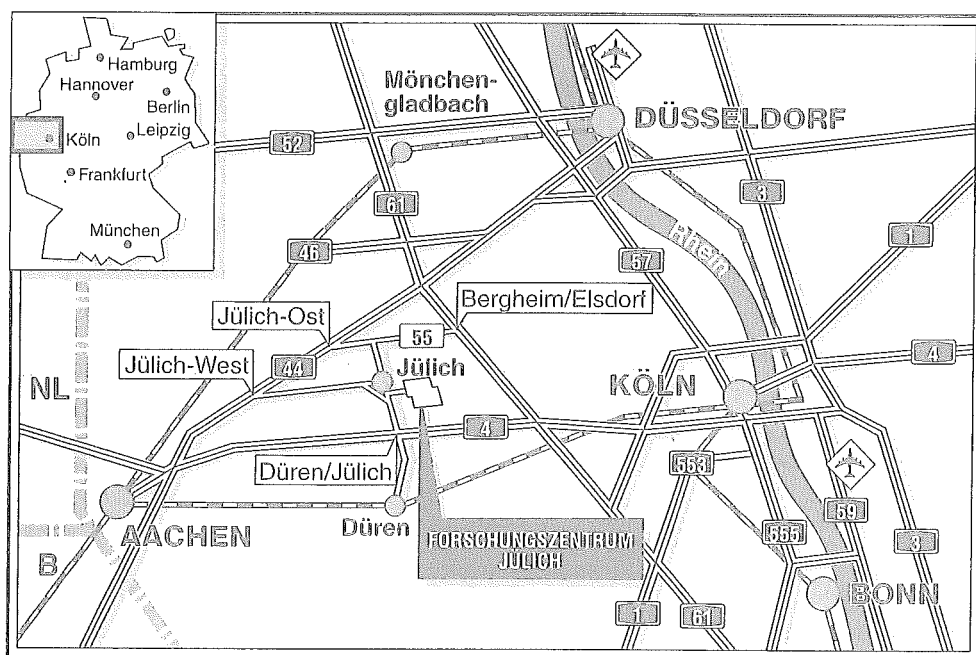


Institut für Angewandte Physikalische Chemie

**Hochdruckextraktion polychlorierter
Biphenyle aus Böden und anderen
feinkörnigen Feststoffen**

Georg Markowz



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3321

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Physikalische Chemie Jül-3321

D82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Hochdruckextraktion polychlorierter Biphenyle aus Böden und anderen feinkörnigen Feststoffen

Georg Markowz

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Grundlagen	3
2.1. Hochdruckextraktion	3
2.1.1. Eigenschaften überkritischer Fluide	3
2.1.2. Verfahrensablauf der Hochdruckextraktion	5
2.1.3. Extraktionsmittel: Kohlendioxid	6
2.1.4. Anwendungsbereiche	6
2.2. Polychlorierte Biphenyle (PCB)	8
2.2.1. Eigenschaften und technische Anwendungen der PCB	8
2.2.2. Gefährdungspotential durch PCB	9
2.2.3. Eintrag in die Umwelt - Kontamination von Böden	10
2.3. Böden	12
2.3.1. Mineralische Bestandteile	12
2.3.2. Organische Materie	14
2.3.3. Bodenwasser	16
2.4. Sorption und Transport von hydrophoben Schadstoffen in Böden	18
2.4.1. Adsorptionsgleichgewicht	18
2.4.1.1. Thermodynamische Grundlagen	18
2.4.1.2. Mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts	19
2.4.1.3. Adsorption aus wäßrigen Systemen	20
2.4.1.4. Adsorption aus polaren organischen Lösemitteln	23
2.4.1.5. Adsorption aus der Gasphase	23
2.4.1.6. Adsorption aus unpolaren organischen Lösemitteln	24
2.4.2. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung	24
2.4.2.1. Chemisches Ungleichgewicht	24
2.4.2.2. Physikalisches Ungleichgewicht	25
2.4.2.2.1. Behinderte Diffusion in Mikroporen	25
2.4.2.2.2. Lösungsdiffusion in Meso- und Makroporen ..	26
2.4.2.2.3. Transport außerhalb der Bodenpartikeln	27
2.5. Altlastensanierung	29
2.5.1. Grundbegriffe der Sanierung	29
2.5.2. Sanierungsverfahren	29
2.6. Hochdruckextraktion von PCB und anderen Schadstoffen aus Böden	31

3. Material und Methoden	41
3.1. Hochdruckextraktion von PCB	41
3.1.1. Eingesetztes Probenmaterial	41
3.1.1.1. Dotierte Proben	43
3.1.1.2. Real kontaminierte Feststoffe	46
3.1.2. Versuchsaufbau	47
3.1.3. Versuchsablauf	51
3.1.4. Versuchsbedingungen	51
3.1.5. Analytik	52
3.2. Extraktion von ¹⁴C-markiertem Humus	59
3.2.1. Eingesetztes Probenmaterial	59
3.2.2. Versuchsaufbau	59
3.2.3. Versuchsablauf	60
3.2.4. Versuchsbedingungen	60
3.2.5. Analytik	60
4. Ergebnisse und Diskussion	61
4.1. PCB-Analytik	61
4.1.1. Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen	61
4.1.2. Clean-Up	63
4.1.3. Einfluß der Probenfeuchte	64
4.1.4. Einfluß der Elutionszeit	65
4.1.5. Einfluß des Lösemittels	66
4.2. Hochdruckextraktion von PCB aus dotierten Böden	69
4.2.1. Einfluß von Extraktionstemperatur und PCB-Konzentration	70
4.2.2. Einfluß der Bodenfeuchte	73
4.2.2.1. Mechanismen des Wassereinflusses	76
4.2.2.1.1. Feuchteabhängige Koextraktion von ¹⁴ C-markiertem Humus	77
4.2.2.1.2. Feuchteabhängige Quellung des Bodens	79
4.2.2.1.3. Feuchteabhängige Adsorption der PCB	82
4.2.3. Einfluß der Bodenzusammensetzung	83
4.2.4. Einfluß des Extraktionsdrucks	89
4.2.5. Einfluß der Partikelgröße	90
4.2.6. Einsatz von Schleppmitteln	92
4.2.6.1. Einfluß der Feuchte	92
4.2.6.2. Einfluß des Schleppmittelanteils	94
4.2.6.3. Einfluß der Schleppmittelart	94
4.2.6.4. Einfluß der Bodeneigenschaften	95

	Seite
4.2.6.5. Mechanismen des Schleppmitteleinflusses	96
4.2.6.5.1. Grundsätzliche Überlegungen	96
4.2.6.5.2. Koextraktion von ¹⁴ C-markiertem Humus.....	97
4.2.6.5.3. Lösung des Schleppmittels in der wäßrigen Phase	98
4.3. Real kontaminierte Böden	102
4.3.1. Niedrige Kontamination - Einfluß von Temperatur und Schleppmittel	102
4.3.2. Hohe Kontamination - Einfluß von Temperatur und Schleppmittel	103
4.3.3. Einfluß des Schleppmittels Aceton	105
4.3.4. Hohe Kontamination - Detailuntersuchungen	106
4.3.4.1. Extraktionskinetik	106
4.3.4.2. Einfluß der Adsorption	107
4.3.4.3. Einfluß der PCB-Löslichkeit	108
4.3.4.4. Einfluß des Stofftransports	110
5. Zusammenfassung.....	113
6. Literaturverzeichnis	117
7. Anhang	131

Abbildungsverzeichnis

	Seite
Abb. 2.1: Phasendiagramm für reines CO ₂	3
Abb. 2.2: Vergleich von Stoffwerten für Gase, überkritische Fluide und Flüssigkeiten	4
Abb. 2.3: Verfahrensschema der Hochdruckextraktion	5
Abb. 2.4: Allgemeine Strukturformel der PCB	8
Abb. 2.5: Strukturformeln der 6 PCB-Leitsubstanzen	11
Abb. 2.6: Aufbau von 2- und 3-Schichtmineralen sowie Quellung eines 3-Schichtminerals	12
Abb. 2.7: Mineralverteilung in Abhängigkeit von der Korngröße	13
Abb. 2.8: Strukturschema eines Huminstoffmoleküls und seiner Bindung an ein Tonmineral	14
Abb. 2.9: Modell der Anordnung von mineralischen Bestandteilen und Huminstoffen in Bodenaggregaten	16
Abb. 2.10: Begriffsbestimmung bei der Adsorption nach IUPAC	18
Abb. 2.11: Prinzipieller Verlauf von vier ausgewählten Adsorptionsisothermen	20
Abb. 2.12: Wasserlöslichkeiten und Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten verschiedener PCB-Kongenere	22
Abb. 2.13: Prinzipieller Verlauf der Hochdruck-Extraktionskinetik	35
Abb. 2.14: Löslichkeitsinversion in überkritischen Fluiden	36
Abb. 2.15: Abhängigkeiten der CO ₂ -Viskosität und PCB- Diffusionskoeffizienten in CO ₂ von Druck und Temperatur	37
Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Dotierungen	44
Abb. 3.2: Verteilung der sechs Leitsubstanzen in den eingesetzten Proben	47
Abb. 3.3: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus	48
Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Extraktoren	50
Abb. 3.5: PCB-Analytik nach DIN 38 414 T20	52
Abb. 3.6: Vorrichtung für die analytische Heißextraktion	54
Abb. 3.7: Schematische Darstellung der Säule für das Clean-Up	56

	Seite
Abb. 4.1: Relative PCB-Wiederfindung bezogen auf die internen Standards (IS) PCB 143 und 169	61
Abb. 4.2: Standardabweichungen der 6 Leitsubstanzen bei der wiederholten Analyse	62
Abb. 4.3: Elution von ausgewählten PCB-Kongeneren und Hexadekan beim Clean-Up.....	63
Abb. 4.4: Verhältnis der analytischen Ausbeuten aus trockenen und feuchten Proben	64
Abb. 4.5: Extraktionsverlauf für die Probe 'Trafofundament'	65
Abb. 4.6: Ausbeute aus dem Standard SRM 1939 bezogen auf die zertifizierten und dokumentierten Werte	67
Abb. 4.7: Definition der CO ₂ -Menge für die HDE-Versuche im Rahmen dieser Arbeit.....	69
Abb. 4.8: Extraktionskinetik an Ein- und Austritt bei 40°C und niedriger Dotierung	70
Abb. 4.9: Extraktionskinetik an Ein- und Austritt bei 40°C und hoher Dotierung	71
Abb. 4.10: Extraktionskinetik an Ein- und Austritt bei 90°C und niedriger Dotierung	72
Abb. 4.11: Extraktionskinetik an Ein- und Austritt bei 90 °C und hoher Dotierung	72
Abb. 4.12: Restgehalte am Austritt in Abhängigkeit von Feuchte und Temperatur	74
Abb. 4.13: Extraktionskinetik bei 90 °C für die auf 0 % Feuchte getrocknete Probe D2.....	74
Abb. 4.14: Löslichkeit von H ₂ O in überkritischem CO ₂ nach WIEBE und GADDY.....	75
Abb. 4.15: Verlauf der relativen Restfeuchten bei 40 °C über der Schüttungstiefe	75
Abb. 4.16: Verlauf der relativen Restfeuchten bei 90 °C über der Schüttungstiefe	75
Abb. 4.17: ¹⁴ C-Ausbeuten bei verschiedenen Feuchten und Temperaturen...	78

	Seite
Abb. 4.18: Einfluß der Feuchte während der Dotierung auf die PCB-Extraktion bei 0 % Feuchte	79
Abb. 4.19: Einfluß der Feuchte während der Dotierung auf die PCB-Extraktion im luftgetrockneten Zustand.....	80
Abb. 4.20: Verteilung der PCB-Kongenere für verschiedene Feuchten in Probe D2.....	83
Abb. 4.21: Vergleich der Restgehalte in verschiedenen Böden bei 0 % Feuchte (niedrige Dotierung, 90°C)	84
Abb. 4.22: Vergleich der Restgehalte in verschiedenen Böden bei Lufttrocknungsfeuchte (niedrige Dotierung, 90°C)	84
Abb. 4.23: Vergleich der Restgehalte bei 0 % Feuchte in Abhängigkeit vom Humusgehalt	85
Abb. 4.24: Vergleich der Restgehalte bei Lufttrocknungsfeuchte in Abhängigkeit vom Humusgehalt	85
Abb. 4.25: Vergleich der Restgehalte bei 0 % Feuchte in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche	86
Abb. 4.26: Vergleich der Restgehalte bei Lufttrocknungsfeuchte in Abhängigkeit von der BET-Oberfläche	86
Abb. 4.27: Vergleich der Restgehalte in verschiedenen Böden bei Lufttrocknungsfeuchte (hohe Dotierung, 40°C)	87
Abb. 4.28: Vergleich der Restgehalte in verschiedenen Böden bei Lufttrocknungsfeuchte (hohe Dotierung, 90°C)	87
Abb. 4.29: Feuchteeinfluß auf die Restgehalte bei 90 °C für die Böden D1, D3 und D4	88
Abb. 4.30: Verteilung der PCB-Kongenere für verschiedene Feuchten bei Probe D1	88
Abb. 4.31: Verteilung der PCB-Kongenere für verschiedene Feuchten bei Probe D3.....	88
Abb. 4.32: Verteilung der PCB-Kongenere für verschiedene Feuchten bei Probe D4.....	89
Abb. 4.33: Restgehalte an Ein- und Austritt bei verschiedenen Drücken und Temperaturen	89

	Seite
Abb. 4.34: Extraktionskinetiken am Eintritt für verschiedene Korngrößen.....	90
Abb. 4.35: Extraktionskinetiken am Austritt für verschiedene Korngrößen	91
Abb. 4.36: Restgehalte am Extraktoraustritt in Abhängigkeit von Schleppmitteleinsatz und Bodenfeuchte	92
Abb. 4.37: Einfluß der Befeuchtung auf die Restgehalte bei der methanolmodifizierten Extraktion der Probe D4	93
Abb. 4.38: Extraktionskinetik an Ein- und Austritt bei Einsatz von Schleppmittel in der befeuchteten Probe D2	93
Abb. 4.39: Extraktionskinetik am Austritt für verschiedene Temperaturen mit und ohne Schleppmittel in der Probe D2	94
Abb. 4.40: Restgehalte in Abhängigkeit vom Schleppmittelanteil und von der Temperatur	95
Abb. 4.41: Restgehalte für verschiedene Schleppmittel und Feuchten	95
Abb. 4.42: Vergleich der Restgehalte für reines und modifiziertes CO ₂ in den verschiedenen Böden	96
Abb. 4.43: ¹⁴ C-Ausbeuten bei verschiedenen Feuchten und Temperaturen sowie bei Schleppmitteleinsatz.....	98
Abb. 4.44: Verlauf des Trocknungsverlusts über der Schüttungstiefe nach methanolmodifizierter Extraktion	99
Abb. 4.45: Restgehalte der niedrig dotierten Probe D2 und der niedrig real kontaminierten Proben für verschiedene Extraktionsbedingungen	102
Abb. 4.46: Restgehalte der hoch dotierten Probe D2 und der hoch real kon- tamierten Probe für verschiedene Extraktionsbedingungen	104
Abb. 4.47: Restgehalte der niedrig real kontaminierten Proben nach Extraktion mit acetonmodifiziertem CO ₂	105
Abb. 4.48: Extraktionskinetiken der Probe 'Trafundament ' an vier Stellen der Schüttung bei 40 °C	106
Abb. 4.49: Extraktionskinetiken der Probe 'Trafundament ' an vier Stellen der Schüttung bei 90 °C	106
Abb. 4.50: Restgehalte an verschiedenen Stellen der Probe 'Trafundament' in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur	107

	Seite
Abb. 4.51: Verlauf der Adsorptionsisothermen in Abhängigkeit von der Temperatur	108
Abb. 4.52: Gemittelte Extraktionskinetik von Probe D2 und 'Trafofundament' bei 90 °C	109
Abb. 4.53: Restgehalte der Probe 'Trafofundament' an Ein- und Austritt bei Variation von Druck und Temperatur.....	109
Abb. 4.54: Einfluß der Zeit auf die Extraktion anhand des Vergleichs der Variation von CO ₂ -Menge und Volumenstrom	110

Tabellenverzeichnis

	Seite
Tab. 2.1: Vor- und Nachteile der Hochdruckextraktion	7
Tab. 2.2: Technische Anwendungen von PCB	9
Tab. 2.3: Referenzwerte für PCB in Böden.....	11
Tab. 2.4: Molekulare Wechselwirkungen	19
Tab. 2.5: Löslichkeiten von PCB in überkritischem CO ₂	33
 Tab. 3.1: Physikalisch-Chemische Charakterisierung der eingesetzten Böden	42
Tab. 3.2: Chemikalien für die Dotierung.....	43
Tab. 3.3: Zusammensetzung der PCB-Dotierung	46
Tab. 3.4: Daten zur Versuchsanlage für PCB-Extraktionen	49
Tab. 3.5: Extraktordaten.....	51
Tab. 3.6: Parametervariationen bei der HDE von PCB.....	52
Tab. 3.7: Materialien für die PCB-Analytik	53
Tab. 3.8: Daten zur GC-Bestimmung.....	56
Tab. 3.9: Radioaktivitätsbestimmung in der eingesetzten ¹⁴ C-Probe	59
Tab. 3.10: Probenvorbereitung für die ¹⁴ C-Extraktion	59
Tab. 3.11: Materialien zur HDE von ¹⁴ C-markiertem Humus.....	60
Tab. 3.12: Konstante und variable Versuchsbedingungen bei der HDE von ¹⁴ C-markiertem Humus.....	60
 Tab. 4.1: Abhängigkeiten der PCB-Analysen von den Elutionsbedingungen	68
Tab. 4.2: Parameter zur Variation der Extraktionszeit	110

Variablenverzeichnis

C	PCB-Konzentration im Boden
C_0	PCB-Ausgangskonzentration im Boden
C_A	Konzentration der Komponente A in Lösung
D	Diffusionskoeffizient in freier Lösung
D_{eff}	effektiver Diffusionskoeffizient in Partikeln
E_A	Aktivierungsenergie der Adsorption
C_f	Schadstoffkonzentration in der Lösung
G	Gibbs'sche Enthalpie
K_F	Adsorptionskonstante für FREUNDLICH-Isothermen
K_{oc}	auf Boden-Kohlenstoffgehalt bezogener Schadstoff-Verteilungskoeffizient
K_p	Schadstoff-Verteilungskoeffizient
L	Länge
Q_s	Schadstoffkonzentration im Boden
S	Entropie
S	Schadstofflöslichkeit in Wasser
Q_B	Konzentration an freien Adsorptionsstellen
T	Temperatur
T_c	kritische Temperatur
T_R	Restriktortemperatur
V	Volumen
d	Durchmesser
d_p	Porendurchmesser
f_{oc}	Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden
k_f	Stoffübergangskoeffizient in der Partikelgrenzschicht
m	Masse
n	Exponent für FREUNDLICH-Isothermen
p	Druck
p_c	kritischer Druck
r	Partikelradius
r_{Ad}	Adsorptionsrate
t_{ex}	Extraktionszeit
v	Strömungsgeschwindigkeit
x	Schüttungstiefe
x_{H_2O}	Wassergehalt im Boden
y_{Modifier}	Schleppmittelgehalt im überkritischen Fluid
ε_i	innere Porosität
η	dynamische Viskosität

ρ	Lösemitteldichte
ρ_c	kritische Dichte
ρ_s	Festkörperdichte
τ	Tortuosität

Re	Reynoldszahl
Sc	Schmidtzahl
Sh	Sherwoodzahl

Abkürzungsverzeichnis

AK	Aktivkohle
BET	Brunauer-Emmett-Teller
DBE	Dibromethan
DEHP	Diethylhexylphtalat
ECD	Electron Capture Detector
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatogramm, Gaschromatograph
HDE	Hochdruckextraktion
HPLC	High Pressure Liquid Chromatography
IS	Interner Standard
IUPAC	International Union of Pure Applied Chemistry
LAGA	Länderarbeitsgemeinschaft Abfall
LF	Lösemittelfalle
NIST	National Institute of Standards and Technology
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PTFE	Polytetrafluorethylen
SFE	Supercritical Fluid Extraction
SRU	Sachverständigenrat Umwelt
TCDD	Tetrachlordibenzodioxin
TEF	Toxicity Equivalence Factor
TNT	Trinitrotoluol
TOC	Total Organic Carbon

1. Einleitung und Problemstellung

Die heutigen Verunreinigungen von Wasser, Luft und Boden sind zum überwiegenden Teil Folgen einer jahrzehntelangen intensiven Industrietätigkeit, bei der Abfallvermeidung und -entsorgung nur unzureichend beachtet wurden. Mit dem erhöhten Umweltbewußtsein in der Bevölkerung hat der politische Druck zur Behebung der entstandenen Schäden zugenommen. In den Kompartimenten Luft und Wasser machen Verdünnungseffekte dies in der Regel unmöglich, verringern aber gleichzeitig auch das akute Gefährdungspotential für die Umwelt. Dagegen stellen Verunreinigungen in Böden oftmals eine langanhaltende, latente Gefahrenquelle dar, die erst durch geeignete Maßnahmen zu beseitigen ist.

Hinter einer geschätzten Zahl von 25 000 bis 40 000 erforderlichen Sanierungsmaßnahmen im gesamten Bundesgebiet [1,2] verbirgt sich ein sehr breites Spektrum von Schadstoff- und Bodenarten, geologischen und sonstigen Randbedingungen. Dies erklärt auch den großen Bedarf an spezifisch geeigneten Sanierungsverfahren. Aus Forschung und Entwicklung sind dazu bereits zahlreiche Vorschläge gemacht worden, zur Anwendung kommen davon bisher aber nur relativ wenige. Statt dessen macht das Wort vom 'Sanierungsminimalismus' die Runde [3]: In Anbetracht knapper Kassen reduzieren sich viele Aktivitäten auf die kostengünstigere Deponierung oder die Sicherung durch erdbauliche Maßnahmen. Bei den noch im Entwicklungsstadium befindlichen Sanierungsmethoden ist daher generell ein besonderes Augenmerk auf die Effizienz und damit die Minimierung der Kosten des Verfahrens zu legen.

Eine in zahlreichen Böden vorhandene Schadstoffart sind polychlorierte Biphenyle (PCB). Früher wegen ihrer technischen Eigenschaften hoch geschätzt, haben sie heute als ubiquitäre Kontaminanten einen eher unrühmlichen Bekanntheitsgrad erlangt. Die Sanierung von Böden mit solchen höher molekularen chlororganischen Verbindungen ist generell mit den gegenwärtigen Verfahren nur unbefriedigend zu bewerkstelligen. Oftmals bleibt in diesen Fällen keine Alternative zur Deponierung.

Als ein mögliches Verfahren zur Sanierung wurde in den vergangenen Jahren wiederholt die Hochdruckextraktion (HDE) mit überkritischen Fluiden diskutiert. Anhand zahlreicher Untersuchungen im Labormaßstab konnte bereits die prinzipielle Eignung dieses Verfahrens für verschiedenartige organische Schadstoffe, wie polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) [4-8], Dioxine und Furane [9,10] sowie PCB [11-13], gezeigt werden. Besondere Vorzüge des Verfahrens liegen im guten Löseverhalten und dem raschen Stofftransport in überkritischen Fluiden. Zudem sind die Extraktionen sehr selektiv, die Regeneration des Lösemittels vergleichsweise einfach und das gewonnene Schadstoffextrakt hoch konzentriert.

Aufgrund der hohen Drücke von zum Teil einigen hundert bar ist dieses Verfahren aufwendig hinsichtlich Aufbau und Betrieb. Insbesondere wegen der oben geschild-

dernten generellen Anforderung an die Wirtschaftlichkeit ist vor der Umsetzung in den technischen Maßstab eine sehr sorgfältige Untersuchung und Optimierung der Vorgänge bei der Extraktion erforderlich.

Die in der Literatur veröffentlichten Ergebnisse zur HDE von PCB aus Böden ergeben kein einheitliches Bild über den Einfluß einzelner Versuchsbedingungen. Mögliche Ursachen dafür sind die Verschiedenartigkeit der eingesetzten Böden, aber auch die gegenseitige Beeinflussung der zahlreichen Verfahrensparameter. Versuche bei unterschiedlichen Bedingungen sind daher nur beschränkt miteinander zu vergleichen.

Am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (Forschungszentrum Jülich GmbH) wird seit einigen Jahren eine kommerzielle HDE-Anlage im Labormaßstab mit Kohlendioxid (CO_2) als Lösemittel betrieben. In ersten Versuchsreihen wurde die generelle Extrahierbarkeit von PAK und PCB aus verschiedenen Böden untersucht [11]. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, durch systematische Variation der Parameter

- Extraktionsdruck und -temperatur
- Volumenstrom
- Schleppmittelart und -konzentration
- Bodenzusammensetzung und -feuchte
- Partikelgröße
- Kontaminationsgrad

die jeweiligen Einflüsse auf die Extraktion von PCB aus Böden zu untersuchen und die zugrundeliegenden Mechanismen zu klären. Als Probenmaterial wurden zum einen vier natürliche, schadstofffreie Böden mit PCB dotiert. Zum anderen erfolgte eine Untersuchung von Proben dreier real kontaminierter Standorte, die beträchtliche Anteile nichtgeogenen Ursprungs, wie Bauschutt, aufwiesen. Da PCB-Kontaminationen oftmals an Orten industrieller Tätigkeit vorliegen, sind solche Bestandteile in PCB-Altlasten nicht außergewöhnlich.

Für die Untersuchungen wurden eigens gefertigte Extraktoren eingesetzt, die bei einer Schüttungstiefe von 270 mm eine erste axiale Maßstabsvergrößerung erlauben. Durch gezielte Probennahme von verschiedenen Stellen der Schüttung nach der HDE und anschließende Bestimmung der PCB-Restgehalte kann der Einfluß der Schadstoffanreicherung im durchströmenden Lösemittel auf die Extraktion bestimmt werden.

Wegen grundlegender analytischer Probleme bei der PCB-Bestimmung in den Böden nach DIN 38414 Teil 20 war zu Beginn der Arbeit eine Modifizierung dieser Analyseverfahren erforderlich.

In einer ergänzenden Versuchsreihe wurde anhand der HDE von ^{14}C -markiertem Humus die Selektivität der Extraktion untersucht.

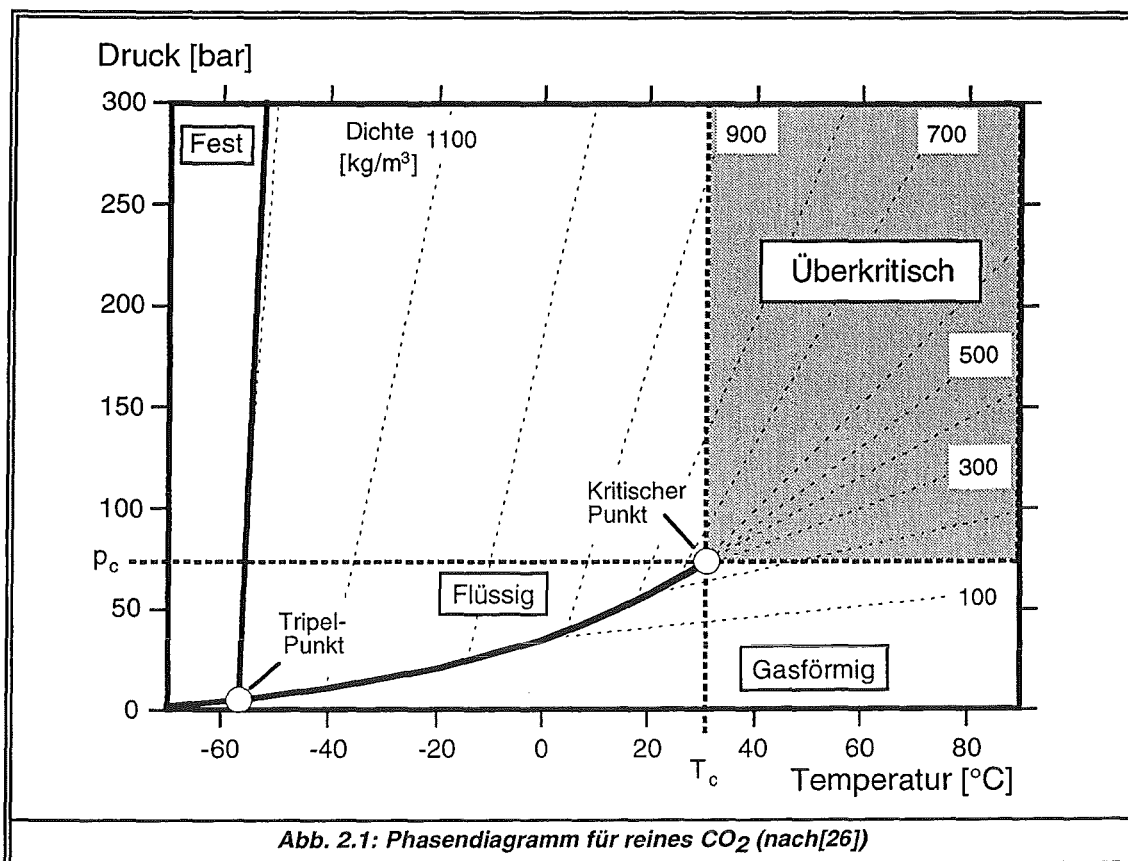
2. Grundlagen

2.1. Hochdruckextraktion

Schon seit Ende des vergangenen Jahrhunderts ist das außergewöhnlich gute Löseverhalten überkritischer Fluide bekannt [14]. Dennoch erhielten diese Lösemittel erst mit den Arbeiten von ZHUSE in den 50er Jahren dieses Jahrhunderts (Fraktionierung von Rohöl, Extraktion von Erdwachsen und von Lanolin aus Wollfett [15,16]) und von ZOSEL in den 60er und 70er Jahren (Trennung von Kohlenwasserstoffgemischen und Extraktion von Speiseölen und Fetten [17-20]) zunehmende Bedeutung für technische Anwendungen. Mittlerweile gibt es zahlreiche Vorschläge für den Einsatz überkritischer Fluide [21-25]. Der folgende Abschnitt stellt wichtige generelle Eigenschaften überkritischer Fluide und das Grundscheema der überkritischen Fluidextraktion vor.

2.1.1. Eigenschaften überkritischer Fluide

Die stoffspezifischen kritischen Werte für Druck (p_c) und Temperatur (T_c) bilden die jeweils unteren Grenzen des überkritischen Zustandsbereichs eines Fluids (Abb. 2.1). Alle Stoffwerte ändern sich in diesem Bereich kontinuierlich mit Temperatur und Druck, Phasenübergänge liegen nicht vor.

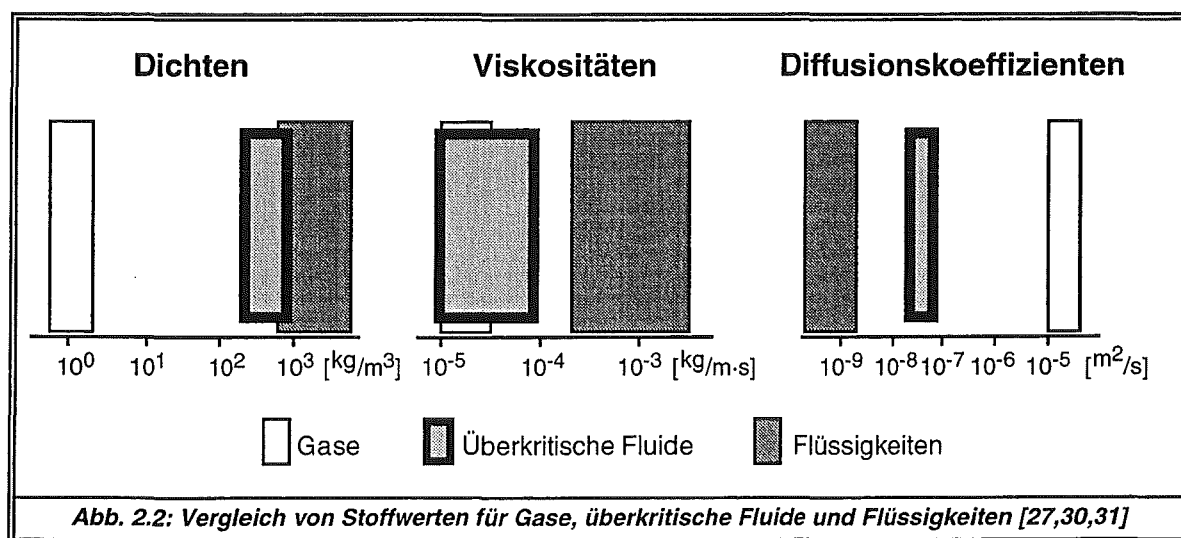


Bei der Hochdruckextraktion (HDE), alternativ auch überkritische oder superkritische Fluidextraktion (SFE), Gasextraktion oder Extraktion mit verdichteten Gasen genannt, werden für die überkritischen Lösemittel in der Regel folgende Temperatur- und Druckbedingungen gewählt [21,25,27]:

$$T = 1.1 - 1.3 T_c \quad (\text{Gl. 2.1})$$

$$p = 2 - 3 p_c \quad (\text{Gl. 2.2})$$

Abb. 2.2 vergleicht die für diese Bedingungen typischen Wertebereiche der Dichten, Viskositäten und Diffusionskoeffizienten mit den üblichen Werten von Gasen und Flüssigkeiten. Diesen drei Stoffeigenschaften kommt bei extraktiven Vorgängen besondere Bedeutung zu. Mit der Dichte nehmen im allgemeinen die Intensität der molekularen Wechselwirkungen und somit die Löslichkeiten zu. Niedrige Viskositäten und hohe Diffusionskoeffizienten ermöglichen einen raschen Stofftransport. Darüber hinaus gehen niedrige Viskositäten oftmals einher mit geringen Grenzflächenspannungen. Feinporige Matrices wie Böden können daher gut benetzt werden [28,29].



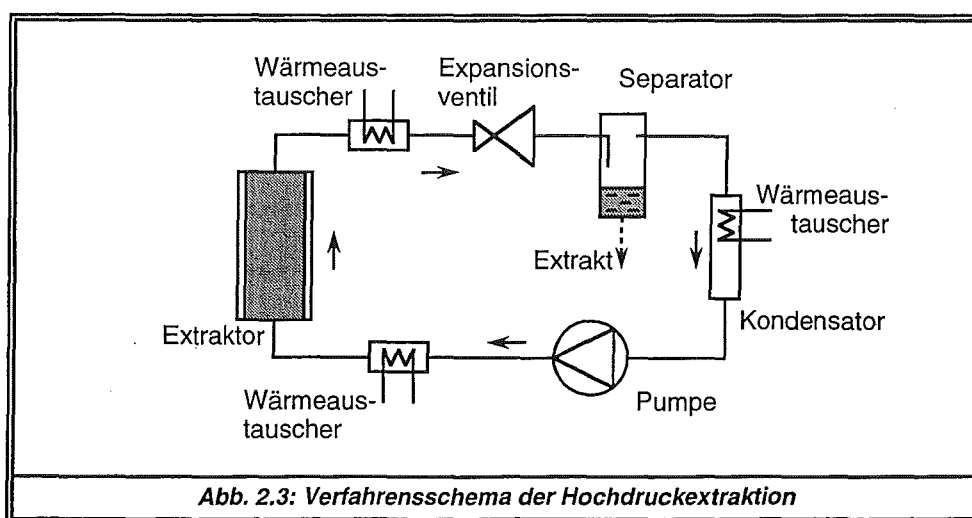
Wie Abb. 2.2 verdeutlicht, besitzen überkritische Fluide teilweise die vorteilhaften Eigenschaften von Flüssigkeiten (hohe Dichten und daher gute Löslichkeiten) und von Gasen (günstiger Stofftransport, gute Benetzung). Lediglich bei den Diffusionskoeffizienten sind die Gase deutlich überlegen. Wegen der niedrigen Viskositäten und der hohen Lösekapazitäten kann mitunter durch freie Konvektion noch zusätzlich eine beträchtliche Verbesserung des Stoffübergangs eintreten [28,29,32-34].

Die Löslichkeiten von Verbindungen einer Substanzklasse in überkritischen Fluiden nehmen üblicherweise mit der Flüchtigkeit zu bzw. mit der Molmasse ab [21,27,29,35]. Sie liegen in der Regel um 3 bis 7 Größenordnungen über der idealen Löslichkeit (Verhältnis von Dampfdruck zu Gesamtdruck) [5,27,29]. Besonders in der Nähe des kritischen Punkts ist die Lösekapazität stark abhängig von der Dichte [22,23,36]. Schon bei relativ geringen Dichteänderungen variieren die Löslichkeiten um mehrere Größenordnungen. Durch geeignete Temperatur- und Druckführung kann daher die

Lösekapazität des Lösemittels in weiten Grenzen verändert werden. Eine Abscheidung gelöster Verbindungen und damit die Regeneration des Lösemittels ist relativ einfach über die Senkung der Dichte möglich.

2.1.2. Verfahrensablauf der Hochdruckextraktion

In Abb. 2.3 ist schematisch der Verfahrensablauf der HDE dargestellt. Das überkritische Lösemittel durchströmt kontinuierlich das Einsatzgut im Extraktor und nimmt dabei das Extrakt auf. Durch gezielte Temperatur- und Druckführung wird die Dichte des Lösemittel-Extrakt-Gemischs so weit gesenkt, daß das Extrakt fast vollständig ausfällt. Das gasförmige Lösemittel dagegen kann ohne weitere Reinigung abgezogen, verflüssigt und anschließend wieder zur Extraktion eingesetzt werden.



Nach Beendigung der Extraktion werden Extraktor und Separator entspannt und das nahezu lösemittelfreie und deswegen hoch konzentrierte Extrakt aus dem Separator entfernt. Das Lösemittel im Einsatzgut verdampft bei der Entspannung vollständig, so daß das Einsatzgut anschließend ebenfalls fast lösemittelfrei ist.

Verschiedene Modifikationen des Ablaufs in Abb. 2.3 sind denkbar. Die Verdichtung des Lösemittels ist, ohne vorangehende Verflüssigung, alternativ über einen Kompressor zu bewerkstelligen. Dies ist zwar energieintensiver, es entfällt jedoch die aufwendige Lösemittelkühlung im Kondensator [6,27,37]. Bei niedrigen Extraktionsdrücken ist die erforderliche Dichtesenkung auch ausschließlich durch Temperaturerhöhung möglich [21,23]. Eine Umgehung jeglicher Druck- und Temperaturänderungen kann durch eine Extraktabscheidung auf speziellen Ad- oder Absorbentien erzielt werden [23,27,38].

Aus Kostengründen wäre ein kontinuierlicher Eintrag des Einsatzgutes grundsätzlich anzustreben. Bei festen Einsatzgütern wie Böden ist dies jedoch oft wegen der hohen Drücke und der damit verbundenen Dichtungsprobleme noch nicht zufriedenstellend möglich [24,39]. Die Extraktionen erfolgen in diesen Fällen aus Sicht des Einsatzgutes diskontinuierlich.

2.1.3. Extraktionsmittel: Kohlendioxid

Kohlendioxid (CO_2) hat sich in vielen Fällen als überkritisches Lösemittel bewährt. Von seinen kritischen Daten

$$p_c = 73.8 \text{ bar}$$

$$T_c = 31.1 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\rho_c = 468 \text{ kg/m}^3$$

führt insbesondere die vergleichsweise niedrige Temperatur gegenüber anderen in Betracht kommenden Lösemitteln wie z.B. Propan ($T_c = 96.8 \text{ }^\circ\text{C}$) und Wasser ($T_c = 374.4 \text{ }^\circ\text{C}$) zu einer verbesserten Wirtschaftlichkeit. Zudem erlauben die moderaten Temperaturen eine weitgehend schonende Extraktion. Schließlich ist CO_2

- inert, unbrennbar
- in großen Mengen verfügbar und preiswert
- physiologisch unbedenklich

und erfüllt damit generell an Lösemittel zu stellende Anforderungen [26,40].

Wegen seiner geringen Polarität und Polarisierbarkeit eignet sich CO_2 als Extraktionsmittel für überwiegend unpolare Verbindungen. Mit zunehmender Dichte des CO_2 können jedoch auch vermehrt polarere und höher molekulare Verbindungen extrahiert werden [41]. Durch geeignete Wahl der Extraktionsbedingungen sind daher relativ selektive Extraktionen möglich. Daraus resultieren geringere Extraktmengen von größerer Reinheit.

Löslichkeiten, Selektivitäten sowie die Wechselwirkungen des Lösemittels mit der zu extrahierenden Matrix können zum Teil deutlich durch die Zugabe von geringen Mengen an, üblicherweise polaren, Schleppmitteln verändert werden [21,35,4247]. Damit ergeben sich weitere Möglichkeiten zur Optimierung und Anpassung der Extraktionsbedingungen an spezielle Trennprobleme.

2.1.4. Anwendungsbereiche

Technische Bedeutung hat die HDE bislang vor allem in folgenden Bereichen erlangt [22,27]:

- Naturstoffextraktion
 - Entkoffeinierung von Kaffee und Tee
 - Gewinnung von Hopfen, Gewürzen, Fetten und Ölen
- Erdölaufbereitung
- Gewinnung von sekundärem Butanol

Darüber hinaus gibt es verschiedene kleintechnische Anwendungen bei speziellen Problemstellungen. Als Beispiel sei hier die Restaurierung alter Bücher durch die Extraktion der Zellulose-Abbauprodukte genannt [48].

Zusammenfassung

In Tab. 2.1 sind die wesentlichen Vor- und Nachteile der CO₂-Hochdruckextraktion zusammengefaßt [24,27,35,36].

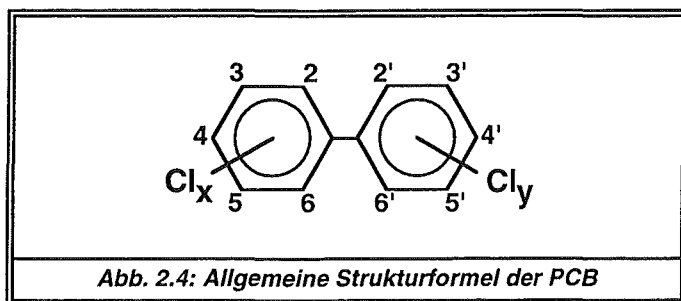
Vorteile	Nachteile
• Hohe Lösekapazitäten • Rascher Stofftransport • Hohe Selektivitäten • Schonende Extraktion des Einsatzgutes • geringer Druckabfall bei der Durchstömung des Einsatzgutes • Lösemittelfreies Raffinat • Lösemittelfreies, hoch konzentriertes Extrakt • einfache Regeneration des Lösemittels • Anpassung an das spezielle Trennproblem über Extraktionsdruck und -temperatur sowie durch Wahl geeigneter Schleppmittel • Chemisch und physiologisch 'unproblematisches' Lösemittel	• Kontinuierlicher Eintrag fester Einsatzgüter aufwendig und eventuell unwirtschaftlich • Hohe Investitions- und Betriebskosten • Komplexes Phasenverhalten in Mehrkomponentengemischen • Großer experimenteller Aufwand bei der Verfahrensentwicklung und -optimierung
Tab. 2.1: Vor- und Nachteile der Hochdruckextraktion	

2.2. Polychlorierte Biphenyle (PCB) [49-51]

PCB wurden seit den 30er Jahren für verschiedene technische Zwecke in den Handel gebracht und besonders intensiv in den 60er und 70er Jahren verwendet. Lange Zeit galten sie als vollkommen ungefährlich, selbst eine Verwendung als Weichmacher in Kaugummi kam in Betracht [52]. Die Entdeckung als ubiquitäre Kontaminanten 1966 [53] warf erste Schatten auf diese Substanzen. Zwei Jahre später ereignete sich in Japan ein folgenschwerer Unfall, bei dem zahlreiche Menschen durch PCB-kontaminiertes Reisöl zu Schaden kamen [54]. Nach weiteren vergleichbaren Ereignissen [55,56] schränkte man von Beginn der 70er Jahre an in Deutschland die Verwendung der PCB auf geschlossene Systeme ein. 1983 wurde die PCB-Produktion hier gänzlich eingestellt. Die 1989 erlassene PCB-Verbotsverordnung untersagt generell den Einsatz von PCB. In Betrieb befindliche, geschlossene Anlagen dürfen noch bis 1999 genutzt werden [57]. Die Schätzungen für die in den zurückliegenden Jahrzehnten weltweit produzierte PCB-Menge belaufen sich auf 1-2 Millionen Tonnen, davon in Deutschland allein 40-55 000 Tonnen.

