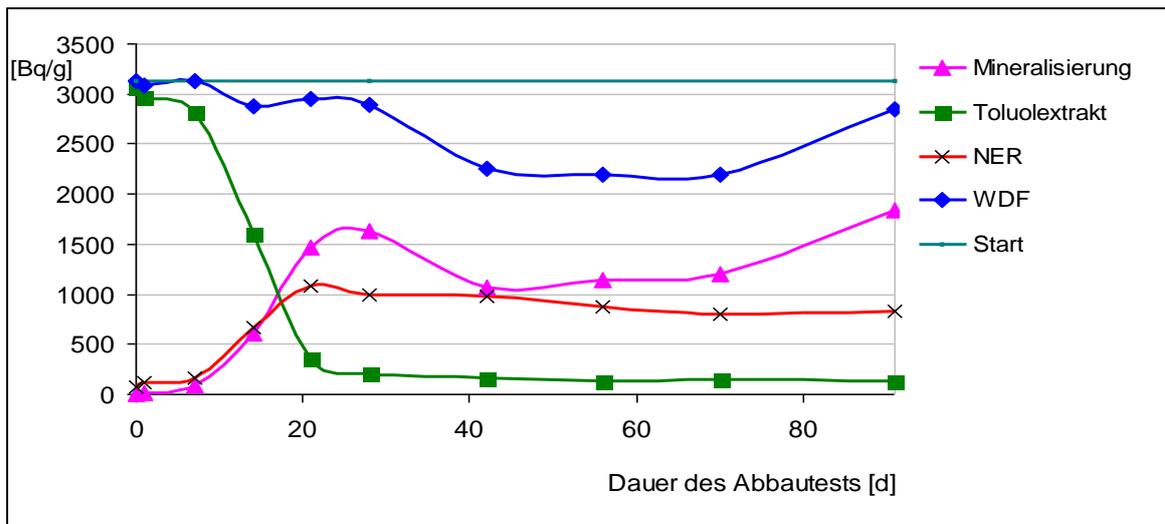
A-Abbildung 15: RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaubersuchs, 56 Tage Alterung.



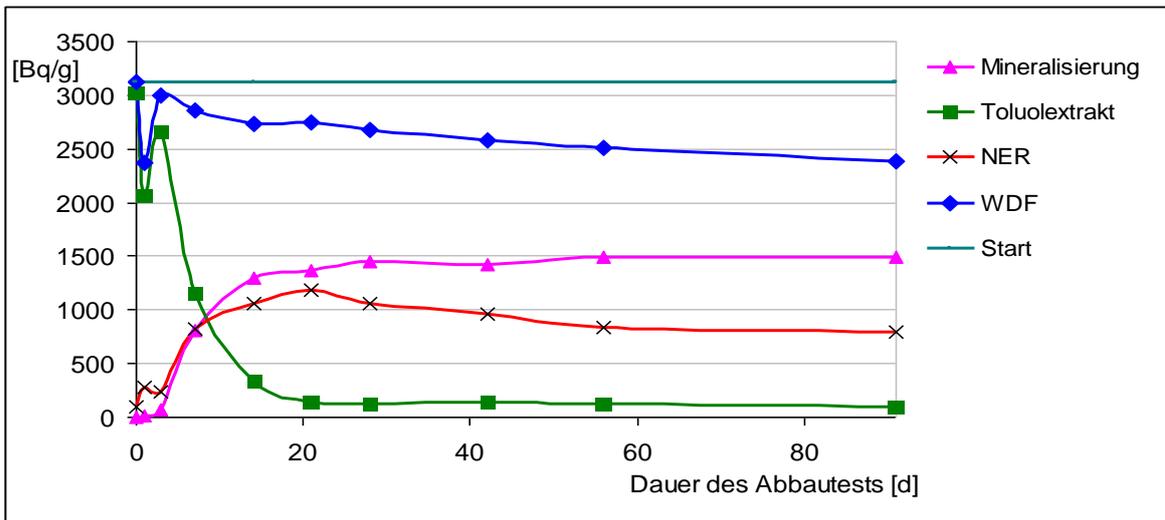
A-Abbildung 16: RefeSol 06-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaubersuchs, 266 Tage Alterung.

RefeSol 01-A-Abbauversuche

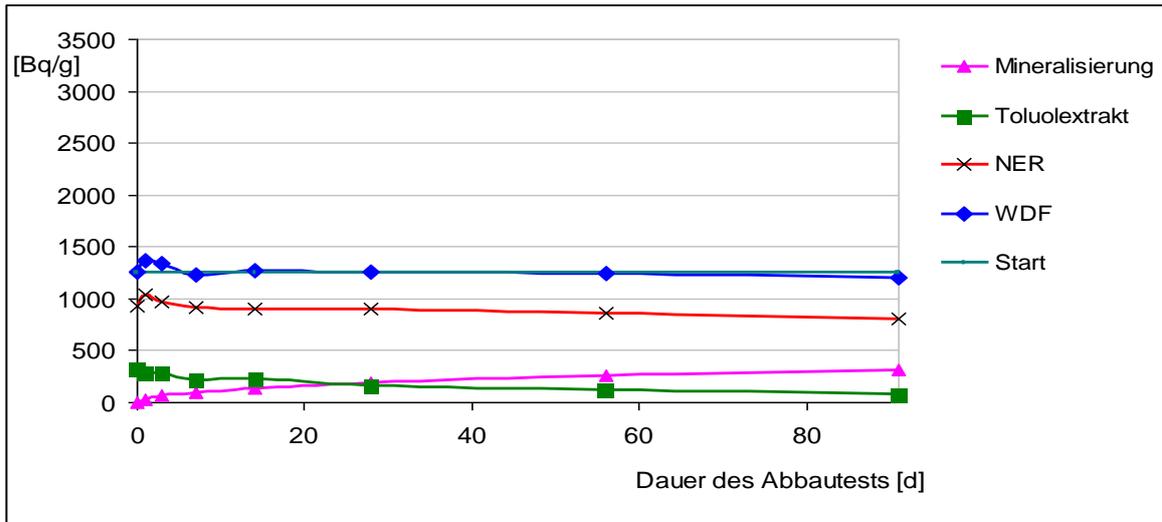
In A-Abbildung 17 bis A-Abbildung 19 ist die Verteilung des ^{14}C -Phenanthrens während der Abbauversuche des Bodens RefeSol 01-A bei 20 °C, welche nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung bei 4 °C gestartet wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mittels Toluolextraktion gesamt extrahierbare und die in der Bodenmatrix als NER festgelegte ^{14}C -Phenanthren-Menge und die zu $^{14}\text{CO}_2$ mineralisierte Menge jeweils ermittelt über die Radioaktivitätsmessung per LSC in [Bq/g] in Abhängigkeit von der Dauer des Abbauversuchs. Die WDF(Wiederfindungs-)Kurve gibt die Bilanz des Abbauversuchs, d.h. die Summe aller betrachteten Fraktionen aus extrahierbarem, nicht extrahierbarem und mineralisiertem Phenanthren, an.



A-Abbildung 17: RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauversuchs, 21 Tage Alterung.

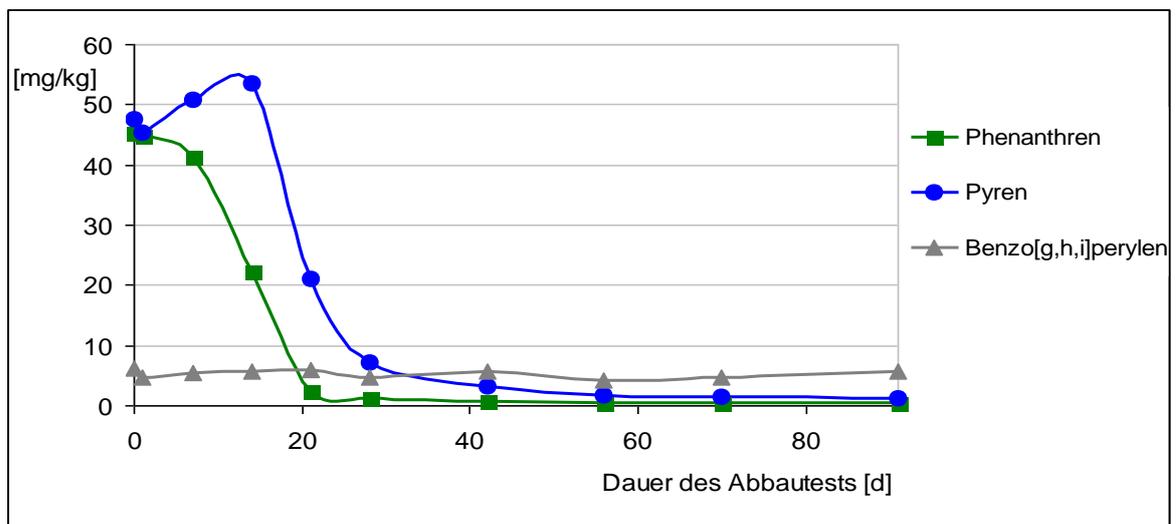


A-Abbildung 18: RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbauversuchs, 56 Tage Alterung.

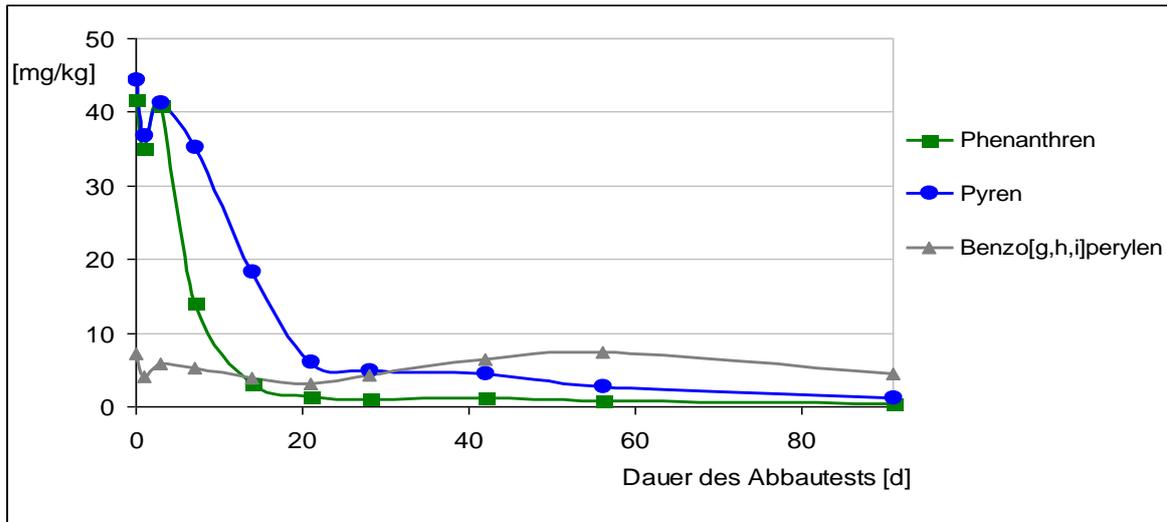


A-Abbildung 19: RefeSol 01-A: Radioaktivitätsverteilung [Bq/g] während des Abbaueversuchs, 266 Tage Alterung.

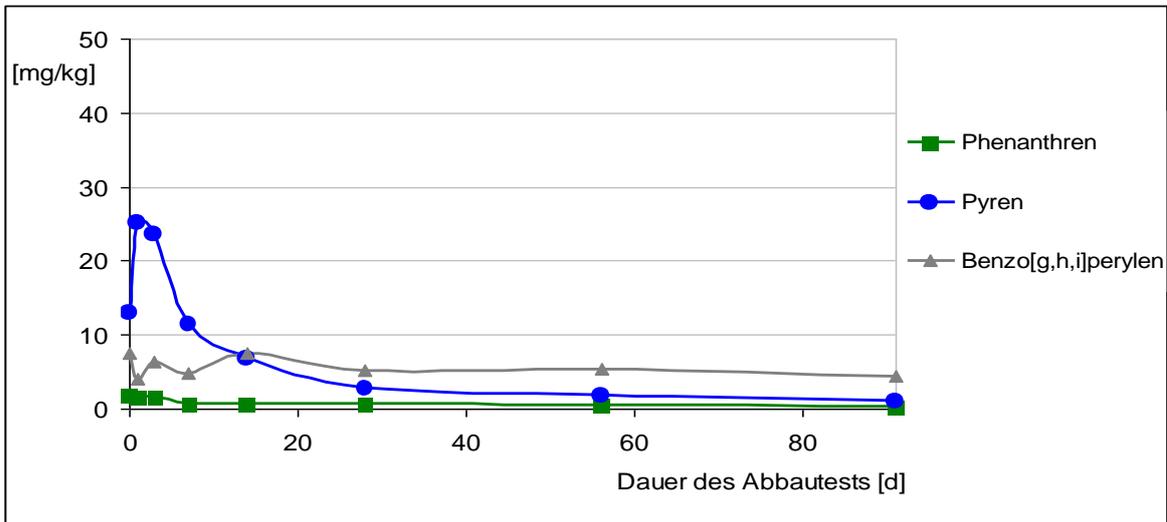
In A-Abbildung 20 bis A-Abbildung 22 sind die mittels Toluolextraktion extrahierbaren Gesamtgehalte [mg/kg] des Phenanthrens, des Pyrens und des Benzo[g,h,i]perylens in Abhängigkeit von der Dauer des jeweiligen Abbaueversuches [d] bei 20 °C dargestellt. Betrachtet werden die Abbaueversuche, die nach einer Lagerungszeit von 21, 56 und 266 Tagen (Lagerung bei 4 °C) gestartet wurden.



A-Abbildung 20: RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaueversuchs, 21 Tage Alterung.



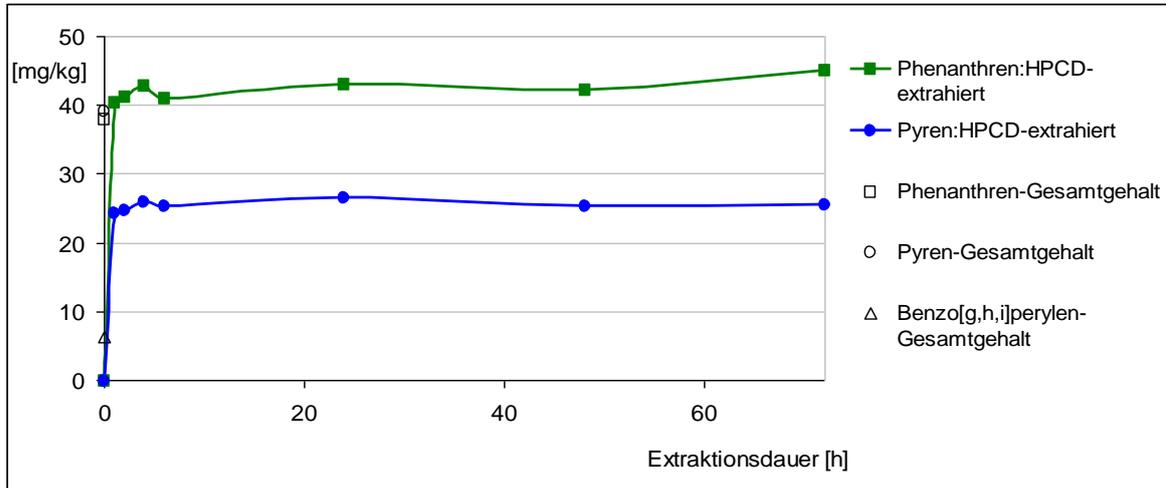
A-Abbildung 21: RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaubersuchs, 56 Tage Alterung.



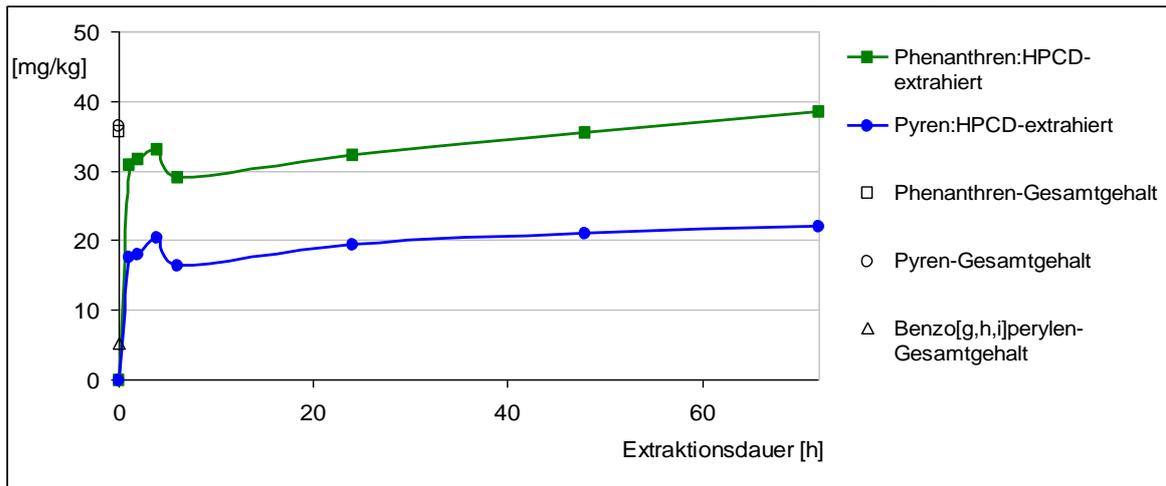
A-Abbildung 22: RefeSol 01-A: Schadstoffabnahme [mg/kg] während des Abbaubersuchs, 266 Tage Alterung.

RefeSol 06-A-HPCD-Extraktionskinetiken

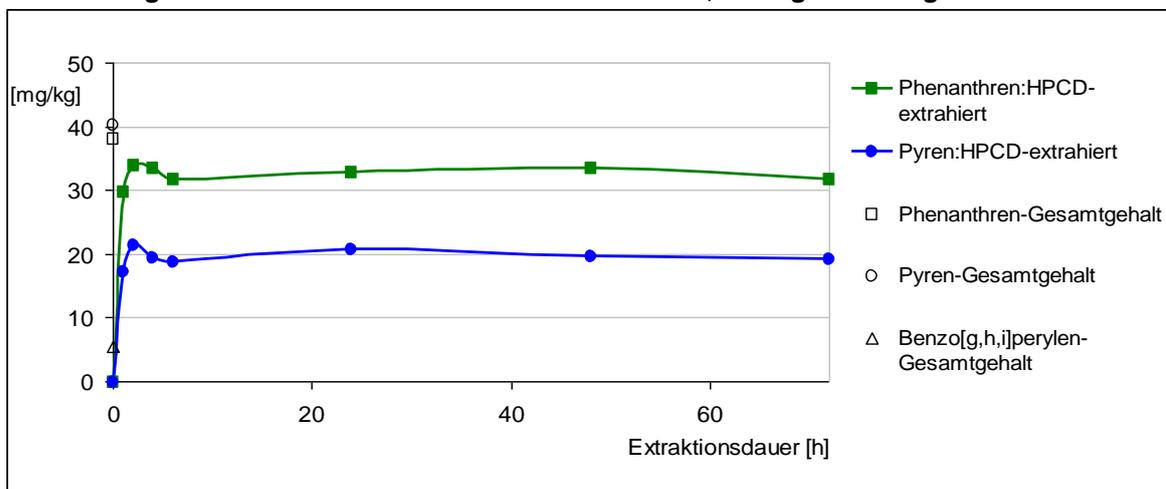
In A-Abbildung 23 bis A-Abbildung 26 sind die HPCD-Extraktionskinetiken des Bodens RefeSol 06-A, welche nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mittels HPCD-Lösung extrahierbaren Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



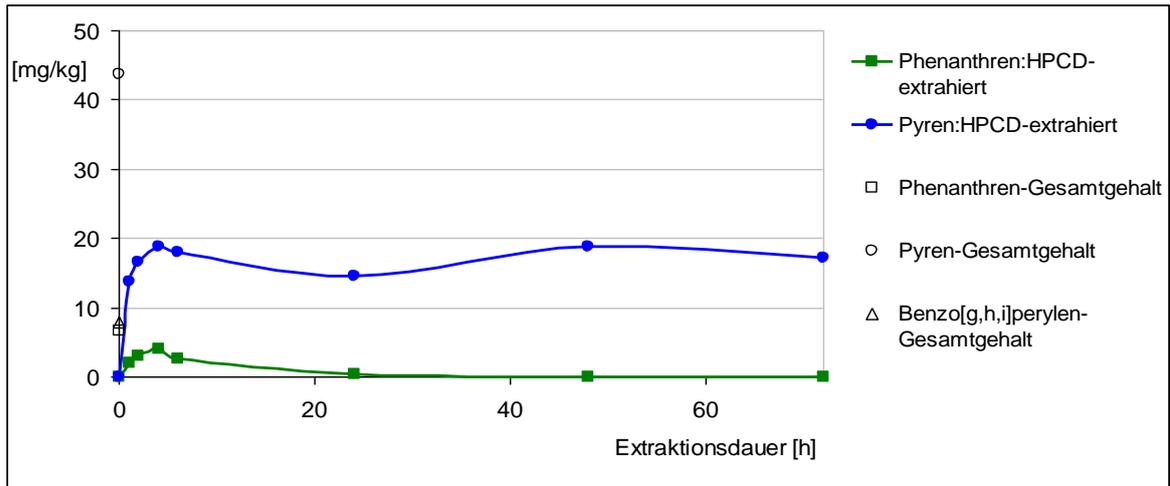
A-Abbildung 23: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetiken, 1 Tag Alterung.



