

Identifizierung und Quantifizierung toxikologisch relevanter PAK-Metabolite und - Begleitstoffe, Hetero-PAK und substituierter PAK an Altlaststandorten und ihr Verhalten im Aquifer

Teilprojekt:  $^{14}\text{C}$ -Untersuchungen zur Sorption/Desorption und zur Stofftransformation an ausgewählten NSO-heterocyclischen und substituierten PAK

Mahin Farahbakhsh  
Andre Timmann  
Reinhard Wienberg

*Dr. Reinhard Wienberg - Umwelttechnisches Labor  
Gotenstrasse 4 - D-20097 Hamburg*

Projektförderung: BMBF  
Projektträger: PTJ: Projektträger des BMBF  
Forschungszentrum Jülich GmbH  
PTWT: Projektträger des BMBF für Wassertechnologie  
Forschungszentrum Karlsruhe  
Förderkennzeichen: 02WN0366

Hamburg, Februar 2007

## Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
1.1	Auswahl der Modellverbindungen .....	5
1.2	Eigenschaften der Modellverbindungen .....	5
1.3	Stoffspezifische Bilanzen für Abbauprobungen mit den Modellschadstoffen .....	10
1.4	Ziele des Teilvorhabens .....	11
2	Materialien und Methode .....	12
2.1	Verwendete Materialien.....	12
2.1.1	Radiochemikalien und Chemikalien.....	12
2.1.2	Sediment.....	12
2.1.3	Wasser.....	13
2.1.4	Animpflösung .....	13
2.1.5	Nährlösung für anaerobe Mikroorganismen.....	13
2.2	Verwendete und entwickelte Analysemethoden.....	14
2.2.1	β-Flüssig-Szintillationsmessung .....	14
2.2.2	Bestimmung der <sup>14</sup> C-Aktivität durch Probenverbrennung .....	15
2.2.2.1	Feststoffproben .....	15
2.2.2.2	Gasproben.....	17
2.2.3	Erstellung der Radio-HPLC-Chromatogramme.....	18
2.2.4	Überprüfung der radiochemischen Reinheit der Radiochemikalien .....	19
2.2.5	Analyse der flüssigen Phase mittels Radio-HPLC .....	20
2.2.6	Weitere Analysemethoden für die Säuleneluate .....	21
2.2.6.1	Ammonium-Stickstoffbestimmung .....	21
2.2.6.2	Bestimmung von Orthophosphat .....	21
2.2.6.3	Sulfatbestimmung.....	21
2.2.6.4	Bestimmung von Eisen(II) .....	21
2.3	Sorptionsversuche.....	22
2.3.1	Sorptionskinetiken .....	23
2.3.2	Sorptionsisothermen.....	25
2.3.3	Sorptions- und konsekutive mehrfach Desorptionsversuche .....	25
2.3.4	Sorptionsversuche bei variierendem pH .....	26
2.4	Abbauprobungen .....	28
2.4.1	Aufbau der Säulenversuchsanlage .....	28
2.4.2	Entnahme des Gases zur Analyse.....	31
2.4.3	Saurer Aufschluß des Säuleneluates.....	32
2.4.4	Analysemethoden für die Feststoffe nach Abschluss der Säulenversuche .....	33
2.4.4.1	Bestimmung der Gesamtradioaktivität.....	33
2.4.4.2	Erfassen des extrahierbaren Anteils im Feststoff .....	33
3	Ergebnisse.....	35
3.1	Sorptionsversuche.....	35
3.1.1	Sorptionskinetiken .....	35
3.1.2	Sorptionsisothermen.....	37

3.1.3	Sorptions- und konsekutive Mehrfach-Desorptionsversuche .....	40
3.1.4	pH-abhängige Sorption .....	41
3.2	Abbauversuche .....	44
3.3	Testbetrieb .....	44
3.3.1	Versuchsablauf .....	44
3.3.2	Gasentwicklung .....	45
3.3.3	Milieuparameter .....	46
3.4	Testabbauversuch mit <sup>14</sup> C-Glukose .....	50
3.5	Abbauversuche mit den ausgewählten <sup>14</sup> C-Schadstoffen .....	56
3.5.1	Befüllung der Säulen für die Abbauversuche .....	56
3.5.2	Hydrodynamische Eigenschaften der Säulen .....	56
3.5.2.1	Aufbau und Durchführung .....	57
3.5.2.2	Mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven .....	59
3.5.2.3	Darstellung der Durchbruchkurven .....	63
3.5.3	Anfütterungsphase .....	65
3.6	Abbauversuche mit <sup>14</sup> C-markierten Schadstoffen .....	68
3.6.1	Kontrolle der Einflussparameter auf den mikrobiellen Abbau .....	69
3.6.2	Untersuchungen zum Verbleib der Radioaktivität in den Säulen .....	75
3.6.2.1	Carbazol-Säule .....	76
3.6.2.2	Benzofuran-Säule: .....	83
3.6.2.3	Naphthol-Säule: .....	88
4	Zusammenfassung .....	93
5	Literatur .....	99

# 1 Einleitung

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) kommen in vielen Altlasten, insbesondere in Altstandorten von ehemals industriell genutzten Arealen vor. Neben den PAK und substituierten PAK, die in der Regel die Hauptfraktion bilden, wurden in der Vergangenheit zahlreiche weitere Verbindungen identifiziert. *Hetero-PAK* finden sich z.B. an vielen ehemaligen Zechen- und Kokereistandorten. So besteht beispielsweise Holzteer zu 5 bis 13 % aus N-, S- und O-enthaltenden heterozyklischen Verbindungen. Im Gegensatz zu den PAK wurde diese Verbindungsklasse in Altlasten jedoch bislang selten analysiert ([1], [2], [3], [4]).

Hinsichtlich des toxikologischen und biologischen Gefährdungspotentials und damit des Sanierungsbedarfs einer Altlast schafft erst die Kenntnisse über die Abbauewege von Schadstoffen und deren Verhalten in Bodenzonen unterschiedlicher Beschaffenheit die Grundlagen für eine qualifizierte Bewertung. Diese Kenntnisse können sich auch auf die anzuwendenden Sanierungstechnologien auswirken.

Aus diesem Grund wird in diesem Teilvorhaben exemplarisch der mikrobielle Abbau zweier heterozyklischer PAK (Carbazol, Benzofuran) und eines OH-substituierten PAK (Naphthol) mit Säulenversuchen unter anaeroben Verhältnissen untersucht. Ergänzend werden Batchversuche zum Sorptionsverhalten dieser Substanzen durchgeführt. Hierbei kommen die Stoffe als <sup>14</sup>C-markierte Substanzen zum Einsatz, mit deren Hilfe grundsätzlich vollständig aufgehende Bilanzen möglich sind. Insbesondere können Lücken, die bei der Bilanzierung des Abbaus mit unmarkierten Substanzen auftreten, wie etwa die Bildung gebundener Rückstände und der CO<sub>2</sub>-Anteil aus dem vollständigen Abbau der Ausgangssubstanz, geschlossen werden. Weiterhin lassen sich Abbauprozesse und Sorptionscharakteristika wesentlich empfindlicher und schneller aufzeigen, als mit unmarkierten Substanzen.

## 1.1 Auswahl der Modellverbindungen

Die Auswahl eingesetzter Modellverbindungen richtete sich zum einen nach den detektierten Verbindungen des in diesem Teilvorhaben bearbeiteten Standortes, Castrop-Rauxel. Zum anderen mussten die ausgewählten Verbindungen als <sup>14</sup>C-markierte Stoffe konfektioniert erhältlich sein. Um eine repräsentative Zusammensetzung der Modellverbindungen zu haben, wurden Hetero-PAK mit unterschiedlichen Heteroatomen und verschiedener Ringanzahl eingesetzt.

Verwendung fanden je eine stickstoffhaltige 3-Ring-Verbindung, Carbazol, und eine sauerstoffhaltige 2-Ring-Verbindung, Benzofuran, (Abbildung 1) als 2 der 3 Leitsubstanzen nach folgenden Kriterien: Diese beiden Verbindungen gehören mengenmäßig und toxikologisch zu den relevanten Verbindungen dieser Klasse, die in den Analysen von Standortwasser bzw. -sediment aus Castrop-Rauxel aber auch in anderen Untersuchungen ([1], [5]) detektiert worden sind. Als dritte zu untersuchende Verbindung wurde in Absprache mit dem Projektpartner, Universität Lüneburg, ein OH-substituierter PAK, Naphthol (Abbildung 1), als Modellmetabolit anstatt des ursprünglich vorgesehenen, schwer abbaubaren Thiophens ausgewählt (Thiophens war zum Zeitpunkt der Versuchsdurchführung nicht mehr <sup>14</sup>C-markiert erhältlich). Naphthol wurde ebenfalls in den Analysen des Sedimentes und des Wassers aus Castrop-Rauxel, die von verschiedenen beteiligten Arbeitsgruppen durchgeführt worden sind, in bedeutenden Mengen nachgewiesen (1-Naphthol: ca. 150 µg/l und 2-Naphthol: ca. 300 µg/l). Diese Verbindung ist in Kulturmedien oder im Boden bereits als Abbauprodukt anderer PAK bekannt.

## 1.2 Eigenschaften der Modellverbindungen

Die Beurteilung der Gefahrensituation für das Grundwasser, die von einem solchen teerbelasteten Standort ausgeht, findet bisher vor allem auf Grundlage der BTEX- und 16 EPA PAK- Konzentrationen statt. Dabei werden die Hetero-PAK und die Abbauprodukte weitgehend ignoriert, und das, obwohl sie mobiler sind als die PAK und großteils nicht weniger toxisch. [7] z. B. wiesen nach, dass die Fraktion basischer

Stickstoffaromaten, wie z.B. Carbazol, der überwiegende Träger mutagener Eigenschaften von Teerölen ist. Die im Vergleich zu den reinen PAK größere Mobilität der Hetero-PAK lässt sich durch die vom Heteroatom bedingte höhere Polarität und der daraus resultierenden höheren Wasserlöslichkeit erklären.

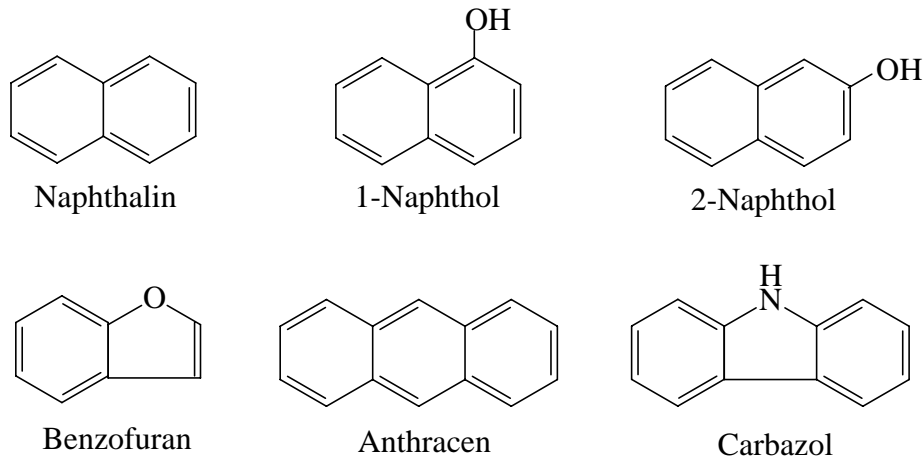


Abbildung 1 Vergleichsweise Darstellung von Naphthalin und Anthracen neben den untersuchten PAK

Tabelle 1 Wichtige Parameter der verwendeten Schadstoffe ([8] und [9]) für Verteilungsprozesse im Boden; Naphthalin und Anthracen zum Vergleich

Substanz	WL	P	log P <sub>OW</sub>	K <sub>OC</sub>	K <sub>WL</sub> = 1/H
	[mg/l]	[Pa]	[-]	[l/kg]	[-]
Benzofuran	450	58	2,67		91
1-Naphthol	180	0,03	2,81		58.000
2-Naphthol	900	0,04	2,92		220.000
Carbazol	1,2	9,7*10 <sup>-5</sup>	3,5		100.000
Naphthalin	32	11,4	3,36	870	30
Anthracen	0,045	3,6*10 <sup>-4</sup>	4,56	85.000	1.000

WL: Wasserlöslichkeiten  
P: Dampfdruck bei 25 °C  
log P<sub>OW</sub>: Logarithmen der Verteilungskoeffizienten Oktanol/Wasser  
K<sub>OC</sub>: Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoff des Bodens/Wasser  
K<sub>WL</sub>: Verteilungskoeffizient Wasser/Luft berechnet nach [6]

Bei den Metaboliten von reinen PAK hängt die erhöhte Polarität mit den Substituenten zusammen. So hat die Hydroxylgruppe des Naphthols und deren Position entscheidenden Einfluss auf dessen Wasserlöslichkeit (1-Naphthol: 180 mg/l, 2-Naphthol: 900 mg/l). Der Ausgangsstoff Naphthalin hingegen besitzt nur eine Wasserlöslichkeit von 32 mg/l. Es ist davon auszugehen, dass auch die Abbauprodukte der Hetero-PAK mobiler sind als deren Ausgangsstoffe. Dieser Zusammenhang ist für die Gefährdungsabschätzung beim Natural-Attenuation-Ansatz von großer Wichtigkeit.

Für die Handhabung der verwendeten Schadstofflösungen ist außerdem die Flüchtigkeit von Interesse, da bei den Untersuchungen Verflüchtigungsverluste möglichst gering zu halten waren. Während diese Sorge bei Carbazol und Naphthol aufgrund ihrer niedrigen Dampfdrücke unberechtigt erscheint, ist bei Benzofuran eine Verflüchtigungstendenz zu berücksichtigen. In wässrigen Lösungen ist die Flüchtigkeit zusätzlich von der Wasserlöslichkeit der Substanz abhängig. Diesem Umstand trägt der in Tabelle 1 berechnete Verteilungskoeffizient Wasser/Luft ( $K_{WL}$ ) Rechnung. Er ist der Kehrwert des dimensionslosen Henry-Koeffizienten. Betrachtet man die Koeffizienten für Carbazol, Naphthole und Benzofuran so kann Benzofuran wiederum als vergleichsweise flüchtig angesehen werden.

Für viele zwei- bis vierkernige PAK sind die Abbauewege unter Kulturbedingungen bekannt [10],[11],[12]. Auch die Abbauewege einiger zwei- und dreikerniger *Hetero-PAK* in Flüssigkulturen sind aufgeklärt worden ([13],[14],[15]), doch sind die Informationen über den Abbau und insbesondere über die Metabolite dieser Substanzen im Allgemeinen als spärlich zu bezeichnen.

Es ist aber davon auszugehen, dass ähnlich wie bei den reinen PAK auch bei den Hetero-PAK oxidierte Formen der Ausgangsstoffe als ihre Metabolite auftreten. Für die reinen PAK können hier beispielhaft 1-Naphthol und 2-Naphthol als Metaboliten von Naphthalin angeführt werden ([15],[16]). [17] haben dann auch eine Hydroxylierung als ersten Schritt beim mikrobiellen Abbau Naphthalins unter anaeroben Verhältnissen vorgeschlagen. Die Autoren haben Naphthol als Nebenprodukt in einer sulfatreduzierenden, naphthalinabbauenden Kultur beobachtet. Um welches Isomer es sich dabei handelte haben sie nicht angegeben. [18] Meckenstock & al. haben 2-

Naphthoesäure als Metabolit von Naphthalin identifizieren können und nehmen eine Carboxylierung als initialen Schritt des mikrobiellen Naphthalinabbaus unter sulfatreduzierenden Bedingungen an.

Eine Hydroxylierung als erster Abbauschritt scheint auch für den Hetero-PAK Carbazol möglich, da sich 2-Hydroxycarbazol mittels Mikrokosmostests mit der am Standort in Castrop-Rauxel vorhandenen Biozönose durch unseren Projektpartner, Universität Lüneburg, bereits als Abbauprodukt nachweisen ließ [19].

Auch in dem in Abbildung 2 dargestellten, von [20] vorgeschlagenen, aeroben Abbauweg für Carbazol ist eine Hydroxylierung zu erkennen. Dieser Abbauweg basiert auf der Identifikation von Metaboliten und dem Vergleich mit anderen PAK-Abbauwegen wie denen von Biphenyl und Naphthalin. Hier ist wieder eine Dioxygenase am initialen Abbauschritt beteiligt und es entsteht ein Metabolit mit zwei OH-Gruppen an einem der aromatischen Ringe (2'-aminobiphenyl-2,3-diol). Die Dehydrierung mit einer Dehydrogenase und auch der Vorgang der Spaltung des mittleren Ringes ist in Abbildung 2 nicht explizit angegeben.

Über die generelle biologische Abbaubarkeit für alle in dieser Arbeit untersuchten Schadstoffe liegen Daten vor. So wurde für 1-Naphthol mit *aeroben* Kulturen aus kommunalem Belebtschlamm nach 72 Stunden ein Abbau beobachtet, der sich je nach Schadstoffgehalt in einer Transformation von mehr als 98,7 % äußerte, wobei bis zu 35 % des Schadstoffes mineralisiert wurden. Abbaudaten über den *anaeroben* Abbau von 1-Naphthol wurden nicht gefunden. Für 2-Naphthol liegen zwar entsprechende Untersuchungen vor, allerdings wurden auch nach mehr als 75 Tagen im Klärschlamm aus kommunalem und industriellem Abwasser keine Transformation beobachtet [8].

Beim aeroben Carbazol-Abbau in Kläranlagen wird von Transformation und auch Mineralisation berichtet. Die Angaben zum anaeroben Abbau sind unterschiedlich: Konnten [21] im Grundwasserleiter unter denitrifizierenden, sulfatreduzierenden oder methanogenen Bedingungen nach 846 Tagen keine Transformation feststellen, so wurde im Säulenversuch unter denitrifizierenden Bedingungen nach 90 Tagen eine

Transformation beobachtet [23]. Unter methanogenen Bedingungen [14] ließ sich nach 203 Tagen sogar eine Transformation von 100 % feststellen.

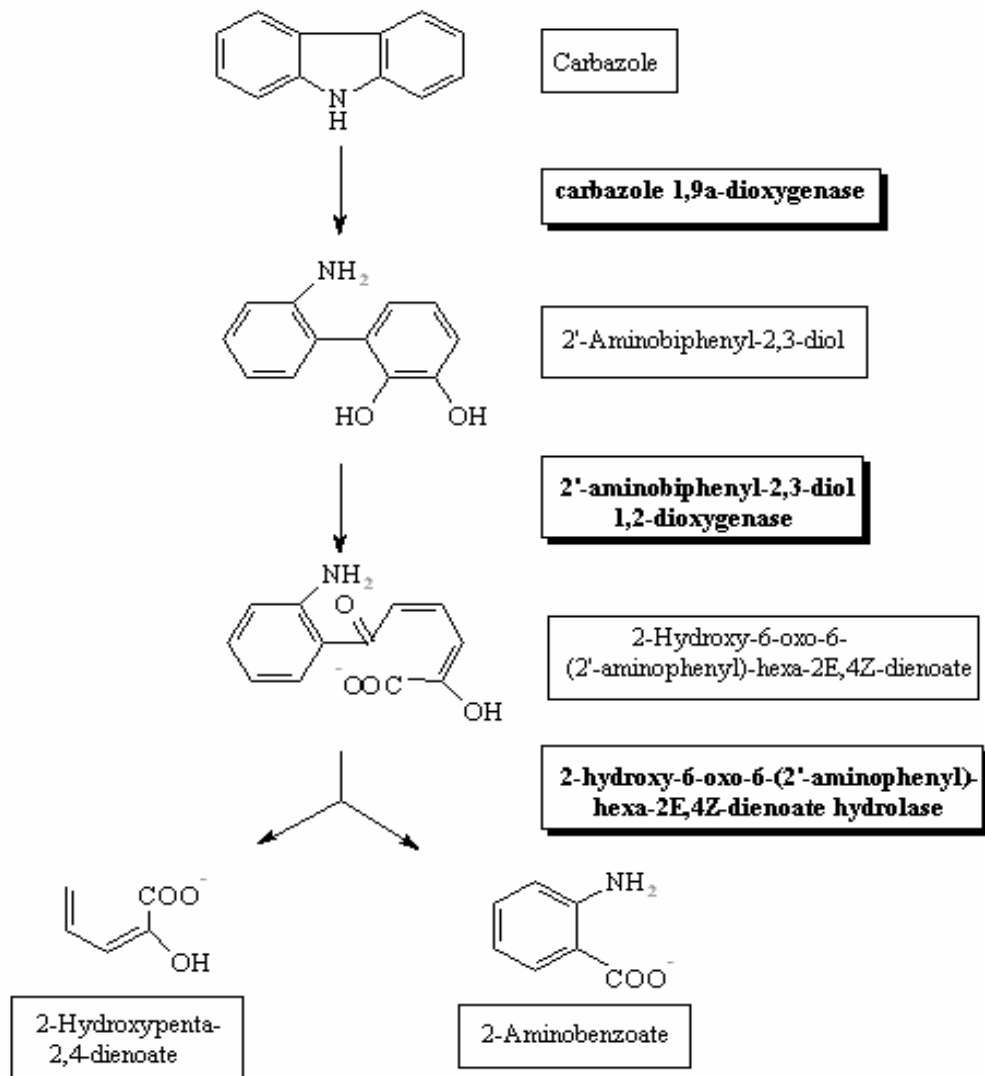


Abbildung 2 Aerobes Abbauweg für Carbazol nach [20]

Von besonderem Interesse für diese Arbeit sind auch die Ergebnisse von [23], die den Abbau von Carbazol in der Grundwasserfahne einer Teerölkontamination unter eisen(III)- und sulfatreduzierenden Bedingungen untersucht haben, und für die Halbwertszeiten der Transformation 110 und 71 Tage ermittelt haben. Einerseits handelt es sich wie in dieser Arbeit auch um eine Teerölkontamination, andererseits liegen auch ähnliche Bedingungen vor.

Eine anaerobe Transformation von Benzofuran konnte nur von [24] in einem Grundwasserleiter-Mikrokosmos unter methanogenen Bedingungen beobachtet werden. Allgemein lässt sich feststellen, dass der anaerobe Abbau dieser Schadstoffe im Vergleich zum aeroben Abbau langsam zu verlaufen scheint, aber durchaus möglich ist.

### 1.3 Stoffspezifische Bilanzen für Abbauversuche mit den Modell-schadstoffen

Für eine stoffspezifische Bilanzrechnung ist es notwendig, die eingesetzten Stoffe vor und nach der Behandlung zu quantifizieren sowie Metabolite, Endabbauprodukte und den Umsatz zu Biomasse zu ermitteln (s. Tabelle 2). Somit können Lücken in der Bilanz, wie die Bildung gebundener Rückstände und der CO<sub>2</sub>-Anteil aus der vollständigen Mineralisierung der Ausgangssubstanz mit dem <sup>14</sup>C-Versuchsansatz geschlossen werden.

Tabelle 2            Stoffspezifische Bilanzrechnung für die Untersuchung des biochemischen Abbaus einer Substanz [25]

Bilanzierungs-bereich	Untersuchter Bilanz-Teilbereich
Bilanzierung der Substrate	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Gewinnung der unveränderten Ausgangssubstanz in: Luft Bodenwasser Bodenfeststoffe (extrahierbar)</li> <li>• Gewinnung der Transformationsprodukte (Metaboliten, Reaktionsprodukte) in: Luft Bodenwasser Bodenfeststoffe (extrahierbar)</li> <li>• Ermittlung der nicht extrahierbaren feststoffgebundenen Fraktion ("Bound residues") z.B. mit Hilfe von Tracern</li> </ul>
Bilanzierung der Mineralisierung	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Erfassung der CO<sub>2</sub> und/oder Methanproduktion aus der Ausgangssubstanz</li> <li>• Bestimmung freigesetzter Substituenten wie z.B. Chlorid- oder Bromidionen</li> </ul>

Überdies ist der schlüssige Beweis, dass das bei der Mineralisierung entstandene CO<sub>2</sub> oder ein anderes Folgeprodukt tatsächlich von der Ausgangssubstanz abstammt, nur mit Hilfe der Tracer-Technik und Verfolgung des Abbaus unter Zugabe <sup>14</sup>C-markierter radioaktiver Stoffe möglich.

Bei den geplanten Abbauprobungen mit Hetero-PAK wird besonders unter anaeroben Bedingungen ein niedriger und langsamer Abbau erwartet. Ein dazu entsprechender, wesentlicher weiterer Vorteil des Einsatzes <sup>14</sup>C-markierter Substanzen ist die sehr hohe Empfindlichkeit der quantitativen Bestimmung dieser markierten Stoffe. Dies ermöglicht die quantitative Untersuchung auch extrem geringer Abbauraten. Gerade die sichere und eindeutige Bestimmung extrem geringer Abbauraten lässt eine Prognose auch für vergleichsweise sehr lange Zeiträume zu.

Die Methodik für dieses Projekt konzentriert sich auf <sup>14</sup>C-Scintillationsmessung zur Erstellung der Bilanzen und Radio-HPLC zur Identifizierung der Metabolite.

#### 1.4 Ziele des Teilvorhabens

Im Rahmen dieses Teilvorhabens werden in einer, auf die Maßstäbe des radioaktiven Arbeitens angepassten Anlage, bilanzierende Abbauprobungen unter wasser-gesättigten, anaeroben Bedingungen mit 3 ausgewählten <sup>14</sup>C-markierten NSO-heterocyclischen und substituierten PAK durchgeführt. Weiterhin wird das Sorptionsverhalten dieser Verbindungen und die Einflussparameter auf diese Eigenschaft untersucht. Diese Laborversuche sollen Aufschluss über die anaerobe Abbaubarkeit von heterocyclischen und substituierten PAK geben und zeigen, mit welchen Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbau verläuft und welche Abbauprodukte entstehen. Die so gewonnenen Abbauprodukte werden chemisch charakterisiert, soweit möglich identifiziert und quantifiziert. Die Identifizierung der Metabolite, - soweit mit Hilfe der Radio-HPLC bzw. in den Parallelversuchen des Projektpartner Universität Lüneburg möglich - soll Aussagen über die Mobilität der gefundenen Stoffe zulassen und helfen, das Gefahrenpotential abzuschätzen, das von den Hetero-PAK-Abbauprodukten in der aquatischen Phase von Altlasten ausgeht.

## 2 Materialien und Methode

### 2.1 Verwendete Materialien

#### 2.1.1 Radiochemikalien und Chemikalien

<sup>14</sup>C-1- und <sup>14</sup>C-2-Naphthol (ca. 1:1), spezifische Aktivität:  $3,478 \cdot 10^8$  Bq/mmol, gesamte radiochemische Reinheit für 1- und 2-Naphthol >95 %, SIGMA Chemical Company, Deisenhofen, Deutschland.

<sup>14</sup>C-UL-Carbazol, spezifische Aktivität:  $2,923 \cdot 10^8$  Bq/mmol, radiochemische Reinheit 98,6 %, SIGMA Chemical Company, Deisenhofen, Deutschland.

[2-<sup>14</sup>C]-2,3-Benzofuran, spezifische Aktivität:  $2,035 \cdot 10^9$  Bq/mmol, radiochemische Reinheit >98 %, Biotrend Chemikalien GmbH, Köln, Deutschland.

<sup>3</sup>H<sub>2</sub>O (Tritiertes Wasser), Amersham Life Science, Spezifische Aktivität:  $3,7 \cdot 10^7$  Bq/ml.

Die gesamten übrigen verwendeten Chemikalien wurden bei handelsüblichen Lieferanten (Merck, Sigma-Aldrich, Fluka) beschafft und hatten mindestens die Reinheit „pA“.

Die Laufmittel für HPLC- Messungen waren HPLC-Grade Substanzen. Bei dem Wasser als Laufmittel wurde hochreines Wasser - deionisiertes Wasser, das anschließend mit Hilfe einer NANOpure-II-Anlage von der Firma Barnstead auf HPLC-Grad gereinigt worden war – eingesetzt.

#### 2.1.2 Sediment

Es wird für die Abbauersuche das Sediment aus Castrop Rauxel, T12-Bohrung, 6,0-6,5 m Tiefe, und für die Sorptionsversuche aus der T14-Bohrung, 4,0-4,5 m Tiefe eingesetzt. Die Bodenproben lagen als geschlossener Bohrkern vor. Um die anaeroben Verhältnisse in der für die Abbauersuche vorgesehene Bodenprobe zu erhalten, musste der Kontakt mit Sauerstoff vermieden werden. Daher wurden die gesamten Vorbereitungsarbeiten mit Boden für diese Untersuchungen unter Stickstoff-

atmosphäre in einem Glove-Bag durchgeführt. Für eine bessere Durchlässigkeit und bessere Durchströmungseigenschaften bei den Bioabbauprobungen, die in Durchflusssäulen betrieben werden, wurde dieses Sediment unter Sauerstoffausschluss im Verhältnis von 2:1 (vol:vol) mit Normsand (nach DIN EN 196-1) gemischt und soweit nicht sofort eingebaut zur weiteren Aufbewahrung unter Stickstoff in verschließbare Gläser aufgeteilt.

### 2.1.3 Wasser

Für die Vorversuche der Abbauprobungen sowie für die Sorptionsversuche wurde Hamburger Leitungswasser und für die eigentlichen Abbauprobungen Standortwasser aus dem T12-Brunnen verwendet. Dieses wurde in Glasbehältern mit Teflonstopfen (wenig sorptiv und gering durchlässig für die Schadstoffe) aufbewahrt.

### 2.1.4 Animpflösung

Bei den *Vorversuchen* wurde zur Animpfung der Testsäule eine 1:1 Suspension aus Hafenschlick (aus der Hamburger Süderelbe) und Klärschlamm (aus dem Faultrum des Klärwerkes Köhlbrandhöft der Hamburger Stadtentwässerung) verwendet.

### 2.1.5 Nährlösung für anaerobe Mikroorganismen

Tabelle 3 Zusammensetzung der Nährlösung für anaerobe Bakterien

Komponenten	Konzentration [g/l]
MgSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	2,47
FeSO <sub>4</sub> · 7 H <sub>2</sub> O	2,78
CaCl <sub>2</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	1,47
NH <sub>4</sub> Cl	0,535
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,42
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	0,872
NH <sub>4</sub> -Acetat	0,77
Na-Acetat	1,64
Glycin	3,75
Salicylsäure	0,967

Zu dieser Animpflösung wurde bei den *Vorversuchen* eine spezielle Nährlösung für sulfatreduzierende Bakterien nach [26] gegeben, so dass das Verhältnis der Nährlösung zu den Vorkulturen 1:3 betrug. Diese Nährlösung wurde vorher mittels Ultraschallbad und Strippen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Nachfolgend ist die Zusammensetzung der Nährlösung angegeben.

## 2.2 Verwendete und entwickelte Analysenmethoden

### 2.2.1 $\beta$ -Flüssig-Szintillationsmessung

Der Einsatz radioaktiv markierter Schadstoffe ( $^{14}\text{C}$ ,  $^3\text{H}$ ,) für die Versuche bietet den Vorteil einer einfachen Analytik mit einer besonders hohen Empfindlichkeit. Somit ist auch ein Nachweis geringer Konzentrationen relativ einfach möglich. Die chemischen Eigenschaften der markierten Substanzen unterscheiden sich nicht messbar gegenüber unmarkierten, so dass auch keine Unterschiede im Verhalten der eingesetzten Stoffe zu erwarten sind. Zwar sind reaktionskinetische Effekte auch bei verschiedenen Kontaminanten und bei verschiedenen Kohlenstoff-Isotopen vielfach beschrieben und Grundlage für Untersuchungen zur Herkunft einer Kontamination in Situ, allerdings liegen die daraus resultierenden Verschiebungen in der Isotopenzusammensetzung im Promille-Bereich und sind daher für die Laborexperimente ohne feststellbare Auswirkung. Die Halbwertszeit von  $^{14}\text{C}$  beträgt 5760, diejenige von  $^3\text{H}$  12 Jahre. Dadurch ist auch bei längerer Versuchsdauer kein nennenswerter Substanzverlust durch Zerfall zu erwarten.

Das Prinzip der Szintillationsmessung besteht darin, dass die ausgestrahlten Teilchen (hier  $\beta$ -Strahlung, Elektronen) mit bestimmten Molekülen zusammenstoßen, die dabei Licht aussenden. Die radioaktive Substanz wird in einem Szintillationscocktail, der aus einem aromatischen Lösungsmittel und einem Szintillator besteht, gelöst oder suspendiert. Es kommt zu Kollisionen zwischen den emittierten  $\beta$ -Teilchen und den Lösungsmittelmolekülen, wobei das Lösungsmittelmolekül eine bestimmte Energiemenge aufnimmt und in einen angeregten Zustand übergeht. Die Zusammenstöße wiederholen sich so oft, bis das  $\beta$ -Teilchen soviel Energie verloren hat, dass es eingefangen wird. Die aufgenommene Energie kann entweder auf ein anderes Lö-

sungsmittelmolekül übertragen oder als Phosphoreszenz abgestrahlt werden. Diese Strahlung hat eine sehr kurze Wellenlänge (260-340 nm) und wird vom Gerät nicht gemessen. Der Szintillationscocktail enthält deshalb eine zweite Komponente, den Szintillator. Der Szintillator ist eine fluoreszierende Verbindung, die die Phosphoreszenz-Strahlung des Lösungsmittels aufnimmt und Licht einer höheren Wellenlänge (340-400 nm) aussendet. Diese Fluoreszenzstrahlung kann vom Szintillationszähler verarbeitet werden.

Allerdings wird nicht jedes Strahlenereignis erfasst, ein Teil der Strahlung wird gelöscht (Quenching) und nicht als Fluoreszenzstrahlung gemessen. Dieses Quenchen wird durch z.B. org. Lösungsmittel (chemischen Quench) und gelöste färbende Stoffe (Farbquench) hervorgerufen. Die Quenchkorrektur der zu vermessenden Lösungen erfolgt geräteintern mit Hilfe von Quenchkurven, die aus mehreren Lösungsansätzen gleicher Radioaktivität, jedoch mit unterschiedlichen Anteilen des jeweiligen Quenchverursachers erstellt wurden, sowie gleichzeitig mit Hilfe eines externen Standards.