2.2.1. Eigenschaften und technische Anwendungen der PCB

PCB gehören zu den chlorierten, aromatischen Kohlenwasserstoffen. Die Sammelbezeichnung faßt alle homologen bzw. isomeren chlorierten Biphenyle zusammen. Abb. 2.4 verdeutlicht den strukturellen Aufbau.



Durch Variation des Chlorierungsgrads und des Orts der Chlorsubstitution sind theoretisch 209 verschiedene Moleküle, sogenannte Kongenere, denkbar. Zur vereinfachten Identifizierung werden diesen Kongeneren Nummern von 1 bis 209 zugewiesen [58,59]. Während der technischen Herstellung von PCB entstehen jeweils Gemische von 40-70 solcher Kongenere in unterschiedlichen Anteilen. Durch Steuerung der Produktionsbedingungen können die mittleren Chlorgehalte gezielt variiert und damit die Eigenschaften an spezielle Anforderungen angepaßt werden.

PCB sind stark lipophil. Daher kommen auch für die Lösung von PCB vor allem unpolare oder geringfügig polare Fluide in Betracht. Bei Raumtemperatur liegen die technischen PCB-Gemische als klare, unterschiedlich viskose Flüssigkeiten vor. Mit dem mittleren Chlorgehalt nehmen deren Dichte und Viskosität zu, die ohnehin geringe Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit noch weiter ab. Bei 25 °C liegen die

Dampfdrücke der 2- bis 6-fach chlorierten PCB zwischen 10^0 und 10^{-4} Pa [51]. In technischer Hinsicht zeichnen sich PCB aus durch eine

- hohe thermische und chemische Stabilität,
- gute Wärmeleitfähigkeit und
- niedrige elektrische Leitfähigkeit.

Die Einsatzbereiche der PCB sind generell zu unterteilen in 'geschlossene' Systeme, bei denen unter regulären Bedingungen ein direkter Kontakt der PCB mit der Umwelt ausgeschlossen ist, und 'offene' Systeme (Tab. 2.2). Wegen ihrer niedrigeren Flüchtigkeit kamen für die offenen Anwendungen überwiegend hoch chlorierte PCB-Gemische in Betracht.

Geschlossene Systeme	Offene Systeme
• Hydraulik- und Sperrflüssigkeit im Bergbau und in Wärmetauschern • Dielektrikum von Kondensatoren • Kühlmittel in Transformatoren	• Weichmacher in Dichtungsmitteln, Kunststoffen, Farben und Lacken • Stabilisierungsmittel für Farben, Wachse und Pigmente • Flammschutz- und Imprägniermittel für Stoffe, Papier, Holz und Leder
Tab. 2.2: Technische Anwendungen von PCB	

2.2.2. Gefährdungspotential durch PCB

Wegen ihrer Lipophilie reichern sich PCB im menschlichen Fettgewebe an. Anhand der Erfahrungen aus den verschiedenen Schadensfällen sowie aus Tierversuchen gehen von den PCB durch dermale oder orale Aufnahme verschiedene Gefahren für den Menschen aus:

- Hautveränderungen, Chlorakne, Ödeme in den Augenlidern,
- Schädigung von Leber, Milz und Niere,
- Beeinträchtigung der Entwicklung der Hörorgane [60],
- Schädigung von Föten im Mutterleib.

Darüber hinaus wird zumindest einigen PCB ein kanzerogenes Potential zugewiesen.

Neueren Untersuchungen zufolge variieren die Toxizitäten der verschiedenen PCB-Kongeneren stark. Eine Vergleichbarkeit der Toxizitätspotentiale wird durch sogenannte Toxizitätsäquivalente (TEF) in Bezug auf 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin (TCDD) erzielt [61-63]. Dem TCDD wird dabei der TEF-Wert 1 zugewiesen. Je nach Art der Chlorierung können PCB TEF-Werte von weniger als 10^{-6} bis zu knapp 1 annehmen. Dabei erreichen die koplanaren (nicht orthosubstituierten) PCB die höchsten Werte.

2.2.3. Eintrag in die Umwelt - Kontamination von Böden

PCB gelangen auf verschiedenen Wegen in die Umwelt, so über

- ausgelaufene Transformatoren- oder Hydrauliköle,
- Ausgasung aus offenen Systemen und anschließende Deposition,
- unsachgemäßen Umgang mit PCB-haltigem Müll, insbesondere solchem aus offenen Systemen
- thermische Behandlung chlorierter organischer Kohlenwasserstoffe und anschließende Deposition aus den Abgasen.

Durch Transport und Eintrag über die Atmosphäre oder über Gewässer weisen insbesondere in der Nähe industrieller Ballungsgebiete zahlreiche Böden und Flußsedimente deutlich nachweisbare PCB-Gehalte auf. Höhere Kontaminationen entstehen vor allem lokal durch ausgelaufene Öle, aber auch durch Vermengung PCB-haltiger Abfälle mit Bauschutt oder natürlichem Bodenmaterial. So ist beispielsweise das Erdreich in der Umgebung von Mülldeponien und Schredderplätzen generell PCB-gefährdet.

Da in Deutschland ein allgemein verbindliches Bodenschutzgesetz noch nicht verabschiedet ist, gibt es bislang für zahlreiche Schadstoffe, so auch die PCB, keine einheitlichen Referenzwerte zur Bewertung der Bodenqualität sowie zur Festlegung der je nach Schadstoffkonzentration auszulösenden Maßnahmen. Insbesondere bleibt es in der Regel den zuständigen Behörden überlassen, Reinigungsziele für mögliche Sanierungsmaßnahmen festzulegen. Auf Veranlassung einzelner Bundesländer werden jedoch in der Sanierungspraxis verschiedene Listen verwendet mit, je nach Schadstoffgehalten, unterschiedlichen Handlungsanweisungen. Bekannte Beispiele sind die 'Hamburger Liste' und die 'Berliner Liste' [64-66]. Besondere Verbreitung hat in Deutschland auch die 'Holländische Liste' gefunden, die erstmals 1983 vom Ministerium für Wohnen, Raumplanung und Umwelt der Niederlande veröffentlicht und inzwischen aktualisiert wurde [67]. Diese Listen weisen schadstoffspezifisch und teilweise abhängig von der vorliegenden Bodenzusammensetzung und -nutzung mehrere Referenzwerte auf, an deren Überschreitung unterschiedliche Folgen geknüpft sind. Folgende Einteilungen sind dabei üblich:

- Orientierungswerte: darunter liegende Kontaminationen sind vernachlässigbar
- Schwellenwerte: Überschreitung erfordert eingehendere Untersuchungen
- Höchstwerte: Überschreitung erfordert in der Regel eine Sanierung

Faßt man die verschiedenen Listen zusammen, so ergeben sich für PCB je nach Randbedingungen (z.B. Folgenutzung) die in Tab. 2.3 angegebenen Werte für die Auslösung einer Sanierungsmaßnahme und die bei einer Sanierung zu erreichenden Grenzwerte.

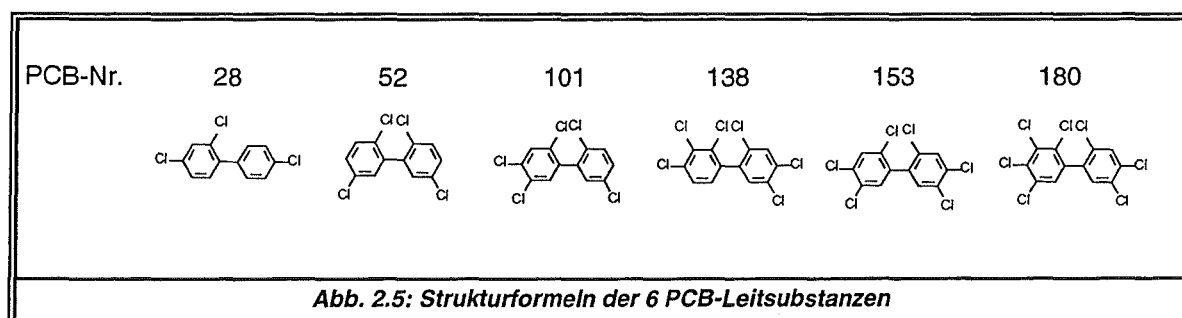
Für den Schadstoffgehalt wird dabei nicht die Summe aller im Boden vorhandenen Kongenere zugrundegelegt; deren vollständige Bestimmung wäre sehr aufwendig. Statt dessen bestimmt man, wie bei der Charakterisierung von PCB-haltigen Altölen

(DIN 51527 Teil 1, [68]) oder Klärschlämmen (DIN 38414 Teil 20, [69]), lediglich die Konzentrationen von sechs ausgewählten Leitsubstanzen und betrachtet die Summe daraus als Maß für den gesamten PCB-Gehalt.

	Schadstoffgehalt [mg/kg]
Höchstwert	1 - 10
Sanierungsziel	0.5 - 1

Tab. 2.3: Referenzwerte für PCB in Böden [58-60]

Diese sechs Kongenere (Abb. 2.5) sind häufige Vertreter in den verschiedenen kommerziellen PCB-Gemischen und repräsentieren zudem ein breites Chlorierungsspektrum der technisch relevanten PCB [59,70]. Nach einer überschlägigen Formel der Länderarbeitsgemeinschaft Abfall (LAGA) betragen die tatsächlichen PCB-Gehalte etwa das fünffache des anhand der Leitsubstanzen bestimmten Wertes [71].



PCB-Gehalte in Altlasten können deutlich über 100 mg/kg liegen. In diesen Fällen sind Reinigungsgrade von mehr als 99 % notwendig. Daraus resultieren besonders hohe Anforderungen an die in Betracht kommenden Sanierungsverfahren.

Abschließende Bemerkungen

In der Literatur finden sich zahlreiche Berichte über Mechanismen zum mikrobiellen oder photochemischen Abbau der PCB [50,51,72-77]. Dennoch sind PCB heute in verschiedenen Kompartimenten und Matrices fast auf der ganzen Welt nachzuweisen, so beispielsweise auch fern jeder industriellen Tätigkeit in arktischen Regionen [78-82]. Die Abbauvorgänge sind also nur sehr langsam oder beschränkt wirksam. Es ist daher zu erwarten, daß auch trotz der stark reduzierten Verwendung von PCB das Gefährdungspotential durch diese Schadstoffe noch langfristig bestehen bleibt.

2.3. Böden [83,84]

Böden sind Gemenge aus mineralischen Bestandteilen, organischer Materie, Wasser und Luft. Der folgende Abschnitt faßt einige grundlegende und für das Verhalten von Schadstoffen relevante Eigenschaften der Böden zusammen.

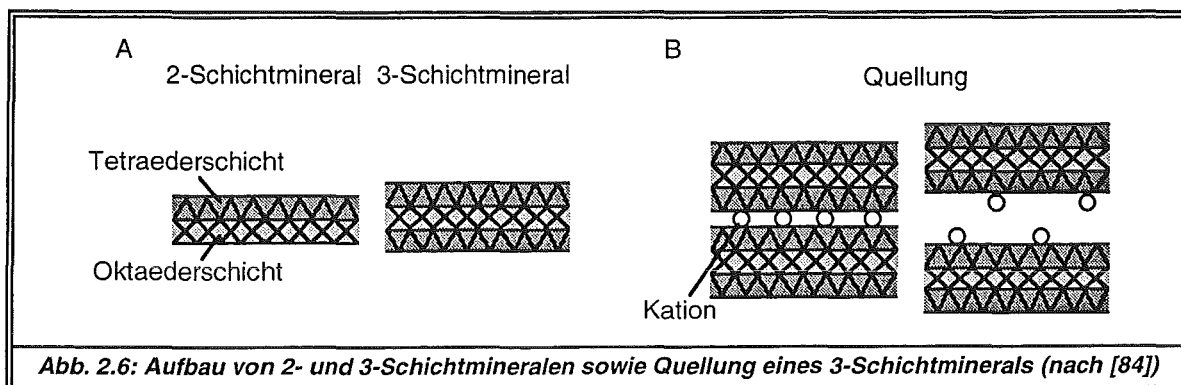
2.3.1. Mineralische Bestandteile

Der überwiegende Teil der Erdoberfläche ist mit Sedimenten bedeckt, welche bei der Verwitterung und dem Transport von Gesteinen entstehen. Die mineralische Zusammensetzung variiert mit dem Mineralbestand des Ausgangsgesteins und dem Verwitterungsgrad. Häufigste und daher wichtigste Minerale sind Silikate, Quarz sowie Oxide und Hydroxide.

a) Silikate

Silikate sind Salze der Kieselsäure ($\text{Si}_n\text{O}_m^{x-}$) mit überwiegend Al-, Fe-, Ca-, Mg-, K- oder Na-Gegenionen. Neben ihrer chemischen Zusammensetzung unterscheiden sie sich in ihrer Kristallstruktur. Grundbauelemente der verschiedenen Strukturen sind dabei $\text{Si}(\text{OH})_4$ -Tetraeder und $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaeder. Als 'primär' werden diejenigen Silikate bezeichnet, die bereits bei der Erstarrung glutflüssigen Magmas vorliegen, wie Glimmer und Feldspate.

Durch physikalische und chemische Verwitterung zerfallen oder lösen sich die Minerale der Ausgangsgesteine auf. Aus einigen der dabei entstehenden Produkten können neue, 'sekundäre' Silikate gebildet werden. Unter diesen kommt den Tonmineralen besondere Bedeutung zu. Tonmineralpartikel sind aus einzelnen Silikatschichten aufgebaut. Bei den 2-Schichtmineralen besteht eine solche Silikatschicht aus einer Tetraeder- und einer Oktaederlage, bei den 3-Schichtmineralen aus einer Folge Tetraeder-Oktaeder-Tetraeder (Abb. 2.6 A). Tonmineralpartikel erhalten durch ihren Aufbau aus bis zu 40 dieser Silikatschichten eine blättchenförmige Gestalt mit einer Dicke von bis zu 50 nm und einem Durchmesser von bis zu 2 μm .



Bei einigen der 3-Schichtminerale können die zwischen den Silikatschichten befindlichen Kationen hydratisiert werden (Abb. 2.6 B). Diese Form der Wassereinlagerung

führt zu teilweise beträchtlichen Aufweitungen der Schichtabstände. Je nach Anteil der quellfähigen Tonminerale in einem Boden leistet dieser Mechanismus einen bedeutenden Beitrag zur Wasseraufnahmefähigkeit des gesamten Bodens.

Tonpartikel weisen wegen ihrer geringen Abmessungen hohe spezifische Oberflächen auf (bis zu $200 \text{ m}^2/\text{g}$). Bereits bei geringen Anteilen im Boden nehmen sie deutlich Einfluß auf dessen physikalisch-chemisches Verhalten. Im Fall einer Quellung kann dieser Einfluß wegen der dabei entstehenden zusätzlichen 'inneren' Oberflächen maßgeblich verstärkt werden. Bedingt durch ihre Zusammensetzung und den strukturellen Aufbau weisen Tonminerale polare oder geladene Oberflächen auf, an denen polare oder polarisierbare Verbindungen und Kationen bevorzugt adsorbieren.

b) Quarz

Quarz ist eine kristallisierte Form des SiO_2 und, wie die primären Silikate, bereits ein wesentlicher Bestandteil der Ausgangsgesteine. Durch seine Beständigkeit reichert er sich im Laufe der allgemeinen Gesteinsverwitterung in Sedimenten an.

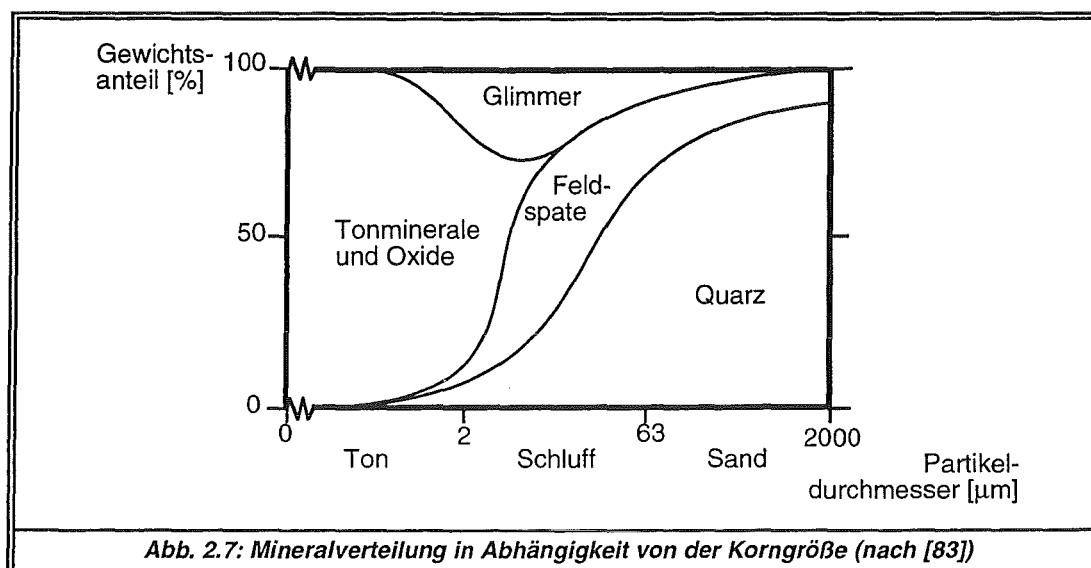
c) Oxide und Hydroxide

Zahlreiche Oxide und Hydroxide von Al, Fe, Mn, Si und Ti entstehen wie die sekundären Silikate erst nach Verwitterung und Mineralneubildung. Sie liegen in Böden in amorpher oder kristalliner Form als Umhüllungen anderer Minerale vor oder als Bindemittel von Mineral- und Bodenaggregaten.

Quarz, Oxide und Hydroxide weisen ebenfalls überwiegend polare Oberflächen auf.

Mineralische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Korngröße

Böden weisen oft eine charakteristische Mineralverteilung in Abhängigkeit von der Korngrößenfraktion auf (Abb. 2.7). In den feinkörnigeren Fraktionen sind mehr Tonminerale und Oxide zu finden, in den gröberen Fraktionen eher Quarz.

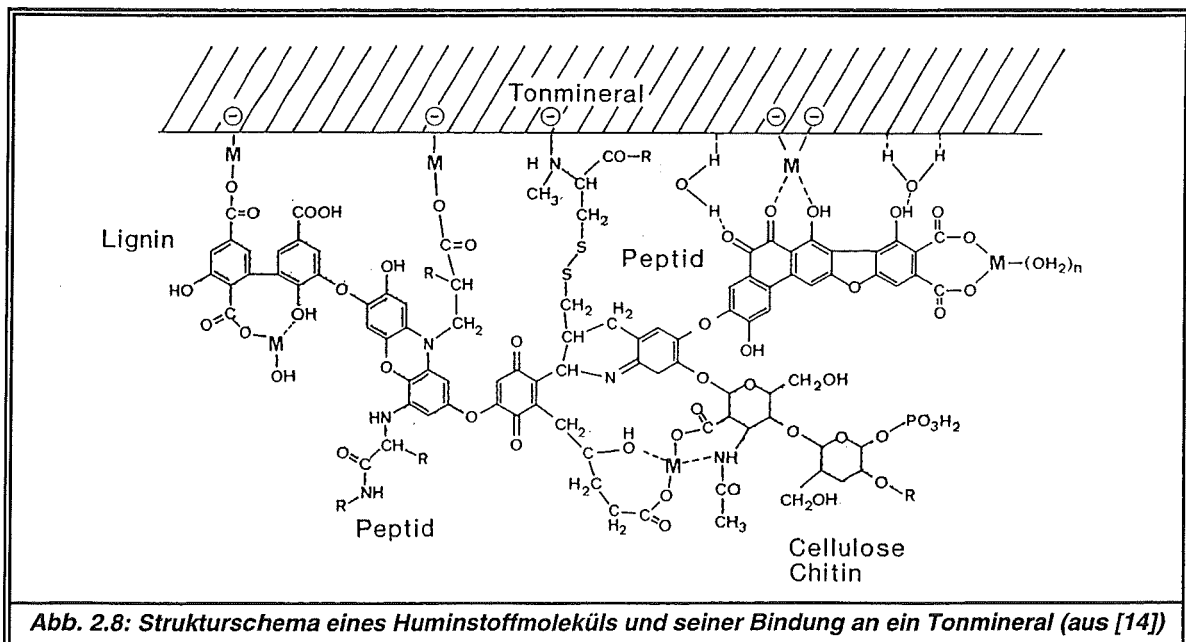


2.3.2. Organische Materie

Die organische Substanz des Bodens, der Humus, setzt sich aus allen in und auf dem Mineralboden befindlichen abgestorbenen pflanzlichen und tierischen Stoffen und deren organischen Umwandlungsprodukten zusammen. Dabei unterscheidet man Streustoffe, deren Gewebestruktur infolge geringer Umwandlung noch erkennbar ist, und Huminstoffe, die zwar ebenfalls zum großen Teil hochmolekular vorliegen, bei denen jedoch eine frühere Gewebestruktur nicht mehr erhalten ist. Je nach Ursprung, Zersetzungsgrad und -bedingungen bestehen die Huminstoffe neben

Lignin-, Cellulose-, Polysaccharid- und Proteinbruchstücken aus zahlreichen aromatischen und aliphatischen Bausteinen mit unterschiedlichen Brücken und funktionellen Gruppen (z.B. Carboxyl-, Hydroxyl-, Methoxyl- und Carbonylgruppen). Im Zuge der Humifizierung bilden sich jedoch auch niedermolekulare Verbindungen wie Lipide und Wachse.

Zusammensetzung und struktureller Aufbau der Huminstoffe sind hoch komplex und nur in Ansätzen verstanden. Mit 45-60 % stellt Kohlenstoff das wesentliche Element dar. Weitere wichtige Elemente sind Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, aber auch Schwefel, Phosphor und einige Metalle. Die Struktur der Huminstoffe wird in der Regel als mehr oder minder stark vernetzt, amorph und polymerartig, zudem flexibel und veränderlich beschrieben [85-89]. Abb. 2.8 zeigt eine mögliche Vorstellung von einem Huminstoffmolekül sowie seiner Bindung an ein Tonmineral.



Durch die Vielfalt in ihrer Zusammensetzung können Huminstoffe grundsätzlich sehr verschiedenartige Wechselwirkungen eingehen. Sowohl ionische als auch nicht-ionische, polare als auch unpolare, organische als auch anorganische Verbindungen werden hervorragend adsorbiert. Schadstoffe mit ähnlichen aromatischen und aliphatischen Strukturen wie beispielsweise Abbauprodukte der polyzyklischen aroma-

tischen Kohlenwasserstoffe (PAK), des Trinitrotoluols (TNT) oder Pestizide werden vermutlich sogar im Zuge der Humifizierungsprozesse in das Huminstoffmolekül eingebaut [90-92].

Durch Sorptionsvorgänge geeigneter Verbindungen kann die Struktur der Huminstoffe aber auch selbst verändert werden. Einzelne Huminstoffketten und -bausteine können generell über verschiedene Bindungsmechanismen wie Wasserstoffbrücken oder van der Waals-Kräfte untereinander, also intramolekular, wechselwirken. Ist die Wechselwirkung mit Fremdmolekülen energetisch günstiger, so bricht die intramolekulare Bindung auf, um die Bindung der Fremdmoleküle zu ermöglichen. Bei der Einlagerung von Wasser oder anderen Lösemitteln können die damit einhergehenden strukturellen Veränderungen zu einer beträchtlichen Quellung des gesamten Huminstoffmoleküls führen [86,93-97].

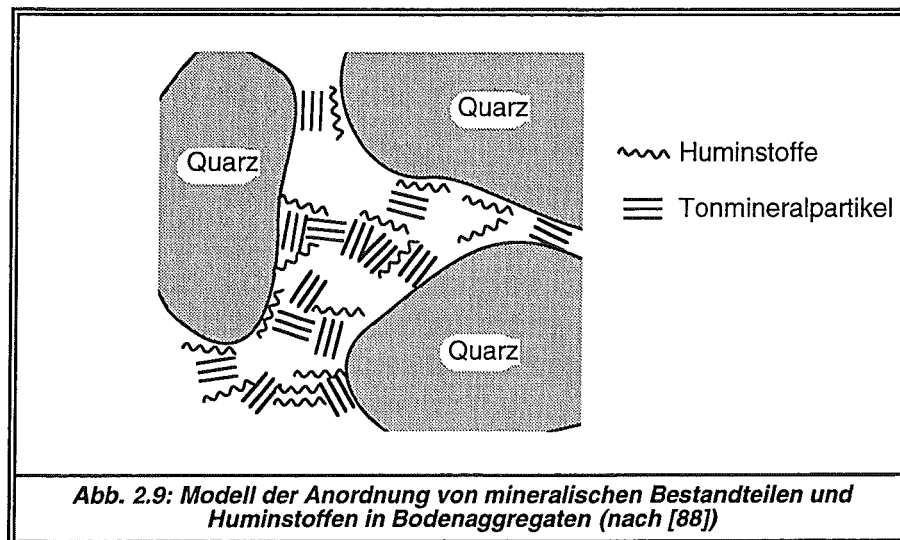
Die Aufnahmekapazität für verschiedene Lösemittel hängt stark von deren Kompatibilität mit den Huminstoffen ab [95,98]. Huminstoffe mit ihren zahlreichen funktionellen Gruppen, aber auch hohen aromatischen Anteilen weisen lokal unterschiedlich hydrophobe Bereiche auf. Im Mittel sind sie gemäßigt polar. KOPINKE ET AL. setzen Huminstoffe bezüglich ihrer mittleren Polarität den Phenolharzen gleich [99]. Lösemittel mit einer vergleichbaren Polarität und darüber hinaus der Fähigkeit, ähnliche Wechselwirkungen einzugehen wie die Bausteine der Huminstoffmoleküle untereinander, werden am besten eingelagert. CHIOU ET AL. [98,100] haben an zwei fast ausschließlich organischen Torfböden die Aufnahmekapazität für verschiedene Lösemittel aus der Gasphase untersucht. Beim unpolaren Hexan betrug sie, bezogen auf die Huminstoffmasse, nur rund 3 %, beim sehr polaren Wasser 37 %, beim gemäßigt polaren Methanol 62 %.

Abhängig von den intra- und intermolekularen Wechselwirkungen verändert sich auch die grundsätzliche Konfiguration des ganzen Huminstoffmoleküls [96,97,101]. So vermuten beispielsweise MURPHY ET AL. [102-104], daß bei geringen pH-Werten und niedriger Ionenstärke einer wäßrigen Lösung die Molekülanordnung eher langgestreckt, bei hohen Werten dagegen eher in Form eines Knäuels erfolgt. Dabei spielt auch die Mineralart, an der die Huminstoffe adsorbiert sind, eine Rolle. Sowohl Quellung als auch Molekülkonfiguration können einen wesentlichen Einfluß auf die Schadstoffsorption und den Stofftransport innerhalb der Huminstoffe haben.

Je nach Lauge- und Säurelöslichkeit lassen sich die Huminstoffe in verschiedene Fraktionen einteilen. Eine vielfach verwendete Aufteilung ist die in Fulvosäuren, Huminsäuren und Humine. Diese Fraktionen unterscheiden sich in ihrer mittleren Molmasse, Zusammensetzung und Polarität. Daraus resultiert innerhalb der Huminstoffe nochmals ein unterschiedliches Verhalten hinsichtlich der Wasserlöslichkeiten und Wechselwirkungen mit Fremdverbindungen [105-109].

Aggregatbildung aus Tonmineralen, Quarz und organischer Substanz

Insbesondere über die polaren funktionellen Gruppen der Huminstoffe erfolgt eine starke Adsorption an den polaren Oberflächen der mineralischen Bestandteile. Bei hinreichend hohen Humusgehalten ist eine vollständige Belegung aller mineralischen Oberflächen mit Huminstoffmolekülen zu erwarten [102-104,110,111]. Gleichzeitige Adsorption an benachbarten Mineralen unterstützt die Aggregatbildung aus einzelnen Bodenbestandteilen. Abb. 2.9 stellt eine mögliche Anordnung von mineralischen und organischen Bodenbestandteilen dar.



Böden weisen je nach Lage sehr unterschiedliche Humusgehalte auf. Der Anteil an organischer Substanz nimmt dabei in der Regel zu tieferen Bodenhorizonten hin ab. Wegen ihres strukturechemischen Aufbaus können Huminstoffe schon in humus-armen Böden ($< 1\%$ Humusgehalt) einen beträchtlichen Einfluß auf die Schadstoff-sorptions- und -transportvorgänge haben. Entsprechend große Bedeutung kommt ihnen daher auch bei der Schadstoffextraktion im Rahmen einer Sanierung zu.

2.3.3. Bodenwasser

Natürliche Böden oberhalb des Grundwasserleiters nehmen über verschiedene Mechanismen Wasser auf, so durch

- Einlagerung in Mineralkristallen (Kristallwasser)
- Hydratation von Kationen in den Zwischenschichten quellfähiger Tonminerale
- Adsorption an mineralischen oder organischen Oberflächen
- Kondensation in Bodenporen
- Lösung in der porösen Humusmatrix
- Lösung in der Bodenluft.

Das Aufnahmevermögen verschiedener Böden für Wasser nimmt folglich mit den Anteilen an quellfähigen Tonmineralen, feinkörnigen Bodenbestandteilen, Huminstoffen und feinen Poren zu.

Ein für den Schadstoffverbleib im Boden generell wichtiger Effekt ist die intensive und stark strukturierte Adsorption des polaren Wassers an den ebenfalls polaren Oberflächen der mineralischen und humosen Bodenbestandteile. Sie erschwert den unmittelbaren Zugang der Schadstoffe zu diesen Bindungsstellen. Mit dem Feuchtegehalt des Bodens variiert die Belegung durch Wassermoleküle. Folglich ist auch die Aufnahmekapazität für Schadstoffe stark von der Feuchte abhängig. Weitere Einflüsse des Wassers im Boden sind die

- Förderung der Aggregationsneigung durch Kohäsionskräfte,
- Quellung oder Schrumpfung des gesamten Bodengefüges,
- Veränderung der mittleren Wärmekapazität und
- Lösung von Salzen, Gasen und organischer Substanz.

2.4. Sorption und Transport von hydrophoben Schadstoffen in Böden

In der Fachwelt genießt die Verbreitung hydrophober Schadstoffe und insbesondere der PCB in Böden und Sedimenten hohe Aufmerksamkeit. Der folgende Abschnitt faßt einige der in der Literatur dokumentierten Ergebnisse zum Sorptions- und Transportverhalten dieser Verbindungen in Böden zusammen. Dabei wird auch ausführlich auf die Sorption in wäßrigen, also polaren Systemen eingegangen.

2.4.1. Adsorptionsgleichgewicht

2.4.1.1. Thermodynamische Grundlagen

Adsorption bezeichnet in einem Mehrphasensystem generell die Anreicherung von Molekülen aus einer fluiden Phase an der Grenzfläche zu einer festen Phase [112]. Die Bezeichnungen der beteiligten Phasen und Komponenten nach IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ist in Abb. 2.10 dargestellt.

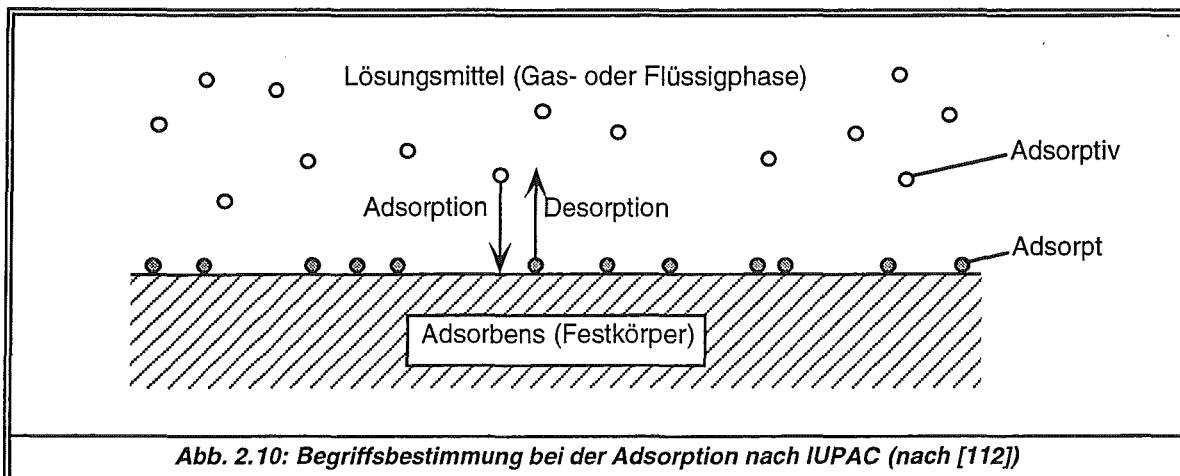


Abb. 2.10: Begriffsbestimmung bei der Adsorption nach IUPAC (nach [112])

Aus thermodynamischen Betrachtungen folgt, daß im Sorptionsgleichgewicht neben Druck und Temperatur die chemischen Potentiale aller Komponenten in den beteiligten Phasen gleich groß sein müssen. Die Gibbs'sche Enthalpie G des Gesamtsystems

$$G = H - T S \quad (\text{Gl. 2.3})$$

(Enthalpie H , Temperatur T und Entropie S) nimmt unter diesen Bedingungen einen Minimalwert an. Bis zur Gleichgewichtseinstellung sind ihre Änderungen negativ:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S < 0, \text{ f. } T = \text{konstant} \quad (\text{Gl. 2.4})$$

Die Enthalpieänderung ΔH des Systems bei der Adsorption eines Moleküls ist bestimmt durch die

- Lösungsenthalpie des Adsorptivs,
- Adsorptionsenthalpie des Adsorpts,
- Desorptionsenthalpie des oder der von der Adsorptionsstelle verdrängten Lösemittelmoleküle und die
- Lösungsenthalpie der in Lösung gegangenen Lösemittelmoleküle.

Die Beiträge zur Entropieänderung ΔS können analog aufgespalten werden. Die einzelnen Enthalpie- und Entropieeffekte hängen maßgeblich von den Wechselwirkungen der beteiligten Komponenten untereinander ab. Bei der Adsorption unterscheidet man, je nach Bindung, generell zwischen Physisorption und Chemisorption. Eine klare Abgrenzung ist dabei nicht immer möglich. Die Chemisorption ist durch höhere Bindungsenergien und geringere Reversibilität gekennzeichnet. Tab. 2.4 gibt einen Überblick über die mögliche Natur der Bindungskräfte [113,114]. Unter den physikalischen Bindungen haben die induzierten Wechselwirkungen die geringste Reichweite.

Bindungsart	Wirkungsbereich (r = Abstand der Ladungsschwerpunkte)
<u>CHEMISCH</u>	
Kovalent	r^{-10} - r^{-13}
H-Brücken	r^{-10}
<u>ELEKTROSTATISCH</u>	
Ion - Ion	r^{-1}
Ion - Dipol	r^{-2}
<u>PHYSIKALISCH</u>	
Dipol - Dipol	r^{-3}
Dipol - Induzierter Dipol	r^{-6}
Spontaner Dipol - Induzierter Dipol (Dispersionskräfte)	r^{-6}

Tab. 2.4: Molekulare Wechselwirkungen (nach [113])

2.4.1.2. Mathematische Beschreibung des Adsorptionsgleichgewichts

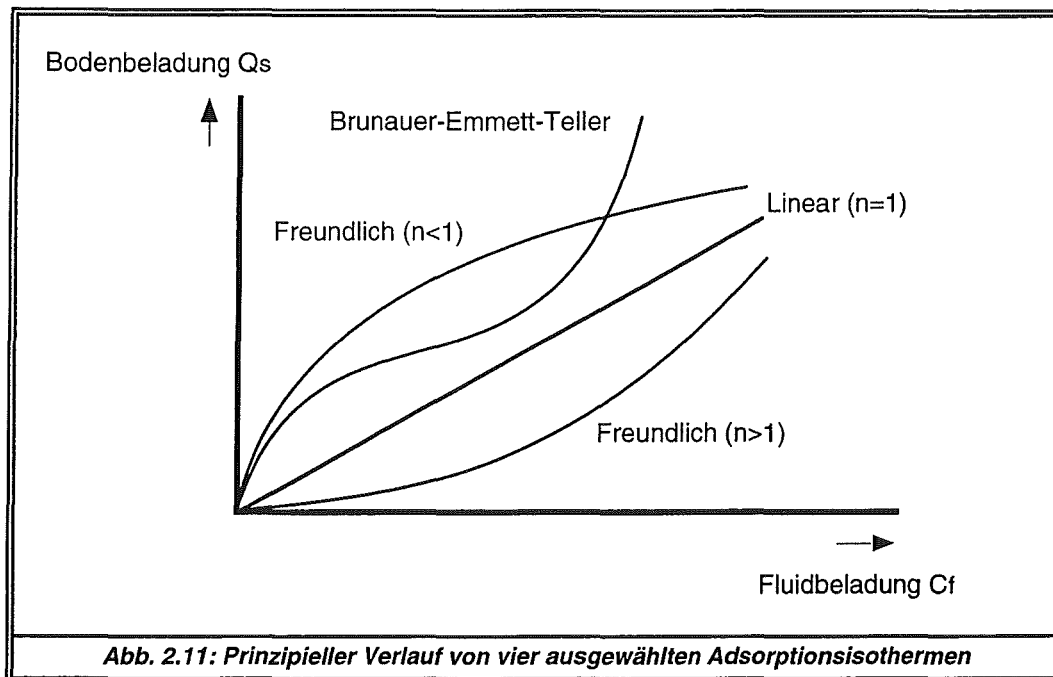
Schon bei einfachen Stoffsystemen ist eine theoretische Beschreibung der Adsorption oft problematisch. Dennoch zeigen experimentell aufgenommene Gleichgewichtsverteilungen (Adsorptionsisothermen) meistens charakteristische Verläufe und geben damit Aufschluß über maßgebliche Vorgänge bei der Adsorption. Vier wichtige Vertreter solcher Verläufe sind in Abb. 2.11 schematisch dargestellt [115].

Lineare Adsorptionsisothermen liegen oft bei relativ konstanten Bindungsenergien und geringer Beladung des Adsorbens vor. Der FREUNDLICH-Ansatz [116]

$$Q_s = K_F \cdot C_f^n, \quad (\text{Gl. 2.4})$$

(Q_s Bodenkonzentration, C_f Fluidkonzentration, K_F Freundlich-Konstante) ist rein empirischer Natur, gibt aber in vielen Fällen die tatsächlichen Verhältnisse gut wieder.

Je nach Größe des Exponenten n ergibt sich ein konkaver ($n < 1$), konvexer ($n > 1$) oder im Spezialfall $n = 1$ ein linearer Verlauf.



Einen umfangreicheren theoretischen Ansatz haben BRUNAUER ET AL. [117] vorgestellt. Er sieht die Möglichkeit einer Mehrschichtadsorption vor, mit einer festen Bindungsenergie für die erste Monoschicht und einheitlicher, niedrigerer Bindungsenergie für alle weiteren Schichten. Dabei erfolgt die Adsorption in den weiteren Schichten bereits bevor die Monobedeckung abgeschlossen ist.

2.4.1.3. Adsorption aus wässrigen Systemen

Hydrophobe Verbindungen adsorbieren in natürlichen Böden vor allem über die eher schwächeren induzierten Wechselwirkungen [113,115]. Dennoch beobachtet man in wässrigen Systemen generell eine sehr starke Adsorptionsneigung. Dies ist insbesondere in Entropieeffekten begründet [113,115,118,119]. In Lösung lagern sich die Wassermoleküle stark strukturiert um den hydrophoben Schadstoff. Adsorbiert das Schadstoffmolekül am Boden, so lösen sich erstens Teile dieser Struktur auf. Zweitens wird das freiwerdende Volumen für die Wassermoleküle verfügbar. Beide Effekte führen zu einer Entropiezunahme und damit einer Abnahme der Gibbs'schen Enthalpie (Gl. 2.4). Die hydrophoben Moleküle werden vom Wasser quasi abgestoßen. Diese Form der Adsorption wird daher auch unspezifisch als 'hydrophobe Bindung' bezeichnet [120]. Generell zeigt sich, daß mit der Hydrophobie einer Substanz deren Neigung zur Adsorption aus wässriger Lösung zunimmt.

Die Adsorption hängt aber auch maßgeblich von den Eigenschaften des Adsorbens ab. An den polaren mineralischen Oberflächen im Boden adsorbiert das Wasser bevorzugt und behindert daher den Zugang der Schadstoffe [121-124]. Die Huminstoffe

des Bodens dagegen weisen im Mittel und insbesondere lokal eine weit weniger polare Natur auf. Wassermoleküle können dort weniger erfolgreich mit den hydrophoben Schadstoffen um die Wechselwirkung zu den Bindungsstellen konkurrieren.

Die aus wäßriger Lösung dominierende Adsorption an den Huminstoffen zeigt sich, wenn die Gleichgewichtsverteilung von PCB oder anderen hydrophoben Schadstoffen zwischen Boden und Wasser

$$K_p = Q_s / C_f \quad (\text{Gl. 2.6})$$

(Q_s Bodenbeladung, C_f Fluidbeladung) auf den jeweiligen organischen Kohlenstoffgehalt im Boden f_{oc} bezogen wird:

$$K_{oc} = K_p / f_{oc} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

Beim Vergleich verschiedener Böden sind die ermittelten Koeffizienten K_{oc} für einen Schadstoff in grober Näherung konstant [115,122,125-137]. Der organische Kohlenstoffgehalt bestimmt also im wesentlichen die Adsorption.

