

## Schadstoffeinbindung in Bodenmörteln: Fallbeispiel Goldbekhaus

REINHARD WIENBERG

*Chemie und Biologie der Altlasten; Büro und Labor Dr. R. Wienberg  
Gotenstraße 4, 2000 Hamburg 1*

### 1 Einleitung

Im Fall "Goldbekhaus" in Hamburg Winterhude, wird die Sanierung einer Bodenverunreinigung mit Phenolen und mit PAK in folgenden Schritten ausgeführt: (1) durch Hochdruckspülung wird der verunreinigte Boden erodiert und zutage gefördert, (2) die verunreinigte Boden/Wasser-Suspension wird einer off-site Behandlung unterzogen, und (3) nach einer Klassierung wird der gereinigte Boden mit einer Zementsuspension zurückgefüttert, so daß es zu einer in-situ-Verfestigung einer evtl. vorhandenen Restkontamination oder beim Bauvorgang eingemischten Kontamination kommt (Marg, 1993).

Durch diese Verfestigung soll der Eintrag der Kontaminanten in die Umwelt auf ein Minimum reduziert werden. Zur Beurteilung der Umweltverträglichkeit dieser Sanierungsmaßnahme war es daher erforderlich, Aussagen zur **Stabilisierung** und **Einbindung** der Schadstoffe im Bodenmörtel und somit zur **Langzeitmobilität der Restkontamination** zu machen.

Die Methoden für die Abschätzung der Mobilität der Kontamination in den Bodenmörteln reichen von einfachen Plausibilitätsbetrachtungen bis hin zu komplexen dreidimensionalen Schadstoff-Ausbreitungsmodellierungen. In jedem Fall sind die transportbestimmenden Faktoren Porenwassergeschwindigkeit, Diffusion, Dispersion und Sorption/Desorption. Weiterhin sind Daten über die chemische bzw. biochemische Stabilität des Schadstoffes erforderlich. Während zum Abbau im Boden unter verschiedenen Bedingungen Literaturdaten vorlagen, wurden mit verschiedenen Bodenmörteln experimentelle **Sorptions/Desorptions-** und **Diffusionsuntersuchungen** durchgeführt.

## 2 Sorptions- und Desorptionsversuche

### 2.1 Grundlagen

Zur Sorption an geogenen Feststoffen liegen zusammenfassende Arbeiten für Gewässersedimente (Wienberg & al 1987), Böden und Deponietone (Wienberg, 1990), aber auch für Baustoffe wie mineralische Verfestigungsprodukte oder Bodenmörtel (Wienberg & Calmano, 1989) vor; in folgendem soll daher lediglich eine kurze Einführung gegeben werden.

Bei Sorptionsuntersuchungen wird so vorgegangen, daß bekannte Feststoffmengen (hier: Bodenmörtel) mit wäßrigen Lösungen der Schadstoffe in Kontakt und ins Gleichgewicht gebracht (equilibriert) werden. Danach wird jeweils der Anteil, der sich in der Lösung befindet und derjenige, der an den Feststoffen sorbiert vorliegt, bestimmt. Die Beziehung dieser beiden Fraktionen wird als **Sorptionsisotherme** bezeichnet: zur ihrer Darstellung wird der am Feststoff sorbierte Schadstoffanteil gegen die Konzentration in der Lösung aufgetragen (Abbildung 1).

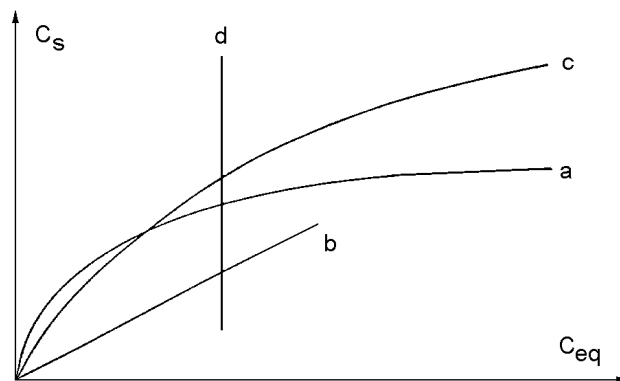


Abb. 1: Verschiedene Sorptionsisothermen:  $c_s$ : am Feststoff sorbierter Anteil;  $c_{eq}$ : Konzentration der Lösung bei Gleichgewichtsbedingungen. a: Langmuir-Isotherme; b: lineare Isotherme; c: Freundlich-Isotherme; d: Fällungs-Auflösungsbeziehung

Das Sorptionsverhalten kann je nach Verlauf der Isothermen mit verschiedenen mathematischen Modellen beschrieben werden. Die **Langmuir-Isotherme** (Fall a) zeigt mit zunehmenden Gehalt des Sorbats in der Lösung einen Plateaubereich (eine weitergehende Sorption findet nicht statt) und ist typisch für Fälle, bei denen die Zahl der Sorptionsplätze (z.B. durch die Ionenaustauschkapazität) begrenzt ist.

Langmuir-Isotherme:

$$C_s = \frac{Q_o * b C_{eq}}{1 + b C_{eq}}$$

( $C_{eq}$ : Konzentration des Stoffes in der Lösung unter Gleichgewichtsbedingungen;  $C_s$ : am Feststoff sorbierter Anteil;  $Q^o$  maximal mögliche Sorption;  $b$ : Sorptionskoeffizient der Langmuir-Isothermen, Ausdruck für Sorptionsenthalpie)

Bei der **Freundlich-Isotherme** geht man davon aus, daß die in mehreren Schichten sorbierten Teilchen selbst wieder mit dem gelösten Sorbat in Wechselwirkung treten ( $K_F$ ,  $n$ : empirische Konstanten).

Freundlich-Isotherme:

$$C_s = K_F * C_{eq}^{1/n}$$

Häufig und insbesondere bei niedrigen Konzentrationen und kleinen Konzentrationsspannen in der Lösung ist  $n$  annähernd 1 und es liegt eine **lineare Sorptionsisotherme** vor (Fall b). In diesem Fall wird der Proportionalitätsfaktor  $K_p$  als linearer Sorptionskoeffizient (oder oft einfach als  $K_p$ -Wert) bezeichnet.

Lineare Sorptionsisotherme:

$$C_s = K_p * C_{eq}$$

Findet ausschließlich **Fällung/Auflösung** statt, stellt sich bei jeder Konzentration am Feststoff die gleiche Sättigungskonzentration in der Lösung ein (Fall d).

## 2.2 Material und Methoden

### 2.2.1 Herstellung der Bodenmörtel und Probekörper

Die zu untersuchenden Baustoffe wurden nach den vom Auftraggeber vorgegebenen Rezepturen angemischt. Bei den Versuchen zur Einbindung von Phenolen wurde als Füller Kalksteinmehl verwendet. Bei den später durchgeführten Versuchen zur Einbindung der PAK wurde als Füller dagegen Tonmehl eingesetzt. In beiden Versuchsserien wurde auf unseren Vorschlag neben der "konventionellen" Rezeptur auch mit einer weiteren, bei der der Füller durch Steinkohlen-Flugasche ersetzt wurde, gearbeitet, die Menge und Mischungsreihenfolge jedoch nicht weiter geändert. Schließlich wurden einzelne Versuche zur Einbindung von Phenolen mit einem weiteren Mörtel, bei dem ein teilweiser Ersatz des Ca-Bentonits mit "Tixosorb", einem organisch modifizierten Bentonit, ersetzt war, ausgeführt. Die Rezepturen für die Mörtel finden sich in Tabelle 1. Um zylindrische Probekörper zu erhalten, wurden die Mischungen in 3,5 x 4 cm große Kunststoffringe gefüllt und anschließend (soweit unten nichts anderes angegeben ist) zum Aushärten 28 Tage in feuchten, geschlossenen Glasbehältern gelagert.

Tab. 1: Rezepturen der eingesetzten Mörtel I - V, alle Angaben in kg/l

	Phenol-Versuche			PAK-Versuche	
	I	II	III	IV	V
Kornzuschlag	1,325	1,250	1,325	1,450	1,450
Zement HOZ 35L NWHS	0,120	0,075	0,120	0,100	0,100
Kalksteinmehl	0,216	0,210			
Füller (Tonmehl)				0,150	
Flugasche			0,216		0,150
Ca-Bentonit	0,050	0,040	0,050		
Tixosorb		0,015			
Anmachwasser	0,400	0,395	0,400	0,362	0,362
Masse pro l	2,111	1,985	2,111	2,062	2,062

### 2.2.2 Herstellung der wäßrigen Sorbatlösungen

Die Sorbatlösungen wurden mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen in folgender Weise angesetzt:

**Phenol:**  $^{14}\text{C}$ -Phenol, als Feststoff, spezifische Aktivität 1,12 mCi/mg. Zunächst wurde eine wäßrige Lösung mit aktivem Phenol mit einer spezifische Aktivität von ca. 6000 cpm/ml angesetzt. Anschließend wurde inaktives Phenol so hinzudosiert, daß jeweils die gewünschte Gesamtkonzentration erreicht wurde.

**Anthracen:**  $^{14}\text{C}$ -Anthracen, gelöst in Benzol, spezifische Aktivität 85,49 $\mu\text{Ci}$ /mg. Da Anthracen nur zu etwa 50 $\mu\text{g}/\text{l}$  im Wasser löslich ist, wurde nur aktives Anthracen eingesetzt. Die Lösung wurde so angesetzt, daß eine spezifische Aktivität der Lösung von ca. 10 000 cpm/ml entstand. Die genaue Aktivität und darüber die Konzentration wurde unmittelbar vor dem Versuch  $\beta$ -scintillometrisch bestimmt.