A-Abbildung 24: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung.



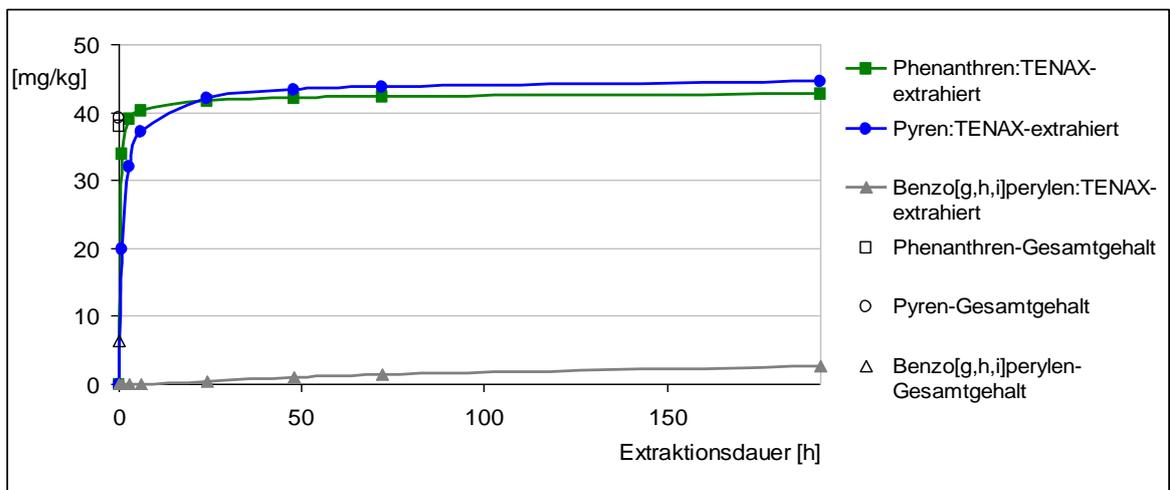
A-Abbildung 25: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung.



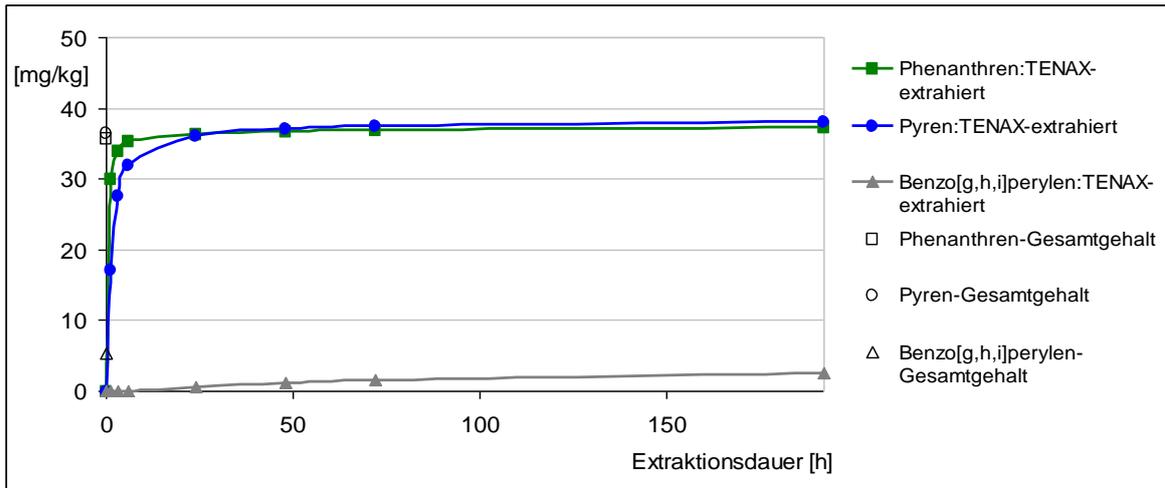
A-Abbildung 26: RefeSol 06-A: HPCD-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung.

RefeSol 06-A-TENAX-Extraktionskinetiken

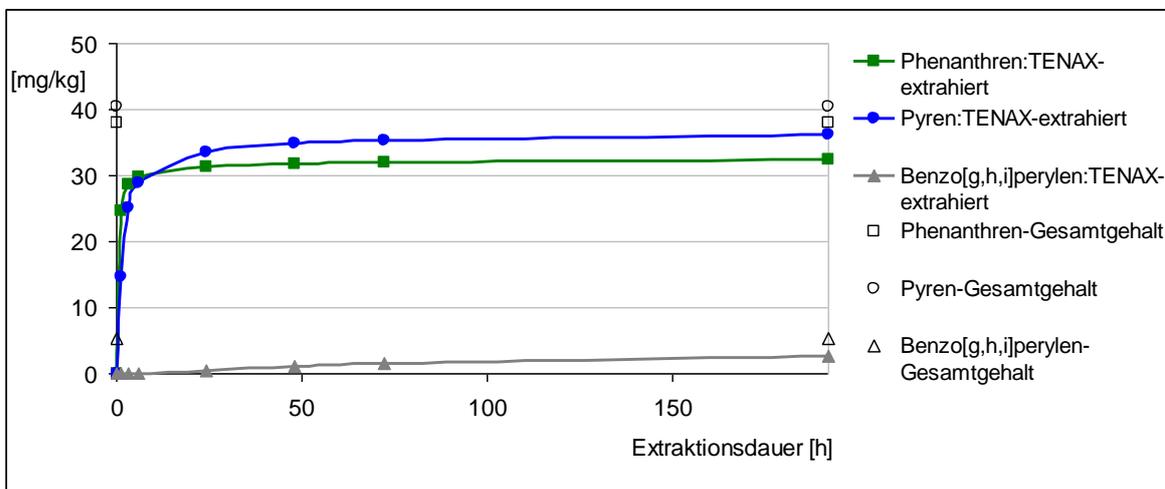
In A-Abbildung 27 bis A-Abbildung 30 sind die TENAX-Extraktionskinetiken des Bodens RefeSol 06-A, welche nach 1, 21, 56 und 266 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mit TENAX extrahierbaren Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



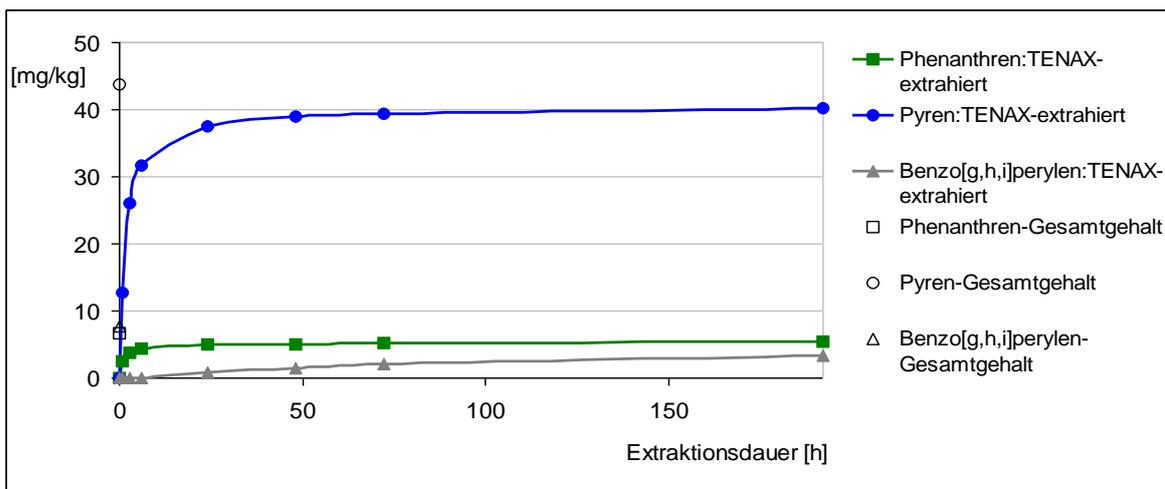
A-Abbildung 27: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 1 Tag Alterung.



A-Abbildung 28: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung.



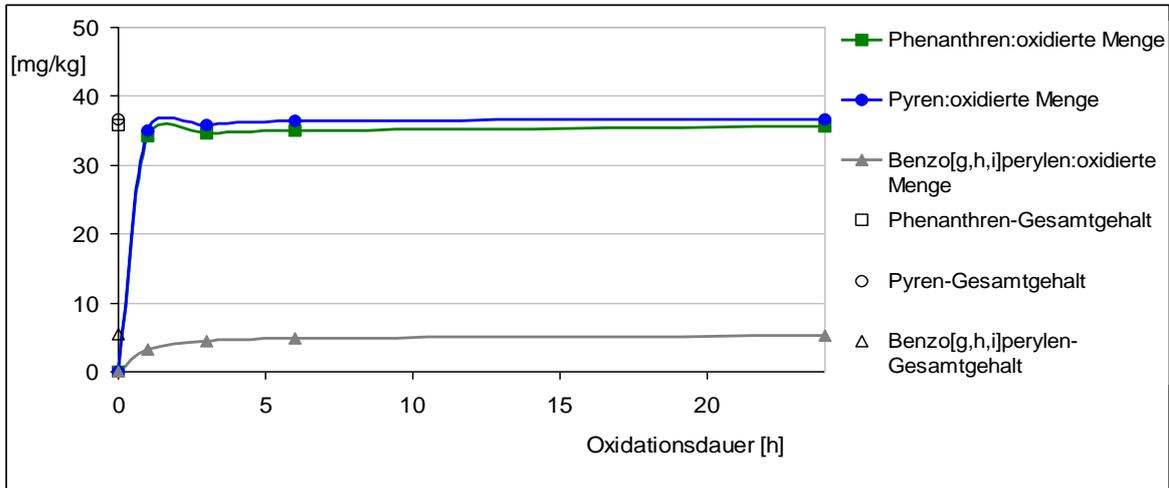
A-Abbildung 29: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung.



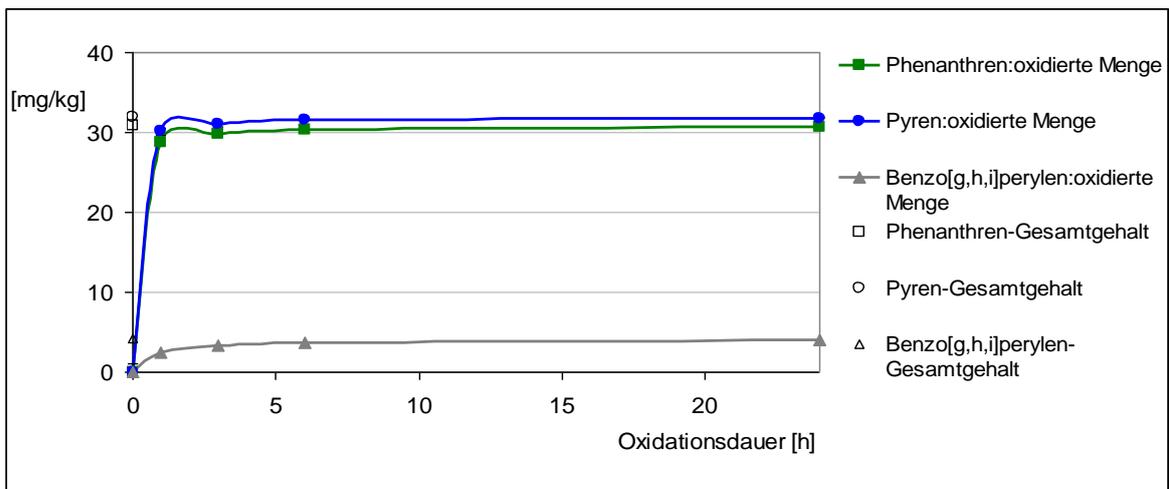
A-Abbildung 30: RefeSol 06-A: TENAX-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung.

RefeSol 06-A-Persulfatoxidationskinetiken

In A-Abbildung 31 und A-Abbildung 32 sind die Persulfatoxidationskinetiken des Bodens RefeSol 06-A, welche nach 21 und 56 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die oxidierten Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Oxidationszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



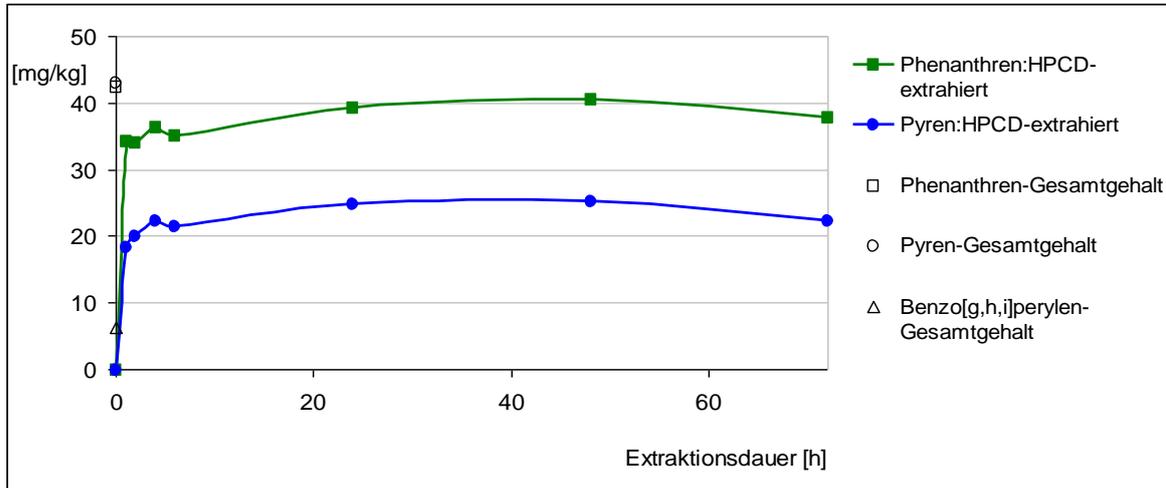
A-Abbildung 31: RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetik, 21 Tage Alterung.



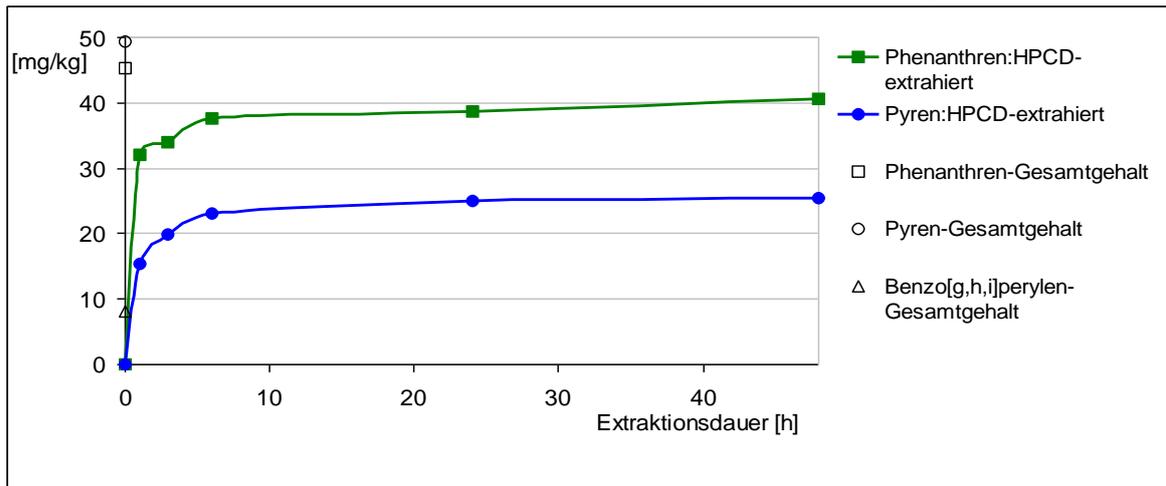
A-Abbildung 32: RefeSol 06-A: Persulfatoxidationskinetik, 56 Tage Alterung.

RefeSol 01-A-HPCD-Extraktionskinetiken

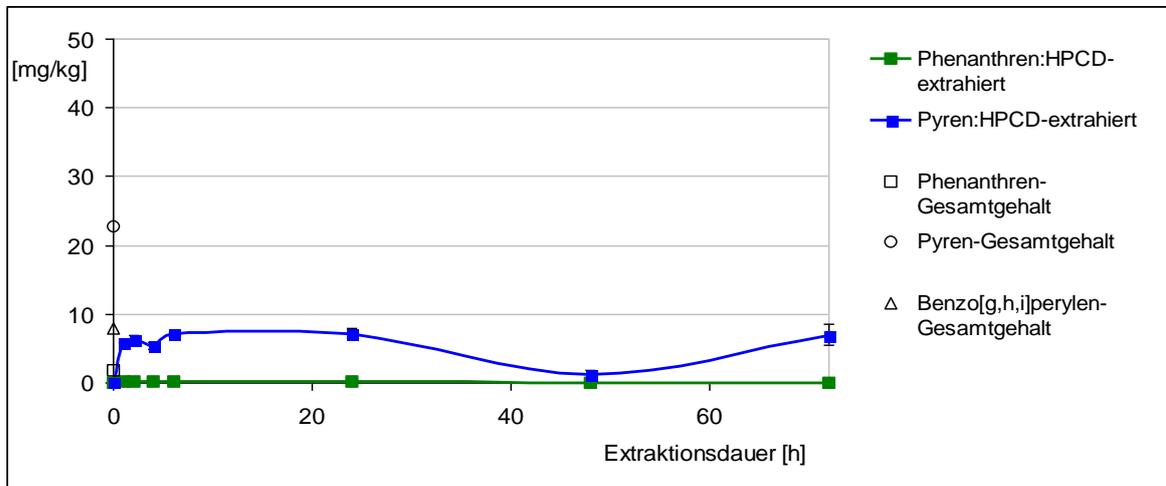
In A-Abbildung 33 bis A-Abbildung 35 sind die HPCD-Extraktionskinetiken des Bodens RefeSol 01-A, welche nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mittels HPCD-Lösung extrahierbaren Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



A-Abbildung 33: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung.