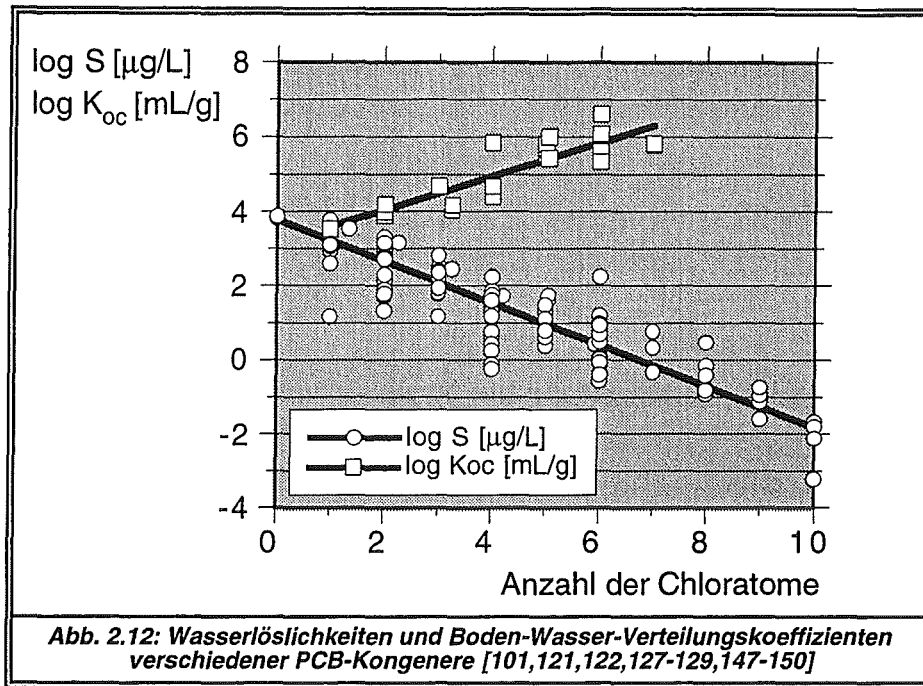
Streuungen der Koeffizienten K_{oc} für verschiedene Böden sind erstens in der unterschiedlichen Zusammensetzung der Huminstoffe begründet. Je hydrophober die Huminstoffe, um so besser werden unpolare Schadstoffe aufgenommen [126,138]. Zweitens kann eine unterschiedliche Konfiguration der Huminstoffmoleküle im Boden die Verfügbarkeit der lokal hydrophoberen Bereiche und damit die Schadstoffaufnahme beeinflussen [96,97,101-104,108,109,126,138]. Drittens nimmt bei geringen Humusgehalten der relative Anteil der mineralischen Adsorption zu [110,111,127,128,131,139-143].

Über die genaue Natur der Schadstoffaufnahme durch die Humusmatrix des Bodens herrschen in der Literatur unterschiedliche Auffassungen [144,145]. Wiederholt wird sie nicht als Adsorption, sondern als eine der Lösung vergleichbare Verteilung der Schadstoffe in die amorphe, polymerartige Huminstoffphase aufgefaßt [100,121-124,132,146]. Zur Unterstützung werden vor allem folgende Erkenntnisse aus Adsorptionsuntersuchungen angeführt:

- Lineare Gleichgewichtsisothermen, d.h. konstantes K_p (Gl. 2.6), über einen hohen Konzentrationsbereich bis fast zur Löslichkeitsgrenze der Verbindungen
- Keine Konkurrenz bei der Anlagerung binärer Adsorptivsysteme
- Geringe BET-Oberflächen von stark humusreichen Böden, d.h. geringe Wahrscheinlichkeit einer rein adsorptiven Aufnahme

Verhalten einzelner PCB-Kongenere

Zum Vergleich des Verhaltens einzelner PCB-Kongenere sind in Abb. 2.12 die logarithmierten Werte experimentell bestimmter Verteilungskoeffizienten K_{oc} (Gl. 2.7) und Löslichkeiten S von PCB in Wasser in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad der jeweiligen Kongenere aufgetragen. Bei den technischen PCB-Gemischen ergeben sich durch die Mittelung über alle Kongenere gebrochene Chlorierungsgrade.



Die Streuungen innerhalb eines Chlorierungsgrads rühren z.T. von den Abweichungen verschiedener Untersuchungen her, mitunter aber auch von unterschiedlichen Wechselwirkungen einzelner Isomere sowohl im Wasser als auch am Boden [127, 128, 151, 152]. Tendenziell jedoch nimmt mit dem Chlorierungsgrad die Hydrophobie der PCB und damit die Adsorption am Boden zu.

Einfluß anthropogener Einträge auf die Schadstoffverteilung

Im Boden befindliche Mineralölkohlenwasserstoffe und andere anthropogene organische Einträge können eine den Huminstoffen vergleichbare Funktion bei der Schadstoffaufnahme haben und somit zu einer erhöhten Sorptionskapazität des Bodens führen [99, 153].

Einfluß von gelösten Huminstoffen auf die Schadstoffverteilung

Wasserlösliche Huminstoffe adsorbieren oder absorbieren PCB, was deren Mobilität in Böden beträchtlich erhöht. Die dadurch verursachte, scheinbare Zunahme der PCB-Löslichkeit im Wasser hängt dabei von der Konzentration an gelösten Huminstoffen sowie deren Zusammensetzung und mittlerer Polarität ab [101, 105, 132, 154-161].

Einfluß der Temperatur auf die Schadstoffverteilung

Bei Temperaturerhöhung nimmt die PCB-Adsorption aus wässriger Lösung in bestimmten Temperaturbereichen noch zu [131, 162]. Dies folgt überwiegend aus der entropiegetriebenen Natur der hydrophoben Bindung. Höhere Temperaturen führen bei der Adsorption zu einer stärkeren Abnahme der Gibbs'schen Enthalpie (Gl. 2.4). Eine Verstärkung dieses Effekts liegt darin, daß die sehr endotherme Desorption von Wassermolekülen relativ stärker zunimmt als die der Schadstoffe [163].

2.4.1.4. Adsorption aus polaren organischen Lösemitteln

Die Verteilung hydrophober Schadstoffe ändert sich drastisch, wenn der wäßrigen Phase gemäßigt polare organische Lösemittel wie Methanol oder Aceton zugefügt werden [93,136,164-168]. Der Verteilungskoeffizient K_{oc} (Gl. 2.7) fällt in der Regel exponentiell mit zunehmendem Anteil des organischen Lösemittels. In rein organischem Lösemittel schließlich liegt die Schadstoffverteilung je nach Polarität des Lösemittels und je nach Schadstoffart um 2-4 Größenordnungen unter dem Wert im rein wäßrigen System. Bei den stark hydrophoben Verbindungen wie PCB zeigen sich die deutlichsten Veränderungen.

Wesentliche Ursache für diesen Einfluß ist die mit den organischen Lösemitteln zunehmende Schadstofflöslichkeit [136,166,167,169-173]. Der in wäßrigen Systemen maßgebliche hydrophobe Effekt wird dadurch abgeschwächt.

2.4.1.5. Adsorption aus der Gasphase

Die Adsorption aus der Gasphase hängt stark von der Restfeuchte des Bodens ab. In luftgetrockneten Böden treten wegen der starken Neigungen des Wassers zur Adsorption, Einlagerung in Bodenbestandteilen und Kapillarkondensation noch deutliche Wassergehalte von bis zu 10 Gew.-% auf [100,174-178]. Für hydrophobe Verbindungen sind in solchen Böden grundsätzlich folgende Sorptionsmechanismen denkbar [176,179,180]:

- Adsorption an Mineralflächen aus der Gasphase
- Adsorption an Mineralflächen aus einer adsorbierten Wasserschicht
- Ad- oder Absorption in organischer Materie aus der Gasphase
- Ad- oder Absorption in organischer Materie aus einer adsorbierten Wasserschicht
- Adsorption an der Gas-Flüssig-Grenzfläche einer adsorbierten Wasserschicht
- Lösung in einem adsorbierten Wasserfilm oder im Porenwasser

Adsorptionsisothermen weisen bei der Variation der Bodenfeuchte im wesentlichen zwei Besonderheiten auf: Erstens verstärkt sich die Adsorption drastisch mit abnehmender Feuchte. Zum Teil liegt die Schadstoffaufnahme bei vollständiger Trocknung um mehr als eine Größenordnung über dem Wert im feuchten Boden [123,174,179]. Zweitens wird der Verlauf der Adsorptionsisothermen bei geringerer Feuchte zunehmend nichtlinear, oftmals in Form einer BET-Isotherme [123,175-178,180-184].

Bei sehr niedrigen Feuchten können hydrophobe Schadstoffe intensiver auch mit den dann wasserfreien oder nur noch gering hydratisierten Bindungsstellen wechselwirken. Folglich leistet - anders als in wäßrigen Systemen - die mineralische Adsorption den überwiegenden Beitrag zur gesamten Schadstoffaufnahme [100,123,174,176-178,180,181,183]. Das Sorptionsverhalten der Huminstoffe dagegen ändert sich nur geringfügig mit der Feuchte. RUTHERFORD und CHIOU [100] vermuten, daß in der Huminstoffphase die Austreibung des Wassers zu einer geringen Abnahme der mittleren Polarität führt und folglich die Affinität hydrophober Verbindungen zu dieser

Phase zunimmt. Die Wassersorption steht jedoch nicht in direkter Konkurrenz zur Schadstoffaufnahme wie bei den mineralischen Oberflächen.

2.4.1.6. Adsorption aus unpolaren organischen Lösemitteln

Die Vorgänge bei der Adsorption aus der Gasphase an trockenen Böden ähneln denen in unpolaren organischen Lösemitteln. Auch hier können hydrophobe Schadstoffe intensiv an den gering hydratisierten, polaren Bindungsstellen im Boden adsorbieren. Die Konkurrenz durch die unpolaren Lösemittelmoleküle ist, anders als in Wasser oder polaren organischen Lösemitteln, relativ gering. Folglich leistet auch hier die mineralische Adsorption einen großen Beitrag zur gesamten Schadstoffaufnahme.

SCHARPENSEEL ET AL. [72] haben Gleichgewichtsverteilungen von PCB zwischen Hexan und verschiedenen quellfähigen Tonmineralen sowie Humin- und Fulvosäuren untersucht. Die auf das Adsorbengewicht bezogene Aufnahme war bei den Tonmineralen 3 bis 5 mal höher als bei den Huminstoffen. Eine aus unpolaren Lösemitteln vergleichbar starke mineralische Adsorption ist auch bei Pestiziden beobachtet worden [163,185-189].

2.4.2. Kinetik der Gleichgewichtseinstellung

Neben dem thermodynamisch bestimmten Adsorptionsgleichgewicht kommt gerade auch bei technischen Anwendungen dem zur Erreichung des Gleichgewichts erforderlichen Stofftransport besondere Bedeutung zu. In natürlichen Boden-Wasser-Systemen können die Zeiträume bis zu einer Gleichgewichtseinstellung mehrere Monate oder gar Jahre betragen [111,137,139,190-192]. Die tatsächliche Erreichung des Gleichgewichts ist daher oftmals kaum zu überprüfen. Dies wiederum kann Probleme bereiten bei der Frage, inwieweit experimentelle Ergebnisse thermodynamisch oder kinetisch bestimmt sind [193].

Grundsätzlich sind zwei Arten von kinetischen Effekten beteiligt: Vorgänge unmittelbar an der Adsorbensoberfläche (chemisches Ungleichgewicht) und Transportvorgänge des Adsorptivs zum oder vom Adsorbens (physikalisches Ungleichgewicht).

2.4.2.1. Chemisches Ungleichgewicht

Eine Sorption kann generell wie eine gewöhnliche chemische Reaktion aufgefaßt werden [113]. Für die Adsorption eines Adsorptivs A an einer freien Bindungsstelle B



ist die momentane Adsorptionsrate r_{Ad} im allgemeinen abhängig von der Konzentration des Adsorptivs C_A unmittelbar über der Oberfläche, der Konzentration der freien Bindungsstellen Q_B , der Aktivierungsenergie E_A für die Adsorption und der Systemtemperatur T :

$$r_{Ad} = r_{Ad}(C_A, Q_B, E_A, T) \quad (\text{Gl. 2.9})$$

Analog stellt sich die Desorption dar. Die Konzentrationen der gelösten und adsorbierten Moleküle ändern sich so lange, bis Ad- und Desorptionsrate gleich groß sind. Bei der für die PCB überwiegenden Physisorption spielt das chemische Ungleichgewicht eine eher untergeordnete Rolle für die gesamte Sorptionskinetik [113,192-196].

2.4.2.2. Physikalisches Ungleichgewicht

Beim Schadstofftransport aus Bodenpartikeln sollen hier drei Vorgänge getrennt betrachtet werden [193]:

- Behinderte Diffusion in Mikroporen (Porendurchmesser $d_p < 2 \text{ nm}$)
- Lösungsdiffusion in Mesoporen ($2 \text{ nm} \leq d_p < 50 \text{ nm}$) u. Makroporen ($d_p \geq 50 \text{ nm}$)
- Transport außerhalb der Bodenpartikeln

2.4.2.2.1. Behinderte Diffusion in Mikroporen

Die Poren in mineralischen Bestandteilen und Huminstoffen weisen zum Teil Durchmesser in der Größenordnung der Schadstoffmoleküle auf. Der Stofftransport ist dort sterisch und zudem durch molekulare Wechselwirkungen zur Matrix stark behindert [93,191-193,195-202]. Schadstoffe, die im Laufe vieler Jahre in diese Poren eindringen konnten, sind selbst bei kurzen Diffusionswegen nur schwer wieder zu entfernen. Gerade im Hinblick auf eine Sanierung kontaminierter Böden kommt diesem Aspekt besondere Bedeutung zu.

STEINBERG ET AL. [191] haben in Ackerböden, auf denen mehrere Jahre zuvor letztmalig das relativ flüchtige und wasserlösliche Desinfektionsmittel Dibromethan (DBE) appliziert wurde, noch hohe Restgehalte dieser Verbindung nachweisen können. Die Rückstände zeichneten sich durch deutlich niedrigere Flüchtigkeit, biologische Abbaubarkeit und Desorption in wäßrige Lösung aus als frisch appliziertes, ^{14}C -markiertes DBE. Dieses Phänomen zeigte sich weitgehend unabhängig von der Partikelgröße. Als Ursache vermuten die Autoren eine Transportbehinderung in Mikroporen.

Zahlreiche Hinweise deuten auf eine besondere Bedeutung der Huminstoffe für die stark gehemmten Transportvorgänge [93,120,142,193-196,199,200,203]. CARROLL ET AL. [203] beispielsweise untersuchten die Abnahme der PCB-Konzentrationen in verschiedenen real kontaminierten Sedimenten sowie in separierten Korngrößenfraktionen einzelner Sedimente. Der raschen Desorption von etwa der Hälfte der Schadstoffanteile nach wenigen Stunden folgte eine sehr viel langsamere Desorption über mehrere Monate. Während dieser zweiten Phase korrelierte der restliche PCB-Gehalt der Sedimentproben - anders als vor der Desorption - sehr gut mit dem jeweiligen Gehalt an organischer Materie. Die Autoren vermuten als Grund zwei generell unterschiedliche Arten von organischer Substanz in den Sedimenten: Erstens eine in wäßriger Lösung gequollene organische Matrix, aus der die Diffusion schnell erfolgt, und zweitens eine dichte organische Matrix, deren Struktur nur einen extrem langsamen Schadstofftransport zuläßt. Ein vorheriges Mahlen der Partikel hatte keinen Einfluß auf die Desorptionsraten. Die Autoren folgern, daß die für die verzögerte De-

sorption maßgeblichen Diffusionswege durch den Mahlvorgang nicht verkürzt werden. Dies wird als konsistent mit einer Transportbehinderung in Huminstoffmolekülen aufgefaßt, bei denen die charakteristischen Diffusionswege im Bereich von Nanometern liegen.

Wegen der eng vernetzten, polymerartigen Natur der Huminstoffe wirken diese beim Stofftransport wie ein molekulares Sieb. Die Huminstoffquellung nach Sorption geeigneter Lösemittel führt zu einer verringerten Behinderung der Diffusion [93,95,171,194,199,204,205]. Die Quellung ist vergleichsweise intensiv, wenn die mittlere Polarität des Lösemittels sowie dessen Fähigkeiten zu molekularen Wechselwirkungen den Huminstoffen ähnelt (Abschnitt 2.3.2.). FREEMAN und CHEUNG [95] verwendeten bei der Extraktion von Diethylhexylphtalat (DEHP) aus gealterten Böden unter anderem unpolarer Hexan und deutlich polareres Dichlormethan. Hinsichtlich der Stoffeigenschaften des DEHP ist eine höhere Affinität zum Hexan zu erwarten. Dennoch zeigte sich Dichlormethan als weitaus effektiveres Extraktionsmittel. Als Ursache vermuten die Autoren die stärkere Fähigkeit des Dichlormethans zur Quellung der Huminstoffe und damit Beschleunigung des Stofftransports.

Eine Schadstoffeinlagerung in den Zwischenschichten quellfähiger Tonminerale kann zwar im allgemeinen eine vergleichbare Transportbehinderung verursachen [72,202], wird jedoch im Fall der PCB aus sterischen Gründen sowie wegen ihrer Hydrophobie überwiegend als unwahrscheinlich erachtet [105,127,178,202,206].

2.4.2.2. Lösungsdiffusion in Meso- und Makroporen

Neben Mikroporen sind einzelne Mineralkörner, aber auch Aggregate aus Mineralkörnern und Huminstoffen von einem mehr oder minder verzweigten und verwundenen System gröberer Meso- und Makroporen durchzogen. Die 'innere Porosität' bezeichnet den Volumenanteil der Poren am gesamten Volumen des Mineralkorns bzw. des Bodenaggregats. Sie ist zu trennen von der 'Schüttungsporosität', die den Volumenanteil der Poren zwischen verschiedenen Aggregaten in einer Schüttung bezeichnet. Die in der Literatur angegebenen Werte für die innere Porosität liegen im Bereich von 0.4-19 % [139,175,190,196,206]. Eine weitere Porenkenngröße, die Tortuosität, ist ein Maß für die Verwindung der Poren und für den Grad der Verbindungen der Poren untereinander. Sie ist definiert als das Verhältnis aus der zwischen zwei Punkten längs einer Pore tatsächlich zurückgelegten Wegstrecke und deren freiem Abstand. Übliche Werte in Böden liegen zwischen 1.3 und 3, insbesondere bei niedrigen Porositäten werden aber auch deutlich höhere Werte von bis zu 30 für möglich gehalten [175,192,208,209]. Durch die inneren Poren müssen die Schadstoffe diffusiv zu oder von den Adsorptionsstellen in den Mineralkörnern bzw. Bodenaggregaten transportiert werden [190,192,210].

In einer idealen homogenen Kugel liegen die charakteristischen Zeiten für einen radialen diffusiven Stofftransport in der Größenordnung

$$\Delta t = r^2 / D \quad (\text{Gl. 2.10})$$

(r Kugelradius, D Diffusionskoeffizient in freier Lösung). Bei einer Übertragung dieser Abschätzung auf 'reale' Bodenpartikel sind folgende Bedingungen zu berücksichtigen:

- Nichtsphärische Partikelgeometrie
- Diffusion auf den Porenraum beschränkt
- Tortuosität der Poren
- Adsorption an Porenwänden

Mit einer über den Partikelradius konstanten inneren Porosität ε_i und Tortuosität τ , der Feststoffdichte ρ_s , einem konzentrationsunabhängigen Verteilungskoeffizienten K_p für die Adsorption und unter der Annahme lokalen Adsorptionsgleichgewichts ist eine Abschätzung nach Gl. 2.10 möglich, wenn der Diffusionskoeffizient in folgender Weise modifiziert wird [190,211]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \frac{1 - \varepsilon_i}{\varepsilon_i} \rho_s K_p} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

Mit zunehmender Tortuosität τ und abnehmender innerer Porosität ε_i nehmen der Stofftransport ab und somit die charakteristischen Zeiten zu. Zu erkennen ist aber auch der Einfluß der Adsorption auf den Stofftransport. Bei hohen Verteilungskoeffizienten K_p , wie für hydrophobe organische Verbindungen in wäßrigen Systemen, beträgt der modifizierte Diffusionskoeffizient nur noch einen geringen Bruchteil des freien Diffusionskoeffizienten [192]. Der Stofftransport innerhalb einer Partikel kann also maßgeblich über das Verteilungsgleichgewicht beeinflusst werden [190-192].

2.4.2.2.3. Transport außerhalb der Bodenpartikeln

Der Transport im Boden außerhalb von Bodenpartikeln ist je nach Umströmungsbedingungen zu veränderlichen Anteilen diffusiver und konvektiver Natur. Bedingt durch die zahlreichen Kontaktstellen der Partikel führt eine Durchströmung in der Regel zu einer komplexen Strömungsgeometrie. Zur makroskopischen Beschreibung des äußeren Stoffaustauschs von Partikeln in Schüttungen sind verschiedene empirische Ansätze entwickelt worden. Stellvertretend ist hier der von WAKAO und FUNAZKRI [212] für $3 < Re < 3000$ vorgeschlagene Ansatz wiedergegeben, der zusätzlich auch den Einfluß der axialen Dispersion in der Schüttung auf den effektiven Stoffübergang berücksichtigt:

$$Sh = 2 + 1.1 \cdot Re^{\frac{3}{5}} \cdot Sc^{\frac{1}{3}} \quad (\text{Gl. 2.12})$$

$$Sh = \frac{2 \cdot r \cdot k_f}{D} \quad (\text{Gl. 2.13})$$

$$Re = \frac{2 \cdot r \cdot v \cdot \rho}{\eta} \quad (\text{Gl. 2.14})$$

$$Sc = \frac{\eta}{D \cdot \rho} \quad (Gl. 2.15)$$

Der Stoffaustauschkoeffizient k_f nimmt mit der Leerrohrgeschwindigkeit v zu und bei erhöhtem Partikelradius r ab. Darüber hinaus hängt der Stoffaustausch maßgeblich von den Stoffeigenschaften des Lösemittels ab, insbesondere der Diffusivität D , der Viskosität η und der Dichte ρ .

Zusammenfassung

Das Sorptionsverhalten hydrophober Schadstoffe in Böden unterliegt zahlreichen thermodynamischen und kinetischen Einflüssen. Grundsätzlich kommt eine Adsorption an mineralischen und humosen Bestandteilen sowie eine Absorption im Huminstoffpolymer in Betracht. Welcher dieser Vorgänge dominiert, hängt maßgeblich von der fluiden Phase ab. In wäßrigen oder anderen polaren Lösemitteln wird die mineralische Adsorption weitgehend unterdrückt. Die Schadstoffe lagern sich vielmehr an der hydrophoberen Huminstoffmatrix an. Dabei nimmt die Sorption mit dem Humusgehalt des Bodens und der Polarität des Lösemittels zu. In getrockneten Böden dagegen können die Schadstoffe auch mit den mineralischen Oberflächen intensiv wechselwirken. Folglich leistet in unpolaren Lösemitteln und aus der Gasphase die mineralische Adsorption einen erheblichen Beitrag zur gesamten Schadstoffaufnahme.

Unter den kinetischen Vorgängen kommt, insbesondere bei der Desorption aus gealterten Proben, der Diffusion in mineralischen Mikroporen oder im Huminstoffpolymer sowie in den Makroporen der Bodenpartikel eine besondere Bedeutung zu. Speziell in den Huminstoffen kann das Lösemittel durch seine Wechselwirkungen mit dem Polymergerüst und dessen Quellung einen wesentlichen Einfluß auf die Transportvorgänge ausüben.

2.5. Altlastensanierung [1,64,213-215]

Je nach Schadstoffart und -konzentration können Verunreinigungen in Böden eine langanhaltende, latente Gefahrenquelle bilden, die erst durch geeignete Maßnahmen zu beheben ist. Vor allem in der jüngeren Vergangenheit sind dazu zahlreiche Verfahren untersucht und entwickelt worden. Der folgende Abschnitt faßt diese zusammen und bewertet sie hinsichtlich ihrer Eignung für PCB-kontaminierte Altlasten.

2.5.1. Grundbegriffe der Sanierung

Nach einem Gutachten des Sachverständigenrates für Umwelt (SRU) zählen zur Sanierung sowohl die Dekontamination, d.h. die Entfernung von Schadstoffen aus dem Boden, als auch die Sicherung. Bei der Sicherung wird durch erdbauliche Maßnahmen (z.B. Trennwände, Abdeckungen) lediglich eine Ausbreitung der Schadstoffe verhindert.

Dekontaminationsverfahren können 'in-situ' erfolgen, d.h. der Boden verbleibt in seiner natürlichen Lage, oder 'ex-situ' nach vorangehender Ausgrabung des Bodens. Bei der Sanierung 'ex-situ' gibt es die Möglichkeit der Durchführung auf dem Gelände der Kontamination ('on-site') oder in einem Sanierungszentrum ('off-site'). Die Entscheidung, auf welche Art eine Sanierung erfolgt, hängt von zahlreichen Randbedingungen ab: Vorliegende Schadstoffarten, Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit der Schadstoffe, Gefährdung des Grundwasserleiters, Ausbreitung und Tiefe der Kontamination, Bebauung des kontaminierten Geländes, Sanierungsziele, zukünftige Nutzung des Geländes, zeitliche Vorgaben für die Sanierung, erforderliche behördliche Genehmigungen für die Sanierung (in-situ: Genehmigung nach Immissionsschutz- und Wasserrecht, ex-situ: langwierigeres Planfeststellungsverfahren nach Abfallrecht). In der letzten Zeit hat vor allem die Dekontamination in Bodenbehandlungszentren an Bedeutung gewonnen, in denen zum Teil verschiedene Sanierungsverfahren zur Verfügung stehen und somit eine schadstoff- und bodenspezifische Reinigung ermöglichen [216].

2.5.2. Sanierungsverfahren

a) Pneumatische und hydraulische Verfahren

Weisen die zu entfernenden Schadstoffe einen hinreichend hohen Dampfdruck auf, so ist mittels erzwungener Luftkonvektion eine in-situ-Sanierung möglich. Analog sind gut wasserlösliche Verbindungen durch gezielte Wasserspülung des Bodens in-situ zu entfernen. Diese Verfahren sind kostengünstig, erfordern aber einen hohen Zeitaufwand. Für PCB kommen sie nicht in Betracht, da sowohl die Dampfdrücke als auch die Wasserlöslichkeiten zu gering sind.

b) Mikrobiologische Verfahren

Bei mikrobiologischen Verfahren erfolgt eine gezielte Unterstützung des Schadstoffabbaus durch bodeneigene Mikroorganismen. Dazu werden deren Lebensbedingungen optimiert und gegebenenfalls speziell gezüchtete Kulturen zugegeben. Mikrobiologische Sanierungen sind, insbesondere wenn als in-situ-Maßnahmen durchgeführt, ebenfalls kostengünstig. Auch sie erstrecken sich jedoch über lange Behandlungszeiträume. Die beschränkte mikrobiologische Abbaubarkeit von PCB sowie deren oftmals geringe Bioverfügbarkeit in Böden stehen einer breiten Anwendung dieser Verfahren auf PCB-Altlasten noch entgegen.

c) Chemisch-Physikalische Verfahren

Hierzu zählen vor allen Dingen die naßmechanischen Verfahren. Durch Eintrag von Hochdruckwasserstrahlen oder intensives Rühren des Bodens werden die Schadstoffe abrasiv von den Oberflächen getrennt. Dem Wasser werden dabei in der Regel lösungsverbessernde und grenzflächenaktive Substanzen zugegeben. Neben der schadstoffhaltigen Waschlösung und der gereinigten Grobkornfraktion des Bodens fällt ein hoch kontaminierter Feinkornschlamm an, der entweder deponiert oder thermisch entsorgt werden muß. Viele verschiedene Schadstoffarten, so auch PCB, sind auf diese Weise aus Böden zu entfernen. Bei feinkörnigen Böden aber sind diese Verfahren wegen der hohen Feinkornrückstände oft unrentabel.

d) Thermische Verfahren

Eine thermische Behandlung ist prinzipiell auf zwei Wegen möglich: Bei der pyrolytischen Behandlung verdampfen die Schadstoffe oder deren Zersetzungsprodukte unter Sauerstoffabschluß und bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (bis zu 600 °C). Anschließend werden die entstandenen Gase bei deutlich höheren Temperaturen nachverbrannt. Bei der direkten thermischen Behandlung erfolgen Vergasung und Verbrennung der Schadstoffe unter Luftzufuhr und in der Regel bei höheren Temperaturen (bis zu 1200 °C). Auch hier ist in den meisten Fällen eine Hochtemperatur-Nachverbrennung der Rauchgase erforderlich. Vorteilhaft bei den thermischen Verfahren ist das bezüglich der Schadstoff- und Bodeneigenschaften breite Einsatzspektrum sowie die hohe Effektivität. Von Nachteil sind der hohe Energieaufwand und die weitgehende Zerstörung der natürlichen organischen Bodensubstanz. Bei Temperaturen von deutlich über 600 °C tritt darüber hinaus eine Zerstörung der mineralischen Bodenstruktur ein. Die thermische Behandlung erfordert generell eine aufwendige Rauchgasreinigung. Bei Böden, die mit chlorierten Kohlenwasserstoffen wie PCB kontaminiert sind, müssen die Rauchgase bei Temperaturen von 1000-1200 °C nachverbrannt werden. Dies führt zu vermehrter thermischer Entstehung von Stickoxiden. Darüber hinaus ist bei chlorierten Verbindungen eine rasche Abkühlung der Abgase notwendig, um einer Rekombination zu Dioxinen vorzubeugen.

2.6. Hochdruckextraktion von PCB und anderen Schadstoffen aus Böden

Vorbemerkungen

Die HDE von Schadstoffen hat in der Analytik bereits seit den 80er Jahren breite Anwendung gefunden. Sie wird dort vielfach zur Isolierung der Schadstoffe aus Böden, Gewässersedimenten, pflanzlichen oder tierischen Geweben verwendet [41,217-220]. Das Spektrum der auf diesem Weg zu extrahierenden Verbindungen umfaßt beispielsweise

- Mineralische Kohlenwasserstoffe [221-226]
- Nitrobenzole, (halogenierte) Benzole und Phenole [28,222,227-230]
- Nitrotoluole [231,232]
- Amine [233,234]
- Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe [4,8,222,227,235-239]
- Polyhalogenierte Biphenyle [221,240-243]
- Pestizide, Herbizide [234,244-248]
- Polychlorierte Dibenzodioxine und -furane [9,10,249-252]
- Tenside [41,245,253]

Dabei bestehen die Vorzüge gegenüber den konventionellen analytischen Verfahren, wie der Soxhlet-Extraktion, vor allem in kürzeren Extraktionszeiten und geringeren Lösemittelverbräuchen.

Der Einsatz der HDE wurde jedoch auch mehrfach schon zur großtechnischen Reinigung und Sanierung organisch kontaminierter Böden vorgeschlagen und untersucht [5-7,11-13,28,40,209,228,254-260]. In den USA und in Finnland wurden im Pilotmaßstab bereits nah- oder überkritische Propan- und CO₂-Extraktionen von PCB und Dioxinen durchgeführt [261-263]. Weitere Anlagen sind im Aufbau [38]. Bei einer HDE-Sanierung kommen folgende Vorzüge besonders zum Tragen:

- Der Boden ist nach der Extraktion frei von schädlichen Lösemitteln und kann somit ohne weitere Nachbehandlung wieder verfüllt werden.
- Unpolare Schadstoffe werden weitgehend selektiv extrahiert, die überwiegend polaren und hochmolekularen natürlichen organischen Bestandteile bleiben im Boden. Dies ermöglicht eine rasche Renaturierung des Bodens.
- Die selektiv extrahierten Schadstoffe werden als lösemittelfreies und deswegen hochkonzentriertes Extrakt gewonnen. Dieses Extrakt kann schließlich einer gezielten Entsorgung zugeführt werden.

Denkbar ist auch ein Einsatz der HDE zur Reinigung der bei Bodenwäschen anfallenden, hoch kontaminierten Feinkornrückstände (Abschnitt 2.5.2.).

Für die zu erwartenden Behandlungskosten werden in der Literatur unterschiedliche Werte angegeben [6,11,13]. Je nach Anlagengröße, Bodenvorbereitung sowie Schadstoffart und -konzentration ist mit 200 bis 600 DM je Tonne zu reinigenden Bodens zu rechnen [6,37]. Wegen der beträchtlichen Investitionskosten sind vor einer Umsetzung in den technischen Maßstab umfangreiche Arbeiten zur schadstoffspezifischen Entwicklung und Optimierung erforderlich.

Die Tabellen in Anhang A liefern eine Übersicht über veröffentlichte Untersuchungen zur HDE von PCB aus Böden. Dabei erfolgt eine Trennung nach Arbeiten mit ausschließlich analytischem Hintergrund (Anhang A.1) und solchen, die, wenn auch ebenfalls im Labormaßstab, die Eignung des Verfahrens vor dem Hintergrund einer großtechnischen Anwendung untersuchen (Anhang A.2). Trotz der insgesamt hohen Zahl an Veröffentlichungen geben insbesondere die 'analytischen' Untersuchungen wenig Aufschluß über das großtechnische Potential der HDE von PCB:

- In vielen Fällen sind die Angaben zu den Versuchsbedingungen und die Charakterisierungen der verwendeten Proben nur unvollständig.
- In der Regel wurden Probenmengen von weniger als 1 g eingesetzt. Sättigungseffekte durch hohe Beladung des Lösemittels können dabei nicht untersucht werden.
- Die Effektivität der Extraktion wird üblicherweise anhand der Extraktausbeuten bestimmt. Dabei treten teilweise recht hohe Streuungen auf. Nicht selten sind Ausbeuten von mehr als 100 % dokumentiert. Wird die HDE zur Schadstoffisolierung bei der Bodenanalyse eingesetzt, so ist der Informationsgehalt eines Analyseergebnisses weitgehend unabhängig davon, ob 90, 99 oder 99.9 % der Schadstoffe extrahiert wurden. Bei der Sanierung jedoch bemißt sich der Reinigungserfolg nach den erzielten Restgehalten. Je nach Ausgangsbeladung kann es dabei von entscheidender Bedeutung sein, ob diese Restgehalte 10, 1 oder 0.1 % des Ausgangswertes betragen. Eine derart genaue Bestimmung durch eine Stoffbilanzierung ist aber bei den oben genannten Streuungen der Ausbeuten kaum möglich.
- In verschiedenen Studien werden unter vergleichbaren Extraktionsbedingungen oftmals sehr unterschiedliche Ergebnisse erzielt, mitunter sogar für die gleiche Probe. Bei der PCB-Extraktion aus einem zertifizierten Sediment-Standard des National Institute of Standards and Technology (NIST, USA) mit reinem CO₂ im Bereich von 50-60 °C finden HAWTHORNE ET AL. [268] im Extrakt 38 % des zertifizierten Gehalts an PCB 52, LANGENFELD ET AL. [271] 52 % und DAVID ET AL. [267] sogar 108 %. Wegen der Probengleichheit sind zur Erklärung dieser Ergebnisse potentielle Fehlerquellen in Betracht zu ziehen, wie mangelnde Durchströmung der Proben, unvollständige Extraktabscheidung nach der Expansion oder Probleme bei der anschließenden chromatographischen Trennung und Quantifizierung des Extrakts [270].

- Die Belastungen der eingesetzten Proben liegen mit weniger als 1 mg/kg oftmals deutlich unterhalb der für PCB-Sanierungsfälle typischen Werte (10-1000 mg/kg). Bei hohen Kontaminationen jedoch erfolgt zum einen eine stärkere Anreicherung der Schadstoffe im Lösemittel, was sich limitierend auf die Extraktion auswirkt. Zum anderen nehmen die für den Sanierungserfolg maßgeblichen absoluten Restgehalte nach HDE mit den Anfangsbeladungen zu. BRADY ET AL. [12] beispielsweise haben einen dotierten Boden (1000 mg/kg) relativ zu 99 %, absolut bis auf ca. 10 mg/kg Restgehalt gereinigt. Der Restgehalt liegt damit immer noch über den Anfangsgehalten der Proben zahlreicher analytischer HDE-Studien, welche aber wiederum nahezu vollständig zu reinigen waren. Die Untersuchungen an niedrig kontaminierten Proben können also nur beschränkt Aufschluß über die erreichbaren absoluten Restgehalte bei hohen Schadstoffkonzentrationen geben.

Die Übertragung von HDE-Untersuchungen mit anderen Schadstoffarten auf PCB oder mit anderen Adsorbentien auf natürliche Böden ist problematisch. In vermeintlich vergleichbaren Systemen sind teilweise deutliche Unterschiede bei der Extrahierbarkeit festzustellen. Spezifische Wechselwirkungen der Schadstoffe mit einem Adsorbens können, trotz ausreichender Löslichkeit im reinen Lösemittel, eine effiziente Extraktion verhindern [41,266,268,271,278-280]. ALEXANDROU ET AL. [266] berichten beispielsweise über eine um mehr als den Faktor 4 variierende Ausbeute von PCB aus diversen synthetischen Sorbentien mit überkritischem CO₂ bei ansonsten gleichen Versuchsbedingungen.

Die Löslichkeiten von PCB in überkritischem CO₂ haben DOOLEY ET AL. [13] und YU ET AL. [29] in folgenden Bereichen bestimmt:

	Temperatur [°C]	Druck [bar]	Löslichkeit	
			[Mol-%]	[Gew.-%]
3 jeweils isolierte PCB-Kongenerere (2-, 4- und 6-fach chloriert)	35 - 50	100 - 400	≈ 0.01- 0.1	≈ 0.05 - 1
Arochlor 1254 ^{® 1)} (techn. Gemisch) (mittlerer Chlorierungsgrad: ~5)	40 - 50	100 - 110	0.59 - 0.75	4.4 - 5.6

Tab. 2.5: Löslichkeiten von PCB in überkritischem CO₂ [13,19]

1) eingetragenes Warenzeichen der Fa. Monsanto, USA

Oftmals nehmen die Löslichkeiten isolierter Verbindungen in Gegenwart anderer, mitgelöster Verbindungen zu [45,47,281-283]. So erhöht sich beispielsweise die Löslichkeit von Anthracen in überkritischem CO₂ in Gegenwart von Phenantren [283]. Inwieweit ein solcher gegenseitiger Einfluß auch bei den PCB besteht, ist der Literatur nicht zu entnehmen.

Im weiteren sind einige grundlegende Zusammenhänge und Ergebnisse zur überkritischen Extraktion von PCB und anderen Schadstoffen aus Böden zusammengefaßt. Dabei werden die Einflüsse folgender Parameter einzeln betrachtet:

- Lösemittelart
- Schleppmitteleinsatz
- Extraktionszeit
- Massenstrom des Lösemittels
- Extraktionsdruck und -temperatur
- Bodeneigenschaften
- Bodenfeuchte
- Mittlerer Chlorierungsgrad der PCB
- Einfluß der Koextraktion anderer Verbindungen

Einfluß einzelner Parameter auf die Schadstoffextraktion

a) Lösemittelart

Das unpolare CO₂ kann nur begrenzt mit den induzierten Wechselwirkungen zwischen Boden und hydrophoben Schadstoffen konkurrieren. Polarere Lösemittel, wie beispielsweise halogenierte Kohlenwasserstoffe, ermöglichen oftmals höhere Reinigungsgrade. Bei der Extraktion von PCB aus dem zertifizierten Sediment-Standard des NIST durch HAWTHORNE ET AL. [268] führte der Einsatz des polareren Freon-22 (CHClF₂) gegenüber reinem CO₂ zu einer rund doppelt so hohen Ausbeute. Für eine großtechnische Anwendung scheiden polare Lösemittel jedoch häufig aus toxikologischen oder sicherheitstechnischen Gründen aus.

b) Schleppmitteleinsatz

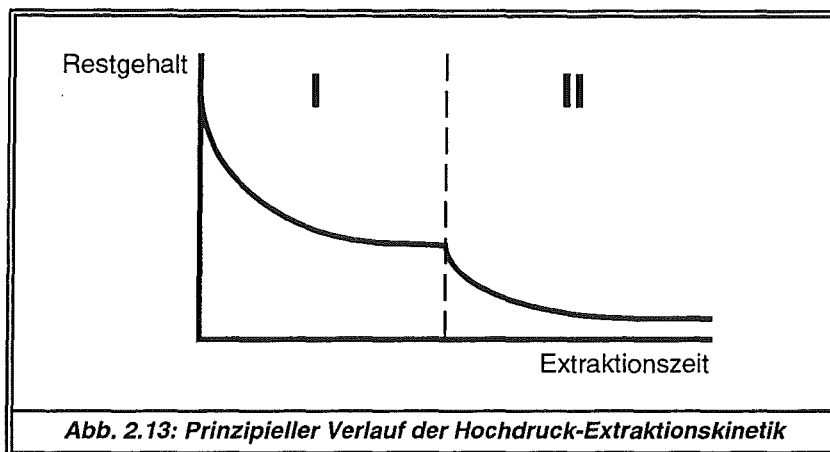
Im Fall des Einsatzes von Schleppmitteln wird bei der PCB-Extraktion üblicherweise Methanol in Anteilen von 1-10 Gew.-% zum überkritischen Lösemittel zugegeben. Die Veränderungen gegenüber der reinen CO₂-Extraktion fallen dabei uneinheitlich aus. CAI [234] hat zum Beispiel in einem dotierten Boden bei statischen Extraktionen, also ohne kontinuierlichen Lösemittelfluß, keine Verbesserung der Ausbeute beobachtet. In anderen Veröffentlichungen aber sind unter Methanoleinsatz effektivere und schnellere Extraktionen zu beobachten [11,13,230].

Mögliche Ursachen für die verbesserten Ergebnisse sind die bevorzugten Wechselwirkungen des Methanols mit den polaren Oberflächen des Bodens, die Verdrängung der Schadstoffe von Adsorptionsstellen sowie erhöhte Löslichkeiten der Schadstoffe in der überkritischen Phase [13,47].

c) Extraktionszeit

Die Extraktionskinetiken von Schadstoffen sind in der Regel gekennzeichnet durch hohe Extraktaten zu Beginn, gefolgt von einem Übergang zu sehr niedrigen Werten im späteren Verlauf. Abb. 2.13 stellt dies schematisch im Bereich I dar. Die Extrakt-rate wird möglicherweise so gering, daß ein angestrebter Restgehalt in technisch vertretbarer Zeit nicht zu erreichen ist.

Als Ursache für die verlangsamte Extraktion kommt zum einen der zunehmend limitierende Einfluß des Stofftransports aus dem Innern der porösen Bodenpartikeln in Betracht. Zum anderen nimmt mit fortschreitender Extraktion der Anteil der stärker am Boden gebundenen und damit schwerer zu desorbierenden Schadstoffe zu.



Durch Änderung der Versuchsbedingungen (Lösemittel, Extraktionstemperatur oder -druck) kann die Extraktionskinetik in derselben Probe noch einmal deutlich beschleunigt werden. Dies ist im Bereich II angedeutet. BURFORD ET AL. [280] haben solche Verläufe bei der Extraktion von PAK aus drei verschiedenartigen, real kontaminierten Umweltproben nach Übergang von reinem auf methanolmodifiziertes CO_2 beobachtet. Auch für diese beschleunigten Extraktionen können grundsätzlich sowohl thermodynamische als auch kinetische Ursachen in Betracht kommen.

d) Massenstrom des Lösemittels

Der Lösemittelstrom in einer technischen HDE-Anlage hat im allgemeinen einen starken Einfluß auf die Kosten der Sanierung [6]. Hohe CO_2 -Massenströme erlauben hohe Bodendurchsätze und damit geringere spezifische Kapitalkosten. Im Fall kinetisch gehemmter Extraktion sinkt aber auf der anderen Seite auch die mittlere Beladung des Lösemittels. Zur Erreichung desselben Sanierungsziels muß daher mehr überkritisches Lösemittel aufbereitet und durch die Schüttung geleitet werden. Dies wiederum führt zu höheren Betriebskosten.