**Benz(a)pyren:**  $^{14}\text{C}$ -Benz(a)pyren, gelöst in Toluol, spezifische Aktivität 206,1  $\mu\text{Ci}$ /mg. Aufgrund der sehr geringen Wasserlöslichkeit von 4,5 $\mu\text{g}/\text{l}$  wurde die Sorbatlösung beim Benz(a)pyren ebenfalls nur mit aktiven Material angesetzt. Die spezifische Aktivität betrug ca. 1 000 cpm/ml. Wie beim Anthracen wurde auch beim Benz(a)pyren die genaue Aktivität und darüber die genaue Konzentration vor dem Versuch  $\beta$ -scintillometrisch ermittelt.

### 2.2.3 $^{14}\text{C}$ -Bestimmungen

Die Messungen wurden mit  $^{14}\text{C}$ -markierten Substanzen  $\beta$ -scintillometrisch durchgeführt ( $\beta$ -Scintillationszähler: Tri-Carb 1600 TR, Canberra Packard; Scintillatorgel: Pico-Fluor 40). Die Überprüfung des Farbquenches und des chemischen Quenches erfolgte geräteintern über einen internen Ba-122-Standard und Berechnung des sog. tSIE Faktors. Der Hintergrund, vor allem durch Eigenimpulse des Gerätes und natürliche Zerfälle, betrug 20 bis 30 cpm. Jede Messung erfolgte über einen Zeitraum, in dem 10 000 cpm gemessen wurden, aber längstens 10 Minuten. Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgte rechnerisch aus den Aktivitäten über die bekannten spezifischen Aktivitäten der Sorbate.

#### 2.2.4 Durchführung der Sorptions- und Desorptionsversuche

Die ausgehärteten Probekörper wurden zermörsert und in 30 ml Zentrifugengläser eingewogen. Die Mörteleinwaage betrug für die Versuche mit Phenol 5 g, für Anthracen 1 g und für Benz(a)pyren 0,1 g. Danach wurden 20 ml Sorbatlösung hinzugefügt. Alle Versuche wurden als Duplikate angesetzt. Die Gläser wurden durch Glasstopfen mit Teflonmanschetten verschlossen, 24 Stunden mit einem Flügelrotationsschüttler gerührt und dann bei 2500 upm 20 Minuten zentrifugiert. Der klare Überstand wurde abpipettiert und  $\beta$ -scintillometrisch vermessen. Bei allen Versuchen wurde nach dem Sorptionsschritt bzw. nach dem letzten Desorptionsschritt (s.u.) die feststoffgebundene Fraktion extrahiert. Dazu wurde nach dem Zentrifugieren die Lösung abdekantiert, die Restwassermenge durch Wägung ermittelt und mit 20 ml Ethanol wieder aufgefüllt. Nach kurzem Aufschütteln und 15 minütiger Ultraschallbehandlung wurde wiederum zentrifugiert, ein Aliquot des klaren Überstandes entnommen und  $\beta$ -scintillometrisch vermessen.

Die Sorption läßt sich (1) aus der Bilanz der Substanzen in der Lösungsphase oder (2) aus den Lösungskonzentrationen und den Extraktionsergebnissen errechnen. Bei den PAK ergaben die Bilanzen nach (2) Fehlbeträge zwischen 11 und 41 %. Da die untersuchten PAK Substanzen eine relativ geringe Flüchtigkeit aus Wasser besitzen, können die Fehlbeträge nur auf geringere Extraktionsausbeuten beruhen. Daher ist in diesem Fall die Berechnung nach Methode (1) besser, während bei den Phenolen nach (2) die zuverlässigeren Werte erhalten wurden.

Bei der Aufnahme der Sorptionskinetiken werden die Sorptionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Equilibrier-Zeit gemessen um den Zeitpunkt der Gleichgewichtseinstellung des Schadstoffes zwischen Feststoff und der Lösung zu ermitteln. Bei der graphischen Darstellung wird der Verteilungskoeffizient  $K_p = (C_s/C_{eq})$  gegen die Zeit aufgetragen.

Bei der Sorptionskinetik hatte die Sorbatlösung vor der Equilibrierung jeweils folgende Konzentration: Phenol: 6 mg/l, Anthracen 53,2  $\mu$ g/l, Benz(a)pyren 2,14  $\mu$ g/l. Mit den Einzelschritten 1, 2, 4, 8, 16 Stunden, 1, 2, 4, 7 und 14 Tage wurden 7 bzw. 10 Zeitschritte, als Duplikate angesetzt, gemessen (kursiv: zusätzliche Zeitschritte nur bei den Phenolen).

Bei der Bestimmung der **Sorptionsisothermen** werden die Sorbatkonzentrationen variiert. Sie betragen: Anthracen: 60, 45, 30 und 15 µg/l; Benz(a)pyren: 2; 1; 0,5; 0,25 µg/l; Phenol: 1,3 und 6300 bis 7200 µg/l. Die Versuchsdauer betrug bei den Phenolen 24 Stunden, bei den beiden PAK 48 Stunden.

Bei **aufeinanderfolgenden Desorptionsversuchen** gilt das Augenmerk der Frage, ob mit jedem Desorptionsschritt die Verteilungskoeffizienten zunehmen; ist dies der Fall, kann es als Hinweis auf "resistierende Komponenten" der Sorption genommen werden; zumindest ein Teil des Sorbats wird nicht nur sorbiert, sondern an den Feststoffen "irreversibel" gebunden.

Bei den Desorptionen wurden zwei unterschiedliche Versuche durchgeführt. Bei Desorptionsversuchen nach vorangegangener Sorption wurde in Anschluß an den Sorptionsversuch die Schadstofflösung abdekantiert und mit 20 ml deionisiertem Wasser wieder aufgefüllt. Die Zentrifugengläser wurden in diesem Fall weitere 24 (Phenol) bzw. 48 Stunden (PAK) auf dem Flügelrotationsschüttler gerührt. Dies wurde bei allen Desorptionsschritten (bis zu 4) wiederholt, bevor abschliessend die Extraktion der feststoffgebundenen Fraktion erfolgte.

Bei der reinen Desorption ohne vorangegangenen Sorptionsschritt wurden die Schadstoffe bereits beim Anmischen mit dem Anmachwasser dem Mörtel zugegeben. Diese Versuche geben Hinweise darauf, ob während der Aushärtung eine weitergehende Einbindung der Schadstoffe in die Hydratationsprodukte stattfindet. Die sowohl mit inaktiven als auch mit aktiven Phenol, Benz(a)pyren und Anthracen kontaminierten Probekörper hatten eine Konzentration von ca. 10 mg/kg und eine Aktivität von 5 000 cpm/g für Phenol, 25 058 cpm/g für Benz(a)pyren sowie 23 900 cpm/g für Anthracen. Bei den reinen Desorptionsversuchen wurden 4 konsekutive Desorptionen durchgeführt. Der Versuch wurde, als Triplikat angesetzt.

Bei den einfachen **Kp-Wert-Bestimmungen mit Vergleichsmörteln** erfolgte die Versuchsdurchführung nur mit einer Konzentration und ohne Variation der Zeiten. Die Konzentration der Sorbatlösung betrug bei Phenol 6 mg/l, Anthracen 55,18 µg/l und für <sup>14</sup>C-Benz(a)pyren 2,50 µg/l. Die Versuchszeit betrug bei den Phenolen 24 Stunden, bei den PAK dagegen 42 Stunden.

## 2.3 Ergebnisse der Sorptions- und Desorptionsversuche

### 2.3.1 Sorptionskinetik

Die Versuche zur Sorptionskinetik sind in Tabelle 2 dargestellt. Es zeigt sich, daß bei **Phenol** offensichtlich bereits nach 8 Stunden Equilibrierzeit keine Zunahme der Sorption erfolgt. Bei **Anthracen** konnte dagegen ein Anstieg der  $K_p$ -Werte bis zur 24-Stunden Messung beobachtet werden. Darüber hinaus wurde allenfalls ein schwacher Anstieg bis zur 4-Tage Messung beobachtet. Bei **Benz(a)pyren** ist das Maximum nach zwei Tagen erreicht. Darüber hinaus deutet sich wieder eine abnehmende Tendenz an, allerdings nimmt mit zunehmender Zeit die Streuung der Werte bei den Parallelproben zu. Es zeigt sich also, daß die Gleichgewichtseinstellung relativ rasch erfolgt, so daß sie bei den zu erwartenden geringen Porenwassergeschwindigkeiten in den Bodenmörteln den Schadstofftransport nicht oder nur wenig beeinflusst. Für die experimentelle Durchführung erweist sich 24 Stunden Equilibrierzeit als ausreichend; lediglich bei dem Vergleichsmörteluntersuchungen mit den PAK wurde 42 Stunden equilibriert.

Der Größe nach unterscheiden sich die Verteilungskoeffizienten für die Sorbate um vier Zehnerpotenzen: während nach 24 Stunden bei Phenol nur eine äußerst schwache Sorption festzustellen ist ( $K_p = 0,3$ ), wurde bei Anthracen ein  $K_p$ -Wert von etwa 8 gemessen; Benz(a)pyren ist mit  $K_p = 3\ 000$  dagegen hoch sorptiv.