*Verwendetes Gerät:* Liquid Szintillation Analyser Tri Carb-1600 TR, Szintillationscocktail: Pico-Fluor TM 40. Probengefäße: 6 ml und 20 ml Szintillation-Vials aus Polyethylen, Fa. Canberra-Packard, Frankfurt/Main.

Die Messung der flüssigen Proben erfolgt gegen einen Blindwert, wobei die Blindprobe in ihrer Zusammensetzung der Probe ohne den radioaktiven Stoff entspricht. Der Blindwert wird vom Gerät als Hintergrundstrahlung von den Ergebnissen der Proben abgezogen. Die Proben werden 10 Minuten, höchstens aber bis zum Erreichen von 10.000 Zählimpulsen vermessen.

## 2.2.2 Bestimmung der <sup>14</sup>C-Aktivität durch Probenverbrennung

### 2.2.2.1 Feststoffproben

Um die gesame Aktivität im Feststoff zu bestimmen, werden die Bodenproben verbrannt. Außerdem werden die Bodenproben extrahiert und darüber hinaus die mit der Extraktion nicht gewinnbaren Anteile durch Probenverbrennung bestimmt. Dazu werden 1-5 g Probe in ein Verbrennungsschiffchen eingewogen und in einer Spezialapparatur im Sauerstoffstrom verbrannt. Dabei werden die Kohlenstoffhaltigen

Substanzen, also auch die radioaktiv markierten, zu  $\text{CO}_2$  bzw.  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  oxidiert. Dieses Gas wird in einer quarternären, alkylierten Ammoniumverbindung (Carbosorb) aufgefangen und die Radioaktivitätskonzentration anschließend im Szintillationszähler quantitativ bestimmt. Der schematische Aufbau der benutzten Verbrennungsanlage der Firma Ströhlein (I-05/RP und D-02 GTE) ist in Abbildung 3 dargestellt.

Die Apparatur besteht aus zwei Öfen (A und B). Im ersten Ofen (A) wird zuerst das Wasser aus der Probe verdampft und anschließend der Feststoff verbrannt. Über zwei Zeitschaltuhren (D) wird das Zeitprogramm für das Vorheizen (2 min bei 150 °C) und das Verbrennen (10 min bei 1000 °C) eingestellt. Im zweiten Ofen (B) erfolgt die Nachoxidation der Verbrennungsgase mit Kupferoxid als Katalysator (C) bei ca. 900°C. Durch eine Pumpe (P) werden die entstehenden Gase ständig durch die Apparatur gesaugt. Dabei wird der Volumenstrom am Durchflussmesser (F2) um ein Drittel geringer eingestellt als der Sauerstoffstrom (F1) für den ersten Ofen, damit die Verbrennung mit reinem Sauerstoff erfolgt. Eine mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllte Gaswaschflasche (G) entzieht den Verbrennungsgasen die Feuchtigkeit. Anschließend wird das  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  vom Absorbens (jeweils 5 ml Carbosorb), das sich in zwei in Reihe geschalteten Schliffzentrifugengläsern ( $\text{S}_1$  und  $\text{S}_2$ ) befindet, aufgefangen. Diese Proben werden anschließend nach Zugabe des Szintillations-Cocktails  $\beta$ -szintillometrisch vermessen. Die nachgeschalteten leeren Gaswaschflaschen (H und K) sowie die mit 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefüllte Flasche (J) dienen zum Schutz der Pumpe vor eindringender Flüssigkeit und vor Dämpfen des  $\text{CO}_2$ -Absorbens.

Die Verbrennung entspricht bezüglich des  $^{14}\text{C}$ -Kohlenstoffs einem Gesamtaufschluss und lässt per se keine Unterscheidung verschiedener kohlenstoffhaltiger Substanzen zu. Soll z.B. differenziert werden, ob die  $^{14}\text{C}$ -Aktivität in organischer oder anorganischer Form vorliegt, ist eine gesonderte Bestimmung des anorganischen Kohlenstoffs durch sauren Aufschluss erforderlich.

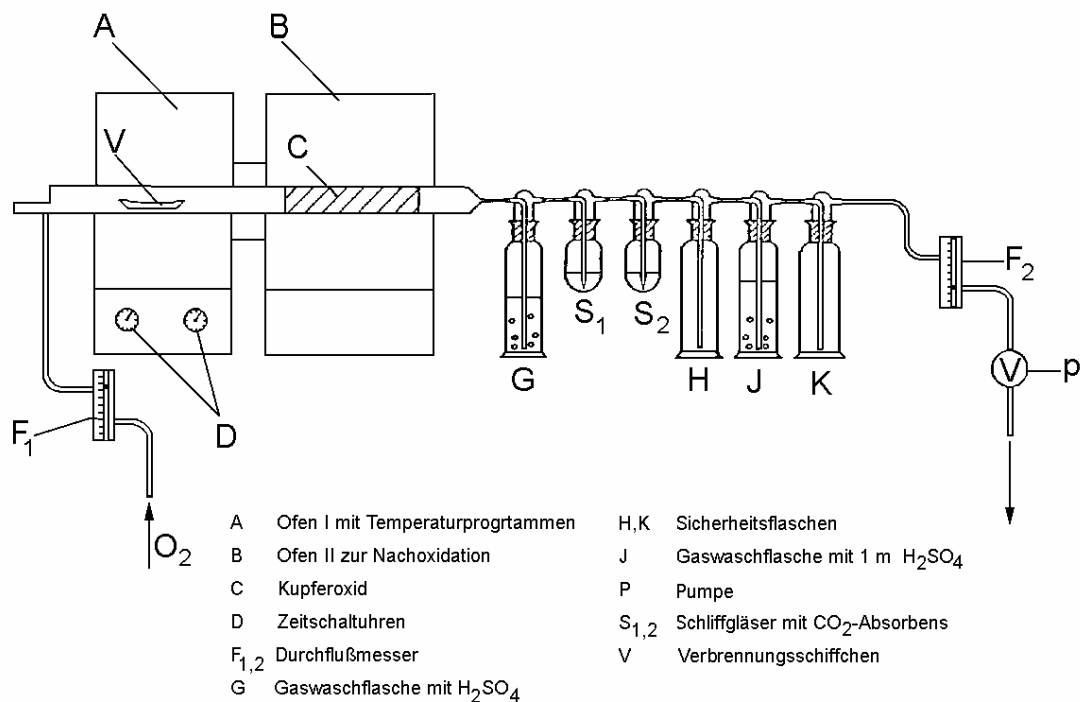


Abbildung 3 Schematische Darstellung der Verbrennungsapparatur

### 2.2.2.2 Gasproben

Damit die Radioaktivität des in der Säulenapparatur erzeugten Gases in die Bilanzierung eingehen und die Abbaurate bestimmt werden kann, wurde die Verbrennungsapparatur zur Radioaktivitätsbestimmung von Gasen modifiziert (Abbildung 4). Dazu wird eine Lanze, bestehend aus zwei ineinandergefügten Rohren in dem Verbrennungrohr positioniert. Das Austrittsende des Rohres soll sich etwa an der heißesten Stelle des Ofens 2 befinden. Durch den Ringspalt zwischen dem äußeren und inneren Rohr wird Stickstoff geleitet, um eine Verpuffung der Gasprobe während der Verbrennung zu verhindern. An dem inneren Rohr kann eine Glasspritze angeschraubt werden, mit der eine bestimmte Menge an Gasprobe in die Apparatur eingespritzt wird.

Wie bei den Feststoffproben erfolgt in der Verbrennungsapparatur die quantitative Umsetzung der kohlenstoffhaltigen Verbindungen im Sauerstoffstrom zu Kohlendioxid. Ist im Gas bereits CO<sub>2</sub> enthalten, wird es mit erfasst. Soll es gesondert bestimmt werden, wird das CO<sub>2</sub> mit Natronlauge ausgeschüttelt und gebunden und kann mit der Natronlauge vermessen werden.,

Nach der Verbrennung wird das Gas zur Sorption durch das CO<sub>2</sub>-Absorbens geleitet. Nach Zugabe des Szintillations-Cocktails können die Proben in dem Flüssig-Szintillationsmessgerät vermessen werden.

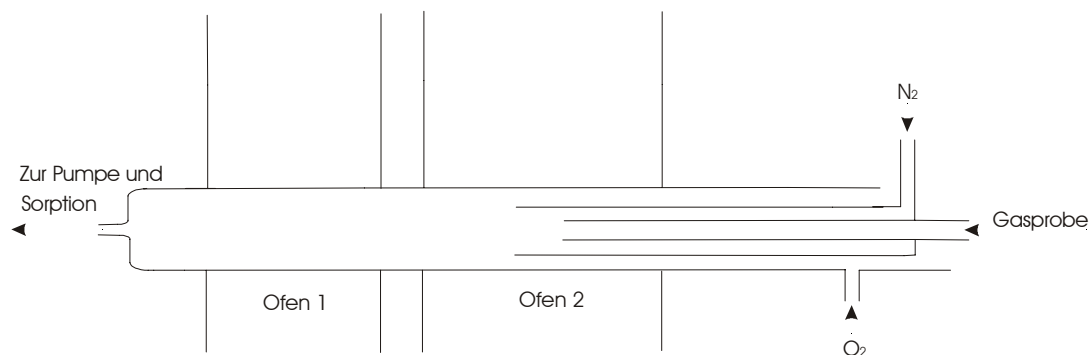


Abbildung 4 Ergänzungselement zur Verbrennung von Gasen

### 2.2.3 Erstellung der Radio-HPLC-Chromatogramme

Bei der Radio-HPLC ist in der Regel dem UV-Detektor ein Flüssigszintillations- Radioaktivitätsdetektor nachgeschaltet. Da aber die Messzelle nur klein (500 µl) und die Verweildauer mit etwa 0,5 min darin sehr kurz ist, reichte die Empfindlichkeit für die erwarteten relativ niedrigen Radioaktivitäten nicht aus. Daher wurde auf den online-Radioaktivitätsdetektor verzichtet und an den Auslass nach dem UV-Spektrometer ein Fraktionssammler geschaltet. Durch geschicktes Schneiden der einzelnen Fraktionen erhält man die jeweiligen Substanzpeaks. Diese lassen sich anschließend im Szintillationszähler beliebig lange vermessen, so dass eine vergleichsweise hohe Empfindlichkeit erreicht werden kann. Nach der Übertragung dieser Daten in eine Excel-Tabelle und Aufzeichnung des Diagramms erhält man Radiochromatogramme dieser Verbindungen (s. Abbildung 5). Zu beachten ist, dass diese Radio-

Chromatogramme nur Radioaktivitätskonzentrationen, keine Massenkonzentrationen wiedergeben. Allerdings können bei bekannter spezifischer Aktivität die Radioaktivitätskonzentrationen in Massenkonzentrationen umgerechnet werden.

#### 2.2.4 Überprüfung der radiochemischen Reinheit der Radiochemikalien

Begrenzend für den Nachweis des Abbaus einer Substanz mit geringer Abbaurrate ist ihre radiochemische Reinheit. Der Abbau der Verunreinigungen muss vom Abbau der zu untersuchenden Substanz unterschieden werden können. Nach unseren Erfahrungen muss die chemische und radiochemische Reinheit jeder Radiochemikalie nach der Beschaffung überprüft werden. Die Angaben der Lieferanten und Hersteller über die Reinheit sind oft nicht zuverlässig.

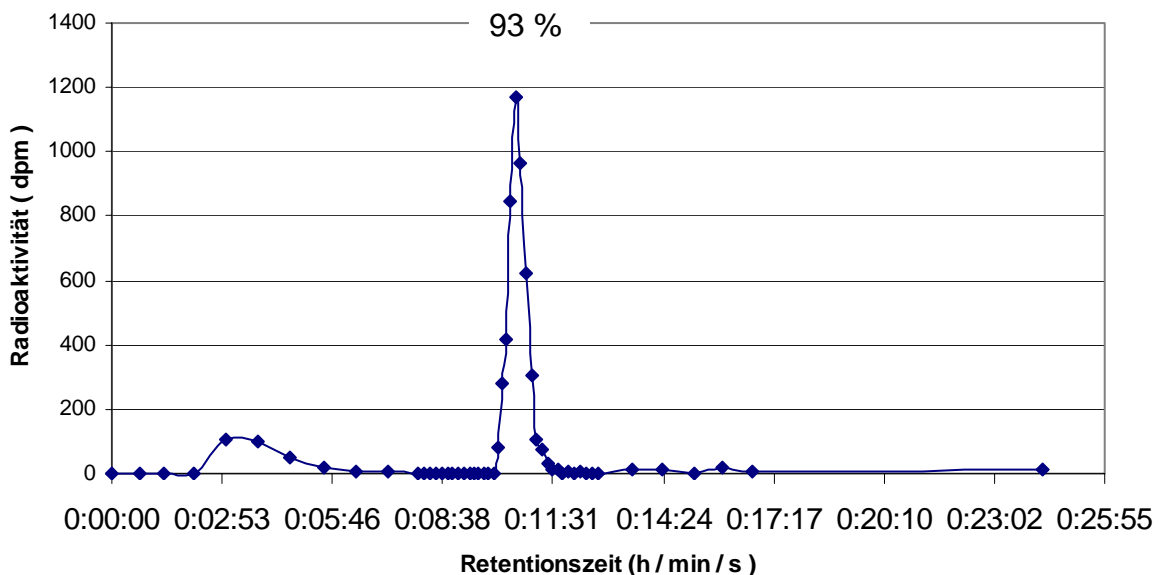


Abbildung 5 Radiochromatogram von Benzofuran mit 7% radiochemischer Verunreinigung

Es wurden in unserem Labor zur Analyse und Überprüfung dieser Verbindungen Radio-HPLC-Methoden entwickelt und Radiochromatogramme erstellt. Die radiochemische Reinheit der Radiochemikalien wurde nach diesen Methoden überprüft. Die erste Lieferung  $^{14}\text{C}$ -Benzofuran z.B. wurde reklamiert, da diese über 7% radiochemischer (und einen sehr großen Anteil chemischer) Verunreinigungen enthielt. Das Radiochromatogram dieser Lieferung ist in Abbildung 5 zu sehen. Es wurde beim Her-

steller eine neue Radio-Synthese erforderlich, was bei  $^{14}\text{C}$ -Benzofuran zu einer mehrmonatigen Verzögerung der Versuchsdurchführung führte.

### 2.2.5 Analyse der flüssigen Phase mittels Radio-HPLC

Zur qualitativen Untersuchung der Wasserproben wurde eine 2D-HPLC-Methode entwickelt. Sie dient zur Erhöhung der Ausbeute der aufgefängenen Radioaktivität aus der flüssigen Phase. Es wird wie folgt vorgegangen:

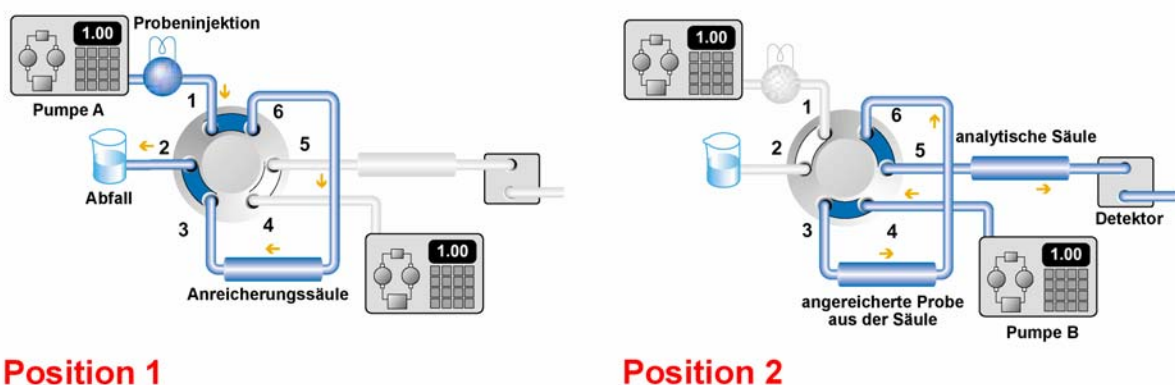


Abbildung 6 2D-HPLC zur Analyse der flüssigen Phase des Versuches

Zunächst werden 2 bis 4 ml der flüssigen Phase auf eine HPLC-Säule (Bischoff Chromatography, Col.NC (250x4,6 mm), ODS-Hypersil 5 $\mu\text{m}$ ) mit dem Ziel der Anreicherung aufgegeben (Pos. 1 in Abbildung 6). Danach wird diese erste Säule mit Hilfe eines Schaltventils an eine zweite Säule (Macherey-Nagel, CC (250x4 mm), Nucleodur Sphina RP 5 $\mu\text{m}$ ) der Radio-HPLC-Anlage angeschlossen. Die angereicherten Substanzen werden nun in der analytischen Säule mit einer mobilen Phase aus Acetonitril und 0,1%ige wässrige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (55: 45) mit einer Fließrate von 1 ml/min getrennt, mittels eines UV-Vis-Detektors bei 254 nm detektiert (Pos. 2) und anschließend die Fraktionen im Fraktionssammler für die scintillometrische Bestimmung gesammelt. Die Sammelzeiten pro Einzelfraktion liegen je nach erwarteter Peaklage zwischen 5-10 Sekunden und 1 Minute. Jedes Radiochromatogramm erfordert bis zu 80 einzelne scintillometrische Messungen.

## 2.2.6 Weitere Analysemethoden für die Säuleneeluat

### 2.2.6.1 Ammonium-Stickstoffbestimmung

Der Ammonium-Stickstoff der Flüssigphase der Säule wird photometrisch nach dem deutschen Einheitsverfahren (DEV) DIN 38406 - E5 -1 bestimmt. Eingesetzt wurde das Photometer UV-120-01 der Firma Shimadzu.

### 2.2.6.2 Bestimmung von Orthophosphat

Orthophosphat wird nach dem deutschen Einheitsverfahren (DEV) DIN EN 1189 photometrisch bestimmt. Für die Orthophosphatbestimmungen wird das gleiche Photometer wie bei der NH<sub>4</sub>-N-Messung verwendet.

### 2.2.6.3 Sulfatbestimmung

Zur Sulfatmessung wird ein Küvetten-Test-Photometer der Firma Dr. Lange benutzt. Das Dr. Lange-Digital-Photometer LKT ist ein Einstrahl-Filter-Photometer mit Referenzstrahlengang, bei dem ein Mikrocomputer die automatische Steuerung der Messwertprogramme durchführt. Es besitzt eine Halogenspektrallampe und wechselbare Bandfilter sowie ein Tastenfeld zur Faktor- bzw. zur Standardkonzentrations-eingabe. Die Messung von Sulfat erfolgte mit diesem Gerät und den Küvetten des Küvetten-Tests LCK 153. Der Messbereich dieses Küvetten-Tests beträgt 40 – 150 mg/l.

### 2.2.6.4 Bestimmung von Eisen(II)

Für Fe(II)-Bestimmungen wurde das gleiche Photometer wie bei der NH<sub>4</sub>-N-Messung verwendet. Zur Bestimmung der Fe(II)-konzentration wurde das Reagenz Ferrozin (3-[2-Pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonsäure-1,2,3-triazin-Dinatriumsalz)) verwendet. Drei Ferrozinmoleküle reagieren mit einem Fe<sup>2+</sup>-Ion zu einem farbigen Komplex [31]. Die Fe(II)-Konzentration wird photometrisch gemessen. Ferrozin reagiert nicht mit Fe<sup>3+</sup>. Ohne Verdünnung der Proben können Eisen(II)-Molaritäten im Bereich von 5 µM bis 150 µM bestimmt werden.

Es wird zunächst eine Ferrozin-HEPES-Lösung hergestellt. Das Ferrozinreagenz wird hierzu mit einer Konzentration von 1 g/l in 100mM HEPES-Puffer (N-2-Hydroxyl-

ethylpiperazin-N'-2-ethansulfonsäure) gelöst. Es wird außerdem eine 0,01 M Fe(II)-Stammlösung angesetzt, wozu Eisen(II)sulfat Heptahydrat in 0,01 M Salzsäure gelöst werden.

In ein Reagenzglas werden 2,5 ml der Ferrozin-HEPES-Lösung vorgelegt. Zu der vorgelegten Lösung werden 2,5 ml der zu vermessenden Probe gegeben. Bei hohen zu erwartenden Fe<sup>2+</sup>-Konzentrationen können die 2,5 ml Probe auch einen Anteil Deionat enthalten. Das Reagenzglas wird verschlossen und gut geschüttelt. Anschließend wird die Extinktion der Lösung bei 562 nm im Photometer vermessen. Die Fe(II)-Konzentration der Lösung wird mittels einer Eichreihe bestimmt.

### 2.3 Sorptionsversuche

Ziel dieser Sorptions/Desorptionsversuche ist es, Aussagen über die Retardation der behandelten Substanzen in den Lockergesteinsschichten der Grundwasserleiter und über die Einfluss-Parameter auf die Sorption machen zu können. Mit Hilfe <sup>14</sup>C-markierter Substanzen lassen sich diese Versuche mit Hilfe von einfachen analytischen Methoden und mit hoher Nachweisempfindlichkeit durchführen.

Die Sorptionstests erfolgen im Batchverfahren in Anlehnung an die OECD-Norm 106 „Adsorption/-Desorption“ mit konstanten Feststoff/Wasser-Verhältnissen. Als Probenmaterial wurde Aquifersediment aus Castrop Rauxel, T14-Bohrung, 4,0-4,5 m Tiefe, eingesetzt. Die Tests erfolgten in Zentrifugengläsern mit Schliffstopfen und Teflonmaschetten (Volumen 50 ml), dazu wurden 2 g des Bodens mit 40 ml einer wässrigen Schadstofflösung bekannter Konzentration und Aktivität versetzt (Feststoff-Wasser Verhältnis 1:20). Die Schadstofflösung wurde zusätzlich mit Natriumazid (NaN<sub>3</sub>) versetzt, um mikrobiellen Abbau der organischen Bestandteile zu unterbinden. Zur Gleichgewichtseinstellung wurden die Proben auf einem Flügelrotationschüttler bei 10 U/min geschüttelt. Nach der vorgesehenen Versuchszeit wurden Feststoff und Schadstofflösung durch 20 minütiges Zentrifugieren bei 2000 U/min, bei Bedarf nach Zugabe von einigen Tropfen MgCl<sub>2</sub>-Lösung als Flockungshilfe, ge-

trennt und die Radioaktivitätsänderung in der Lösung  $\beta$ -scintillometrisch bestimmt. Von jeder Lösung wurden jeweils 2 x 1 ml vermessen.

Die Versuche wurden jeweils als Dreifachparallelen durchgeführt. Von den Triplikaten wurden zwei Proben nach dem letzten Sorptions- bzw. Desorptionsschritt abdekantiert, mit 20 ml Extraktionsmittels (Ethanol) aufgefüllt und in einem Ultraschallbad 20 min. extrahiert. Anschließend wurden die Proben erneut wie oben zentrifugiert und 2 x 1 ml der Lösung gegen einen Ethanolblindwert  $\beta$ -scintillometrisch vermessen. Bei der dritten Parallelprobe wurde nicht extrahiert, sondern die Gesamtradioaktivität des Bodens durch Verbrennung bestimmt (siehe dazu 2.2.2).

Folgende Sorptionsversuche wurden durchgeführt:

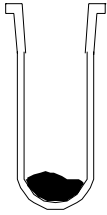
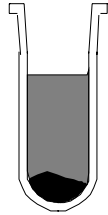
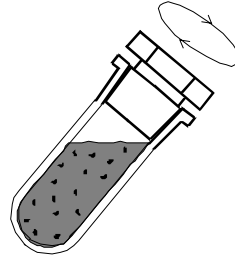
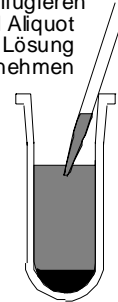
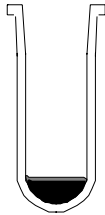
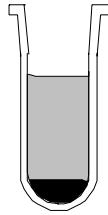
### 2.3.1 Sorptionskinetiken

Diese Untersuchungen dienen der Bestimmung des zeitlichen Verlaufes der Gleichgewichtseinstellung der Schadstoffkonzentrationen in der Lösung und im Feststoff. Der Gleichgewichtszustand ist erreicht, wenn sich der Verteilungskoeffizient  $K_p$  mit zunehmender Zeit nicht mehr wesentlich ändert. Der  $K_p$ -Wert berechnet sich aus dem Quotienten der Konzentration des am Feststoff sorbierten Schadstoff-Anteils ( $C_s$ ) und der entsprechenden Konzentration in der Lösung ( $C_{eq}$ ) ().

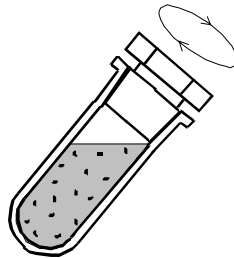
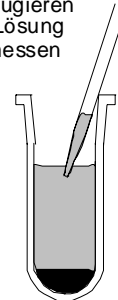
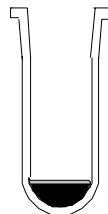
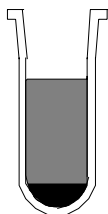
$$C_s = K_p * C_{eq} \qquad \text{Formel 1}$$

Die Konzentration von Carbazol betrug 1 mg/l, diejenige von Benzofuran und 1-Naphthol jeweils 30 mg/l, das Feststoff-Wasserverhältnis (F/W) betrug 1:20 (2 g Boden / 40ml Schadstofflösung). Nach folgenden Zeiten (7 Std., 1 Tag, 2 Tage, 5 Tage, 7 Tage, 14 Tage, 28 Tage) wurden jeweils drei Proben (Dreifachbestimmung) im Zentrifugenglas vom Schüttler genommen, und wie oben angegeben mit  $MgCl_2$  versetzt, zentrifugiert, extrahiert und vermessen bzw. verbrannt und vermessen.

Zu den jeweiligen Zeitschritten wurden die linearen Verteilungskoeffizienten ( $K_p$ ) als Quotient aus der Konzentration des feststoffgebundenen Anteils und der Lösungskonzentration berechnet.

**Sorption**Feststoff  
einwiegenSchadstoff-  
lösung  
zugebenDurchmischung  
auf Schüttlerzentrifugieren  
und Aliquot  
der Lösung  
entnehmen**Desorption**überstehende  
Lösung  
abdekantierendeionisiertes  
Wasser  
zugeben

schütteln

zentrifugieren  
und Lösung  
vermessen**Extraktion**überstehende  
Lösung  
abdekantierenExtraktions-  
mittel  
zugeben

schütteln

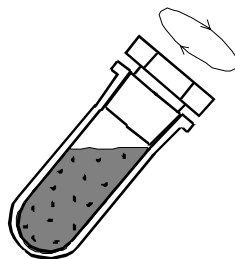
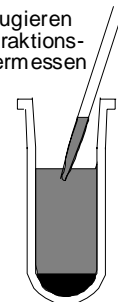
zentrifugieren  
und Extraktions-  
mittel vermessen

Abbildung 7 Schematische Darstellung der Verfahrensschritte bei den Sorptions- und Desorptionsversuchen und den Extraktionen

Zur graphischen Darstellung der Sorptionskinetik wird der lineare Verteilungskoeffizient  $K_p$  gegen die Sorptionszeit  $t$  aufgetragen. Das Sorptionsgleichgewicht ist erreicht, wenn sich die  $K_p$ -Werte bei zunehmender Schütteldauer einem Plateauwert entgegenstreben und sich kaum noch ändern.

### 2.3.2 Sorptionsisothermen

Zweck dieser Versuche ist, nähere Information über die Abhängigkeit der Sorption von der Konzentration des Sorbats zu erhalten. Für diese Bestimmungen wurden 4 verschiedene Ausgangskonzentrationen der wässrigen Schadstofflösungen eingesetzt. Die Versuche wurden beim spontan sich einstellenden pH- Wert durchgeführt.

Als Sorptionsdauer wurden 48 Stunden gewählt. Wie bei den Versuchen zur Sorptionskinetik wurden die Proben vom Schüttler genommen, der pH-Wert wurde kontrolliert, die Suspension ggf. mit  $MgCl_2$  versetzt, bei 2000 U/min 20 Minuten lang zentrifugiert und die Radioaktivität der Lösung gegen einen Blindwert  $\beta$ -szintillometrisch gemessen. Anschließend wurde die Lösung dekantiert und der Bodensatz extrahiert oder verbrannt.

Die Konzentrationen der eingesetzten Schadstoffe wurden wie folgt gewählt:

- Carbazol	0,002	0,02	0,2	1	mg/l
- Benzofuran:	0,06	0,6	6	30	mg/l
- 1-Naphthol	0,06	0,6	6	30	mg/l

### 2.3.3 Sorptions- und konsekutive mehrfach Desorptionsversuche

Zur Untersuchung der Bindungsfestigkeit und Reversibilität der Sorption der Schadstoffe am Boden werden diese Untersuchungen durchgeführt. Die Versuche wurden mit jeweils nur einer Konzentration durchgeführt. Die Versuche umfassten folgende Schritte:

1. Schritt:	Sorption
2. Schritt:	1. Desorption
3. Schritt:	2. Desorption
.... usw.	
n. Schritt	n. Desorption
n+1. Schritt	Extraktion

Die Zeitdauer betrug für den Sorptionsschritt und die Desorptionen jeweils 48 Stunden. Die Desorption wurde beendet, wenn keine nachweisbaren Aktivitäten mehr zu desorbieren waren. Nach jedem Schritt wurde die Suspension zentrifugiert, die überstehende Lösung abdekantiert und vermessen. Anschließend wurde das Zentrifugenglas mit 35 ml deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Die Proben wurden dann auf den Flügelrotationsschüttler gesetzt und nach 2 Tagen Schüttelzeit erneut abgenommen und zentrifugiert. Von jeder Lösung wurde 2 x 1 ml vermessen. Nach dem letzten Desorptionsschritt wurden die Proben wie oben mit Ethanol extrahiert bzw. verbrannt und  $\beta$ -scintillometrisch vermessen..

Alle Schritte erfolgten unter ständiger Wägekontrolle, so dass genaue Massenbilanzen aufgestellt werden konnten und bei der Auswertung die Desorption unter Herausrechnen von Verschleppungseffekten von einem Schritt zum nächsten ermittelt werden konnte.

#### 2.3.4 Sorptionsversuche bei variierendem pH

Die Versuche mit pH-Wert-Variationen wurden mit den Substanzen Carbazol, Benzofuran und Naphthol durchgeführt. Der pH-Wert wurde in 4 Schritten variiert (pH 4, pH 6, pH spontan, pH 9). Bei diesen Versuchen wurden 100 ml Gläser verwendet. Die Versuche wurden an dem Boden aus der Bohrung T 14 durchgeführt.

Für die Versuche mit pH-Wert- Variationen mussten die Bodensubstrate auf die gewünschten pH-Werte voreingestellt werden. Für die Einstellung definierter pH-Werte wurde Perchlorsäure, HClO<sub>4</sub>, bzw. Natronlauge, NaOH, verwendet. Alle Lösungen wurden auf eine Ionenstärke von I = 0,03 eingestellt. Dafür wurden folgende Lösungen angesetzt::

- a. 0,03 mol/l HClO<sub>4</sub> ergibt pH 1,5
- b. 0,001 mol/l HClO<sub>4</sub> + 0,029 mol/l NaClO<sub>4</sub> ergibt pH 3
- c. 0,01 mol/l NaOH + 0,02 mol/l NaClO<sub>4</sub> ergibt pH 12

Alle Versuche wurden als Duplikate durchgeführt. Es wurde so viel feuchtes Substrat eingewogen, dass sich unter Berücksichtigung des Wassergehaltes 4,5 g trockenes Substrat jeweils in den 100 ml Gläsern befanden. Anschließend wurde jedes Probengefäß mit den Lösungen a bis c je nach gewünschtem pH-Wert versetzt. Der pH-Wert wurde mit einer pH-Elektrode kontrolliert. Nach Zugabe der Lösungen wurden die Suspensionen auf dem Flügelrotationsschüttler geschüttelt.

Der pH-Wert der Proben wurde solange überprüft und ggf. durch Zugabe von Lösungen a bis c auf den Sollwert nachgestellt bis der pH-Wert zwei Tage hintereinander konstant blieb. Daraufhin wurde das Volumen der Suspension auf 90 ml mit 0,03 mol/l NaClO<sub>4</sub> -Lösung aufgefüllt und mit 1,0 ml der radioaktiv markierten Carbazol-, Benzofuran- und Naphthollösung versetzt. Die Konzentration der Lösungen betrug für Benzofuran und Naphthol 30 mg/l, für Carbazol 1 mg/l. Die Aktivität für Naphthol und Carbazol wurde für den gesamten pH-Bereich auf A=4000 dpm/ml und für Benzofuran pH-Bereich auf A=2000 dpm/ml eingestellt. Die Proben wurden gut durchgemischt und für die Dauer des Sorptionsversuches auf dem Flügelrotationsschüttler bewegt.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten wurden die Proben nach 48 Stunden vom Schüttler genommen, der pH-Wert wurde noch einmal kontrolliert, die Suspension mit MgCl<sub>2</sub> versetzt und weiterverfahren wie bei den vorherigen Sorptionsversuchen.

## 2.4 Abbauversuche

### 2.4.1 Aufbau der Säulenversuchsanlage

In einer auf die Maßstäbe des radioaktiven Arbeitens angepassten Säulenversuchsanlage soll unter wassergesättigten, anaeroben Bedingungen die Erfassung der Verteilung der Ausgangssubstanzen, ihrer Abbauprodukte und Metabolite in der festen, flüssigen und gasförmigen Phase zur Erstellung einer vollständigen Bilanz ermöglicht werden. Dabei muss gewährleistet sein, dass kein Sauerstoff zutreten kann. Ferner wird ein hohes Maß an Dichtigkeit gefordert, weil sonst Lücken in der Bilanz auftreten würden. Zudem muss aufgrund der verwendeten radioaktiv markierten Schadstoffe ein Austreten des Mediums aus Sicherheitsgründen vermieden werden. Grundsätzlich wurde als Arbeitsmaterial soweit wie möglich Glas verwendet, da Glas im Vergleich zu anderen Werkstoffen am wenigsten sorbiert und eine hohe Dichtigkeit aufweist. An Stellen, an denen Glas nicht eingesetzt werden konnte, kam das Material Teflon zum Einsatz. Verbindungen von Glasrohren erfolgten Stoß auf Stoß und wurden mittels Tygon-Schlauch fixiert.