Grundsätzlich ist der optimale Lösemittelstrom um so höher, je geringer der Einfluß der kinetischen Widerstände ist (Abschnitt 2.4.2.). Dabei ist zu berücksichtigen, daß mit zunehmendem Extraktionsfortschritt der Konzentrationsgradient und damit der diffusive Stofffluß in den Partikeln abnimmt.

Übliche Leerrohrgeschwindigkeiten bei der HDE von Schadstoffen aus Böden liegen, soweit dies in der Literatur angegeben ist oder abgeschätzt werden kann, im Bereich von unter 1 mm/s bis zu 10 mm/s. Die Bedeutung der kinetischen Widerstände wird dabei unterschiedlich bewertet [6,12,254,284]. BRADY ET AL. [12] stellten bei der Extraktion von PCB aus einem hoch dotierten Boden (1000 mg/kg) trotz einer Erhöhung des Volumenstroms um einen Faktor 6 keine signifikante Beschleunigung der Extrak-

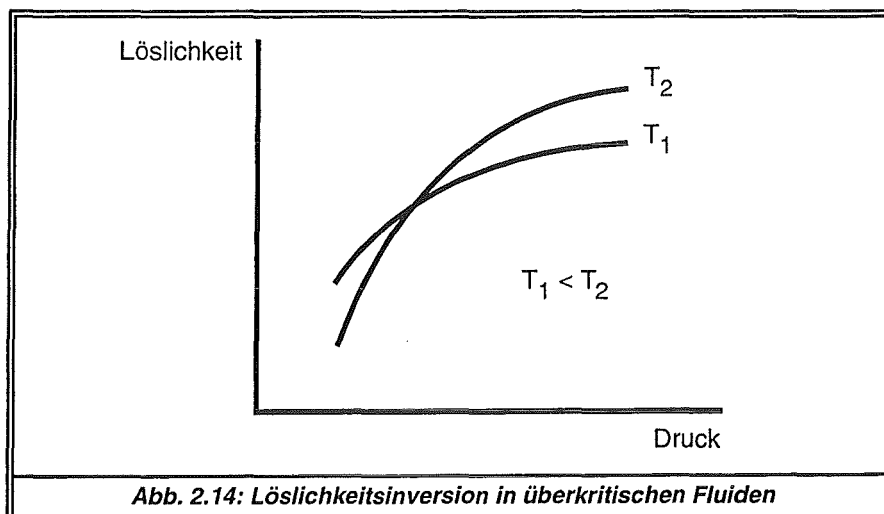
tion fest. Die Autoren folgern, daß die Extraktion durch die strömungsunabhängigen 'inneren' Widerstände Desorption (chemisches Ungleichgewicht) oder Diffusion behindert sein muß. LÜTGE [6] dagegen vermutet, daß Transportvorgänge eine untergeordnete Rolle spielen und daher die Extraktion weitgehend durch das Gleichgewicht bestimmt ist.

Die Strömungsgeschwindigkeiten sind nach oben auch durch eine zunehmende Neigung zur Kanalbildung in der Bodenschüttung beschränkt. Diese führt zu ungleichmäßiger Durchströmung, extrem großen Diffusionswegen sowie weiterer Verringerung der Fluidbeladungen und ist daher zu vermeiden [6,11,285].

e) Extraktionsdruck und -temperatur

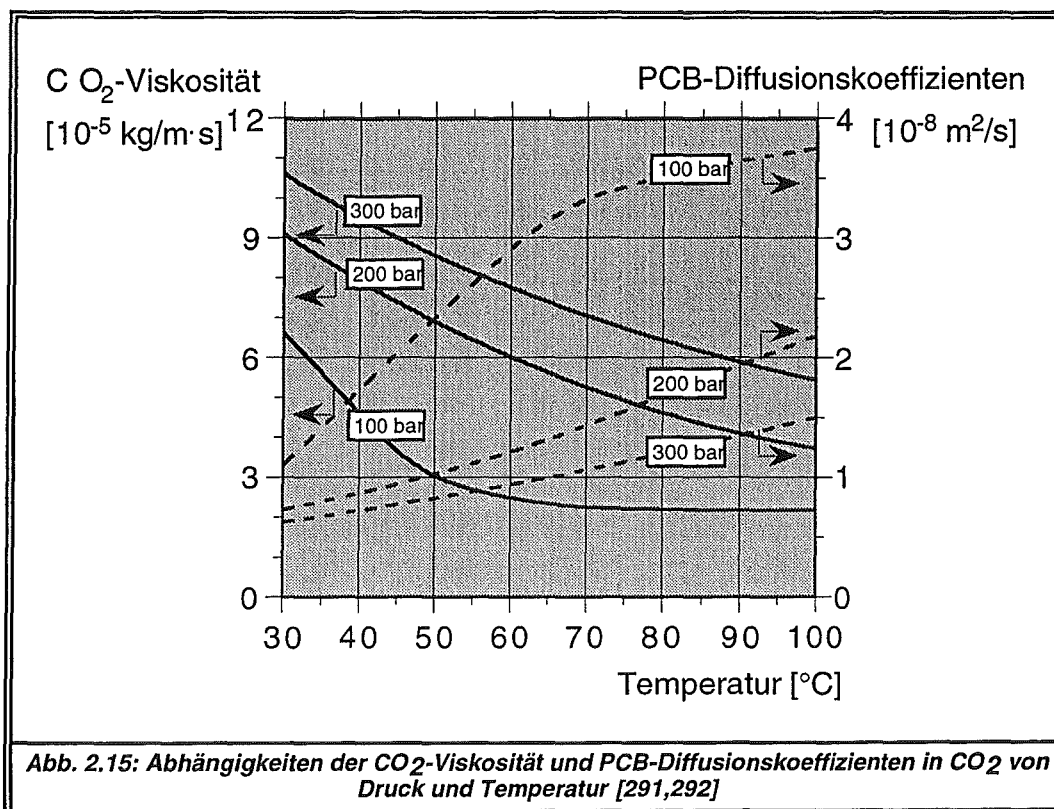
Bei sehr hohen Schadstoffkonzentrationen im Boden spielen die Wechselwirkungen der Schadstoffe mit dem Adsorbens nur eine untergeordnete Rolle. Die Extraktion wird vielmehr durch die Löslichkeiten im überkritischen Lösemittel bestimmt. Mit zunehmendem Druck erhöhen sich die Dichte und damit die molekularen Wechselwirkungen im Lösemittel. Die Löslichkeiten der Schadstoffe nehmen daher über weite Bereiche mit dem Druck zu. Bei sehr hohen Dichten jedoch nimmt das freie Volumen der Moleküle derart stark ab, daß wieder eine geringe Abnahme der Löslichkeit bei weiterer Druckerhöhung erfolgt [286].

Die Verhältnisse sind komplizierter, wenn bei konstantem Druck die Temperatur erhöht wird. Einerseits sinken die Dichte und damit die molekularen Wechselwirkungskräfte zwischen Lösemittel und Schadstoff. Andererseits steigt der Dampfdruck in der ungelösten Phase. Dies führt zu höheren Löslichkeiten. Welcher der beiden Effekte dominiert, hängt maßgeblich vom Druckniveau ab. Üblicherweise gibt es bezüglich des Drucks eine Inversion [35,257,283,287-290], wie sie auch in Abb. 2.14 schematisch dargestellt ist. Oberhalb des Inversionsbereichs nimmt die Löslichkeit mit der Temperatur zu, darunter nimmt sie - zumindest für geringfügige Temperaturerhöhungen - ab. Nach den Ergebnissen von YU ET AL. [29] liegt der Inversionsbereich für PCB zwischen 150 und 200 bar.



Im Fall niedriger Schadstoffkonzentrationen, also insbesondere bei den zur Erreichung der Sanierungsziele notwendigen Werten, bestimmen vermehrt die Schadstoffbindungen am Adsorbens die Temperatur- und Druckabhängigkeit der Extraktion. Auch hier nimmt mit erhöhter Temperatur der Dampfdruck über der adsorbierten Phase zu, in der Regel jedoch nicht im gleichen Maß wie in einer reinen Schadstoffphase. Berechnungen von LÜTGE [6] zufolge ergibt sich beispielsweise für das System Perylen - Schluff - CO_2 bei 40 °C ein Maximum der Perylen-Konzentration im CO_2 bei knapp 200 bar. Die Löslichkeit des Perylens im binären System mit CO_2 dagegen steigt bei weiterer Druckerhöhung monoton an.

Neben den thermodynamischen Verhältnissen variieren auch die für den Stofftransport maßgeblichen Größen mit Temperatur und Druck. Beispielhaft sind in Abb. 2.15 die Verläufe der nach VESOVIC et al. [291] bestimmten Viskositäten und der nach SASSIAT ET AL. [292] berechneten Diffusionskoeffizienten von fünffach chlorierten PCB in überkritischem CO_2 dargestellt.



Auch die Feststoffmatrix unterliegt möglicherweise einem Druckeinfluß. FAHMY ET AL. [293] haben die Quellung von Tonmineralen in überkritischem CO_2 bei Einsatz von verschiedenen Schleppmitteln untersucht. Im Fall des Wassers als Schleppmittel ergaben sich beträchtliche und teils komplexe Abhängigkeiten der Quellung vom Extraktionsdruck. Die Extrahierbarkeit von zwei Herbiziden aus den Tonmineralen war dabei recht gut mit der Quellung zu korrelieren. Nach Auffassung der Autoren sind diese Ergebnisse in der quellungsbedingten Verfügbarkeit der Schadstoffe begründet.

Bei den in der Literatur dokumentierten Extraktionen von PCB aus Böden führen Druck- und Temperaturerhöhungen überwiegend zu höheren Ausbeuten und rascheren Extraktionsverläufen. Im einzelnen jedoch fallen die Einflüsse unterschiedlich aus. ONUSKA und TERRY [242] stellten in einer realen Probe bereits bei Temperaturen zwischen 40 und 60 °C und Drücken zwischen rund 100 und 200 bar quantitative Extraktionen der Schadstoffe nach wenigen Minuten fest. HAWTHORNE ET AL. [268] dagegen haben aus dem zertifizierten Sedimentstandard (NIST) bei rund 400 bar und 50 °C im Mittel lediglich 62 % der zertifizierten Gehalte extrahiert. Bei 100 °C lag die Ausbeute mit 67 % nur unwesentlich höher. Erst bei einer Temperatur von 200 °C war eine deutlich erhöhte Ausbeute zu beobachten [271].

f) Bodeneigenschaften

Wegen der überwiegend unzureichenden Bodencharakterisierungen können nur vage Aussagen zum Einfluß der Bodeneigenschaften gemacht werden. Für die HDE von PCB zeichnet sich dabei keine eindeutige Korrelation der Extrahierbarkeit mit dem Humus- oder dem Tongehalt ab. DOOLEY ET AL. erzielten in zwei ähnlich humushaltigen Böden (rund 4.5 % Humus) mit 3 % und mehr als 40 % deutlich unterschiedliche Restgehalte [13]. Bei den Untersuchungen von CREUTZNACHER ET AL. [273] dagegen an fünf verschiedenen nativ kontaminierten Böden sind die Ausbeuten unabhängig vom Humus- oder Tongehalt gleich gut.

Immer wieder wird die Übertragbarkeit der Ergebnisse von dotierten auf real kontaminierte, also gealterte Böden diskutiert [13,226,239]. Dabei überwiegt jedoch die Auffassung, daß in realen Proben prinzipiell schlechtere Ergebnisse erzielt werden. Einen eindrucksvollen Beleg dafür lieferten BURFORD ET AL. [280] mit ihren Untersuchungen an drei verschiedenen, real PAK-kontaminierten Umweltproben, die zusätzlich mit markierten PAK dotiert wurden. Nach 30minütiger Extraktion war beispielsweise fast das gesamte dotierte Naphtalin extrahiert, das native dagegen erst zu 20-60 %.

g) Bodenfeuchte

Untersuchungen an PAK haben gezeigt, daß in weitgehend trockenen Böden bereits relativ geringe Feuchteunterschiede einen großen Einfluß auf die Schadstoffverteilung zwischen Boden und überkritischem CO₂ haben [4,5,294]. In einer Untersuchung von ANDREWS [4,294] führt beispielsweise eine Erhöhung des molaren Wasseranteils im überkritischen CO₂ von 0 auf 1 % bei 45 °C und rund 150 bar zu einer Erniedrigung des PAK-Verteilungskoeffizienten um den Faktor 4. Zu erklären ist der Einfluß des Wassers, wie bei den Schleppmitteln, mit der Verdrängung der Schadstoffe von den polaren Oberflächen.

In den Studien zur Extraktion von PCB wurden die Proben, von einigen Ausnahmen abgesehen, überwiegend im getrockneten Zustand zur HDE eingesetzt (Trocknungstemperaturen: 25-50 °C). Die daraus resultierenden Wassergehalte sind jedoch nur

selten angegeben. Sie dürften, je nach Boden und Trocknungstemperatur, ungefähr zwischen 0.5 und 5 % liegen.

Ist die Bodenfeuchte sehr groß, liegt das Wasser als separate Phase vor und benetzt die Bodenoberflächen und -poren. BRADY ET AL. [12] haben in dem mit 1000 mg/kg PCB-kontaminierten Boden unter anderem auch die Feuchte auf 20 % erhöht. Dabei erhöhte sich die zur Erreichung des gleichen Restgehalts erforderliche Extraktionszeit auf den etwa 10-fachen Wert. Auch im Fall der Modifizierung des CO₂ mit 5 % Methanol ergab sich noch eine deutlich verzögerte Extraktionskinetik [13].

Bei den Untersuchungen von LEE und PEART [274] an nativ kontaminiertem Seesediment ergaben sich dagegen für ein breites Feuchtespektrum gleiche Ausbeuten. Nach einer Trocknung sanken die Ausbeuten sogar, wobei die höher chlorierten PCB stärker betroffen waren.

h) Mittlerer Chlorierungsgrad der PCB

Die Ergebnisse zur relativen Extrahierbarkeit einzelner PCB-Kongenere sind ebenfalls unterschiedlich. In einigen Untersuchungen wurden geringfügig bessere Ausbeuten für niedrig chlorierte Kongenere gemessen [221,267,274,295]. In anderen Fällen sind die Ausbeuten der niedrig chlorierten PCB deutlich geringer, teilweise nicht einmal halb so groß wie für die höher chlorierten Kongenere [268,271]. Da die Löslichkeit in reinem CO₂ für niedrig chlorierte PCB in der Regel höher ist [29], können die schlechten Ausbeuten ein Hinweis auf eine starke Adsorption an den Böden sein.

i) Einfluß der Koextraktion anderer Substanzen

Grundsätzlich löst das unpolare CO₂ nur geringe Anteile der überwiegend hochmolekularen und polaren Huminstoffe. [296]. Dennoch kann daraus schon ein Einfluß auf die Extraktion der Schadstoffe resultieren. Erstens gehen mit der Extraktion organischer Materie potentielle Adsorptionsstellen für die Schadstoffe im Boden verloren. Zweitens können die gelösten organischen Verbindungen im CO₂ die Wirkung eines löslichkeitsverbessernden Schleppmittels entwickeln. DOOLEY ET AL. [13] vermuten bei ihren PCB-Extraktionen aus stark humosen Böden, daß vor allem zu Versuchsbeginn die Schadstoffextraktion maßgeblich durch die Koextraktion organischer Bodenbestandteile unterstützt wird.

Eine vergleichbare Wirkung ist möglich, wenn, wie häufig in der Altlastenpraxis, neben den PCB noch andere Schadstoffarten im Boden auftreten. Dies gilt insbesondere bei hohen Gehalten an Mineralölkohlenwasserstoffen. Die Selektivitäten der Extraktion und die gegenseitigen Wechselwirkungen der Schadstoffe sind dabei nur schwer im voraus abzuschätzen.

Abschließende Bemerkungen

Die Ausführungen dieses Abschnitts haben verdeutlicht, daß die überkritische CO₂-Extraktion von PCB aus Böden zahlreichen Einflußgrößen unterliegt. Die Bedeutung dieser Größen ist in der Literatur teils quantitativ, teils auch qualitativ unterschiedlich dargestellt. Neben der Komplexität der Matrix Boden und den Einflüssen der unterschiedlichen Probenzusammensetzungen kommen als Ursachen auch systematische Fehler bei der Versuchsdurchführung und der Schadstoffanalytik oder nicht dokumentierte experimentelle Besonderheiten in Betracht. Daher ist ein Vergleich des Einflusses verschiedener Parameter oftmals nur innerhalb einer Studie möglich. In den meisten der im Anhang A aufgelisteten Untersuchungen wurden jedoch in der Regel nur wenige Parameter variiert.

Aufgrund dieser Erkenntnisse lag für die vorliegende Arbeit ein wichtiges Augenmerk auf der umfassenden Charakterisierung des Probenmaterials und einer systematischen Variation der Versuchsbedingungen.

3. Material und Methoden

Schwerpunkt der vorliegenden Arbeit ist die Hochdruckextraktion von PCB aus Böden. In einer weiteren Untersuchung wurde ^{14}C -markierter Humus aus einem ansonsten schadstofffreien Boden mit überkritischem CO_2 extrahiert. Das folgende Kapitel beschreibt für beide Versuchsreihen

- Eingesetztes Probenmaterial
- Versuchsaufbauten
- Versuchsbedingungen
- Analytik

3.1. Hochdruckextraktion von PCB

3.1.1. Eingesetztes Probenmaterial

Für die Untersuchungen wurden vier ursprünglich unbelastete Böden gezielt mit PCB dotiert. Darüber hinaus kamen Proben von drei real kontaminierten Standorten zum Einsatz, bei denen die Schadstoffeinträge teilweise mehrere Jahre zurückliegen. In Tab. 3.1 findet sich eine physikalisch-chemische Charakterisierung der Proben. Für die Identifizierung im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die dotierten Böden mit 'D' und fortlaufender Nummer in der Reihenfolge zunehmenden Humusgehalts bezeichnet. Die verwendeten Proben decken mit bis zu 16 % ein breites Spektrum an Humusgehalten ab. Hinsichtlich der Körnung sind sie dagegen recht ähnlich. Alle vier Proben weisen hohe Schluffanteile auf. Quarz ist durchweg wesentlicher mineralischer Bestandteil. Quellfähige Tonminerale (Montmorillonit, Nontronit) wurden ebenfalls nachgewiesen. Darüber hinaus können sich aber auch unter den nicht identifizierten Mineralanteilen noch quellfähige Tonminerale befinden.

Die real kontaminierten Proben weisen zum Teil sehr hohe anthropogene Einträge wie weitere Schadstoffe, Glas, Kunststoffe oder Bauschutt auf. Eine diesbezügliche Charakterisierung wäre zwar wünschenswert, ist jedoch in der Durchführung problematisch und daher hier unterblieben. Weil sich unter diesen Einträgen auch organische Substanzen befinden, muß der bestimmte Humusgehalt nicht notwendigerweise ein Maß für entsprechende Anteile an natürlicher organischer Materie sein [297]. Die Probe 'Trafofundament' besteht ausschließlich aus zerkleinertem Beton.

Trotz der in Abschnitt 2.6. bereits diskutierten Hinweise auf eine eingeschränkte Übertragbarkeit der Ergebnisse von dotierten auf die für die Sanierung maßgeblichen realen Böden, haben Untersuchungen an dotierten Böden zweifelsfrei ihren Nutzen. Die Bedingungen der Kontamination und die Zusammensetzung der Proben sind wesentlich besser definiert, so daß zahlreiche Phänomene der HDE genauer zu interpretieren sind. Wenn auch in realen Proben die Bedeutung der verschiedenen Bindungs- oder Transportmechanismen anders gewichtet ist, die wesentlichen Effekte sollten sich ebenso an dotierten Proben zeigen.

	Dotierte Proben				Real kontaminierte Proben		
Ursprung	Ackerboden (Unterboden) Jülich	Ackerboden (Oberboden) Jülich	Weideboden (Oberboden) Aachen	Weideboden (Oberboden) Neuss	Industrieabbruch Düsseldorf	Schredderplatz Dormagen	Trafofundament Frankfurt
Bezeichnung in dieser Arbeit	D 1	D 2	D 3	D 4	Industrieabbruch	Schredderplatz	Trafofundament
Bodenart ¹⁾	mittel lehmiger Schluff	schwach lehmiger Schluff	schwach lehmiger Schluff	schluffiger Lehm	-	-	-
pH ²⁾	7.0	7.4	7.4	7.6	9.0	8.3	11.6
Corg [G.-%]	0.30	0.91	2.87	7.88	2.41	1.71	0.06
Humus ³⁾ [G.-%]	0.8	1.9	5.7	16.0	(4.0)	(3.5)	(0.6)
Glühverlust ⁴⁾ [G.-%]	2.4	3.1	8.2	21.2	5.2	6.1	6.9
Ton ³⁾ (< 2 µm) [G.-%]	16.0	10.0	11.1	20.9	4.4	17.4	0.0
Schluff (2 - 63 µm) [G.-%]	81.5	86.1	84.8	55.9	45.3	44.1	19.4
Sand (> 63 µm) [G.-%]	2.5	3.9	4.1	23.2	50.3	38.5	80.6
Mineralische Anteile [V.-%]	Quarz 88.4 Muskovit 3.9 Nontronit 3.9 Anorthit 3.7	Quarz 87.2 Yakhontovit 8.3 Sanidin 5.6	Quarz 83.7 Christobalit 7.8 Montmorillonit 5.9 Yakhontovit 2.5	Quarz 91.1 Yakhontovit 6.2 Niningerit 2.7	Quarz 76.7 Yakhontovit 7.2 Christobalit 3.9 Calcit 3.7	Quarz 86.6 Yakhontovit 6.1 Pyrolusit 4.6 Periklas (syn.) 3.2	Quarz 66.2 Calcit 20.9 Rutil 5.2 Moissanit 4.1 Bixbyit 3.6
Dichte ⁵⁾ [kg/m ³]	2.61	2.59	2.45	2.31	2.64	2.68	2.69
BET-Oberfläche ⁶⁾ [m ² /g]	38.5	12.1	3.6	3.0	9.2	9.2	5.6
Wassergehalt ⁷⁾ [G.-%]	1.5	1.5	2.3	5.0	2.8	4.6	2.0
PCB-Belastung ⁸⁾ [mg/kg]	-	-	-	-	2.2	6.8	139.3
max. Korngröße [µm]	200	200	200	200	200	200	400
Bodenmenge je HDE- Versuch [g]	60 ± 1	60 ± 2	53 ± 1	51 ± 1	60 ± 1	61 ± 1	58 ± 1

Tab. 3.1 Physikalisch-chemische Charakterisierung der eingesetzten Böden

1) Bodenart nach DIN 4220

2) 8 g Boden in 20 mL 0.01 M CaCl₂-Lösung

3) Bestimmung durch Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Bonn

4) 12 h Trocknung bei 105 °C, anschließend 6 h Glühen bei 550 °C (Gewichtsverlust zwischen 105 und 550 °C als Glühverlust)

5) Bestimmung mittels Heliumpyknometer

6) Bestimmung mit N₂

7) nach Trocknung an der Luft bei 20 °C (Bestimmung durch 12 h Trocknung bei 105 °C; Angabe gemäß DIN 18 121 Teil 1)

8) PCB-Gehalt = Summe der 6 Leitsubstanzen (gemäß DIN 51 527 Teil 1)

3.1.1.1. Dotierte Proben

Chemikalien

a) PCB		
• 2,2,4'-Trichlorobiphenyl	(PCB 28)	
• 2,2',5,5'-Tetrachlorobiphenyl	(PCB 52)	
• 2,2',4,5,5'-Pentachlorobiphenyl	(PCB 101)	alle Einzelkongenere
• 2,3',4,4',5-Pentachlorobiphenyl	(PCB 118)	99 % Reinheit
• 2,2',3,4,4',5'-Hexachlorobiphenyl	(PCB 138)	(Promochem, Wesel)
• 2,2',4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(PCB 153)	
• 2,2',3,4,4',5,5'-Hexachlorobiphenyl	(PCB 180)	
• Arochlor® 1248		(Promochem, Wesel)
• Arochlor® 1260		(Promochem, Wesel)
b) Lösungsmittel für die Dotierung		
• n-Hexan	p.A.	(Merck, Darmstadt)

Tab. 3.2: Chemikalien für die Dotierung

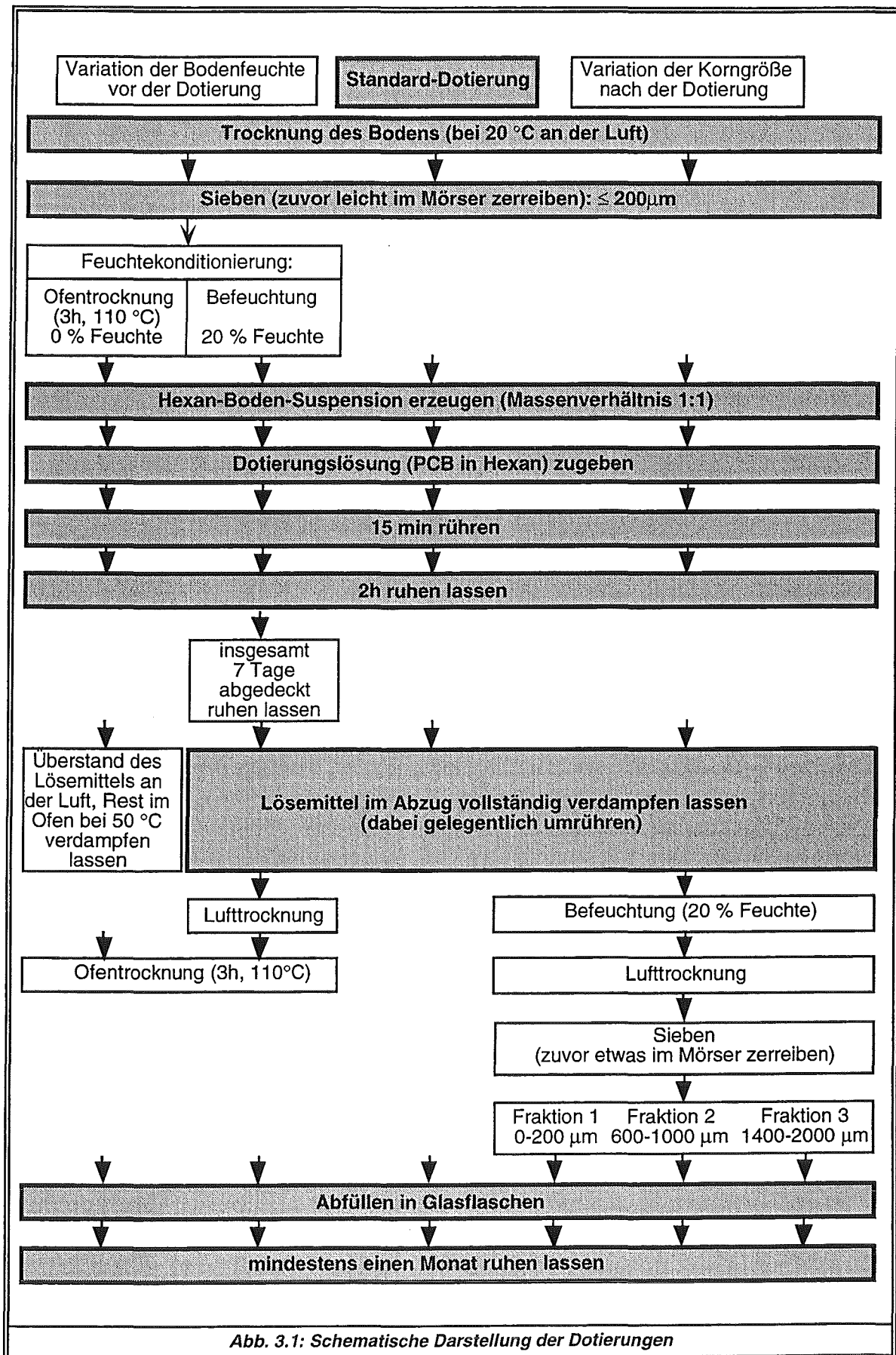
Dotierung der Proben

Die Dotierung der Böden erfolgte, je nach zu erwartendem Bedarf, in Chargen von 0.5-3 kg. In Abb. 3.1 ist in den unterlegten Feldern schematisch die Standard-Dotierung dargestellt. Für zwei Versuchsreihen wurde die Vorgehensweise variiert. Die eine Variation diente zur Klärung eines möglichen Einflusses der Bodenfeuchte bei der Dotierung auf die PCB-Extrahierbarkeit (linker Bereich des Diagramms). Mit der anderen wurden dotierte Bodenpartikeln größeren Durchmessers erzeugt (rechter Bereich des Diagramms). Um dabei eine möglichst homogene Schadstoffverteilung über den Partikelquerschnitt zu erreichen, wurde der Boden zunächst gesiebt und vor der erneuten Aggregation dotiert.

Anmerkungen

a) Lösemittel

Grundsätzliches Ziel der Dotierung ist es, einen Schadstoffeintrag zu erreichen, der dem in einer realen Probe weitgehend ähnelt. Die Bedingungen für eine optimale Annäherung an die realen Umstände sind jedoch unklar. Die Eigenschaften des für die Dotierung verwendeten Lösemittels, seine Wechselwirkungen mit dem Schadstoff, mit den mineralischen Oberflächen und der organischen Matrix sowie mit der wässrigen Phase oder adsorbierten Wasserschichten beeinflussen entscheidend den Eintrag und Verbleib der Schadstoffe (Abschnitt 2.4.). In dieser Arbeit wurde für die Dotierung n-Hexan verwendet. Es ist unpolar und damit vergleichbar zu den hydrophoben Ölen oder Schadstoffen, die bei vielen realen Böden neben den PCB ebenfalls eingetragen werden. Zudem extrahiert Hexan während der Dotierung geringere Men



gen an natürlicher organischer Substanz aus den Böden als das ebenfalls häufig für Dotierungen verwendete Aceton. Um einen ausreichenden Kontakt des Hexans mit den Bodenoberflächen zu ermöglichen, wurden die Proben bereits vor der Dotierung an der Luft getrocknet.

b) Bodenfeuchten

Die Wassergehalte der luftgetrockneten Proben lagen zwischen 1.5 und 5 % (Tab. 3.1). Zur Untersuchung des Einflusses der Probenfeuchte auf die PCB-Extraktion wurden die Feuchten dieser Proben gezielt verändert. Im Fall der Trocknung erfolgte über 3 Stunden eine Aufbewahrung im Ofen bei 105 °C. Wie eine Kontrollbestimmung über 12 Stunden Trocknung zeigte, ist bereits nach 3 Stunden weitgehende Gewichtskonstanz erreicht. Während dieser kurzen Trocknungszeit waren für die verwendeten Proben noch keine signifikanten PCB-Verluste durch Verflüchtigung festzustellen. Für die vorliegende Arbeit wird dieser Feuchtezustand als '0 % Feuchte' bezeichnet. Tatsächlich jedoch sind auch in einem bei 105 °C getrockneten Boden noch weite Teile der mineralischen Oberflächen hydratisiert [294].

Zur Erhöhung des Wassergehaltes wurden die Proben mit Hilfe einer Feinsprühflasche (Desaga, Heidelberg) gezielt befeuchtet. Durch abwechselndes Besprühen und intensives Vermischen konnte eine gleichmäßige und definierte Befeuchtung des Bodens erzielt werden (Reproduzierbarkeit: ± 0.3 % absolut). Diese Befeuchtung erfolgte mindestens einen Tag vor der Hochdruckextraktion. Alle Proben wurden nach der Feuchteconditionierung grundsätzlich luftdicht in Glasflaschen aufbewahrt.

Die Befeuchtung der Böden auf 20 % Feuchte im Rahmen der modifizierten Dotierung (Abb. 3.1) wurde auf die gleiche Weise durchgeführt. Die anschließende Kontaktzeit mit der Dotierungslösung betrug, anders als bei den übrigen Dotierungen, sieben Tage. Bei 20 % Feuchte sind die Bodenoberflächen so stark mit Wasser benetzt, daß die hydrophobe Hexan-Lösung kaum mit den Adsorptionsstellen in direkten Kontakt kommt. Wegen der niedrigen Verteilung der PCB in die wäßrige Phase sollte zum Ausgleich ein längerer Zeitraum für die Adsorption vorgesehen werden. Dieses Dotierungsverfahren unterscheidet sich also gegenüber dem sonstigen Vorgehen sowohl durch die Bodenfeuchte als auch die Dotierungsdauer.

c) Korngrößenvariation

Für die Variation der Korngröße nach der Dotierung (Abb. 3.1) wurde der Boden D2 verwendet. Die Trocknung nach der zwischenzeitlichen Befeuchtung auf 20 % erfolgte über drei Tage im Abzug. Wie sich jedoch nach Durchführung der anschließenden HDE-Versuche herausstellte, war die Trocknung noch nicht ganz abgeschlossen. Die Restfeuchte lag mit etwa 1.9 % etwas über dem sonst für diesen Boden bestimmten Wert von 1.5 %. Dieser erhöhte Wert wurde in allen drei Korngrößenfraktionen festgestellt. Eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse dieser drei Fraktionen untereinander war daher gegeben.

PCB-Zusammensetzung und -Gehalt nach Dotierung

Bei der Dotierung wurden zwei bezüglich PCB-Zusammensetzung und -Konzentration verschiedene Kontaminationen eingestellt (Tab. 3.3).

	Kontamination I	Kontamination II
PCB-Zusammensetzung	6 Leitsubstanzen (PCB 28,52,101,138,153,180) und PCB 118	Mischung aus Arochlor® 1248 und 1260 im Mengenverhältnis 1:1.5
PCB-Gehalt [mg/kg]	(je Komponente 2 mg/kg)	
$C_{\text{PCB}} = \sum_{i=1}^6 C_{i,\text{Leit}}$	12	60
(tatsächlicher Gesamtgehalt)	(14)	(319)

Tab. 3.3: Zusammensetzung der PCB-Dotierung

Das Extraktionsverhalten von PCB 118 wurde in die Untersuchungen einbezogen (Kontamination I), da es in der aktualisierten Fassung der 'Holländischen Liste' als weitere Leitsubstanz aufgeführt ist [67]. Für die Summe der Gehalte aller sechs Leitsubstanzen nach DIN 51 527 Teil 1 (Abschnitt 2.2.3.) ergibt sich bei Kontamination II gegenüber Kontamination I eine fünffach höhere Beladung (60 zu 12). Bezogen auf den gesamten PCB-Gehalt unterscheiden sich die Dotierungen um einen Faktor von fast 23 (319 zu 14). In Anlehnung an DIN 51 527 Teil 1 wird im folgenden unter dem PCB-Gehalt für beide Dotierungsarten wie auch für die real kontaminierten Proben stets die Summe der Gehalte der sechs Leitsubstanzen verstanden.

In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Angaben zur Zusammensetzung der Arochlor®-Gemische [78,299,300]. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmten Beiträge der einzelnen Leitsubstanzen zur Summe aller sechs Leitsubstanzen sind in Abb. 3.2 dargestellt.

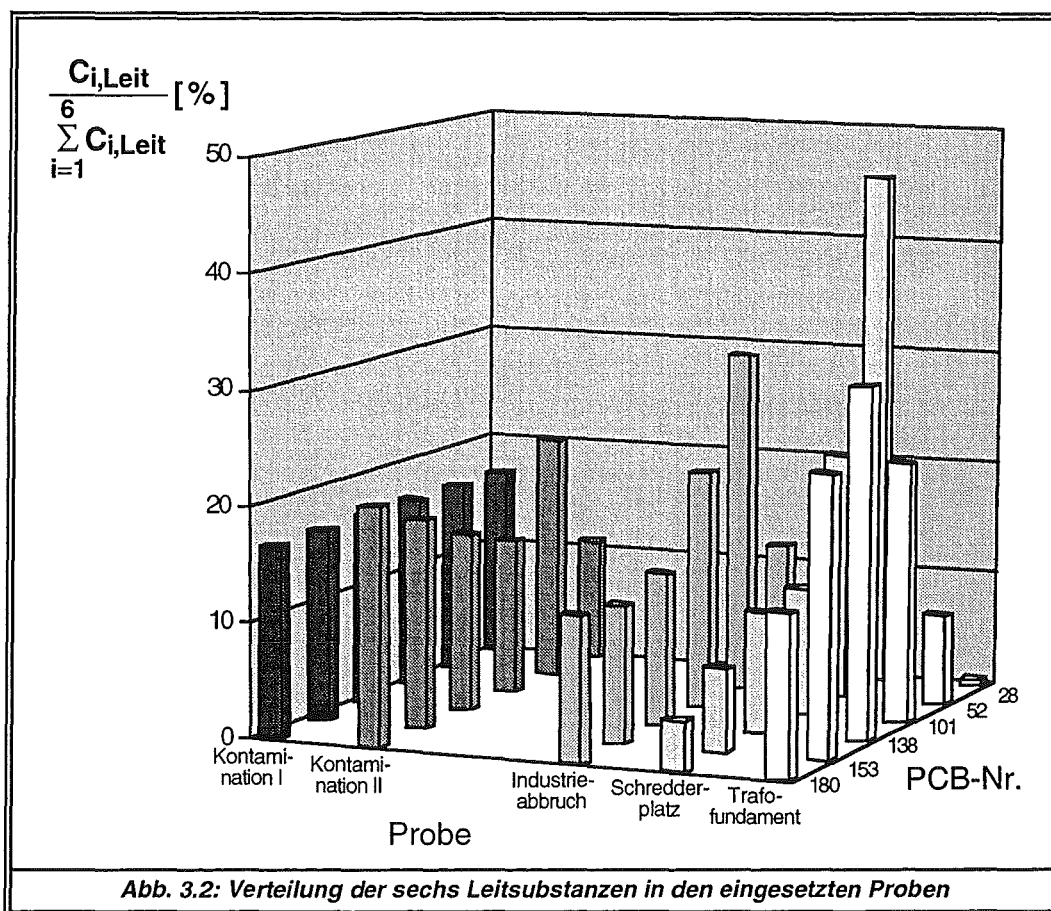
3.1.1.2. Real kontaminierte Feststoffe

Die real kontaminierten Proben wurden, abgesehen von der Dotierung selbst, ähnlich wie die dotierten Böden behandelt:

- Trocknen an der Luft
- Teilweise im Mörser zerreiben
- Sieben
- Abfüllen
- Ruhen lassen

Befeuchtungen dieser Proben erfolgten ebenfalls wie bei den dotierten. Um auch von der vergleichsweise grobkörnigen Probe 'Trafobundament' eine hinreichend große Menge bereitstellen zu können, wurde deren Siebschnitt mit 400 µm höher gewählt als bei allen übrigen Proben (200 µm, Tab. 3.1).

Neben den Anteilen der 6 Leitsubstanzen für die dotierten Proben sind in Abb. 3.2 auch die Werte für die drei real kontaminierten Proben dargestellt. Die sechs Kongenere repräsentieren ein breites Chlorierungsspektrum (3 Cl für PCB 28, 7 Cl für PCB 180, Abb. 2.5). Daher gibt ihre Verteilung einen Hinweis auf den mittleren Chlorierungsgrad der Kontamination.



Bei Kontamination I sind alle Kongenere gleich hoch dotiert, der jeweilige Anteil liegt bei $\frac{1}{6}$. Die Probe 'Industrieabbruch' weist ein niedriges bis mittleres Chlorierungsspektrum auf, der Chlorierungsgrad der Probe 'Schredderplatz' ist niedrig, der der Probe 'Trafofundament' mittel bis hoch.

3.1.2. Versuchsaufbau

Als Grundausstattung für die Hochdruckextraktion von PCB aus Böden diente eine Pilotanlage Typ 101-300-AF der Firma SITEC (Zürich, Schweiz). Diese Anlage ist für Extraktionen im Naturstoffbereich entwickelt worden. Sie ermöglicht, ähnlich dem Fließbild in Abb. 2.3, eine Regeneration des Lösemittels durch Expansion und anschließende Verflüssigung. Im Rahmen dieser Arbeit diente die Anlage jedoch nur als Fluidquelle. Lediglich ein Teilstrom des auf Extraktionsdruck verdichteten Löse- geföhrt. Der abgezweigte Teilstrom durchströmt einen nachträglich ergänzten, über- wiegend aus HPLC-Komponenten (HPLC: High Pressure Liquid Chromatography) bestehenden Versuchsaufbau (Abb. 3.3). Die sich an die Extraktion anschließende

Expansion erfolgt auf Umgebungsdruck. Das Lösemittel wird dabei nicht zurückgewonnen, sondern nach Reinigung und Volumenbestimmung in die Umgebung abgeführt.

Für diese Modifikation gab es zwei wesentliche Gründe: Erstens gestattet eine derartige Anlagenkonfiguration ein größeres Maß an Flexibilität in der Wahl und Anordnung der einzelnen Anlagenkomponenten (Extraktor, Ventile, usw.). Zweitens ist das Volumen des Leitungs- und Autoklavensystems in der Grundanlage deutlich größer. Dies führt zu einem erhöhten Zeitbedarf beim Druckauf- und -abbau im Extraktor. Darüber hinaus wird die Schüttung während dieser Phasen von einer relativ großen Lösemittelmenge durchströmt. Besonders während des Druckaufbaus erfolgt unter sich laufend verändernden Extraktionsbedingungen bereits eine beträchtliche Extraktion von Schadstoffen, was mitunter die Interpretation der Versuchsergebnisse erschwert. In der angebauten Anlage können die für den Druckauf- und -abbau erforderlichen Ströme durch enge Anordnung von Extraktor und Ventilen sowie durch Leitungen mit kleinem Querschnitt verringert werden.