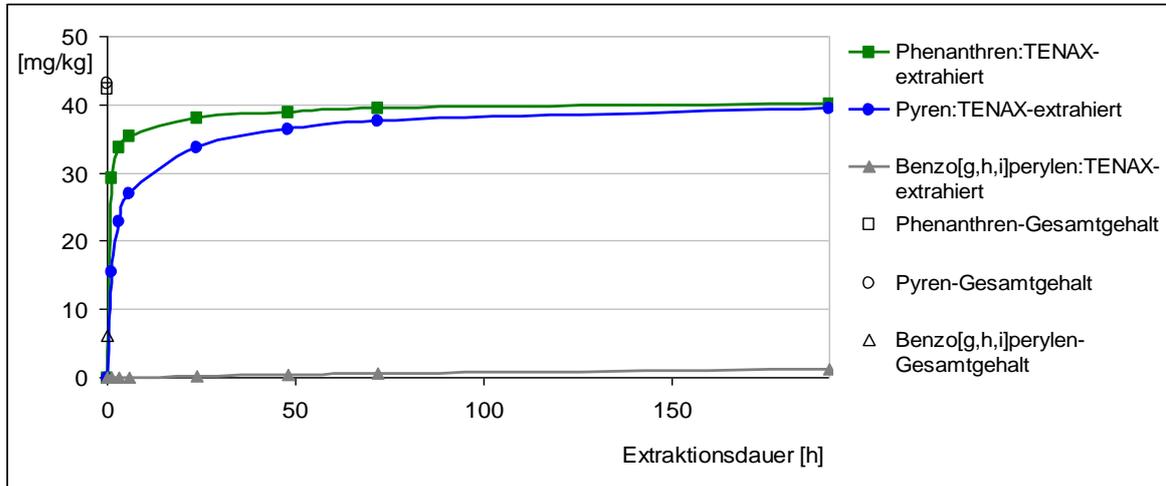
A-Abbildung 34: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung.



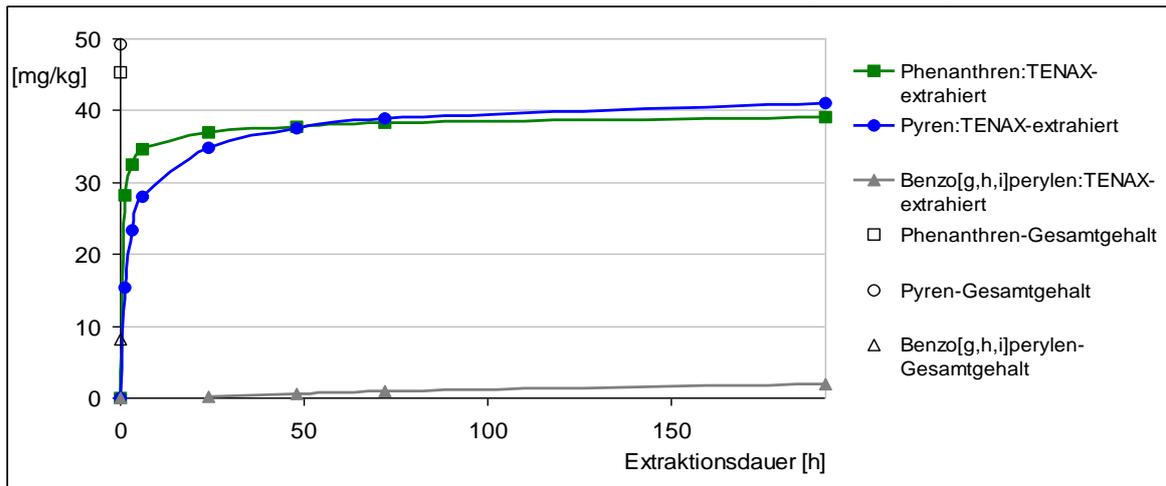
A-Abbildung 35: RefeSol 01-A: HPCD-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung.

RefeSol 01-A-TENAX-Extraktionskinetiken

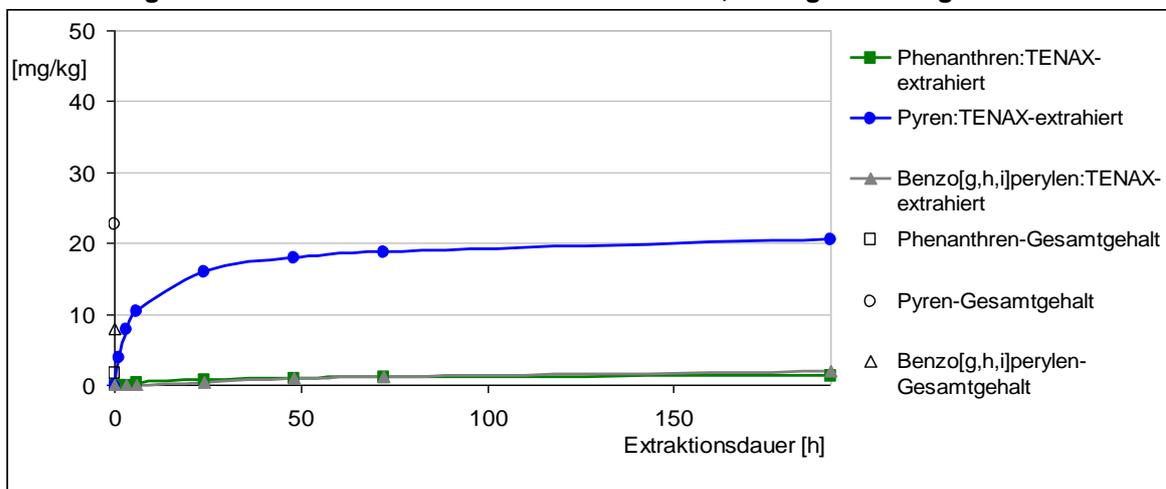
In A-Abbildung 36 bis A-Abbildung 38 sind die TENAX-Extraktionskinetiken des Bodens RefeSol 01-A, welche nach 21, 56 und 266 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die mit TENAX extrahierbaren Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Extraktionszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



A-Abbildung 36: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 21 Tage Alterung.



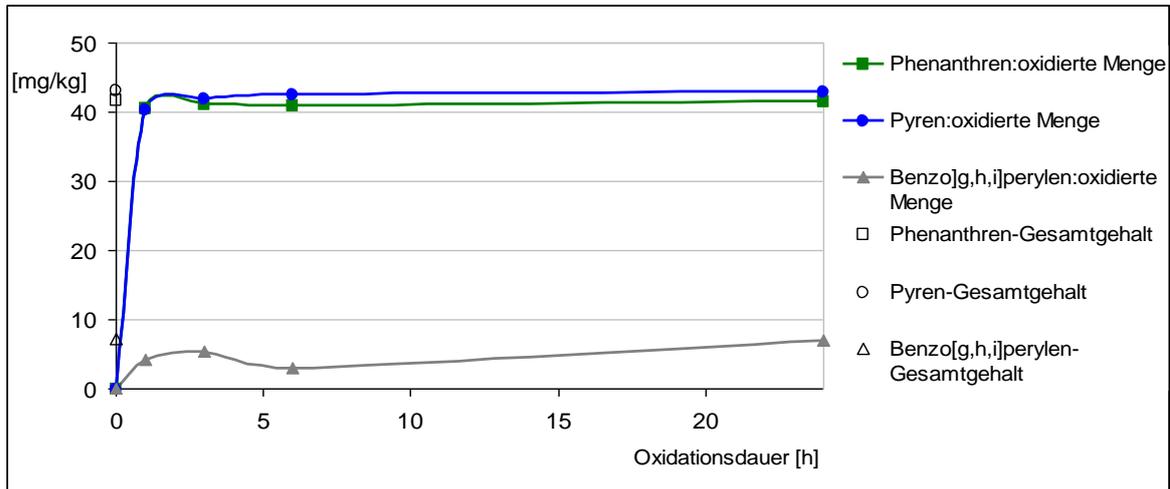
A-Abbildung 37: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 56 Tage Alterung.



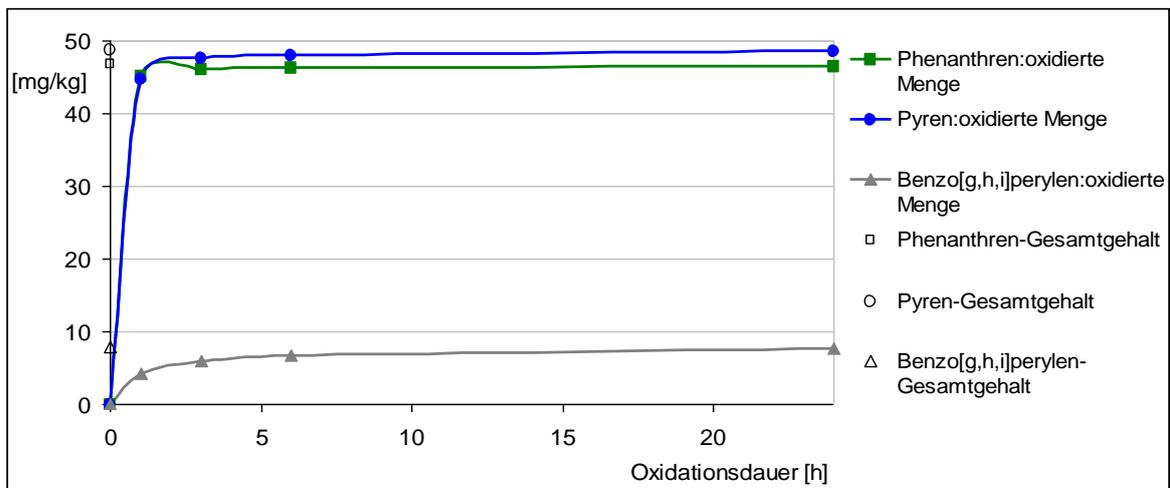
A-Abbildung 38: RefeSol 01-A: TENAX-Extraktionskinetik, 266 Tage Alterung.

RefeSol 01-A-Persulfatoxidationskinetiken

In A-Abbildung 39 und A-Abbildung 40 sind die Persulfatoxidationskinetiken des Bodens RefeSol 01-A, welche nach 21 und 56 Tagen Lagerung (bei 4 °C) durchgeführt wurden, dargestellt. Aufgeführt sind die oxidierten Phenanthren-, Pyren- und Benzo[g,h,i]perylen-Gehalte in [mg/kg] in Abhängigkeit von der Oxidationszeit. Ebenfalls aufgeführt sind die entsprechenden Gesamtgehalte in [mg/kg].



A-Abbildung 39: RefeSol 01-A: Persulfatoxidation, 21 Tage Alterung.



A-Abbildung 40: RefeSol 01-A: Persulfatoxidationskinetik, 56 Tage Alterung.

10 ANHANG - SCHRITT 4

A-Tabelle 18: Standortboden HO-1: PAK-Einzelwerte.

PAK-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn, nach 91 und 245 Tagen Abbau (mit und ohne Zusatz), TENAX- bzw. HPCD-extrahierbarer Gehalt und Restgehalt im Boden nach TENAX- bzw. HPCD-Extraktion. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt angegeben.

| PAK | Gehalt in [mg/kg] | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|----------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|----------------------|--------------------|---------------------|
| | Start | 91 d Abbau | 245 d Abbau | Start mit Zusatz | 91 d Abbau mit Zusatz | 245 d Abbau mit Zusatz | TENAX | TENAX Rest-Boden | HPCD | HPCD Rest-Boden |
| Naphthalin | 0,8/0,9/0,9 | 1,0/0,6 | <0,2 | 0,5/0,5 | n.b. | 0,9/0,6 | 0,02/0,02 (1,9) | 0,8/0,9 (97,3) | 0,3/0,3 (34,6) | 0,4/0,8 (67,1) |
| Acenaphthylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Acenaphthen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Fluoren | 0,7/0,7/0,6 | 0,7/0,3/n.b. | 0,4/0,4 | 0,4/0,4/n.b. | n.b. | 0,5/0,3 | <0,02 | 0,6/0,6 (96,8) | <0,03 | 0,4/0,5 (68,9) |
| Phenanthren | 8,3/7,0/n.b. | 7,4/8,1/5,8 | 6,4/7,7 | 5,3/6,5/5,7 | 5,3/5,5/6,4 | 7,0/5,2 | 0,10/0,10 (1,4) | 8,9/9,2 (119,4) | 0,15/0,17 (2,1) | 7,0/7,4 (95,9) |
| Anthracen | 2,3/2,2/1,9 | 2,5/1,5/n.b. | 1,7/1,9 | 1,4/1,6/1,5 | 1,3/1,4/1,7 | 1,9/1,4 | <0,03 | 2,2/2,3 (105,6) | 0,07/0,07 (3,2) | 1,8/1,8 (84,1) |
| Fluoranthren | 14,7/13,8 | 13,7/14,7/11,5 | 12,8/14,1 | 10,2/12,1/10,4 | 11,4/10,5/11,4 | 12,6/10,4 | 0,26/0,27 (1,9) | 14,8/15,4 (105,8) | 0,33/0,32 (2,4) | 13,2/13,6 (92,7) |
| Pyren | 11,0/10,3 | 10,6/11,3/9,1 | 10,1/11,1 | 7,7/9,3/8,2 | 8,7/8,1/8,9 | 9,7/8,1 | 0,20/0,20 (1,7) | 11,6/11,7 (109,1) | 0,21/0,21 (1,9) | 10,3/10,6 (96,9) |
| Benzo[a]anthracen | 6,4/6,0/5,6 | 5,7/6,3/5,0 | 5,5/6,1 | 4,2/5,0/4,5 | 5,0/4,6/4,7 | 5,5/4,7 | 0,18/0,16 (2,8) | 6,3/6,3 (105,5) | 0,28/0,29 (4,9) | 5,8/5,8 (96,8) |
| Chrysen | 4,8/4,6/4,3 | 4,1/4,7/3,6 | 4,0/4,4 | 3,2/3,9/3,4 | 3,6/3,5/3,6 | 3,9/3,4 | 0,14/0,15 (3,2) | 4,6/4,7 (102,7) | 0,24/0,25 (5,6) | 4,0/3,9 (87,8) |
| Benzo[b]fluoranthren | 6,1/5,6/5,1 | 6,1/6,0/5,1 | 5,1/5,5 | 4,2/4,8/4,3 | 4,5/4,2/4,4 | 5,2/4,8 | 0,19/0,18 (3,4) | 5,1/5,2 (99,7) | 0,27/0,29 (5,0) | 5,2/4,9 (91,3) |
| Benzo[k]fluoranthren | 3,1/3,1/2,9 | 2,8/3,1/2,4 | 2,7/3,0 | 2,2/2,5/2,3 | 2,4/2,2/2,2 | 2,7/2,4 | 0,10/0,10 (3,2) | 2,9/3,0 (100,5) | 0,17/0,17 (5,5) | 2,8/2,7 (92,4) |
| Benzo[a]pyren | 7,0/7,0 | 6,8/7,7/6,4 | 7,0/7,4 | 5,3/6,1/5,5 | 6,1/6,2/6,0 | 6,7/5,9 | 0,24/0,24 (3,4) | 7,2/7,6 (107,9) | 0,35/0,36 (5,0) | 6,7/6,6 (95,5) |
| Dibenz[ah]anthracen | 0,9/0,9/0,8 | 0,9/0,7/n.b. | 0,8/0,9 | 0,6/0,7/0,6 | 0,7/0,6/0,6 | 0,7/0,7 | <0,02 (<2,0) | 0,8/0,8 (98,5) | 0,05/0,05 (6,2) | 0,8/0,78 (93,3) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 5,2/4,9/4,6 | 4,3/5,6/4,1 | 4,8/5,2 | 3,9/4,6/4,3 | 4,5/4,4/4,1 | 4,6/4,3 | 0,11/0,13 (2,4) | 5,0/5,0 (104) | 0,23/0,23 (4,7) | 4,4/4,6 (93,3) |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 5,5/5,3/5,1 | 4,3/5,0/5,4 | 4,5/5,4 | 3,8/4,4/4,0 | 4,7/4,2/4,4 | 4,2/4,0 | 0,13/0,13 (2,5) | 5,7/5,7 (108) | 0,24/0,25 (4,7) | 4,6/4,6 (87,5) |
| Summe 16 EPA-PAK Mittelwert | 73,5 | 69,4 | 69,2 | 56,9 | 57,3 | 60,9 | 1,7 | 77,8 | 3,5 | 67,8 |
| Benzo[a]pyren Mittelwert | 7,0 | 6,9 | 7,2 | 5,6 | 6,1 | 6,3 | 0,24 | 7,4 | 0,36 | 6,7 |

n.b. = nicht bestimmt, da Peak schlecht auswertbar war

A-Tabelle 19: Standortboden HO-3: PAK-Einzelwerte.

PAK-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn, nach 91 und 245 Tagen Abbau (mit und ohne Zusatz), TENAX- bzw. HPCD-extrahierbarer Gehalt und Restgehalt im Boden nach TENAX- bzw. HPCD-Extraktion. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt angegeben.

| PAK | Gehalt in [mg/kg] | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|----------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|----------------------|
| | Start | 91 d Abbau | 245 d Abbau | Start mit Zusatz | 91 d Abbau mit Zusatz | 245 d Abbau mit Zusatz | TENAX | TENAX Rest-Boden | HPCD | HPCD Rest-Boden |
| Naphthalin | 1,0/1,1/1,1 | 1,0/0,8/1,0 | 0,4/0,7 | 0,7/0,6/0,7 | n.b. | 0,8/0,9 | <0,02 (2,2) | 0,9/0,8 (81,5) | 0,3/0,3 (26,8) | 1,0/0,8 (90,2) |
| Acenaphthylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Acenaphthen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Fluoren | 0,4/0,4/0,6 | 0,4/0,6/0,5 | <0,2 | 0,5/0,3 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Phenanthren | 4,9/4,6/5,8 | 5,0/5,8/5,7 | 4,3/5,3 | 4,9/4,0/4,3 | 4,5/3,9/3,2 | 4,9/3,9 | 0,10/0,10 (2,0) | 4,1/5,4 (93,9) | 0,19/0,18 (3,6) | 5,8/4,7 (103,6) |
| Anthracen | 1,7/1,7/2,5 | 1,7/2,0/2,1 | 1,4/1,6 | 1,7/1,5/1,4 | 1,4/1,3/1,1 | 1,4/1,4 | 0,04/0,04 (2,0) | 1,4/1,9 (84,9) | 0,09/0,09 (4,4) | 1,9/1,6 (88,4) |
| Fluoranthren | 15,0/14,5/17,1 | 15,2/16,0/17,0 | 13,7/15,3 | 13,7/12,4/13,1 | 12,4/13,2/11,1 | 12,9/11,9 | 0,44/0,43 (2,8) | 11,7/17,0 (92,7) | 0,69/0,71 (4,5) | 16,6/14,3 (99,7) |
| Pyren | 12,2/11,9/12,6 | 12,7/13,3/14,2 | 11,8/13,1 | 11,2/10,4/11,0 | 10,4/11,1/9,5 | 10,7/10,0 | 0,39/0,40 (3,2) | 9,9/14,1 (98,3) | 0,58/0,57 (4,2) | 13,8/12,1 (105,7) |
| Benzo[a]anthracen | 8,0/7,4/8,3 | 8,1/8,3/9,3 | 7,3/8,1 | 7,4/6,8/6,9 | 6,5/7,4/6,0 | 6,7/6,6 | 0,36/0,37 (4,7) | 6,4/8,5 (93,8) | 0,71/0,70 (8,9) | 9,3/7,8 (108,2) |
| Chrysen | 6,1/6,2/6,9 | 5,9/6,3/7,1 | 5,6/6,4 | 5,8/5,3/5,4 | 5,3/5,6/4,7 | 5,3/5,0 | 0,31/0,31 (4,8) | 4,9/6,6 (89,7) | 0,58/0,58 (9,1) | 7,3/6,1 (104,9) |
| Benzo[b]fluoranthren | 9,1/8,9/10,2 | 9,0/10,1/11,1 | 8,3/9,0 | 7,8/7,5/8,0 | 7,3/8,0/7,1 | 7,9/7,0 | 0,34/0,34 (3,6) | 6,9/8,9 (83,8) | 0,76/0,74 (8,0) | 7,3/6,1 (104,9) |
| Benzo[k]fluoranthren | 4,4/4,5/4,8 | 4,6/4,6/6,1 | 4,3/4,7 | 4,0/3,6/3,8 | 3,7/4,0/3,5 | 3,9/3,8 | 0,18/0,18 (3,8) | 3,7/4,6 (91,1) | 0,41/0,40 (8,8) | 5,2/4,3 (102,8) |
| Benzo[a]pyren | 11,4/11,3/12,8 | 12,1/12,0/13,8 | 11,5/12,0 | 10,1/9,3/9,9 | 10,2/10,5/9,3 | 9,9/9,8 | 0,41/0,42 (3,5) | 9,2/12,1 (90,1) | 0,97/0,97 (8,2) | 13,5/11,2 (104,6) |
| Dibenz[ah]anthracen | 1,3/1,2/1,4 | 1,3/1,3/1,5 | 1,3/1,4 | 1,2/1,1/1,1 | 1,1/1,0/0,9 | 1,1/1,1 | 0,03/0,03 (1,9) | 1,0/1,3 (91,1) | 0,12/0,12 (8,9) | 1,4/1,2 (102,0) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 8,3/6,8/8,3 | 8,2/8,2/10,2 | 8,4/9,1 | 7,8/7,3/7,7 | 7,8/8,0/7,0 | 7,7/7,2 | 0,18/0,18 (2,2) | 6,7/9,2 (101,7) | 0,79/0,70 (9,6) | 9,0/8,0 (109,5) |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 8,6/8,6/9,0 | 8,1/7,9/8,7 | 9,3/9,7 | 6,7/6,3/6,5 | 8,1/8,7/7,1 | 8,0/7,7 | 0,20/0,20 (2,3) | 6,8/9,4 (92,6) | 0,78/0,74 (8,7) | 10,1/8,4 (106,2) |
| Summe 16 EPA-PAK Mittelwert | 94,5 | 99,1 | 91,7 | 79,3 | 77,4 | 77,7 | 3,0 | 86,6 | 6,8 | 96,7 |
| Benzo[a]pyren Mittelwert | 11,8 | 12,6 | 11,6 | 9,8 | 10,0 | 9,8 | 0,42 | 10,7 | 0,97 | 12,4 |

A-Tabelle 20: Standortboden WO-2: PAK-Einzelwerte.