Tab. 2: Sorptionskinetik.- Phenol an Bodenmörtel III, Anthracen und Benz(a)pyren an Bodenmörtel IV

Versuchszeit Stunden	Verteilungskoeffizienten (ml/g)		
	Phenol	Anthracen	Benz(a)pyren
1	0,21		
2	0,24		
4	0,24	6,9	1290
8	0,33	6,2	1300
16	0,30		
24	0,29	8,5	2840
48	0,30	8,7	3330
72	0,28	10,0	2500
168	0,25	9,1	1840
336	0,28	8,6	2720



### 2.3.2 Sorptionsisothermen

Zur Abschätzung des Verlaufs der Sorptionsisothermen wurde bei **Phenol** zunächst mit zwei weit auseinanderliegenden Konzentrationen gearbeitet. Dabei zeigten sich keine konzentrationsabhängige Unterschiede (Tabelle 3), so daß davon ausgegangen werden kann, daß im geprüften Konzentrationsbereich eine lineare Isotherme die Sorption am besten beschreibt.

Tab. 3: Einfluß der Sorbat-Einsatzkonzentration auf die Verteilungsgleichgewichte ( $K_p$ -Werte, in ml/g) bei Phenol an den Mörteln I und III

Feststoff	$K_p$ -Wert	Sorbatkonzentration
Mörtel I	0,19	1,03
Mörtel I	0,33	6 300
Mörtel III	0,30	1,03
Mörtel III	0,32	7 200

Bei der Bestimmung der Sorption von **Anthracen** wurde in einem relativ engen Konzentrationsbereich von 60 bis 15  $\mu\text{g/l}$  gemessen. Mit abnehmender Konzentration zeigte sich ein starker Anstieg der  $K_p$ -Werte von 7 bis 35. Dies läßt sich nicht signifikant nach der Freundlich-Verteilung, wohl aber nach Langmuir beschreiben. Der Langmuir-Parameter  $Q_0$  ist die maximal mögliche Sorption und liegt mit Werten um 320  $\mu\text{g/kg}$  bereits in dem Bereich der durchgeführten Experimente. Demnach bindet der Mörtel durch Sorption lediglich ca. 320  $\mu\text{g/kg}$ , darüber hinaus ist nur noch eine Ausfällung des Anthracens bei Überschreitung seiner Wasserlöslichkeit zu erwarten.

In Abbildung 2 sind die Isothermen für beide PAK dargestellt. Bei Anthracen findet keine weitere Sorption mit steigender Konzentration statt; es scheint sich sogar eine Remobilisierung zu zeigen, die feststoffgebundene Fraktion nimmt oberhalb einer Gleichgewichtskonzentration in der Lösung von etwa 20  $\mu\text{g/l}$  wieder ab. Im Gegensatz dazu zeigt die Isotherme für **Benz(a)pyren** offensichtlich eine lineare Beziehung; der Freundlich-Parameter  $1/n$  liegt mit 0,882 nahe bei 1.

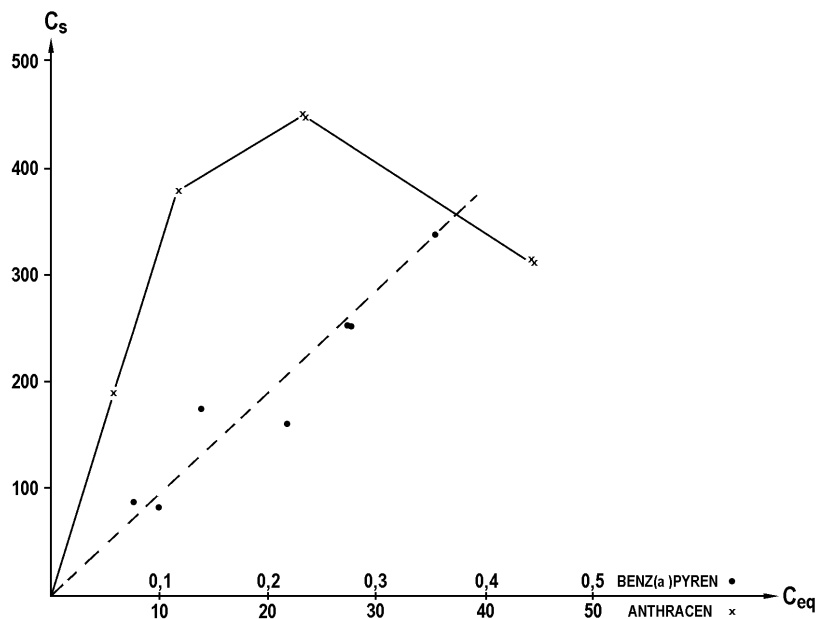


Abb. 2: Sorptionsisotherme für Anthracen (durchgezogene Linie) und Benz(a)pyren (gerissene Linie) an einem konventionellen Bodenmörtel.  $D_s$ : Feststoffgebundener Anteil;  $C_{eq}$ : Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Lösung

### 2.3.3 Desorptionsverhalten

#### 2.3.3.1 Desorption nach vorausgegangener Sorption

Desorptionsversuche nach vorausgegangener Sorption wurden nicht bei den Phenolen durchgeführt, da wegen deren geringer Sorptivität keine sinnvollen und zuverlässigen Desorptionswerte gemessen werden können. Bei **Antracen** zeigt sich von der Sorption bis zur 3. Desorption ein starker Anstieg der  $K_p$ -Werte; mit jedem Desorptionsschritt nimmt der Verteilungskoeffizient um das ca. 3-4-fache zu, so daß er nach dem 3. Desorptionsschritt um etwa das dreißigfache über dem Sorptionswert liegt (Tabelle 4). Dieses starke Sorptions-Desorptions-Ungleichgewicht deutet bei Anthracen auf Einbindungsvorgänge mit einer "irreversiblen" Bindungs-Komponente hin.

Tab. 4: Verteilungskoeffizienten  $K_p$  in ml/g, Sorption und drei aufeinanderfolgende Desorptionen, für Benz(a)pyren (Einsatzkonzentration: 1  $\mu\text{g/l}$ ) und Anthracen (Einsatzkonzentration 30  $\mu\text{g/l}$ ). Sorbent: konventioneller Bodenmörtel, Mörtel IV

Versuchsschritt	$K_p$	$K_p$
	Benz(a)pyren	Anthracen
Sorption	750	35
1. Desorption	2130	127
2. Desorption	2610	419
3. Desorption	3050	1410

Bei **Benz(a)pyren** findet sich ebenfalls ein Anstieg der Sorptionskoeffizienten  $K_p$  mit jedem aufeinanderfolgenden Desorptionsschritt, allerdings ist dieser Anstieg weniger stark ausgeprägt. Vom Sorptionsschritt zur 3. Desorption nehmen die  $K_p$ -Werte etwa um den Faktor 3-5 zu. Auch in diesem Fall deutet sich somit eine resistierende Komponente der Sorption an.

### 2.3.3.2 Reiner Desorptionsversuch

Die Ergebnisse der reinen Desorptionsversuche finden sich in Tabelle 5. Bei **Phenol** zeigt sich folgendes Bild: (1) Die Verteilungskoeffizienten sind deutlich größer, als im Sorptionsversuch, (2) die Verteilungskoeffizienten für den EFA-haltigen Mörtel III sind deutlich höher als für den Kalksteinmehlhaltigen Feststoff, Mörtel I, und (3) nehmen die Verteilungskoeffizienten von der ersten bis zur dritten konsekutiven Desorption um mehr als das 4-fache zu.

Für **Anthracen** ergaben sich im ersten Desorptionsschritt etwa um den Faktor 2 niedrigere  $K_p$ -Werte als beim nächstfolgenden Desorptionsschritt. Allerdings unterscheiden sich die Schritte 2 bis 4 nicht mehr wesentlich voneinander (Tabelle 5). Betrachtet man die Konzentrationen der wässrigen Lösungen, so liegt diejenige der

1. Desorption mit ca. 100 µg/l weit über der Wasserlöslichkeit des Anthracens, die der anderen drei Schritte im Bereich der Wasserlöslichkeit bei ca. 50 µg/l. Demnach hätten in diesem Versuch die Gleichgewichtseinstellungen nicht durch Sorption, sondern ausschließlich durch Auflösung und Fällung stattgefunden.

Zur Bestimmung von Wasserlöslichkeiten lipophiler Substanzen ist es erforderlich, mit hochreinem Wasser zu arbeiten, ansonsten können sich durch geringe Verunreinigungen kleinste Agglomerate in der wässrigen Phase halten, so daß erheblich zu hohe Konzentrationen in der Wasserphase auftreten. Dies erklärt auch die relativ hohen Konzentrationen im ersten Desorptionsschritt.

Verstärkt findet sich diese Erscheinung beim **Benz(a)pyren**: während sich beim Ansatz der Versuchslösungen maximal Wasserlöslichkeiten um 2,5 µg/l ergaben, finden sich bei den reinen Desorptionsversuchen in den Gleichgewichtslösungen bis zu 23 µg/l. Die Einzel-Versuchsergebnisse sind außerdem nur schlecht reproduzierbar. Die  $K_p$ -Werte liegen bei ca. 3 000 bis 70 000, wobei die kleineren Werte sowohl im ersten als auch im letzten Desorptionsschritt auftreten (Tabelle 5). Wie beim Anthracen, so finden also auch beim Benz(a)pyren die Gleichgewichtseinstellungen ausschließlich durch Lösung/Fällung statt, eine darüber hinausgehende Sorption ist nicht mehr zu erkennen.

Tab. 5: Verteilungskoeffizienten  $K_p$ , reiner Desorptionsversuch mit Zugabe des Sorbats zum Anmachwasser, für Phenol, Benz(a)pyren und Anthracen (Mittelwerte aus zwei bzw. drei Versuchsp parallelen).