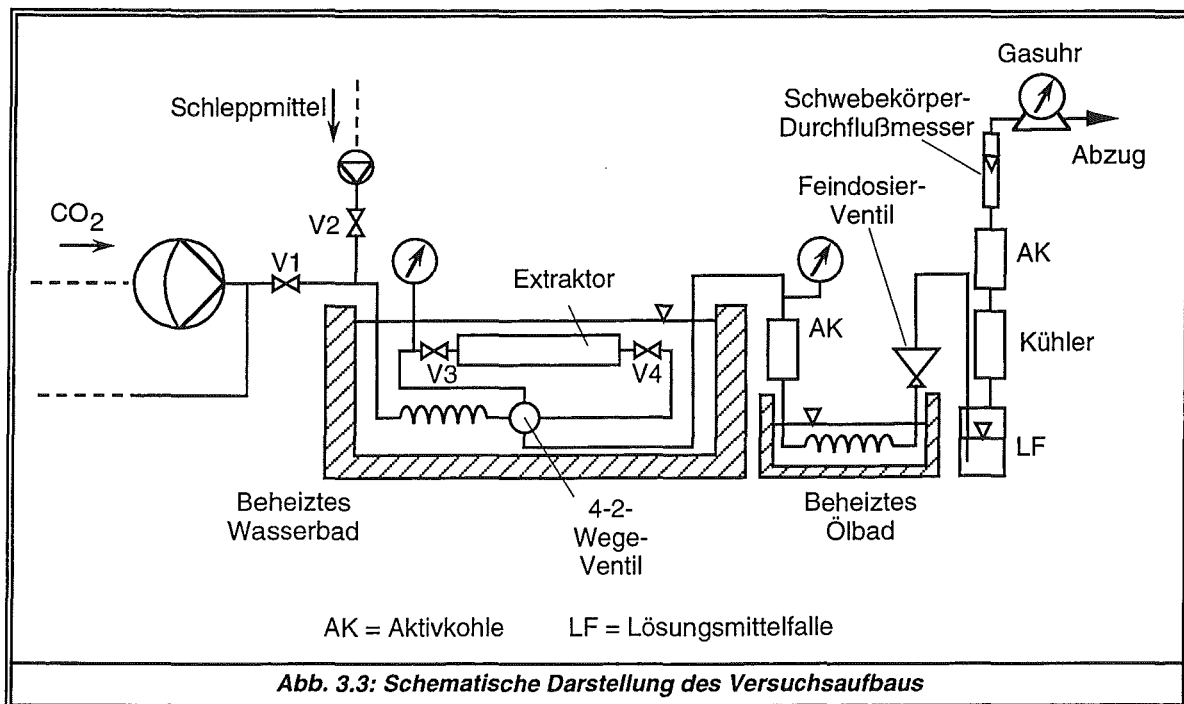


Abb. 3.3 stellt schematisch den Versuchsaufbau dar. Die Grundanlage ist hier nur durch die Membran-Dosierpumpe repräsentiert. Sie sorgt für die ausreichende Verdichtung des Kohlendioxids auf den gewünschten Extraktionsdruck. Der maximale Betriebsdruck liegt bei 300 bar. Der geförderte Strom kann an der Pumpe stufenlos zwischen 30 und 250 g/min eingestellt werden. Da dies deutlich über den für die Extraktion benötigten Flüssen von maximal 15 g/min liegt, wird ein großer Anteil des CO₂ im Kreis geführt.

Das Ventil V1 trennt den Anlagenanbau von der Grundanlage. Bei der Extraktion durchströmt verdichtetes CO₂ eine Kapillarschleife von 2 m Länge in einem Wasser-

bad und heizt sich dabei auf die Extraktionstemperatur auf. Je nach Stellung des 4-2-Wege-Ventils kann der Strom über einen Bypass oder durch die Extraktorschleife geführt werden. In der Extraktorschleife befinden sich zwei Absperreinrichtungen, die den Druckauf- und -abbau unter möglichst geringem CO₂-Strom gestatten. Der Lösemittelstrom wird anschließend über eine Aktivkohlesäule (AK) geführt, auf der die extrahierten Schadstoffe bereits vor der Expansion weitgehend abgeschieden werden. Da die Güte der Extraktion nach Versuchsende anhand der Schadstoffrestgehalte in den Bodenproben bestimmt wird, ist eine Konservierung des Extrakts nicht erforderlich. Unmittelbar vor der Expansion erfolgt eine nochmalige Aufheizung des Lösemittelstroms auf 170-200 °C, je nach Extraktionsdruck. Bei der anschließenden Entspannung über das manuell zu bedienende Feindosierventil (Typ 1315G6Y/mm, Hoke, Frankfurt) kühlt sich das CO₂ ungefähr auf Raumtemperatur ab. Ohne vorangehende Aufheizung würde das Lösemittel bei der Expansion ausfrieren und die Kapillare verstopfen. Der entspannte CO₂-Strom wird zur Abscheidung restlicher Extrakte in eine Toluol-Lösemittelfalle (LF) mit darüber befindlichem Kühler (Temperatur: -15 °C) und nochmals über Aktivkohle geführt. Eine Quantifizierung von CO₂-Strom und -Volumen erfolgt über einen Schwebekörper-Durchflußmesser und einen Trommel-Gaszähler nasser Bauart (Typ TG5, Ritter, Bochum).

Der Extraktor wurde stets in horizontaler Lage durchströmt. Eine Schleppmittel-Modifizierung des Lösemittels kann je nach Bedarf durch Einsatz einer separaten HPLC-Pumpe (Typ 300 C, Gynkotec, Germering) erfolgen.

Wegen der gleichmäßigen Expansion des CO₂ am Feindosierventil sind die Lösemittelströme relativ konstant (momentane Schwankungen $\leq 5\%$). Durch zwischenzeitlichen Vergleich von Extraktionszeit, durchgesetztem Volumen und Flußrate sowie, nach Bedarf, Anpassung der Ventilstellung, läßt sich über die gesamte Versuchsdauer der angestrebte mittlere Massenfluß problemlos auf 1 % genau erreichen.

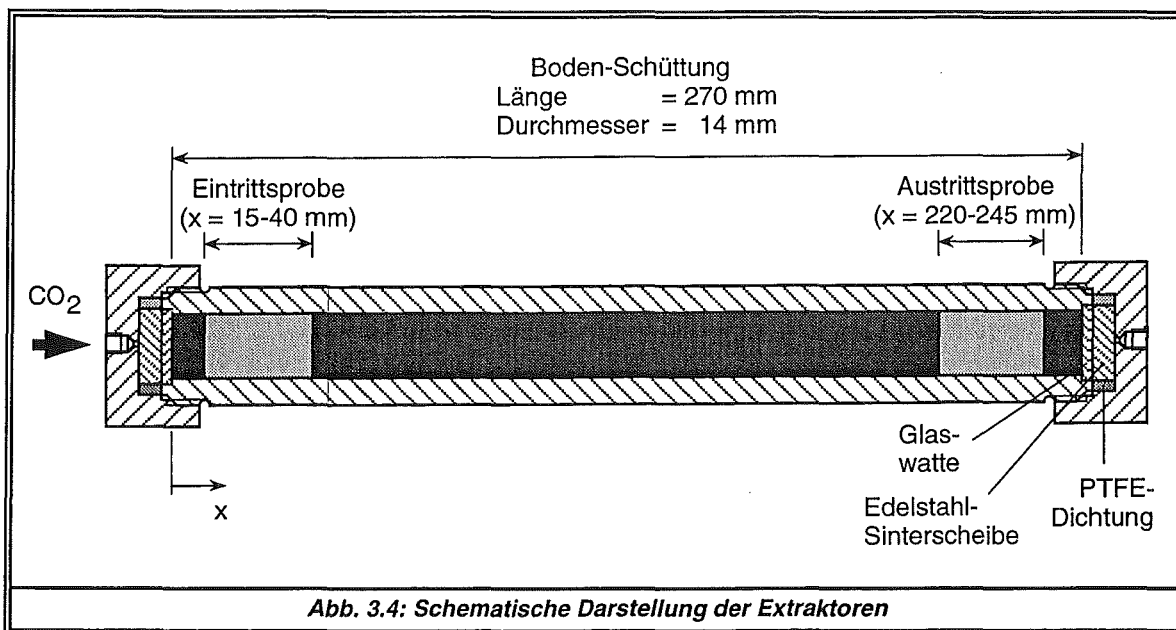
Für die häufig zu lösenden Verbindungen des Extraktors mit den Edelstahl-Kapillaren erwiesen sich PEEK-Anschlußschrauben (CS Chromatographie-Service, Langerwehe) als nützlich. Zum einen sind sie ohne Werkzeug hochdruckfest anzuziehen, zum anderen verschleißten sie nicht so schnell wie konventionelle HPLC-Edelstahl-Fittings.

• CO ₂ (Air Liquide, Düsseldorf)	Reinheit: 99.98 Vol.-%
• Maximaler Extraktionsdruck	300 bar
• Maximaler CO ₂ -Mengenstrom im Extraktor	15 g/min
• Relative Schwankungen des Anlagendrucks	$\leq 3\%$
• Relative Schwankung des momentanen CO ₂ -Stroms	$\leq 5\%$
• Relative Schwankung des mittleren CO ₂ -Stroms	$\leq 1\%$

Tab. 3.4: Daten zur Versuchsanlage für PCB-Extraktionen

Extraktor

Bei den verwendeten Extraktoren handelt es sich um Spezialanfertigungen (Abb. 3.4). Gewinde und Enden der Extraktoren sind so ausgestaltet, daß sie durch Elemente kommerzieller präparativer HPLC-Säulen (Überwurfmutter, PTFE-Dichtung, Sintermetall; CS Chromatographie-Service, Langerwehe) abgedichtet und mit Partikelfilter versehen werden können.



Trotz der vergleichsweise großen Länge beträgt das von der Schüttung ausgefüllte Volumen nur rund 40 mL. So kann bereits unter Einsatz geringer Bodenmengen (50-60 g, Tab. 3.1) ein erster Eindruck davon gewonnen werden, inwieweit sich das Lösemittel beim Durchströmen der Schüttung mit Schadstoffen anreichert und deswegen die Extraktionsleistung zum Extraktoraustritt hin abnimmt. Durch leichtes Verdichten des Bodens während der Befüllung mit einem Stößel wird die Schüttung stabilisiert. Somit können im Anschluß an einen Versuch durch gezieltes Lockern der Schüttung Proben von definierten Stellen genommen und auf ihre jeweiligen Restgehalte hin untersucht werden. In Abb. 3.4 ist dies am Beispiel der beiden für diese Arbeit üblicherweise verwendeten Probennahmestellen dargestellt. Die Probenbereiche sind vom jeweiligen Ende etwas ins Innere der Schüttung verlegt, um einen möglichen störenden Einfluß wegen unregelmäßiger Durchströmung im unmittelbaren Ein- und Austrittsbereich auszuschließen.

Es ist zu erwarten, daß die Ergebnisse für die 'Eintrittsprobe' am ehesten vergleichbar sind mit den Resultaten aus der Literatur, für die überwiegend geringe Bodenmengen von nur wenigen Gramm eingesetzt wurden. An der Austrittsprobe aber sind, wegen der Schadstoffanreicherung im Lösemittel, prinzipiell andere Extraktionsergebnisse möglich. Die gewählte Geometrie ermöglicht insofern eine axiale Maßstabsvergrößerung.

• Länge der Bodenschüttung	270 mm
• Innendurchmesser	14 mm
• Material	Edelstahl: 1.4501
• Extraktorgewinde für Überwurfmutter	M 25x1.5
• Porenweite der Sintermetallscheibe	2 μ m
• Dichtung	PTFE
• Anschlußgewinde der Überwurfmutter	1/16"

Tab. 3.5: Extraktordaten

3.1.3. Versuchsablauf

Die einzelnen Schritte der Versuchsdurchführung sind stichwortartig in Anhang B.1 beschrieben.

Anmerkungen

Die Extraktorbefüllungen waren mit Schwankungen von 1-2 g um den jeweiligen Mittelwert (Tab. 3.1) gut reproduzierbar. Die Verdichtung befeuchteter Böden erforderte dabei aber einige Sorgfalt. Bei zu starker Verdichtung nahm die Füllmenge deutlich zu und die Schüttung wurde nicht mehr gleichmäßig durchströmt.

Neben der Möglichkeit einer gezielten Probennahme diente die Verdichtung der Schüttung beim Befüllen auch der Vorbeugung von Kanalbildung oder Randgängigkeit während der Extraktion. Dabei wurde bewußt in Kauf genommen, daß eine derartige Verdichtung des Bodens in einer großtechnischen Anwendung kaum in Frage kommt.

Bei den gezielt grobkörnig erzeugten Fraktionen (Abb. 3.1) ist eine Verdichtung der Schüttung mit Stößel ohne Zerkleinerung der Partikel nicht möglich. Daher wurden die Fraktionen 2 (600-1000 μ m) und 3 (1400-2000 μ m) nur lose eingefüllt und durch Rütteln leicht verdichtet. Es ergaben sich dabei mit rund 40 g deutlich niedrigere Schüttungsdichten.

Die Glaswattestopfen an beiden Extraktorenden bilden zusätzliche Filter und vermeiden eine Verstopfung der Sinterscheiben durch mitgerissene Bodenpartikel. Darüber hinaus stabilisiert der mechanische Druck, der von der Sinterscheibe über den Wattestopfen weitergeleitet wird, die Schüttungsoberfläche am Eintritt des Extraktors. Sie bleibt damit während des Versuchs in der Regel plan, so daß eine gleichmäßige Einströmung des Lösemittels gewährleistet ist.

3.1.4. Versuchsbedingungen

Tab. 3.6 faßt die im Rahmen dieser Arbeit variierten Parameter und die Grenzen ihrer Ausprägungen zusammen. Die verschiedenen Versuchsbedingungen wurden in

der Regel einfach oder zweifach untersucht, in Ausnahmefällen bis zu fünffach. Soweit im Ergebnisteil nicht anders angegeben, ist die betreffende Parametereinstellung nur einfach untersucht worden.

• Bodenzusammensetzung	Tab. 3.1
• Kontamination	$C_{O,PCB} = 12 - 60 \text{ mg/kg (dotiert)}$ $= 2.2 - 139.3 \text{ mg/kg (real kontam.)}$
• Bodenfeuchten	$x_{H_2O} = 0 - 15 \%$
• Partikelgrößen (dotiert)	$d_p = 0 - 2000 \mu\text{m}$
• Extraktionsdruck	$p = 200 - 300 \text{ bar}$
• Extraktionstemperatur	$T = 40 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$
• CO_2 -Mengenfluß	$\dot{m}_{\text{CO}_2} = 3.6 - 14.6 \text{ g/min}$
• CO_2 -Menge	$m_{\text{CO}_2} = 0 - 328 \text{ g}$ ($\Rightarrow$ Extraktionszeit: $t_{\text{ex}} \approx 0 - 45 \text{ min}$)
• Schleppmittelanteil	$x_{\text{Mod.}} = 0 - 7.5 \text{ Gew.-%}$
• Schleppmittelart	Methanol p.A. (Riedel-de Haën, Seelze) Ethanol p.A. (Riedel-de Haën, Seelze) Aceton p.A. (Riedel-de Haën, Seelze)

Tab. 3.6: Parametervariationen bei der HDE von PCB

3.1.5. Analytik

Vorbemerkungen

Für die Analytik von PCB in Böden gibt es derzeit kein genormtes Verfahren. Grundsätzlich kommt eine analoge Vorgehensweise nach DIN 38 414 Teil 20 (Bestimmung von PCB in Schlamm und Sedimenten) in Betracht. Diese Vorschrift sieht vereinfacht die in Abb. 3.5 dargestellten Schritte vor.

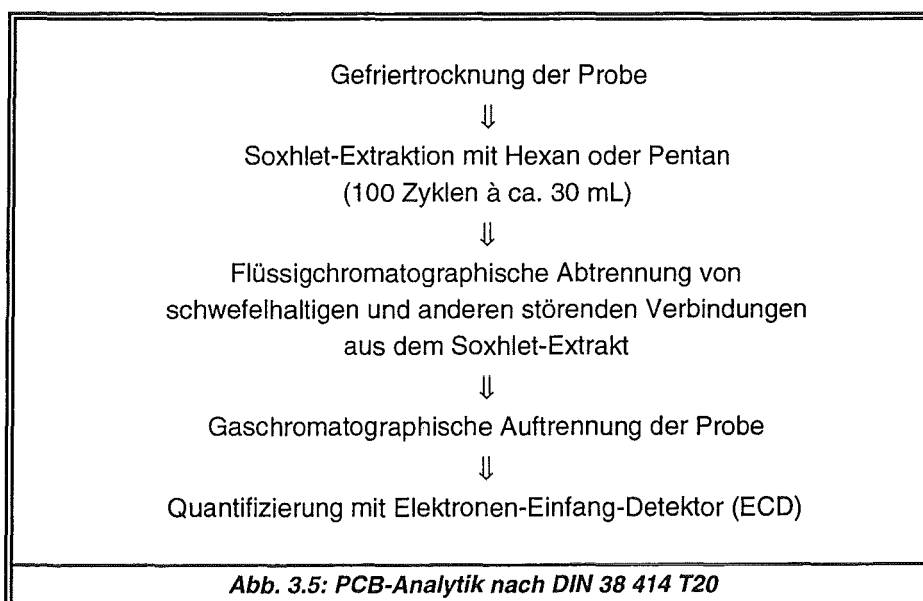


Abb. 3.5: PCB-Analytik nach DIN 38 414 T20

Der ECD zeichnet sich durch eine starke Selektivität für Verbindungen mit elektronegativen Atomen und eine hohe Detektionsempfindlichkeit aus. Dies hat letztlich auch zu seiner weiten Verbreitung in der Spurenanalytik chlorierter organischer Verbindungen geführt [50,51,301-303]. Die Verwendung des ECD bringt jedoch einige Probleme mit sich [304,305]. Erstens variieren die Meßsignale nichtlinear mit der Speziesmenge. Zweitens ändern sich die spezifischen Meßsignale nachhaltig bei Verunreinigung des ECD durch Begleitsubstanzen. Diese Gefahr besteht insbesondere bei real kontaminierten Proben. Drittens ist mitunter auch ohne zwischenzeitliche Nutzung des ECD eine Veränderung der spezifischen Meßsignale durch geringste, meistens über die Trägergase eingebrachte Verunreinigungen möglich. Der ECD ist daher in kurzen, regelmäßigen Abständen zu kalibrieren, was einen beträchtlichen Zeitaufwand erfordert. Im Rahmen dieser Arbeit wurde statt dessen zur Bestimmung der PCB ein Flammen-Ionisations-Detektor (FID) verwendet. Er weist gegenüber dem ECD zwar eine deutlich geringere Empfindlichkeit und Selektivität für die PCB auf, dafür ist das Meßsignal über weite Konzentrationsbereiche proportional zur Speziesmenge. Außerdem ist der FID hinsichtlich des Einflusses störender Begleitsstoffe deutlich robuster.

Im FID werden die auf der Kapillarsäule des Chromatographen getrennten Substanzen mit C-H-Bindungen ionisiert. Diese generelle Empfindlichkeit gegenüber allen kohlenwasserstoffhaltigen Verbindungen stellt an die Analyse im Rahmen der vorliegenden Arbeit zwei besondere Anforderungen. Zum einen sind vor der Detektion die störenden Begleitsubstanzen aus den Bodenextrakten weitgehend zu entfernen, um auch bei niedrigen Schadstoffgehalten hinreichend genaue Bestimmungen vornehmen zu können. Dies erweist sich in der Regel besonders bei den real kontaminierten Proben als wichtig. Zum anderen sind die üblicherweise für die Soxhlet-Extraktion verwendeten Einweg-Hülsen auf Glasfaser- oder Zellulose-Basis untauglich, weil diese selbst beträchtliche Anteile an FID-aktiven Begleitsubstanzen aufweisen. Hier ist eine geeignete Alternative erforderlich.

Analysemethode im Rahmen dieser Arbeit

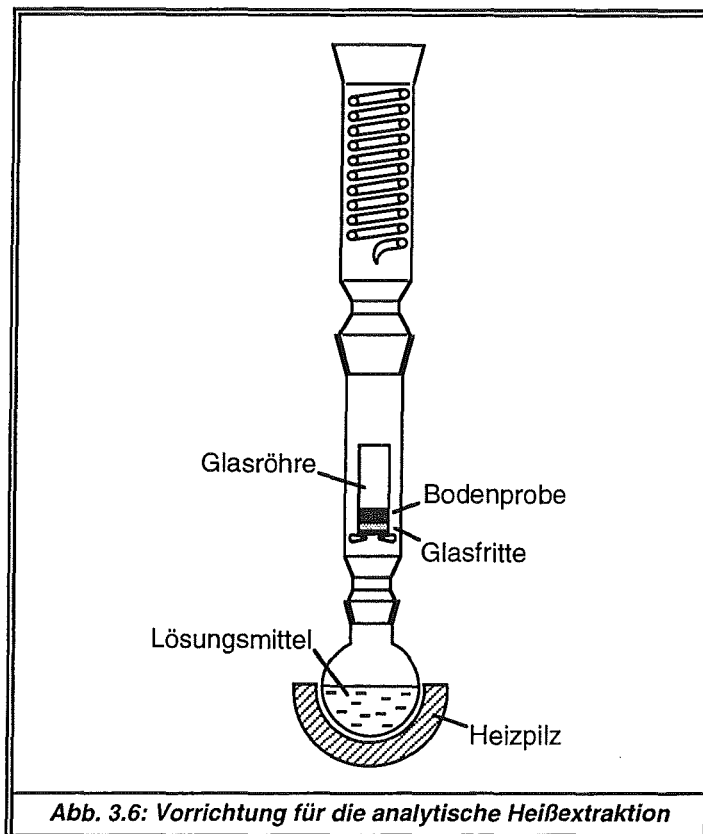
a) Chemikalien

• n-Hexan	p.A.	(Merck, Darmstadt)
• 6 Leit-PCB in iso-Oktan ('Dr. Ehrenstorfer', nicht zertifiziert)		(Promochem, Wesel)
• PCB-Standard (EC7 PCB Congener Mix, zertifiziert)		(Promochem, Wesel)
• PCB 28, 52, 101, 118, 138, 180	99 % Reinheit	(Promochem, Wesel)
• PCB 143, 169 (Interne Standards)	99 % Reinheit	(Promochem, Wesel)
• Referenzmaterial SRM 1939 (Flußsediment, NIST)		(Promochem, Wesel)
• Kieselgel 60	(70-230 mesh)	(Merck, Darmstadt)
• Kieselgel 60	(< 230 mesh)	(Merck, Darmstadt)

Tab. 3.7: Materialien für die PCB-Analytik

b) Probenextraktion

Für die Isolierung der Schadstoffe aus den Proben wurde eine Heißextraktion aufgebaut (Abb. 3.6). Die Proben werden dabei in eigens angefertigten Glasröhren eingewogen (Länge 100 mm, Durchmesser 34 mm, Wandstärke 2 mm). Am Boden einer solchen Glasröhre ist eine Glasfritte eingeschmolzen, die die eingewogene Bodenprobe zurückhält, für das Elutionsmittel jedoch durchlässig ist. Die Porenweite der Fritte ist mit 40-90 μm vergleichsweise hoch. Dennoch ist selbst bei sehr feinkörnigen Proben (z.B. Calcium-Bentonit) kein Austrag des Probenmaterials festzustellen.



Die Glasröhre wird in einem ebenfalls spezialgefertigten Glasrohr aufgenommen und nach unten durch eingeschmolzene Nasen abgestützt. Das durch Erhitzen verdampfte Lösemittel strömt außen am Probenröhrchen vorbei, kondensiert oben am Rohrwendelkhler und tropft auf die Probe. Die Heizleistung wurde so eingestellt, daß sich ca. 2 Tropfen pro Sekunde bildeten. Während der üblichen Extraktionsdauer von 16 Stunden wird so die Probe von einem Lsemittelvolumen von etwa 3-4 Litern durchströmt. Im stationären Betrieb bildet sich über der Probe ein Lsemittelspiegel von bis zu 4 cm Höhe aus. Infolge der Aufheizung durch den an der Seite vorbeiströmenden heißen Dampf beginnt in der Regel auch diese Flüssigkeitssäule leicht zu sieden.

Nach Beendigung der Elution werden die Proben entfernt und die Hülsen zunächst mechanisch mit einer Bürste und danach im Ultraschallbad gereinigt. Anschließend werden sie mit Aceton gespült.

Dieses Elutionsverfahren wurde nicht mit der konventionellen Soxhlet-Extraktion verglichen. Aufgrund der bei der Heißextraktion höheren Temperaturen des eluierenden Lösemittels ist aber eher eine bessere Desorption zu erwarten.

Besonders bei den humushaltigen Böden sank nach häufigem Gebrauch der Hülsen die Durchströmbarkeit der Glasfritten. Dies konnte zwar durch Glühen der Hülsen bei 550 °C behoben werden. Bei Abdeckung der Glasfritten vor jeder Bodeneinwaage mit vorgereinigter Glaswatte kann man diese Verschmutzung aber möglicherweise umgehen.

Eine Verschleppung von PCB in den Hülsen nach wiederholtem Einsatz trat nicht ein, wie eine 'blinde', probenfreie Nachextraktion der Glashlsen zeigte. Zur Sicherheit wurden sie dennoch vor einem Übergang von hoch auf niedrig kontaminierte Proben zusätzlich zur sonstigen Reinigung mit reinem Aceton im Modus der Abb. 3.6 eluiert.

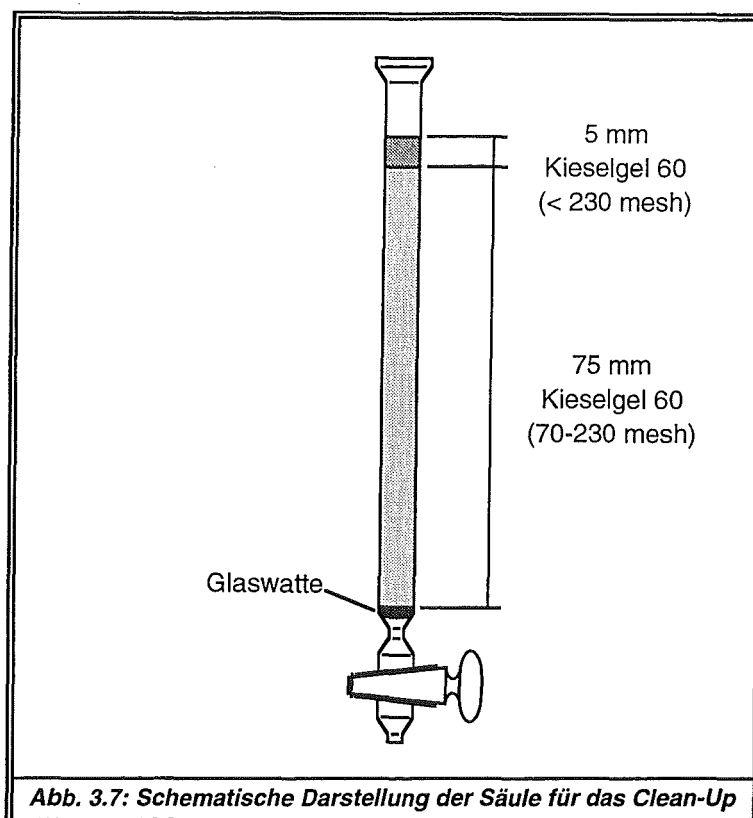
c) Clean-Up des Heiextrakts

Aus dem gewonnenen Extrakt sind nach dessen Einengung störende Begleitsubstanzen zu entfernen. Dazu wurde - unter geringfügigen Modifikationen - ein von RRDEN ET AL. [306,307] entwickeltes Verfahren eingesetzt. Auf einer Kieselgelsäule erfolgt dabei eine flüssigchromatographische Trennung des Extrakts in

- eine Fraktion mit weitgehend aliphatischen Verbindungen,
- die PCB-Fraktion und
- eine Fraktion mit PAK und polareren Verbindungen.

Darüber hinaus werden eventuell suspendierte Kolloide auf der Säule zurückgehalten. Das Verfahren erwies sich bei allen dotierten Böden als sehr effektiv. Bei einigen, für diese Arbeit allerdings nicht weiter verwendeten, real kontaminierten Proben lagen auch nach dem Clean-Up noch beträchtliche Anteile an störenden Begleitsubstanzen vor. Das Verfahren ist also, bei anschließender Detektion mittels FID, nicht universell geeignet als Clean-Up von Bodenextrakten. Die drei in dieser Arbeit verwendeten realen Proben waren jedoch gut mit diesem Verfahren zu reinigen.

Die für die Elution verwendete Säule ist in Abb. 3.7 schematisch dargestellt. Auf die gepackte, mit n-Hexan gesättigte Kieselgelschttung wird das eingeeengte Extrakt aufgegeben. Anschließend wird das Ventil geöffnet und das Extrakt durch weitere Zugabe von n-Hexan durch die Säule eluiert. Das Eluat wird unten tropfenweise aufgefangen. Die erste Fraktion, die neben dem von der Säulengeometrie abhängigen Totvolumen die früh eluierenden Verbindungen enthält, kann verworfen werden. Im Fall der vorliegenden Anordnung beträgt das Volumen der ersten Fraktion 1.7 mL. Die zweite Fraktion (3 mL) enthält die PCB. Bei Bedarf können in einer dritten Fraktion eventuell vorhandene PAK durch Übergang auf ein polareres Lösemittel eluiert werden [306,307]. Zur Verringerung des Aufwands für das Clean-Up wurden in der Regel vier dieser Säulen parallel betrieben.



Die einzelnen Schritte der PCB-Analytik finden sich in Anhang B.2, Daten zur gaschromatographischen Trennung und Bestimmung sind in Tab. 3.8 zusammengestellt.

• Gaschromatograph	Carlo Erba HRGC 5 300	
• Detektor	FID Carlo Erba EL 580	
• Säule	DB 5	(J&W Scientific, Folsam, USA)
	55 m x 0.32 mm ID	
	Filmdicke 25 μ m	
• Integrator	SP 4270	(Spectra Physics, Darmstadt)
• Datenübertragung	Software WINner®	(Spectra Physics, Darmstadt)
• Detektortemperatur	325 °C	
• Trägergas	Helium 5.6, 150 kPa	(Messer Griesheim, Krefeld)
• Brenngase	Wasserstoff 40 kPa	
	Synthet. Luft 100 kPa	
• Injektionsvolumen	1 - 1.5 μ L	
• Injektionsmodus	On Column	
• Temperaturprogramm	150 °C 15 min halten	- Anstieg mit 30 °C/min
	200 °C 0 min halten	- Anstieg mit 3 °C/min
	275 °C 2 min halten	- Anstieg mit 10 °C/min
	315 °C 10 min halten	

Tab. 3.8: Daten zur GC-Bestimmung

Anmerkungen

a) Interner Standard

Die internen Standards werden schon vor der Heißextraktion dem Lösemittel zugegeben. Durch den Bezug der Analyseergebnisse auf die Werte für die internen Standards können die bei der Probenhandhabung auftretenden Verluste korrigiert werden. Wichtige Voraussetzung für die Eignung eines Standards ist, daß er sich hinsichtlich der Probenhandhabung ähnlich wie die zu analysierenden Verbindungen verhält. Darüber hinaus sollte er im Gaschromatogramm möglichst frei von Überlagerungen durch andere Verbindungen sein. Die DIN 38 414 zur PCB-Analytik in Sedimenten legt Decachlorbiphenyl (PCB 209) als internen Standard fest. Dies erweist sich jedoch hier als nicht praktikabel. Zum einen wird PCB 209 sehr früh beim Clean-Up eluiert. Der Schnitt zwischen der ersten und der zweiten Fraktion müßte dann so früh gewählt werden, daß neben PCB 209 auch zahlreiche störende Begleitsubstanzen in die PCB-Fraktion gelangen würden. Zum anderen erscheint PCB 209 als Hochsieder erst sehr spät im Gaschromatogramm. Besonders bei real kontaminierten Proben liegen in diesem Bereich zahlreiche andere Störsubstanzen, die durch Überlagerung die Güte der Quantifizierung beeinträchtigt hätten. Statt dessen wurde hier mit PCB 143 und 169 als internen Standards gearbeitet. PCB 169 kommt in technischen PCB-Gemischen kaum vor und wird im Chromatogramm unter den in Tab. 3.8 genannten Bedingungen auch nicht von anderen PCB-Kongeneren überlagert. Besonders letzterer Aspekt ist hervorzuheben, da es bei der hohen Anzahl von Kongeneren in Umweltproben nur wenige überlagerungsfreie Bereiche gibt. Wegen der hohen Toxizität von PCB 169 (Abschnitt 2.2.2.) wurde bei den nur mit sieben Kongeneren dotierten Proben (Kontamination I, Tab. 3.3), bei denen sich das Problem der Überlagerung nicht stellt, PCB 143 als interner Standard eingesetzt.

b) GC-Meßsignale

Die Kalibrierung der Meßsignale des FID erfolgte anhand von zwei kommerziell erhältlichen (einer davon zertifiziert, Tab. 3.7) und einem selbst eingewogenen Standard-Gemisch. Beim Vergleich untereinander ergaben sich für den nicht zertifizierten, kommerziellen Standard Abweichungen von bis zu 10 %. Im Rahmen dieser Arbeit wurde letztlich die Kalibrierung des zertifizierten Standards zugrundegelegt.

c) Temperaturprogramm

Das Temperaturprogramm weist eine vergleichsweise lange Haltezeit auf Injektionstemperatur aus. Damit konnte in den Chromatogrammen - wenn auch geringfügig zu Lasten der Trennung zwischen PCB 28 und 31 - eine deutlich bessere Trennung zwischen PCB 101 und dem davor liegenden PCB 90 erreicht werden. Ähnlich lange Haltezeiten zu Beginn des Temperaturprogramms sind in der Literatur eher selten (z.B. in [252,272]).

d) Überprüfung der Chromatogramme

Mit Hilfe der PC-Software WINner® wurden die Daten vom Integrator online auf einen Rechner übertragen. Das Programm ermöglicht eine graphische Überprüfung und gegebenenfalls Korrektur der GC-Basislinie und der Peakgrenzen. Durch die hohe Anzahl der PCB-Kongeneren in Umweltproben ist unter technisch vertretbaren Bedingungen keine vollständige Trennung aller PCB-Kongeneren möglich. Vielmehr überlagern sich einzelne Peaks, die oft eine unterschiedliche Größe und teilweise auch Peakform aufweisen. Letztere ist jedoch wegen der Überlagerung nicht immer erkennbar. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Trennung zweier sich überlappender Peaks durchweg im relativen Minimum dazwischen vollzogen. Auf mögliche damit verbundene systematische Fehler bei der Quantifizierung hat MEYER [308] hingewiesen.

3.2. Extraktion von ^{14}C -markiertem Humus

3.2.1. Eingesetztes Probenmaterial

Bei der extrahierten Probe handelt es sich um ein dem Boden D2 vergleichbares Material aus einem Lysimeter des Instituts für Radioagronomie (Forschungszentrum Jülich GmbH). In die Krumenschicht dieses Lysimeters (0-5 cm) waren knapp 2 Jahre vor der Probennahme 500 g radioaktiv markiertes Maisstroh mit einer Gesamtradioaktivität von 236 MBq sowie 400 g inaktives Maisstroh eingearbeitet worden. Unmittelbar nach der Probennahme wurde das Material bei 30 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und kleiner 2000 µm gesiebt. Bei der sich anschließenden Analyse wurden folgende Radioaktivitäten bestimmt [309]:

Gesamt		Desorption ¹⁾ (0.01 M CaCl_2)	Extraktion (organische Lösungsmittel) ²⁾	Gebunden		
[Bq/g]	[% AR]	[% AR]	[% AR]	Fulvosäuren	Huminsäuren	Humine
				[% AR]	[% AR]	[% AR]
261.5	11.0	0.1	0.3	1.7	1.2	7.4

Tab. 3.9: Radioaktivitätsbestimmung in der eingesetzten ^{14}C -Probe [309]

% AR Anteil der ursprünglich applizierten Radioaktivität

1) 8 Desorptionsschritte mit 0.01 M CaCl_2 -Lösung

2) Extraktion: 3 h mit Aceton, 15 h mit Ethylacetat, 1 h mit Chloroform

Probenvorbereitung für die Hochdruckextraktion

- Zerreiben im Mörser
- Feuchteconditionierung (jeweils ca. 1/3 der Gesamtmenge):

	Feuchte [%]	Bemerkung
I unverändert	1.3	-
II getrocknet	0	3 h bei 105 °C
III befeuchtet	5	24 h vor der Extraktion

Feuchtebestimmung: Gewichtsverlust nach 3 h Trocknung bei 105 °C

Gesamtradioaktivität (Probe I): **242.7 (±2.2) Bq/g**

Tab. 3.10: Probenvorbereitung für die ¹⁴C-Extraktion

3.2.2. Versuchsaufbau

Da die Handhabung der radioaktiv belasteten Probe auf den Kontrollbereich des Instituts für Radioagronomie beschränkt war, wurden die Extraktionsversuche auf einer kommerziellen, transportablen HDE-Anlage zur Schadstoffanalytik durchgeführt (Suprex, Duisburg). Extraktionsdruck und -temperatur, CO_2 -Fluß und -Menge, Schleppmitteleinsatz, Temperatur der Kühlfalle, auf der das Extrakt abgeschieden wird, sowie Spülmodus der Kühlfalle können bei dieser Anlage über ein Bedienfeld vorgegeben werden.

• Hochdruckapparatur	PrepMaster	(SUPREX, Duisburg)
• Kühlfalle	AccuTrap	(SUPREX, Duisburg)
	(silanisierte Glaskugeln)	
• Extraktorvolumen	$V \approx 5 \text{ mL}$	
• Extraktorabmessungen	$d = 10 \text{ mm}$	
	$L = 65 \text{ mm}$	
• Kohlendioxid (CO_2)	SFE grade	(Air Products, Hattingen)
• Methanol (Schleppmittel)	p.A.	(Riedel-de Haën, Seelze)
• Methanol (Spülen d. Kühlfalle)	p.A.	(Riedel-de Haën, Seelze)

Tab. 3.11: Materialien zur HDE von ^{14}C -markiertem Humus

3.2.3. Versuchsablauf

Der Versuchsablauf sowie die Gewinnung von Extrakt und Raffinat sind in Anhang B.3 beschrieben.

3.2.4. Versuchsbedingungen

Konstante Versuchsbedingungen			
• Probenmenge	m_b	=	$6.7 \pm 0.2 \text{ g}$ ($\Rightarrow$ Gesamtradioaktivität: $1626 \pm 49 \text{ Bq}$)
• CO_2 -Menge	m_{CO_2}	=	60 g
• CO_2 -Fluß	$\dot{V}_{\text{CO}_2}$	$\approx$	2 mL/min (Extraktionszeit $\approx 30\text{-}45 \text{ min}$)
• Extraktions-Druck	p	=	300 bar
• Restriktortemperatur	T_R	=	$90 \text{ }^\circ\text{C}$
Variable Versuchsbedingungen			
• Extraktionstemperatur	T	=	$40 - 90 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Rightarrow p_{\text{CO}_2} = 0.91 - 0.71 \text{ g/mL}$)
• Probenfeuchte	$x_{\text{H}_2\text{O}}$	=	$0 - 5 \text{ Gew.-%}$
• Methanolanteil	y_{MeOH}	=	$0 - 2.5 \text{ Gew.-%}$
• Dreifache Versuchsdurchführung je variierteter Versuchsbedingungung			

Tab. 3.12: Konstante und variable Versuchsbedingungen bei der HDE von ^{14}C -markiertem Humus

3.2.5. Analytik

Die Analyse der Extrakte und Raffinate ist in Anhang B.4 dargestellt. Die Ergebnisse sind jeweils auf die Radioaktivität der Probe I (Tab. 3.10) bezogen.

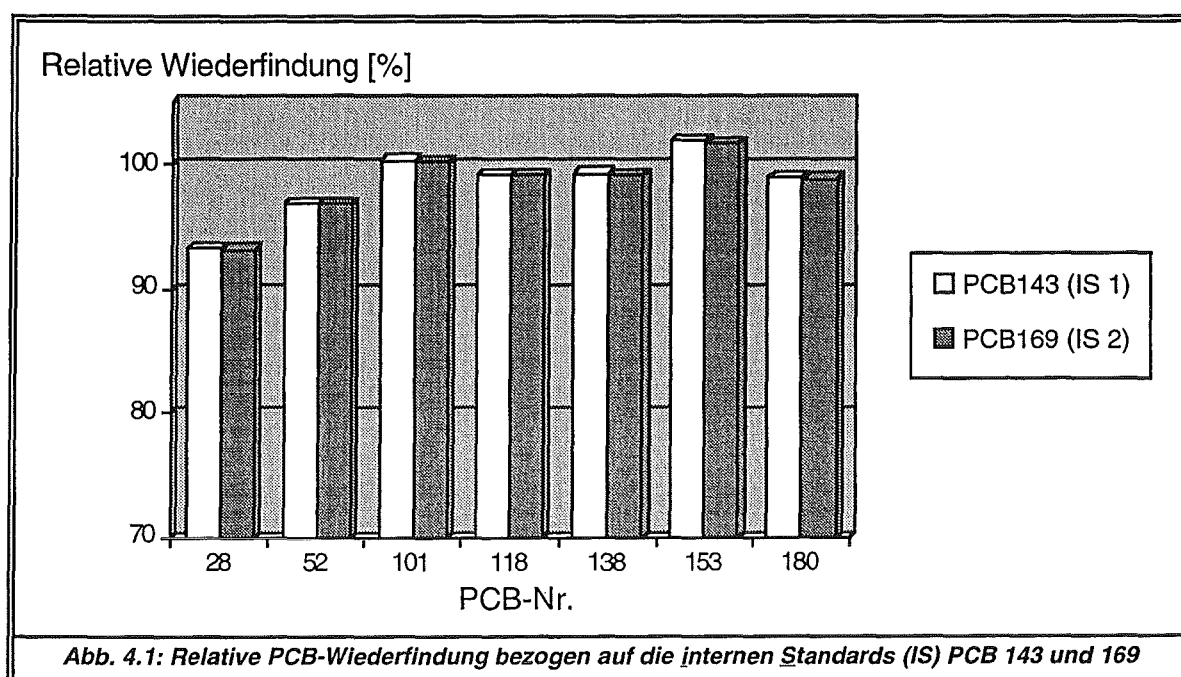
4. Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden zunächst einige Ergebnisse vorgestellt, die bei der Entwicklung der Analytik erzielt wurden. Diese vermitteln einen Eindruck von der Güte der für diese Arbeit verwendeten Methode. Darüber hinaus sind bereits hier einige Zusammenhänge zu erkennen, die auch bei der Diskussion der HDE-Versuche aufgegriffen werden. Grundsätzlich besteht bei der Analytik eine vergleichbare Zielsetzung wie bei der HDE: Die Schadstoffe sollen möglichst effektiv aus den verschiedenen Matrices extrahiert werden. Die Analytik ist dabei zwar hinsichtlich des Zeitaufwands und Lösemiteleinsatzes geringeren Anforderungen unterworfen. Dennoch ergeben sich, nicht zuletzt weil Hexan ein unpolares Lösemittel wie CO₂ ist, Gemeinsamkeiten bei den maßgeblichen Parametern und Mechanismen.

4.1. PCB-Analytik

4.1.1. Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen

Die auf die internen Standards bezogenen Wiederfindungen der analytisch relevanten PCB-Kongenere wurden anhand einer eigens angesetzten Hexan-Stammlösung untersucht. Diese Lösung umfaßte die 6 Leitsubstanzen, PCB 118 und die beiden internen Standards PCB 143 und 169. Vier Teilmengen dieser Lösung wurden 'blind', also ohne Einsatz von Boden, nach dem in Abschnitt 3.1.5. geschilderten Verfahren gekocht, gereinigt und gaschromatographisch bestimmt. Die ermittelten relativen Wiederfindungen sind in Abb. 4.1 dargestellt.