PAK-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn, nach 91 und 245 Tagen Abbau (mit und ohne Zusatz), TENAX- bzw. HPCD-extrahierbarer Gehalt und Restgehalt im Boden nach TENAX- bzw. HPCD-Extraktion. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt angegeben.

| PAK | Gehalt in [mg/kg] | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|------------------------|--------------------|------------------------|
| | Start | 91 d Abbau | 245 d Abbau | Start mit Zusatz | 91 d Abbau mit Zusatz | 245 d Abbau mit Zusatz | TENAX | TENAX Rest-Boden | HPCD | HPCD Rest-Boden |
| Naphthalin | 3,7/4,6/4,1 | 2,9/3,8/6,8 | 6,9/5,1 | 4,1/3,7/3,6 | 3,2/3,1/4,5 | 2,8/2,5 | <0,02 | 4,8/4,1 (109,6) | 0,28/0,27 (6,7) | 4,0/4,3 (100,8) |
| Acenaphthylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Acenaphthen | 4,6/4,9/4,7 | 4,3/5,1/5,9 | 5,1/4,5 | 4,1/4,1/3,4 | 4,0/4,3/3,8 | 4,0/4,1 | <0,02 | 5,7/5,8 (123,1) | <0,03 | 5,6/5,7 (120,4) |
| Fluoren | 4,4/4,5/4,0 | 3,4/4,1/5,0 | 3,9/3,8 | 3,5/3,1/2,8 | 3,5/3,8/2,8 | 3,5/3,2 | <0,02 | 4,7/4,9 (111,8) | <0,03 | 6,0/4,9 (127,2) |
| Phenanthren | 60,6/62,7/57,1 | 51,8/59,0/75,7 | 64,9/56,8 | 46,7/45,3/43,1 | 54,4/55,6/49,6 | 54,6/53,8 | 0,54/0,54 (0,9) | 74,1/69,5 (119,3) | 0,47/0,47 (0,8) | 71,8/69,5 (117,5) |
| Anthracen | 18,6/18,8/18,2 | 14,9/17,5/20,9 | 18,9/16,6 | 13,9/13,5/12,8 | 15,0/15,4/13,1 | 15,2/15,5 | 0,23/0,22 (1,2) | 20,4/20,4 (110,6) | 0,47/0,48 (2,6) | 21,2/20,1 (112,0) |
| Fluoranthren | 125,6/128,8/115,4 | 105,6/120,6/145,2 | 126,9/114,2 | 94,4/91,9/90,2 | 103,7/107,9/95,1 | 106,6/107,1 | 1,89/1,89 (1,5) | 147,3/138,8 (116,1) | 1,81/1,78 (1,5) | 140,8/139,5 (113,7) |
| Pyren | 105,4/106,9/97,4 | 84,7/96,0/117,7 | 100,2/91,7 | 78,8/76,9/76,6 | 86,7/87,5/78,4 | 83,5/83,8 | 1,68/1,68 (1,6) | 117,5/108,7 (109,6) | 1,42/1,41 (1,4) | 109,5/107,7 (105,2) |
| Benzo[a]anthracen | 55,6/56,3/52,1 | 47,6/54,9/61,7 | 56,8/50,1 | 41,5/40,5/41,0 | 45,4/48,0/41,9 | 46,5/47,6 | 0,84/0,84 (1,5) | 60,4/58,6 (108,9) | 1,31/1,25 (2,3) | 59,2/58,5 (107,6) |
| Chrysen | 55,3/57,5/53,2 | 47,6/54,7/62,1 | 56,5/53,9 | 41,9/40,5/40,7 | 46,8/48,5/42,3 | 47,2/47,6 | 0,86/0,88 (1,6) | 60,6/59,0 (108,8) | 1,18/1,21 (2,2) | 59,6/59,4 (108,2) |
| Benzo[b]fluoranthren | 55,0/55,8/52,4 | 51,3/57,5/60,1 | 60,9/54,5 | 40,7/39,5/40,5 | 46,0/46,1/42,9 | 47,8/49,0 | 0,70/0,66 (1,3) | 59,8/61,2 (111,3) | 1,71/1,70 (3,1) | 56,4/59,1 (106,2) |
| Benzo[k]fluoranthren | 28,4/28,2/26,5 | 23,5/28,0/31,0 | 29,9/26,8 | 20,5/19,0/20,1 | 23,1/23,6/21,1 | 26,3/26,7 | 0,36/0,38 (1,3) | 32,4/31,6 (115,8) | 0,86/0,86 (3,1) | 31,4/31,3 (113,4) |
| Benzo[a]pyren | 70,3/69,8/66,0 | 62,0/70,8/76,5 | 73,6/66,7 | 51,4/49,4/49,3 | 57,2/60,3/54,6 | 60,8/61,6 | 0,80/0,82 (1,2) | 76,8/74,9 (110,4) | 2,16/2,19 (3,2) | 73,4/74,1 (107,3) |
| Dibenz[ah]anthracen | 7,3/7,2/6,5 | 6,6/7,4/8,0 | 7,2/6,7 | 5,3/5,0/5,0 | 5,5/5,1/5,5 | 5,8/5,9 | 0,05/0,04 (0,6) | 7,7/7,6 (109,3) | 0,27/0,27 (3,8) | 7,1/7,3 (102,6) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 43,3/45,3/40,7 | 41,3/45,5/48,5 | 49,4/44,2 | 33,8/31,6/30,4 | 36,6/37,5/36,8 | 40,4/38,2 | 0,28/0,33 (0,7) | 50,9/51,0 (118,3) | 1,69/1,59 (3,8) | 45,9/45,7 (106,3) |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 52,3/52,7/49,2 | 44,4/51,5/43,3 | 51,8/48,7 | 35,7/35,2/37,0 | 42,1/44,7/40,4 | 41,0/46,0 | 0,35/0,35 (0,7) | 55,2/51,7 (104,0) | 1,85/1,86 (3,6) | 56,1/49,5 (102,7) |
| Summe 16 EPA-PAK Mittelwert | 680,0 | 682,0 | 677,7 | 503,6 | 565,4 | 589,1 | 8,7 | 763,2 | 15,6 | 742,2 |
| Benzo[a]pyren Mittelwert | 68,7 | 69,7 | 70,1 | 50,0 | 57,4 | 61,2 | 0,81 | 75,9 | 2,18 | 73,8 |

A-Tabelle 21: Standortboden WO-3: PAK-Einzelwerte.

PAK-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn, nach 91 und 245 Tagen Abbau (mit und ohne Zusatz), TENAX- bzw. HPCD-extrahierbarer Gehalt und Restgehalt im Boden nach TENAX- bzw. HPCD-Extraktion. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt angegeben.

| PAK | Gehalt in [mg/kg] | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|-----------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|----------------------|---------------------|----------------------|
| | Start | 91 d Abbau | 245 d Abbau | Start mit Zusatz | 91 d Abbau mit Zusatz | 245 d Abbau mit Zusatz | TENAX | TENAX Rest-Boden | HPCD | HPCD Rest-Boden |
| Naphthalin | 4,7/5,7/4,8 | 4,5/5,0/5,5 | 2,9/3,9 | 3,4/3,9 | 3,7/4,1/4,2 | 2,5/4,5 | 0,03/0,03 (0,6) | 4,8/4,5 (91,7) | 0,25/0,24 (4,8) | 4,6/5,6 (100,8) |
| Acenaphthylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Acenaphthen | 3,7/3,3/3,6 | 3,1/4,0/5,9 | 3,1/3,9 | 2,3/3,0 | 2,5/2,2/3,0 | 2,2/2,1 | 0,04/0,04 (1,0) | 3,7/4,0 (107,4) | 0,40/0,37 (10,8) | 3,3/3,4 (92,7) |
| Fluoren | 3,9/3,5/4,2 | 3,3/4,1/5,7 | 3,0/4,0 | 2,7/3,2 | 2,6/2,3/3,4 | 2,4/2,2 | 0,05/0,04 (1,1) | 3,9/3,9 (99,6) | <0,03 | 3,3/3,4 (86,4) |
| Phenanthren | 53,8/50,8/54,4 | 45,5/56,5/77,6 | 43,1/61,3 | 35,8/42,7 | 38,5/36,6/44,4 | 40,3/32,6 | 0,34/0,36 (0,7) | 51,8/55,4 (101,1) | 0,20/0,19 (0,4) | 52,8/52,6 (99,5) |
| Anthracen | 15,3/13,8/14,6 | 11,7/15,1/19,4 | 11,7/14,7 | 9,6/11,6 | 10,1/9,5/11,4 | 9,9/8,0 | 0,08/0,09 (0,6) | 14,2/15,6 (102,6) | 0,08/0,08 (0,5) | 12,6/13,8 (92,7) |
| Fluoranthren | 90,9/83,0/86,9 | 78,2/97,8/122,8 | 77,1/98,2 | 63,5/72,4 | 69,2/67,6/71,5 | 71,4/55,3 | 0,59/0,60 (0,7) | 89,2/92,7 (104,6) | 0,34/0,29 (0,4) | 91,7/88,3 (103,5) |
| Pyren | 65,4/60,3/63,7 | 58,0/73,4/88,3 | 54,9/70,4 | 45,9/51,8 | 51,9/51,0/53,4 | 51,9/38,4 | 0,40/0,43 (0,7) | 62,0/66,1 (101,5) | 0,12/0,13 (0,2) | 65,1/66,3 (104,1) |
| Benzo[a]anthracen | 38,4/35,4/36,2 | 32,8/40,7/46,3 | 32,6/40,5 | 27,4/31,4 | 28,7/29,2/30,1 | 31,0/22,3 | 0,16/0,18 (0,5) | 37,1/39,2 (104,2) | 0,15/0,15 (0,4) | 36,7/36,3 (99,5) |
| Chrysen | 36,6/33,4/35,6 | 31,2/39,2/44,8 | 31,3/39,8 | 27,1/29,8 | 28,4/28,1/28,7 | 30,2/21,9 | 0,17/0,18 (0,5) | 37,0/38,7 (107,5) | 0,14/0,13 (0,4) | 35,2/35,8 (100,9) |
| Benzo[b]fluoranthren | 35,3/32,3/36,5 | 31,5/37,8/40,3 | 29,5/41,7 | 26,4/30,1 | 28,4/29,3/27,0 | 29,0/23,4 | 0,16/0,20 (0,5) | 33,8/37,8 (103,0) | 0,13/0,15 (0,4) | 33,5/34,0 (97,2) |
| Benzo[k]fluoranthren | 18,5/16,3/18,6 | 14,9/19,0/20,4 | 16,4/20,2 | 14,6/15,4 | 14,5/14,3/15,4 | 15,4/11,8 | 0,08/0,09 (0,5) | 19,6/20,1 (111,4) | 0,08/0,08 (0,4) | 18,9/18,2 (104,3) |
| Benzo[a]pyren | 40,0/36,3/40,7 | 35,5/45,4/49,7 | 35,7/44,9 | 31,3/36,0 | 34,8/34,0/32,4 | 35,7/25,0 | 0,20/0,22 (0,5) | 43,1/45,2 (113,2) | 0,19/0,18 (0,5) | 42,6/42,0 (108,5) |
| Dibenz[ah]anthracen | 5,0/4,1/4,9 | 4,1/5,3/5,8 | 3,7/4,7 | 3,7/4,0 | 3,9/3,8/3,5 | 3,7/2,6 | <0,01 | 4,7/4,9 (103,1) | 0,03/0,03 (0,7) | 4,6/4,5 (97,9) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 24,3/21,6/29,5 | 23,0/27,9/31,5 | 22,1/25,8 | 21,5/23,0 | 20,7/19,3/18,9 | 24,9/14,1 | 0,12/0,14 (0,5) | 28,4/26,9 (110,0) | 0,16/0,15 (0,6) | 26,5/28,4 (109,0) |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 29,5/26,6/33,1 | 27,8/31,0/35,1 | 25,0/30,3 | 24,0/28,1 | 28,0/27,9/24,7 | 23,9/18,4 | 0,11/0,13 (0,4) | 33,3/33,9 (112,9) | 0,20/0,20 (0,7) | 30,4/32,2 (105,2) |
| Summe 16 EPA-PAK Mittelwert | 452,9 | 501,2 | 441,9 | 362,8 | 365,5 | 328,4 | 2,7 | 477,5 | 1,9 | 463,4 |
| Benzo[a]pyren Mittelwert | 39,0 | 43,5 | 39,8 | 33,6 | 33,7 | 30,4 | 0,21 | 44,2 | 0,19 | 42,3 |

A-Tabelle 22: Standortboden WO-4: PAK-Einzelwerte.

PAK-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn, nach 91 und 245 Tagen Abbau (mit und ohne Zusatz), TENAX- bzw. HPCD-extrahierbarer Gehalt und Restgehalt im Boden nach TENAX- bzw. HPCD-Extraktion. In Klammern () sind die Anteile in [%] bezogen auf den Gesamtgehalt angegeben.

| PAK | Gehalt in [mg/kg] | | | | | | | | | |
|-----------------------------|-------------------|------------------|-------------|------------------|-----------------------|------------------------|--------------------|------------------------|---------------------|-----------------------|
| | Start | 91 d Abbau | 245 d Abbau | Start mit Zusatz | 91 d Abbau mit Zusatz | 245 d Abbau mit Zusatz | TENAX | TENAX Rest-Boden | HPCD | HPCD Rest-Boden |
| Naphthalin | 1,0/1,5/2,1 | 1,2/1,3/1,5 | 1,6 | 1,3/1,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | 0,29/0,28 (18,4) | 3,5/3,2 (217,5) |
| Acenaphthylen | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,2 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Acenaphthen | 2,6/3,0/3,8 | 2,8/3,2/3,1 | 2,4/2,6 | 2,2/2,9/2,3 | 2,5/2,6 | 2,5/2,1 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Fluoren | 1,8/2,0/3,2 | 1,9/2,2/2,1 | 1,6/1,8 | 1,5/2,1/1,7 | 1,8/1,9 | 1,8/1,5 | <0,02 | <0,2 | <0,03 | <0,2 |
| Phenanthren | 30,8/34,7/42,9 | 33,6/37,6/37,3 | 31,1/38,8 | 28,3/30,0/26,7 | 30,8/33,6 | 30,2/26,4 | 0,66/0,92 (2,2) | 46,9/52,5 (137,5) | 0,55/0,46 (1,4) | 44,1/45,5 (124,0) |
| Anthracen | 11,9/12,6/15,7 | 11,4/12,7/12,5 | 11,2/13,5 | 10,1/10,9/9,6 | 9,9/10,3 | 10,5/9,8 | 0,62/0,66 (4,8) | 14,3/16,3 (114,2) | 0,73/0,60 (4,9) | 13,7/13,6 (98,7) |
| Fluoranthren | 103,4/103,2/113,3 | 98,7/103,2/106,2 | 97,1/103,5 | 83,8/85,0/82,2 | 87,3/87,2 | 85,8/80,2 | 3,6/3,8 (3,5) | 108,4/122,3 (108,2) | 3,1/3,1 (2,9) | 105,7/105,9 (99,2) |
| Pyren | 87,5/89,6/95,3 | 86,9/89,9/90,1 | 79,7/86,0 | 73,5/72,6/71,2 | 74,3/76,1 | 69,7/65,5 | 2,9/3,1 (3,3) | 89,3/94,1 (101,1) | 2,5/2,4 (2,7) | 87,8/88,4 (97,1) |
| Benzo[a]anthracen | 39,7/40,5/43,2 | 38,9/40,7/42,2 | 38,9/42,0 | 33,9/33,6/32,4 | 35,3/36,2 | 35,3/32,4 | 1,1/1,1 (2,8) | 41,5/44,9 (105,1) | 1,4/1,4 (3,2) | 40,5/40,8 (98,9) |
| Chrysen | 40,8/41,5/44,0 | 40,0/41,7/42,7 | 39,1/42,7 | 33,9/33,5/32,6 | 36,1/36,3 | 35,2/33,0 | 1,1/1,1 (2,5) | 39,5/42,3 (97,2) | 1,2/1,2 (2,8) | 38,9/38,8 (92,3) |
| Benzo[b]fluoranthren | 41,1/41,9/41,8 | 39,8/43,5/40,8 | 39,1/40,6 | 33,0/35,0/33,2 | 36,6/33,8 | 34,6/32,9 | 1,1/1,0 (2,5) | 43,7/48,0 (110,4) | 2,1/2,1 (4,9) | 44,0/41,6 (102,9) |
| Benzo[k]fluoranthren | 21,8/22,3/20,1 | 19,5/21,3/21,8 | 21,1/21,1 | 16,2/16,3/16,1 | 18,2/17,5 | 18,8/18,0 | 0,5/0,6 (2,5) | 22,5/23,8 (108,2) | 0,9/0,9 (4,3) | 21,1/21,4 (99,2) |
| Benzo[a]pyren | 50,2/50,4/52,1 | 49,2/51,2/51,1 | 50,0/50,1 | 40,5/42,0/39,6 | 42,3/42,1 | 43,7/39,9 | 1,2/1,3 (2,4) | 49,7/56,6 (104,4) | 2,3/2,4 4,6 | 49,4/50,3 (98,0) |
| Dibenz[ah]anthracen | 4,6/4,7/4,9 | 4,5/4,8/4,9 | 4,9/4,7 | 3,9/3,9/3,7 | 4,1/4,1 | 4,0/3,9 | 0,10/0,12 (2,2) | 4,4/6,1 (111,3) | 0,26/0,27 (5,6) | 5,4/5,1 (111,0) |
| Benzo[g,h,i]perylen | 31,0/31,1/33,3 | 31,8/31,4/31,2 | 31,8/29,4 | 25,3/25,5/25,6 | 23,4/23,9 | 22,0/25,4 | 0,6/0,6 (1,9) | 28,4/33,4 (97,2) | 1,7/1,7 (5,0) | 30,4/29,4 (94,1) |
| Indeno[1,2,3-cd]pyren | 36,0/35,9/37,7 | 37,0/36,1/37,1 | 33,3/33,9 | 28,3/27,4/29,5 | 26,9/27,0 | 27,8/27,0 | 0,6/0,7 (1,8) | 44,7/47,2 (125,8) | 2,0/2,0 (5,5) | 40,6/41,5 (112,4) |
| Summe 16 EPA-PAK Mittelwert | 524,0 | 514,0 | 496,0 | 413,8 | 430,8 | 409,9 | 19,3 | 560,4 | 18,6 | 525,3 |
| Benzo[a]pyren Mittelwert | 50,9 | 50,5 | 50,0 | 40,7 | 42,2 | 41,8 | 1,3 | 53,2 | 2,4 | 49,9 |