In Abbildung 8 ist der Aufbau der Versuchsanlage dargestellt. Die Säule selbst hat einen Durchmesser von 5 cm und eine Gesamthöhe von 60 cm. Sie ist dreiteilig, besteht aus einer Unterkappe, dem eigentlichen Säulenkörper und einer Oberkappe. Unter- und Oberkappe sind mit je einem Teflon-Dichtring und einem Verschlussmechanismus jeweils mit der Säule verbunden. Zwischen Unterkappe und dem 50 cm langen Säulenkörper befindet sich eine Glasfritte als Auflage für die Säulenfüllung. Das Totvolumen in der Unterkappe beträgt etwa 60 ml. Seitlich am Säulenkörper befinden sich in jeweiligen Abständen von 50 mm 9 Probenahmestellen. Somit ist es möglich, Probenflüssigkeit mit einer Spritze aus dem Inneren der Säule zu entnehmen. Bis zum Port 9 beträgt die Fließstrecke also 45 cm. Die Probenahmestellen bestehen aus Glasstutzen mit Schraubkappen und Teflon kaschierten Septen.

Die gesamte Anlage wird folgendermaßen betrieben: Aus der Zulaufflasche wird mit einer Schlauchpumpe die Schadstofflösung in die Säule gepumpt. Für den Druckausgleich und die Vermeidung des Eintritts von Sauerstoff in die Anlage, ist die Zulaufflasche an Stickstoff angeschlossen. Vor der Säule ist eine Probenahmestelle mit

Septum installiert, um die Massen- und Radioaktivitätskonzentration jederzeit im Zulauf erfassen zu können.

Anschließend strömt das Medium durch die Glasfritte und durch die gepackte Säule. Am Kopf der Säule befinden sich zwei kleine und ein größerer Stutzen. Der große Stutzen ist ggf. zum Einführen der Elektroden und Messung verschiedener Parameter in der Säule vorgesehen. An diesem Stutzen ist außerdem ein Zulaufstutzen für Stickstoff vorhanden, um bei Reparatur- und Wartungsarbeiten den Eintritt von Sauerstoff in das System zu verhindern. Der zweite Stutzen ist mit einem Septum versehen, durch das mit einer Spritze Lösung aus dem Säulenkopf entnommen werden kann.

Durch den dritten Stutzen am Kopf ragt ein Glasrohr in die Säule, durch das je nach Höhe des Flüssigkeitsspiegels Gas oder Flüssigkeit in eine graduierte 1 l Flasche geleitet wird, in der die Abscheidung des Gases erfolgt. In der Gasabscheidungsflasche befindet sich feste Phthalsäure im Überschuss zu ihrer Löslichkeit, wodurch dort ständig ein pH-Wert unter 3 vorherrscht, und so dass das durch Abbau entstandene, in der flüssigen Phase gelöste CO<sub>2</sub> abgeschieden wird. Zulaufende Lösung und abgeschiedenes Gas verdrängen die Flüssigkeit in die Umpumpflasche.

Die Gasabscheidungsflasche ist graduiert, so dass die freigesetzte Gasmenge jederzeit abgelesen werden kann. Zwischen Gasabscheidungs- und Umpumpflasche gibt es die Möglichkeit, eine Pumpe anzuschließen, um das gesammelte Gas abzupumpen. Die geförderte Flüssigkeit passiert zur Dekontamination zwei in Reihe geschaltete, mit Aktivkohle gefüllte Gaswaschflaschen, um von dort in die Abfallflasche zu gelangen.

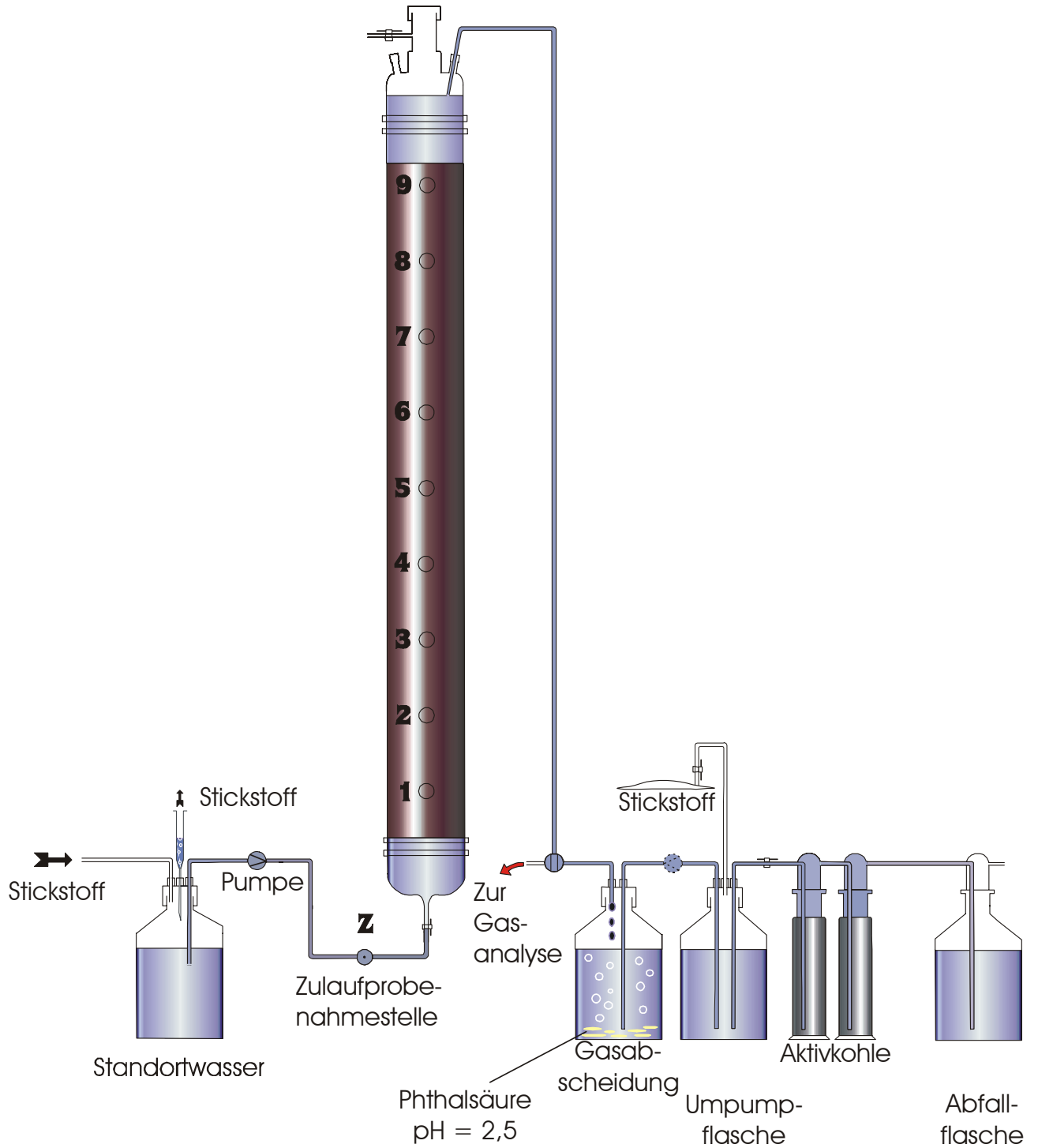


Abbildung 8 Die Versuchsanlage

### 2.4.2 Entnahme des Gases zur Analyse

In Abbildung 9 ist die Entnahme des gesammelten Gases dargestellt: Zwischen der Umpumpflasche (3) und der Gasabscheidungsflasche (5) wird eine Peristaltikpumpe (4) angebracht. Am 3-Wege-Hahn (6) wird eine Gassammeleinrichtung mit NaOH-Lösungen zum  $\text{CO}_2$ -Auffang (7), das Gassammelgefäß (8) und ein Ablaufgefäß (9) angeschlossen. Der 3-Wege-Hahn wird in die Auspumpstellung gebracht. Bevor mit dem Auspumpen begonnen wird, wird der 2-Wege-Hahn (2) geschlossen, damit keine Aktivkohle und keine kontaminierte Flüssigkeit in die Umpumpflasche gelangen kann. Es muss außerdem zum Druckausgleich der 2-Wege-Hahn am Stickstoffbeutel (1) geöffnet werden.

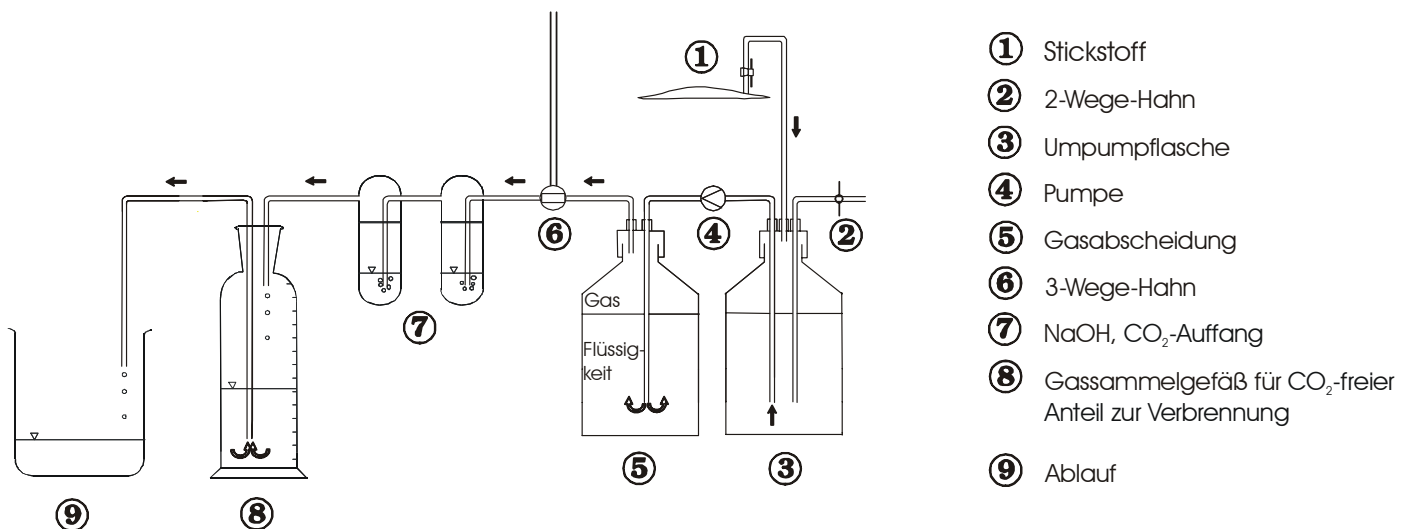


Abbildung 9 Auspumpvorgang des Gases

Nach diesen Arbeitsschritten kann die Pumpe eingeschaltet werden. Sie fördert die Flüssigkeit aus der Umpumpflasche in die Gasabscheidung, was zur Folge hat, dass das Gas über den 3-Wege-Hahn durch die Natronlauge gedrückt wird. In der Natronlauge wird der  $\text{CO}_2$ -Anteil des Gases als Carbonat aufgefangen. Der  $\text{CO}_2$ -freie Anteil gelangt in das skalierte Gassammelgefäß und verdrängt die Flüssigkeit in den Ablauf. Da auch die Gasabscheidungsflasche skaliert ist, ist die gesamte Gasmenge bekannt. Durch Subtraktion des  $\text{CO}_2$ -freien Anteils von der Gesamtmenge kann auf diese Weise der  $\text{CO}_2$ -Volumenanteil des Gases ermittelt werden.

### 2.4.3 Saurer Aufschluß des Säuleneeluates

Um festzustellen, ob durch biologischen Abbau schon eine Mineralisation der Schadstoffe stattgefunden hat und ob sich der dabei entstandene  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ -Anteil noch in der Lösung befindet, wird ein Teil der Lösung aus der Säule entnommen und auf seinen radioaktiven  $\text{CO}_2$ -Gehalt hin untersucht. Um das  $\text{CO}_2$  aus der Lösung auszutreiben, wird diese mit Phosphorsäure (10 %) in der dargestellten Apparatur (Abbildung 10) aufgeschlossen.

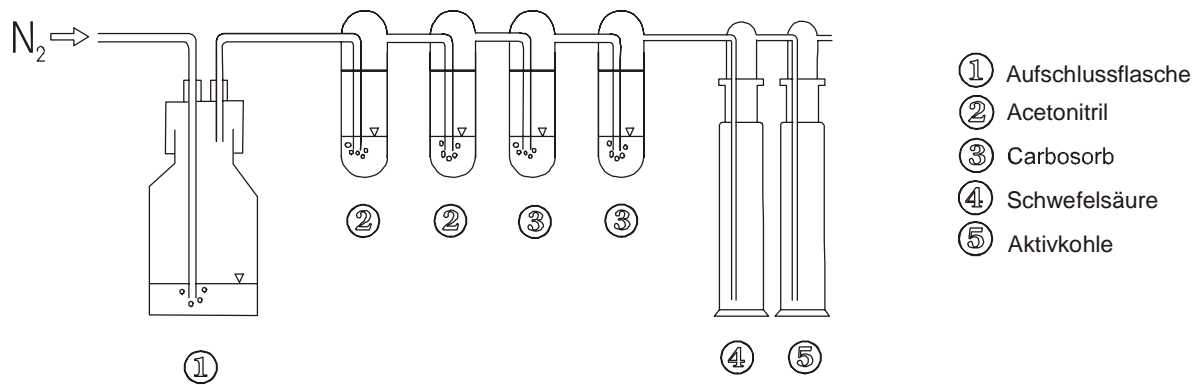


Abbildung 10 Versuchsaufbau für saure Aufschlüsse

Die mit einer Spritze aus der Säule entnommene Lösung wird durch ein am Kopf der Aufschlussflasche (1) befindliches Septum eingespritzt. Durch das selbe Septum wird die Phosphorsäure ebenfalls mit einer Spritze zugegeben. Die Aufschlussflasche befindet sich unter Stickstoffüberdruck, so dass entstehendes Gas aus dem Kopfraum in die sich anschließenden Gefäße befördert wird. Zunächst wird das Gas durch das Acetonitril in den ersten beiden Zentrifugengefäße (2) gedrückt. In jedem Gefäß befinden sich 45 ml Acetonitril. An dieser Stelle sollen organische Bestandteile des Gases absorbiert werden. Dabei kann es sich z.B. um flüchtige Ausgangssubstanzen oder Metabolite handeln. In den folgenden beiden Gefäßen (3) befinden sich je 10 ml Carbosorb zur Absorption des  $\text{CO}_2$ -Anteils des Gases. Die erste der beiden Gaswaschflaschen enthält konzentrierte Schwefelsäure (4) zur Vermeidung des Aus-

tritts von Dämpfen des Carbosorbs in die Umgebung. Die zweite Flasche (5) wird zur sicheren Dekontamination des Gases mit Aktivkohle befüllt.

Nach 30 Minuten wird der Stickstoffstrom unterbrochen. Teile des Acetonitrils und die gesamte Menge des Carbosorbs werden mit Szintillationscocktail versehen und auf ihre Radioaktivität hin im Flüssig-Szintillator vermessen. Es wird außerdem der Rest Lösung aus der Aufschlussflasche vermessen. Da zu Beginn ein Teil der in die Apparatur eingespritzten Lösung vermessen und die Spritze vor und nach Zugabe der Lösung gewogen wird, ist eine weitgehend verlustfreie, quantitative Erfassung in Bezug auf die Radioaktivitäten möglich.

#### 2.4.4 Analysenmethoden für die Feststoffe nach Abschluss der Säulenversuche

##### 2.4.4.1 Bestimmung der Gesamtradioaktivität

Nach Versuchsende wurde das Sediment aus den Säulen entnommen und in verschließbaren Gläsern kühl gelagert. Die Bestimmung des Gesamtanteils der Radioaktivität im Feststoff erfolgt wie in 2.2.2 beschrieben. Dabei wurden repräsentative Proben für die Verbrennung gewählt und die Radioaktivität auf die unterschiedlichen Segmente der Säulenfüllung hochgerechnet.

##### 2.4.4.2 Erfassen des extrahierbaren Anteils im Feststoff

Um die eigentliche Menge vom Trocken-Boden, und die verschleppte Aktivität mit der Reaktorlösung zu berechnen, wird zunächst an einer Parallelprobe der Wassergehalt der Bodenproben bestimmt werden. Die Wassergehaltbestimmung erfolgt nach DIN 18121. Die Probe wird bei 105 °C im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Zur Erfassung des extrahierbaren Anteils im Feststoff wurde wie folgt vorgegangen:

Die extrahierbaren Anteile der <sup>14</sup>C-Schadstoffe und -Metabolite im Boden werden mit Hilfe einer 3 stufigen Extraktion und anschließender Probenverbrennung ermittelt.

Die Verschleppung der Radioaktivität wird durch die Einwaage der Proben bei jeder Schritt bestimmt.

- 1. Stufe: 3g feuchten Bodens werden in Hugategläschen eingewogen und mit 3 ml einer Mischung aus Methanol und Wasser (50 Vol%:50 Vol%) versetzt. Inhalt des Röhrchens wird mit Hilfe eines Vortexmischers geschüttelt und 30 min im Ultraschalbad behandelt. Anschließend wird die Suspension bei 2700 U/min 20 min lang zentrifugiert. Die klare Lösung wird durch das Septum mit einer Spritze aus dem Röhrchen entnommen. Die Menge der Lösung wird bestimmt. Die Lösung wird szintillometrisch vermessen.
- 2. Stufe: In das Gläschen mit dem Bodenrückstand aus der Extraktion der 1. Stufe werden jetzt 3 ml Aceton zugegeben, kräftig mit dem Vortexmischer durchmischt und anschließend wie vorher im Ultraschalbad und in der Zentrifuge behandelt. Die klare Lösung wird ebenfalls durch das Septum mit einer Spritze entnommen, die Menge der Lösung ermittelt und szintillometrisch vermessen
- 3. Stufe: Nach der 2. Stufe werden in das Gläschen mit dem Bodenrückstand 2,8 ml Methanol und 0,2 ml einer 2 mol/l Natronlauge zugegeben. Diese wird kräftig mit dem Vortexmischer durchmischt und 1 h in einen Wasserbad bei 95°C hydrolisiert. Nach dem Abkühlen wird die Suspension bei 2700 U/min 20 min lang zentrifugiert. Der Überstand wird mit der Spritze abgezogen. Die Menge des Extraktes wird ermittelt und szintillometrisch vermessen.
- Nach der 3 stufigen Extraktion wird der nichtextrahierbare Anteil der <sup>14</sup>C-Schadstoffe und -Metabolite im Boden ermittelt. Hierzu wird der Bodensatz der 3. Stufe im Trockenschrank bei 60°C getrocknet und anschließend in der Verbrennungsanlage bei 900°C verbrannt. Das freigesetzte <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> wird im Carbosorb aufgefangen und szintillometrisch vermessen.

## 3 Ergebnisse

### 3.1 Sorptionsversuche

#### 3.1.1 Sorptionskinetiken

Die Sorptionskinetiken für Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol sind in Abbildung 11 dargestellt. Jeweils zwei Datenpunkte beruhen auf den extraktiv bestimmten Feststoffgebundenen Anteilen, 1 Datenpunkt stellt die durch Verbrennung bestimmten Feststoffgebundenen Anteile dar. Weiterhin findet sich jeweils eine Darstellung, bei der die Feststoff-/Wasser-Verteilungskoeffizienten gegen die Zeit aufgetragen sind, und bei der die feststoffgebundenen Anteile in % der anfänglich zugegebenen Substanzen dargestellt sind.

Die prozentuale Sorption von Carbazol ergibt bei den Extraktionen eine Spontansorption um 30 %. Dies ändert sich bis zum Abschluß der Versuche nach ca. 700 Stunden nicht mehr, kinetische Effekte sind nicht zu erkennen. Dagegen zeigen die Verbrennungen eine ständig zunehmende Sorption, so dass am Ende 65 % der zugegebenen Aktivität in feststoffgebundener Form vorliegt. Bereits hier zeigt sich, wie in allen anderen Kinetikversuchen auch, dass nur ein Teil der Sorbate extrahierbar, ein weiterer bis überwiegender Anteil aber in unter den Versuchsbedingungen nicht extrahierbarer Form vorliegt.

Bei den Darstellungen der  $K_p$ -Werte gegen die Zeit ergibt sich ein ähnliches Bild, allerdings nehmen auch die aus den extraktiv gewonnenen feststoffgebundenen Konzentrationen berechneten  $K_p$ -Werte im Laufe der Zeit zu, und zwar von  $K_p = 10$  auf etwa  $K_p = 28$ . Die Unterschiede zu den prozentual angegebenen Werten beruhen darauf, dass als Bezug bei letzteren die eingesetzte Aktivität genommen wird, bei den  $K_p$ -Werten dagegen stets die tatsächlich beim Versuchsende in der Wasserphase vorhandene Aktivität. Diese nimmt aber durch die stetige Bildung gebundener Rückstände ab. Somit ergeben sich zwei Prozesse, zum einen eine spontane Sorption ohne weitere kinetische Effekte, bei der die Sorbate extrahierbar sind, und eine darüber hinausgehende stetige Bildung gebundener Rückstände. Dementsprechend

steigen die durch Verbrennung bestimmten K<sub>p</sub>-Werte im Laufe der Zeit von ca. 10 auf K<sub>p</sub> = 58 an.

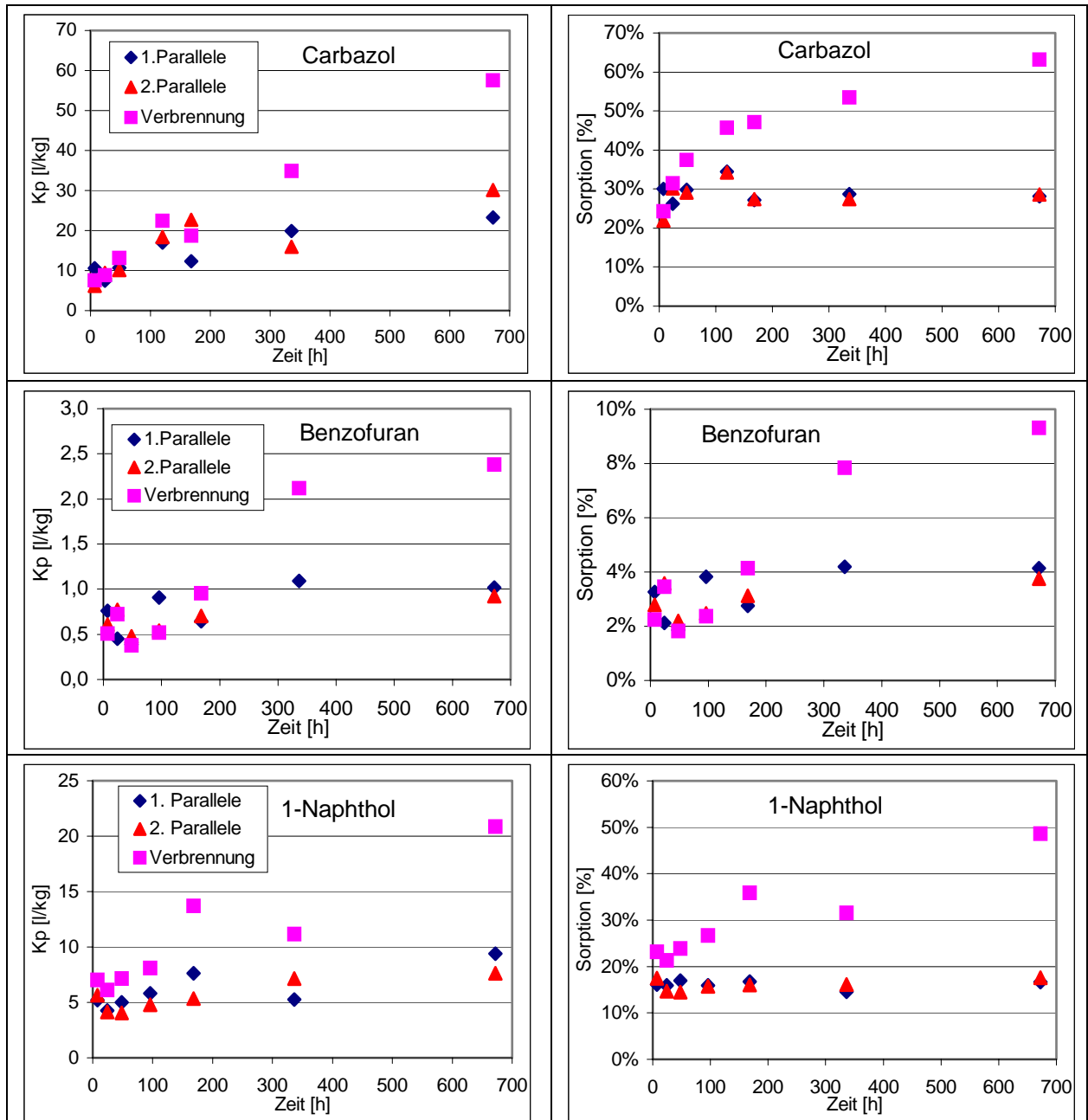


Abbildung 11 Sorptionskinetik für Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol an der Bodenprobe Castrop Rauxel, T14-Bohrung, 4,0-4,5 m, dargestellt als Verteilungskoeffizienten (links) bzw. prozentuale Sorption (rechts) in Abhängigkeit von der Versuchsdauer in Stunden

Benzofuran und 1-Naphthol zeigen ein qualitativ sehr ähnliches Bild wie Carbazol. Allerdings ist die Sorptivität von Benzofuran wesentlich geringer. Die anfängliche Spontansorption liegt bei  $K_p = 0,5$  bis  $0,8$ , am Ende betragen die Verteilungskoeffizienten 1 (Extraktion) bzw. 2,4 (Verbrennung). 1-Naphthol liegt in seiner Sorptivität zwischen Carbazol und Benzofuran. Die anfängliche Spontansorption ergibt  $K_p$ -Werte um 5, nach 700 Stunden um 8 (Extraktion) bzw. 21 (Verbrennung).

Zur Kontrolle der Ergebnisse lässt sich eine Bilanz herstellen. In diesem Fall wird der feststoffgebundene Anteil nicht durch Extraktion oder Verbrennung bestimmt, sondern allein aus der Differenz zwischen den eingesetzten Wasserkonzentrationen vor der Sorption und den Wasserkonzentration nach der Sorption berechnet. Soweit nicht Verluste z.B. durch Verflüchtigung oder biochemischen Abbau auftreten, sollte diese Differenz durch die Sorption an den Feststoffen entstanden sein. Es zeigte sich, dass die Ergebnisse aus der Bilanzrechnung und den Verbrennungen für Carbazol und 1-Naphthol jeweils gut übereinstimmen und nur geringe Verluste auftreten. Bei Benzofuran hingegen werden durch die Verbrennung lediglich etwa 50% der aus der Bilanz berechneten feststoffgebundenen Substanz wiedergefunden. Carbazol ist die flüchtigste der drei Substanzen und offensichtlich treten hier deutliche Verluste auf.

### 3.1.2 Sorptionsisothermen

Die doppeltlogarithmischen Darstellung der Sorptionsisothermen in der Abbildung 12 zeigt, dass die Gleichgewichte näherungsweise auf einer Geraden liegen und sich die Isothermen am besten mit der sog. Freundlich-Isotherme beschreiben lassen. Die Freundlich-Isotherme geht davon aus, dass die in einer Mehrschichtisorption sorbierten Teilchen selbst wieder mit dem gelösten Sorbat in Wechselwirkung treten und folgt der mathematische Beschreibung:

$$c_S = K_F * c_{eq}^{1/n}$$

Formel 2

bzw. als lineare Beziehung in der logarithmierten Form

$$\log c_S = \log K_F * \frac{1}{n} \log c_{eq} \quad \text{Formel 3}$$

$c_S$  : am Feststoff sorbierter Anteil [ $MM^{-1}$  ]

$c_{eq}$  : Konzentration in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen [ $ML^{-3}$  ]

$K_F$  : Freundlich-Konstante (empirische Konstante) [ $(L^3M^{-1})n$ ]

$1/n$  : Freundlich-Exponent (empirische Konstante) [-]

Häufig und insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und kleinen Konzentrationsspannen in der Lösung ist  $1/n$  nahezu oder gleich 1, und es liegt eine lineare Sorptionsisotherme vor (Henry-Isotherme), die sich beschreiben lässt durch:

$$c_S = K_P * c_{eq} \quad \text{Formel 4}$$

In diesem Fall wird der Proportionalitätsfaktor  $K_P$  als linearer Sorptionskoeffizient bezeichnet.

Nach [34], lässt sich das Sorptionsverhalten nach den  $K_F$ -Werten der Freundlich-Isotherme folgendermaßen beurteilen:

$K_F < 2$ : sehr geringe Sorption,

$K_F = 2 - 20$ : geringe Sorption,

$K_F = 20 - 50$ : mittlere Sorption,

$K_F = 50 - 200$ : starke Sorption,

$K_F > 200$ : sehr starke Sorption.

Die Ergebnisse der Bestimmungen der Sorptionsisothermen finden sich in Tabelle 4 und Abbildung 12. Wie Tabelle 4 zeigt, lassen sich die Ergebnisse mit hohen Signifikanzen ( $r = 0,996$  bis  $0,998$ ) als Freundlich-Isothermen darstellen. Darüber hinaus liegt der Freundlich-Exponent  $1/n$  für Carbazol und 1-Naphthol mit  $0,94$  und  $0,95$  nahe bei 1, so dass sich die Sorption mit Hilfe der Henry-Isotherme als sog. lineare Sorption berechnen lässt.

Die Versuche hatten jeweils eine Versuchsdauer von 48 Stunden. In dieser Zeit treten noch keine nachweisbaren kinetischen Effekte bezüglich der Bildung nicht extrahierbarer Rückstände auf. Die durch Extraktion und Verbrennung bestimmten Feststoffgebundenen Konzentrationen unterschieden sich praktisch nicht. Dementsprechend repräsentieren die Freundlich-Koeffizienten die Spontansorption. Die so ermittelten  $K_f$ -Werte stehen in voller Übereinstimmung mit den entsprechenden  $K_p$ -Werten aus den Anfangszeiten der Kinetikversuche.

Tabelle 4 Sorptionsisothermen für Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol: Freundlich-Koeffizienten  $K_f$ , Freundlich-Exponenten  $1/n$  sowie Korrelationskoeffizienten  $r$

Substanz	$K_f$	$1/n$	$r$
Carbazol	8,2	0,94	0,998
Benzofuran	0,83	0,79	0,998
1-Naphthol	7,1	0,95	0,996

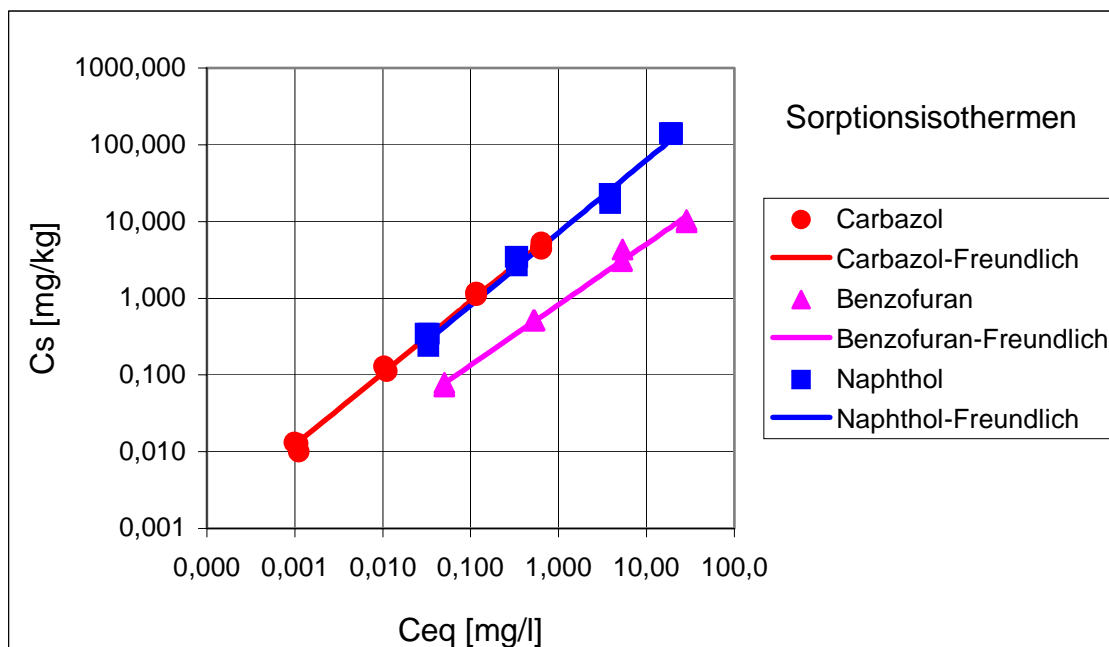


Abbildung 12 Sorptionsisothermen für Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol

### 3.1.3 Sorptions- und konsekutive Mehrfach-Desorptionsversuche

Die Desorption der Schadstoffe ist abhängig von der Stärke der Bindungen am Feststoff. Bei schwachen Bindungen stellt sich bei der Sorption und der anschließenden Desorption der selbe Gleichgewichtszustand ein (vollständige Desorption). Die Sorptions- und Desorptionsisothermen sind in diesem Fall deckungsgleich [32]. Eine Verschiebung zwischen Sorptions- und Desorptionsisothermen tritt auf, wenn die Sorption nicht vollständig reversibel ist. Geringe Abstände zwischen Sorptions- und Desorptionsisothermen deuten auf schwächere Bindungen, größere Abstände auf stärkere Bindungen hin. Hierbei nehmen die Verteilungskoeffizienten von Desorptionsschritt zu Desorptionsschritt unterschiedlich stark zu.