	Mörtel IV Benz(a)pyren	Mörtel IV Anthracen	Mörtel I Phenol	Mörtel III Phenol
1. Desorption	5720	97	0,6	1,9
2. Desorption	46100	183	1,3	3,4
3. Desorption	31300	213	3,0	9,3
4. Desorption	4550	166		

### 2.3.4 Sorptionsversuch mit Vergleichsmörtel (K<sub>p</sub>-Wert-Bestimmung)

Die Bearbeitung des Vergleichsmörtels mit Ersatz des Tonmehls durch Steinkohlen-Flugasche als Füller war vorgeschlagen worden, weil die Steinkohlen-Flugasche mit ca. 3 % Restkoksgehalt eine hochsorbitve Komponente enthält und eine wesentlich bessere Einbindung erwartet wurde.

Die Ergebnisse der Untersuchungen bestätigen diese Erwartung nicht bei Phenol, wohl aber bei den beiden PAK (Tabelle 6): die K<sub>p</sub>-Wertbestimmung des Mörtels mit Flugasche (Mörtel V) ergab eine wesentliche Verbesserung der Einbindung des **Anthracens**. Es wurde eine um mehr als das 15-fache höhere Sorption als bei dem konventionellen Baustoff (Mörtel IV) gemessen. Auch für **Benz(a)pyren** verbesserte sich die Sorption erheblich, in diesem Fall lag der K<sub>p</sub>-Wert um den Faktor 5 über demjenigen des konventionellen Mörtels ohne Flugasche. Die Lösungs-Gleichgewichtskonzentrationen lagen weit unter den Wasserlöslichkeiten der Sorbate.

Der Mörtel II, bei welchem ein Teil des Ca-Bentonits durch den organisch modifizierten Ton Tixosorb ersetzt waren, wurde nur mit Phenol getestet. Ähnlich wie bei der Flugasche wurde hier wegen des organischen Anteils mit erhöhter Sorption gerechnet. Der K<sub>p</sub>-Wert ist im Vergleich zu den anderen beiden Mörteln mit 1,04 etwa dreimal so hoch; dies ist insofern bemerkenswert, als die Absoluteinwaage des Tixosorb nur 15 g auf 1985 g Gesamtmasse (11) betrug.

Tab. 6: Vergleich der Verteilungskoeffizienten K<sub>p</sub> für

- die konventionellen Bodenmörtel I (Phenol) bzw. IV (PAK),
- Mörtel III (Phenol) bzw. V (PAK) mit Zugabe von Flugasche, sowie
- den Tixosorbhaltigen Mörtel II

	konventioneller Baustoff K <sub>p</sub>	Vergleichsmörtel mit Flugasche K <sub>p</sub>	Mörtel mit Tixosorb K <sub>p</sub>
Phenol	0,33	0,32	1,04
Anthracen	7,2	103	
Benz(a)pyren	989	4890	

### 3 Diffusionsversuche

#### 3.1 Grundlagen

Durch die Brown'sche Molekularbewegung befinden sich gelöste Moleküle in stetiger, ungerichteter Bewegung. Sobald Konzentrationsgradienten auftreten, besteht das Bestreben, diese vollständig auszugleichen. Die Geschwindigkeit dieses diffusiven Ausgleichs läßt sich durch die Stoffmenge  $n$  ausdrücken, die in der Zeiteinheit  $t$  durch die Fläche  $F$  hindurchgeht. Die Stoffflußdichte  $dn/Fdt$  ist dem Konzentrationsgradienten proportional; die Proportionalitätskonstante  $D$  (Einheit: Fläche/Zeit, also z.B.  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) ist der Diffusionskoeffizient. Im eindimensionalen Fall gilt somit:

$$\frac{dn}{dt} = -FD \frac{dC}{dx}$$

(1. Ficksches Gesetz). Während des Diffusionsvorganges ändert sich die Konzentration  $C$  an der jeweiligen Stelle  $x$ , so daß für die Konzentration  $C$  zur Zeit  $t$  gilt:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

(2. Ficksches Gesetz). Der Diffusionskoeffizient  $D$  ist abhängig von der Temperatur, der Viscosität der Lösung und der Molekülgröße. Für Wasser und bei  $20^\circ\text{C}$  gibt es für viele Substanzen tabellierte Diffusionskonstanten  $D$ .

In porösen, wassererfüllten Feststoffen wie z.B. in den Bodenmörteln wird der diffusive Stofftransport durch die Feststoffteilchen und ihre Wechselwirkungen mit den Molekülen behindert. Die in einem Lockergestein gemessene effektive Diffusion,  $D_{\text{eff}}$ , ist bei nicht sorptiven Substanzen proportional der Diffusion im freien Wasser; der Proportionalitätsfaktor  $\xi$  wird als Impedanzfaktor bezeichnet. Neben anderem ist hier vor allem die Tortuosität, d.h. die geometrische Behinderung der Moleküle ("Umwegfaktor") wirksam

Da nur der nicht sorbierte Teil der Schadstoffe in den Poren diffusiv beweglich ist, geht die Sorption umgekehrt proportional in die effektive Diffusion ein, so daß der Zusammenhang Diffusion im freien Wasser und im porösen, wassererfülltem Gestein folgendermaßen zu beschreiben ist:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_o \cdot \theta \cdot \xi}{\rho K_p + \theta}$$

mit  $D_{\text{eff}}$  als effektivem Diffusionskoeffizienten,  $D_o$  als Diffusionskoeffizienten der gleichen Substanz im freien Wasser,  $\theta$  als Porenvolumen,  $\xi$  als Impedanzfaktor (Tortuosität) und  $\rho$  als Schüttdichte des Feststoffes.

Finden keine sorptiven Wechselwirkungen statt, so vereinfacht sich die genannte Beziehung zu:

$$D_{\text{eff}} = D_o \cdot \xi \quad ; \quad \xi = \frac{D_{\text{eff}}}{D_o}$$

Somit kann mit Hilfe eines geeigneten, nicht sorptiven "Diffusionstracers" die Impedanz und somit als deren wesentlicher Anteil die Tortuosität direkt bestimmt werden.

Insgesamt ergeben sich für alllastenrelevante Feststoffphasen zwei wichtige Schlußfolgerungen:

1. der diffusive Schadstofftransport läßt sich allein durch Unterbinden des Wassertransportes nicht verhindern,
2. für die Optimierung der Dichtwirkung bezüglich minimalem diffusiven Schadstoffaustrags lassen sich zwei Wege beschreiten. Zum einen kann der Porenraum  $\Theta$  (und als damit gekoppelte Größe auch der Impedanzfaktor  $\xi$ ) minimiert werden, zum anderen kann ein Material mit möglichst hoher Sorptivität gewählt werden.

### 3.2 Material und Methoden

Gleichzeitig mit der Herstellung der Probenkörper für die Sorptionsversuche wurden weitere Proben in 3,5 x 4 cm große Kunststoffringe abgefüllt und anschließend (soweit unten nichts anderes angegeben ist) zum Aushärten 28 Tage in feuchten, geschlossenen Glasbehältern gelagert. Wie bei der reinen Desorption ohne vorangegangenen Sorptionsschritt wurden die Schadstoffe bereits beim Anmischen mit dem Anmachwasser dem Mörtel zugegeben. Die sowohl mit inaktiven als auch mit aktiven Phenol, Benz(a)pyren und Anthracen kontaminierten Probekörper hatten eine Konzentration von jeweils ca. 10 mg/kg und eine Aktivität von 5 000 cpm/g für Phenol, 25 058 cpm/g für Benz(a)pyren sowie 23 900 cpm/g für Anthracen. Zusätzlich wurden weitere Körper für die Versuche zur Bestimmung der Tortuositäten mit 2,5 g/kg Lithiumbromid angerührt.

Die Diffusionsuntersuchungen wurden nach einer Methode der amerikanischen Umweltbehörde, EPA, 1982, der "uniform leach procedure" durchgeführt. Diese Methode wird angewandt, um bei verfestigten Abfällen den diffusiven Transport über die Feststoffoberfläche ins umgebene Wasser zu bestimmen. Das Verfahren basiert darauf, daß ein schadstoffhaltiger Probekörper bekannter Größe und Oberfläche (hier: Zylinder mit 4 cm Durchmesser und 3,6 cm Länge) in Wasser (Volumen der Lösung bei unseren Versuchen: 656 ml) getaucht wird. Das Wasser wird nach einem vorgegebenen Zeitschema gewechselt (2; 7; 24 Stunden, 2; 3; 4; 5; 8; 11; 14 Tage) und jeweils die Schadstoffkonzentrationen bzw. C-14-Aktivitäten bestimmt. Nach einem bei der EPA, 1982, vorgegebenen Rechenweg wird aus den Konzentrationen der effektive Diffusionskoeffizient ermittelt.

### 3.3 Ergebnisse

#### 3.3.1 Tortuosität des Mörtels

Als Diffusionstracer zur Bestimmung der Tortuosität in Böden wird in der Regel LiBr eingesetzt, wobei sowohl das Li<sup>+</sup>- als auch das Br<sup>-</sup>-Ion zur Bestimmung herangezogen werden kann, da beide nur in vernachlässigbarem Umfang mit den Bodenbestandteilen interagieren. Allerdings haben eigene Untersuchungen gezeigt, daß bei Zementgebun-



denen Feststoffen diese Voraussetzung nicht zutrifft;  $\text{Li}^+$  bildet schwerlösliche Karbonate,  $\text{Br}^-$  mit dem Zement ettringitähnliche Phasen, schwerlösliche sog. Friedelsche Salze. Dennoch läßt sich Bromid oft zur Bestimmung der Tortuosität heranziehen: meist wird nur ein Teil des Broms schwerlöslich gebunden. Der ungebundene, mobile Teil kann aus der Massenbilanz im Diffusionsversuch errechnet werden. Setzt man allein diese Fraktion als "Ausgangskonzentration" bei der Berechnung der Bromid-Diffusion ein, so erhält man meist plausible Werte für die Tortuosität. In der nachstehenden Tabelle 7 finden sich die unkorrigierten und die korrigierten Diffusionskoeffizienten und die daraus ermittelten Tortuositäten. Der Diffusionskoeffizient für das Bromid-Ion in freiem Wasser beträgt  $1,3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Nach Tabelle 7 ergibt sich eine Tortuosität von  $\xi = 0,03$ . Dieser Wert ist jedoch wahrscheinlich zu gering. Im Zusammenhang mit der Vermörtelung chromkontaminierter Böden wurden von uns bei einem fast gleichen Mörtel Werte um 0,1 gemessen.