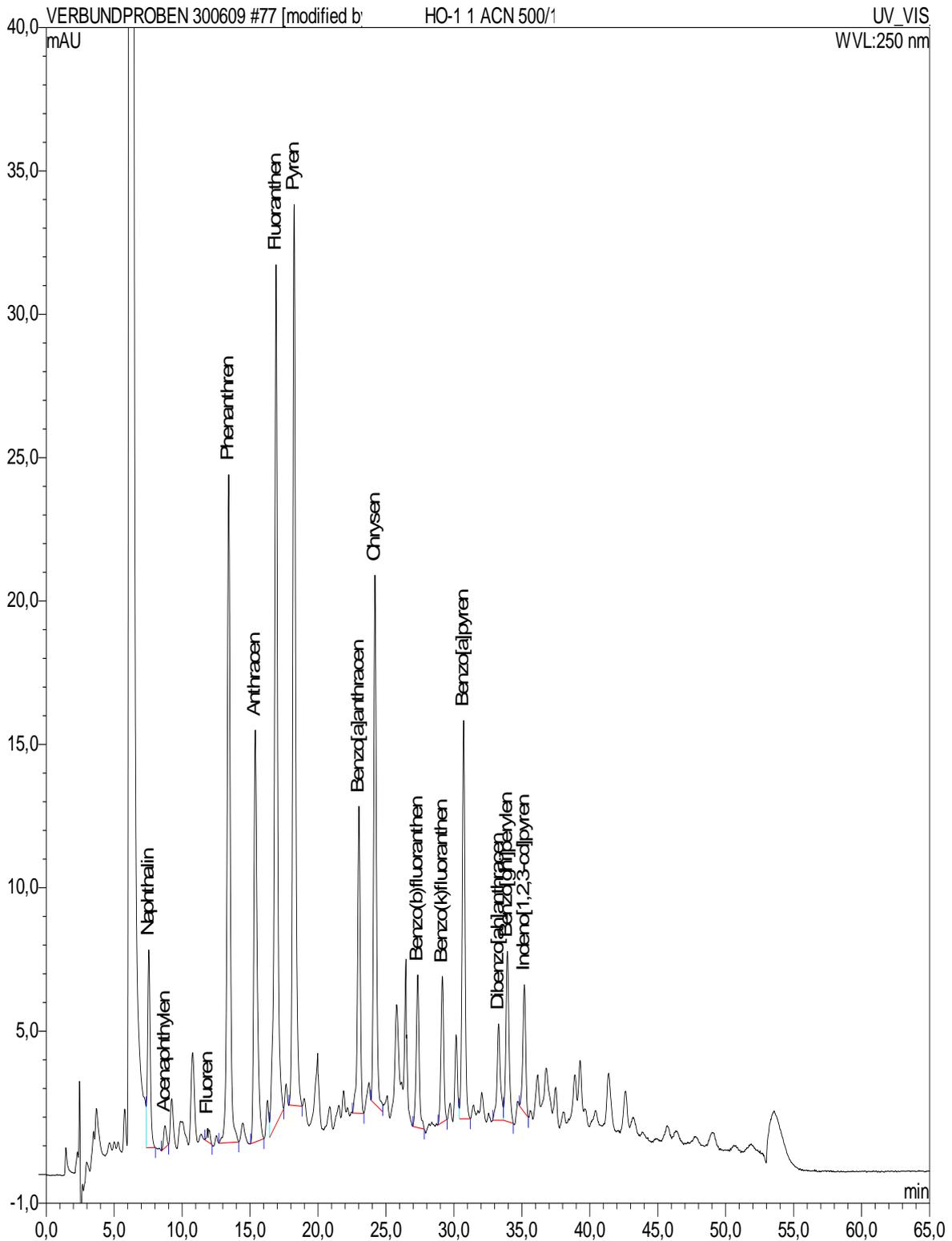
A-Tabelle 23: MKW-Altlastenböden: Gesamtgehalte zu Versuchsbeginn und nach 91 bzw. 245 Tagen Abbauersuch.

Angegeben sind für die Altlastenböden WO-2, WO-3, WO-4, FZ-1, FZ-2, FZ-3, FZ-4, KU-1 und KU-2 die MKW-Gesamtgehalte in [mg/kg] zu Versuchsbeginn und nach 91 bzw. 245 Tagen Abbauersuch jeweils für die Versuchsansätze mit und ohne Zusatz. In Klammern () sind die Gehalte der mobilen C₁₀ - C₂₂- Fraktion angegeben.

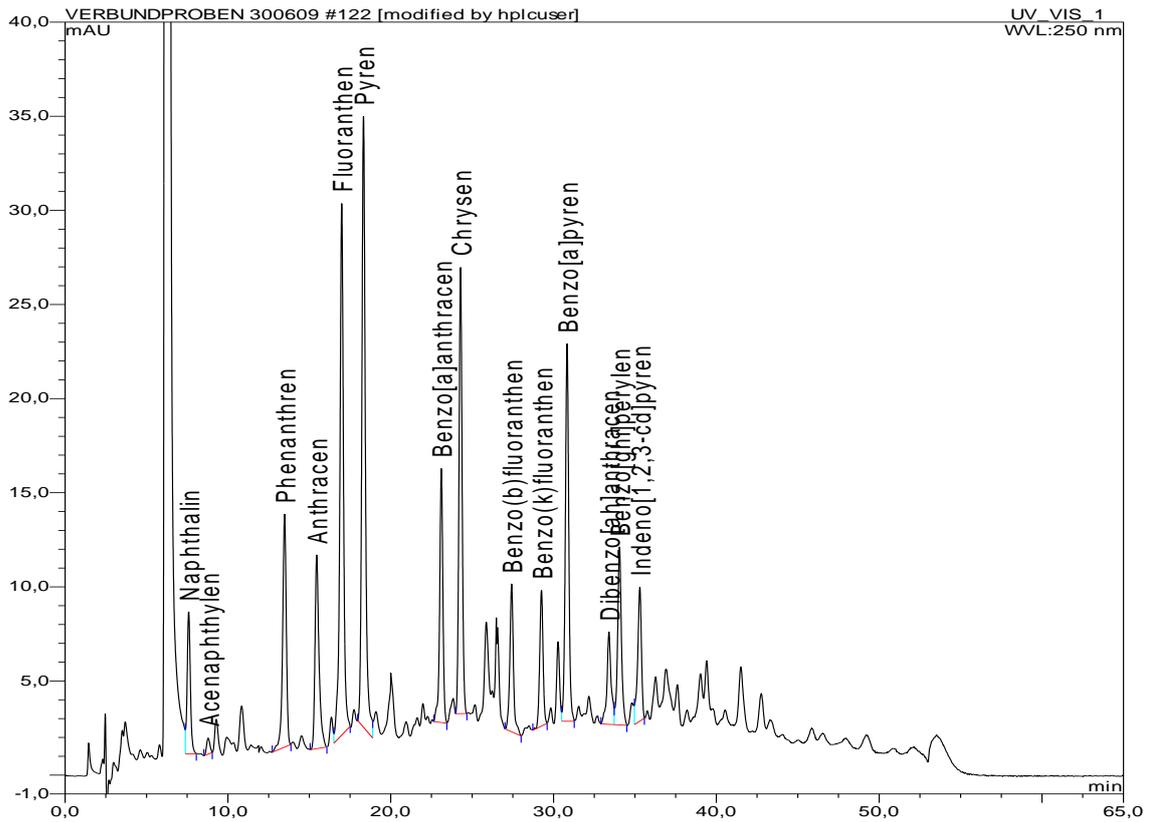
| | Gesamtgehalt in [mg/kg] | | | | | |
|------|----------------------------|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| | ohne Zusatz | | | mit Zusatz | | |
| | Start | nach 91 Tagen | nach 245 Tagen | Start | nach 91 Tagen | nach 245 Tagen |
| WO-2 | 487; 464 (261; 255) | 463; 444 (248; 242) | 365; 392 (194; 205 <BG) | 408; 394 (215; 216) | 361/ 390 (188; 201) | 291; 273 (148; 139 <BG) |
| WO-3 | 1002; 1043 (235; 231) | 1017; 1012 (216; 216) | 822; 861 (191; 186 <BG) | 819; 853 (166; 180) | 879; 846 (186; 165) | 740; 708 (160; 156 <BG) |
| WO-4 | 338; 323 (197; 193) | 332; 357 (192; 211) | 211; 199 <BG (116; 117 <BG) | 305; 308 (172; 173) | 307; 288 (163; 155) | 195; 182 <BG (103; 96 <BG) |
| FZ-1 | 2329; 2352 (854/ 864) | 2244; 2246 (760; 756) | 1785; 1831 (498; 520) | 1927; 1911 (684/ 680) | 1815; 1883 (628; 647) | 1717; 1645 (547; 552) |
| FZ-2 | 4034; 4235 (1488; 1501) | 3365; 3562 (1078; 1146) | 2686; 2787 (721; 711) | 3532; 3601 (1224; 1225) | 1905; 1878 (573; 589) | 1729; 1597 (433; 460) |
| FZ-3 | 1632; 1640 (1392; 1379) | 1388; 1373 (1094; 1097) | 871; 869 (622; 615) | 1310; 1314 (1092; 1107) | 855; 875 (643; 655) | 762; 779 (548; 536) |
| FZ-4 | 1853; 1863 1597; 1608 | 1510; 1496 (1214; 1205) | 804; 810 (490; 488) | 1400; 1489 (1202; 1273) | 953; 948 (741; 733) | 944; 953 (662; 675) |
| KU-1 | 2354; 2428 (411; 414) | 2247; 2187 (388; 381) | 1938; 2214 (331; 329) | 1941; 2046 (324; 344) | 1583; 1572 (287; 299) | 1549; 1631 (271; 266) |
| KU-2 | 4623; 4784 (4370; 4556) | 4430; 4580 (4170; 4298) | 4222; 4269 (3932; 3983) | 4106; 4173 (3864; 3913) | 2751; 2820 (2560; 2625) | 2572; 2467 (2384; 2281) |

PAK-Chromatogramme der Altlastenböden

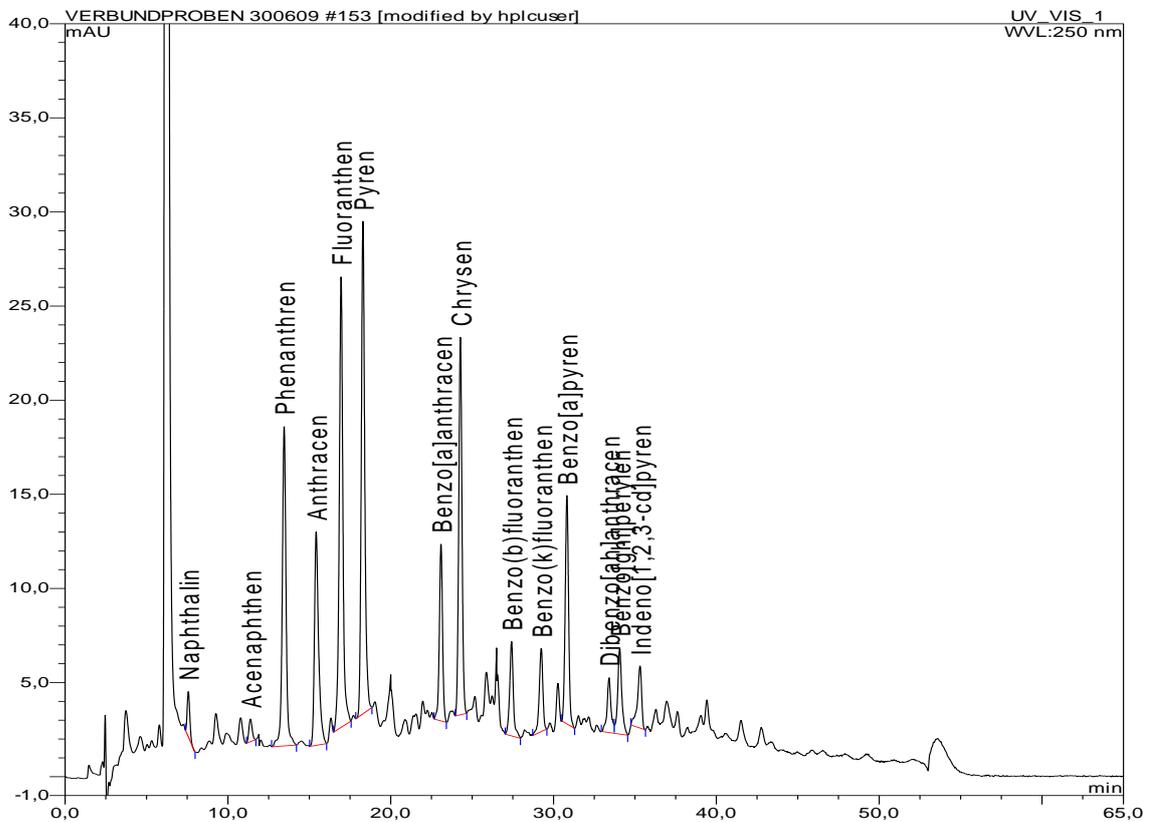
In A-Abbildung 41 bis A-Abbildung 45 sind die HPLC-Chromatogramme der Gesamtgehaltsbestimmung der PAK-belasteten Altlastenböden aufgeführt.



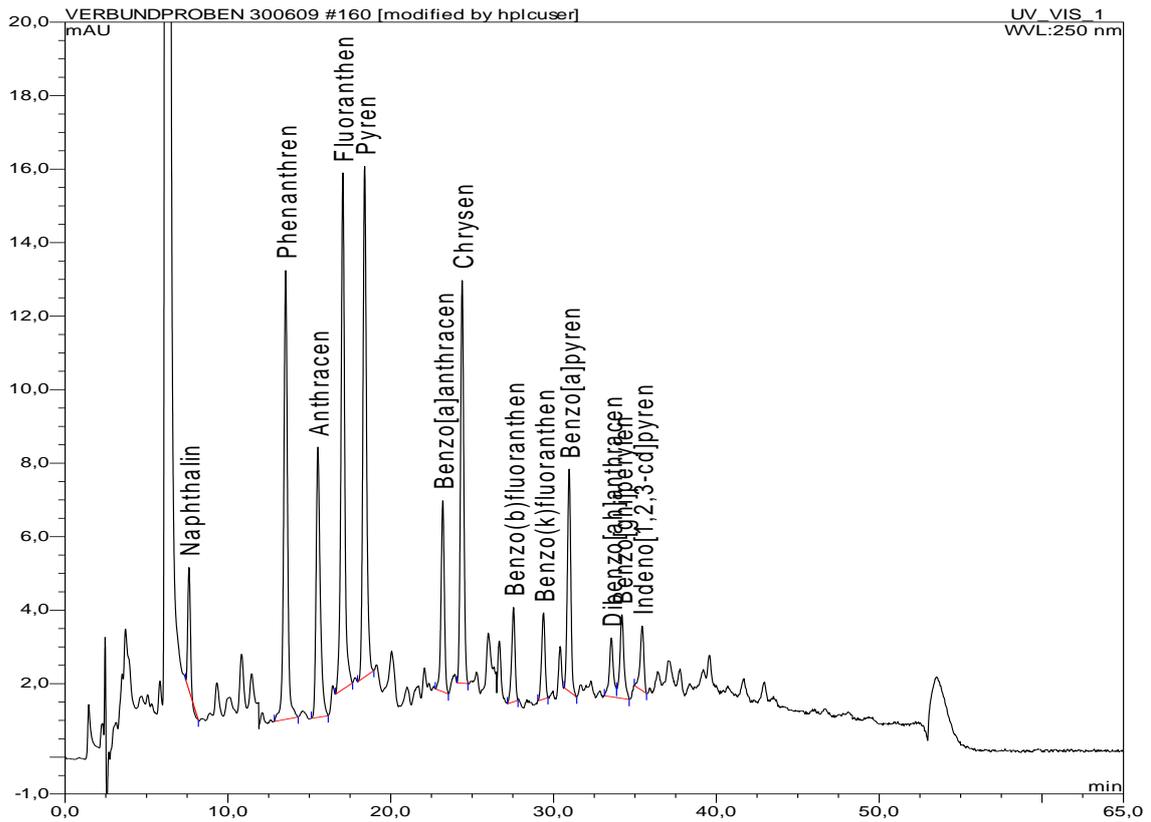
A-Abbildung 41: Altlast HO-1: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung.



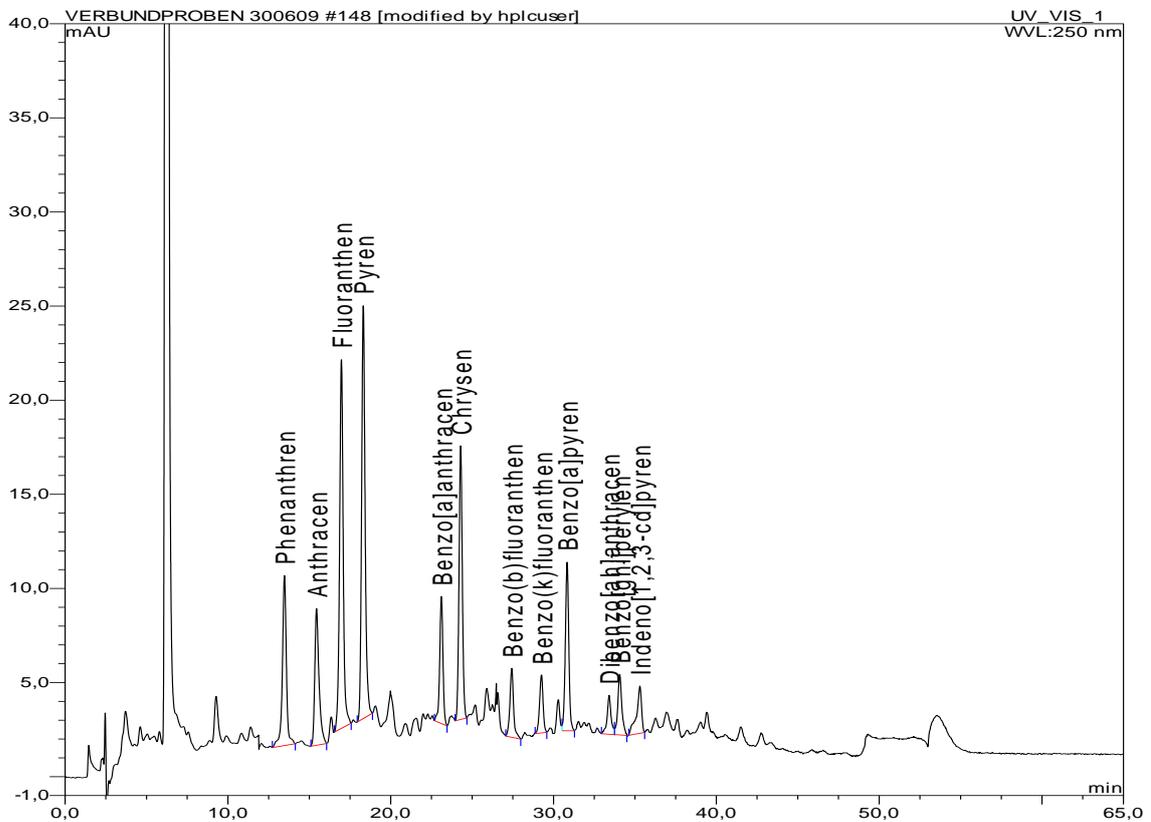
A-Abbildung 42: Altlast HO-3: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung.