Die zunehmende Sorption bei aufeinander folgenden Desorptionsschritten könnte nach [33], so gedeutet werden, dass ein Teil der Schadstoffe "resistierend" von der Feststoffmatrix gebunden wird. Verbindet man die zueinander gehörenden Sorptions- und konsekutiven Desorptionswerte wie im Beispiel der Abbildung 13 mit einer Geraden, so schneidet diese an der Stelle die y-Achse, die dem resistierend gebundenem Anteil entspricht.

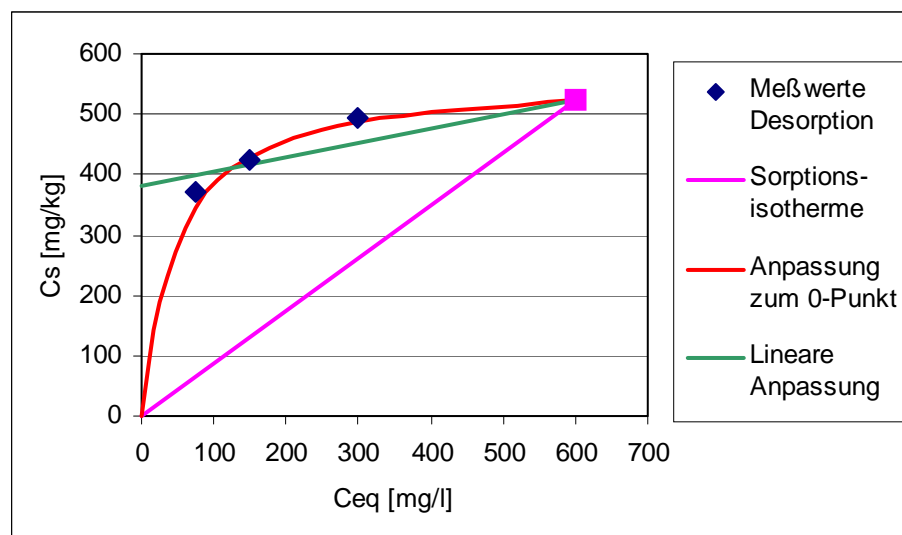


Abbildung 13 Beispiel für die Auswertung eines konsekutiven Desorptionsversuches mit Angabe des am Feststoff sorbierten Schadstoffanteils ( $c_s$ ) über der Konzentration in der Lösung ( $c_{eq}$ ).

Die Ergebnisse der Abbildung 13 lassen auch eine andere Deutung zu: Würde man die Desorptionsschritte beliebig häufig wiederholen, dann würde die Desorptionskurve nicht einer Geraden folgen, sondern wieder dem Nullpunkt zustreben (Abbildung 13, rote Linie). Derartige "Hysterese-Erscheinungen" treten oft als kinetischer Effekt auf; in diesem Fall würde die Desorption wesentlich langsamer verlaufen als die Sorption, jedoch zur selben Gleichgewichtseinstellung führen. Um solche Kinetischen Effekte zu erkennen, wurden die aufeinanderfolgenden Desorptionsschritte so oft wiederholt, bis sich ein eindeutiges Bild ergab. Für Carbazol ergaben sich 6 Desorptionsschritte, für Benzofuran und 1-Naphthol jeweils 4 Desorptionsschritte.

In Abbildung 14 ist der feststoffgebundene Anteil jeweils gegen die Wasserkonzentration bei den verschiedenen Desorptionsschritten dargestellt. Die Feststoffgebundenen Anteile wurden in diesem Fall aus der Bilanz berechnet (s. 3.1.1). Beim Carbazol zeigt sich, dass zunächst ein erheblicher Anteil des sorbierten Carbazol in den ersten beiden Schritten wieder frei gesetzt werden kann. In den darauf folgenden vier Schritten findet praktisch keine weitere Freisetzung der feststoffgebundenen Anteile mehr statt. Der verbleibende Anteil repräsentiert also den resistierend gebundenen Anteil.

Im Gegensatz zum Carbazol wird sowohl Benzofuran als auch 1-Naphthol praktisch vollständig resistierend gebunden.

#### 3.1.4 pH-abhängige Sorption

Die Ergebnisse zu den Sorptionsbestimmungen unter variierenden pH-Bedingungen finden sich in Abbildung 15. Es zeigt sich allerdings, dass im geprüften pH-Bereich, pH 4 bis pH 9, bei keinem der drei Sorbate ein deutlicher pH-Einfluss festzustellen ist. Beim Carbazol streuen die Werte deutlich, so dass eventuelle Effekte überlagert werden. In den beiden anderen Fällen sind die Unterschiede nur gering und wahrscheinlich nicht signifikant.

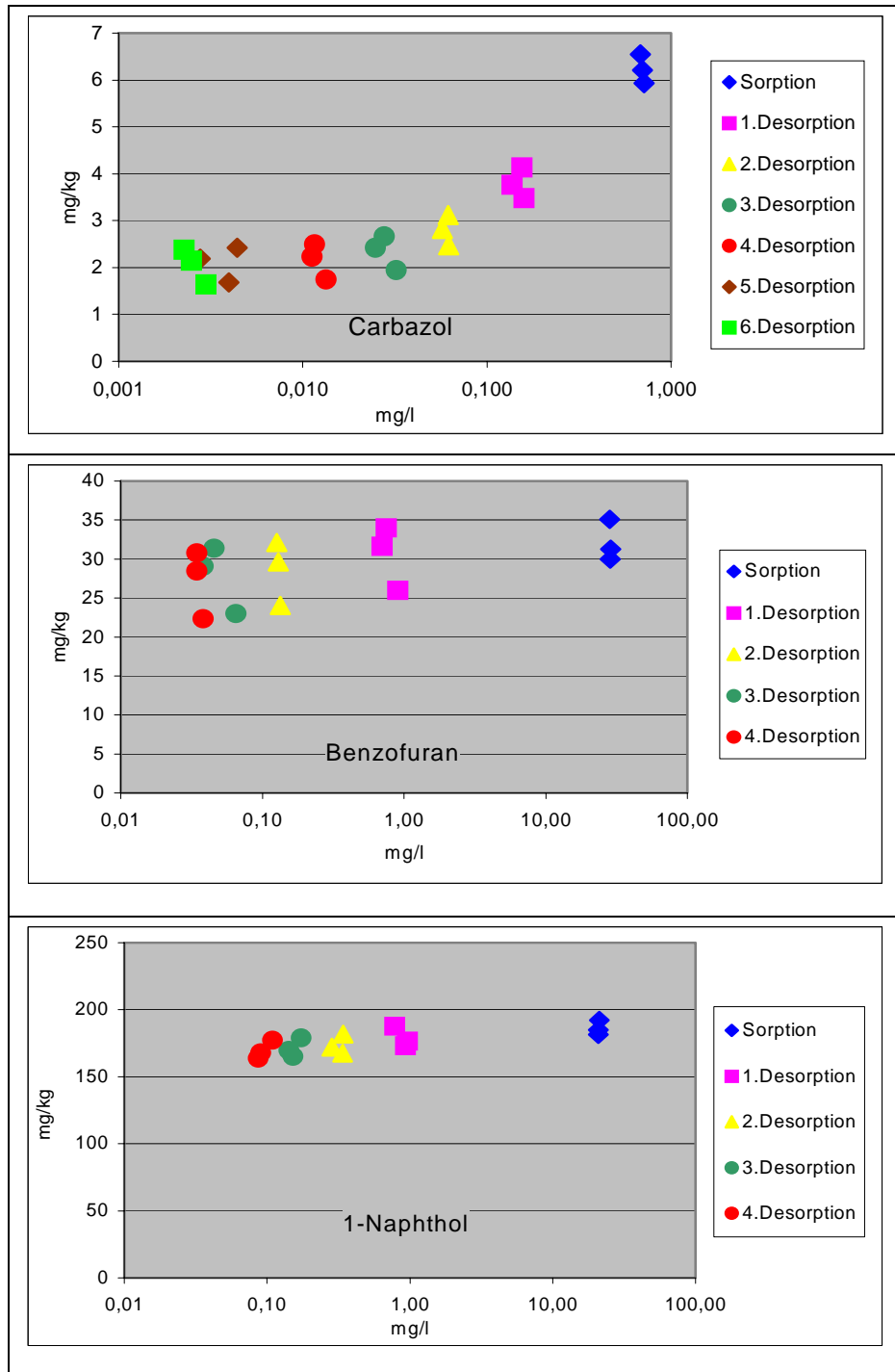


Abbildung 14 Konsekutive Mehrfachdesorptionen mit Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol

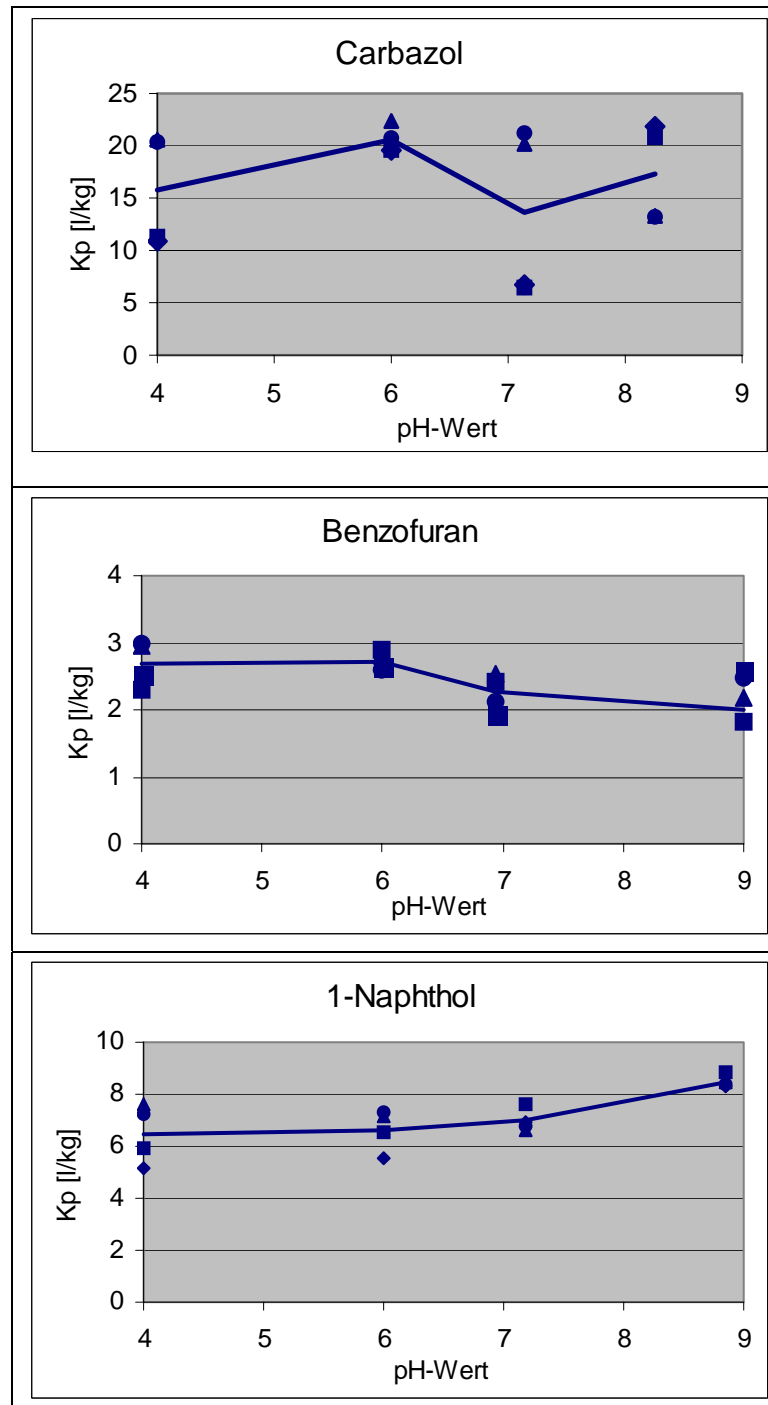


Abbildung 15 pH-abhängige Sorption für Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol

## 3.2 Abbauversuche

Die Abbauversuche wurden in drei aufeinander folgenden Phasen durchgeführt:

1. Nach den Vorbereitungsversuchen und der Entwicklung der Säulenanlage wurde als *Testbetrieb* zuerst ein Versuch durchgeführt, der die Probleme bei dem Betrieb der Anlage zeigen sollte, (3.3).
2. Nach Behebung technischer Probleme wurde ein *Testabbauversuch mit <sup>14</sup>C-Glukose* durchgeführt, um die Funktionstüchtigkeit der Säule unter versuchsnahen Bedingungen zu überprüfen (3.4).
3. Nach diesem Versuch wurde mit den eigentlichen *Abbauversuchen mit den 3 ausgewählten Schadstoffen* durchgeführt (3.5).

## 3.3 Testbetrieb

### 3.3.1 Versuchsablauf

Vor den eigentlichen Abbauversuchen wurde zunächst ein Testbetrieb zur Beantwortung technischer Fragen, Erprobung von Arbeitsabläufen wie Messung und Kontrolle der relevanten Parameter, Wartungsarbeiten und Reparaturen durchgeführt. Dazu wurde die Säule mit ca. 1200 g Normsand im unteren Bereich (Probenahmestelle 1 bis 7) und ca. 260 g der Mischung aus Bodenprobe und Normsand im Bereich der Probenahmestellen 8 und 9 befüllt.

Um anaerobe Mikroorganismen in der Säule anzusiedeln wurde zunächst der Säuleninhalt mit Hilfe einer Klärschlamm-/Hafenschlicksuspension und Nährlösung für Sulfatreduzierer (s. 2.1.4) angeimpft. Der Inhalt wurde 20 Tage in der Säule stehen gelassen. Während dieser Zeit wurden täglich das Redoxpotential, der pH-Wert und der Sauerstoffgehalt am Kopf der Säule gemessen und notiert. Um einen besseren Überblick über die Entwicklung in der Säule zu bekommen, wurden außerdem Proben an einigen Ports genommen und Sauerstoffgehalt, Redoxpotential und pH-Wert mit Hilfe der in Abbildung 17 beschriebenen Messapparatur ermittelt. Anhand der

Messwerte und der Gasbildungsrate wurde das durch die Mikroorganismenaktivität bestimmte Milieu charakterisiert, und bei Bedarf wurde weitere Lösung in die Säule gepumpt.

Nach der 20tägigen Animpfungsphase wurde 30 Tage lang Leitungswasser durch die Säule gepumpt. Das Leitungswasser wurde vor dem Einpumpen mittels Ultraschallbad und Strippen mit Stickstoff von Sauerstoff befreit. Auch während dieser Phase wurden laufend das Redoxpotentials, der pH-Wert und der Sauerstoffgehalt gemessen.

### 3.3.2 Gasentwicklung

In der skalierten Gasabscheidungsflasche wurden bis zum Versuchsende insgesamt 320 ml Gas gesammelt. Durch das Leiten des Gases über Natronlauge beim Auspumpen (s. Abbildung 9) konnte auf einen Anteil von 80 ml CO<sub>2</sub> geschlossen werden. Abbildung 16 zeigt den Verlauf der Gasentwicklung.

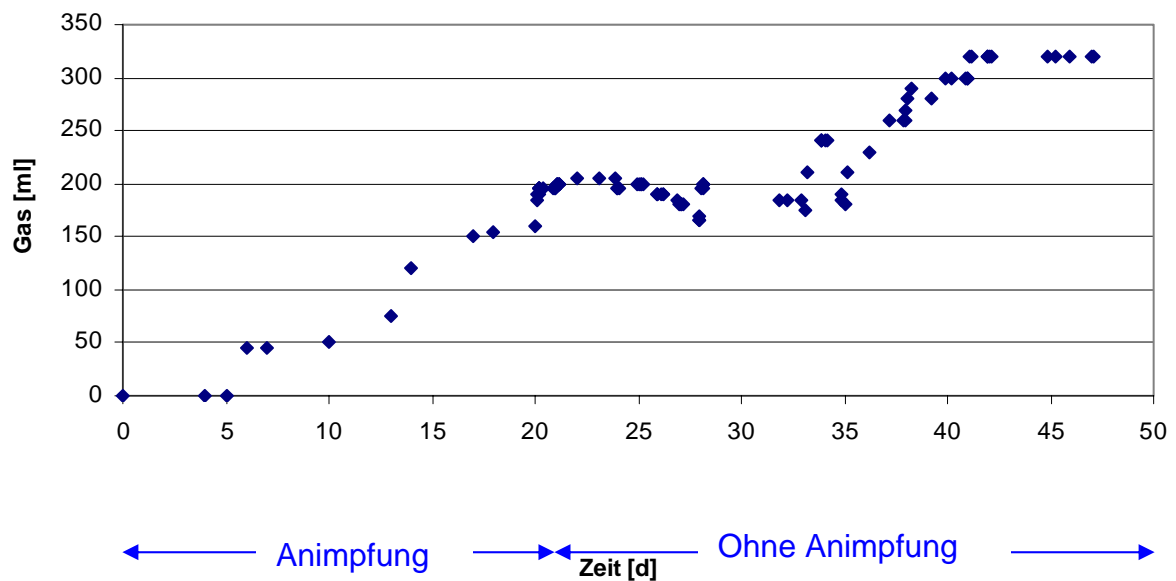


Abbildung 16 Gasentwicklung im Testbetrieb

Die Beobachtung der Gasentwicklung und die Funktionstüchtigkeit der Gasabscheidung wurden allerdings durch unterschiedliche Druckverhältnisse und

-schwankungen in der Anlage beeinträchtigt, da diese den Pegel in der Gasabscheidungsflasche verändern und somit die abgelesene Gasmenge verfälscht werden konnte. Dieses Effekt kann Grund für ein Abnehmen der gesammelten Gasmenge in der Flasche betrachtet werden. In der Folge gelang es, die Druck- und Temperaturschwankungen soweit wie möglich zu minimieren bzw. zu eliminieren. Aus diesem Grund wurde nachfolgend die Öffnung der Säule am Säulenkopf vermieden und die Messungen der o.g. Parameter erfolgten im Kopfraum ebenso wie an den Ports extern durch Probenentnahme mit Hilfe einer Spritze und Messung mit Hilfe der in Abbildung 17 beschriebenen Messapparatur.

### 3.3.3 Milieuparameter

Es war notwendig herauszufinden, ob sich die anaeroben Mikroorganismen bei der eingestellten Durchflussrate im Säulinhalt ansiedeln und verbleiben konnten. Die Aktivität der Mikroorganismen wurde durch Messung des Redoxpotentials und des pH in der Säule indiziert. Zur Überprüfung der anaeroben Verhältnisse wurde zusätzlich der Sauerstoffgehalt gemessen. Zur Messung dieser Parameter wurde mit einer Spritze durch ein Septum Lösung aus dem Säulenkopf entnommen. Diese Lösung wurde in die Messapparatur (Abbildung 17) gegeben, mit der es möglich war die Probe unter Sauerstoffausschluss extern zu messen.

Nachfolgend sind die Messwerte, die während der Erprobung der Säulanlage aufgenommen wurden, dargestellt.

#### pH-Wert:

In der zu Beginn mit der Bakteriensuspension und Nährlösung gefüllten *Zulaufflasche* wurde ein pH-Wert nahe 8 gemessen. Das pH *am Kopf der Säule* nähert sich nach 20 Tagen diesem Wert an. Im folgenden Diagramm (Abbildung 18) sind die am Kopf der Säule während des Testbetriebes gemessenen pH-Werte wiedergegeben. Die pH-Werte lagen im Bereich zwischen 7 und 8 und spiegeln günstige Bedingungen für die Aktivität von Mikroorganismen wider.

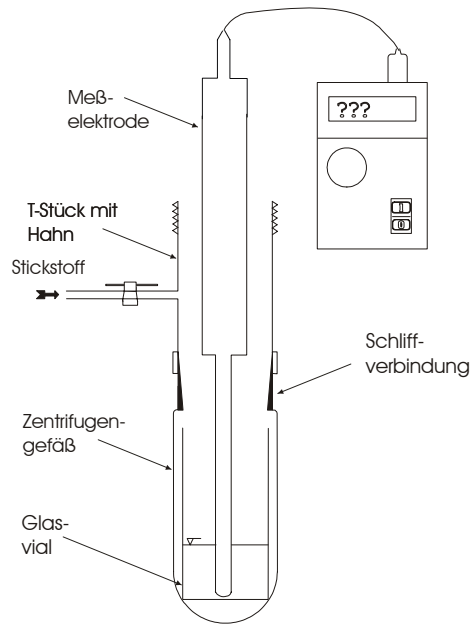


Abbildung 17 Meßapparatur für die aus der Säule entnommene Lösung

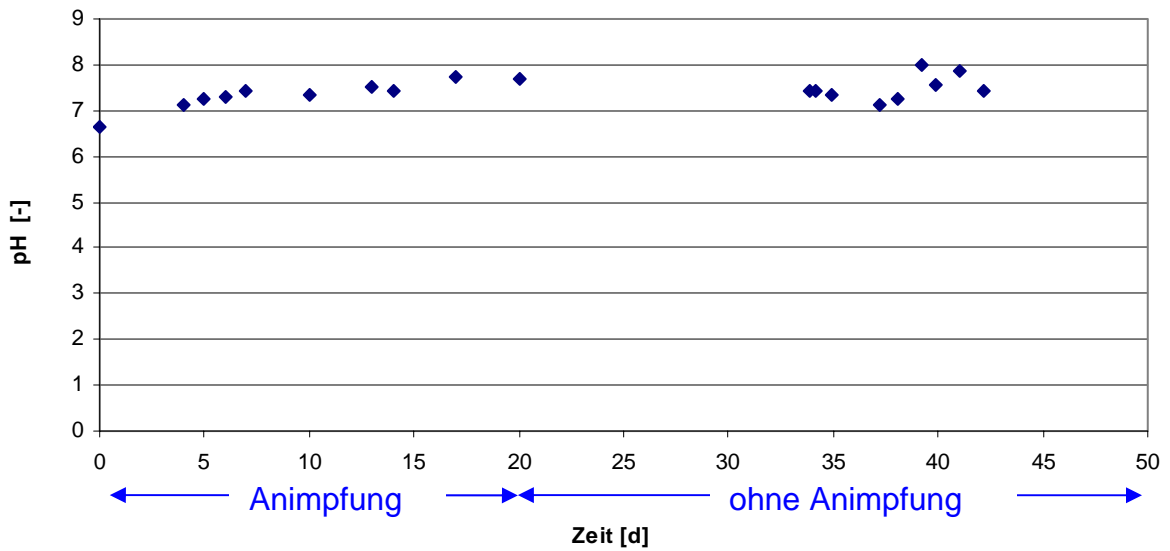


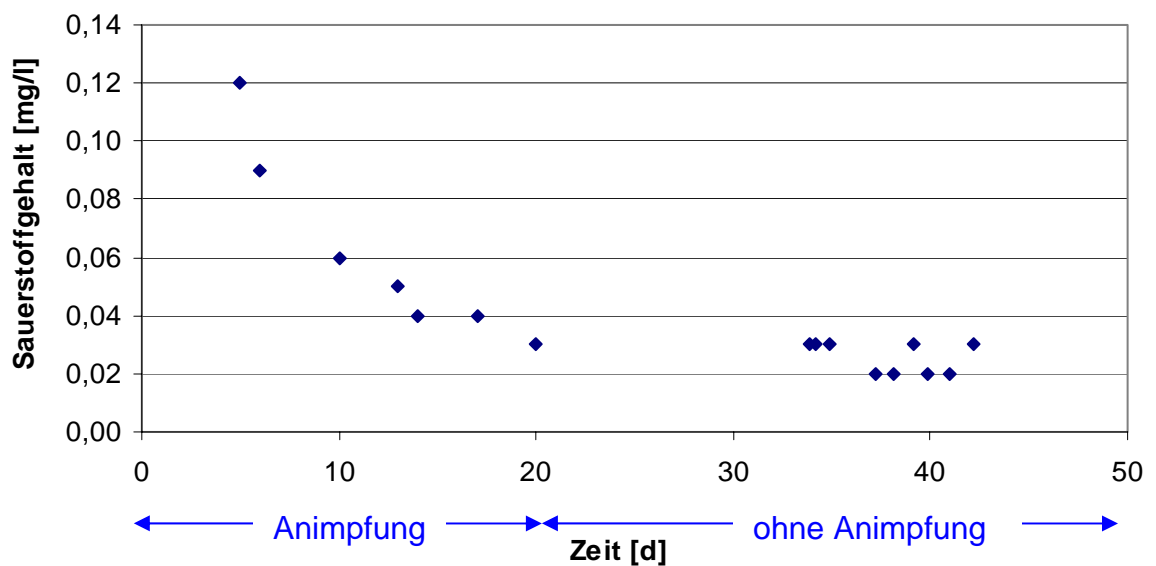
Abbildung 18 Verlauf des pH-Wertes am Kopf der Säule im Testbetrieb

Sauerstoffgehalt:

In Abbildung 19 sind die gemessenen Sauerstoffkonzentrationen während der Versuchsdauer in der flüssigen Phase der Säule zu sehen. Die scheinbar anfänglich vorhandenen Spuren vom Sauerstoff verschwanden mit fortschreitender Zeit. Allerdings liegen sämtliche Geräteanzeigen im Bereich der Nachweisempfindlichkeit der Elektrode; Werte um und unter  $0,04 \text{ mg/l O}_2$  sind mit Sicherheit nicht mehr signifikant von 0 unterschieden.

Nach der Abfall der Sauerstoffkonzentration wurde die Animpfungsphase beendet und mit dem Betrieb der Säule mit Leitungswasser begonnen.

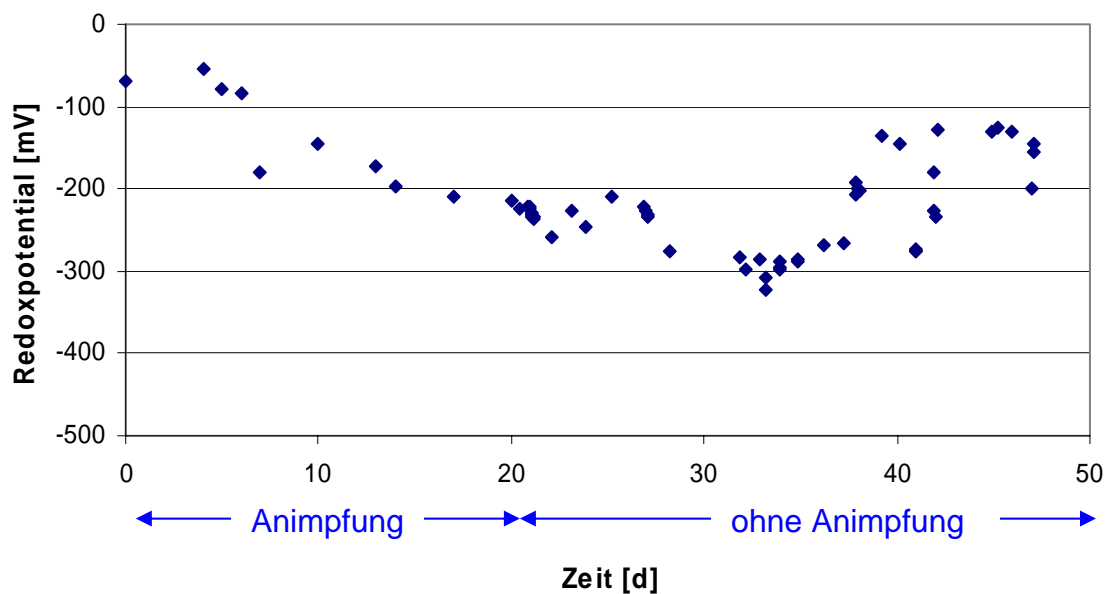
Abbildung 19 Verlauf des Sauerstoffgehaltes am Kopf der Säule im Testbetrieb



Redoxpotential:

In Abbildung 20 ist der Verlauf des Redoxpotentials im Laufe des Versuches dargestellt. Die Werte wurden mit einer Silber / Silberchlorid - Elektrode gemessen und auf die Standardwasserstoffelektrode (NHE) als Bezugselektrode umgerechnet. In dieser Darstellung wurde die Evaluation der Werte durch die Ansprechzeiten der Elektroden, sowie die verschiedenen Anzeigewerte von unterschiedlichen Elektroden berücksichtigt. In der zu Beginn mit der Bakteriensuspension und Nährlösung gefüllten Zulaufflasche wurde ein Redoxpotential zwischen  $-100$  und  $0$  mV festgestellt. Die Werte der Zulaufflasche liegen etwas höher als diejenigen, die sich nach der Animpfungsphase (ungefähr 20 Tage) am Kopf der Säule einstellten.

Abbildung 20 Korrigiertes Redoxpotential (vs. NHE) am Kopf der Säule im Testbetrieb



Nach der Animpfungsphase wurde sauerstoffreies Leitungswasser in die Säule eingepumpt. Obwohl dieses ein viel höheres Redoxpotential, zwischen  $150$  und  $200$  mV, besaß, konnte am Säulenkopf nach ca. 35 Tagen ein niedrigeres Potential als das Redoxpotential des Zulaufwassers beobachtet werden. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass sich in der Säule eine Lebensgemeinschaft von anaeroben Mikroorganismen etabliert hat.

Aufgrund der vorliegenden Daten lässt es sich ableiten, dass im gesamten Versuchszeitraum, auch während des Betriebes der Säule mit Leitungswasser und ohne kontinuierliche Animpfung, eine mikrobielle anaerobe Aktivität vorhanden war.

### 3.4 Testabbauversuch mit $^{14}\text{C}$ -Glukose

Das zum Ende des Testbetriebes hin steigende Redoxpotential warf die Frage auf, ob die Abbaufähigkeit von organischen Stoffen im Inneren der Säule noch gewährleistet war. Aus diesem Grund wurde im Anschluss an den Testbetrieb in der gleichen Säule ein Abbau-Versuch mit  $^{14}\text{C}$ -markierter und nicht markierter Glucose (Gesamtkonzentration 1g/l) durchgeführt. Zur Verfolgung der Kinetik des Abbaus wurden während des Versuchs Durchbruchkurven aufgenommen. Hierzu wurde an den 9 Probenahmestellen der Säule (Abbildung 8) Lösung entnommen und deren Radioaktivität mittels  $\beta$ -Szintillationszählung bestimmt.

Nach einer Versuchsdauer von 22 Tagen ergaben sich die in Abbildung 21 dargestellten Radioaktivitätskonzentrationsverläufe an den verschiedenen Ports. Nach dieser Zeit war der vollständige Durchbruch an den meisten Ports noch nicht erfolgt. Als Grund dafür wurde die sorptive Bindung der Glucose an Huminstoffe in der Säulenfüllung vermutet. Dies wurde nach der Beendigung des Versuches durch Verbrennung des Sedimentes und Messung der freigesetzten Aktivität bestätigt.

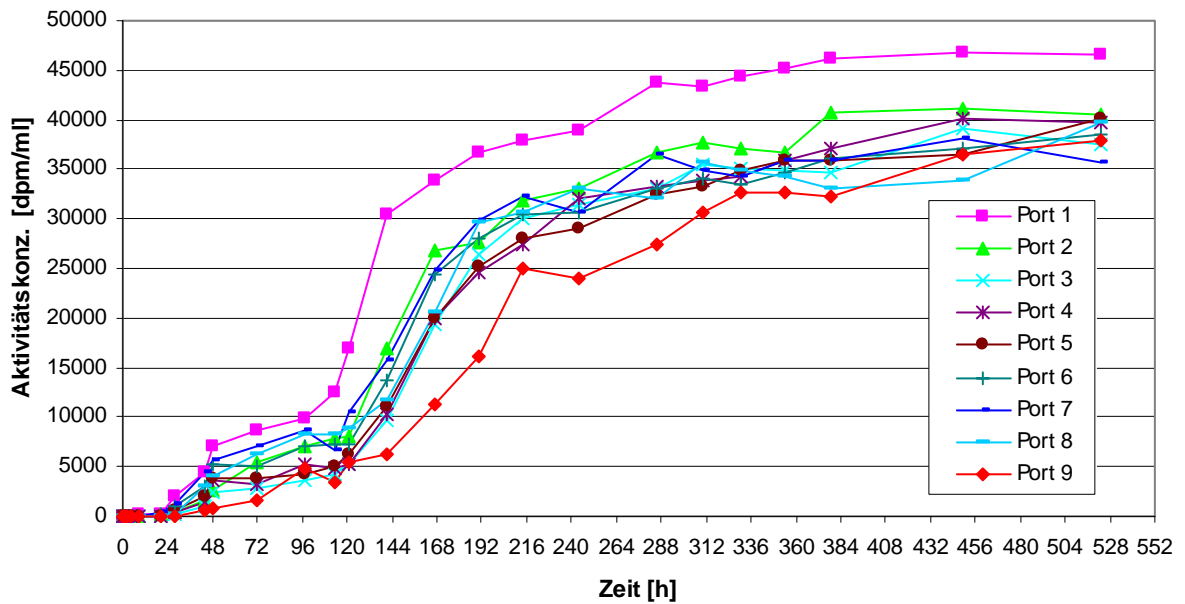


Abbildung 21 Radioaktivitätskonzentrationen von  $^{14}\text{C}$ -Glucose bei den Probenahmestellen, Abbau-Test-Versuch

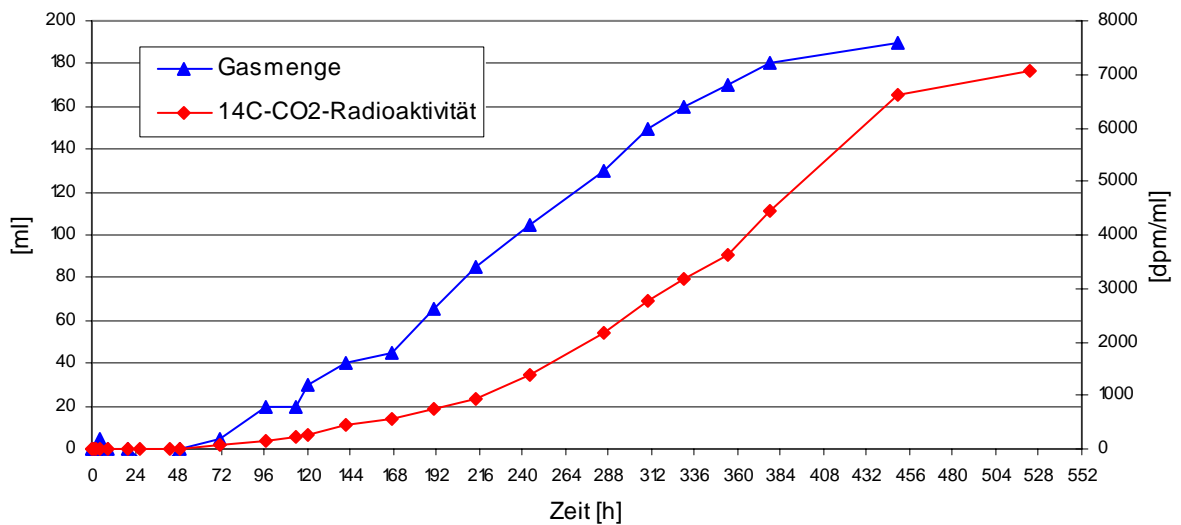


Abbildung 22 Gasentwicklung im Abbau-Test-Versuch

Außerdem wurde der Abbau der Glucose und dadurch die Funktionstüchtigkeit der Säule durch Untersuchungen der verschiedenen Fraktionen festgestellt. Die Entwicklung des durch den mikrobiellen Abbau der Glucose in diesem Testversuch entstandenen Gases und dessen  $^{14}\text{C}$ -CO<sub>2</sub>-Anteils (Bestimmung durch Verbrennung) ist in Abbildung 22 zu sehen.