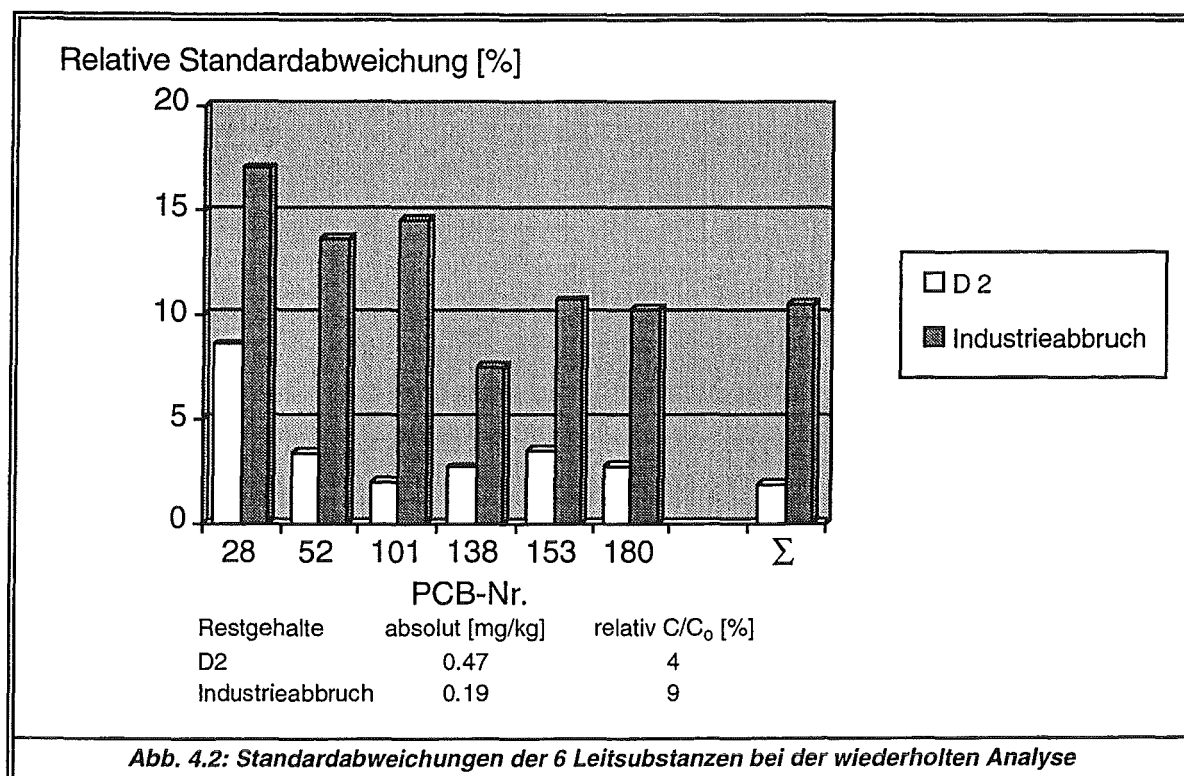
Sowohl die relativen Wiederfindungen als auch die Streuungen ($\pm 2\%$, ohne Abbildung) sind für beide interne Standards gleich gut. Bei den niedrig chlorierten PCB 28

und 52 liegen die Wiederfindungen geringfügig unter den Werten der anderen Kongenere. Niedrig chlorierte Verbindungen zeigen innerhalb der Klasse der PCB die höchste Flüchtigkeit. Dies verursacht wahrscheinlich geringe Verluste während der umfangreichen analytischen Probenhandhabung (insbesondere Einengen am Rotationsverdampfer und im Heliumstrom).

Die ermittelten Wiederfindungen wurden in Form von kongenerspezifischen Korrekturfaktoren bei allen weiteren Analysen berücksichtigt.

Absolute Wiederfindungen liegen bei der hier gewählten Analyse-Methode im Bereich von 75-90 %. Die Verluste sind in dem mehrfach erforderlichen Überführen des gesamten Extrakts zwischen verschiedenen Probengefäßen begründet.

Die Reproduzierbarkeit der Analyse von Bodenproben hängt zum einen vom Konzentrationsniveau ab und zum anderen davon, ob es sich um eine dotierte oder real kontaminierte Probe handelt. Im zweiten Fall weisen die Chromatogramme wegen störender Begleitsubstanzen häufig einen stärkeren Untergrund auf. Für die mittels HDE bis auf geringe Restgehalte vorextrahierten Proben D2 (gemäß Kontamination I dotiert, Tab. 3.3) und 'Industrieabbruch' ergaben sich beispielsweise bei vierfacher Analyse die in Abb. 4.2 angegebenen, jeweils auf den absoluten Restgehalt bezogenen Standardabweichungen.



Die Streuung einzelner Kongenere ist im Mittel etwas größer als die des Gesamt-PCB-Gehaltes. In der realen Probe sind sie insgesamt deutlich größer, was sowohl am stärkeren Untergrund im Chromatogramm als auch an der niedrigeren absoluten Konzentration liegt. Für die dotierte Probe sind die Streuungen, abgesehen von

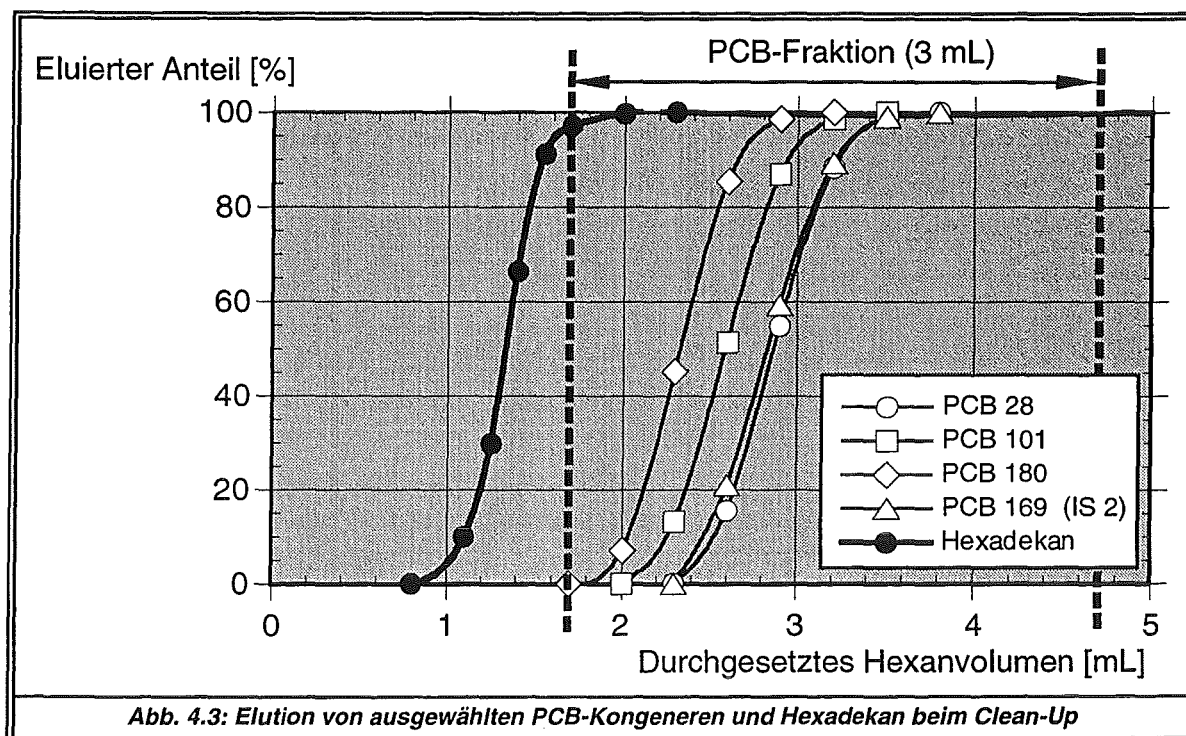
PCB 28, nur wenig größer als die Streuungen, die sich bereits bei der Bestimmung der analytischen Wiederfindungen ergaben.

In Anbetracht der zufriedenstellenden Reproduzierbarkeit und des insgesamt hohen analytischen Aufwands wurden die Bodenproben im Rahmen dieser Arbeit üblicherweise nur einfach analysiert.

Die Nachweisgrenzen hängen neben der Empfindlichkeit des FID ebenfalls vom Untergrund der Chromatogramme ab und können nicht allgemein angegeben werden. In den dotierten Proben liegt die untere Grenze der Quantifizierung bei Konzentrationen von knapp 10 ng/kg je Einzelverbindung, in den real kontaminierten Proben zwischen 10 und 30 ng/kg. Die Nachweisgrenzen liegen jeweils um einen Faktor 2 bis 3 darunter.

4.1.2. Clean-Up

Bei der Elution der Probenextrakte auf den Kieselgelsäulen ist auf eine sorgfältige Trennung zwischen den drei Fraktionen zu achten. Zur Bestimmung der beiden Schnitte wurde eine weitere Stammlösung aus den 6 Leitsubstanzen und den beiden internen Standards PCB 143 und 169 angesetzt. Die Konzentrationen betrugen jeweils 10 ng/ μ L. Als Repräsentant störender Mineralöl-Begleitsubstanzen wurde zusätzlich Hexadekan zu 100 ng/ μ L gelöst. Abb. 4.3 zeigt die Elutionskurven einiger ausgewählter PCB-Kongeneren sowie des Hexadekans.



Mit der ersten Fraktion (1.7 mL) wird der weitaus überwiegende Anteil des Hexadekans eluiert. In den darauf folgenden 3 mL sind alle relevanten PCB enthalten. Die höher chlorierten PCB werden überwiegend früher eluiert. Dies deutet auf eine ge-

ringere Wechselwirkung dieser Kongenere mit den polaren Oberflächen des Kieselgels hin. Gegenläufig zu diesem Trend verhält sich das hoch chlorierte PCB 169, welches erst relativ spät eluiert wird. Möglicherweise führt seine planare Molekülstruktur zu einer geringeren sterischen Behinderung bei der Annäherung an die Grenzflächen und daher zu intensiveren induzierten Wechselwirkungen.

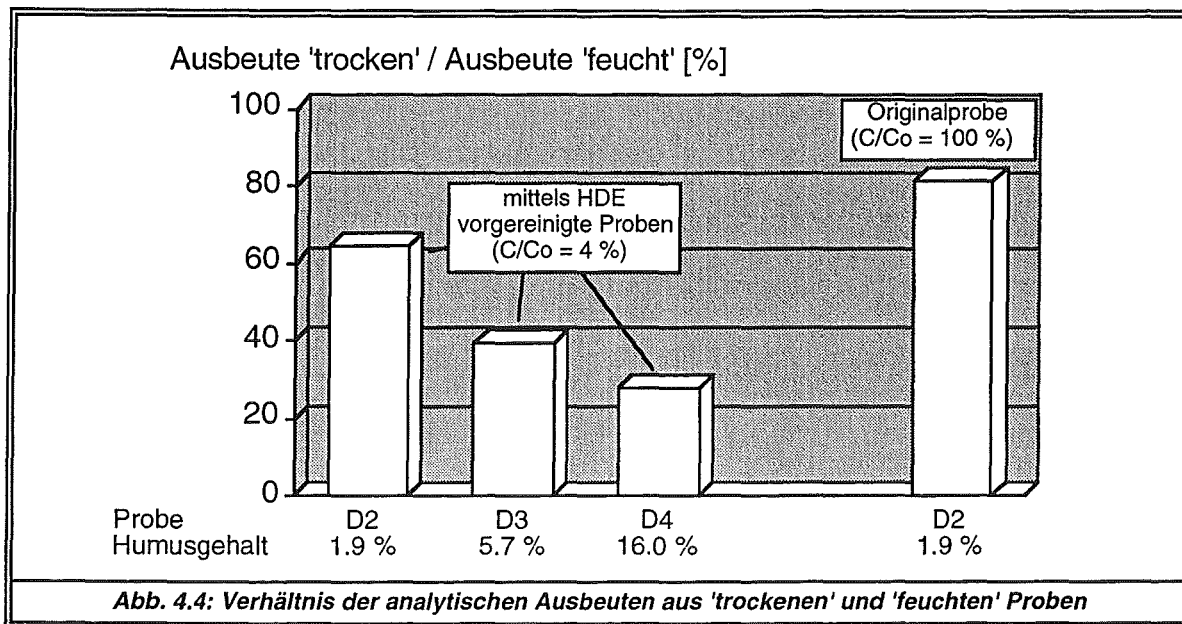
Einen Eindruck von der Effektivität des Clean-Ups vermittelt im Anhang C.1 die Gegenüberstellung der Chromatogramme für die Extrakte der Proben 'Industrieabbruch' und 'Schredderplatz' vor und nach dem Clean-Up.

4.1.3. Einfluß der Probenfeuchte

In der Literatur finden sich einige Hinweise auf erhöhte Ausbeuten bei der analytischen Extraktion nach Befeuchtung der Bodenproben [310-317]. Zur Überprüfung wurden die Proben D2, D3 und D4 (nach Kontamination I dotiert) zunächst mittels HDE bis auf einen relativen PCB-Restgehalt von etwa 4 % vorgereinigt. Danach wurden die Proben wie üblich im Exsikkator auf Werte von unter 1-2 % Restfeuchte getrocknet. Anschließend erfolgte eine Heißextraktion von Teilproben unter zwei, hinsichtlich der Feuchte verschiedenen Bedingungen:

- unverändert (= 'trocken')
- mit deionisiertem Wasser tropfenweise auf 15 % befeuchtet (= 'feucht')

Daneben wurde auch die original dotierte, nicht mittels HDE vorextrahierte Probe D2 unter diesen beiden Bedingungen extrahiert. Die restliche Probenaufarbeitung erfolgte ansonsten wie gewöhnlich. Abb. 4.4 zeigt die jeweiligen Verhältnisse der Ausbeuten im 'trockenen' und im 'feuchten' Zustand.



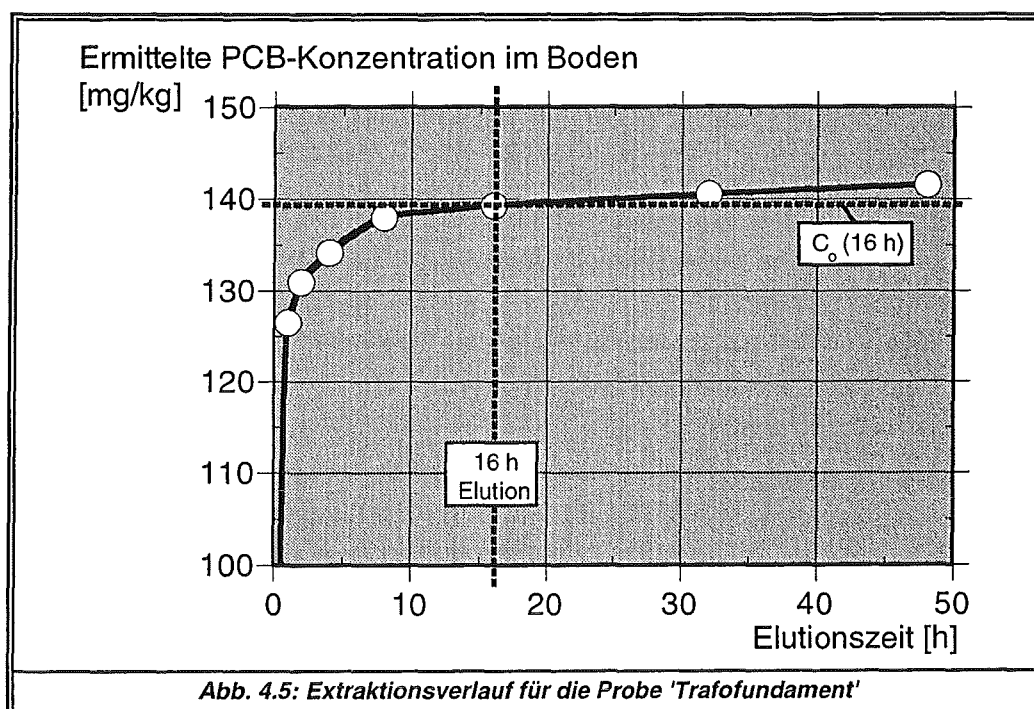
In allen vier Fällen werden aus den 'trockenen' Proben deutlich niedrigere PCB-Mengen extrahiert. Der Einfluß der Feuchte auf die Extrahierbarkeit erstreckt sich dabei auf alle Kongenere, für die niedrig chlorierten PCB ist er geringfügig stärker ausge-

prägt (ohne Abbildung). Mit zunehmendem Humusgehalt verringert sich die relative Ausbeute. Darüber hinaus ist das Ausbeuteverhältnis der vorextrahierten Probe D2 niedriger als das der Originalprobe. Offensichtlich werden bei der CO_2 -HDE bevorzugt jene Moleküle extrahiert, auf deren Desorption die Feuchte einen geringeren Einfluß hat. Der Anteil der nach der HDE verbleibenden, stark auf die Befeuchtung ansprechenden Schadstoffe an der gesamten PCB-Beladung nimmt dementsprechend zu.

Als Ursachen für den Feuchteeinfluß kommen zwei Mechanismen in Betracht: Erstens können die Wassermoleküle weit effektiver als das unpolare Hexan die Schadstoffe von polaren Adsorptionsstellen verdrängen. Zweitens führt die mit der Befeuchtung einhergehende Quellung von Bodenbestandteilen zu einer besseren Verfügbarkeit der Schadstoffe [96,97,310-317]. Interessanterweise waren bei den real kontaminierten Proben keine vergleichbar erhöhten Ausbeuten nach Befeuchtung festzustellen. Für die Analysen im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden daher nur die dotierten Proben vor der Elution befeuchtet.

4.1.4. Einfluß der Elutionszeit

Übliche Extraktionszeiten bei der Soxhlet-Extraktion liegen zwischen 6 und 16 Stunden [12,13,270,272-274]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Proben 16 Stunden lang extrahiert. Eine Verlängerung der Elutionszeit erbringt für die dotierten und die realen Proben 'Industrieabbruch' und 'Schredderplatz' keine signifikant höheren Ausbeuten. Die beiden realen Proben waren jedoch relativ niedrig belastet, so daß eine verzögerte Extraktion möglicherweise unterhalb der Nachweisgrenze lag. Für das hochkontaminierte 'Trafofundament' werden auch nach 32 Stunden noch PCB aus der Probe extrahiert (Abb. 4.5).



Die dargestellten Ausbeuten stellen Mittelwerte von je zwei Messungen dar. Nach 48 Stunden liegt die Ausbeute um ca. 2 % über dem nach 16 Stunden erreichten Wert. Bei Partikelabmessungen unterhalb von 400 μm (Tab. 3.1) ist eine ausschließliche Verursachung der Verzögerung durch Lösungsdiffusion in Makroporen unwahrscheinlich. Vergleichbar langsame Fortschritte nach langen Extraktionszeiten haben MATTHIASSEN ET AL. [275] bei der PCB-Extraktion aus nativ belasteten Seesedimenten beobachtet. Als Ursache vermuten sie eine Einlagerung der PCB in Mikroporen.

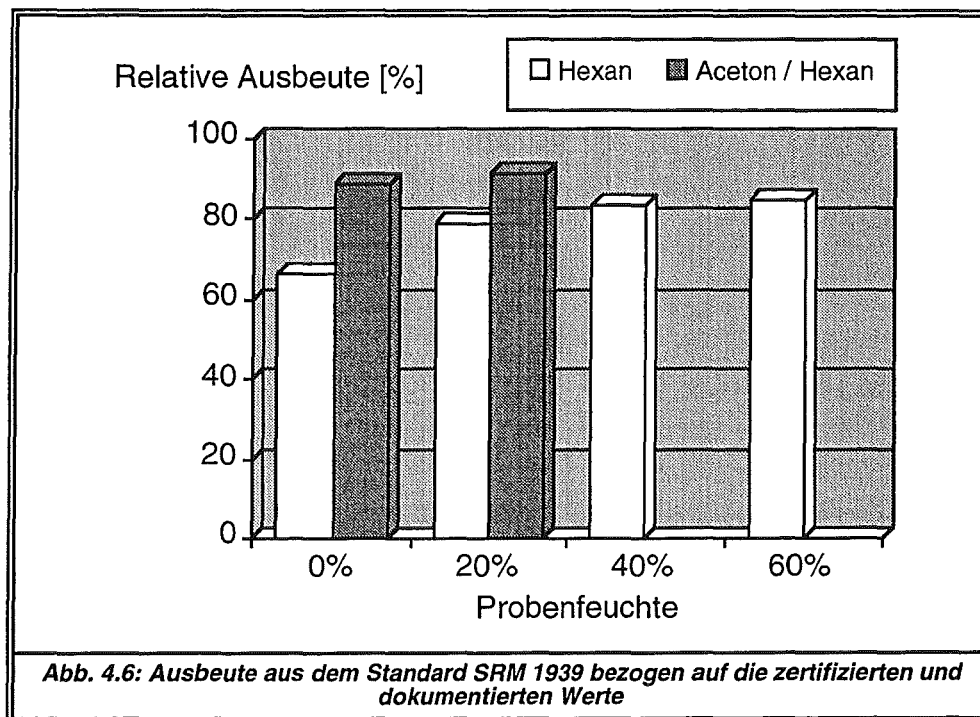
Aus Gründen der Vergleichbarkeit mit anderen Analysen - sowohl innerhalb dieser Arbeit als auch mit der Literatur - wurden die Proben des 'Trafofundaments' nach HDE-Versuchen durchweg nur 16 Stunden lang eluiert. Die Erkenntnisse aus Abb. 4.5 sind jedoch bei der Diskussion der HDE-Versuche mit dieser Probe kritisch zu berücksichtigen.

4.1.5. Einfluß des Lösemittels

Statt reinen n-Hexans, wie von der DIN 38 414 T20 vorgegeben, werden häufig polare Lösemittel oder Mischungen aus n-Hexan und Aceton zur Extraktion verwendet [12,13,270,272-274]. Die Extraktion der dotierten Proben und der real kontaminierten Probe 'Schredderplatz' mit einer 1:1 (v:v)-Mischung aus Aceton und n-Hexan anstelle der reinen Hexan-Elution zeigte keine Verbesserungen. In den Fällen des Aceton-Hexan-Gemischs war jedoch besonders bei der real kontaminierten Probe der Anteil der Koextrakte deutlich höher. Dies zeigte sich vor allem nach der für das Clean-Up erforderlichen Einengung von rund 70 mL auf unter 100 μL . Die Extrakte der realen Probe ließen sich kaum noch mit einer Spritze aufnehmen und auf die Kieselgel-Säulen überführen. Auch die aufkonzentrierten Aceton-Hexan-Extrakte der dotierten Proben wiesen vermehrt unlösliche Anteile auf, wobei unklar blieb, ob es sich um Huminstoffe oder Kondensationsprodukte des Acetons handelte. Bei der Probenaufarbeitung bis einschließlich des Clean-Ups können Koextrakte und kolloidale Bestandteile die Wiederfindung der PCB beeinträchtigen. Daher wurde für die weiteren Untersuchungen zunächst reines n-Hexan als Lösemittel bevorzugt.

Im späteren Verlauf dieser Arbeit erfolgte eine Überprüfung der Analytik anhand des zertifizierten Sedimentstandards SRM 1939 des NIST (Promochem, Wesel). Zur Zertifizierung dieses Sediments wurden verschiedene analytische Methoden eingesetzt [302]. Für einzelne PCB-Kongenere betragen die methodenbedingten Abweichungen in der Regel weniger als 14 %, in einem Fall (PCB 101) jedoch immerhin 44 %. Die Streuungen werden im wesentlichen mit der je nach Methode verschiedenen unzureichenden Auflösung und chromatographischen Trennung der Kongenere begründet. Die Referenzmethode mit den überwiegend höchsten Ausbeuten sieht eine nacheinanderfolgende, jeweils 16-stündige Soxhlet-Extraktion mit 1:1 Hexan-Methanol-Lösung und 1:1 Hexan-Aceton-Lösung der auf 83 % befeuchteten Probe vor. Für PCB 28 ist die Konzentration im Sediment zertifiziert, für die PCB 52, 101, 138 und 180 sind die Ergebnisse zusätzlich dokumentiert.

Dieser Standard wurde ebenfalls noch einmal wahlweise mit reinem n-Hexan oder der 1:1 Aceton-Hexan-Lösung extrahiert, jeweils bei verschiedenen Bodenfeuchten. Abb. 4.6 zeigt die Wiederfindungen für die Summe der fünf zertifizierten bzw. dokumentierten Leitsubstanzen in Abhängigkeit von der Probenfeuchte.



Die Ausbeuten sind durchweg niedriger als die Referenzwerte. Dabei liegen insbesondere die Ergebnisse von PCB 28 deutlich unter dem zertifizierten Wert (ohne Abbildung). Gegenüber den anderen drei realen Proben zeigen sich bei dieser Probe zwei Unterschiede: 1) Bei Einsatz von reinem Hexan nimmt die Wiederfindung mit der Feuchte zu; bei den anderen realen Proben war keine Verbesserung der Ausbeute durch Befeuchtung zu beobachten. 2) Bei vergleichbaren Feuchten wird mit dem Aceton-Hexan-Gemisch signifikant mehr extrahiert als mit reinem Hexan; bei der Probe 'Schredderplatz' wie auch bei den dotierten Proben hatten sich keine höheren Ausbeuten ergeben.

Bei anschließenden Kontrollextraktionen der anderen beiden realen Proben mit dem Aceton-Hexan-Gemisch zeigte sich für die Probe 'Trafobundament' keine Veränderung gegenüber der Extraktion mit reinem Hexan. Bei einer mittels HDE auf einen relativen Restgehalt von etwa 10 % vorextrahierten Probe des 'Industrieabbruchs' dagegen ergaben sich signifikant höhere Ausbeuten als mit reinem Hexan.

Zusammenfassung der Ergebnisse

Die obigen Untersuchungen zum Einfluß von Probenfeuchte, Elutionszeit und -mittel zeigen die generell unterschiedlichen Einflüsse der Parameter in verschiedenen Böden auf (Tab. 4.1). Selbst zwischen den real kontaminierten Proben sind die Er-

gebnisse nicht immer übertragbar. Eine genaue Ursachenergründung ist nur anhand weiterer systematischer Untersuchungen möglich.

Abhängigkeit von	Dotierte Böden	Industrieabbruch	Schredderplatz	Trafofundament	SRM 1939
Elutionszeit ¹⁾	nein	(nein) ³⁾	(nein) ³⁾	ja	- 4)
Probenfeuchte ²⁾	ja	nein	nein	nein	ja
Lösemittel Hexan vs. Aceton - Hexan	nein	ja	nein	nein	ja
Tab. 4.1: Abhängigkeiten der PCB-Analysen von den Elutionsbedingungen					

1) Bei Verlängerung der Elution über 16 h hinaus

2) Änderungen bis zu 20 % Feuchte

3) Verzögerte Extraktion eventuell wegen Unterschreitung der Nachweisgrenze nicht zu erkennen

4) Nicht bestimmt

Die im Rahmen dieser Arbeit angewandte Analyse-Methode (16 Stunden Extraktion mit Hexan; Befeuchtung der dotierten Proben vor der Elution) ist nach den bisherigen Erfahrungen für die dotierten Böden vollkommen zufriedenstellend. Beim 'Trafofundament' kann ein geringer Anteil der Schadstoffe nicht innerhalb der Extraktionszeit gewonnen werden. Bei einer vorextrahierten und daher niedrig konzentrierten Probe des Materials 'Industrieabbruch' ist die Extraktion mit reinem n-Hexan ebenfalls nicht ganz vollständig.

Folgende Erkenntnisse aus der analytischen Methodenentwicklung sind auch für die Diskussion der HDE-Versuche aufschlußreich:

- Clean-Up: Niedriger chlorierte PCB gehen tendenziell stärkere Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen ein. Vermutlich sind die Wechselwirkungen darüber hinaus auch durch die Molekülgeometrie, also sterisch bestimmt.
- Einfluß der Probenfeuchte: Eine Befeuchtung der dotierten Proben führt - insbesondere bei humusreichen Proben - zu besseren Ausbeuten. Mögliche Ursachen sind eine Verdrängung der Schadstoffe von Adsorptionsstellen durch Wassermoleküle sowie eine Quellung von Bodenbestandteilen.
- Einfluß der Elutionszeit: Auch nach mehr als 32 Stunden werden aus der Probe 'Trafofundament' noch PCB eluiert. Vermutlich unterliegen die Schadstoffe einer Transportbehinderung in Mikroporen.

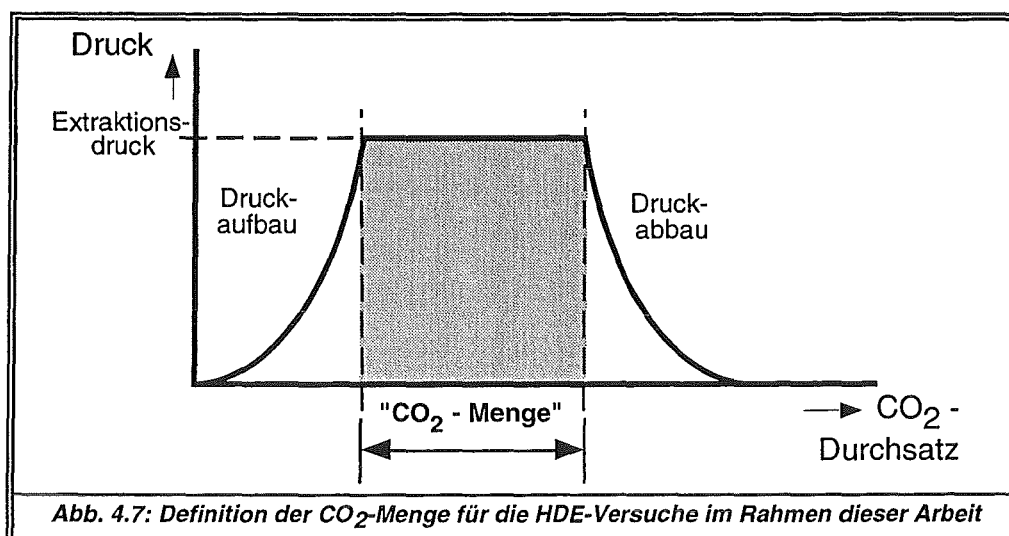
4.2. Hochdruckextraktion von PCB aus dotierten Böden

Vorbemerkungen

Die durchgesetzte CO_2 -Menge gehört zu den wichtigen Parametern der Hochdruckextraktion. Ihre exakte Bestimmung erweist sich jedoch wegen der Vorgänge beim Druckauf- und -abbau als problematisch. Wegen der mit der Druckänderung verbundenen Dichteänderung strömen bereits beim Druckaufbau beträchtliche Mengen an Lösemittel durch die Schüttung. Ähnliches gilt für den Druckabbau. Während dieser Phasen ist jedoch die Dichte über weite Bereiche schon (beim Druckaufbau) bzw. noch (beim Druckabbau) hinreichend groß, um beträchtliche Anteile an Schadstoffen zu lösen und zu transportieren. Folgende Schwierigkeiten ergeben sich für die Quantifizierung der effektiven CO_2 -Menge in diesen Phasen:

1. Die Dichte, und damit das Lösevermögen, ändert sich laufend. Es liegt eine gegenüber der angestrebten Extraktionsdichte geringere, sich kontinuierlich ändernde Lösekapazität vor.
2. Der Druckaufbau erfolgte bei dieser Arbeit stets von der Eintrittsseite des Extraktors her, der Druckabbau zur Austrittsseite hin. An der jeweils gegenüberliegenden Seite blieb das Ventil verschlossen. Dort ruht die fluide Phase trotz der Dichteänderung weitgehend. Am jeweils offenen Ende dagegen erreicht sie ihre höchsten Geschwindigkeiten. Also auch hinsichtlich der Strömung in der Schüttung liegen undefinierte Verhältnisse vor.

Gerade beim Druckaufbau zu Beginn der Extraktion erfolgt in der Regel eine beträchtliche Schadstoffextraktion. Dieser Effekt tritt verstärkt im Eintrittsbereich auf, da hier während des Druckaufbaus die höchsten Volumenströme vorliegen. Andererseits ist beim Druckabbau denkbar, daß im Fall hoher Fluidbeladung Schadstoffe wieder ausfallen und am Boden adsorbieren. Hiervon wäre besonders der Austrittsbereich betroffen.



In dieser Arbeit ist die durchgesetzte CO_2 -Menge einheitlich durch den Anteil definiert, der bei vollem Extraktionsdruck und beidseitig geöffneten Ventilen die Schüttung durchströmt (Abb. 4.7).

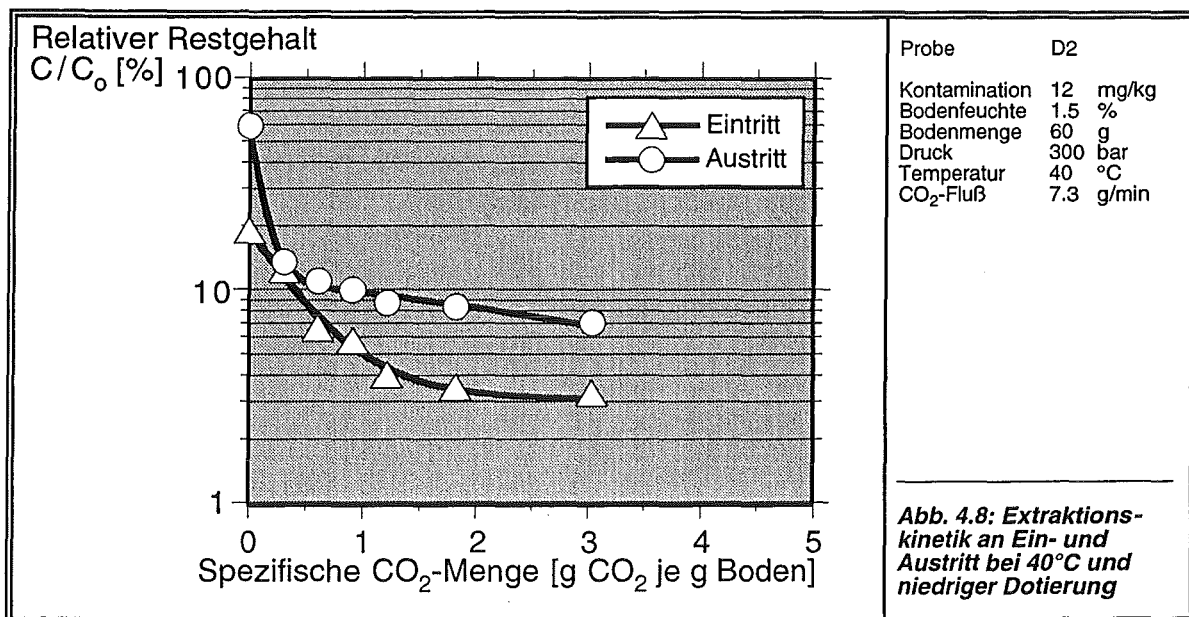
Der folgende Abschnitt stellt die Extraktionsergebnisse bei den PCB-dotierten Böden vor. Dabei erfolgt eine Untergliederung nach den Einflüssen der Parameter

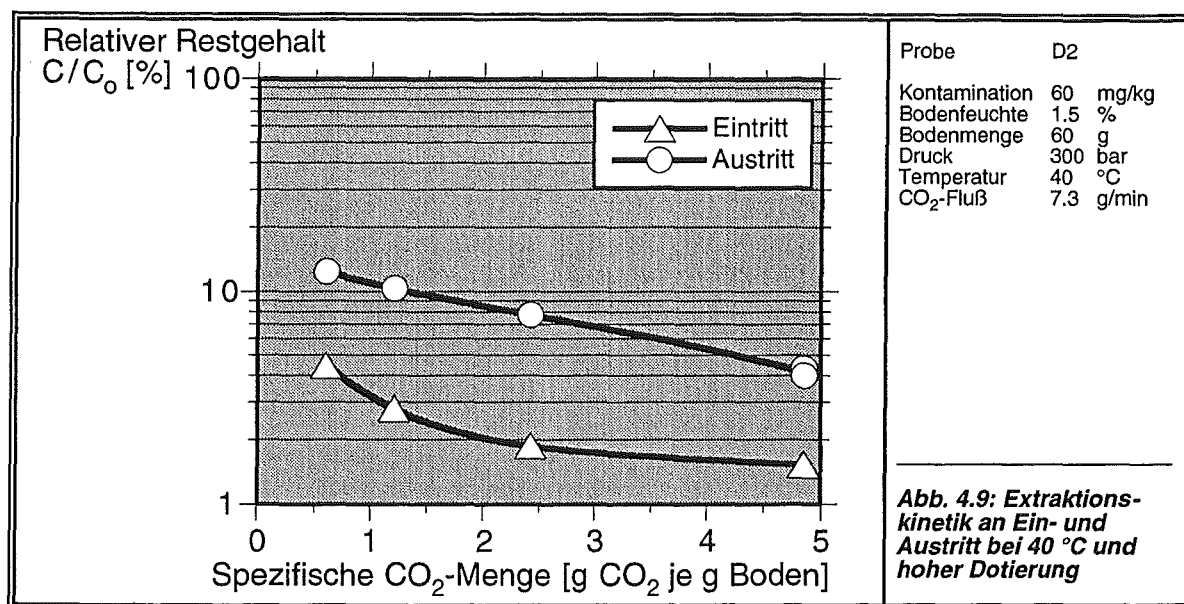
- Extraktionstemperatur und PCB-Konzentration
- Bodenfeuchte
- Bodenzusammensetzung
- Extraktionsdruck
- Partikelgröße
- Schleppmittel

Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit dieser Parameter ist eine strenge Trennung der Ergebnisse und deren Diskussion nicht immer möglich. Anhand der Einflüsse von Temperatur und PCB-Konzentration soll zunächst ein Eindruck von den üblichen Extraktionsverläufen vermittelt werden. Anschließend wird mit der Bodenfeuchte ein auch für die weiteren Versuche zentraler Parameter dargestellt und eingehend diskutiert. Von den übrigen Parametern nimmt schließlich der Schleppmitteleinsatz noch einmal einen größeren Raum ein, denn dort zeigen sich deutliche und insbesondere unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten interessante Verbesserungen der Extraktion.

4.2.1. Einfluß von Extraktionstemperatur und PCB-Konzentration

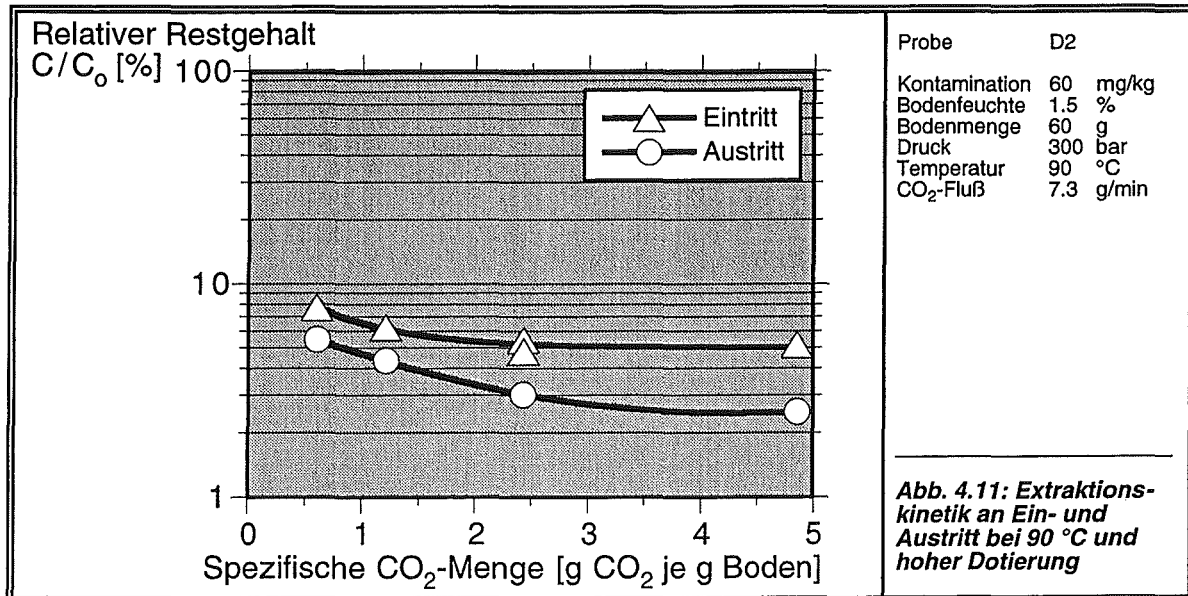
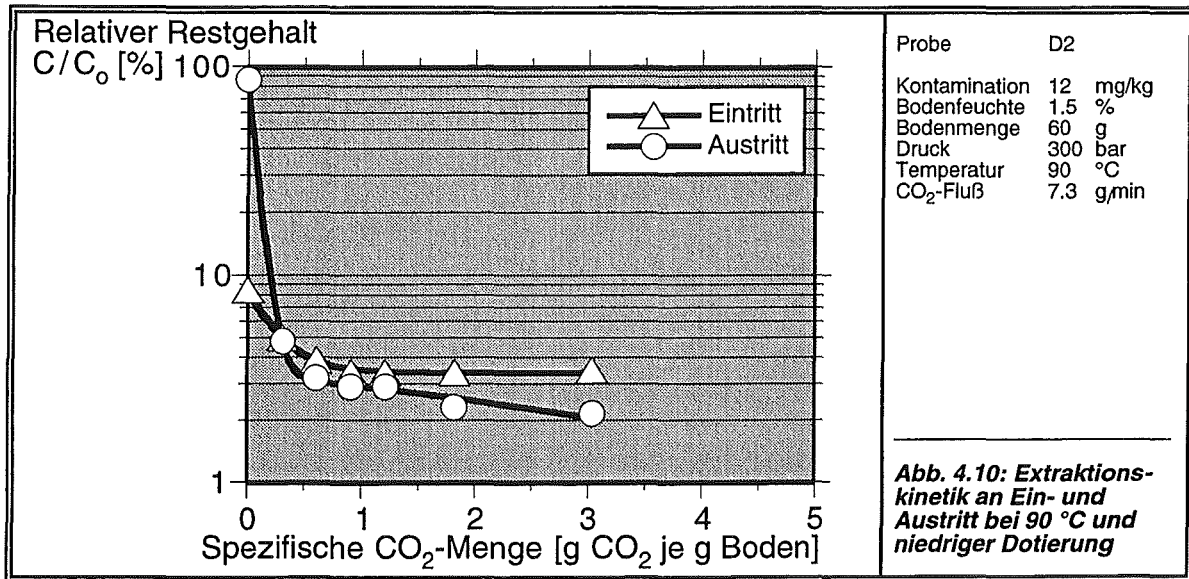
Die Abbildungen 4.8 und 4.9 zeigen die Extraktionskinetik bei 40 °C und 300 bar für die niedrig und die hoch dotierte Probe D2. Dargestellt sind die auf die Ausgangskonzentration bezogenen Restgehalte nach der Extraktion in Abhängigkeit von der spezifischen CO_2 -Menge für die Ein- und Austrittsproben der Schüttung.