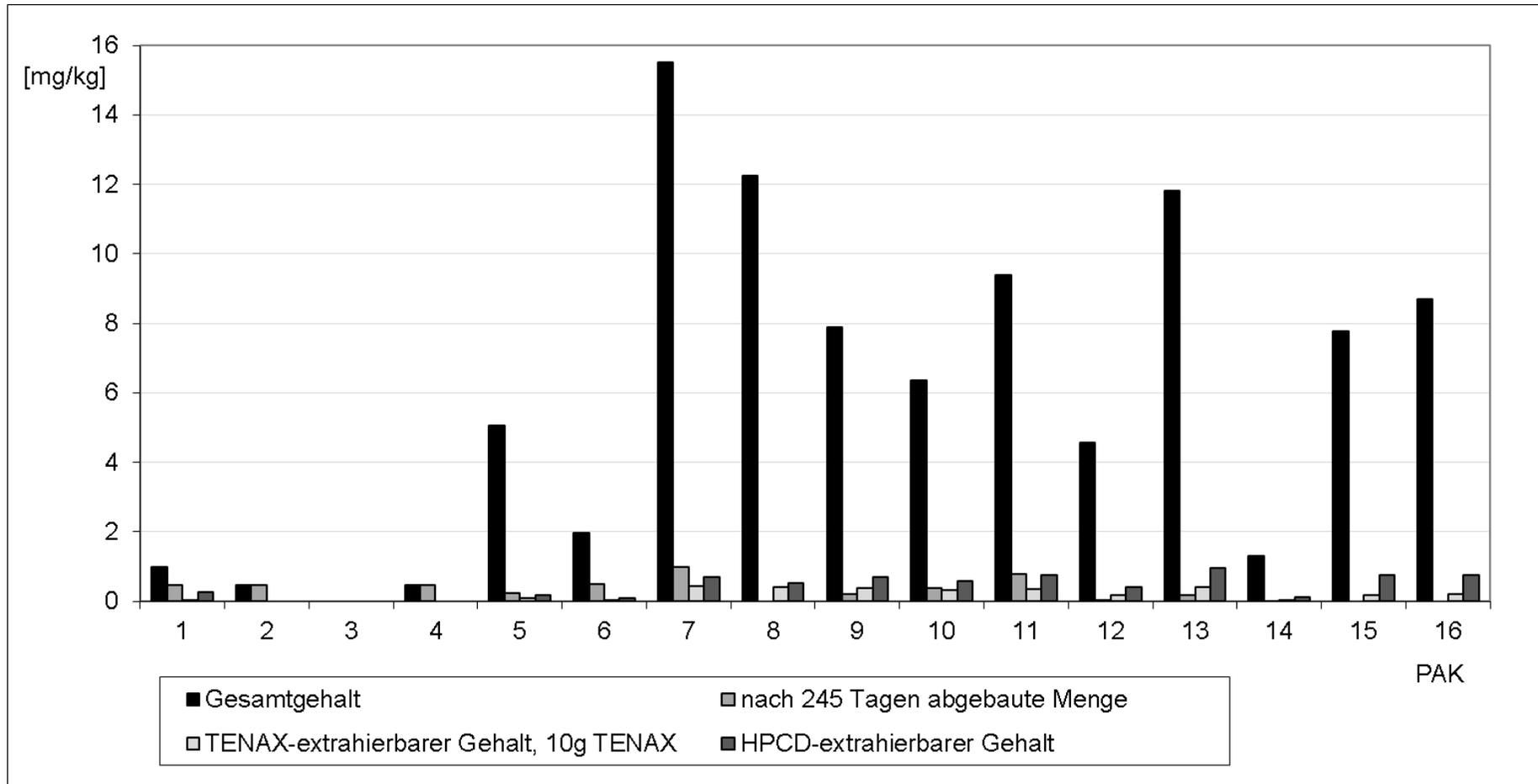
A-Abbildung 43: Altlast WO-2: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung.



A-Abbildung 44: Altlast WO-3: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung.



A-Abbildung 45: Altlast WO-4: HPLC-Chromatogramm der Gesamtgehaltsbestimmung.



A-Abbildung 46: Altlast HO-3: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbauversuch.

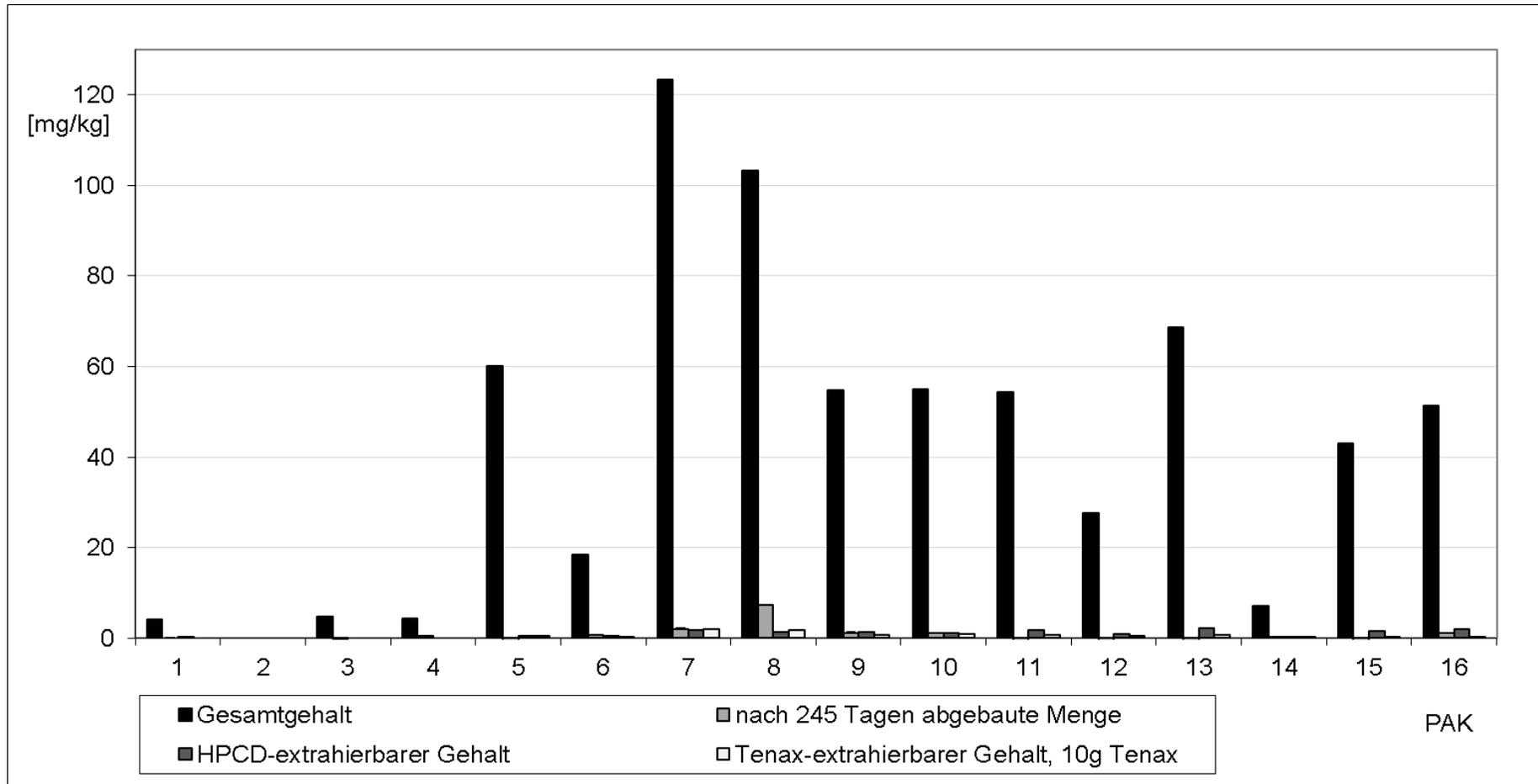
Aufgetragen sind die Gesamtgehalte, die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalte und die abgebauten Gehalte in [mg/kg] für die 16 EPA-PAK.

1 Naphthalin
2 Acenaphthylen
3 Acenaphthen
4 Fluoren

5 Phenanthren
6 Anthracen
7 Fluoranthren
8 Pyren

9 Benzo[a]anthracen
10 Chrysen
11 Benzo[b]fluoranthren
12 Benzo[k]fluoranthren

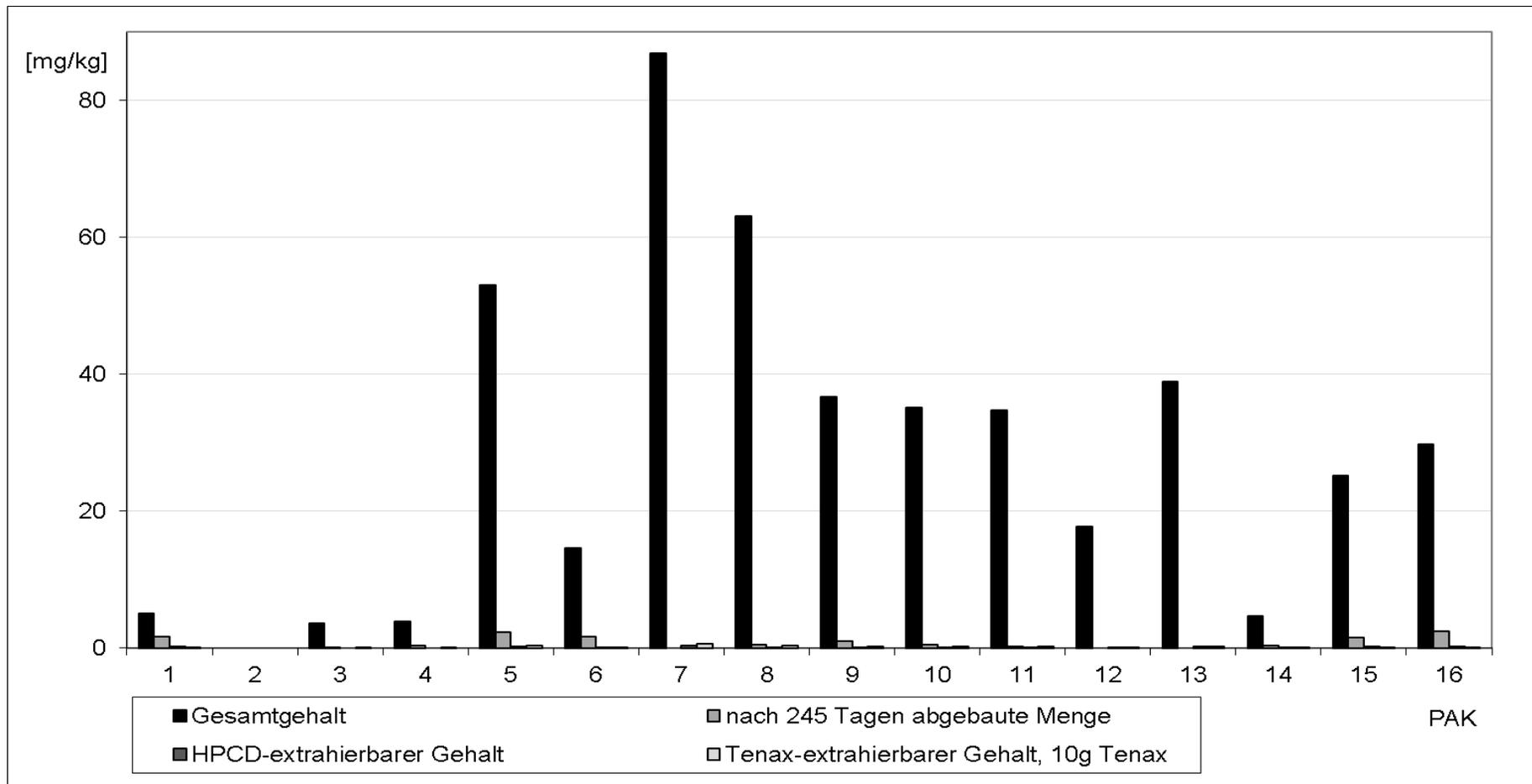
13 Benzo[a]pyren
14 Dibenzo[a,h]anthracen
15 Benzo[g,h,i]perylen
16 Indeno[1,2,3-cd]pyren



A-Abbildung 47: Altlast WO-2: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbauersuch.

Aufgetragen sind die Gesamtgehalte, die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalte und die abgebauten Gehalte in [mg/kg] für die 16 EPA-PAK.

- | | | | |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthren | 11 Benzo[b]fluoranthren | 15 Benzo[g,h,i]perylen |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthren | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |



A-Abbildung 48: Altlast WO-3: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbaueversuch.

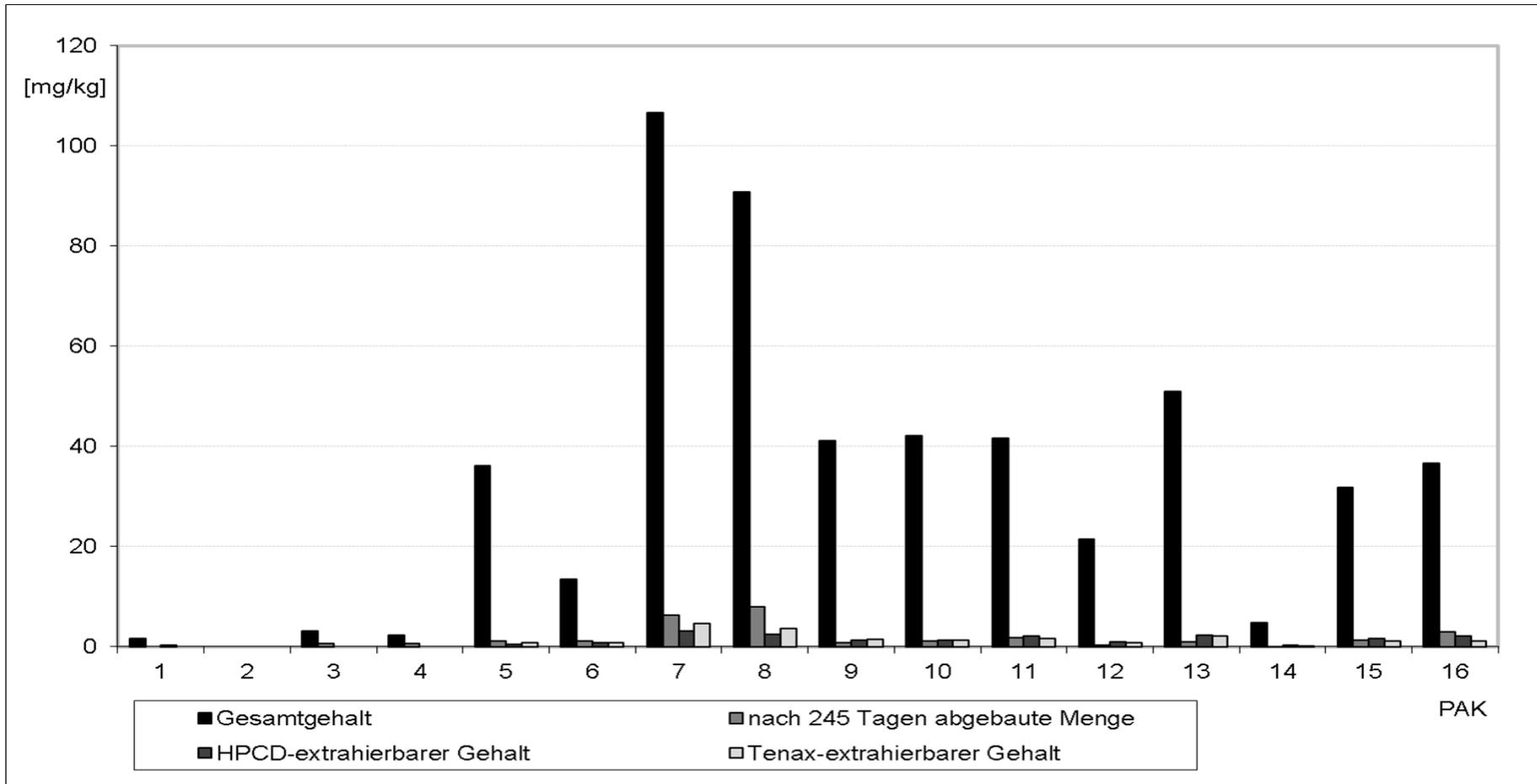
Aufgetragen sind die Gesamtgehalte, die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalte und die abgebauten Gehalte in [mg/kg] für die 16 EPA-PAK.

1 Naphthalin
2 Acenaphthylen
3 Acenaphthen
4 Fluoren

5 Phenanthren
6 Anthracen
7 Fluoranthen
8 Pyren

9 Benzo[a]anthracen
10 Chrysen
11 Benzo[b]fluoranthen
12 Benzo[k]fluoranthen

13 Benzo[a]pyren
14 Dibenzo[a,h]anthracen
15 Benzo[g,h,i]perylen
16 Indeno[1,2,3-cd]pyren



A-Abbildung 49: Altlast WO-4: Vergleich der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbauersuch.

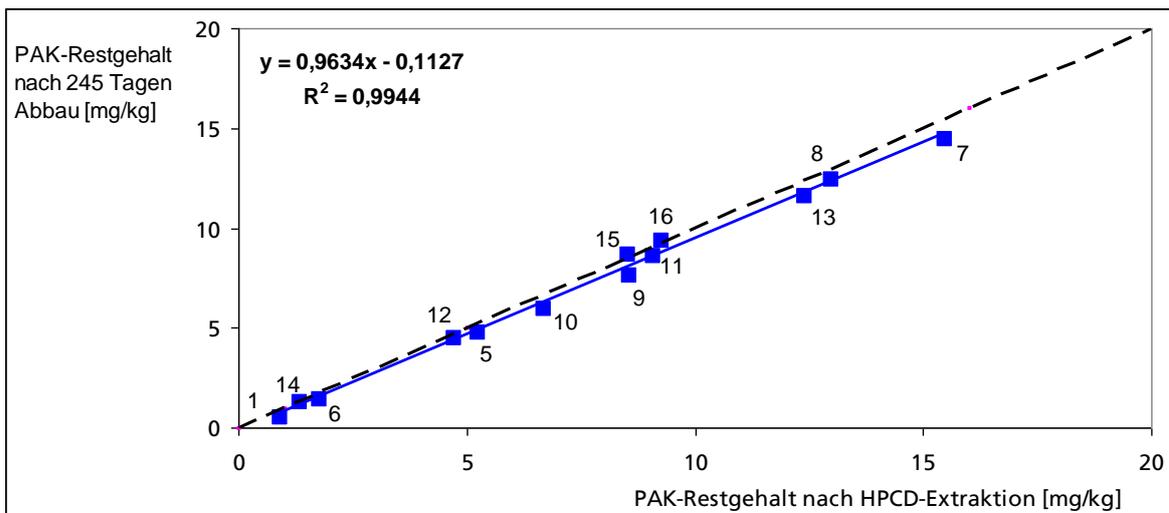
Aufgetragen sind die Gesamtgehalte, die HPCD- bzw. TENAX-extrahierbaren Gehalte und die abgebauten Gehalte in [mg/kg] für die 16 EPA-PAK.

- | | | | |
|-----------------|----------------|-------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthren | 11 Benzo[b]fluoranthren | 15 Benzo[g,h,i]perylen |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthren | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |

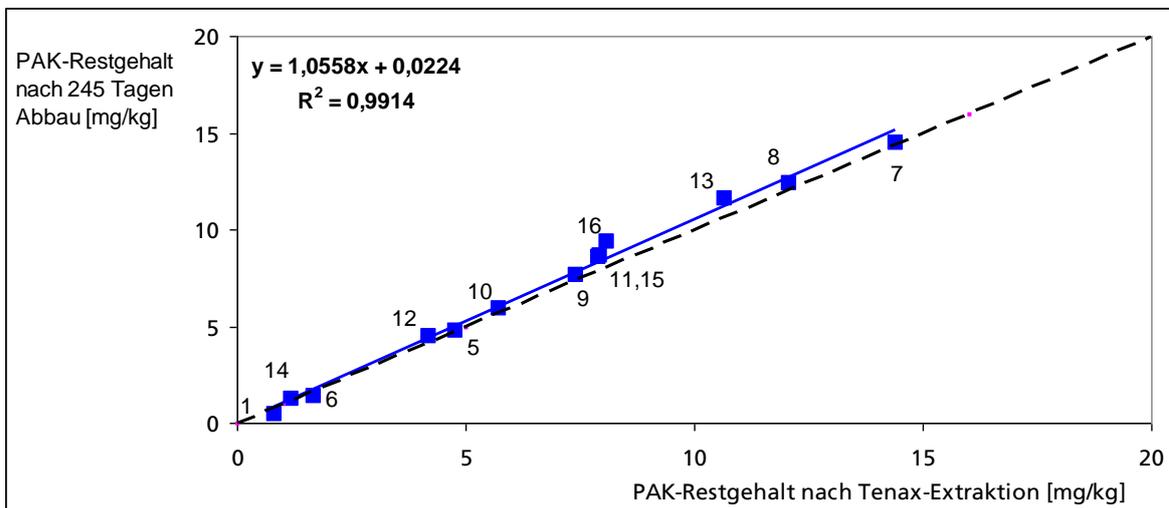
Korrelationen der HPCD- bzw. TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau

In A-Abbildung 50 bis A-Abbildung 57 sind die PAK-Restgehalte der 16 EPA-PAK nach HPCD- bzw. TENAX-Extraktion den entsprechenden PAK-Restgehalten nach einem 245tägigen aeroben Abbau gegenübergestellt (in [mg/kg]). Die gestrichelte Linie markiert eine 1:1-Korrelation. Werte unterhalb dieser Linie bedeuten eine Unterbewertung des für einen aeroben Abbau verfügbaren Schadstoffanteils seitens des Extraktionsverfahrens.