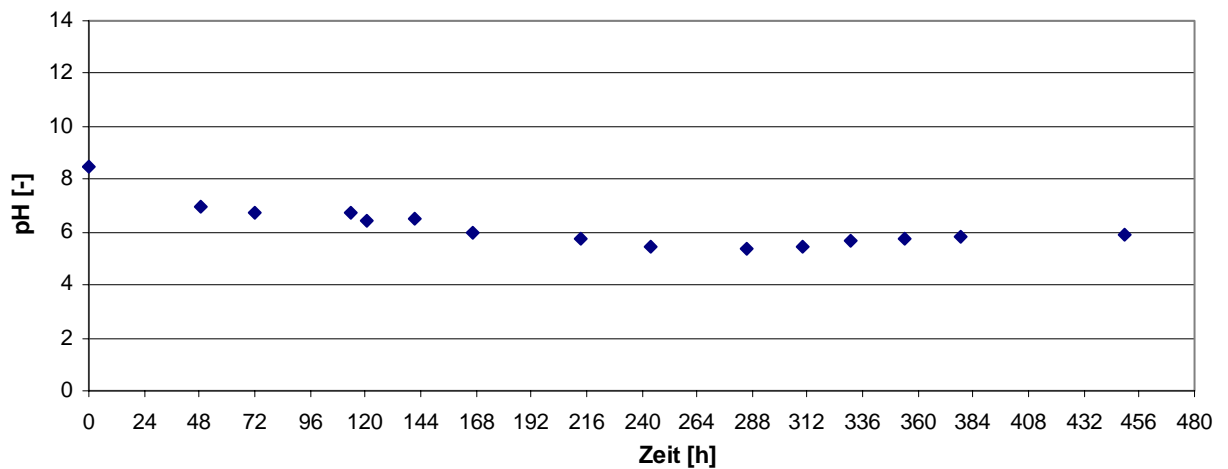


Abbildung 23 pH-Werte der flüssigen Phase im Abbau-Test-Versuch

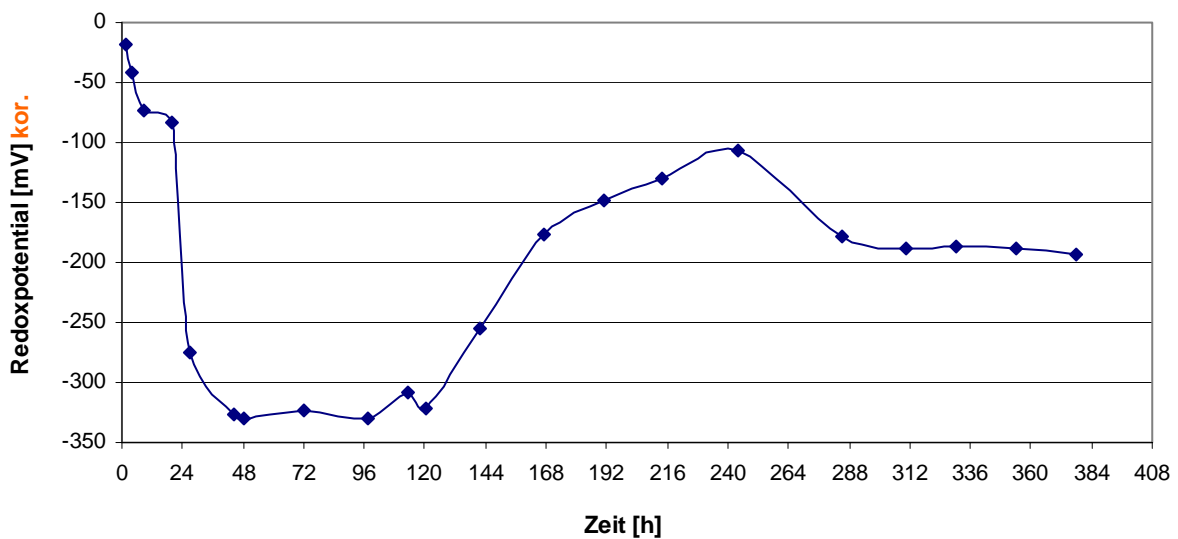


Abbildung 24 Redoxpotential (vs. NHE) der flüssigen Phase im Abbau-Test-Versuch

Auch in diesem Versuch wurde der Sauerstoffgehalt zur Überprüfung der anaeroben Verhältnisse bestimmt, und bestätigte die reduzierenden Verhältnisse während der gesamten Versuchszeit.

Zur Kontrolle der Aktivität der Mikroorganismen wurden der pH-Wert und das Redoxpotential in der flüssigen Phase am Säulenkopf gemessen. In Abbildung 23 und Abbildung 24 sind die Verläufe dieser Parameter während dieser Versuch zu sehen.

Der Grund für den Anstieg des Redoxpotentials nach 120 h kann das Sinken des pH-Wertes (s. Abbildung 23) durch nicht vollständigen Abbau eines Anteils der Glucose zu Essigsäure sein. Unter sauren Bedingungen kann die Aktivität der Mikroorganismen vermindert sein.

Nach Beendigung des Vorversuches wurde die Anlage demontiert und die Radioaktivität in den verschiedenen Phasen der Anlagenteile zur Erstellung einer  $^{14}\text{C}$ -Bilanz mit dem  $\beta$ -Szintillometer gemessen. Die Bilanz ist in Tabelle 5 zu sehen. Insgesamt konnten 72,3 % der zugeleiteten Radioaktivität wiedergefunden werden. Die in den einzelnen Anlagenteilen festgestellten Radioaktivitäten sind in Abbildung 25 dargestellt. Für die im Verlauf des Versuchs in die Säulenanlage gelangte Radioaktivität ( $95,3 \cdot 10^6$  dpm) wurden die an der Zulaufprobenahmestelle gemessene Radioaktivitätskonzentrationen herangezogen. Der größte Anteil dieser Radioaktivität findet sich in den Flüssigphasen der Gasabscheidung und der Umpumpflasche wieder. Die Radioaktivität in der Aktivkohle wurde aufgrund der gemessenen Radioaktivität in der Umpumpflasche und einer Durchflussmenge von etwa 2 Litern auf maximal  $10 \cdot 10^6$  dpm berechnet. Weitere große Anteile der Radioaktivität wurden in der Flüssigphase der Säule und im unteren Bereich des Normensandes festgestellt. Die Radioaktivität des Flüssiganteils in der Säule setzt sich aus dem nach Versuchsende bestimmten Anteil in der Säule ( $6,36 \cdot 10^6$  dpm) und den im Verlauf des Versuchs durch Probenahme entnommenen Anteil der Flüssigphase ( $2,18 \cdot 10^6$  dpm) zusammen.

Die drei für die Säulenfüllung (Normensand und Mischung aus Sediment / Normensand) in Abbildung 25 dargestellten Radioaktivitäten wurden durch Verbrennung von insgesamt 3 Bodenproben mit Einwaagen von 3 bis 6 Gramm bestimmt.

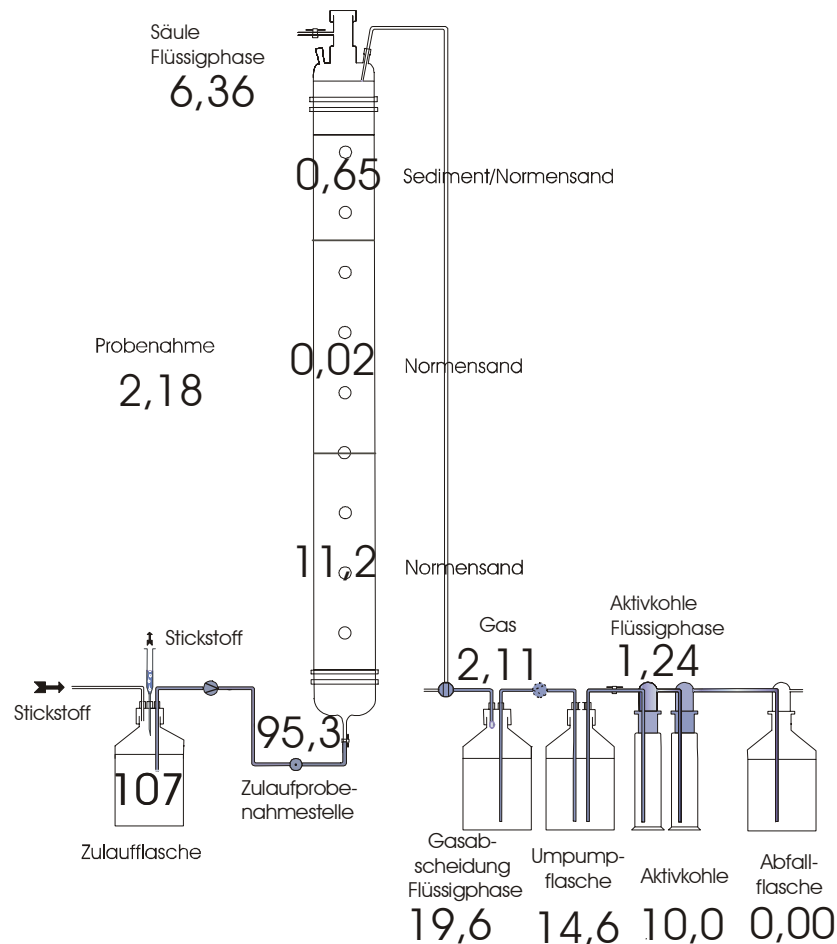


Abbildung 25 Nach dem Abbau-Test-Versuch festgestellte Radioaktivitäten in  $10^6$  dpm in den verschiedenen Anlagenteilen

Die Werte zeigen deutlich die starke Sorption im unteren Teil der Säulenfüllung. Die im Vergleich zur im mittleren Teil gemessene, große Radioaktivität im oberen Teil der Säule macht die unterschiedlichen Sorptionseigenschaften des Normensandes und der Mischung aus Standortmaterial/Normensand deutlich. Sie werden durch den höheren organischen Anteil und die Korngrößenverteilung des Standortmaterials beeinflusst. In diesem Teil spielt zusätzlich zur Sorption auch die Einbindung in Biomasse eine Rolle. Die Wiederfindung im Sediment kann durch die Wahl einer größeren Anzahl von Proben für die Bestimmung der Radioaktivität durch Verbrennung bei den eigentlichen Abbauversuche verbessert werden.

Tabelle 5 Festgestellte Radioaktivitäten in den verschiedenen Kompartiments der Säulenanlage nach Beendigung des Abbau-Test-Versuchs

Ort der Messung	Kompartiment	Festgestellte Radioaktivität	Anteil
		[10 <sup>6</sup> dpm]	[%]
Zulaufprobenahmestelle	Zulauflösung	95,3	100,0
Gasabscheidung	Gas (Kohlenstoffdioxid-Anteil)	2,11	2,2
Extern/Spritzenreinigung	Spülwasser	0,89	0,9
Säule nach Versuchsende	Flüssigphase	6,36	6,7
Säule oben nach Versuchsende	Mischung aus Sediment/Normensand	0,65	0,7
Säule mitte nach Versuchsende	Normensand	0,02	0,0
Säule unten nach Versuchsende	Normensand	11,2	11,8
Probenahmeports der Säule	Flüssigphase	2,18	2,3
Gasabscheidung nach Versuchsende	Flüssigphase	19,6	20,6
Umpumpflasche	Flüssigphase	14,6	15,3
Aktivkohleflaschen	Flüssigphase	1,24	1,3
Aktivkohleflaschen	Aktivkohle	10,0	10,5
Abfallflasche	Flüssigphase	0,00	0,0
Minderbefund		26,4	27,7

Im abgeschiedenen Gas konnte mit Hilfe der in Abbildung 17 dargestellten Apparatur auf eine <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> –Aktivität von 2,11\*10<sup>6</sup> dpm geschlossen werden. Bei den eigentlichen Abbaubersuchen wird zusätzlich die Restradioaktivität in dem bereits auf <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> analysierten Gas durch Verbrennung der radioaktiven organischen Stoffe (z.B. <sup>14</sup>C-CH<sub>4</sub>) zu <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> quantitativ bestimmt, wodurch die Wiederfindung noch gesteigert werden kann.

Für die in der Zulaufflasche eingesetzte Radioaktivität wurde ein Wert von 107\*10<sup>6</sup> dpm berechnet. Die Differenz zur an der Zulaufprobenahmestelle festgestellten Radioaktivität deutet auf einen mikrobiellen Abbau der Glukose bereits in der Zulauffla-

sche hin. Hierfür sprechen auch die in der Zulaufflasche beobachteten Flocken. Als Konsequenz hieraus wurden die Schadstoffe in den eigentlichen Abbauprobieren an der Zulaufprobenahmestelle zudotiert.

Nach Beantwortung der technischen Fragen und Überprüfung der Funktionstüchtigkeit der Anlage wurde dieser Abbau-Test-Versuch abgeschlossen.

### 3.5 Abbauprobieren mit den ausgewählten <sup>14</sup>C-Schadstoffen

#### 3.5.1 Befüllung der Säulen für die Abbauprobieren

Nach Abschluss der Vorversuche wurden die drei Versuchssäulen entleert und für die eigentlichen Abbauprobieren unter anaeroben Bedingungen mit der vorgesehenen Sediment-Normsand-Mischung in einem Glovebag unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre neu befüllt. Diese 3 Säulen sind für die Abbauprobieren mit Benzofuran, Carbazol und Naphthol vorgesehen. Sie werden nachfolgend als Säule B, Säule C und Säule N stellvertretend für die später zu untersuchenden Schadstoffe genannt.

#### 3.5.2 Hydrodynamische Eigenschaften der Säulen

Für Erstellung der Bilanzen, Verfolgung der laufenden Flüssigkeitsverlauf-abhängigen Prozesse in den Säulen und die Vergleichbarkeitsüberprüfung der von Versuchsergebnissen aus verschiedenen Säulenversuchen ist die Ermittlung des Porenvolumens der Säulenfüllung unerlässlich. So ist die Angabe von Abbaudaten eines Säulenversuches in Abhängigkeit der Zeit (z.B. „nach 235 Tagen war noch kein Abbau zu beobachten“) nur mit denen eines Abbauprobierens vergleichbar, bei dem eine Säulenfüllung identischer Porosität verwendet wurde und in welcher der selbe Durchfluss vorherrschte. Aus diesem Grund werden die Daten aus Säulenversuchen oft in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina angegeben. Bei diesem Volumen handelt es sich genau genommen um das transportwirksame Porenvolumen. Das ist das Volumen, welches sich tatsächlich durch den Porenraum *bewegt*, also das gesamte Volumen der Hohlräume abzüglich der Volumenanteile, die an den

Wandungen der Poren haften (Haftwasser) und der eingeschlossenen Volumenanteile (immobiles Wasser).

Das transportwirksame Porenvolumen kann neben anderen hydrodynamischen Eigenschaften durch die Aufnahme von Durchbruchkurven ermittelt werden. Dazu wird ein Tracer mit bekanntem Volumenstrom durch die mit Boden und Wasser gefüllte Säule gepumpt und in zeitlichen Abständen die Messen- bzw. Radioaktivitätsmengen dieses Tracers am Ausgang der Säule ermittelt. Wenn man die ausgeflossene Menge des Tracers am Ausgang der Säule in Abhängigkeit der Zeit darstellt, erhält man im Idealfall eine glockenförmige Durchbruchkurve. An diese Kurve kann durch Iteration eine Lösung der allgemeinen Transportgleichung angeglichen werden. Die angeglichene Funktion ist eine mathematische Darstellung der Durchbruchkurve und enthält die gesuchten hydrodynamischen Parameter.

#### 3.5.2.1 *Aufbau und Durchführung*

Die Versuche zur Aufnahme der Durchbruchkurven wurden parallel für alle drei Säulen durchgeführt. Dazu wurde anstelle der Gasabscheidung und den folgenden Flaschen (s. Abbildung 8) ein Fraktionssammler an die 3-Wege-Hähne angeschlossen. Da der Fraktionssammler nur einen Zulauf besaß, musste er zur Sammlung der drei Säulenabläufe umgerüstet werden (s. Foto). Es wurden 3 Glasröhrchen angebracht, an die die Abflüsse der Säulen angeschlossen werden konnten. So war es möglich die aus den 3 Säulen abfließenden Lösungen parallel in einzelnen Vials aufzufangen. Der Fraktionssammler besitzt eine Programmiereinheit, die mit Hilfe eines Elektromotors die Enden der Glasröhrchen über die einzelnen Vials bewegen kann.

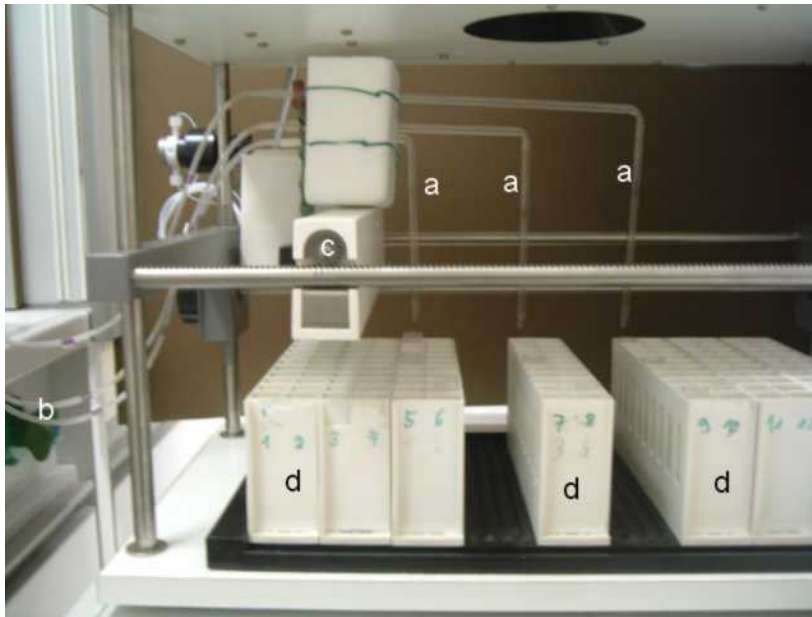


Abbildung 26 Unterer Teil des Fraktionssammlers (Programmiereinheit befindet sich oberhalb des Bildausschnitts): Zu sehen sind die drei über den Vials mündenden Glasröhrchen (a), die über flexible Schläuche (b, links) mit den Säulenabläufen verbunden sind. Die Röhrchen sind auf einer durch einen E-Motor beweglichen Einheit (c) befestigt. Die Fraktionen (Proben) werden in den Racks (d) aufgestellten Vials gesammelt und anschließend vermessen.

Die Verweilzeit der Röhrchen über den Vials konnte programmiert werden. Die Vials wurden vor und nach der Befüllung gewogen, so dass es durch Zugabe von Szintillationscocktail und Messung im Flüssigszintillator möglich war, die Radioaktivitätskonzentration des Tracers festzustellen. Außerdem war durch das Wiegen die Bestimmung der Durchflussrate möglich. Der Versuch begann mit der Zudotierung eines Tritiumimpulses (Volumen: 150  $\mu\text{l}$ , Radioaktivität:  $4 \cdot 10^6$  dpm) mit einer Spritze an der Zulaufprobenahmestelle und endete als am Säulenausgang keine Radioaktivität mehr festzustellen war.

### 3.5.2.2 Mathematische Beschreibung der Durchbruchkurven

Das in der Säule ausgebildete Gefüge ist von der Beschaffenheit des Füllstoffes wie Korngrößenverteilung und Form der Partikel, aber auch von der Technik des Einfüllens abhängig. Die am Transport von wasserlöslichen Stoffen durch ein solches Gefüge beteiligten Mechanismen können wie folgt beschrieben werden:

*Advektion:* Transport wassergelöster Stoffe mit der mittleren Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers, mathematisch beschrieben durch:

$$\frac{dC}{dt} = -v \times \frac{dc}{dx} \quad \text{Formel 5}$$

dabei ist: C = Konzentration, t = Zeit, x = Weg, v = Abstandsgeschwindigkeit. Die Abstandsgeschwindigkeit v ergibt sich aus der Filtergeschwindigkeit dividiert durch die Porosität  $n_e$ . Die Filtergeschwindigkeit ist die Strömungsgeschwindigkeit, die in der nur mit Wasser gefüllten Säule herrschen würde.

*Diffusion:* Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe durch die Brownsche Molekularbewegung, mathematisch beschrieben durch ( $D_{diff}$  = Diffusionskoeffizient):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{diff} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad \text{Formel 6}$$

*Dispersion:* Räumliche Verteilung der gelösten Stoffe in Folge unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeiten in den Poren und der Umlenkung durch das Korngerüst, mathematisch beschrieben durch ( $D_{disp}$  = Dispersionskoeffizient):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{disp} \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad \text{Formel 7}$$

Die Terme von Dispersion und Diffusion werden zusammengefasst zu (D = hydrodynamischer Dispersionskoeffizient):

$$\frac{\partial C}{\partial t} = (D_{disp} + D_{diff}) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{Formel 8}$$

Durch additive Zusammenfassung der Terme für Advektion, Diffusion und Dispersion ergibt sich eine Differentialgleichung zweiter Ordnung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} \quad \text{Formel 9}$$

Bei der vollständigen Transportgleichung werden zusätzlich Terme für Sorption und Reaktion erforderlich. Der eingesetzte Tracer, tritiiertes Wasser, ist jedoch nicht sorptiv und unreaktiv, so dass sie hier nicht berücksichtigt werden müssen. Diese Differentialgleichung lässt sich für bestimmte Anfangs- und Randbedingungen, jedoch nicht allgemein lösen.

Im vorliegenden Fall wurden zwei Lösungswege aus [27] in Betracht gezogen, die sich durch Ihre Anfangs- und Randbedingungen unterscheiden.

Im Fall I ging man von einer perfekten Durchmischung des Tritiumimpulses mit dem Wasser im unteren, halbkugelförmigen Teil der Säule aus. Weitere Annahme: Das in der Halbkugel sich befindliche Volumen mit der aus der perfekten Mischung resultierenden Tritiumkonzentration  $C_0$  bewegte sich ppropfenförmig über die Bilanzgrenze (Fritte). Hieraus ergaben sich für die Konzentration  $C$  an der Stelle  $x$  und zur Zeit  $t$   $C=C(x,t)$  folgende Bedingungen: Zum Zeitpunkt  $t = 0$  herrschte an allen Punkten der Säule  $x$  die Konzentration  $C = 0$ .

$$\text{Anfangsbedingung: } c(x,0) = 0, \quad x \geq 0 \quad \text{Formel 10}$$

An der Stelle  $x=0$  (Fritte) trat das Wasservolumen aus der Halbkugel mit der konstanten Konzentration  $C_0$  in der Zeit  $t_0$  in die Säule ein. Nach dem Eintritt betrug die Konzentration zu allen Zeiten Null an der Stelle  $x=0$ .

$$\text{Obere Randbedingung: } c(0, t) = \begin{cases} c_0 & 0 \leq t \leq t_0 \\ 0 & t \geq t_0 \end{cases} \quad \text{Formel 11}$$

Es gab immer einen Punkt, durch die Strecke  $x$  festgelegt, an dem der Konzentrationsgradient  $C = 0$  betrug.

Untere Randbedingung:  $\frac{\partial c}{\partial x}(\infty, t) = 0$

Formel 12

Die analytische Lösung der Transportgleichung für diese Bedingungen lautet nach [28]:

$$c(x, t) = \begin{cases} C_0 \cdot A(x, t) & 0 \leq t \leq t_0 \\ C_0 \cdot A(x, t) - C_0 \cdot A(x, t - t_0) & t \geq t_0 \end{cases}, \text{ worin} \quad \text{Formel 13}$$

$$A(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - vt}{2\sqrt{Dt}} \right] + \frac{1}{2} \exp \left( \frac{vx}{D} \right) \operatorname{erfc} \left[ \frac{x + vt}{2\sqrt{Dt}} \right] \quad \text{Formel 14}$$

Auch im Fall II ging man von einer perfekten Durchmischung des Tritiumimpulses mit dem Wasser im halbkugelförmigen Teil aus. In der gesamten Halbkugel erfolgte dann ein exponentieller Abfall der Tritiumkonzentration. Hierbei verändert sich im Vergleich zu Fall I nur die obere Randbedingung. Sie lautet jetzt

$$C(0, t) = C_A + C_B \cdot e^{-\lambda t}, \quad \text{Formel 15}$$

wobei  $C_A$  die Konzentration eines Zustroms in die Halbkugel darstellen würde. Da im vorliegenden Fall aber nur Wasser nachströmt, ist  $C_A=0$ .  $C_B$  ist die Konzentration der perfekt durchmischten Lösung zu Beginn in der Halbkugel. Diese Konzentration lag also zu Beginn auch an der Fritte ( $x=0$ ) vor und nahm mit der Zeit exponentiell ab. Lambda kann als *exponentielle Verdünnung* bezeichnet werden und diente bei späteren Berechnungen als Anpassungsparameter.

Die analytische Lösung der Transportgleichung für diesen Fall lautet dann nach [29]:

$$c(x, t) = c_B \cdot B(x, t), \quad \text{worin} \quad \text{Formel 16}$$

$$B(x, t) = \exp(-\lambda t) \left\{ \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(v-y)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x-yt}{2\sqrt{Dt}}\right] + \frac{1}{2} \exp\left[\frac{(v+y)x}{2D}\right] \operatorname{erfc}\left[\frac{x+yt}{2\sqrt{Dt}}\right] \right\}, \quad \text{und}$$

$$y = v \sqrt{1 - \frac{4\lambda D}{v^2}} \quad \text{Formel 17}$$

$\operatorname{erfc}(x)$  ist komplementäre Errorfunktion, es gilt :

$$\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x) \quad \text{und} \quad \operatorname{erfc}(-x) = 2 - \operatorname{erfc}(x) \quad \text{Formel 18}$$

Das Gaussche Fehlerintegral  $\operatorname{erf}(x)$  ist in der folgenden Formel angegeben:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta \quad \text{Formel 19}$$

Es kann mit Hilfe der folgenden Potenzreihe gelöst werden:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sum_{p=0}^{+\infty} \frac{-1^p x^{(2p+1)}}{[2p+1]p!} \quad \text{Formel 20}$$

Die Angleichung der beiden experimentell ermittelten Kurvenverläufe an die analytischen Lösungen der Transportgleichung wurde durch Iteration der Faktoren effektive Porosität  $n_e$ , hydrodynamischer Dispersionskoeffizient  $D$  und im Fall I die Injektionszeit des Tritiumimpulses  $t_0$ , im Fall II die exponentielle Verdünnung  $\lambda$  bis zur Minimierung der Abweichungsquadrate der Berechnungswerten von den Messwerte mit einem eigenen Visual-Basic-Programm realisiert.

Die Messdaten mussten vor der Berechnung aufbereitet werden. Die für die Angleichung verwendeten Durchbruchkurven begannen erst zu dem Zeitpunkt, an welchem das Totvolumen der jeweiligen Säule durchschritten war. Das Totvolumen setzt sich aus dem Volumen vom Ort der Zudosierung bis zur Fritte und dem Volumen vom oberen Ende der Säulenfüllung bis zum Ende des Röhrchens am Fraktionssammler

zusammen. Es wurden demzufolge Messdaten ab dem Zeitpunkt verwendet, an welchem in den Vials des Fraktionssammlers ein Volumen gesammelt wurde, das dem Totvolumen der jeweiligen Säule entsprach.

Zum Ausgleich von Förderschwankungen der Schlauchpumpe wurden die am Fraktionssammler einprogrammierten Füllzeiten der einzelnen Vials mit dem tatsächlichen Durchfluss, der während der Füllung des jeweiligen Vials (n) herrschte, gewichtet. Der tatsächliche Durchfluß ergab sich aus dem Auswägen der einzelnen Vials.

$$\text{KorrigierteFüllzeit}_n = \frac{\text{tatsächlicherDurchfluss}_n}{\text{mittlererDurchfluss}} \cdot \text{programmierteFüllzeit}_n \quad \text{Formel 21}$$

Die korrigierten Füllzeiten wurden kumuliert und den jeweiligen Radioaktivitätskonzentrationen in den Vials zugeordnet. Durch Auftragen dieser Konzentrationen gegen die kumulierten Zeiten erhielt man die Durchbruchkurven.

### 3.5.2.3 Darstellung der Durchbruchkurven

In Abbildung 27 sind die experimentell ermittelten Durchbruchkurven für die beiden Lösungen der Transportgleichung (Fall I und Fall II) für die drei Säulen dargestellt. Die Ergebnisse und die Eingangsparameter sind in Tabelle 6 zu sehen.

Der nichtlineare Korrelationskoeffizient ist ein Maß für die Qualität der Angleichung der theoretischen an die experimentell ermittelte Kurve. Seine Werte lagen für alle Kurven nahe 1, was für eine gute Angleichung spricht. Dieser Umstand spiegelt sich auch darin wieder, dass diese Kurven in allen Fällen jeweils nahezu deckungsgleich sind.

Für die effektive, transportwirksame Porosität und die dazu direkt proportionalen Werte des transportwirksamen Porenvolumens und der Abstandsgeschwindigkeit ergeben sich für die beiden angeglichenen Lösungen (Fall I & Fall II) Abweichungen zwischen 12% bis 23%. Für die hydrodynamischen Dispersionskoeffizienten ergeben sich Abweichungen zwischen 7% bis 13%. Das deutet darauf hin, dass keine der beiden Lösungen mit ihren idealisierten Annahmen die Wirklichkeit völlig zutreffend nachbilden konnte. So ist die Annahme einer perfekten Durchmischung im unteren

Teil der Säule als kritisch zu betrachten. Da diese Annahme aber beiden Fällen zugrunde lag, liegt es nahe, dass die unterschiedlichen oberen Randbedingungen der beiden analytischen Lösungen die Ursache für die Differenz dieser hydrodynamischen Parameter sind. Der Eintritt des Tritiums in die Säule erfolgte demzufolge weder mit konstanter Konzentration (Fall I), noch mit einer exponentiell abnehmender Konzentration (Fall II). Fall I überschätzt D und  $n_e$ , Fall 2 unterschätzt D und  $n_e$ . Es scheint daher näherungsweise gerechtfertigt, Mittelwerte zu bilden.

Tabelle 6 Parameter und Ergebnisse zu den Tritiumdurchbruchskurven der für Carbazol (C), Benzofuran (B) und Naphthol (N) vorgesehenen Säulen

Säulenbezeichnung		Säule C			Säule B			Säule N		
		Fall I	Fall II	Mittelwert	Fall I	Fall II	Mittelwert	Fall I	Fall II	Mittelwert
Füllhöhe, l	[m]	0,435	0,435		0,445	0,445		0,420	0,420	
Aktivitätskonz. des Tritiumimpulses, C0	[dpm/ml]	67498	67498		78334	78334		78334	78334	
Fließrate	[ml/d]	59,0	59,0		55,4	55,4		61,3	61,3	
Filtergeschwindigkeit	[m/s]	3,48E-07	3,48E-07		3,26E-07	3,26E-07		3,61E-07	3,61E-07	
Nichtlinearer Korrelationskoeffizient	[-]	0,9981	0,9984		0,9989	0,9991		0,9961	0,9962	
Injektionszeit, t0	[s]	84474			82658			72654		
exponentielle Verdünnung, Lambda	[1/s]		1,02E-05			1,22E-05			1,07E-05	
Abstandsgeschwindigkeit, v	[m/s]	1,33E-06	1,66E-06	1,49E-06	1,29E-06	1,48E-06	1,39E-06	1,33E-06	1,73E-06	1,53E-06
Hydrodynamischer Dispersionskoeffizient, D	[m <sup>2</sup> /s]	7,69E-08	6,98E-08	7,34E-08	4,33E-08	3,77E-08	4,05E-08	8,97E-08	7,46E-08	8,22E-08
transportwirksames Wasservolumen, Vp	[ml]	223	179	201	221	192	207	223	172	198
effektive transportwirksame Porosität, ne	[-]	0,26	0,21	0,24	0,25	0,22	0,24	0,27	0,21	0,24

Der Wert des Diffusionskoeffizienten von Wasser in Wasser beträgt  $D = 5,5 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ . Berücksichtigt man hier einen Impedanzfaktor von etwa 0,2, welcher der Umwegigkeit im Gefüge Rechnung trägt, so ergibt sich ein effektiver Diffusionskoeffizient von  $D = 1,1 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Setzt man die Mittelwerte der für Fall I und Fall II berechneten Dispersionskoeffizienten der jeweiligen Säule hierzu ins Verhältnis, so ergeben sich Werte zwischen 25 und 75. Dies zeigt, dass die molekulare Diffusion gegenüber der mechanischen Dispersion keine Rolle spielte.