Tab. 7: Effektive Diffusionskoeffizienten (in  $\text{cm}^2/\text{s}$ ) und daraus berechnete Tortuositäten für Bromid im konventionellen Bodenmörtel. Bei den korrigierten Daten wurde allein auf den mobilen Anteil der Kontamination (Plateau-Wert, s. Anhang) als Ausgangskonzentration bezogen

	unkorrigierte Daten		korrigierte Daten	
	$D_{\text{eff}}$	$\xi$	$D_{\text{eff}}$	$\xi$
Probe a	$0,944 \cdot 10^{-7}$	0,0073	$2,910 \cdot 10^{-7}$	0,022
Probe b	$0,981 \cdot 10^{-7}$	0,0075	$3,532 \cdot 10^{-7}$	0,027

### 3.3.2 Effektive Diffusion

Die Ergebnisse der Diffusionsuntersuchungen mit **Phenol** finden sich in Tabelle 8. Diffusionskoeffizienten wurden sowohl für 3 Tage als auch für 28 Tage gelagerten Probekörpern bestimmt. Der flugaschehaltige Mörtel unterscheidet sich nicht signifikant vom kalksteinmehlhaltigen. Der Tixosorbhaltige Versuchsmörtel setzt die Diffusivität dagegen um mehr als das zehnfache herab. Allerdings wird die diffusive Schadstoffausbreitung mit zunehmender Aushärtung des Materials ebenfalls erheblich vermindert; der Diffusionskoeffizient nimmt um etwa das fünffache ab.

Tab. 8: Effektive Diffusionskoeffizienten für Phenole in Bodenmörteln ( $D_{\text{eff}}$ ), nach 3 und 28 Tagen Aushärtungsdauer, sowie der Diffusionskoeffizient in Wasser ( $D_0$ ), bei 20 °C.

Feststoff	Aushärtungsdauer in Tagen	effektiver Diffusions- koeffizient, in $\text{cm}^2/\text{s}$
Mörtel I	3 Tage	$9,2 \cdot 10^{-7}$
Mörtel I	28 Tage	$1,9 \cdot 10^{-7}$
Mörtel III mit Flugasche	3 Tage	$7,6 \cdot 10^{-7}$
Mörtel III mit Flugasche	28 Tage	$1,2 \cdot 10^{-7}$
Mörtel II mit Tixosorb	3 Tage	$6,2 \cdot 10^{-8}$
Wasser, $D_0$		$8,4 \cdot 10^{-6}$

In Tabelle 9 sind die ermittelten Diffusionskoeffizienten für Anthracen, und Benz(a)pyren dargestellt. Weiterhin finden sich die Angaben auch als "Leach factor"  $L_i$ , das ist der dimensionslose negative dekadische Logarithmus des effektiven Diffusionskoeffizienten.

Tab. 9: Effektive Diffusionskoeffizienten sowie deren negativer dekadischer Logarithmus ("Leach factor") für Anthracen und Benz(a)pyren an einem konventionellen Bodenmörtel (Mörtel IV) sowie zum Vergleich für Phenol (Mörtel I)

	eff. Diffusionskoeffizient $D_{\text{eff}}$ in $\text{cm}^2/\text{s}$	"Leach factor" $L_i$
Anthracen a	$1,2 \cdot 10^{-10}$	9,9
b	$1,1 \cdot 10^{-10}$	10,0
Benz(a)pyren a	$1,2 \cdot 10^{-12} *$	11,9 *
b	$3,3 \cdot 10^{-11} *$	11,5 *
Phenol	$1,9 \cdot 10^{-7}$	6,7

\* Tendenzparameter  $> 5$  und somit nicht akzeptabel

Die Diffusionsversuche zeigen erheblich geringere Diffusivitäten der geprüften PAK im Vergleich zum mobilen Phenol.

Anthracen ist wesentlich diffusiver als Benz(a)pyren: zwischen Anthracen und Benz(a)pyren liegt ein Faktor von ca. 30 bis 100. Bei Benz(a)pyren fallen die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Versuchsschritte mit zunehmender Versuchszeit stark ab; beim Versuch a ist Benz(a)pyren im 4. und 5. Schritt nicht mehr nachweisbar. Im Parallelversuch b sinken die Koeffizienten von  $8,6 \cdot 10^{-12}$  im ersten bis auf  $4,7 \cdot 10^{-13}$  im letzten Schritt um das ca. 20-fache ab. Nach den Kriterien der amerikanischen Norm ANS-16.01 ist diese Tendenz zu stark für die Angabe des "Leach-factors". Dieses abnehmende Verhalten kann so erklärt werden, daß in den ersten Schritten zunächst überwiegend ein reiner Auflösungsprozeß des im äußersten Bereichs des Probenkörpers befindlichen Benz(a)pyrens stattfindet. Die darauf folgende diffusive Nachlieferung von Benz(a)pyren aus dem Probenkörper ist wesentlich langsamer als die initiale Lösung, daher werden die Diffusionskoeffizienten im Laufe der Zeit wesentlich geringer.

## 4 Diskussion der Ergebnisse

### 4.1 Mobilität der Restkontaminanten : Auslaugung, Sorption und Diffusion

Die geringe  $K_p$ -Werte des **Phenols** bei den Sorptionsversuchen wurde eine fast vollständige Elution im S-4 Test bestätigt (Petersen & Wienberg, 1992). Phenol besitzt als sehr schwache Säure eine Dissoziationskonstante - ausgedrückt als  $pK_s$  - von etwa 10, d.h. oberhalb von pH 10 liegt Phenol überwiegend dissoziiert als Anion vor. Da die silikatischen Oberflächen der Mörtelbestandteile überwiegend negativ geladen sind, und das pH der Porenlösung wegen des Freikalkes des Bindemittels bei 12,6 liegt, ist eine Bindung auch schlecht denkbar. Demnach herrschen im Bodenmörtel gerade diejenigen chemischen Milieubedingungen - hohe pH-Werte -, die bei Phenolen zur geringsten Sorptivität und höchsten Mobilität führen. Allerdings waren die Verteilungskoeffizienten bei den Desorptionversuchen um das 3 bis 50-fache erhöht. Die zunehmende Sorption bei aufeinanderfolgenden Desorptionsschritten könnte nach Di Toro & Horzempa, 1982, so gedeutet werden, daß ein Teil des Schadstoffes "resistierend" von der Feststoffmatrix gebunden wird, und nicht mehr desorbierbar ist.

Verbindet man die korrespondierenden Desorptionswerte in Abbildung 3 mit einer Geraden, so schneidet diese an der Stelle die y-Achse, die dem "resistierenden Anteil" entspricht. Eine solche "resistierende Bindung" wäre zwar wünschenswert, eine chemische Erklärung gäbe es hierfür jedoch kaum, und auch die geringen Sorptionswerte sind hiermit nicht in Übereinstimmung zu bringen. Wahrscheinlicher ist eine andere Erklärung: Würde man die Desorptionsschritte beliebig oft wiederholen, würde die Desorptionskurve nicht einer Geraden folgen, sondern doch wieder dem Nullpunkt zustreben (siehe auch Abbildung 3, alternative Möglichkeit). Derartige "Hystereseerscheinungen" treten vor allem dann auf, wenn die Desorption wesentlich langsamer verläuft, als die Adsorption. Dies wäre auch leicht aus dem Gefüge des erhärtenden Zementes abzuleiten: durch das Wachstum der kurzfasrigen Ettringitkristalle entsteht ein intersertal-sperriges Gefüge, daß die Phenollösung in den entstehenden Mikroporen, die zum Teil kaum noch oder gar nicht miteinander in Verbindung stehen, einschließt. Das Phenol wird also rein mechanisch durch die gute Einbindung bei der Desorption zurückgehalten.

Diese Hypothese wird durch die **Diffusionsuntersuchungen** unterstützt. Nimmt man den Wert für die Diffusion von Phenol im Wasser ( $84 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ), und geht unter folgenden Annahmen in die Gleichung für die effektive Diffusion: der Porenraum  $\Theta$  sei 0,3 und der "Umwegfaktor"  $\xi$  sei 0,2. Gemessen wurde die spezifische Dichte  $\rho$  des Mörtels mit 1,9 und der Verteilungskoeffizient  $K_p$  mit 0,2. Dann ergibt sich rein rechnerisch ein effektiver Diffusionskoeffizient  $D_{\text{eff}}$  von  $7,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dies ist nahe beim gemessenen Wert,  $9,2 \cdot 10^{-7}$  (Tabelle 8). Nach 28 Tagen ist die Diffusion wesentlich geringer. Die Aushärtung hat zugenommen, das Porenwasser ist zum großen Teil kristallin in den Zementphasen gebunden, und der Umwegfaktor nimmt auf Grund der zunehmend sperrigeren Struktur noch weiter ab. Wenn man nun in der Berechnung für  $\Theta$  0,2 und für  $\xi$  0,1 annimmt, so erhält man für  $D_{\text{eff}}$  rechnerisch  $2,9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ ; das experimentelle Ergebnis war  $1,9 \cdot 10^{-7}$ . Es zeigt sich also, daß mit zunehmender Aushärtung die rein mechanische Einbindung der Phenollösung in den Bodenmörtel immer wirksamer wird, und somit auch der diffusive Transport weiter eingeschränkt wird, was den Nachteil der geringen Sorptivität zum Teil kompensieren dürfte.