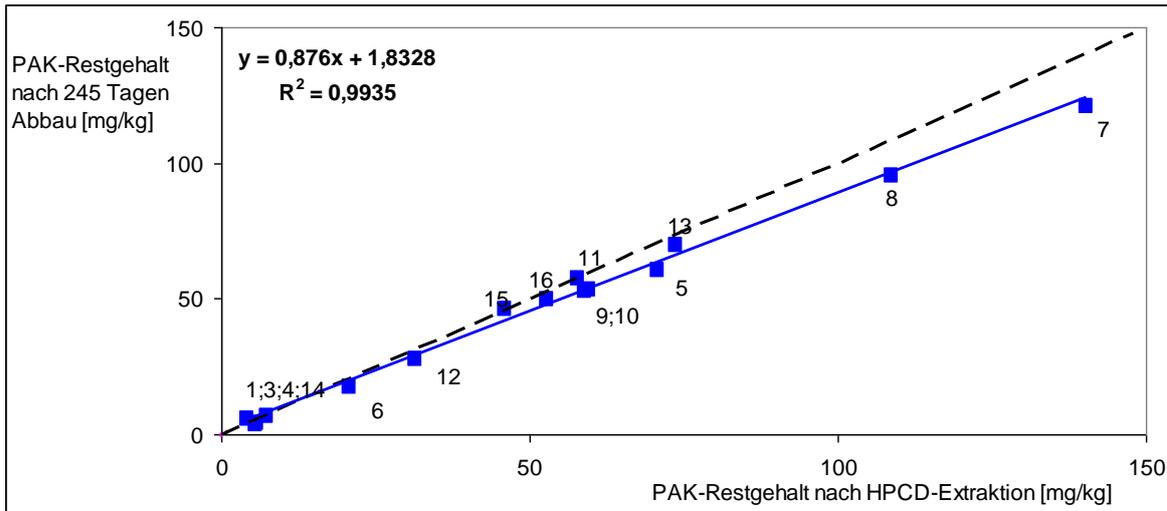
| | | | |
|-----------------|---------------|------------------------|--------------------------|
| 1 Naphthalin | 5 Phenanthren | 9 Benzo[a]anthracen | 13 Benzo[a]pyren |
| 2 Acenaphthylen | 6 Anthracen | 10 Chrysen | 14 Dibenzo[a,h]anthracen |
| 3 Acenaphthen | 7 Fluoranthen | 11 Benzo[b]fluoranthen | 15 Benzo[g,h,i]perylen |
| 4 Fluoren | 8 Pyren | 12 Benzo[k]fluoranthen | 16 Indeno[1,2,3-cd]pyren |



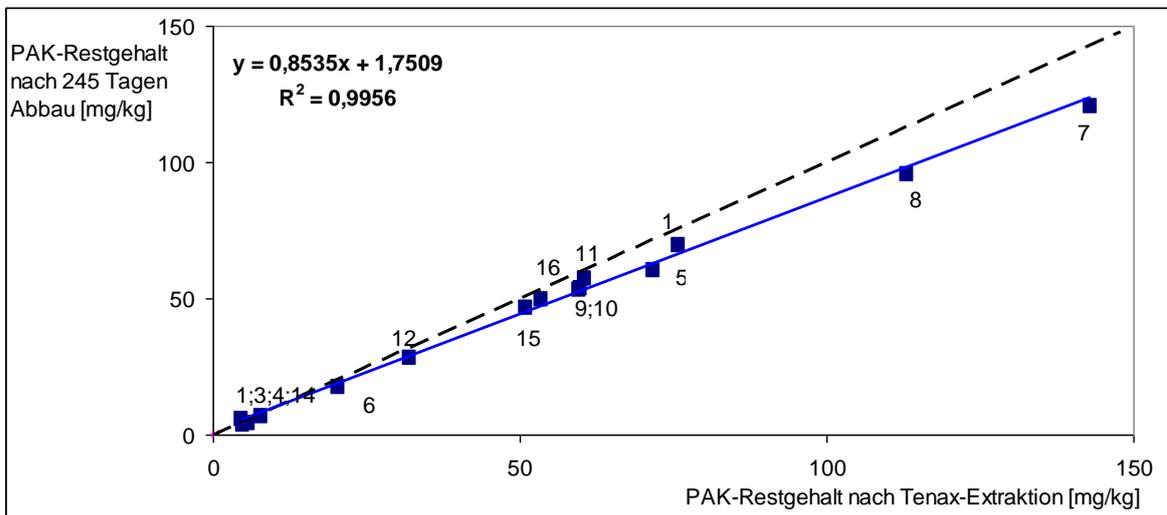
A-Abbildung 50: Altlast HO-3: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



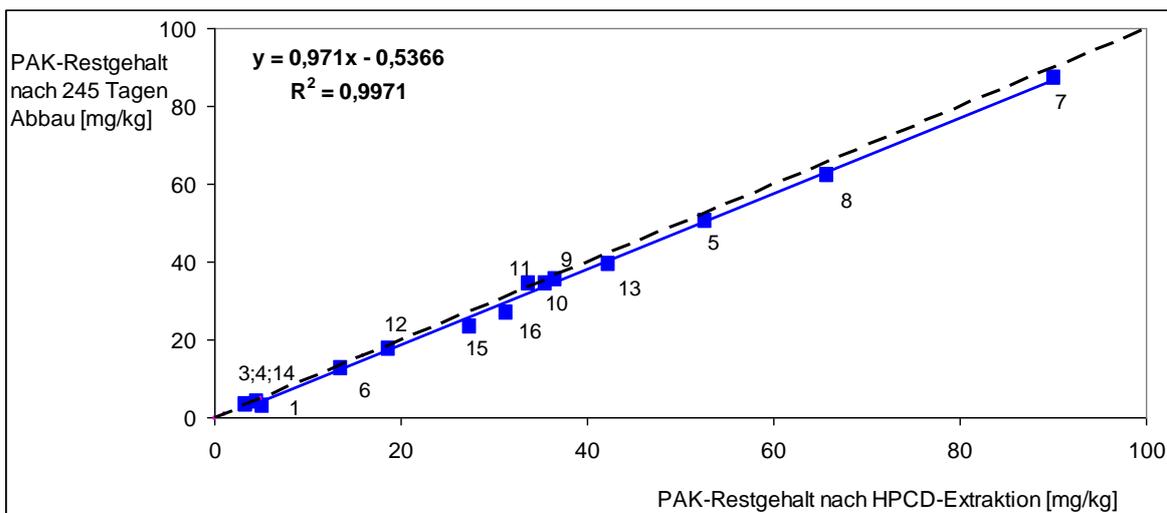
A-Abbildung 51: Altlast HO-3: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



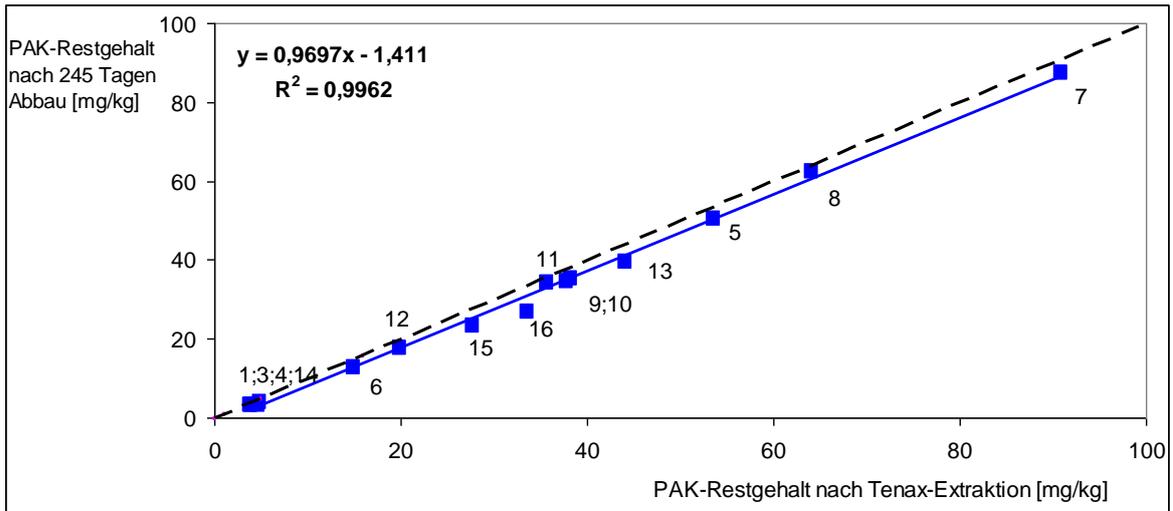
A-Abbildung 52: Altlast WO-2: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



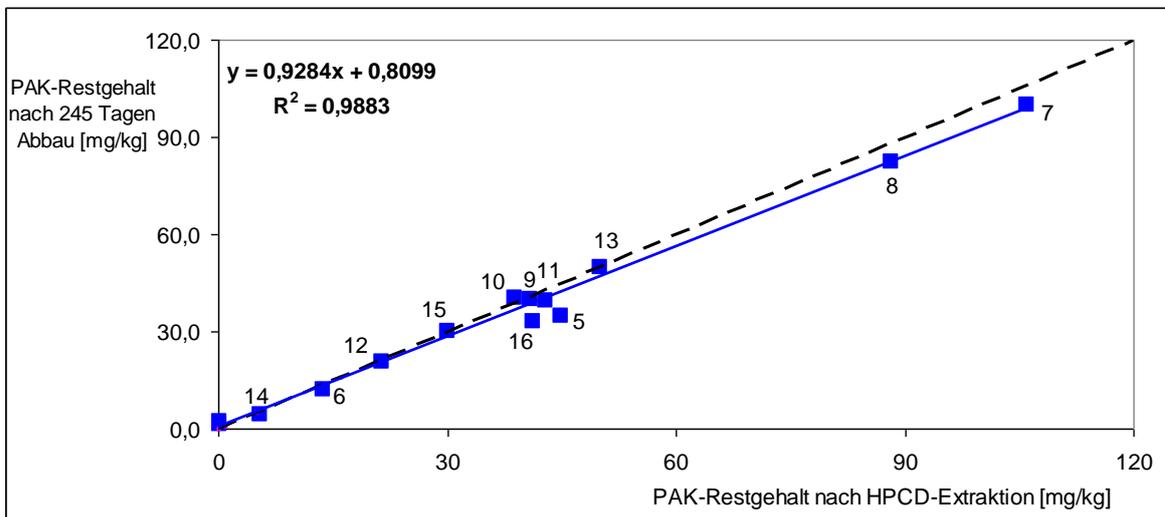
A-Abbildung 53: Altlast WO-2: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



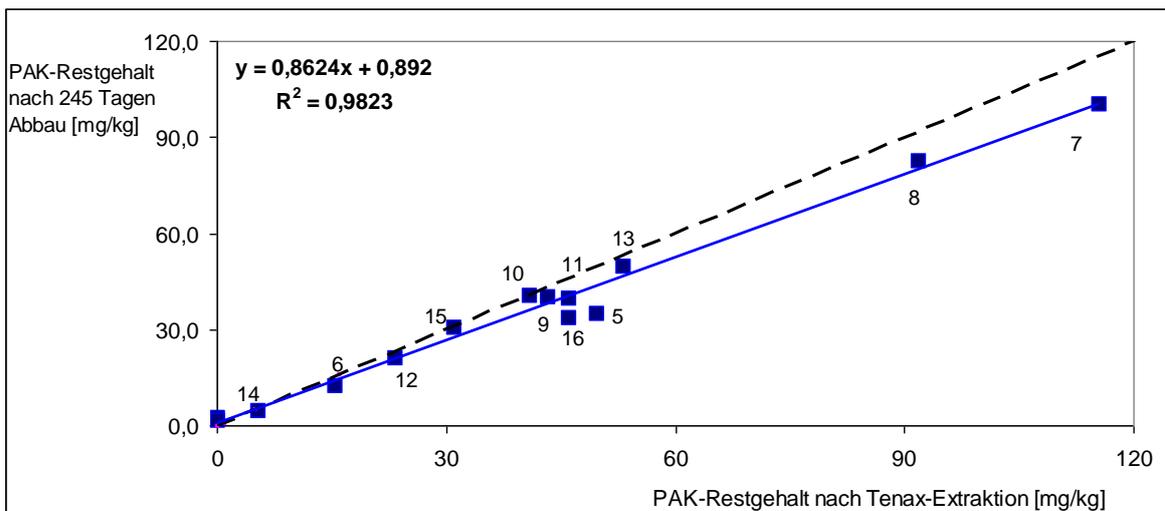
A-Abbildung 54: Altlast WO-3: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



A-Abbildung 55: Altlast WO-3: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



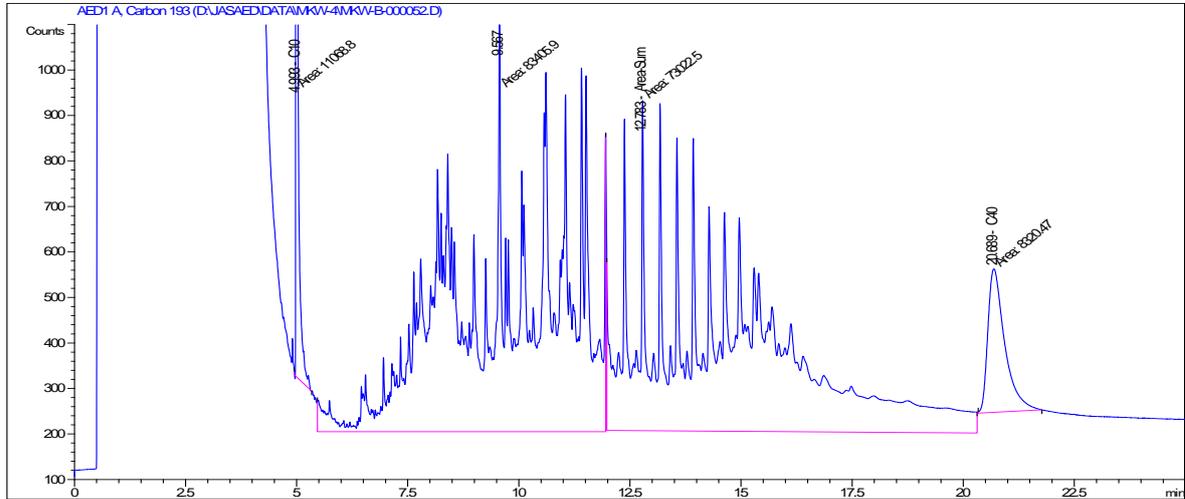
A-Abbildung 56: Altlast WO-4: Korrelation der HPCD-Extraktion mit dem aeroben Abbau.



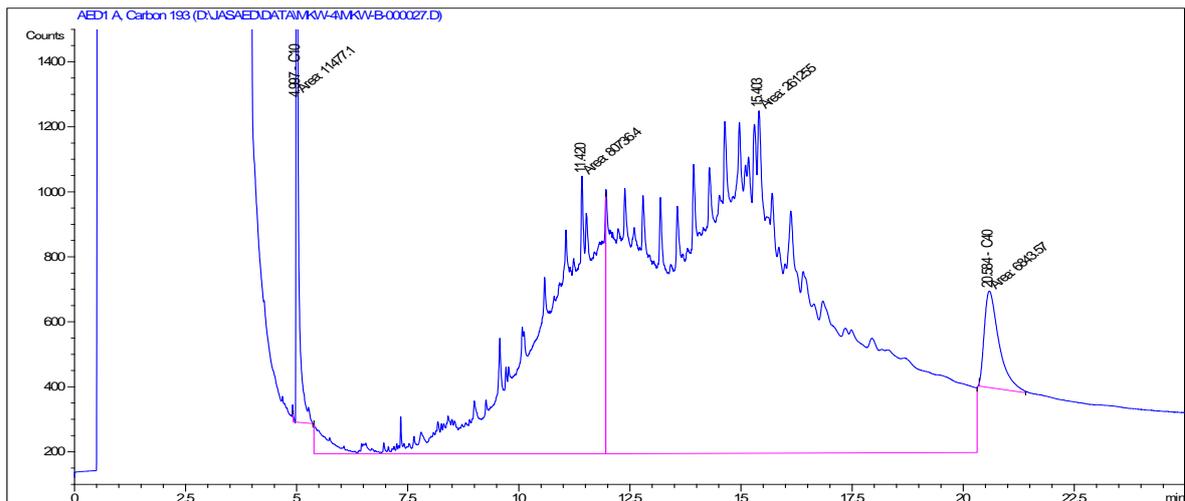
A-Abbildung 57: Altlast WO-4: Korrelation der TENAX-Extraktion mit dem aeroben Abbau.

MKW-Chromatogramme der Verbundproben

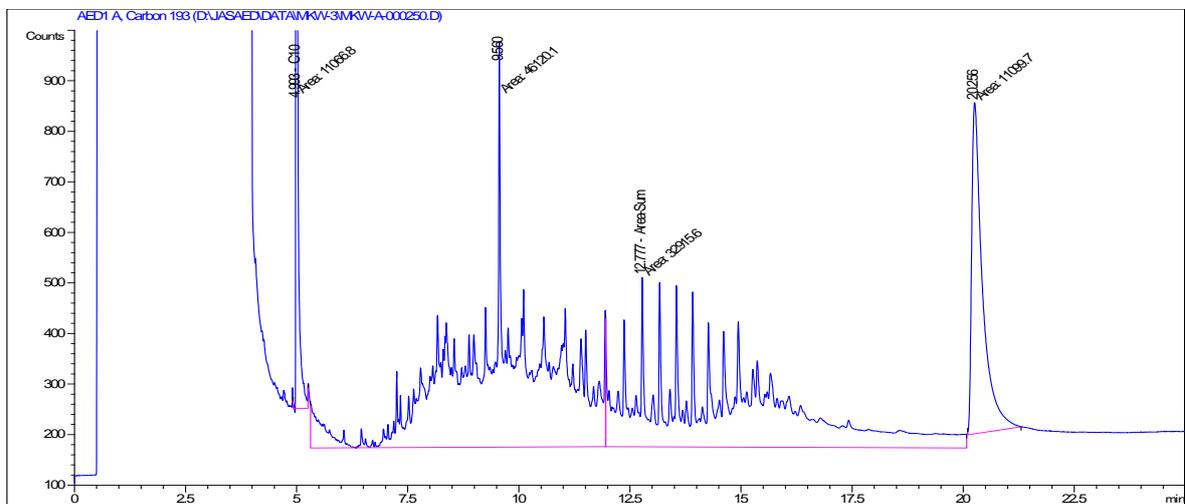
In A-Abbildung 58 bis A-Abbildung 66 sind die GC-Chromatogramme der Gesamtgehaltsbestimmung der MKW-belasteten Altlastenböden aufgeführt. Die vertikale Linie trennt die mobile C₁₀ bis C₂₂-Fraktion (links von der Linie) von der immobilen C₂₂ bis C₄₀-Fraktion.