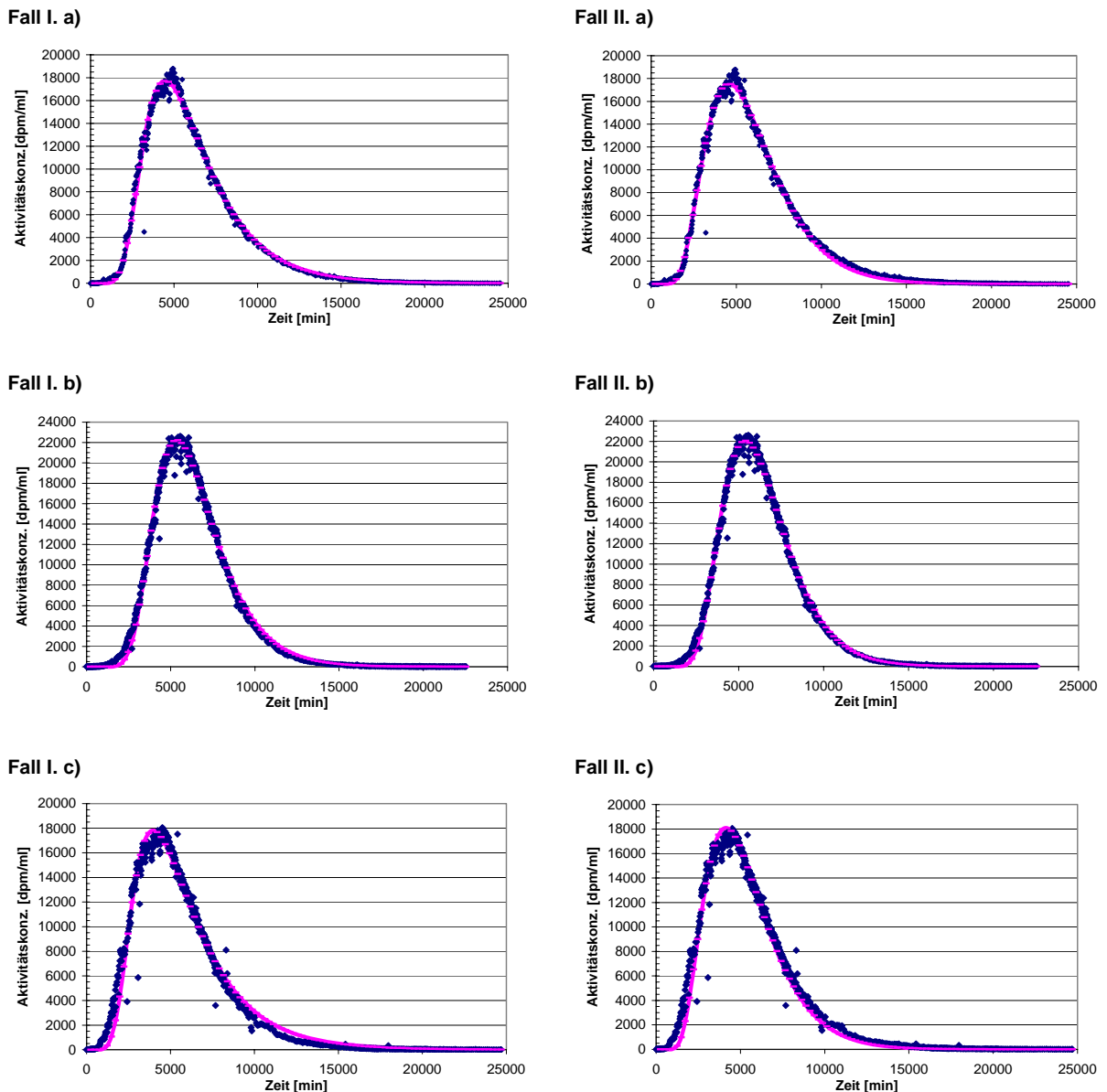


Abbildung 27 Darstellung der experimentell ermittelten Durchbruchkurven (blau) und der nach Fall I bzw. Fall II berechneten, angeglichenen Kurven (violett) für die für a) Carbazol, b) Benzofuran, c) Naphthol vorgesehenen Säulen

### 3.5.3 Anfütterungsphase

Nach der Bestimmung der hydrodynamischen Eigenschaften der Säulen wurde zunächst 22 Tage mit Glucose und 44 Tage mit Essigsäure angefüttert. Dazu wurde Standortwasser mit einer Konzentration von 50 mg/l Glucose bzw. Essigsäure durch die Säulen gepumpt. Die Befüllung der Zulaufflasche mit dem Standortwasser und

die Zugabe von Glucose bzw. Essigsäure fand im Glovebag statt. Die sich einstellenden Milieubedingungen wurden in dieser Phase des Versuches durch die externe Messung der folgenden Parameter am Ablauf der Säulen kontrolliert: pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Redoxpotential,  $\text{Fe}^{2+}$ -Gehalt und  $\text{SO}_4^{2-}$ -Gehalt.

### pH-Wert

Bewegten sich die in Abbildung 28 dargestellten pH-Werte zu Beginn noch zwischen 6 und 7, so stiegen sie im weiteren Verlauf der Anfütterungsphase in den Bereich von 7 bis 8.

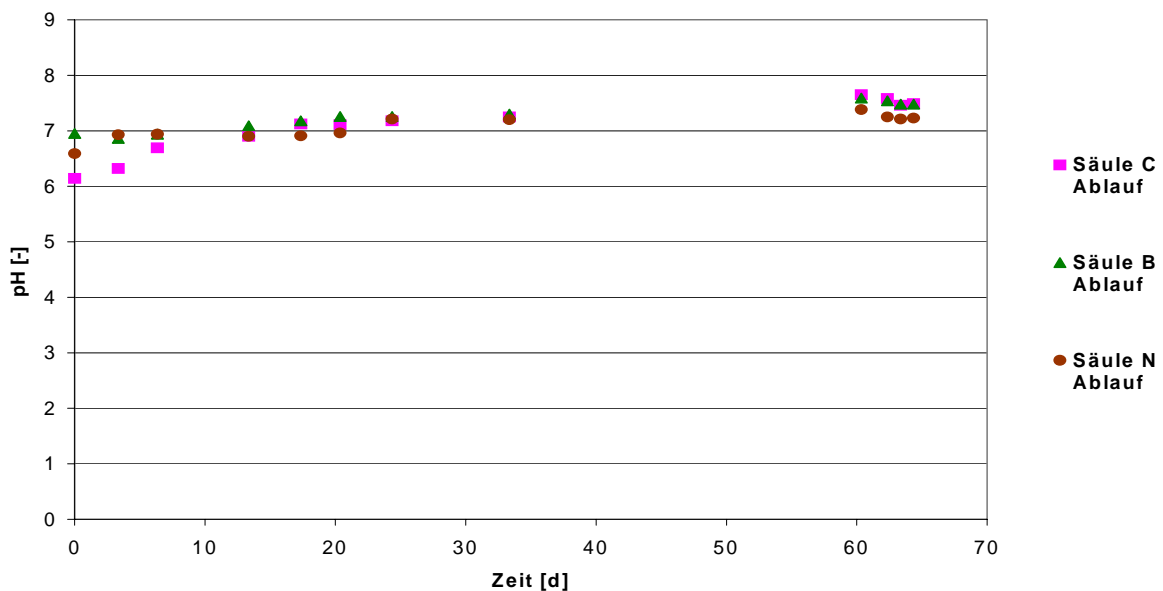


Abbildung 28 pH-Werte an den Abläufen der für Carbazol (C), Benzofuran (B) und Naphthol (N) vorgesehenen Säulen im Verlauf der Anfütterungsphase

### Redoxpotential

Die in Abbildung 29 gezeigten Werte der Redoxpotentiale liegen in dem Bereich der Eisen(II)-Reduktion.

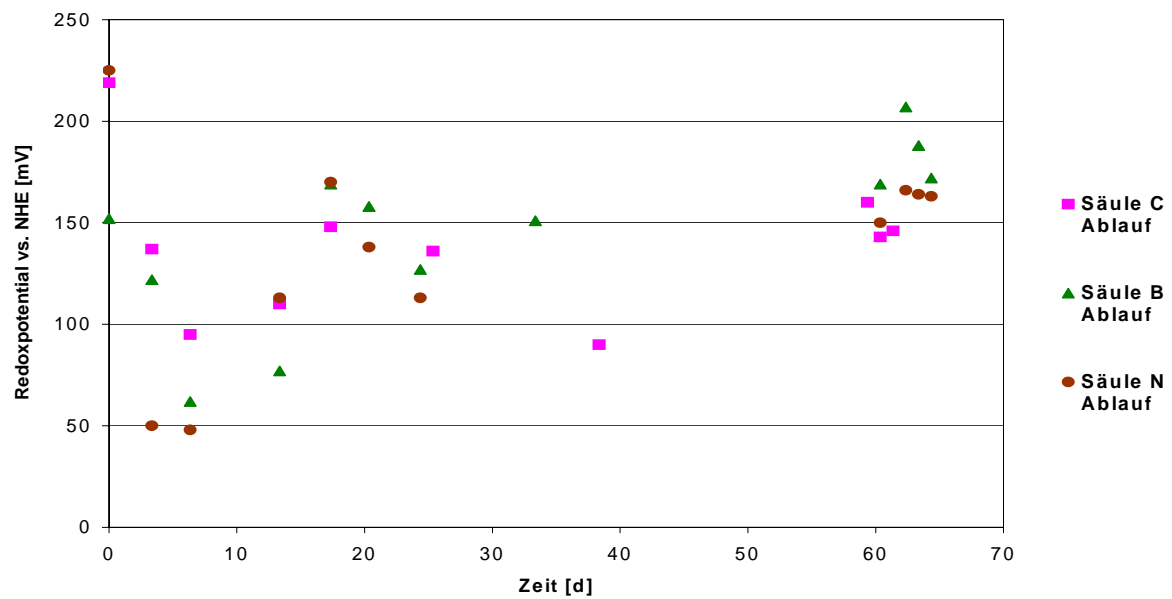


Abbildung 29 Redoxpotentiale (vs. NHE) an den Abläufen der für Carbazol (C), Benzofuran (B) und Naphthol (N) vorgesehenen Säulen im Verlauf der Anfütterungsphase

### Sauerstoffgehalt

Zur Kontrolle der Redoxpotentiale wurden Sauerstoffgehalte gemessen. Diese Werte lagen um 0,1 mg/l. Die maximal gemessenen Werte lagen bei 0,5 mg/l, was für ein Messartefakt der Elektrode gehalten wird, da die Redoxpotentiale um 150 mV und O<sub>2</sub>-Gehalte um 0,5 mg/l nicht gleichzeitig auftreten können.

### Fe(II)-Gehalt

Die durch die Redoxpotentiale angezeigten Werte im Bereich der Eisen(II)-Reduktion spiegelten sich in den in Tabelle 7 dargestellten Gehalten dieser Spezies im Zu- und Ablauf der Säulen wieder. Die Eisen(II)-Gehalte waren im Zulauf zum Teil nur halb so groß wie die im Ablauf.

Tabelle 7 Eisen(II)-Gehalte im Zu- und Ablauf der Säulen zu unterschiedlichen  
Zeitpunkten der Anfütterungsphase

	Carbazol-Säule		Benzofuran-Säule		Naphthol-Säule	
	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf	Zulauf	Ablauf
Zeit	Eisen(II)-Gehalt	Eisen(II)-Gehalt	Eisen(II)-Gehalt	Eisen(II)-Gehalt	Eisen(II)-Gehalt	Eisen(II)-Gehalt
[d]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
26		12,60		5,32		17,36
59	3,91		4,85		3,66	
60	4,69	11,70	4,80	2,83	6,44	15,07
61	4,77		5,31		4,52	
62	4,59	6,69	3,91	3,41	5,36	12,38
63	0,99	8,75	1,47	4,31	2,28	12,83
64	0,36	7,69	0,09	1,92	0,90	14,21

Sulfatgehalt

Neben den Eisen(II)-Gehalten wurden auch die Sulfatgehalte gemessen. Dabei wurden im Zu- und Ablauf der Säulen Sulfatgehalte um die 1200 mg/l festgestellt. Da sich die Werte für die in die Säule ein- und austretende Lösung nicht signifikant unterschieden, konnte im Verlauf der Anfütterungsphase nicht von Sulfatreduktion gesprochen werden.

Die für den Standort typischen Bedingungen der Eisen(II)-Reduktion hatten sich eingestellt. Somit wurde die Anfütterung beendet, und mit den Abbaueversuchen begonnen.

3.6 Abbaueversuche mit <sup>14</sup>C-markierten Schadstoffen

Nach der Anfütterungsphase wurde mit der Zudotierung der radioaktiv markierten und der nicht radioaktiven Schadstoffe an der Zulaufprobenahmestelle (Abbildung 8) begonnen, so dass sich die in Tabelle 8 dargestellten Sollzulaufkonzentrationen ergaben.

Tabelle 8 Sollradioaktivitätskonzentrationen der radioaktiv markierten und Konzentrationen der nicht-radioaktiven Schadstoffe im Zulauf der jeweiligen Säulen

Säule, Schadstoff	radioaktive Schadstoff- konzentration	Schadstoff- konzentration
	[dpm/ml]	[mg/l]
Carbazol	111.167	0,05
Benzofuran	111.167	1,00
Naphthol	27833*	1,00**

\* Mischung aus 1-Naphthol und 2-Naphthol  
\*\* 1-Naphthol

Die Höhe der Schadstoffkonzentrationen in den Laborversuchen orientierte sich an den am Standort vorliegenden maximalen Konzentrationen. Auf Grund ihrer relativ hohen spezifischen Aktivitäten entsprachen die Soll-Aktivitätskonzentrationen nur sehr geringen Massenkonzentrationen. Die Soll-Massenkonzentrationen mussten daher durch sog. isotopische Verdünnung erreicht werden, d.h. durch Zugabe von nicht radioaktiv markierten Schadstoffen wurden die eigentlichen Konzentration eingestellt.

Die Schadstoffe wurden sechs mal pro Woche zudotiert. An der Pumpe wurde eine den Strömungsverhältnissen am Standort entsprechende Sollfließrate von 30 ml/d eingestellt. Somit stellte sich eine Abstandsgeschwindigkeit von ca. 6 cm/d in den Säulen ein. Die Säulenanlagen werden nachfolgend den eingesetzten Schadstoffen entsprechend als Benzofuran-Säule, Carbazol-Säule und Naphthol-Säule benannt.

### 3.6.1 Kontrolle der Einflussparameter auf den mikrobiellen Abbau

Das sich durch die mikrobielle Aktivität einstellende Milieu wird durch die externe Messung (Abbildung 17) der folgenden Parameter am Ablauf der Säulen kontrolliert: pH-Wert, Sauerstoffgehalt, Redoxpotential, Fe<sup>2+</sup>-Gehalt, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Gehalt, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N und Phosphat.

Das Redoxpotential wurde außerdem durch Entnahme von Lösung aus Port 1 und externer Messung dieser Lösung unter  $\text{N}_2$ -atmosphäre in der Messapparatur Abbildung 17 im unterem Säulenbereich kontrolliert.

### pH-Wert

In Abbildung 30 sind die an den Säulenköpfen gemessenen pH-Werte dargestellt. Sie bewegten sich im neutralen Bereich. Befanden sich die Werte zu Beginn noch zwischen 7 und 8, so war nach 30 bis 40 Tagen ein Abfall des pHs auf 6 bis 7 zu beobachten. Ein Sinken des pHs kann die Folge der Umwandlung von organischen Substanzen durch Bakterien in Produkte wie kurzkettige Carbonsäuren sein. Alle pH-Werte befinden sich in einem günstigen Lebensbereich für Mikroorganismen [30].

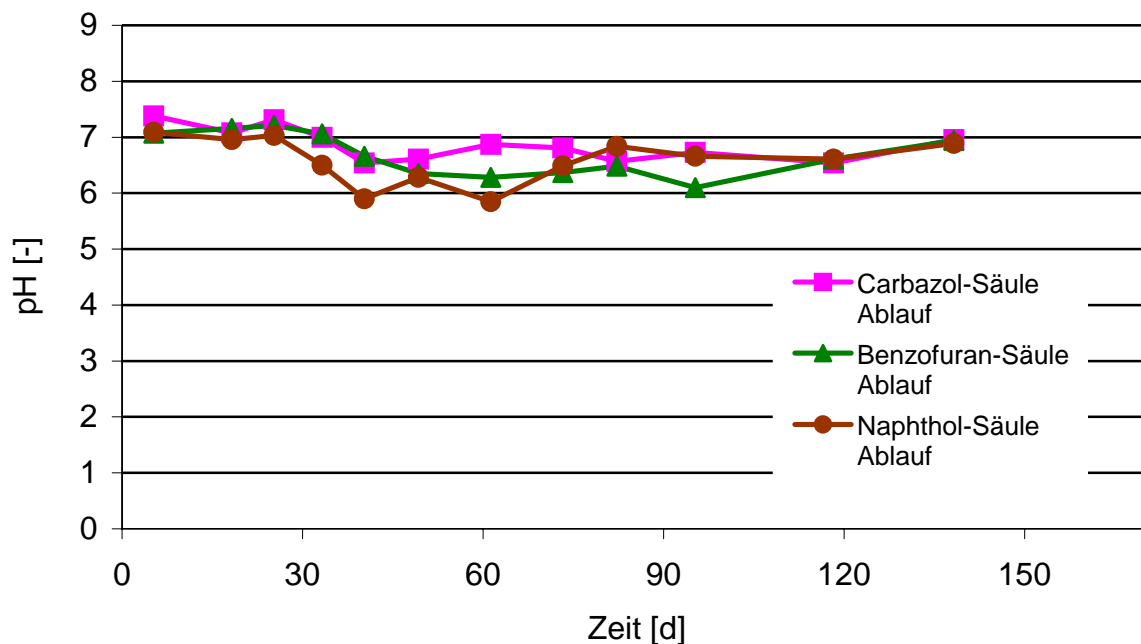


Abbildung 30 Verläufe der pH-Werte an den Abläufen der Säulen während der Abbauprobungen

Redoxpotential

Abbildung 31 zeigt die Verläufe der korrigierten Redoxpotentiale (vs. NHE) an den Köpfen der Säulen während des Abbauersuchs. Die Werte wurden mit einer Silber / Silberchlorid - Elektrode gemessen und auf die Standardwasserstoffelektrode als Bezugselektrode umgerechnet. Es sind außerdem einige Werte des Redoxpotentials von Port 1 dargestellt.

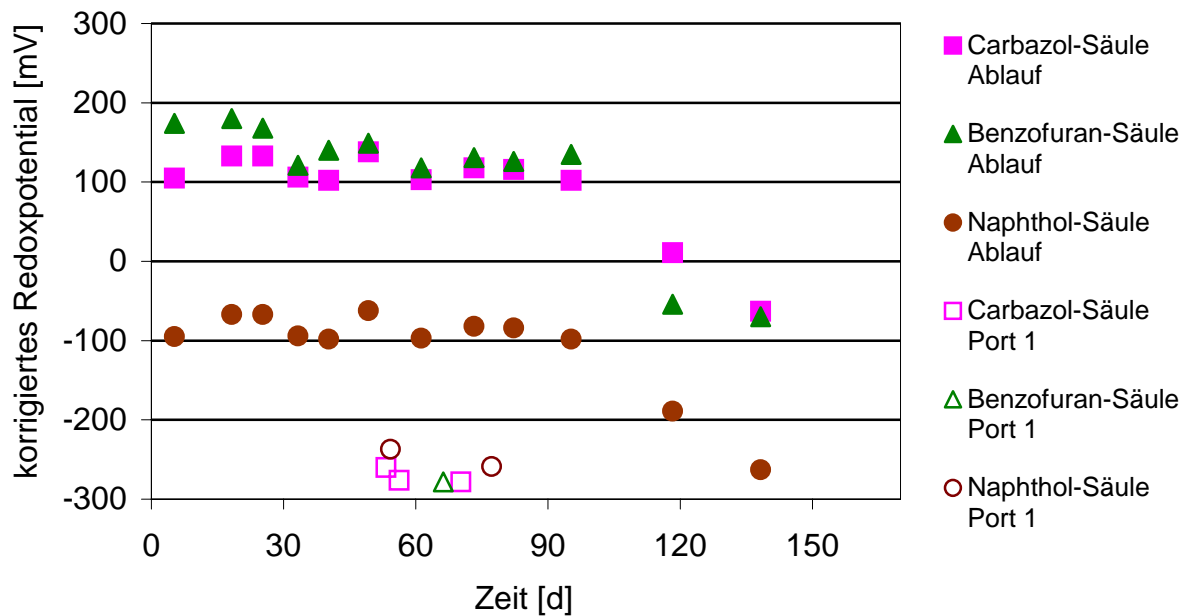


Abbildung 31 Verläufe der Redoxpotentiale (vs. NHE) an den Köpfen und an Port 1 der Säulen während der Abbauersuche

Die Werte für die Carbazol- sowie die Benzofuran-Säule befinden sich im Bereich der Fe<sup>2+</sup>-Bildung. Die im Vergleich dazu niedrigeren Redoxpotentiale am Kopf der Naphthol-Säule und im unteren Bereich (Port 1) aller Säulen nach ca. 50 Tagen deuten auf eine Sulfatreduktion hin. Dies wird auch durch einen H<sub>2</sub>S-Geruch der Proben bestätigt. In den letzten 40 Tagen des Versuchs kommt es bei allen drei Säulen zu einer erheblichen Absenkung des Redoxpotentials, bei der Naphthol-Säule bis hin in den Bereich der Sulfatreduktion und Methanogenese.

### Sauerstoffgehalt

Zur Kontrolle der Redoxpotentiale wurden Sauerstoffgehalte gemessen. Diese Werte lagen um 0,2 mg/l. Die maximal gemessenen Werte lagen bei 0,5 mg/l, was für ein Messartefakt der Elektrode gehalten wird, da die niedrigen Redoxpotentiale und O<sub>2</sub>-gehalte um 0,5 mg/l nicht gleichzeitig auftreten können.

### Eisen(II)-Gehalt

Die Bildung von Eisen(II) in der Säule konnte durch die photometrische Messung dieser Spezies in der aus den Säulenkopf entnommen Lösung bestätigt werden. Im folgenden Diagramm sind die so gemessenen Eisen(II)-Gehalte dargestellt. Bei den ersten beiden Messungen konnte in den Lösungen aus den Köpfen der drei Säulen eine Eisen(II)-Konzentration um 2 mg/l festgestellt werden. Während die Konzentrationen bei der Carbazol- und der Benzofuran-Säule im weiteren Verlauf konstant blieben, fiel sie bei der Naphthol-Säule stark ab.

Da in der Zulaufflasche nur Fe<sup>2+</sup>-Gehalte von 0 bis 0,5 mg/l gemessen wurden, zeigt dies eine Bildung von Eisen(II) durch Reduktion von Eisenhydroxiden aus den Böden in allen Säulen zu Beginn hin. Im Sediment der Naphthol-Säule und am Ende des Versuches auch bei der Carbazol-Säule scheinen die Eisenhydroxide im weiteren Verlauf aufgebraucht worden zu sein, oder sie werden simultan mit ihrer Bildung als Eisensulfid ausgefällt.

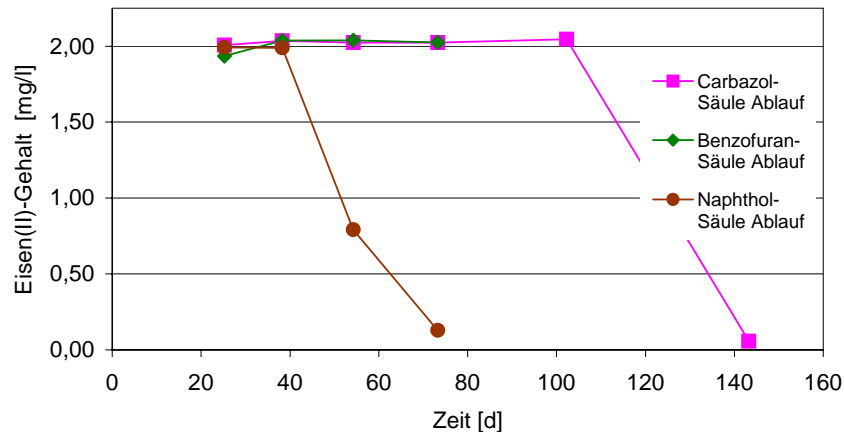


Abbildung 32 Verläufe der Eisen(II)-Gehalte an den Abläufen der Säulen während der Abbauprobe

### Sulfat-Gehalte

Für alle Säulen konnte nach etwa 40 Tagen Sulfatreduktion durch photometrische Sulfatbestimmung der Lösung aus den Säulenköpfen nachgewiesen werden. Im Standortwasser in der Zulaufflasche wurden Sulfatkonzentrationen von ca. 1300 mg/l gemessen. An den Säulenköpfen beliefen sich die Sulfatkonzentrationen nur noch auf 10 bis maximal 200 mg/l. Bei Probenahmen an den unteren Ports wurde zudem der Geruch von Schwefelwasserstoff bemerkt.

### Ammonium-Stickstoff- und Phosphat-Phosphor-Gehalte:

Die Ammoniumstickstoff-Gehalte in der Zulaufflasche und an den Säulenköpfen ergaben für das Standortwasser in der Zulaufflasche Werte um 25 mg/l. An allen Säulenabläufen wurden 10 Tage nach Versuchsbeginn ca. 20 mg/l und 50 Tage nach Versuchsbeginn ca. 10 mg/l gemessen.

Bei der photometrischen Bestimmung von Phosphat-Phosphor konnten im Standortwasser in der Zulaufflasche Gehalte nahe Null gemessen werden. Eine hinreichend genaue Messung der Phosphat-Phosphor-Konzentrationen an den Säulenabläufen war nicht möglich, da für die geringen zu erwartenden Gehalte eine Probenmenge von 40 ml aus den Säulen hätte entnommen werden müssen.

Die Mikroorganismen benötigen Stickstoff und Phosphat neben einigen Spurenelementen zum Zellaufbau. Die Differenz der Ammonium-Stickstoffgehalte in der Zulaufflasche und an den Säulenköpfen deutet auf den Verbrauch dieser Substanz durch die Mikroorganismen hin. Trotz des Mangels an Phosphat im Standortwasser konnte anhand der Redoxpotentiale und der pH-Werte eine mikrobielle Aktivität nachgewiesen werden.

In den drei Säulen scheinen sich unterschiedliche Redoxzonen mit den entsprechenden Bakterienstämmen ausgebildet zu haben. Im unteren Bereich waren dies sulfidogene Bakterien. Im oberen Bereich deuteten das Redoxpotential und die Eisen(II)-Gehalte auf die Reduktion von Eisenhydroxiden hin.

### 3.6.2 Untersuchungen zum Verbleib der Radioaktivität in den Säulen

Um eine  $^{14}\text{C}$ -Bilanz für die durchgeführten Abbauprobe erstellen und den Verbleib der zudosierten  $^{14}\text{C}$ -Schadstoffe bestimmen zu können, muss die Gesamtradioaktivität in allen 3 Fraktionen, Gasphase, Flüssigphase und Sediment untersucht werden. Anhand dieser Werte können  $^{14}\text{C}$ -Bilanzen am Ende der Versuche erstellt werden.

Die *Flüssigphasen* der Säulen wurden auf 3 unterschiedlichen Arten untersucht:

- Bestimmung der Gesamtradioaktivität an den Ports
- Erfassung des gelösten Endabbauproduktes  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$
- Untersuchung auf  $^{14}\text{C}$ -Metabolite (2D-Radio-HPLC)

*Gasphase* : Soweit Gas auftrat, wurde nach der o.g. und erprobten Methode die Gesamtmenge und Gesamtradioaktivität der freigesetzten Gases für die bilanzierenden Berechnungen bestimmt. Mit Hilfe der Apparatur Abbildung 9 wurde der  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$ -Anteil in der Gasphase bestimmt. Die Restradioaktivität in dieser Fraktion wurde durch Verbrennung der radioaktiven organischen Stoffe (z. B.  $^{14}\text{C}$ - $\text{CH}_4$ ) zu  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  quantitativ bestimmt.

*Sedimentuntersuchungen* sind immer erst nach Versuchende möglich. Nach Beendigung der Versuche wurden die Sedimente schichtweise aus folgenden Fraktionen untersucht:

- Gesamtradioaktivität durch Verbrennung
- Bestimmung des gebundenen Anteils als  $^{14}\text{C}$ -Carbonat durch Aufschluss mit Säure
- Radiochromatische Analyse der extrahierbaren Anteile auf Ausgangsverbindungen und Metabolite
- Erfassung der extrahierbaren Anteile an Radioaktivität
- Bestimmung der nicht extrahierbaren Rückstände durch Verbrennung zur Schließung der Bilanzlücken

### 3.6.2.1 Carbazol-Säule

#### Radioaktivität in der Wasserphase an den Ports

Zur Verfolgung der Kinetik des Abbaus und der Retardation der einzelnen Schadstoffe am Sediment wurde die Radioaktivität an den Ports der Säulen in regelmäßigen Zeitabständen gemessen. Hierzu wurde an den 9 Probenahmestellen der Säule Lösung entnommen und deren Radioaktivität mittels  $\beta$ -Szintillationszähler bestimmt. Nach einer Versuchsdauer von 151 Tagen ergaben sich die folgenden dargestellten Radioaktivitätskonzentrationsverläufe in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina an den verschiedenen Ports der Säule (Abbildung 8). Zur Umrechnung der Zeitpunkte der Probenahmen in die Anzahl des ausgetauschten Porenvolumens wurden die in 3.5.2 berechneten Porenvolumina für die jeweilige Säule herangezogen.

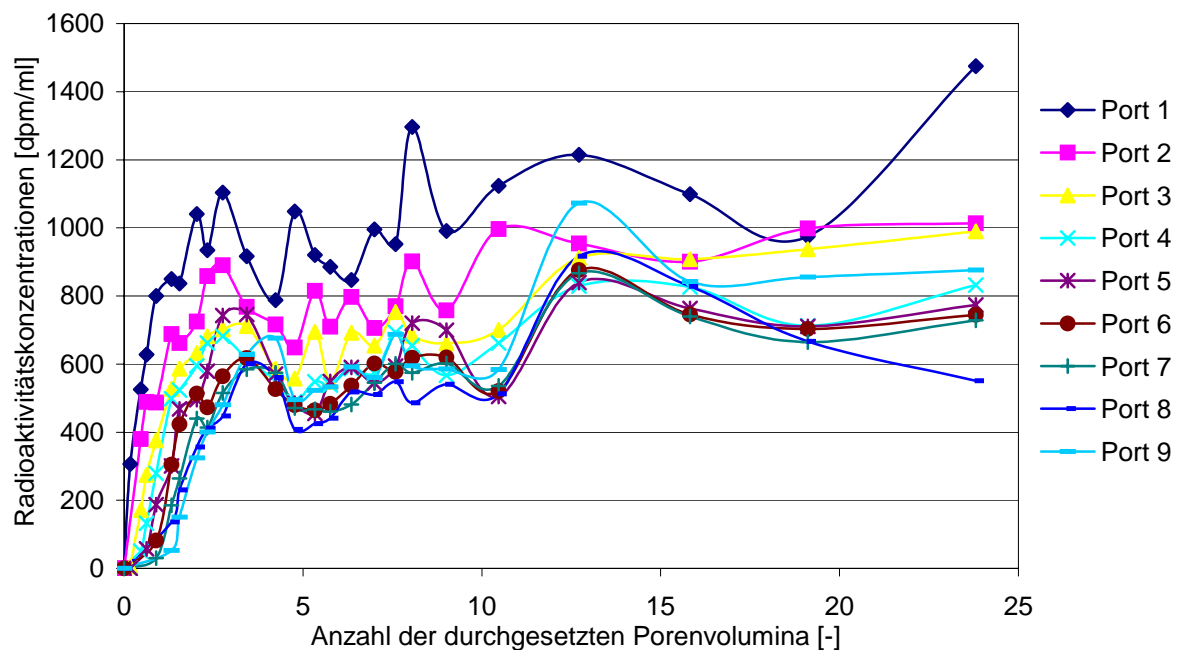


Abbildung 33 Radioaktivitätskonzentrationsverläufe in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina während der Abbaueversuche bei der Carbazol-Säule

In Abbildung 33 sind die an den Ports der Carbazol-Säule gemessenen Radioaktivitätskonzentrationsverläufe bis zum Austausch von etwa 24 Porenvolumina (ca. 5000 ml)

dargestellt. Die Radioaktivitätskonzentrationen an allen Ports stiegen zu Beginn an und blieben nach etwa 4 ausgetauschten Porenvolumen annähernd konstant. An Port 1 lag dann eine Radioaktivitätskonzentration vor, die mit rund 1000 dpm/ml nur ungefähr 1% der am Zulauf aufgegebenen Soll-Radioaktivitätskonzentration von 110.000 dpm/ml (s. Tabelle 8) entsprach.

#### Mineralisation in der Flüssigphase

Zum Nachweis von Mineralisation, also der Umsetzung von organischen (Schad-)Stoffen durch Mikroorganismen zu Kohlenstoffdioxid, wurde mit einer Spritze Lösung an Port 1 und Port 9 aller Säulen entnommen. Diese Lösung wurde mit Phosphorsäure aufgeschlossen. Das dabei entstehende Gas wurde durch Acetonitril und Carbosorb geleitet. Im Acetonitril sollten flüchtige Bestandteile des Gases absorbiert werden. Dabei kann es sich z.B. um flüchtige Ausgangssubstanzen oder Metabolite handeln. Carbosorb diente zur Absorption des CO<sub>2</sub>-Anteils des Gases. Durch die Vermessung des Acetonitrils, des Carbosorbs und der aufgeschlossenen Lösung mit dem Szintillationsmessgerät konnten so die radioaktiv markierten flüchtigen, CO<sub>2</sub>- und nicht austreibbaren Anteile in der Lösung ermittelt werden.

In Abbildung 34 sind die radioaktiv markierten Anteile der an Port 1 und Port 9 der Carbazol-Säule entnommenen Lösung dargestellt. Der Anteil des radioaktiv markierten Kohlenstoffdioxids an der Lösung lag unter 3 %. Es sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, dass der Anteil der gesamten Radioaktivität der Lösung unter 1% der Radioaktivität im Zulauf der Carbazol-Säule betrug. Somit belief sich der Anteil des radioaktiv markierten Kohlenstoffdioxids auf < 3% von 1%, somit etwa um 0,02 % der Zulaufradioaktivität.