- Bei beiden Konzentrationsniveaus nehmen die Restgehalte zu Beginn der Extraktion rasch ab. Anschließend erfolgt ein Übergang zu einem deutlich langsameren Extraktionsfortschritt. Als Ursachen kommen dafür die im Lauf der Extraktion zunehmenden diffusiven Transportbehinderungen in Betracht sowie die mit abnehmenden Konzentrationen relativ größeren Anteile stark gebundener Schadstoffe.
- Allein durch Druckauf- und -abbau (Menge: '0', Abb. 4.8) ist bei der niedrig dotierten Probe bereits ein großer Schadstoffanteil extrahiert. Dies bestätigt die Bedeutung der bereits während der Verdichtung erfolgenden Extraktion. Bei der hohen Dotierung wurden keine Versuche mit '0'-Durchsatz durchgeführt.
- Eine Verzögerung der Extraktion am Austritt ist zwar erkennbar, fällt jedoch nicht sehr stark aus. Auch bei der hohen Dotierung (Abb. 4.9), wo sich die Schadstoffanreicherung im Lösemittel eher limitierend auf die Extraktion auswirken sollte, sind am Austritt schon bei geringer spezifischer CO₂-Menge mehr als 90 % der Schadstoffe extrahiert. Die sich anschließenden flachen Verläufe sowie die geringen Unterschiede zwischen Ein- und Austritt deuten darauf hin, daß die Beladung des Lösemittels am Extraktoraustritt relativ gering ist. Ein beträchtlicher Teil der Lösekapazität könnte demnach noch in weiter stromabwärts liegenden Schüttungsbereichen ausgenutzt werden.
- Die niedrig dotierte Probe (Abb. 4.8) zeigt gegenüber der hoch beladenen Probe (Abb. 4.9) bei vergleichbarer spezifischer CO₂-Menge am Eintritt geringfügig höhere Restgehalte. Der hemmende Einfluß der Adsorption hängt von der absoluten Schadstoffkonzentration ab. Bezogen auf eine höhere Ausgangsbeladung erfolgt dann aber eine gleichwertige Hemmung bei niedrigeren relativen Werten. Die höheren Restgehalte am Austritt im Fall der hohen Dotierung sind vermutlich in der stärkeren Anreicherung der PCB im Lösemittel und des daher geringeren treibenden Potentials begründet.

Gegenüber den Extraktionen bei 40 °C weisen die Ergebnisse bei 90 °C (Abb. 4.10 und 4.11) einige Unterschiede auf:



- Bei '0'-Durchsatz weist die Eintrittsprobe des niedrig kontaminierten Bodens (Abb. 4.10) einen geringeren Restgehalt auf als bei 40 °C (Abb. 4.8), die Austrittsprobe dagegen einen größeren. Am Eintritt macht sich beim Druckaufbau die unter erhöhten Temperaturen leichtere Desorption bemerkbar. Bei der Expansion jedoch erreicht die Dichte, schneller als bei 40 °C, Werte, bei denen gelöste Schadstoffe wieder ausfallen. Da die Expansion zum Austritt hin erfolgt, werden diese abgeschiedenen Schadstoffe teilweise zum Austrittsbereich transportiert.
- Schon nach geringen CO₂-Durchsätzen liegen bei beiden Dotierungsniveaus die Restgehalte am Austritt unter den entsprechenden Werten am Eintritt.
- Am Austritt liegen die Restgehalte bei 90 °C niedriger als bei 40 °C, am Eintritt dagegen eher etwas höher.

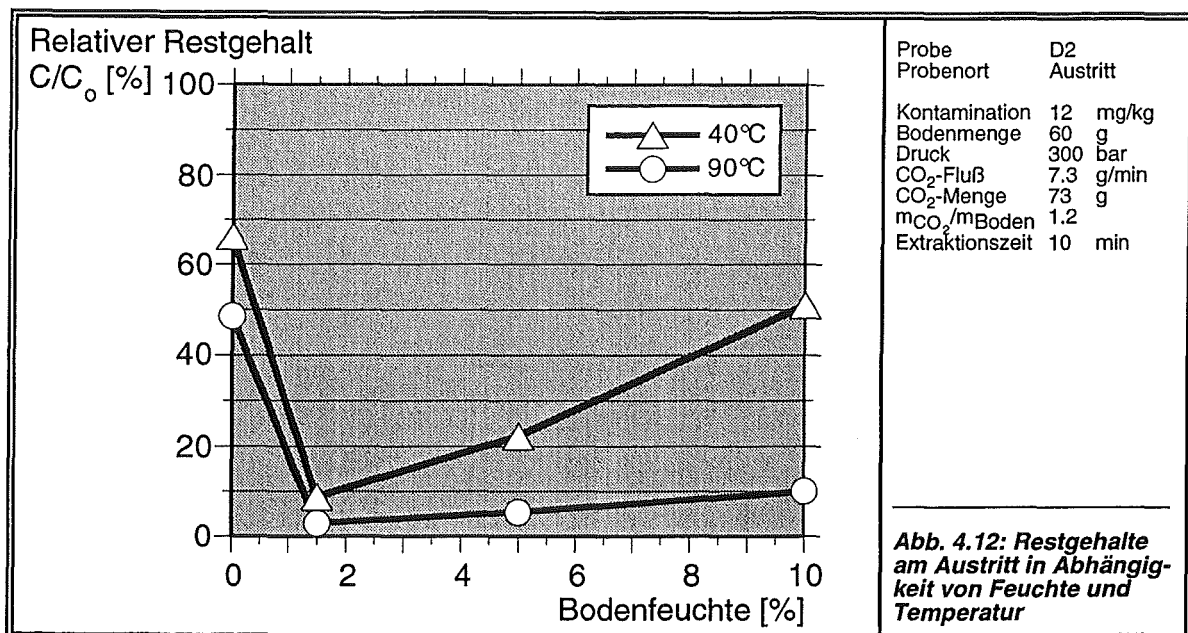
Die Ursachen für die vergleichsweise schlechten Ergebnisse am Eintritt bei 90 °C werden anhand einer Betrachtung des Feuchteinflusses auf die Extraktion deutlich.

4.2.2. Einfluß der Bodenfeuchte

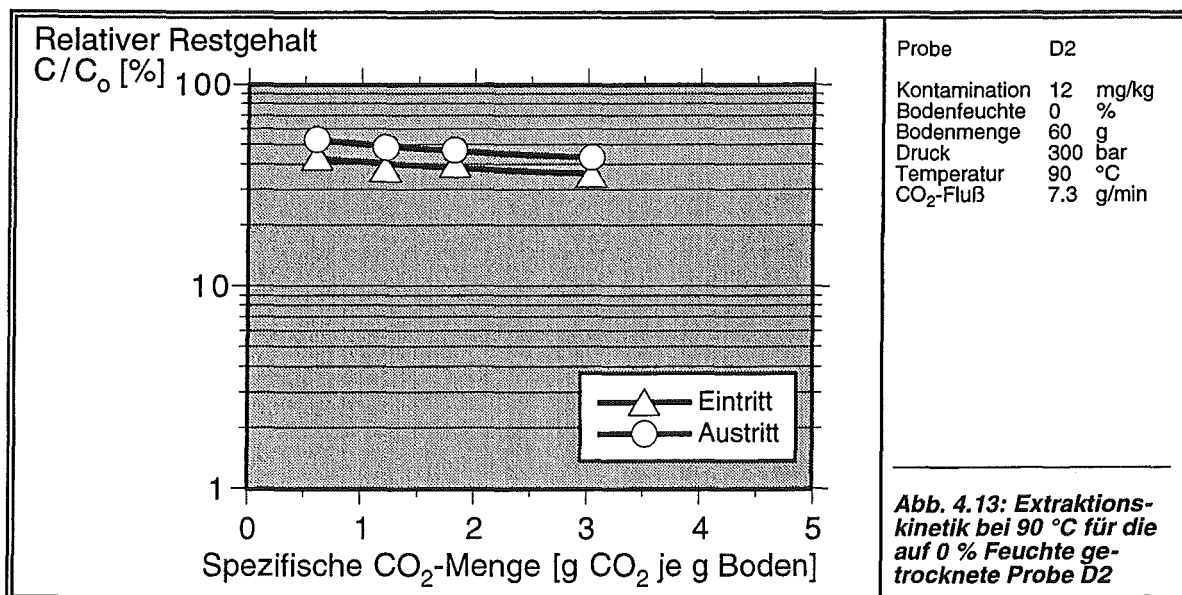
Wie der Literaturübersicht in Abschnitt 2.4. und den Ergebnissen zur analytischen Wiederfindung bei den dotierten Proben (Abschnitt 4.1.3) zu entnehmen ist, kann die Bodenfeuchte einen beträchtlichen Einfluß auf das Verhalten der PCB im Boden haben. Beim Schadstoffeintrag in einen sehr feuchten Boden ist der Zugang zu den polaren mineralischen Adsorptionsstellen behindert, weil das Wasser dort bevorzugt adsorbiert. Die PCB werden dann überwiegend in die hydrophobere Huminstoffmatrix eingelagert. Während der Hochdruckextraktion gehen die gelösten und damit mobilisierten PCB im feuchten Boden ebenfalls nur geringe Wechselwirkungen mit den polaren Oberflächen ein. Erfolgt die Extraktion dagegen in einem stark getrockneten Boden, so erhalten die mobilisierten PCB zu den polaren Oberflächen einen verbesserten Zugang. Die daraus resultierenden zusätzlichen Wechselwirkungen erschweren entsprechend die Schadstoffextraktion. Neben diesem thermodynamischen Einfluß der Feuchte sind aber auch Auswirkungen bei den kinetischen Vorgängen wahrscheinlich. Durch die mit der Trocknung einhergehende Schrumpfung von Bodenbestandteilen oder -aggregaten können Verfügbarkeit und Transport der PCB beeinflusst werden (Abschnitt 2.4.2.2.1.). Sowohl in thermodynamischer als auch in kinetischer Hinsicht ist also bei sehr geringer Feuchte eine erschwerte PCB-Extraktion zu erwarten.

Zur Untersuchung des Feuchteinflusses wurden niedrig dotierte Proben des Bodens D2 im getrockneten (0 % Feuchte) und im befeuchteten Zustand (5 und 10 % Feuchte) extrahiert. Abb. 4.12 zeigt die bei 40 und 90 °C für eine spezifische Lösemittelmenge von 1.2 g CO₂ je g Boden erzielten Restgehalte der Austrittsproben. Die Lösemittelmenge ist bewußt gering gewählt, damit sich kinetische oder thermodynamische Hemmungen der Extraktion noch deutlich erkennen lassen.

- Bei erhöhter Temperatur liegen die Restgehalte durchweg niedriger.
- Bei Feuchten über dem Lufttrocknungswert (1.5 %) nehmen die Restgehalte insbesondere für 40 °C deutlich zu. Das Wasser benetzt mit zunehmender Feuchte die Bodenoberflächen und die Schadstoffe, der Stofftransport wird entsprechend erschwert [12].
- Zu sehr niedrigen Feuchten hin verschlechtern sich für beide Temperaturen die erzielten Ergebnisse drastisch. Bereits eine vergleichsweise geringe absolute Feuchteabnahme ist dabei für diese Verschlechterung ausschlaggebend.



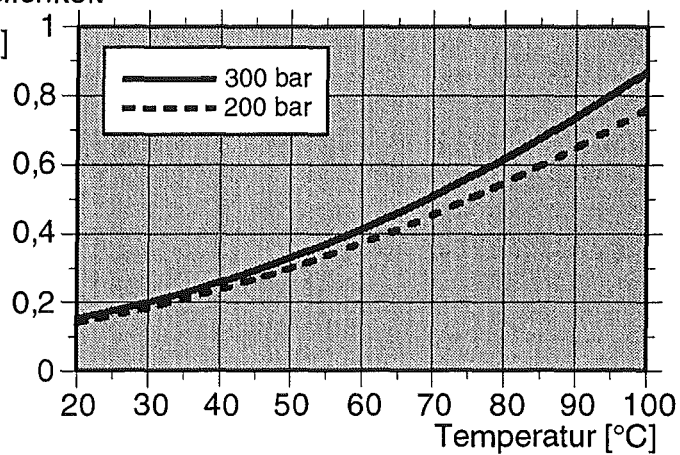
Bei 0 % Feuchte und hoher Temperatur liegen - anders als im luftgetrockneten Zustand (Abb. 4.10) - die Restgehalte am Austritt über denen des Eintritts (Abb. 4.13).



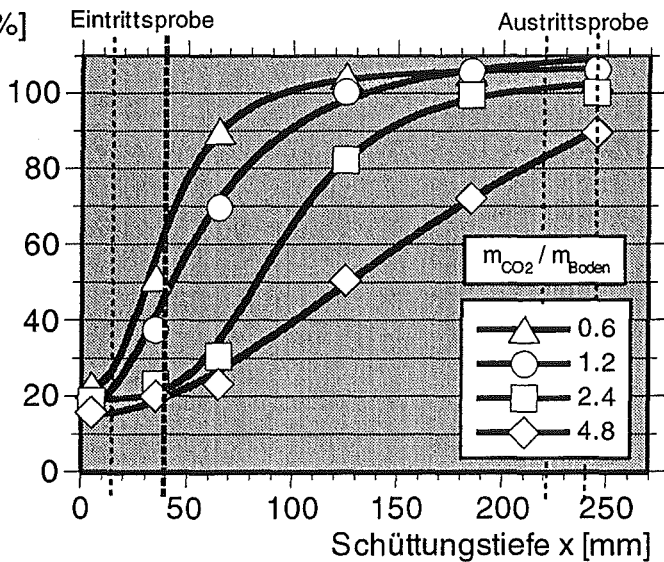
Eine Ursache für die bei 90 °C vergleichsweise schlechten Extraktionsergebnisse am Eintritt liegt in der Koextraktion von Wasser aus dem Boden. Die Löslichkeit von Wasser in überkritischem CO₂ ist prinzipiell nur gering (Abb. 4.14). Sie reicht aber aus, um vor allem bei niedriger Bodenfeuchte im Lauf der Extraktion eine deutliche relative Feuchteminderung herbeizuführen. Dies bestätigen die Abb. 4.15 und 4.16. Dargestellt sind die relativen Restfeuchten im Boden D2 über der Schüttungstiefe nach Extraktion bei 40 und 90 °C. Die Feuchten wurden jeweils auf den Ausgangswert von 1.5 % bezogen. Zur Orientierung sind in beiden Diagrammen zusätzlich die üblichen Probennahmestellen für die PCB-Analytik ('Ein-' und 'Austrittsprobe') aufgeführt.

H₂O-Löslichkeit

[Gew.-%]

Abb. 4.14: Löslichkeit von H₂O in überkritischem CO₂ nach WIEBE u. GADDY [318-320]

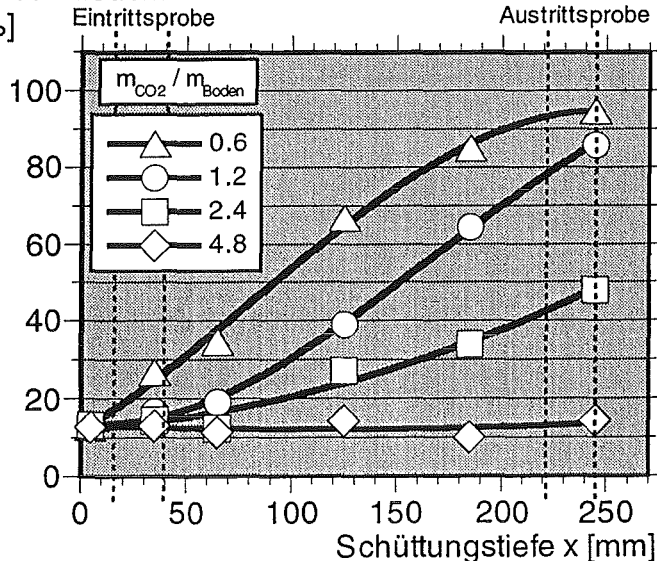
Relative Restfeuchte

C/C₀ [%]

Probe	D2
Kontamination	0 mg/kg
Bodenfeuchte	1.5 %
Bodenmenge	60 g
Druck	300 bar
Temperatur	40 °C
CO ₂ -Fluß	7.3 g/min

Abb. 4.15: Verlauf der relativen Restfeuchten bei 40 °C über der Schüttungstiefe

Relative Restfeuchte

C/C₀ [%]

Probe	D2
Kontamination	0 mg/kg
Bodenfeuchte	1.5 %
Bodenmenge	60 g
Druck	300 bar
Temperatur	90 °C
CO ₂ -Fluß	7.3 g/min

Abb. 4.16: Verlauf der relativen Restfeuchten bei 90 °C über der Schüttungstiefe

Bei 90 °C (Abb. 4.16) erfolgt eine relativ schnelle Trocknung im Eintrittsbereich. Damit erschwert sich aber nach Abb. 4.12 auch deutlich die Extrahierbarkeit der verbliebenen PCB. Am Austritt dagegen ist die Schüttung länger feucht. Die Extraktionsbedingungen bleiben also während dieses Zeitraums gegenüber dem Eintritt vergleichsweise günstig. Daher sind auch am Austritt niedrigere PCB-Restgehalte als am Eintritt möglich (Abb. 4.10 und 4.11).

Bei 40 °C (Abb. 4.15) zeigt sich zwar auch eine beträchtliche Trocknung am Eintritt. Ein limitierender Einfluß dieser Trocknung auf die PCB-Extraktion ist aber nicht zu erkennen. Die PCB-Restgehalte der Eintrittsproben sind niedriger als die der Austrittsproben (Abb. 4.8 und 4.9).

Trotz der deutlichen Trocknung bei 40 °C liegen die mittleren Restfeuchten im Eintrittsbereich durchweg über den entsprechenden Werten bei 90 °C. Abb. 4.12 läßt erwarten, daß besonders bei sehr niedrigen Wassergehalten schon geringe Feuchteunterschiede eine große Auswirkung auf die Extrahierbarkeit der PCB haben.

Für die Untersuchungen im Labormaßstab sind zwei Schlüsse zu ziehen:

- Der Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur ist grundsätzlich problematisch. Die Probenfeuchten sind dort häufig nicht genau gemessen oder angegeben. Zudem werden überwiegend geringe Bodenmengen eingesetzt, bei denen eine schnelle Trocknung und damit eine Veränderung in den generellen Extraktionsbedingungen eintritt. Dies erklärt möglicherweise auch die oftmals uneinheitlich dokumentierten Ergebnisse zu den Parametervariationen (Abschnitt 2.6.).
- Die Vergleichbarkeit ist aber auch innerhalb dieser Arbeit eingeschränkt. Die Trocknung kann eine andere Auswirkung in unterschiedlich hoch kontaminierten Proben haben oder - bei gleichem Kontaminationsgrad - in Böden, die nach Lufttrocknung verschiedene Restfeuchten aufweisen.

Probleme dieser Art sind eventuell dadurch zu umgehen, daß das Lösemittel bereits vor dem Durchströmen der Schüttung bei Extraktionstemperatur mit Wasser abgesättigt wird. Somit kann keine weitere Feuchteextraktion mehr aus dem Boden erfolgen. Diese Vorgehensweise wurde jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

4.2.2.1. Mechanismen des Wassereinflusses

Der folgende Abschnitt behandelt die Mechanismen des Wassereinflusses und ihre jeweilige Bedeutung für die PCB-Extraktion.

- Bei sehr hohen Feuchten benetzt das Wasser als separate Phase die Bodenoberflächen. Das unpolare CO₂ kommt daher nicht in direkten Kontakt mit den adsorbierten Schadstoffen. Diese müssen erst in der wäßrigen Phase in Lösung gehen, um von dort aus im überkritischen Fluid gelöst zu werden.

Nach Abb. 4.12 muß diese Transportbehinderung bei 90 °C deutlich niedriger sein als bei 40 °C. Wie in Abschnitt 2.4. beschrieben, ist die Adsorption in wäßrigen Systemen überwiegend entropiegetrieben. Bei hohen Temperaturen ist daher eine eher geringere Konzentration der PCB in der wäßrigen Phase zu erwarten (Abschnitt 2.4.1.3.). Der mit der Temperatur zunehmende Entropieeinfluß führt aber auch dazu, daß sich die PCB stärker an der Grenzfläche der wäßrigen Phase zum unpolaren CO₂ anreichern und daher entsprechend schneller extrahiert werden.

Weitere mögliche Ursachen für die bei 90 °C geringere Transportbehinderung sind a) die mit der Temperatur zunehmenden Diffusionskoeffizienten in der wäßrigen Phase und b) die bei höherer Temperatur geringere Grenzflächenspannung der wäßrigen Phase zum überkritischen CO₂.

- Die Wirkung von koextrahiertem Wasser auf die PCB-Löslichkeit in CO₂ ist eher gering. Erstens liegt der Wasseranteil im CO₂ unterhalb von 1 % (Abb. 4.14). Zweitens zeigen Untersuchungen mit dem Schleppmittel Methanol [21,35,42-47], daß erst spezifische Wechselwirkungen des Schleppmittels mit dem Adsorptiv auch zu drastischen Erhöhungen der Löslichkeit führen. Dies ist jedoch im Fall von Wasser und PCB eher unwahrscheinlich. Drittens bedeutet die These von der erhöhten Löslichkeit im Umkehrschluß, daß in reinem CO₂ die Löslichkeit zu gering wäre. Dies aber ist durch die Untersuchungen von YU ET AL. [29] und DOOLEY ET AL. [13] (Tab. 2.5) sowie die Ergebnisse in trockenen Böden widerlegt.

Drei weitere, zu untersuchende Einflüsse des Wassers sind

- die feuchteabhängige Koextraktion natürlicher organischer Bodensubstanzen,
- die Quellung des Bodens oder von Bodenbestandteilen bei Befeuchtung,
- die Verdrängung der Schadstoffe von Adsorptionsstellen durch Wasser.

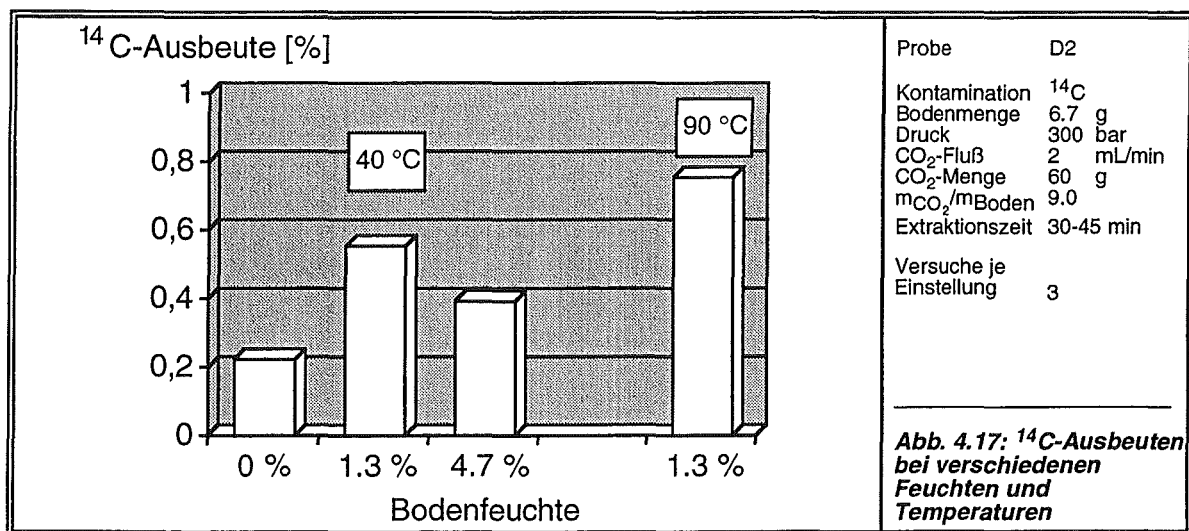
Diese werden im folgenden anhand weiterer Ergebnisse dokumentiert und diskutiert.

4.2.2.1.1. Feuchteabhängige Koextraktion von ¹⁴C-markiertem Humus

DOOLEY ET AL. [13] unterstützen ihre Vermutung über den förderlichen Einfluß von koextrahierter organischer Bodensubstanz auf die PCB-Extraktion mit dem um 17 % geringeren Glühverlust des Bodens nach der CO₂-Extraktion. In Gegenwart eines polareren Lösemittels wie Wasser sind intensivere Wechselwirkungen mit der organischen Matrix und damit eine stärkere Humusextraktion prinzipiell denkbar. Die koextrahierten Huminstoffe könnten stromabwärts wie ein Schleppmittel wirken und dort die PCB-Extraktion unterstützen.

Die Bestimmung der Extraktion organischer Bodensubstanz anhand der Änderung des Glühverlusts ist relativ ungenau. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit eine ¹⁴C-humushaltige, ansonsten schadstofffreie Lysimeter-Bodenprobe (Eigenschaften vergleichbar zu Probe D2) überkritisch extrahiert.

Abb. 4.17 zeigt die Ausbeuten bezogen auf die Radioaktivität des Bodens vor der Extraktion. Das Extraktorvolumen der für diese Studie eingesetzten HDE-Anlage beträgt 5 mL, also nur $\frac{1}{8}$ des Volumens für die PCB-Extraktion. Der Einfluß einer Probentrocknung durch CO_2 -Extraktion fällt daher möglicherweise stärker ins Gewicht.



Es werden durchweg weniger als 1 % der Radioaktivität extrahiert, also auch deutlich weniger organische Substanz als von DOOLEY ET AL. [13] angegeben. Damit bestätigt sich die bereits früher angesprochene Selektivität der CO_2 -Extraktion von Schadstoffen aus Böden. Wegen des hochmolekularen und polymeren Charakters verbleibt der weitaus überwiegende Teil der organischen Bodensubstanz im Boden. Die hier erzielten Ausbeuten liegen im Bereich anderer, in der Literatur dokumentierter Werte. SPITELLER [296,321] hat nach 4-stündiger Extraktion bei 75 °C und 260 bar 1-2 % des organischen Kohlenstoffs extrahiert. SCHULTEN und SCHNITZER [322] fanden in den CO_2 -Extrakten aus zwei stark humosen Böden nach 240 min Extraktion bei 80 °C und 375 bar 0.6-0.7 % der gesamten organischen Materie wieder.

Geht man davon aus, daß rund 1 % der natürlichen organischen Bodensubstanz extrahiert werden, so macht das bei einem Boden von 2 % Humusgehalt 0.2 % oder, bezogen auf das gesamte Bodengewicht, 200 mg/kg aus. Dies liegt in der Größenordnung einer üblichen PCB-Kontamination. Ein maßgeblicher Einfluß von Temperatur oder Feuchte über die Humusextraktion ist daher eher unwahrscheinlich. Bei großen Extraktoren mit tiefen Bodenschüttungen ist jedoch eine Anreicherung koextrahierter organischer Substanzen im Lösemittel und damit eine stärkere Schleppmittelwirkung möglich.

Die hohe Änderung des Glühverlusts in der Arbeit von DOOLEY ET AL. [13] ist möglicherweise dadurch bedingt, daß es sich um einen real kontaminierten Boden handelt, aus dem zahlreiche andere organische Schadstoffe extrahiert wurden. In diesem Fall ist eine beträchtliche Schleppmittelwirkung denkbar.

4.2.2.1.2. Feuchteabhängige Quellung des Bodens

Die Trocknung kann grundsätzlich zu einer Umstrukturierung von Huminstoffen oder zur Schrumpfung quellfähiger Tonminerale führen. Zudem hängen in Aggregaten von Mineralkörnern und Huminstoffen deren Bindungen vom Wassergehalt ab. Daher ist auch in den Aggregaten eine Schrumpfung mit abnehmender Feuchte zu beobachten [83]. Schadstoffe, die im feuchten und daher gequollenen Zustand in einzelne Bodenbestandteile oder in Aggregate eindringen konnten, sind nach einer Schrumpfung in ihrem Transport und ihrer Verfügbarkeit behindert.

Die Untersuchung des Einflusses dieser Vorgänge auf die PCB-Extraktion erfolgte anhand einer weiteren Versuchsreihe. Dazu wurden die humusärmste Probe, D1 (0.8 % Humus), und die humusreichste Probe, D4 (16 % Humus), bei jeweils drei verschiedenen Feuchten hoch dotiert:

- nach vorangegangener Trocknung auf 0 % Feuchte,
- bei der jeweiligen Lufttrocknungsfeuchte (D1: 1.5 %, D4: 5 %) und
- nach vorangegangener Befeuchtung auf 20 %.

Im Anschluß an die jeweiligen Dotierungen wurden alle Proben auf 0 % Feuchte getrocknet. Insgesamt ergaben sich somit für diese Versuchsreihe sechs verschiedene Proben, die jeweils unter gleichen Temperatur-, Druck- und Feuchtebedingungen extrahiert wurden.

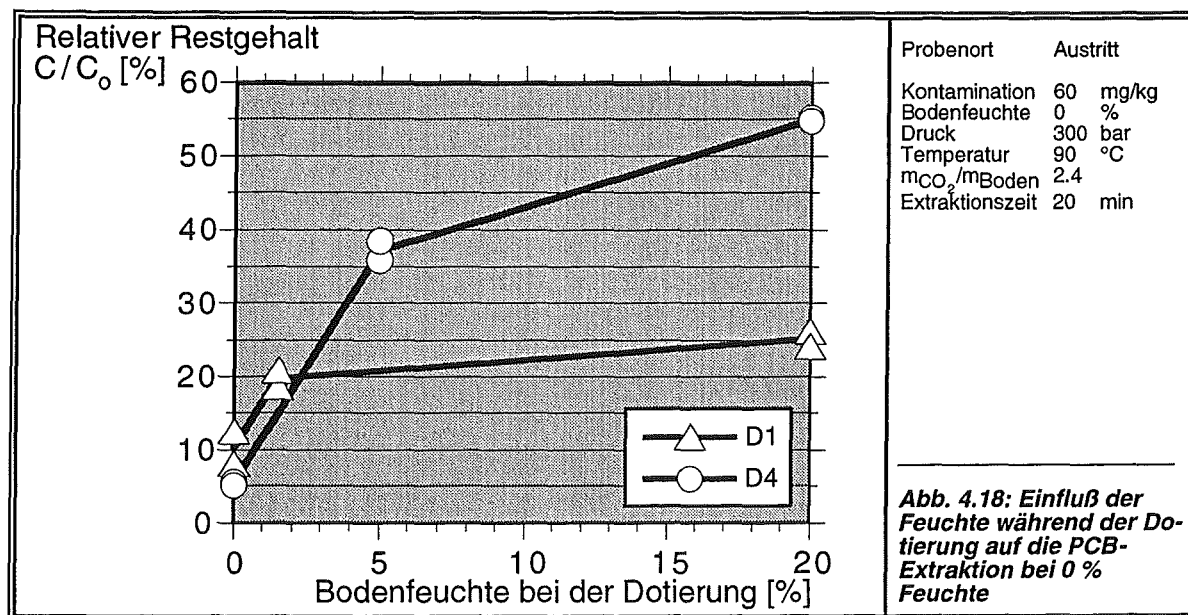


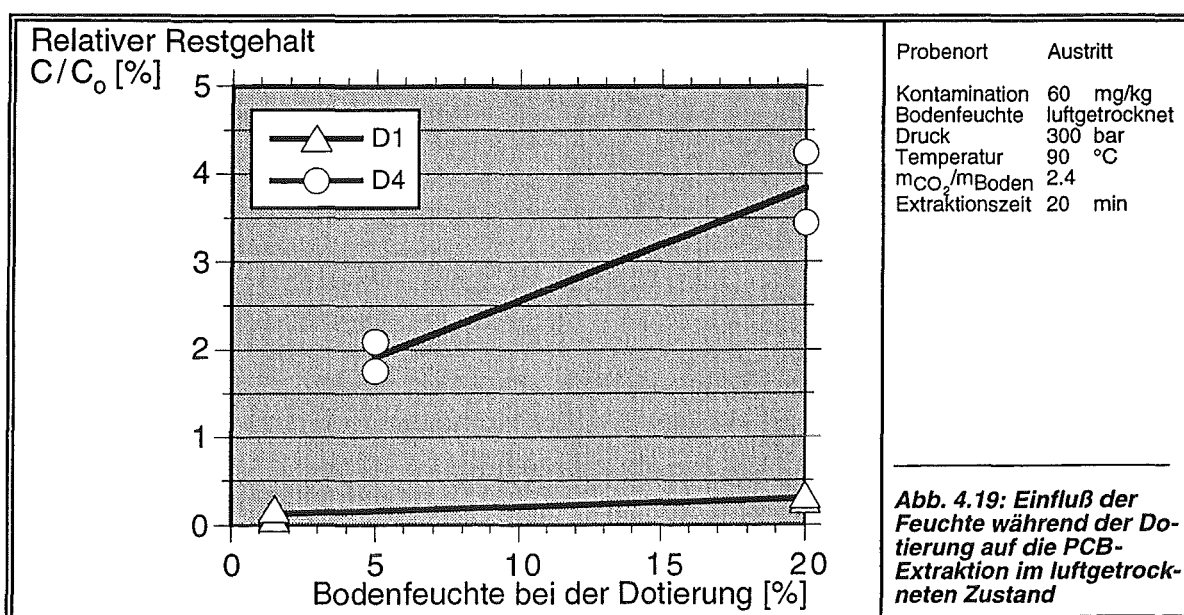
Abb. 4.18 zeigt die relativen Restgehalte in den sechs Proben für eine spezifische CO₂-Menge von 2.4 g CO₂ je g Boden und in Abhängigkeit von der Dotierungsfeuchte. Beide Böden weisen tatsächlich mit zunehmender Dotierungsfeuchte ein sehr viel schlechteres Extraktionsverhalten auf. Dabei fällt die Verschlechterung beim stark humosen Boden D4 deutlicher aus als beim schwach humosen Boden D1. Bei einer Dotierungsfeuchte von 0 % werden für den stark humosen Boden D4 sogar geringfügig niedrigere Restgehalte erzielt als für den Boden D1. Ein direkter Vergleich der

beiden Böden wird jedoch dadurch eingeschränkt, daß, wie auch schon die verschiedenen Lufttrocknungsfeuchten andeuten, beide Böden unterschiedliche Wasseraufnahmekapazitäten haben. Insofern liegen bei derselben Dotierungsfeuchte nicht notwendigerweise gleiche Verhältnisse vor.

Bei einer eingehenden Diskussion dieser Ergebnisse sind neben einer Transportbehinderung durch Schrumpfung grundsätzlich auch die thermodynamischen Auswirkungen der verschiedenen Dotierungsfeuchten in Betracht zu ziehen. Die Schadstoffe adsorbieren bei der Dotierung, abhängig vom Feuchtegehalt, an unterschiedlichen Stellen. Bei sehr feuchter Dotierung überwiegt, aufgrund der konkurrierenden Wasseradsorption, die Einlagerung in die Huminstoffe, während bei trockener Dotierung die mineralische Adsorption einen wesentlichen Beitrag leistet. Dabei sind die Wechselwirkungen an den polaren mineralischen Bindungsstellen stärker (Abschnitte 2.4.1.5. und 2.4.1.6.). Rein thermodynamisch sollte sich also die Extraktion der trocken dotierten Proben schwieriger gestalten. Dies ist aber nach Abb. 4.18 nicht der Fall. Folglich müssen bei den feucht dotierten Proben zusätzliche, stark extraktionshemmende Mechanismen in den Huminstoffen wirksam werden.

Dabei kommen vor allem Transportbehinderungen in Betracht. Bei der feuchten Dotierung verteilen sich die PCB weitgehend in der humosen Polymermatrix. Während der HDE müssen sie zunächst wieder aus dieser Matrix herausdiffundieren. Dabei dürfte jedoch die Diffusion durch molekulare Wechselwirkungen mit dem Huminstoffgerüst sowie aus sterischen Gründen deutlich behindert sein (Abschnitt 2.4.2.2.1.).

Um zu klären, inwieweit trocknungsbedingte Schrumpfungsvorgänge diese Transportbehinderung verstärken, wurden die luftfeucht und die bei 20 % Feuchte dotierten Proben zusätzlich auch im luftgetrockneten Zustand, aber unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen extrahiert (Abb. 4.19).



Auch im luftgetrockneten Zustand ist noch jeweils ein Unterschied in Abhängigkeit von der Dotierungsfeuchte zu erkennen. Alle vier Proben sind aber deutlich besser zu extrahieren als im ofentrockenen Zustand (0 % Feuchte, Abb. 4.18). Die erzielten Restgehalte bei luftfeuchter Extraktion liegen zum Teil um mehr als eine Größenordnung niedriger.

Zwar führt die Feuchtezunahme generell auch zu einer besseren Verdrängung der PCB von polaren Bindungsstellen. Wie aber die obigen Überlegungen gezeigt haben, ist die adsorptive Behinderung der Extraktion nicht dominierend. Folglich können auch die drastischen Unterschiede der Restgehalte nach Abb. 4.18 und 4.19 nicht überwiegend in der Verdrängungswirkung des Wassers begründet sein. Vielmehr ist zu vermuten, daß die Feuchteerhöhung von 0 % auf 1.5 % (Probe D1) beziehungsweise 5 % (Probe D4) zu einer Quellung der PCB-haltigen Bodenbestandteile, also der Huminstoffe, führt. Die Folge sind größere Netzweiten des Polymers sowie geringere molekulare Wechselwirkungen der PCB mit dem Huminstoffgerüst. Die PCB können daher wesentlich schneller aus der Matrix herausdiffundieren.

Vor diesem Hintergrund ist aber auch zu erwarten, daß bei der Dotierung im feuchten, gequollenen Zustand eine effektivere Einlagerung der Schadstoffe erfolgt. Bei der Dotierung im getrockneten, geschrumpften Zustand dagegen ist die Schadstoffabsorption in den Huminstoffen stark gehemmt. So erklärt sich auch die relativ gute Extrahierbarkeit bei Dotierungsfeuchte 0 % (Abb. 4.18). Die Schadstoffe dringen weniger weit und intensiv in die Huminstoffmatrix ein. Bei der anschließenden Extraktion kommt daher der diffusive Transportwiderstand deutlich weniger zum Tragen.

Einige Anmerkungen zu dieser Diskussion sollen im folgenden kurz dargestellt werden:

- Die Dotierungen bei 20 % Feuchte erfolgten mit jeweils 7 Tagen über einen deutlich längeren Zeitraum als diejenigen der restlichen vier Proben (jeweils 2 Stunden, Abschnitt 3.1.1.1.). Dies könnte prinzipiell eine intensivere Einlagerung in die Huminstoffe und damit die schlechtere Extrahierbarkeit verursacht haben. Der Vergleich der jeweils 2 Stunden lang dotierten Proben (0 % Feuchte und luftgetrocknet) zeigt aber, daß auch der Feuchteunterschied allein die Schadstoffeinlagerung und -extraktion deutlich beeinflusst.
- Die obige Diskussion hat die feuchteabhängige Quellung und Schrumpfung der Huminstoffe in den Vordergrund gestellt. Die bei der stark humosen Probe D4 besonders ausgeprägte Abhängigkeit von der Dotierungsfeuchte ist möglicherweise eine Bestätigung dafür. Dennoch können grundsätzlich auch andere Mechanismen, wie die mit der Feuchte variierende Konfiguration und Adsorption der Huminstoffe an den Mineralkörnern (Abschnitt 2.3.2.) oder die Quellung von Tonmineralen und Bodenaggregaten, einen Einfluß auf die Ergebnisse in Abb. 4.18 haben. Zur Klärung dieser Fragen sind ähnliche Versuche mit weiteren Matrices erforderlich.

- Eine großtechnische HDE von Böden bei 0 % Feuchte ist schon allein wegen des Trocknungsaufwands ausgeschlossen. Bei Lufttrocknungsfeuchte wirkt sich die Dotierungsfeuchte absolut nur noch gering auf die Extrahierbarkeit der PCB aus (Abb. 4.19). Dennoch liegt der Schluß nahe, daß bei der Optimierung der HDE generell Transport und Verfügbarkeit der Schadstoffe gewahrt bleiben oder sogar durch geeignete Versuchsbedingungen (z.B. Feuchte, pH-Wert, Temperatur, Lösemittel, Schleppmittel) verbessert werden müssen.
- Reale Proben sind bei der Kontamination überwiegend feucht. Dies läßt eine erschwerte Extrahierbarkeit erwarten, wenn, wie bei der CO₂-HDE üblich, die Feuchten vor der Extraktion reduziert werden.
- Aus der vorigen Überlegung ergibt sich auch, daß die bei dieser Arbeit übliche Dotierung (bei Lufttrocknungsfeuchte) hinsichtlich einer Annäherung an die Realität nicht optimal ist. Dies ist bei der Bewertung der erreichten Restgehalte zu berücksichtigen. Aus Gründen der Vergleichbarkeit wurden aber auch nach der Versuchsreihe zu Abb. 4.18 alle Proben weiter in derselben Weise dotiert. Unabhängig von der eben angedeuteten Einschränkung sollten sich auch bei dem hier gewählten Dotierungsverfahren wichtige Mechanismen und Einflüsse zeigen.

4.2.2.1.3. Feuchteabhängige Adsorption der PCB

Zur Bestimmung des Wassereinflusses auf die Verdrängung der PCB von polaren Adsorptionsstellen ist die Messung von Gleichgewichtsverteilungen bei unterschiedlichen Boden- und Fluidfeuchten sinnvoll [4,28,228,294]. Der dafür erforderliche Versuchsaufbau stand im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung. Die Gleichgewichtsverteilung bestimmt jedoch auch maßgeblich das treibende Potential bei der dynamischen, also kontinuierlich durchströmten Extraktion. Speziell durch den Vergleich der Restgehalte unterschiedlicher PCB-Kongenerer bei gleichen Extraktionsbedingungen lassen sich qualitative Rückschlüsse auf die Adsorption ziehen.

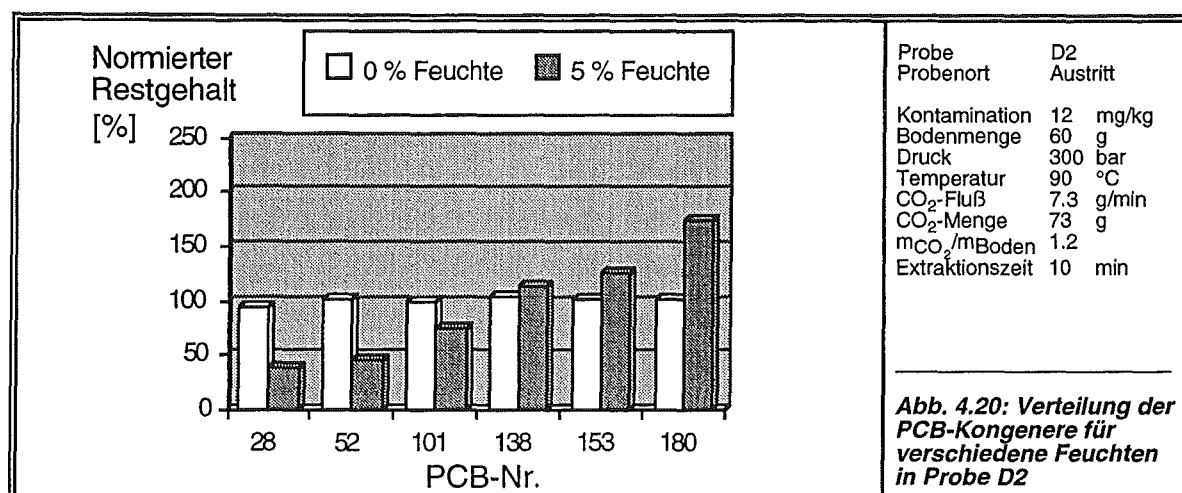
Abb. 4.20 zeigt für die niedrig dotierte Probe D2 die Restgehalte der sechs Leitsubstanzen am Extraktorausstritt nach Extraktion bei zwei verschiedenen Feuchten (0 und 5 %). Da die absoluten PCB-Gehalte der beiden Versuche stark variieren (Abb. 4.12), wurden die Ergebnisse zur besseren Vergleichbarkeit in folgender Weise normiert:

$$C_{i,\text{Norm.}} = \frac{C_i}{\frac{1}{6} \cdot \sum_{i=1}^6 C_i} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Es wird also jeweils die Konzentration eines Kongeners ins Verhältnis gesetzt zur mittleren Konzentration aller sechs Leitsubstanzen.