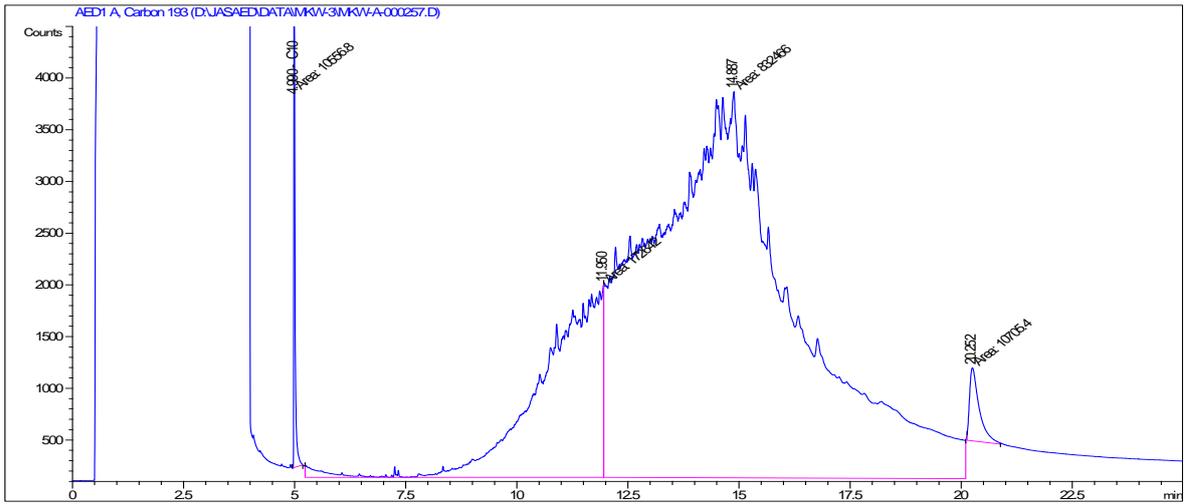
A-Abbildung 58: Altlast WO-2: GC-Chromatogramm.



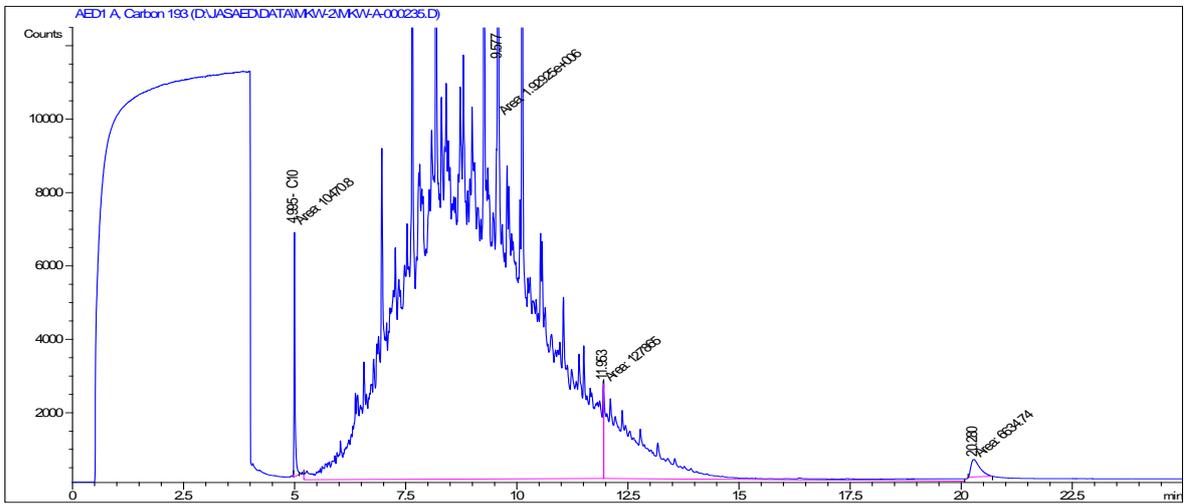
A-Abbildung 59: Altlast WO-3: GC-Chromatogramm.



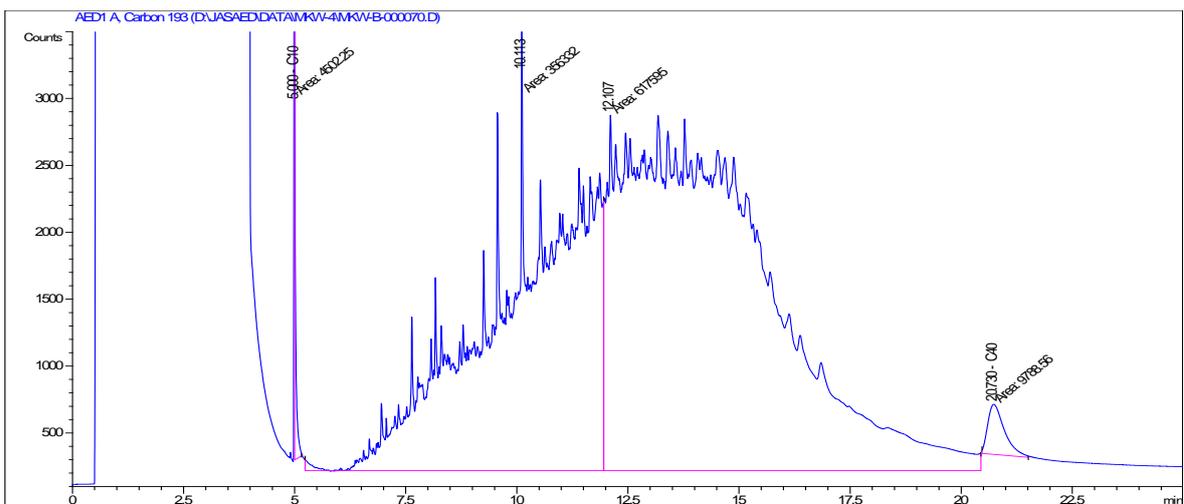
A-Abbildung 60: Altlast WO-4: GC-Chromatogramm.



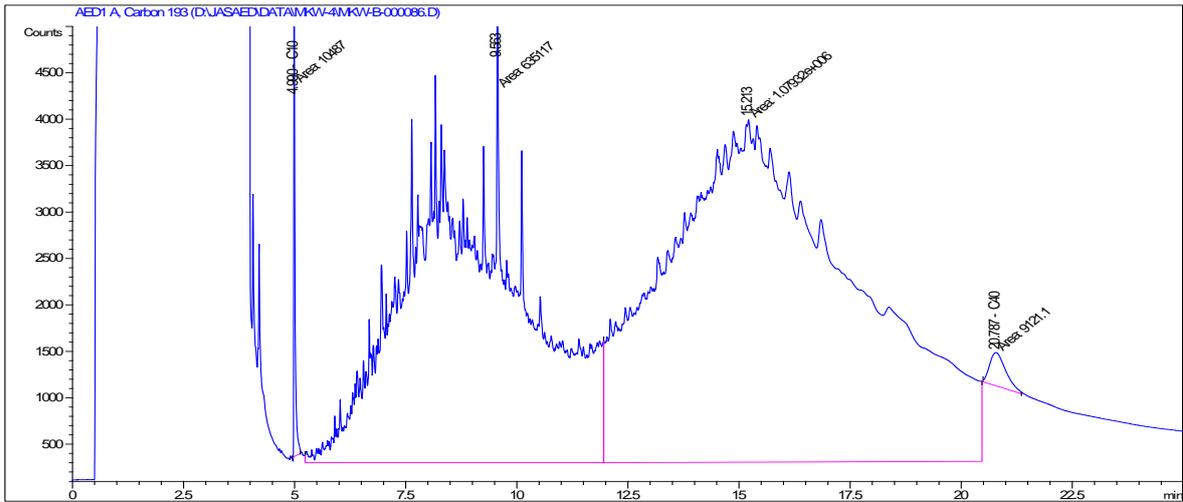
A-Abbildung 61: Altlast KU-1: GC-Chromatogramm.



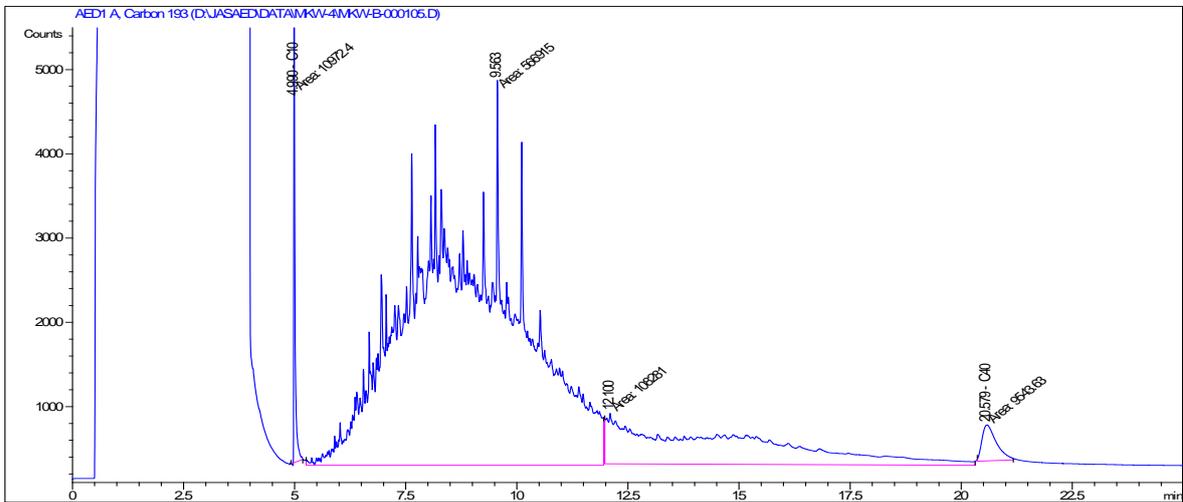
A-Abbildung 62: Altlast KU-2: GC-Chromatogramm.



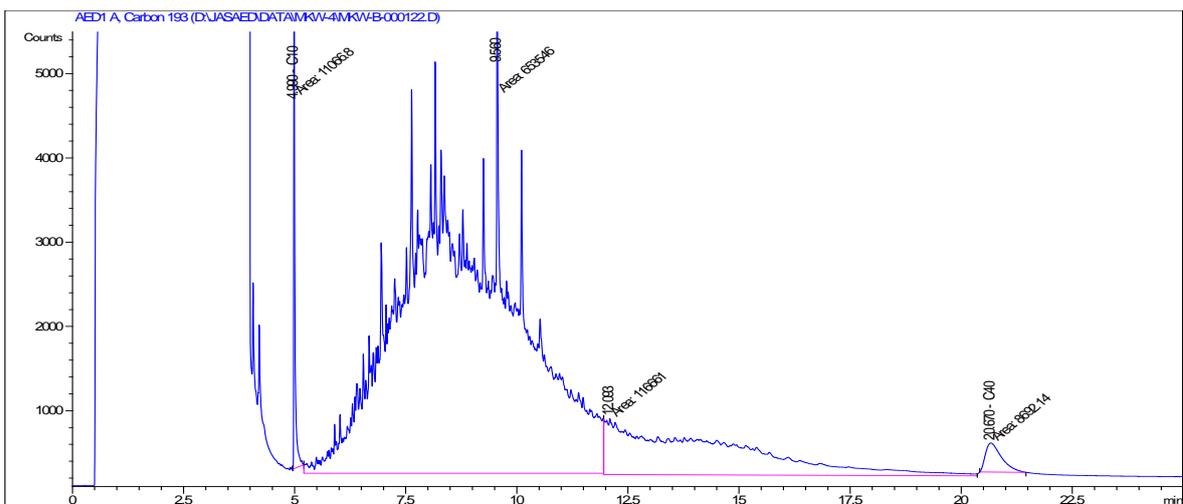
A-Abbildung 63: Altlast FZ-1: GC-Chromatogramm.



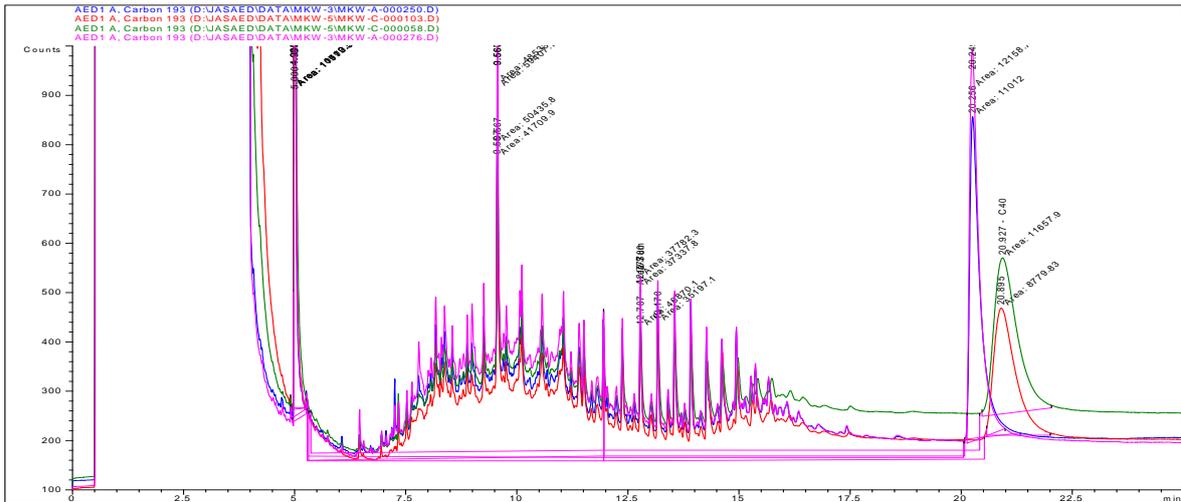
A-Abbildung 64: Altlast FZ-2: GC-Chromatogramm.



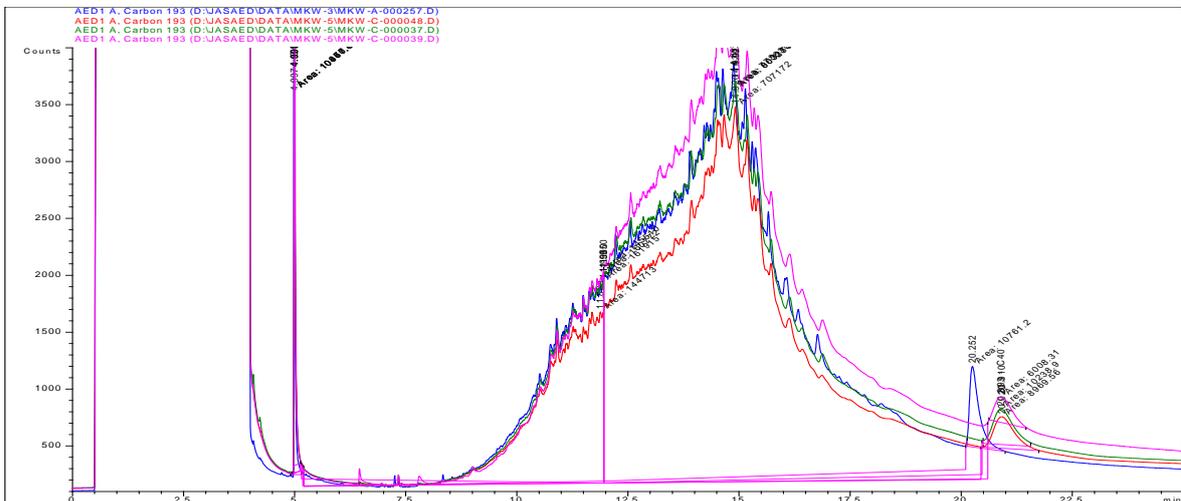
A-Abbildung 65: Altlast FZ-3: GC-Chromatogramm.



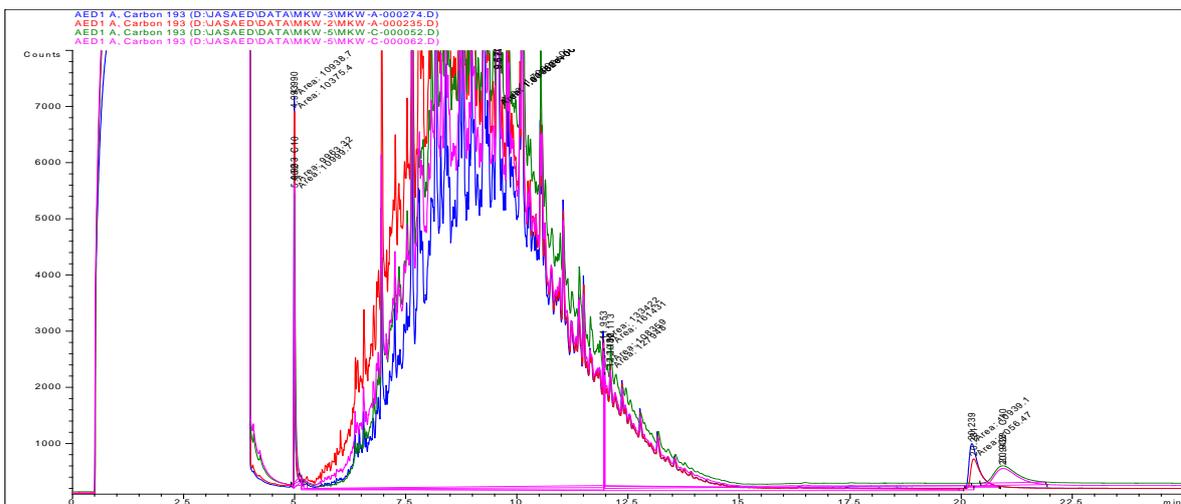
A-Abbildung 66: Altlast FZ-4: GC-Chromatogramm.



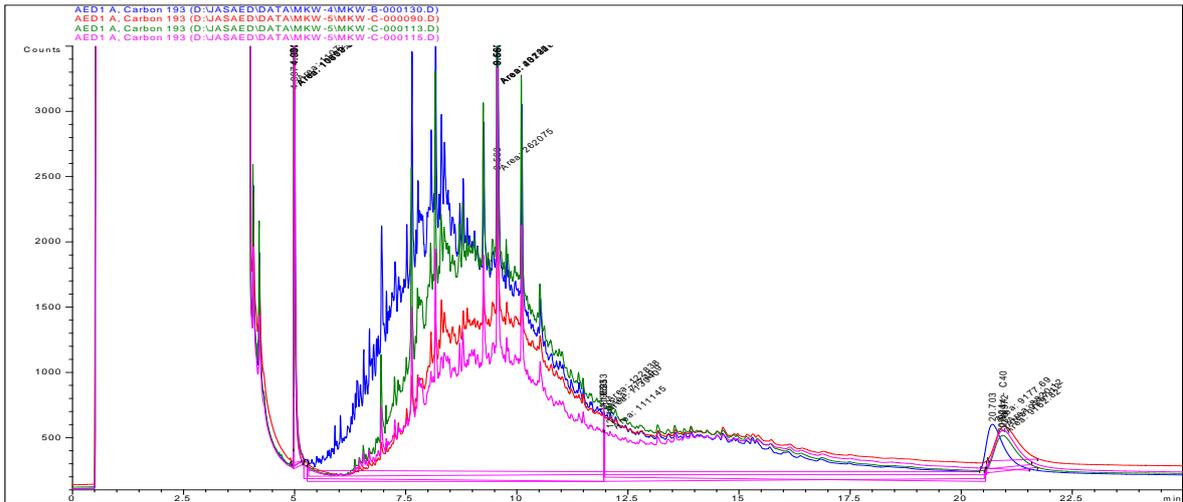
A-Abbildung 69: Altlast WO-4: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD-(grün) bzw. TENAX- (blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbaueversuch (rot).



A-Abbildung 70: Altlast KU-1: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD-(rot) bzw. TENAX-(blau) Extraktion und nach 245tägigem Abbaueversuch (grün).



A-Abbildung 71: Altlast KU-2: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD-(blau) bzw. TENAX-(rosa) Extraktion und nach 245tägigem Abbaueversuch (grün).



A-Abbildung 75: Altlast FZ-4: Vergleich der MKW-Restgehalte im Boden nach HPCD-(rosa) bzw. TENAX-(grün) Extraktion und nach 245tägigem Abbauversuch (rot).