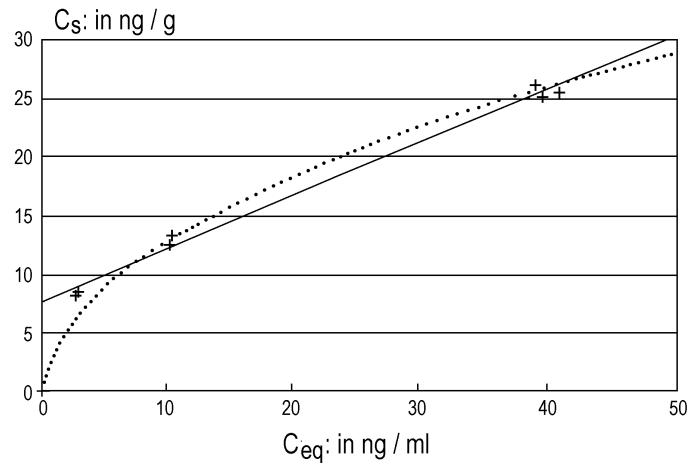


Abb. 3: Desorptionsversuch von Phenol am Mörtel I:

- : Lineare Extrapolation der Desorptionswerte; der Schnittpunkt mit der Y-Achse ist der "resistierende Anteil der Sorption"
- .....: Extrapolation zum Nullpunkt, "Hystereseerscheinung"

Das wichtigste "Schlüsselresultat" der Untersuchungen an den beiden PAK, **Anthracen** und **Benz(a)pyren** ist die überraschend geringe Sorptionskapazität des Bodenmörtels; bei niedrigen Konzentrationen von Schadstoffen liegen die Gleichgewichte weit auf der Feststoffgebundenen Seite, die Verteilungskoeffizienten liegen über 35 (Anthracen) bzw. um 1000 (Benz(a)pyren). Zusammen mit den sehr niedrigen Diffusivitäten sind die Schadstoffe unter diesen Bedingungen somit sehr immobil und durch den Mörtel gut einbindbar. Allerdings ergibt sich bei höheren Feststoffkonzentrationen ein ungünstiges Bild. Bereits bei ca. 0,3 mg/kg scheint für Anthracen die maximal mögliche Sorption am konventionellen Bodenmörtel erreicht zu sein ( $Q_0$ -Werte der Langmuir-Isothermen um 320  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ). Bei darüber hinausgehenden Konzentrationen regelt Auflösung/Fällung die Gleichgewichte. Besonders deutlich wird dies bei den reinen Desorptionsversuchen. Bei den dort eingesetzten 10 mg/kg Mörtel liegen die Wasserkonzentrationen im Bereich - teilweise sogar über - der Wasserlöslichkeiten der beiden geprüften PAK.

#### 4.2. Abschätzung der Schadstoffausbreitung: einfache "worst-case"-Betrachtungen

Mit Hilfe eines einfachen Transportmodells (Van Genuchten & al., 1974) kann die Ausbreitung organischer Schadstoffe in gesättigten Porenwasserleitern für den **einfachsten, eindimensionalen Fall** in ihrer Größenordnung berechnet werden. Folgende Voraussetzungen müssen erfüllt sein: (1) die Sorption/ Desorption verläuft reversibel, (2) die Fließgeschwindigkeiten sind langsam genug, daß sich in der zur Verfügung stehenden Kontaktzeit die notwendigen Gleichgewichte ausbilden können und (3) der Transport erfolgt nicht durch Klüfte, Fehlstellen oder Risse. Dann gilt folgende partielle Differentialgleichung:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_0 \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\rho}{\theta} \frac{\partial S}{\partial t}$$

wobei  $D_0$  der hydrodynamische Dispersionskoeffizient [ $\text{cm}^2/\text{h}$ ],  $V_0$  die durchschnittliche Porenwassergeschwindigkeit [ $\text{cm}/\text{h}$ ],  $\rho$  die Raumdichte,  $\theta$  das Porenvolumen,  $x$  der Transportweg [ $\text{cm}$ ],  $t$  die Zeit [ $\text{h}$ ],  $S$  der sorbierte Anteil des Schadstoffes und  $C$  die Konzentration des Schadstoffes in der Lösung ist.

Die Dispersion setzt sich zusammen aus molekularer Diffusion und mechanischer Dispersion und führt zur Ausbreitung der Schadstofffahne. Bei sehr geringer oder fehlender Porenwasserbewegung kann die Diffusion den Transport bestimmen.

Das Sorptionsverhalten von Phenol ließ sich als lineare Sorption, mit Hilfe eines linearen Verteilungskoeffizienten,  $K_p$  beschreiben. Für diesen Fall erhält die Transportgleichung folgende Form:

$$0 = D_0 \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_0 \frac{\partial C}{\partial x} - \left( 1 + \frac{\rho K_p}{\theta} \right) \frac{\partial C}{\partial t}$$

Der Term  $R = \left( 1 + \frac{\rho K_p}{\theta} \right)$  wird als Retardationsfaktor bezeichnet. Er gibt an, um das wievielfache ein Wasserkörper weiter gewandert ist als die gelöste und durch Sorption/Desorption zurückgehaltene Substanz und kann aus Sorptionskoeffizienten, Raumdichte und Porenvolumen berechnet werden. Mehrere Arbeiten mit Böden und

Sedimenten (z.B. Davidson & Chang, 1972, Wilson & al., 1981, Schwarzenbach & Westall, 1983) haben in der Regel gute Übereinstimmung ihrer experimentellen Ergebnisse mit der errechneten Retardation gezeigt.

Der biochemische Abbau läßt sich nach Uchrin & Lewis, 1988, für organische Substanzen in der Regel als Kinetik erster Ordnung in die Berechnung einfügen, wobei  $K_r$  der entsprechende Abbaukoeffizient ist (Einheit:  $\text{Zeit}^{-1}$ , also z.B.  $\text{Tag}^{-1}$ ):

$$0 = D_o \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - V_o \frac{\partial C}{\partial x} - \left( 1 + \frac{\rho K_p}{\theta} \right) \frac{\partial C}{\partial t} - K_r C$$

Für diese Transportgleichung gibt es numerische und analytische Lösungswege. Mit Hilfe des Programms MSCOLDEG von Uchrin & Hayes, 1988, einer analytischen Lösung, wurde für den Sanierungsfall Goldbekhaus eine sehr einfache "worst case Betrachtung" durchgeführt: Welche Konzentrationen können in 1 bis 10 m Entfernung vom verfestigten, kontaminierten Bodenmörtel im Grundwasser maximal auftreten? Dabei wurde von folgenden, pessimistischen Annahmen ausgegangen:

- horizontaler Transport: der Niederschlag betrage 3 mm/Tag und soll unvermindert den verfestigten Bodenkörper durchdringen und an der Basis beladen mit 100 mg/l Phenol austreten;
- vertikaler Transport: durch den Verfestigungskörper komme es zu einem Grundwasseraufstau, der hydraulische Gradient betrage 0,1, der Durchlässigkeitsbeiwert  $k_f = 1 \times 10^{-7}$  m/s und somit die Filtergeschwindigkeit ca 1 mm/-Tag. Das Wasser trete lateral aus dem Bodenmörtel mit 20 mg/l Phenol belastet in den umgebenen Boden ein. Dieser Fall wäre somit günstiger als der des horizontalen Transportes, und braucht daher nicht weiter betrachtet zu werden.
- der Sorptionskoeffizient für Phenol betrage im Boden 0,2 ml/g. Bei der Untersuchung der Sorption an einer Reihe von Böden war dies der niedrigste gefundene Wert (Euro-Böden für den OECD-Ringtest, hier ein  $C_{org}$ -armer Unterboden);
- der Abbaukoeffizient betrage 0,01, dies ist zwei Zehnerpotenzen niedriger als aus der Literatur (Verschuren, 1977, Medvedev & Davidov, 1972) für den Abbau von Phenol und Cresol in Böden unter aeroben Bedingungen zu ent-

nehmen ist. Unter anaeroben Bedingungen ermittelten Rees & King, 1981 einen etwa fünffach höheren Wert, um 0,05/Tag. Der Abbau finde nur in der gelösten, nicht in der sorbierten Phase statt;

- Weitere Randbedingungen: der Boden habe ein Schüttgewicht  $\rho$  von 1,8 g/ml. Das Porenvolumen  $\Theta$  betrage 0,4. Der hydrodynamische Dispersionskoeffizient sei 1,5 cm<sup>2</sup>/Tag und somit etwa 1 Zehnerpotenz größer als der Diffusionskoeffizient;

Das Ergebnis findet sich in der Tabelle 10. Bereits in 5 m Entfernung würde der Grenzwert der EG für die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch für Phenol von 0,5 µg/l unterschritten werden. Dieser Wert ist identisch mit dem A-Wert der holländischen Liste. Ein mehr als 99%iges Gleichgewicht für die Nachlieferung des Phenols und seinen mikrobiellen Abbau, also ein stationärer Zustand, wäre in 5m Entfernung nach 10 Jahren, in 10 m erst in 17 Jahren erreicht. In 10 m Entfernung wäre die Kontamination nur noch im pg-Bereich zu erwarten, von der ehemals starken Kontamination wäre also nichts mehr festzustellen.