Die hier festgestellten, geringen, radioaktiven CO<sub>2</sub>-Anteile entstanden möglicherweise durch den Abbau radiochemischer Verunreinigungen des eingesetzten <sup>14</sup>C-Carbazols. Demzufolge ist nach einer Zeit von 151 Tagen keine Mineralisierung des Carbazols nachgewiesen worden.

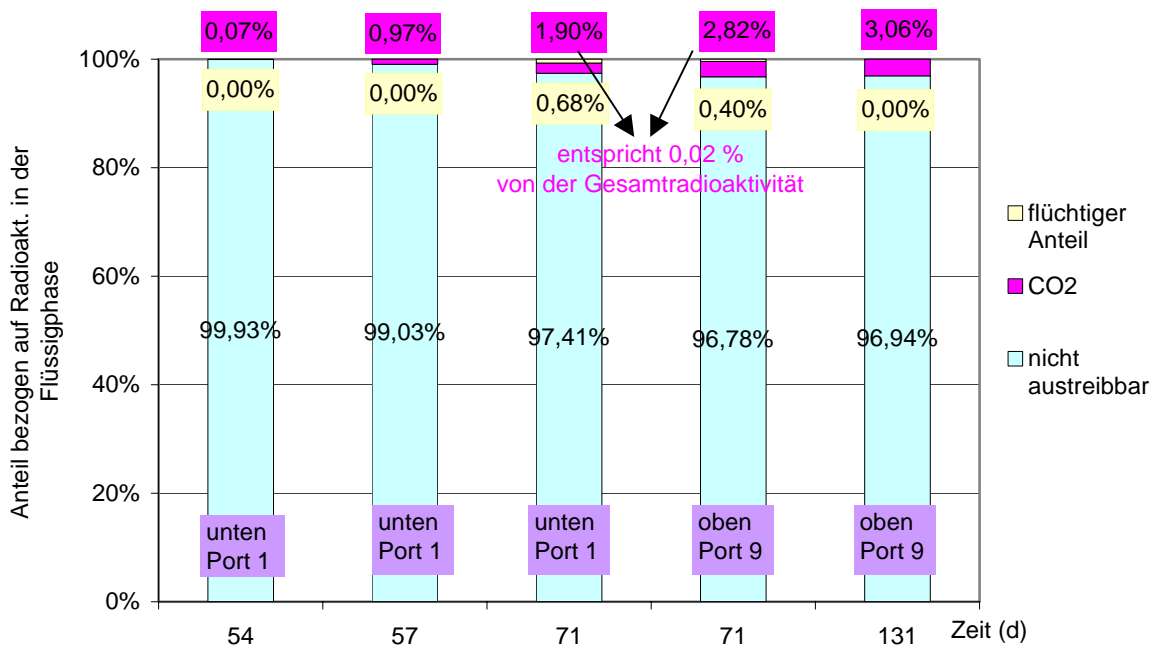


Abbildung 34 Radioaktiv markierte Anteile der Lösung aus der Carbazol-Säule

Untersuchung der Flüssigphasen auf Metabolite

Mit Hilfe der in 2.2.5 beschriebenen 2D-Radio-HPLC-Methode wurde Lösung aus den Köpfen der Säulen auf Metabolite untersucht. Aus der Carbazol-Säule wurden 4 ml entnommener Lösung mit der 2D-Radio-HPLC-Methode untersucht. In Abbildung 35 ist das dabei entstandene Radiochromatogramm dargestellt.

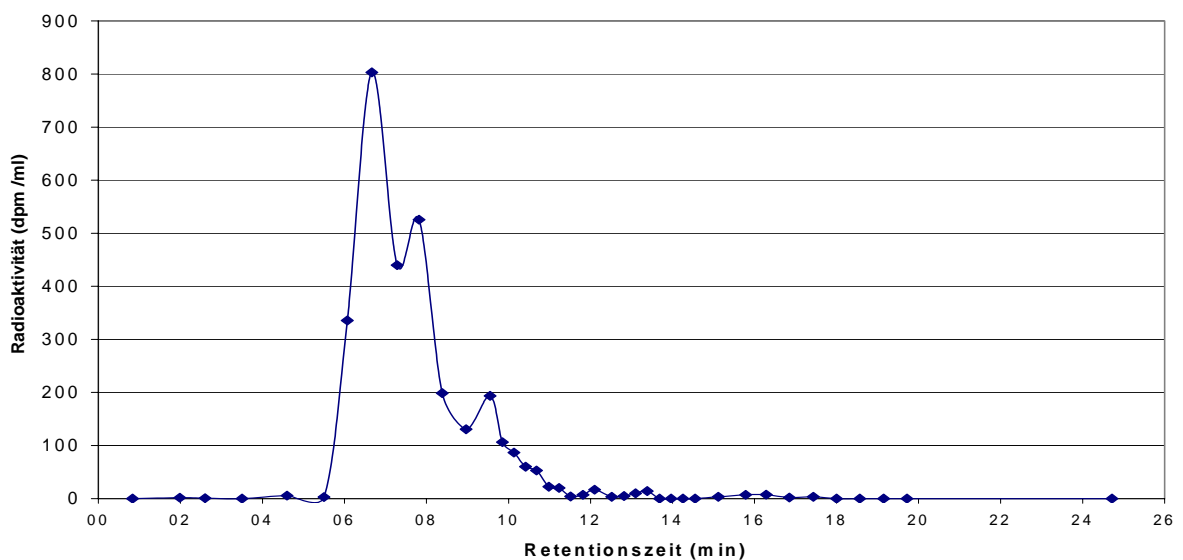


Abbildung 35 Radiochromatogramm der Lösung aus dem Ablauf der Carbazol-Säule

Für den im Diagramm abgebildeten höchsten Peak wurde eine Retentionszeit von 6,7 Minuten ermittelt. Es folgt ein Tailing bis zu knapp 12 Minuten, eventuell mit weiteren Peaks bei etwa 7,8 und 9,5 Minuten. Mit der identischen Methode wurde nicht-radioaktives Carbazol nach 12,5 Minuten detektiert. Bei den Peaks kann es sich deshalb nicht um Carbazol handeln.

Da beide Säulen nach dem Prinzip der Reversed-Phase-Chromatographie, bei der die mobile Phase polarer als die stationäre ist, arbeiten, sind die Retentionszeiten von Substanzen höherer Polarität kürzer als die niedrigerer Polarität. Metabolite sind in der Regel polarer als ihre Ausgangssubstanzen. Demzufolge besitzen sie auch kürzere Retentionszeiten.

Die Retentionszeit der radiochemischen Verunreinigungen wurde im Zuge der Bestimmung der radiochemischen Reinheit des Carbazols bei 3 bis 5 Minuten ermittelt. Deshalb kann es sich bei dem in Abbildung 35 dargestellten Peak wahrscheinlich nicht um Metabolite der Verunreinigungen oder Verunreinigungen selbst handeln.

Somit repräsentieren die Peaks wahrscheinlich Abbauprodukte des Carbazols. Hierbei könnte es sich u.a. um das am Standort bereits nachgewiesene 2-Hydroxy-Carbazol handeln.

#### Gasbildung

Ab dem 70. Versuchstag trat eine deutliche und kontinuierliche Gasbildung auf. Wie Abbildung 36, links, zeigt, wurden bis zum Versuchsende insgesamt 3800 ml Gas gebildet. Davon waren etwa 900 ml CO<sub>2</sub>. Diese Gase besaßen eine Aktivität von zusammen etwa 50 000 DPM, welche sich je zur Hälfte auf das CO<sub>2</sub> und die übrigen Gase verteilte. Insgesamt und bezogen auf die eingesetzte Aktivität ist dies allerdings nur gering und macht weniger als 0,1 % der eingesetzten Aktivität aus.

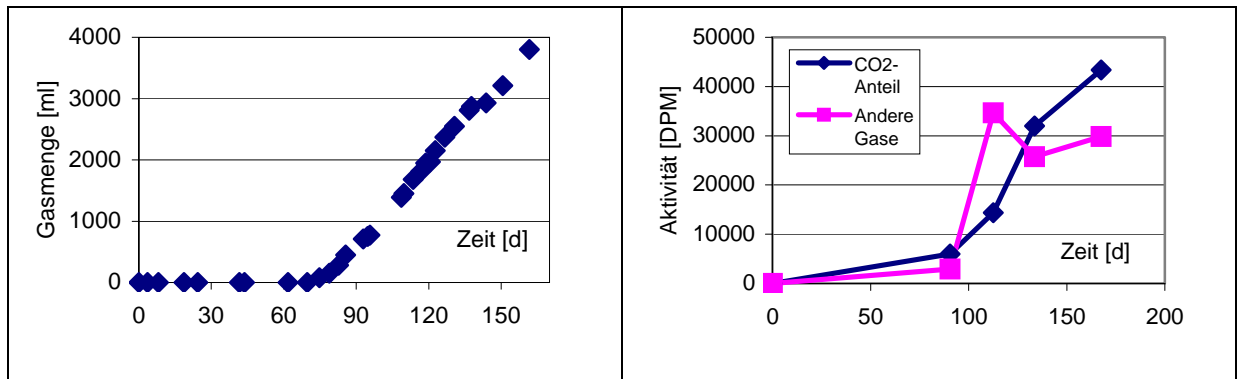


Abbildung 36 Während des Versuches gebildete Gasmengen in ml (links) und die Aktivität des Gases, bezogen auf den CO<sub>2</sub>-Anteil und den restlichen Anteil

### Radioaktivität in der Feststoffphase

Rund 95 % der gesamten, eingesetzten Radioaktivität wurden nach Abschluss des Versuches an den Feststoffen wieder gefunden. Dabei zeigt Abbildung 37, oben, dass der überwiegende Teil, 88,5 % der eingesetzten Aktivität unmittelbar nach Eintritt in die Säule im Bereich von Port 1 gebunden wird. Im Bereich von Port 2 finden sich noch 5,1 %, in allen anderen Bereichen zusammen weniger als 1 %.

Die sequentiellen Extraktionen, Abbildung 37 unten, zeigen eine eindeutige qualitative Veränderung im Verlauf der Säulenpassage. Während die Radioaktivität am Einlauf, im Bereich von Port 1, zum größten Teil in methanol- bzw. acetonlöslicher Form vorliegt, nimmt der relative Anteil der nicht extrahierbaren Radioaktivität von Port zu Port zu und erreicht bei Port 9 fast 50 %. Der verseifbare Anteil spiegelt wahrscheinlich ebenfalls überwiegend in Huminstoffe eingebundene Rückstände wieder, so dass im Bereich der oberen Ports insgesamt die gebundenen Rückstände gegenüber den extrahierbaren Anteilen überwiegen.

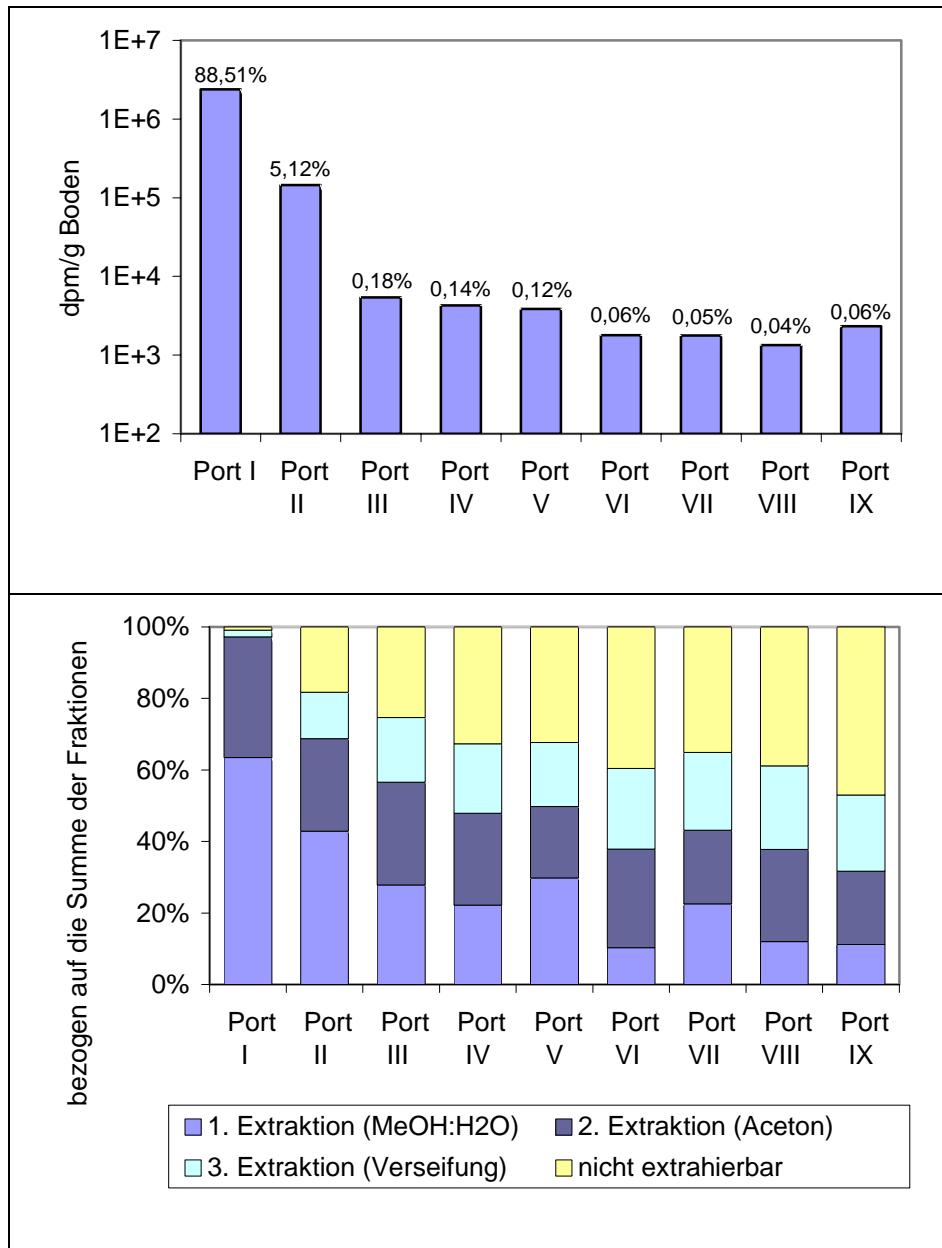


Abbildung 37 Feststoffgebundene  $^{14}\text{C}$ -Aktivität nach Abschluß des Säulenversuches mit Carbazol. Oben: Aktivitäten in den verschiedenen Säulenbereichen vom Einlauf (Port 1) bis zum Ablauf (Port 9). Unten: Relative Verteilung der Aktivität auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion.

Bilanzierung der Radioaktivität in allen Phasen

In Abbildung 38 findet sich die Gesamtbilanz für den Versuch. Wie bereits dargestellt liegen nach Abschluss des Versuches 95 % der eingesetzten Radioaktivität in Form von extrahierbaren Rückständen, und zwar wie die Radiogaschromatographie zeigte, als Ausgangssubstanz  $^{14}\text{C}$ -Carbazol vor. Etwa 1,2 % stellen nicht extrahierbare, feststoffgebundene Rückstände dar. In der Wasserphase wurden 0,73 % wiedergefunden, vermutlich Abbauprodukte des Carbazols oder seiner radiochemischen Verunreinigung, nicht aber Carbazol selbst. In der Gasphase als  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$  fanden sich weniger als 0,01 %. 3,1 % waren Verluste, die nicht weiter zugeordnet werden können.

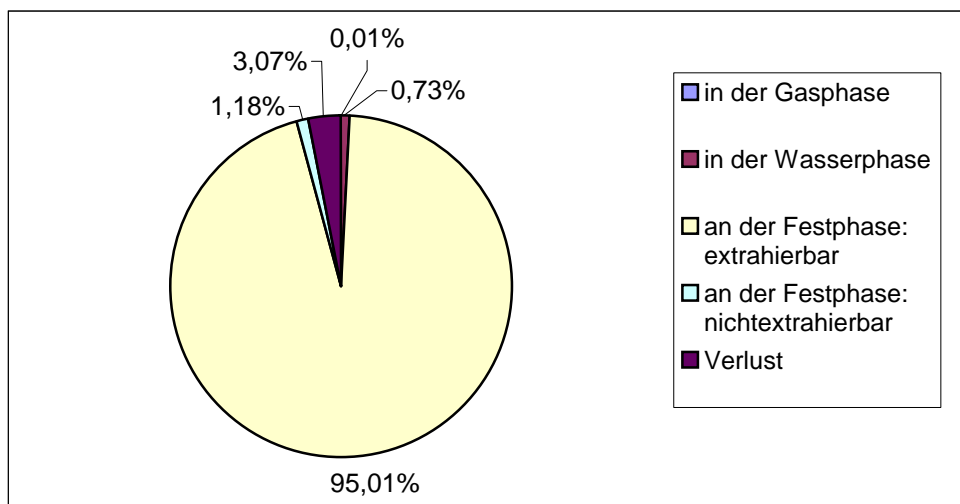


Abbildung 38 Gesamtbilanz für den Säulenversuch mit  $^{14}\text{C}$ -Carbazol

## 3.6.2.2 Benzofuran-Säule:

Radioaktivität in der Wasserphase an den Ports

In Abbildung 39 sind die an den Ports der Benzofuran-Säule gemessenen Radioaktivitätskonzentrationen nach dem Austausch von etwa 19 Porenvolumina (ca. 4000 ml) dargestellt. Die Sollradioaktivitätskonzentration im Zulauf betrug wie bei der Carbazol-Säule ca. 110.000 dpm/ml. Die Radioaktivitätskonzentration an allen Ports näherte sich diesem Wert nach dem Austausch von 2 bis 3 Porenvolumina an und blieb auf diesem Niveau. Da bei der radiochromatographischen Untersuchung der Flüssigphase aus der Benzofuran-Säule keine Transformation festgestellt wurde (s.u.), handelte es sich hierbei um den Durchbruch von Benzofuran an allen Ports.

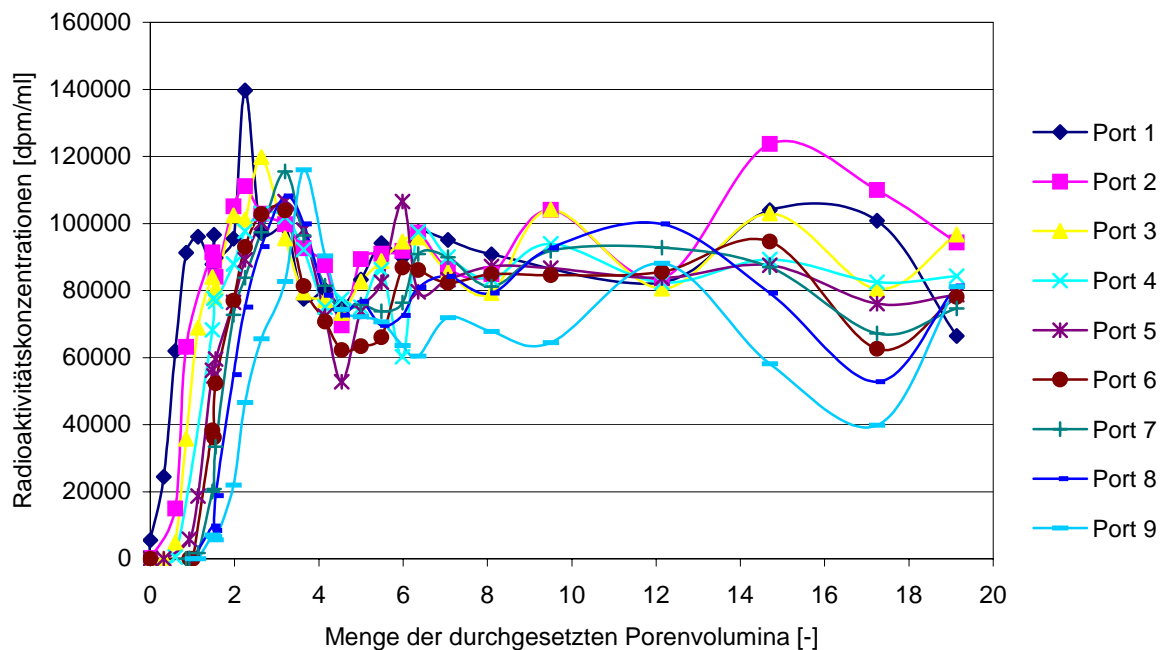


Abbildung 39 Radioaktivitätskonzentrationsverläufe in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina während der Abbauersuche bei der Benzofuran-Säule

### Mineralisation in der Flüssigphase

Die radioaktiv markierten Anteile der an Port 1 und Port 9 entnommenen Lösung aus der Benzofuran-Säule sind in Abbildung 40 zu sehen. Der Anteil an radioaktivem CO<sub>2</sub> von der Gesamtradioaktivität der Lösung war mit Werten um 0,15 bis 0,54 % etwa so groß wie der bei der Carbazol-Säule. Dieser Anteil entsprach dem Anteil an der Zulaufaktivität, da bei der Benzofuran-Säule zu den Zeitpunkten der Lösungsentnahme bereits an allen Ports der Durchbruch erfolgt war. Auch hier kann nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei dem radioaktiven Kohlenstoffdioxid-Anteil um ein Abbauprodukt von radiochemischen Verunreinigungen handelt. Die gegenüber der Carbazol-Säule hohen Anteile an flüchtigen Bestandteilen in der Lösung resultierten aus der vergleichsweise hohen Flüchtigkeit des Benzofurans oder seiner Abbauprodukte.

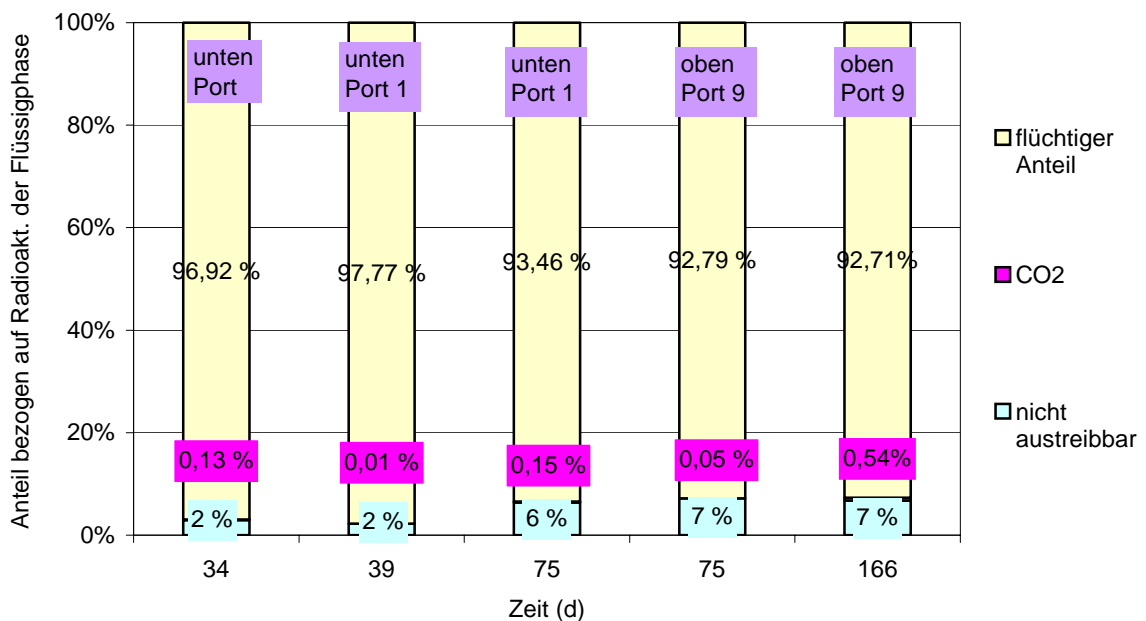


Abbildung 40 Radioaktiv markierte Anteile der Lösung aus der Benzofuran-Säule

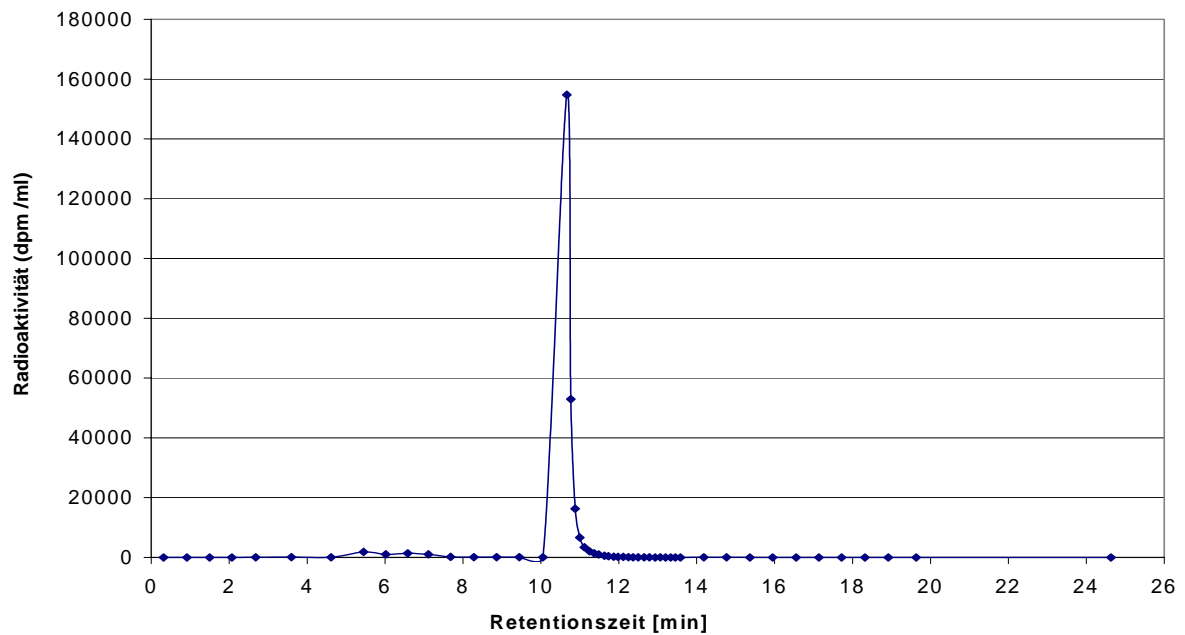


Abbildung 41 Radiochromatogramm der Lösung aus dem Kopf der Benzofuran-Säule

#### Untersuchung der Flüssigphasen auf Metabolite

Es wurden 2 ml Lösung aus dem Ablauf der Benzofuran-Säule untersucht. Das dabei aufgenommene Radiochromatogramm (Abbildung 41) zeigt einen Peak nach einer Retentionszeit von 10,7 Minuten. Nicht-radioaktives Benzofuran wurde zum Vergleich mit identischer Methode nach 10,6 Minuten detektiert. Demzufolge handelte es sich um Benzofuran und es hat keine Transformation stattgefunden.

#### Gasbildung

Die Gasbildung beim Benzofuran war nur gering und betrug bis zum Versuchsende etwa 160 ml (Tabelle 9). Davon waren nur 38 ml  $\text{CO}_2$ , welches allerdings praktisch die gesamte Aktivität des Gases trug. Im Vergleich zur eingesetzten Aktivität  $A_0$  betrug der gasgebundene Radioaktivitätsanteil weniger als 0,01 %.

Tabelle 9 Gasbildung bei der Benzofuransäule und die zugehörige Aktivität

Gas	ml	Aktivität [DPM]	Aktivität in % von A <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub>	38	44400	0,009
sonstige Gase	122	760	-
Summe	160	45160	0,009

#### Radioaktivität in der Feststoffphase

Nur rund 4,2 % der gesamten, eingesetzten Radioaktivität wurden nach Abschluß des Versuches an den Feststoffen wieder gefunden. Dabei zeigt Abbildung 42, dass sich diese Radioaktivität praktisch auf alle Bereiche der Säule verteilt.

Die sequentiellen Extraktionen, Abbildung 42, zeigen weiterhin, dass mehr als die Hälfte des feststoffgebundenen Anteils als nicht extrahierbare Rückstände vorliegen.

#### Bilanzierung der Radioaktivität in allen Phasen

In Abbildung 43 findet sich die Gesamtbilanz für den Versuch mit Benzofuran. Nach Abschluß des Versuches wurden insgesamt 60 % der eingesetzten Radioaktivität wieder gefunden. Die relativ hohen Verluste lassen sich mit der Flüchtigkeit des Benzofurans erklären und sind wahrscheinlich bei dem Probenhandling bei der Entnahme der wässrigen Proben, bei der Verbrennung und der Extraktion entstanden. Dabei kann es sich sowohl um das Ausgangsprodukt als auch um flüchtige Reaktionsprodukte gehandelt haben. Allerdings wurden bei dem Versuch, wie oben dargestellt, keine Hinweise für eine Metabolisierung gefunden. Der Überwiegende Anteil der zugegebenen Aktivität (56 %) verlässt unverändert wieder die Säule. Daneben treten die feststoffgebundenen Anteile (4,5 %), davon 1,7 % extrahierbar und 2,5 % nicht extrahierbar, auf. Der Anteil von <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> liegt unter 0,01 % und kann auf dem Abbau radiochemischer Verunreinigungen beruhen.

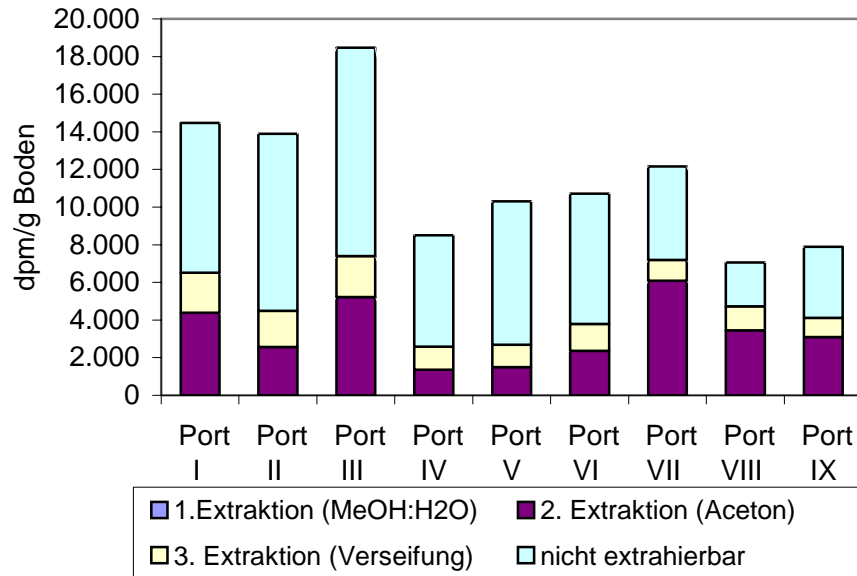


Abbildung 42 Feststoffgebundene 14C-Aktivität nach Abschluß des Säulenversuches mit Benzofuran. Aktivitäten in den verschiedenen Säulenbereichen vom Einlauf (Port 1) bis zum Ablauf (Port 9). und Verteilung der Aktivität auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion.

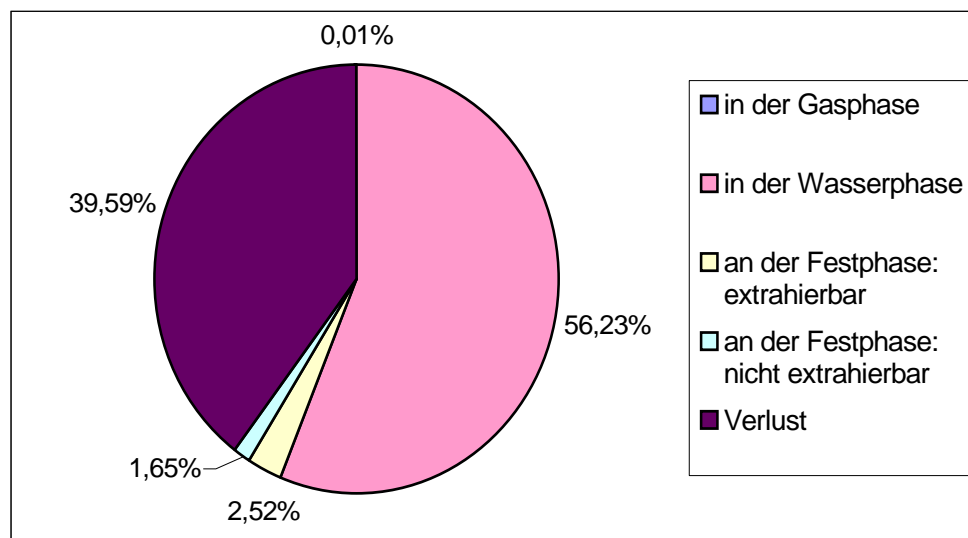


Abbildung 43 Gesamtbilanz für den Säulenversuch mit 14C-Benzofuran

### 3.6.2.3 Naphthol-Säule:

#### Radioaktivität in der Wasserphase an den Ports

In Abbildung 44 sind die an den Ports der Naphthol-Säule gemessenen Radioaktivitätskonzentrationen nach dem Austausch von etwa 25 Porenvolumina (ca. 5000 ml) dargestellt. Nach etwa 4 ausgetauschten Porenvolumina waren die Radioaktivitätskonzentrationen an allen Ports auf etwa 10000 dpm/ml bis 12000 dpm/ml angestiegen. Im weiteren Verlauf stiegen die Werte mit einer vergleichsweise geringeren Steigung weiter an.