Tab.10: Abschätzung der Konzentration von Phenol im Grundwasser in 1 bis 10 m Entfernung vom vermörtelten und gereinigten Boden, nach 1 , 5 und 10 Jahren, sowie die rechnerisch maximal mögliche Kontamination,  $C_{\max}$ , alle in µg/l. (Randbedingungen der Abschätzung siehe Text)

Entfernung (in m)	1 Jahr	5 Jahre	10 Jahre	$C_{\max}$
1	780	5400	5400	5400
5	$4,1 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
10	0	0	$8,5 \cdot 10^{-12}$	$0,2 \cdot 10^{-8}$

**Zur Sensitivität der Modellrechnung:** Alle Faktoren, die in den Retardationsfaktor eingehen, beeinflussen damit auch den Zeitpunkt des Durchbruches der Schadstoffe. Dabei ist die Variabilität der Porenräume und Dichten vergleichsweise gering. Der Hauptfaktor ist in diesem Zusammenhang wegen seiner großen Variabilität der Sorptionskoeffizient.



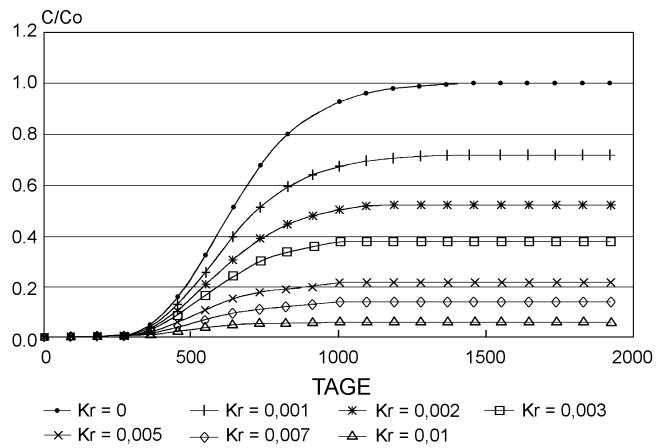


Abb. 4: Durchbruchkurven für verschiedene Abbauraten  $K_r$ , in 1/Tag. (Randbedingungen siehe Text). C: Konzentration des Schadstoffes im Grundwasser in 1m Entfernung von der Schadstoffquelle;  $C_0$ : Schadstoffkonzentration an der Schadstoffquelle

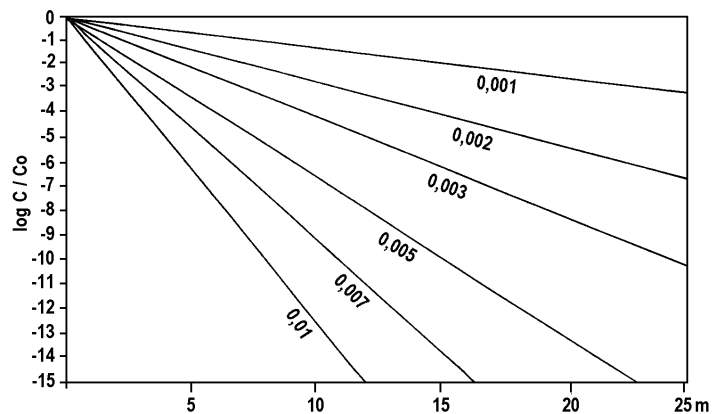


Abb. 5: Rechnerische Zusammenhang zwischen Abbaukoeffizienten für eine Kinetik erster Ordnung (0,01/Tag bis 0,001/Tag und Maximalkonzentration von Phenol im Boden in verschiedener Entfernung von der Schadstoffquelle. Randbedingungen siehe Text

Der Dispersionskoeffizient reduziert sich bei sehr geringen Porenwassergeschwindigkeiten weitgehend auf den Diffusionskoeffizienten. Er bestimmt, wie steil die Durchbruchkurve verläuft; je größer er ist, desto flacher verläuft die Kurve.

Der Abbaukoeffizient für eine Abbaukinetik erster Ordnung,  $K_r$ , bestimmt wesentlich die maximal mögliche Schadstoffkonzentration an einem bestimmten Ort. Es stellt sich nach dem vollständigen Durchbruch des Schadstoffes ein Gleichgewicht zwischen Nachlieferung und Abbau ein, rechnerisch ergibt sich damit eine Maximalkonzentration,  $C_{max}$ . Je größer  $K_r$ , desto niedriger ist diese Maximalkonzentration (Abbildung 4). Findet kein Abbau statt, und vernachlässigt man Verdünnungseffekte durch zuströmendes Grundwasser, so muß im Unterstrom bei kontinuierlicher Schadstoffeisetzung zu irgendeinem Zeitpunkt die gleiche Konzentration  $C$  auftreten, wie die an der Schadstoffquelle,  $C_o$  (Abbildung 4,  $K_r = 0$ ).

In Abbildung 5 ist der rechnerische Zusammenhang zwischen Abbaukinetik und Maximalkonzentration in verschiedener Entfernung von der Schadstoffquelle unter sonst gleichen Randbedingungen wie bei der Modellrechnung dargestellt.

Es zeigt sich, daß bereits geringfügige Veränderungen der Abbaukoeffizienten zu Unterschieden in der Maximalkonzentration von vielen Zehnerpotenzen führen können. Ohne Verdünnung ist die Maximalkonzentration also vom Abbaukoeffizienten und der Porenwassergeschwindigkeit abhängig. Der Sorptionskoeffizient wird hier dann bedeutsam, wenn der Schadstoff auch im adsorbierten Zustand abgebaut wird. Dies scheint in den meisten untersuchten Fällen nicht oder kaum der Fall zu sein.

Eine "worst-case" Berechnung zum Schadstofftransport und -abbau wie für Phenol ist für die beiden **PAK** nicht sinnvoll, da (1) unter den Bedingungen beim Goldbekhaus (voraussichtlich langfristig reduzierende Verhältnisse) nicht mit einem nennenswerten biochemischen Abbau der Kontaminanten zu rechnen ist, und (2) als mobilitätsbestimmende Faktoren nicht mit Sorption/Desorption sondern mit Lösung/Ausfällung zu rechnen ist und die Bedingungen für die Anwendung des Transportmodells nach Van Genuchten & al., 1974, nicht gegeben sind.

Soweit der verfestigte Bodenkörper als Quellfläche betrachtet wird, würde bei einer angenommenen PAK-Kontamination mit jeweils 10 mg/kg austretendes Wasser wegen der geringen Sorptionskapazität der Mörtel bis zur Wasserlöslichkeit, d.h. bei Anthracen ca. 50 µg/l, bei Benz(a)pyren ca. 2,5 µg/l belastet sein. Diese Werte liegen über den C-Werten der Holland-Liste; für die Beurteilung der Gefährdung ist allerdings die Kenntnis der emittierten **Schadstofffrachten** maßgeblich. Eine Schadstofffrachtenabschätzung erfordert jedoch die gründliche Bearbeitung der Grundwasserhydraulik vor und nach der Sanierung. Eine Schadstofffrachtenabschätzung kann hier nur als "worst-case"-Betrachtung weitgehend unabhängig von den lokalen Gegebenheiten erfolgen.

Ein **lateraler konvektiver Wasseraustrag** ist dann denkbar, wenn sich das Grundwasser im Anstombereich des vermörtelten Bodens aufstaut. Folgende Annahmen werden getroffen:

- die Durchlässigkeit des Mörtels betrage  $k = 1 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$ ,
- die Austrittsfläche im Abstrombereich habe eine Länge von 50 m und eine Tiefe von 10 m, somit eine Fläche  $A = 500 \text{ m}^2$ ,
- der Aufstau betrage  $h = 1 \text{ m}$ ; die Entfernung Anstromfläche/Abstromfläche sei  $l = 50 \text{ m}$  und der hydraulische Gradient ist somit  $i = h/l = 0,02$ ,

Es soll die ausströmende, mit Schadstoffen belastete Wassermenge  $V_w$  in der Zeit  $t = 1$  Jahr berechnet werden. Es gilt das Darcy'sche Filtergesetz ( $v$ : Filtergeschwindigkeit in m/s;  $Q$ : Durchfluß (in  $\text{m}^3/\text{s}$ ) durch die Fläche  $A$ ):

$$v = k \cdot i \quad ; \quad Q = v \cdot A$$

Aus beidem folgt:

$$k = \frac{V_w \cdot l}{A \cdot t \cdot h} \quad ; \quad V_w = k \cdot A \cdot t \cdot \frac{h}{l} \quad .$$

Unter den genannten Annahmen errechnet sich  $V_w$  zu  $3,15 \text{ m}^3/\text{Jahr}$ . Darin können aufgrund der oben angegebenen Schadstoffkonzentrationen maximal 7,9 mg Benz(a)pyren bzw. 158 mg Anthracen enthalten sein.