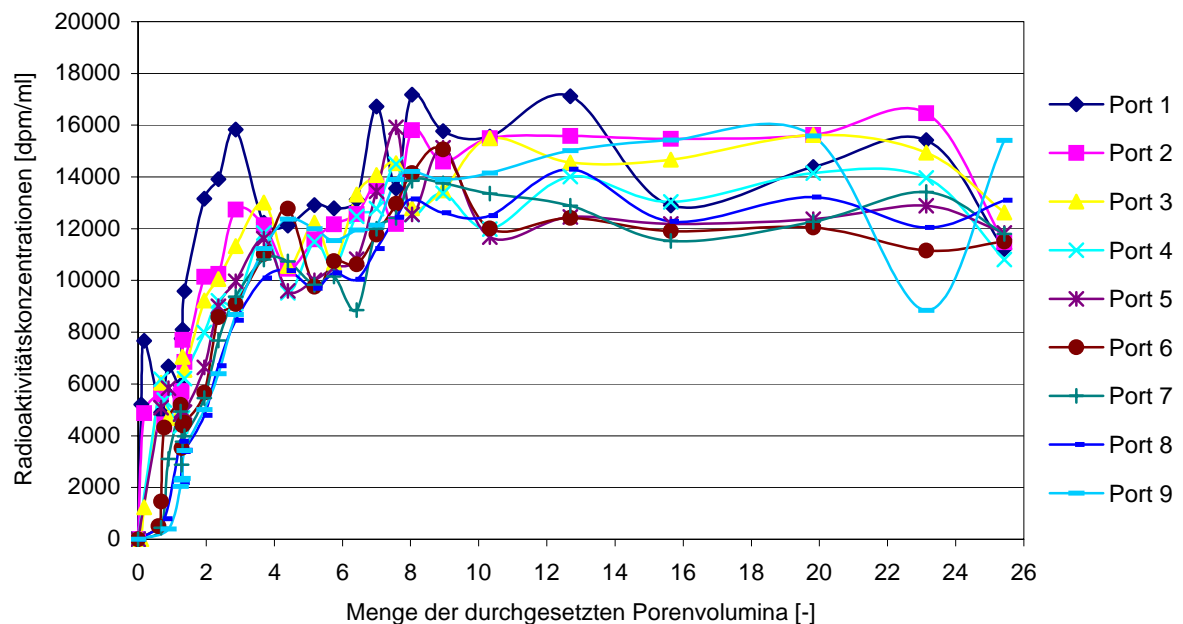


Abbildung 44 Radioaktivitätskonzentrationsverläufe in Abhängigkeit der durchgesetzten Porenvolumina während der Abbaubersuche bei der Naphthol-Säule

Die Sollzulaufaktivitätskonzentration beträgt bei dieser Säule ca. 28.000 dpm/ml. Bei der zudotierten Radiochemikalie handelte es sich um eine Mischung aus 1-Naphthol und 2-Naphthol, wobei das Mischungsverhältnis der Radioaktivitäten ca. 1:1 betrug. Als nicht-radioaktive Hintergrundkonzentration wurde nur 1-Naphthol eingesetzt.

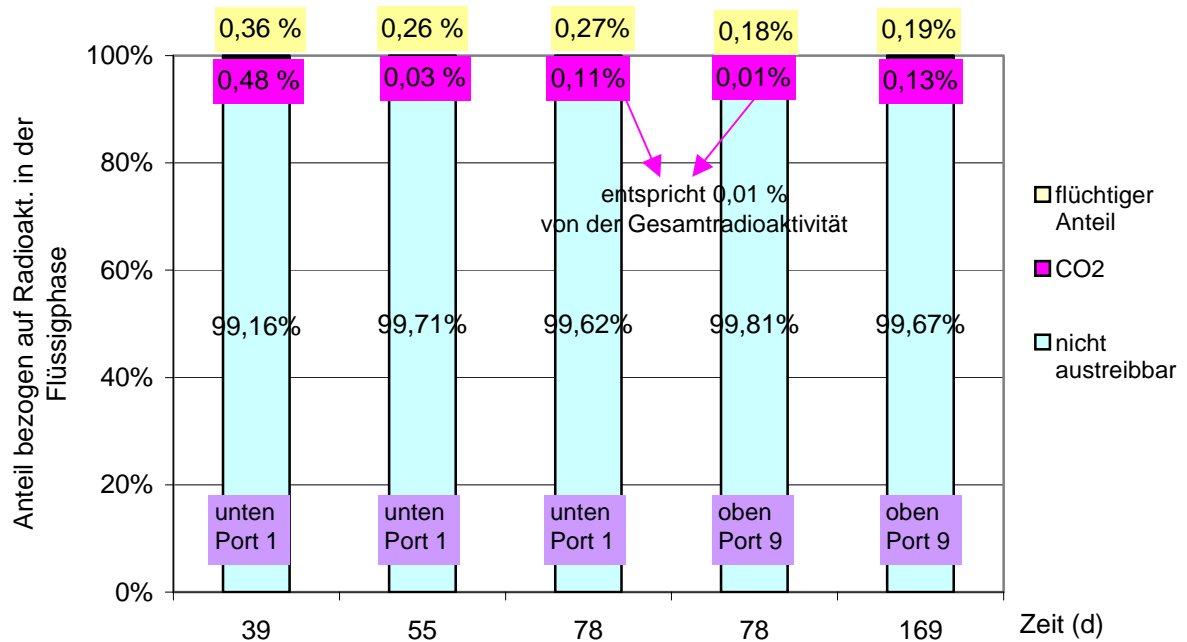


Abbildung 45 Radioaktiv markierte Anteile der Lösung aus der Naphthol-Säule

### Mineralisation in der Flüssigphase

Auch bei der Naphthol-Säule konnte nach 169 Tagen keine Mineralisation nachgewiesen werden. Aus Abbildung 45 ist zu ersehen, dass die radioaktiven CO<sub>2</sub>-Anteile weniger als 0,5 % der Flüssigphase ausmachten.

### Untersuchung der Flüssigphasen auf Metabolite

Zur Erstellung des in Abbildung 46 dargestellten Radiochromatogramms wurden 2 ml Lösung vom Ablauf der Naphthol-Säule vermessen.

Der größte, mittlere Peak in dem Radiochromatogramm ist bei 8,1 Minuten erschienen. Da nicht-radioaktives 1-Naphthol mit der identischen Methode der 2D-HPLC nach 8,4 Minuten detektiert wurde, wird es sich um diese Substanz handeln. Der linke Peak bei etwas über 6 Minuten repräsentiert wahrscheinlich das polarere 2-Naphthol. Es wurde auch schon im Zuge der Bestimmung der radiochemischen Reinheit zeitlich vor 1-Naphthol entdeckt. Es kann sich allerdings auch um einen Metaboliten handeln, ebenso wie der noch weiter links zu findende Peak.

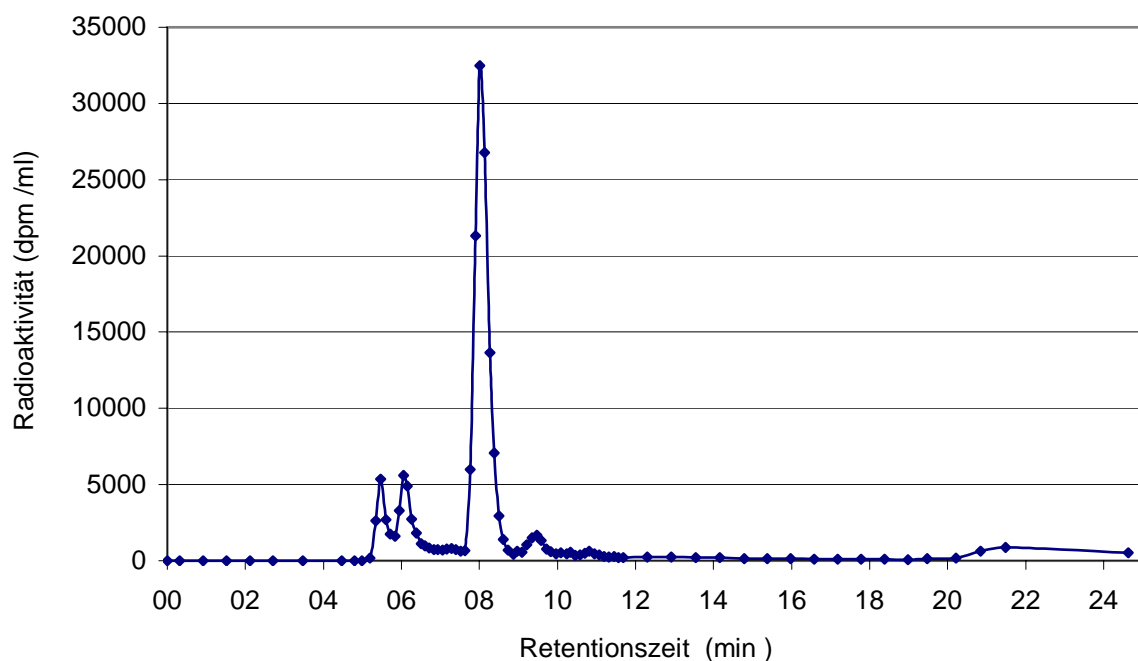


Abbildung 46 Radiochromatogramm der Lösung aus dem Ablauf der Naphthol-Säule

Der rechte Peak bei etwa 9,5 Minuten könnte die bereits bei der Bestimmung der radiochemischen Reinheit gefundenen, in Bezug auf Naphthol weniger polaren Verunreinigungen darstellen.

### Gasbildung

Die Gasbildung beim 1-Naphthol war wie beim Benzofuran nur gering und betrug bis zum Versuchsende etwa 270 ml (Tabelle 10). Davon waren 103 ml CO<sub>2</sub>. Im Vergleich zur eingesetzten Aktivität A<sub>0</sub> betrug der gasgebundene Radioaktivitätsanteil insgesamt 0,012 %.

Tabelle 10 Gasbildung bei der Naphtholsäule und die zugehörige Aktivität

Gas	ml	Aktivität [DPM]	Aktivität in % von A <sub>0</sub>
CO <sub>2</sub>	103	3670	0,003
sonstige Gase	167	11720	0,009
Summe	270	15390	0,012

#### Radioaktivität in der Feststoffphase

Rund 15 % der gesamten, eingesetzten Radioaktivität wurden nach Abschluß des Versuches an den Feststoffen wieder gefunden. Der größte Teil wird – ähnlich wie bei Carbazol – bereits im Bereich von Port 1 gebunden. In den übrigen Bereichen sind die Aktivitäten sehr viel niedriger und unterscheiden sich von Port zu Port kaum.

Die sequentiellen Extraktionen, Abbildung 47, zeigen weiterhin, dass die verseifbaren und die nicht extrahierbaren Rückstände zusammen bei Port 1 etwa 30 %, an allen anderen Ports mehr als die Hälfte der feststoffgebundenen Aktivität ausmachen.

#### Bilanzierung der Radioaktivität in allen Phasen

In Abbildung 48 findet sich die Gesamtbilanz für den Versuch mit 1-Naphthol. Nach Abschluss des Versuches wurden insgesamt 64 % der eingesetzten Radioaktivität wieder gefunden. Der überwiegende Anteil der zugegebenen und hier erfassten Aktivität (49 %) verlässt wie beim Benzofuran unverändert wieder die Säule. Daneben treten die feststoffgebundenen Anteile (14,9 %), davon 10,8 % extrahierbar und 4,1 % nicht extrahierbar, auf. Der Anteil von <sup>14</sup>C-CO<sub>2</sub> liegt ebenfalls wie beim Benzofuran unter 0,01 % und kann daher auch auf dem Abbau radiochemischer Verunreinigungen beruhen.

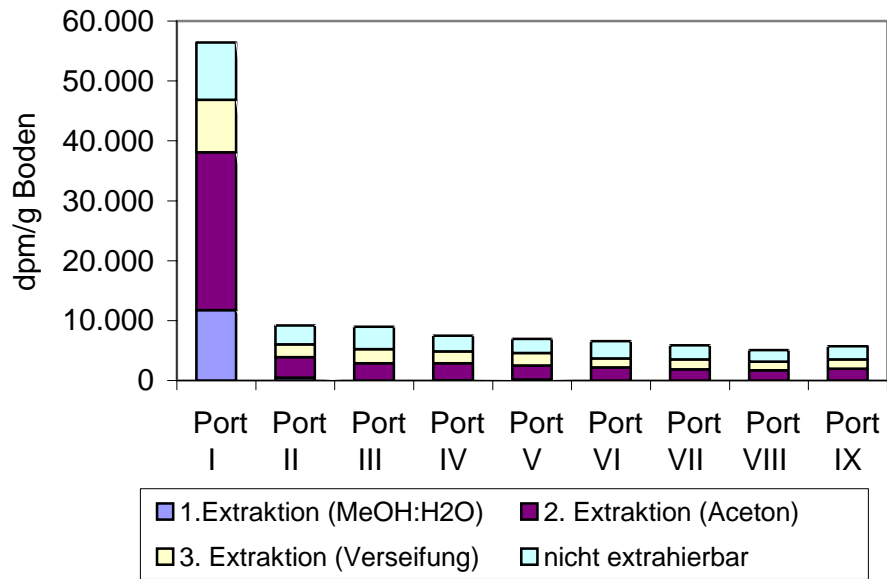


Abbildung 47 Feststoffgebundene <sup>14</sup>C-Aktivität nach Abschluß des Säulenversuches mit Naphthol. Aktivitäten in den verschiedenen Säulenbereichen vom Einlauf (Port 1) bis zum Ablauf (Port 9). und Verteilung der Aktivität auf die einzelnen Fraktionen der sequentiellen Extraktion.

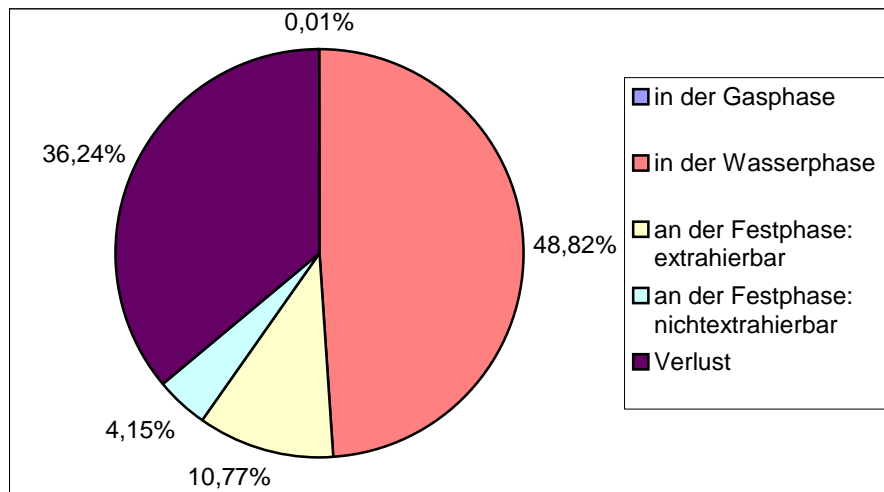


Abbildung 48 Gesamtbilanz für den Säulenversuch mit <sup>14</sup>C-Naphthol

## 4 Zusammenfassung

Die durchgeführten Untersuchungen sollten einen Beitrag leisten zur Untersuchung der Mobilität und Abbaubarkeit NSO-heterocyclischer und substituierter PAK und damit helfen, das Gefahrenpotential abzuschätzen, das von ihnen und ggf ihren Abbauprodukten in der aquatischen Phase von Altlasten ausgeht. Als besondere Untersuchungsmethoden sollten in diesem Teilvorhaben Experimente mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen durchgeführt werden. Diese Methodik ist insbesondere geeignet, bilanzierende Untersuchungen durchzuführen. Sie lässt es zu, auch solche Fraktionen des Schadstoffumsatzes zu erfassen, wie z.B. die gebundenen Rückstände oder das allein aus den Schadstoffen entstehende  $^{14}\text{CO}_2$ . Diese werden mit den üblichen Methoden meist nur indirekt als Bilanzlücken bestimmt und müssen aus diesen Lücken abgeschätzt werden.

Um eine repräsentative Zusammensetzung der **Modellverbindungen** zu haben, wurden Hetero-PAK mit unterschiedlichen Heteroatomen und verschiedener Ringanzahl eingesetzt. Als Modellschadstoffe für die Untersuchungen wurden daher die stickstoffhaltige 3-Ring-Verbindung Carbazol, die sauerstoffhaltige 2-Ring-Verbindung Benzofuran und ein OH-substituierter PAK, 1-Naphthol ausgewählt. Diese Auswahl der Modellverbindungen richtete sich zum einen nach den detektierten Verbindungen des in diesem Teilvorhaben bearbeiteten Standortes, Castrop-Rauxel. Zum anderen mussten die ausgewählten Verbindungen als  $^{14}\text{C}$ -markierte Stoffe konfektioniert erhältlich sein.

Es wurden in einer, auf die Maßstäbe des radioaktiven Arbeitens angepassten Labor-Säulen-Anlage, bilanzierende Abbauprobe unter wassergesättigten, anaeroben Bedingungen mit den 3 ausgewählten  $^{14}\text{C}$ -Substanzen durchgeführt. Weiterhin wurde das Sorptionsverhalten dieser Verbindungen und die Einflussparameter auf diese Eigenschaft untersucht. Diese Laborversuche sollen Aufschluss über die anaerobe Abbaubarkeit von heterocyclischen und substituierten PAK geben und zeigen,

mit welchen Reaktionsgeschwindigkeiten der Abbau verläuft und welche Abbauprodukte entstehen.

Als Bodensubstrat für die Säulenversuche wurde Sediment aus Castrop Rauxel, T12-Bohrung, 6,0-6,5 m Tiefe, und für die Sorptionsversuche aus der T14-Bohrung, 4,0-4,5 m Tiefe eingesetzt. Die Bodenproben lagen als geschlossener Bohrkern vor. Für die Abbauprobe wurde mit Standortwasser aus dem Brunnen T12, Castrop Rauxel, verwendet.

Die **Sorptionsversuche** umfassten Experimente zur Bestimmung der Sorptionskinetik, der Sorptionsisothermen, des Desorptionsverhaltens und des Einflusses des pH auf die Sorption. Sie ergaben folgende Ergebnisse:

1. Die Untersuchungen zur Sorptionskinetik zeigte bei allen drei Sorbaten zunächst eine Spontansorption. Extrahiert man diese Proben mit einem organischen Lösemittel, so zeigt sich keine darüber hinausgehende Sorption. Bei Probenverbrennungen lassen sich allerdings zusätzlich festgelegte, nicht extrahierbare Anteile bestimmen. Dieser Anteil nimmt stetig zu. Somit ergeben sich zwei Prozesse, zum einen eine spontane Sorption ohne weitere kinetische Effekte, bei der die Sorbate extrahierbar sind, und eine darüber hinausgehende stetige Bildung gebundener Rückstände. Dementsprechend steigen die durch Verbrennung bestimmten  $K_p$ -Werte im Laufe der Zeit erheblich an..
2. Die Isothermen lassen sich sehr gut mit der Freundlich-Isotherme beschreiben, bei Carbazol und 1-Naphthalin liegt der Freundlich-Exponent  $1/n$  nahe bei 1, so dass eine lineare Isotherme vorliegt. Eine geringe Sorptivität besitzt Benzofuran, die Freundlich-Koeffizienten liegen bei den untersuchten Sedimenten bei 0,8. Stärker sorbiert werden Carbazol und 1-Naphthalin mit Freundlich-Koeffizienten von 8 bzw. 7. Allerdings lagen die nach 28 Tagen durch Verbrennung bestimmten Feststoff-/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $K_p$  deutlich höher und betragen etwa 2,5 (Benzofuran), 20 (1-Naphthalin) und 60 (Carbazol).

3. Die Desorption der Schadstoffe ergab ausgeprägte Sorptions-/Desorptions-Ungleichgewichte. Die sorbierten Anteile ließen sich nur teilweise (Carbazol) oder geringfügig im Desorptionsversuch mit Wasser freisetzen, es kommt zu einer erheblichen, resistierenden Sorption.
4. Bei den drei geprüften Sorbaten hat das pH im Bereich pH 4 bis pH 9 keinen erkennbaren Einfluss auf die Sorption.

**Säulenversuche.**- Nach Vorbereitungsversuchen und der Entwicklung der Säulen-anlage wurde als Testbetrieb zuerst ein Versuch durchgeführt, der die Probleme bei dem Betrieb der Anlage zeigen sollte. Als nächstes wurden Versuche mit  $^{14}\text{C}$ -Glucose durchgeführt, um die Anlage weiter zu erproben und das grundsätzliche anaerobe Abbaupotential unter den Versuchsbedingungen zu demonstrieren. Schließlich wurden 3 Säulenversuche mit tritiiertem Wasser zur Beschreibung und Berechnung der Säulenhydraulik durchgeführt.

An diese vorbereitenden Versuche schlossen sich die eigentlichen bilanzierenden Versuche mit den drei Substanzen Carbazol, Benzofuran und 1-Naphthol an. Um eine  $^{14}\text{C}$ -Bilanz für die durchgeführten Abbauprobversuche erstellen, wurde die Gesamtradioaktivität in allen 3 Fraktionen, Gasphase, Flüssigphase und Sediment untersucht. Die *Flüssigphasen* der Säulen wurden auf 3 unterschiedlichen Arten bearbeitet:

- Bestimmung der Gesamtradioaktivität an den Ports
- Erfassung des gelösten Endabbauproduktes  $^{14}\text{C}$ - $\text{CO}_2$
- Untersuchung auf  $^{14}\text{C}$ -Metabolite (2D-Radio-HPLC)

*Gasphase* : Es wurde die Gesamtmenge und Gesamtradioaktivität der freigesetzten Gases für die bilanzierenden Berechnungen bestimmt. Dabei wurde zwischen  $^{14}\text{CO}_2$  und Restaktivität (z.B.  $^{14}\text{CH}_4$ ) differenziert.

Nach Beendigung der Versuche wurden die *Sedimente* schichtweise aus folgenden Fraktionen untersucht:

- Gesamtradioaktivität durch Verbrennung
- Bestimmung des gebundenen <sup>14</sup>C-Carbonats durch Aufschluss mit Säure
- Radiochromatische Analyse der extrahierbaren Anteile
- Erfassung der extrahierbaren Anteile
- Bestimmung der nicht extrahierbaren Rückstände durch Verbrennung

Eingesetzt wurde dazu u.a. eine dreistufige sequentielle Extraktionen mit den Schritten (1) Extraktion mit Methanol, (2) Aceton sowie (3) alkalische Verseifung mit anschließender Verbrennung.

Die Säulenversuche liefen über jeweils ca. 160 Tage. In dieser Zeit wurden die Säulen jeweils mit 4000 bis 5000 ml Standortwasser beschickt bzw. das Porenvolumen 19 bis 25 mal ausgetauscht. In den Säulen stellten sich eisenreduzierende bis sulfatreduzierende Verhältnisse ein, das pH lag bei ca. 6-7 im schwach Sauren.

Bei **Carbazol** erfolgte ein Radiaktivitätsdurchbruch bereits nach etwa 3-4 Porenvolumina, allerdings bei sehr niedriger Radioaktivitätskonzentrationen. Die Aktivitäten entsprachen etwa 1 % der zugeführten Aktivität  $A_0$ . Die Radio-HPLC zeigte, dass diese Aktivität nicht an Carbazol gebunden war, Carbazol trat nicht am Säulenkopf auf. Möglicherweise handelt es sich um das Abbauprodukt 2-Hydroxycarbazol, aber auch andere mobilere radiochemische Verunreinigungen oder deren Folgeprodukte sind nicht auszuschließen.

Der überwiegende Teil des Carbazols, 95 %, wird bereits im Bereich des Säuleneingangs, bei Port 1 sorbiert und verbleibt dort. Es liegt fast ausschließlich in extrahierbarer Form vor. Allerdings nimmt der *relative* Anteil der *nicht* extrahierbaren Rückstände bei der Säulenpassage zu und erreicht bei Port 9 ca. 50 %. In der Bilanz finden sich neben dem 95 % sorbierten, extrahierbaren Carbazol 1,2 % nicht extrahierbare Rückstände und 0,73 % der Aktivität im Wasser. Die Wiederfindung betrug 97 %.

Als einziger der drei Säulenversuche zeigte sich hier eine erhebliche Gasbildung; bis Versuchsende wurden 3800 ml Gas gebildet. Allerdings ist das Gas nur sehr schwach radioaktiv. Insgesamt entspricht die Radioaktivitätsfreisetzung weniger als

0,1 % der zugegebenen Radioaktivität und entstammt möglicherweise ebenfalls radiochemischen Verunreinigungen.

Zusammenfassend zeigt sich, dass das Carbazol überwiegend im Eingangsbereich der Säule sorbiert verblieb und ein eindeutiger biochemischer Abbau des Carbazols nicht nachzuweisen war.

Beim **Benzofuran** kommt es ebenfalls nach 2-3 Porenvolumina zu einem Durchbruch, allerdings mit der Originalsubstanz und bei hohen Aktivitäten. Die Radio-HPLC zeigt fast ausschließlich <sup>14</sup>C-Benzofuran. 0,1-0,5 % <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> im Wasser stammen evtl. aus radiochemischen Verunreinigungen des Benzofurans. Nur 4,5 % der zugegebenen Aktivität finden sich bei Versuchsende am Sediment sorbiert wieder, davon 1,7 % in nicht extrahierbarer Form. Die Gasbildung ist sehr gering, mit dem Gas wird weniger als 0,01 % der Radioaktivität ausgetragen. In der Bilanz fällt eine unbefriedigende Wiederfindung auf (60 %). Die Verluste erklären sich wahrscheinlich mit der vergleichsweise hohen Flüchtigkeit Benzofurans. Der größte Teil der wiedergefundenen Aktivität, 56 %, ist mobil und wird mit dem Wasser über den Säulenkopf als Benzofuran ausgetragen.

Beim **1-Naphthol** erfolgt wie beim Benzofuran nach ca. 4 Porenvolumina ein weitgehender Durchbruch, allerdings mit gewissem Tailing, die Konzentrationen steigen noch weiter an, bis nach etwa 8 Porenvolumina ein Plateau erreicht wird. Auch hier bleibt die Ausgangssubstanz unverändert und ein Beleg für eine Mineralisierung ist nicht zu finden. Maximal zu 0,5 % auftretendes <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> in der Wasserphase kann auch radiochemischen Verunreinigungen entstammen. Im Radiochromatogramm tritt neben 1-Naphthol und 2-Naphthol ein weiterer kleiner Peak auf, der ein Abbauprodukt sein könnte, aber auch hier ist eine Herkunft aus radiochemischen Verunreinigungen nicht gänzlich auszuschließen.

Die Gasbildung ist sehr gering und die mit dem Gas ausgetragene Radioaktivität insignifikant.

Naphthol wird deutlich sorbiert, 15 % der zugegebenen Aktivität finden sich bei Versuchsende an den Feststoffen, davon 4,1 % als nicht extrahierbare Rückstände wieder. Bedenkt man, dass die Säulenlänge lediglich 0,5 m beträgt, so wird deutlich, dass die Bildung gebundener Rückstände bei längeren Transportstrecken eine sehr effektive Eliminierung bewirken kann bzw. eine Senke für 1-Naphthol darstellt.

## 5 Literatur

- [1] Meyer, S. (1999): Mikrobieller Abbau typischer Teeröl-PAK und Hetero-PAK (N,S,O) in einem Modellbodenhorizont. Dissertation, F.B. Chemie, Universität Hamburg
- [2] Dyreborg, S.; Arvin, E.; Broholm, K.; Christensen, J. (1996): Biodegradation of thiophene, and benzofuran with eight different primary substrates. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15, 12, 2290-2292.
- [3] Johansen, S.S.; Hansen, A.B.; Mosbaek, H.; Arvin, E. (1996): Method development for trace analysis of heteroaromatic compounds in contaminated groundwater. *J. Chromatogr. A* 738, 295-304.
- [4] Preuss, S.; Wittneben, D.; Zink, G.; Lorber K. E. (1994): microbial degradation of PAH and Hetero-PAH in aqueous systems and oil-containing wastes. *Vom Wasser*, 83, 255-264.
- [5] Collin, G. Zander, M. (1985). *Ullmans Enzyklopädie der Technischen Chemie* (Kapitel 22). Verlag Chemie, Weinheim, 411-446. EPA (2004). *EPI Suite* Vers. 3.12., Environmental Protection Agency.
- [6] Kästner M., Mahro B., Wienberg R. (1993): *Biologischer Schadstoffabbau in kontaminierten Böden unter besonderer Berücksichtigung der Polyzyklischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe*. *Economia Verlag* ,Bonn, (Hamburger Berichte; 5), ISBN 3-87081-142-0.
- [7] Later, D.W., Pelroy, R.A., Mahlum, D.D., Wright C.W., Lee, M.L., Weimer, W.C., Wilson, B.W. (1982): Identification and comparative genotoxicity of polycyclic aromatic hydrocarbons and related nitrogen-containing heteroatomic species in products from coal liquefaction processes, in *Poynuclear Aromatic Hydrocarbons: Formation, Metabolism and Measurement* (Hrsg. M. Cooke, A.J. Dennis), Battelle Press, Columbus, Ohio, 771-783.

- [8] Rippen (Ausgabe 11/2004): Umweltchemikalien, Verlagsgruppe Hüthig Jehle Rehm GmbH.
- [9] Syracuse Research Corporation: Interactive Physical Properties Database Demo. <http://www.syrres.com/esc/physdemo.htm>
- [10] Cerniglia, C.E. (1984): Microbial metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Adv. Appl. Microbiol.* 30, 31-71.
- [11] Gibson, D.T., Subramanian, V. (1984): Microbial degradation of aromatic hydrocarbons, In *Microbial degradation of organic compounds* (Hrsg. D.T. Gibson), Marcel Dekker Inc., New York, 181-252.
- [12] Cerniglia, C.E. (1992): Biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons, *Biodegradation* 3, 351-368.
- [13] Ensley, B.D. (1984): Microbial metabolism of condensed thiophenes, In *Microbial degradation of organic compounds* (Hrsg. D.T. Gibson), Marcel Dekker Inc., New York, 309-317.
- [14] Pereira, W.E., Rostad, C.E., Updegraff, D.M., Bennett, J.L. (1987): Fate and Movement of azaarenes and their anaerobic biotransformation products in an aquifer contaminated by wood treatment chemicals, *Environ. Toxicol. Chem.* 6, 163-176.
- [15] Kaiser, J.-P., Feng, Y., Bollag, J.-M. (1996): Microbial metabolism of pyridine, quinoline, acridine, and their derivatives under aerobic and anaerobic conditions, *Microbiol. Rev.* 60, 483-498.
- [16] Cerniglia, C.E. (1982): Aromatic Hydrocarbons: Metabolism by Bacteria, Fungi and Algae. *Rev. Biochem. Toxicol.* 3, 321-361.
- [17] Ball, H.A., Johnson, H.A., Reinhard M. and Spormann A.M. (1996): Initial reactions in anaerobic ethylbenzene oxidation by a denitrifying bacterium, strain EB1. *J. Bacteriol.* 178: 5755-5761.

- [18] Meckenstock, R.U., Annweiler, E., Michaelis, W., Richnow, H.H., Schink, B. (2000): Anaerobic Naphthalene Degradation by a Sulfate-Reducing Enrichment Culture. *Applied and Environmental Microbiology* July 2000, 2743-2747.
- [19] Ruck W., Meyer D. (2004): Identifizierung und Quantifizierung toxikologisch relevanter PAK-Metabolite und –Begleitstoffe, Hetero-PAK und substituierter PAK an Altlaststandorten und ihr Verhalten im Aquifer. Internes Projektpapier. Universität Lüneburg, Institut für Ökologie und Umweltchemie.
- [20] Trinh, T. (2004): Carbazole Pathway Map, University of Minnesota. [http://umbbd.ahc.umn.edu/car/car\\_map.html](http://umbbd.ahc.umn.edu/car/car_map.html)
- [21] Dyreborg, S.; Arvin, E.; Broholm, K. (1997): Biodegradation of NSO- Compounds under Different Redox- Conditions. *J. Contam. Hydrol.* 25 177- 197
- [22] Broholm, K.; Arvin, E. (2001): Biodegradation of Creosote Compounds: Comparison of Experiments at Different Scales. *Groundwater Monitor. Remediation* 21 101- 108.
- [23] King, M.W.G.; Barker, J.F.; Devlin, J.F.; Butler, B.J. (1999): Migration and Natural Fate of a Coal Tar Creosote Plume. 2. Mass Balance and Biodegradation Indicators. *J. Contam. Hydrol.* 39 281- 307.
- [24] Arvin, E.; Jensen, B.; Godsy, E.M.; Grbic- Galic, D. (1989): Microbial Degradation of Oil and Creosote Related Aromatic Compounds Under Aerobic and Anaerobic Conditions. In: Wu, Y.C. (Hrsg.): *Intern. Conf. Physicochem. Biol. Detoxif. Hazard. Wastes* 2 828- 847. Technomic: Lancaster, PA, USA
- [25] Wienberg, R., Eschenbach, A., Nordlohne, L., Kästner, M., Mahro, B.: Zur Erfordernis vollständiger stoffspezifischer Bilanzen bei der biologischen Bodensanierung. *Altlasten-Spektrum* 4 (5), 238-243 (1995)
- [26] Ahlf, W.: Bericht über Untersuchungen zur biologischen Korrosion von Stahlspundwandmaterial, Technische Universität Hamburg-Harburg, 1992.

- [27] Van Genuchten, M. Th. And Alves, W. J. (1982): Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 1661.
- [28] Van Genuchten, M. Th. And Alves, W. J. (1982): Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 1661, Seite 9.
- [29] Van Genuchten, M. Th. And Alves, W. J. (1982): Analytical Solutions of the One-Dimensional Convective-Dispersive Solute Transport Equation. U.S. Department of Agriculture, Technical Bulletin No. 1661, Seite 19.
- [30] Rauch, P. (1984): Korrosion von Beton und Stahlbeton durch chemische Verbindungen und Mikroorganismen (<http://www.ib-rauch.de/artikel/betonkor.html>)
- [31] Stookey, L.L. (1970): Ferrozine – A new Spectrophometric Reagent for Iron. *Analytical Chemistry*, 42(7): 779-781.
- [32] Wienberg, R. (1989): Bewertung der Altlasten hinsichtlich der Sorption und Mobilität von organischen Schadstoffen im Boden. In Franzius V., Stegmann R., Wolf, K. (Hrsg.): *Handbuch der Altlastensanierung*. Teil 4.1.4.2, 15 S.
- [33] Di Toro, D.M. Horzempa, L.M. (1982): Reversible and resistant components of PCB adsorption-desorption isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 16, 594-602.
- [34] Kukowski, H. (1989): Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien im Boden. *Dissertation Universität Kiel*, 147 S. (1989)