Für den **diffusiven Schadstoffaustrag** gilt im stationären Zustand:

$$f'_{\text{dif}} = -\Theta \cdot D_{\text{eff}} \cdot \frac{C}{l}, \quad \text{mit} \quad f'_{\text{dif.ges}} = A \cdot f'_{\text{dif}}$$

Dabei haben die Parameter folgende Bedeutung und nachstehende Bedingungen wurden für die Abschätzung eingesetzt:

- $f'_{\text{dif}}$  = diffusiver Massenfluß der Wasserinhaltsstoffe im Wassererfüllten Porenraum [ $\text{kg}/\text{m}^2\text{s}$ ],
- $f'_{\text{dif.ges}}$  = diffusiver Massenfluß der Wasserinhaltsstoffe über die gesamte Grenzfläche A,
- $D_{\text{eff}}$  = effektiver Diffusionskoeffizient [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]; Anthracen:  $1,2 \cdot 10^{-14} \text{m}^2/\text{s}$ , Benz(a)pyren  $3,3 \cdot 10^{-16} \text{m}^2/\text{s}$ ,
- A = Einheitsgrenzfläche; A sei die gesamte Oberfläche des vermörtelten Bodenkörpers und wird zu  $5000 \text{m}^2$  angenommen,
- $C_0$  = Konzentration an der Grenzfläche; Anthracen:  $50 \mu\text{g}/\text{l}$ , Benz(a)pyren:  $2,5 \mu\text{g}/\text{l}$ ,
- $C_1$  = Konzentration in der Entfernung l von der Grenzfläche; es wird  $C_1$  zu 0 angenommen; dies ist insofern konservativ als tatsächlich nicht mit wesentlichen Verdünnungseffekten oder mit einer Konzentrationsabnahme durch Abbau zu rechnen ist.
- l = Diffusions-Weglänge, hier zu 1 m angenommen.
- $i_c = C/l = (C_0 - C_1)/l$ , Konzentrationsgradient senkrecht zur gedachten Einheitsgrenzfläche [ $\text{kg}/\text{m}^3 \cdot \text{m}$ ]
- $\Theta$  = Porenvolumen; dieses ist immer kleiner 1 und wird einfachheitshalber hier zu 1 gesetzt.

Unter diesen Bedingungen und Annahmen errechnet sich  $f'_{\text{dif.ges}}$  für Anthracen zu  $0,09 \text{mg}/\text{a}$  und für Benz(a)pyren zu  $< 0,001 \text{mg}/\text{a}$  und wäre somit gegenüber dem konvektiven Austrag zu vernachlässigen.

## 5. Zusammenfassung

Im Vergleich zum gering sorptiven Phenol ist Anthracen und Benz(a)pyren wesentlich sorptiver. Die **Sorptionskoeffizienten** liegen bei Phenol um 0,3 und - je nach Schadstoffkonzentration - für Anthracen zwischen 7 und 35, für das erheblich sorptiver Benz(a)pyren zwischen 840 und 1310, in Einzelfällen bis zu 3000. Dabei finden die Gleichgewichtseinstellungen rasch (innerhalb von 1-2 Tagen) statt. Ein geringfügig veränderter Mörtel (Steinkohlen-Flugasche anstelle von Tonmehl als Füller) ergab mit Ausnahme von Phenol wesentlich verbesserte Sorptivitäten. Die  $K_p$ -Werte lagen beim Anthracen um mehr als das 15-fache, beim Benz(a)pyren um mehr als das 5 fache über den Vergleichswerten mit dem konventionellen Mörtel.

Die Sorption von Phenol entspricht einer linearen Sorptionsisothermen. Dagegen läßt sich die Sorption von Anthracen auch nicht nach Freundlich sondern nur nach Langmuir beschreiben. Dabei ergibt sich eine maximal mögliche Sorption von nur ca. 0,3 mg/kg Mörtel. Darüber hinaus findet ausschließlich Lösung/Ausfällung statt. Diese sehr geringe Sorptionskapazität des Mörtels wird in den reinen Desorptionsversuchen bestätigt: bei Feststoffkonzentrationen von 10 mg/kg Mörtel bewegten sich die Lösungskonzentrationen bei den Desorptionen im Bereich der Wasserlöslichkeiten (und darüber) der Sorbate. Dagegen war eine Sorption nicht mehr feststellbar.

Bei den PAK findet sich eine Zunahme der Sorptionskoeffizienten bei aufeinanderfolgenden Desorptionen. Während bei Anthracen die  $K_p$ -Werte bis zum 3. Desorptionsschritt um den Faktor 30 zunehmen, liegt bei Benz(a)pyren zwischen Sorption und dritter Desorption nur eine Zunahme um das dreifache. Diese zunehmenden Sorptionskoeffizienten werden damit erklärt, daß ein Teil des Sorbats "irreversibel" in den Feststoffen eingebunden wird.

Der diffusive Transport der beiden PAK aus dem Bodenmörtel in umgebenes Wasser ist nur sehr gering. Die effektiven Diffusionskoeffizienten lagen bei Anthracen bei  $1,1 \cdot 10^{-10}$ , bei Benz(a)pyren bei  $1,2$  bis  $3,3 \cdot 10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/s. Wahrscheinlich liegen die Werte für Benz(a)pyren noch zu hoch, weil in der initialen Versuchsphase vergleichsweise viel Schadstoff durch reine Auflösung im Versuchswasser auftrat. Bei Phenol liegt der entsprechende Wert mit  $1,9 \cdot 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s um drei bis 5 Größenordnungen höher.

Bei Phenol zeigt eine überschlagsmäßige Berechnung der Schadstoffausbreitung im einfachen eindimensionalen Fall bei Zugrundelegen pessimistischer Annahmen, daß ein Phenol-Trinkwassergrenzwert von 0,0005 mg/l (EG-Grenzwert) in 5 m Entfernung vom vermörtelten sanierten Bereich, auch bei einer Restkontamination von 100 mg/kg im Mörtel, unterschritten werden kann. Dabei wurde auch berücksichtigt, daß Phenole sowohl unter aeroben wie auch unter anaeroben Bedingungen im Boden rasch abgebaut werden können, soweit bakterizide Konzentrationen nicht überschritten werden.

Soweit der verfestigte Bodenkörper als PAK-Quellfläche betrachtet wird, würde austretendes Wasser bei den vorgegebenen Schadstoffkonzentrationen bis zur Wasserlöslichkeit, d.h. bei Anthracen ca. 50, bei Benz(a)pyren ca. 2,5 µg/l belastet sein. Diese Werte liegen über den C-Werten der Holland-Liste; allerdings dürften aber die Schadstofffrachten nur äußerst gering sein, da nennenswerte hydraulische Gradienten kaum auftreten werden und der Bodenmörtel nur eine geringe Durchlässigkeit haben dürfte. Ähnlich wie beim Phenol - aber auf Grund vollständig anderer Mechanismen - ist also auch hier eine geringe Durchlässigkeit des Mörtels der wesentliche Garant für eine langfristige Einbindung.

Eine sehr grobe Schadstofffrachten-Betrachtung ergab folgende Abschätzung: unter der Annahme eines Wasseraufstaus von 1 m im Bereich des Grundwasserzustroms läßt sich für den Abstrombereich eine konvektiv aus dem vermörtelten Bodenkörper ausgetragene Wassermenge von 3,15 m<sup>3</sup>/Jahr abschätzen. Darin können maximal 7,9 mg Benz(a)pyren bzw. 158 mg Anthracen enthalten sein. Der diffusive Austrag ist dagegen zu vernachlässigen.

## 6 Literatur

- Davidson, J.M., Chang, R.K. (1972): Transport of Picloram in relation to soil physical conditions and pore water velocity.- *SoilSci. Soc. Amer. Proc.* **36**: 257-261
- EG (Rat der Europäischen Gemeinschaft): Richtlinie des Rates vom 15. Juli 1980 über die Qualität von Wasser für den menschlichen Gebrauch (80-778-EGW)
- Marg, K. (1993): Erfahrungen bei der Altlastensanierung "Goldbekhaus".-in diesem Band
- Medvedev, V.A., Davidov, V.C. (1972): Transformation of individual organic products of the coke industry in chernozemic soil.- *Pochvovedenie* **11**: 22-28
- Petersen, M.S., Wienberg, R. (1992): Sorptionsversuche zur Verkürzung der Elutionszeiten für baubegleitende Untersuchungen an phenolhaltigen Mörteln des Sanierungsprojektes Moorfurthweg 9-13 (Goldbekhaus). Gutachten i.A. der Umweltbehörde Hamburg, 18 S.
- Rees, F.F., King, J.W.: The dynamics of anaerobic Phenol biodegradation in lower Greensand.- *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **31**: 306-310 (1981)
- Schwarzenbach, R.P., Westall, J. (1983): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies.- *Environ. Sci. Technol.* **15**: 1360-1367
- Uchrin, Chr.G., Lewis, T.E. (1988): A basic encoded model for onedimensional ground water systems incorporating first order degradation Kinetics.- *J. Environ. Sci. Health* **A23** (5): 469-482
- US EPA (1982): Guide to the disposal of chemically stabilized and solidified Waste.- US EPA SW-872, Cincinnati, 114 S.
- Van Genuchten, M.Th., Davidson, J.M., Wierenga, P.J. (1974): An evaluation of kinetic and equilibrium equations for predicting pesticide movement through porous media.- *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* **38**: 29-35
- Verschueren, K. (1977): Handbook of environmental data on organic chemicals.- London, 503 S.
- Wienberg, R., Förstner, U., Haug, Th., Kienz, W. (1987): Sediment - Wasser - Gleichgewichte.- Verhalten flüchtiger Chlorkohlenwasserstoffe und der Dichlorbenzole an Gewässersedimenten.- Ber. Arbeitsber. Umweltschutztechnik, TU Hamburg Harburg, (1), 113 S.
- Wienberg, R. (1988): Bewertung der Altlasten aus der Sicht der Sorption und Mobilität von organischen Schadstoffen im Boden.- In: Franzius, V., Stegmann, R. & Wolf, K. (Hrsg.): Handbuch Altlastensanierung, Teil 4.1.4.2, 15 S.
- Wienberg, R., Calmano, W. (1989): Grundlagen der Schadstoffbindung bei Verfestigungsverfahren.- In: Franzius, V., Stegmann, R., & Wolf, K. (Hrsg.): Handbuch Altlastensanierung, Teil 5.4.2.0.2., 22 S.
- Wilson, J.T., Enfield, C.G., Dunlap, W.J., Cosby, R.L., Foster, D.A., Baskin, L.B. (1981): Transport and fate of selected organic pollutants in a sandy soil.- *J. Environ. Qual.* **10**: 501-506