Wäre die Extrahierbarkeit im wesentlichen mit der CO₂-Löslichkeit korreliert, dann sollten sich bei den besser löslichen (niedriger chlorierten) PCB niedrigere Restgehalte zeigen [29]. Dies ist aber bei der getrockneten Probe (0 % Feuchte) nicht der

Fall. Alle Kongenere werden dort gleich gut extrahiert. Eine diffusive Transportbehinderung infolge von Schrumpfungen kommt zur Erklärung nicht in Betracht, denn danach müßten die kleineren (niedrig chlorierten) PCB besser zu extrahieren sein.



Als mögliche Ursache kommt vielmehr die kongenerspezifische Bindung der PCB am Boden in Betracht. Wie schon der Elutionsverlauf auf der polaren Kieselgelsäule beim Clean-Up zeigte (Abschnitt 4.1.2.), gehen niedrig chlorierte PCB tendenziell stärkere Wechselwirkungen mit polaren Oberflächen ein. Im trockenen Boden erfolgt keine Verdrängung durch Wassermoleküle. Die starke Adsorption führt dazu, daß die grundsätzlich höhere Löslichkeit in CO₂ bei der Extraktion nicht zur Entfaltung kommt. Bei Befeuchtung werden die PCB von den polaren Bindungsstellen verdrängt. Die Wechselwirkungen mit dem überkritischen Fluid bestimmen zunehmend die Extrahierbarkeit. Bei hohen Feuchten lösen sich unter den hydrophoben PCB die niedrig chlorierten noch am stärksten in der dann vorliegenden wäßrigen Phase im Boden (Abb. 2.12). Dies begünstigt gegenüber den höheren PCB den Stoffübergang ins überkritische Fluid und damit die Extrahierbarkeit.

HAWTHORNE ET AL. berichten ebenfalls über eine schlechte Wiederfindung der niedrigen PCB im Sedimentstandard des NIST bei Extraktion mit reinem CO₂ [268]. Erst der Übergang zu polareren, effektiver verdrängenden Lösemitteln oder zu höheren Temperaturen verbesserte die Ergebnisse [271].

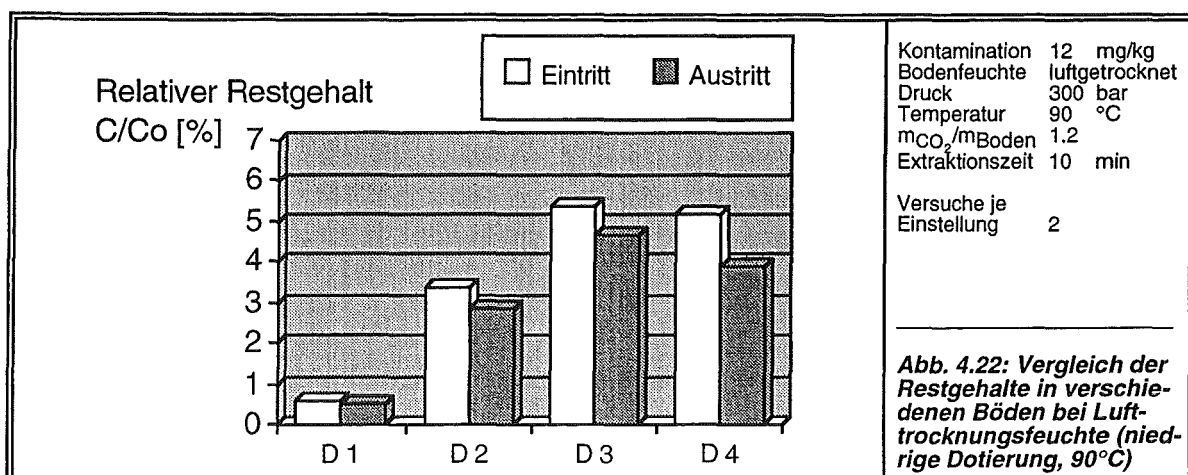
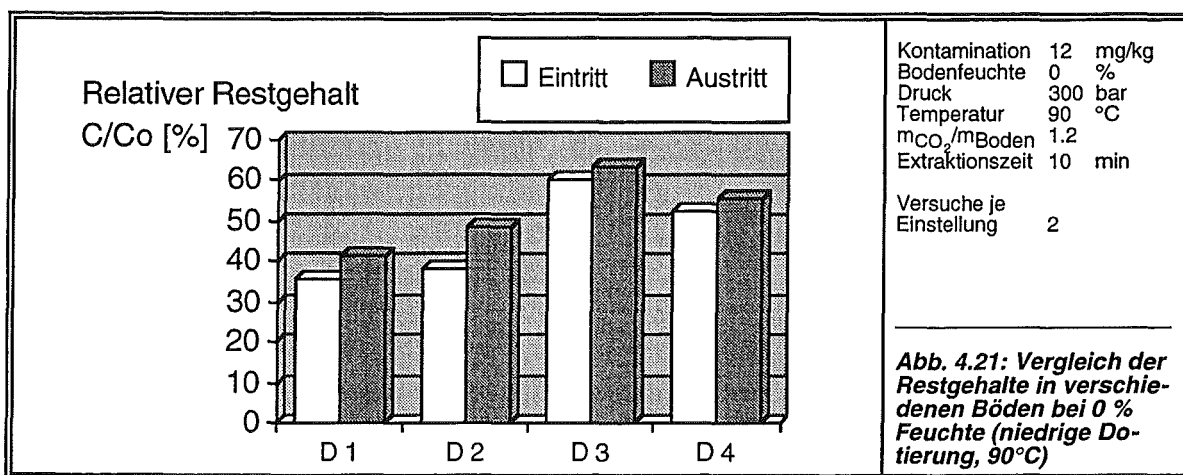
4.2.3. Einfluß der Bodenzusammensetzung

Die Mehrzahl der bisher diskutierten Ergebnisse wurde mit der Probe D2 erzielt. Zur Beschreibung des Einflusses der Bodenzusammensetzung werden im folgenden einige weitere Ergebnisse der Versuche mit den übrigen drei dotierten Proben D1, D3 und D4 dargestellt.

Wie die Betrachtungen des vorigen Abschnitts gezeigt haben, ist ein möglicher Einfluß der Feuchte dabei stets zu berücksichtigen. Dieser Einfluß wird im allgemeinen stark von der Wasseraufnahmekapazität des Bodens abhängen. Eine zahlenmäßig gleiche Feuchte führt in unterschiedlichen Böden zu einer verschiedenen starken Quel-

lung, Benetzung der Oberflächen oder Kondensation in Poren. Außerdem kommt in mineralreichen Böden der Verdrängungswirkung durch Wassermoleküle eine andere Bedeutung zu als in einem stark humosen Boden. Es ist also problematisch, für verschiedene Böden eine Feuchte zu bestimmen, bei der sie tatsächlich vergleichbaren Extraktionsbedingungen unterliegen. Zwei mögliche Ansätze liefert der Vergleich bei Extraktion aus intensiv getrockneten (0 % Feuchte) und aus luftgetrockneten Proben. Im ersten Fall weisen die Böden denselben Feuchtegehalt auf. Im luftgetrockneten Zustand weisen die Proben zwar unterschiedliche Feuchten auf (Tab. 3.1), sie sind aber insofern vergleichbar, als daß sie alle mit derselben Umgebung im Gleichgewicht stehen und gemäß ihrer Neigung zur Wasseraufnahme befeuchtet sind.

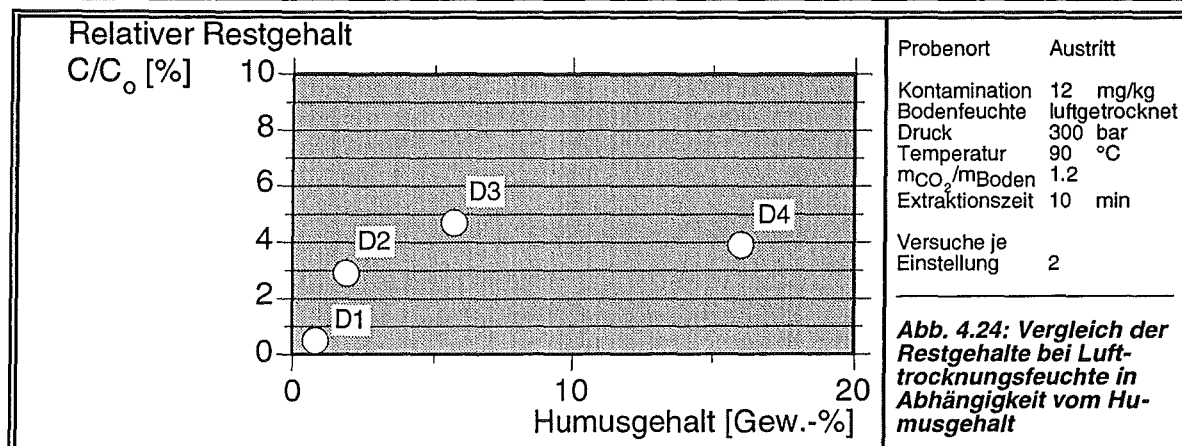
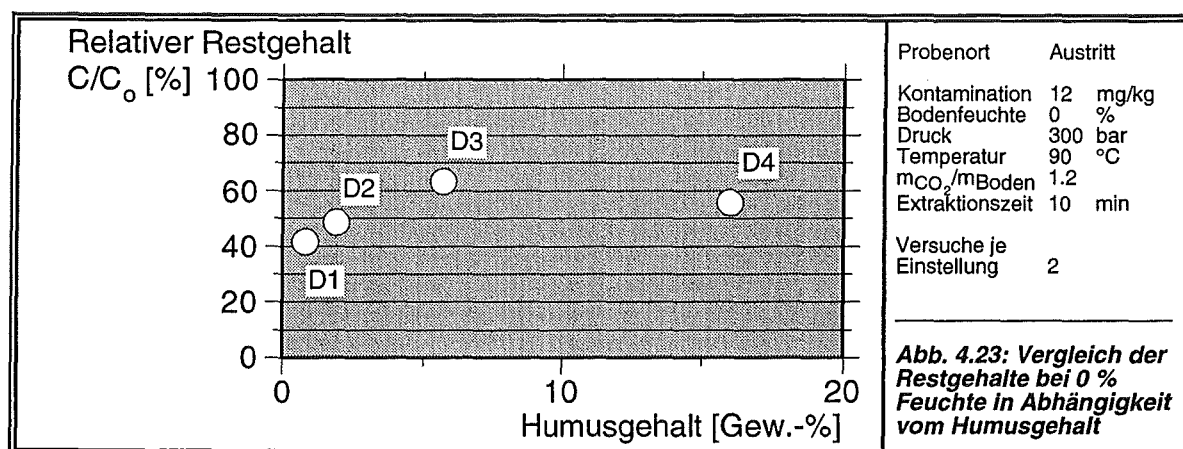
In den Abb. 4.21 und 4.22 sind die relativen Restgehalte der vier niedrig dotierten Böden nach Extraktion bei 90 °C dargestellt. Abb. 4.21 zeigt die Ergebnisse nach vorangegangener Trocknung bei 105 °C, 4.22 die im luftgetrockneten Zustand.



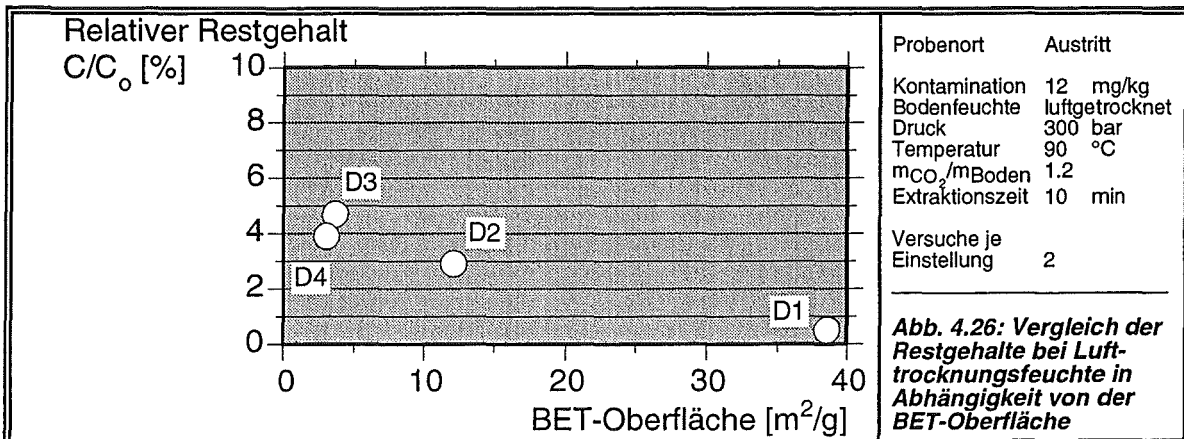
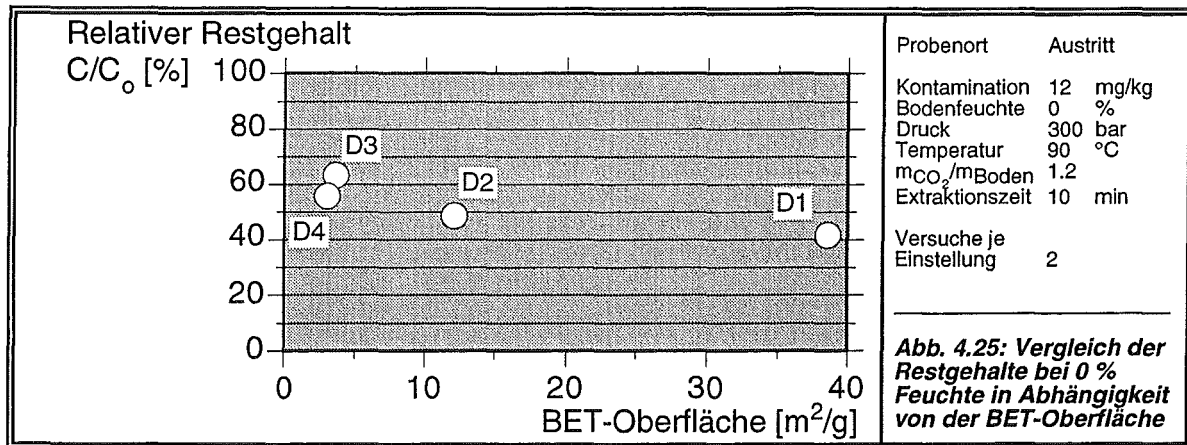
- Die Restgehalte liegen nach Extraktion bei 0 % Feuchte in allen Böden jeweils deutlich höher. Dieses Ergebnis bestätigt die bisher gezeigten Untersuchungen.
- Die Restgehalte steigen bei beiden Feuchtezuständen jeweils für Ein- und Austritt in der Reihenfolge D1 < D2 < D4 < D3.

- Im luftgetrockneten Zustand sind die Restgehalte der Eintrittsproben durchweg höher als die der Austrittsproben. Der extraktionshemmende Einfluß der Trocknung am Eintritt macht sich also bei allen Böden in vergleichbarer Weise bemerkbar.

Eine Darstellung der Austrittsrestgehalte der Abb. 4.21 und 4.22 über dem Humusgehalt und der BET-Oberfläche der jeweiligen Proben findet sich in den Abb. 4.23 bis 4.26. Die in getrockneten Böden bestimmten BET-Oberflächen sind vor allem ein Maß für die mineralischen Oberflächen. Für getrockneten Humus liegen die BET-Oberflächen in der Größenordnung von 1 m² je Gramm Humus [100]. Bezogen auf die Masse des gesamten Bodens ist der Beitrag zur Oberfläche entsprechend gering.



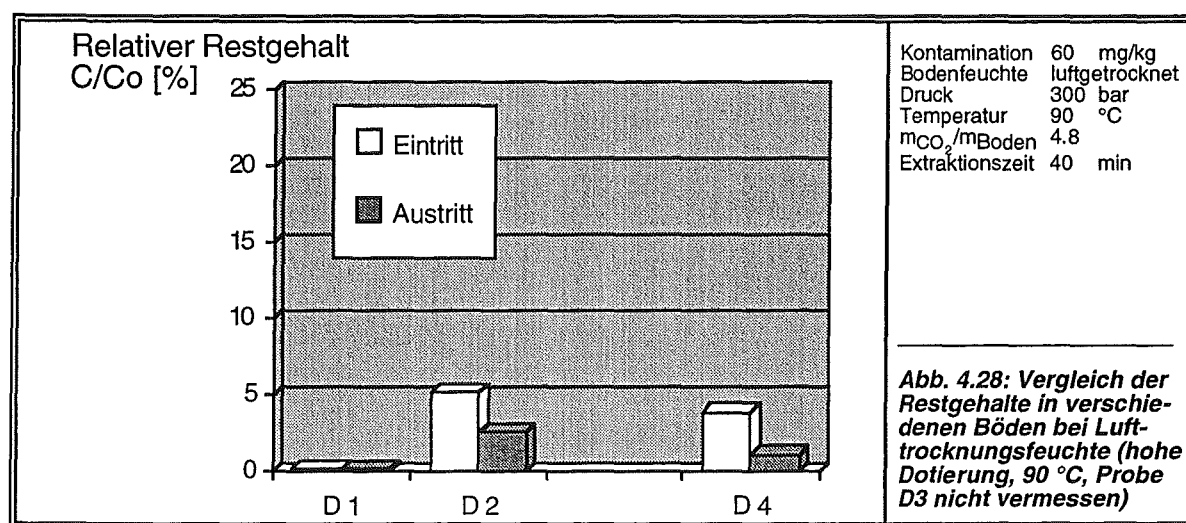
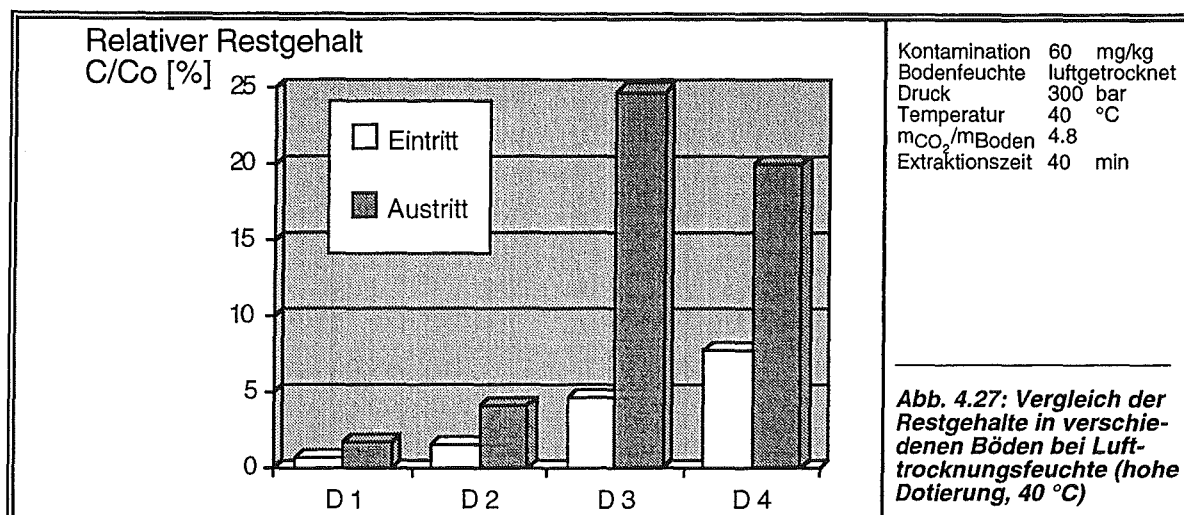
Es deutet sich eine Zunahme der Restgehalte mit wachsendem Humusanteil an (Abb. 4.23 und 4.24). Bei extremer Trockenheit (0 % Feuchte) ist diese Abhängigkeit allerdings nur sehr schwach ausgeprägt und es liegen auch im humusärmsten Boden noch beträchtliche Restgehalte vor. Als Ursache dafür kommt prinzipiell die verstärkte Adsorption an den mineralischen Oberflächen in Betracht. Dies steht aber im Widerspruch dazu, daß sich gleichzeitig die Restgehalte mit zunehmender BET-Oberfläche verringern (Abb. 4.25 und 4.26), die mineralische Oberfläche also keinen großen Einfluß ausübt. Geht man von Transportbehinderungen in geschrumpften Bodenbestandteilen aus, dann muß dieser Mechanismus auch bei relativ humusarmen Böden bereits deutlich wirksam sein (Abb. 4.23).



Bei den im stark getrockneten Zustand dotierten Proben D1 und D4 (0 % Dotierungsfeuchte, Abb. 4.18) verhalten sich die Restgehalte anders als in den Abb. 4.23 bis 4.26. Probe D1 (niedriger Humusgehalt, hohe Oberfläche) wird schlechter extrahiert als Probe D4 (hoher Humusgehalt, niedrige Oberfläche). Möglicherweise bestimmt hier, mangels Einlagerung der PCB in die geschrumpften Huminstoffe, im wesentlichen die mit der Oberfläche zunehmende Adsorption die Extrahierbarkeit.

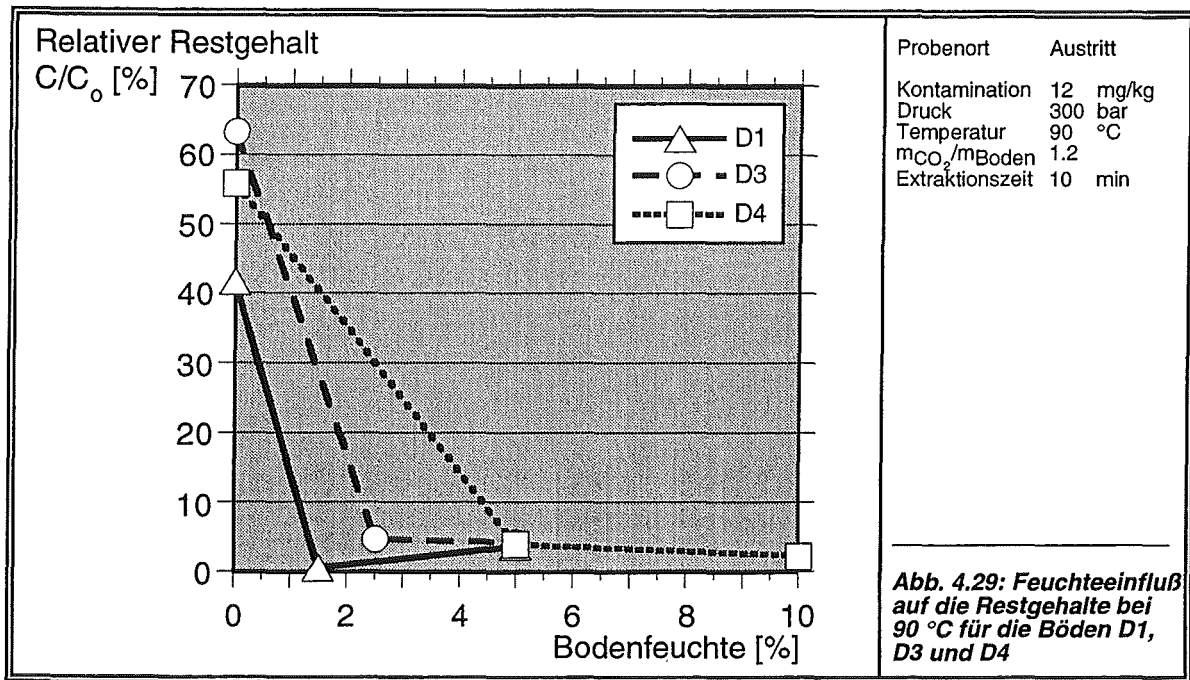
Die Ergebnisse für die hoch dotierten Proben bei 40 und 90 °C, jeweils luftgetrocknet mit einer spezifischen CO_2 -Menge von 4.8 g CO_2 je g Boden extrahiert, sind in den Abb. 4.27 und 4.28 dargestellt. Zwei Unterschiede zu den Ergebnissen der niedrig dotierten Proben (Abb. 4.21 und 4.22) fallen auf:

- Bei 40 °C ist der Eintrittswert für die Probe D3 niedriger als der von Probe D4. Für die Austrittswerte ergibt sich dagegen die gleiche Reihenfolge wie in Abb. 4.21 und 4.22. Insgesamt liegen damit für die hoch dotierte Probe D3 die Ein- und Austrittswerte weiter auseinander.
- Bei 90 °C werden für die humosere Probe D4 niedrigere Restgehalte erzielt als in der Probe D2. Möglicherweise ist dies in der höheren Lufttrocknungsfeuchte der Probe D4 begründet (5 vs. 1.5 %). Bei der gegenüber den Abb. 4.21 und 4.22 vierfachen spezifischen CO_2 -Menge können sich extraktionsbedingte Trocknungseffekte noch deutlicher auswirken.

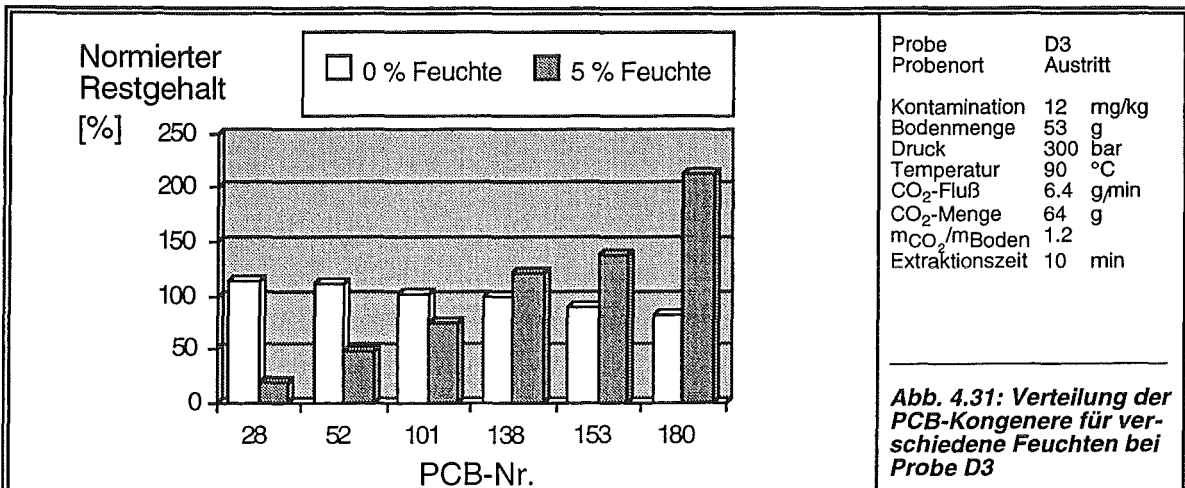
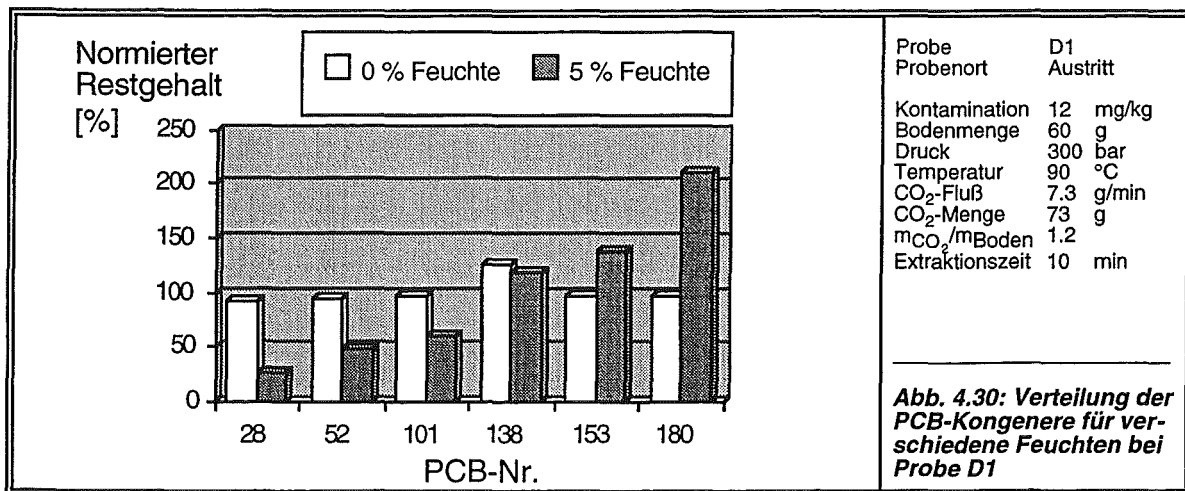


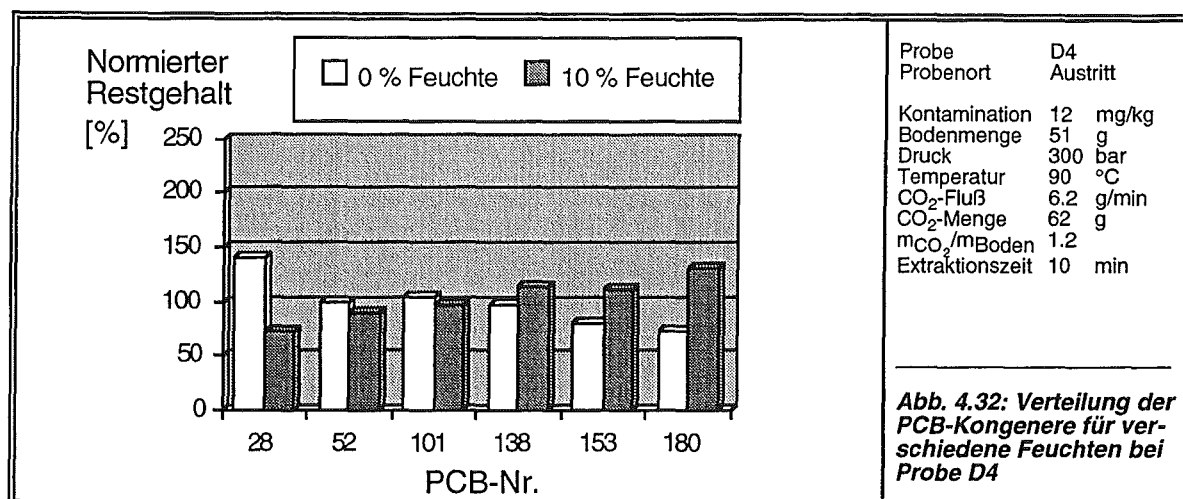
Zur Abrundung ist in Abb. 4.29 für die drei Proben D1, D3 und D4, analog zur Abb. 4.12, der Einfluß der Probenfeuchte auf die Restgehalte dargestellt. Es wurden hier wieder die Austrittsproben gewählt, da sich bei den Eintrittsproben der Feuchtegehalt infolge Trocknung ändert.

Bei der Probe D1 zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie bei Probe D2 (Abb. 4.12). In den beiden humusreicheren Proben D3 und D4 dagegen führt eine Befeuchtung über den Wert nach Lufttrocknung zu einer weiteren geringfügigen Senkung der Restgehalte. In diesen Proben sind auch die Feuchten nach Lufttrocknung mit 2.3 und 5 % etwas höher als bei den Proben D1 und D2 (jeweils 1.5 %). Wegen der vermutlich höheren Wasseraufnahmekapazität in den Proben D3 und D4 liegt eine vergleichbare Benetzung und damit ein transportlimitierender Einfluß der wäßrigen Phase erst bei höheren Feuchten vor. Zur genauen Eingrenzung der bodenspezifisch optimalen Feuchte und zur Korrelation dieser Feuchte mit den Bodeneigenschaften wäre eine feinere Auflösung der Wassergehalte notwendig.



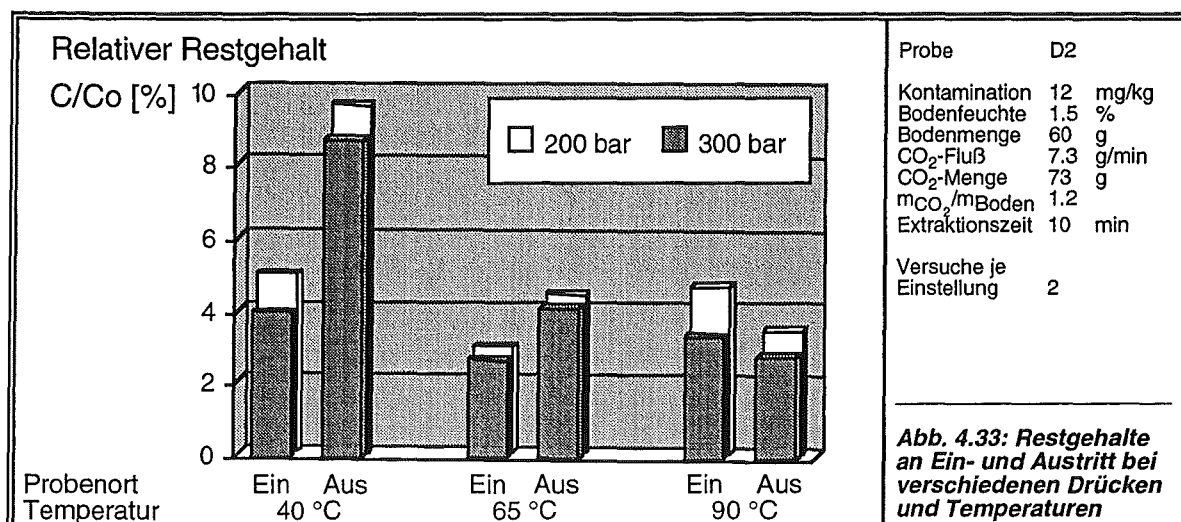
Abschließend zeigen, in Anlehnung an Abb. 4.20, die Abb. 4.30 bis 4.32, daß auch in den Proben D1, D3 und D4 ein ähnlicher kongenerspezifischer Einfluß der Trocknung auf die Adsorption und damit die Extraktion vorliegt.





4.2.4. Einfluß des Extraktionsdrucks

Um die Druckabhängigkeit der PCB-Extraktion zu untersuchen, wurde die niedrig dotierte Probe D2 zusätzlich bei 200 bar und bei 65 °C extrahiert. Abb. 4.33 zeigt die jeweiligen Restgehalte für eine spezifische CO₂-Menge von 1.2 g CO₂ je g Boden. Die Ergebnisse weisen auf einen im gewählten Temperatur- und Druckbereich geringen Einfluß der Dichte, aber eine größere Bedeutung der Temperatur hin.



- Bei 300 bar liegen die Restgehalte zwar durchweg niedriger, der Einfluß ist aber nur gering.
- Die Restgehalte der (weniger getrockneten) Austrittsproben nehmen monoton mit zunehmender Temperatur ab.
- Am Eintritt nehmen die Restgehalte bei beiden Drücken zwischen 40 und 65 °C ab, bis 90 °C dann aber wieder zu. Bei beiden Drücken verursacht also die Trocknung in vergleichbarer Weise eine Verschlechterung der PCB-Extraktion.

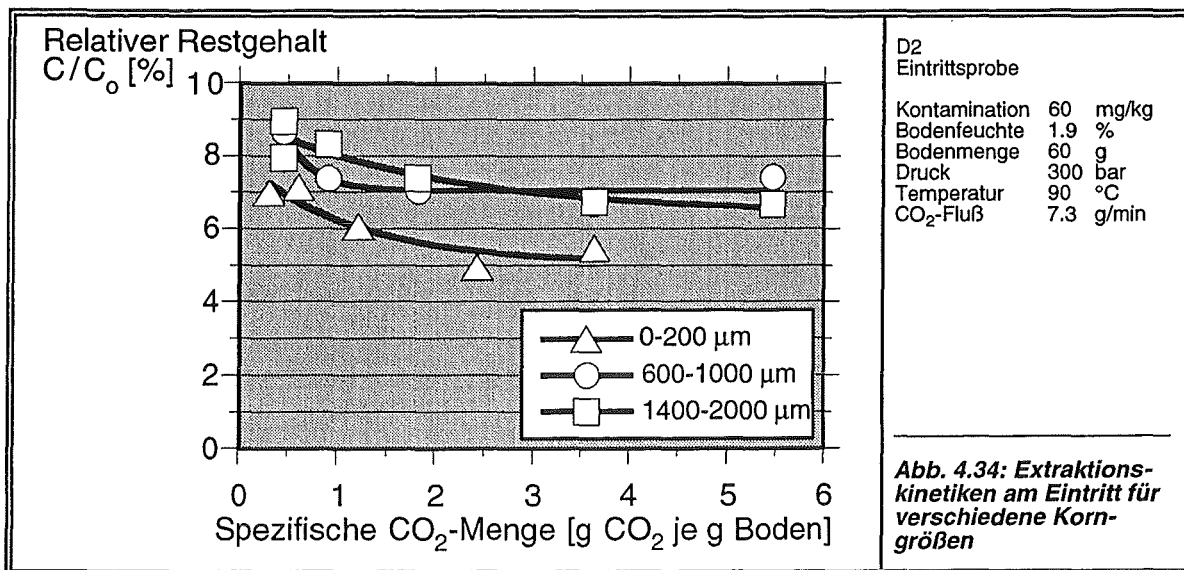
4.2.5. Einfluß der Partikelgröße

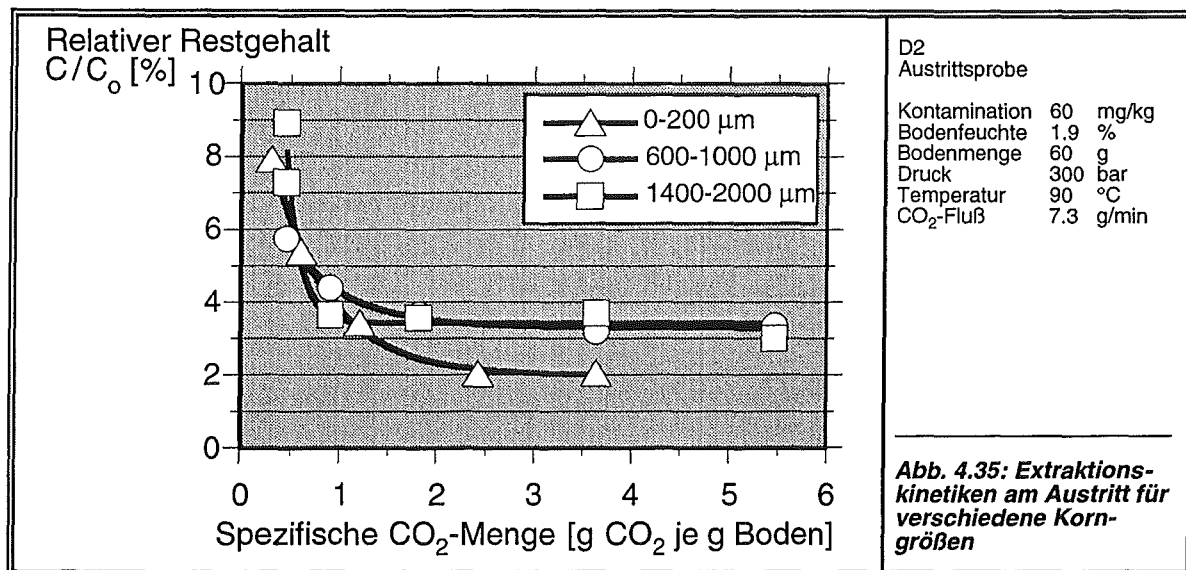
Die Diskussion zur Auswirkung der Boden- oder Huminstoffquellung auf die PCB-Extraktion hatte bereits eine mögliche Form der Transportbehinderung zum Inhalt. Die generelle Bedeutung der kinetischen Widerstände (chemisches Ungleichgewicht, Mikro- und Makroporendiffusion, Stoffübergang in der Partikelgrenzschicht) läßt sich prinzipiell bei dynamischen Extraktionen durch systematische Variation von Lösemittefluß und Extraktionszeit abschätzen (Abschnitt 2.6.).

Im Rahmen dieser Arbeit wurden statt dessen von der Probe D2 drei Fraktionen unterschiedlich großer Partikel extrahiert: 0-200 µm, 600-1000 µm und 1400-2000 µm. Die mittleren Partikeldurchmesser zwischen der feinsten und der größten Fraktion liegen damit um mehr als eine Größenordnung auseinander. Mit dem Partikelradius nimmt zum einen der mittlere Diffusionsweg im Innern der Partikel und damit der diffusive Widerstand zu. Zum anderen nimmt der Stoffübergangskoeffizient in der Partikelgrenzschicht ab (Gl. 2.12).

Der Boden wurde noch im fein gesiebten Zustand (0-200 µm) dotiert (Abb. 3.1). Erst danach erfolgten die Aggregation durch Befeuchtung, die anschließende Trocknung und eine Trennung in die verschiedenen Korngrößenfraktionen. Die zu Beginn weitgehend homogen dotierten, feinen Partikel sind bei dieser Vorgehensweise gleichmäßig über den Querschnitt der aggregierten Partikel verteilt. Folglich kann auch die Schadstoffbeladung der größeren Partikel über deren Radius als weitgehend konstant angenommen werden.

Die drei Fraktionen wurden getrennt bei 90 °C extrahiert. Mit etwa 1.9 % lagen die Feuchten etwas höher als üblicherweise für diesen Boden nach Lufttrocknung (1.5 % Feuchte, s. Anmerkungen in Abschnitt 3.1.1.1.). Die zugehörigen Extraktionskinetiken von Ein- und Austritt sind in den Abb. 4.34 und 4.35 dargestellt.





Die Verläufe an Ein- und Austritt unterscheiden sich für die drei Fraktionen jeweils nur wenig. Insbesondere zeigen alle drei Fraktionen die bereits oben ausführlich besprochenen höheren Restgehalte am Eintritt.

Der Einfluß des Transportwiderstandes in Makroporen und der Partikelgrenzschicht ist also vermutlich bei den hier betrachteten Korngrößen nur gering ausgeprägt. Ein solches Ergebnis ist wegen der günstigen Stofftransporteigenschaften überkritischer Fluide (Abschnitt 2.1.1.) plausibel. Der unmittelbare Nutzen für eine technische Anwendung besteht erstens in einem geringeren erforderlichen Aufwand bei der Bodenvorbereitung (Mahlen). Zweitens sind bei schnellen Transportvorgängen höhere Strömungsgeschwindigkeiten und kürzere Extraktionszeiten möglich, ohne gleichzeitig eine zu starke Abnahme der Fluidbeladung in Kauf nehmen zu müssen.

Einige kurze Anmerkungen zu den Ergebnissen und der Diskussion:

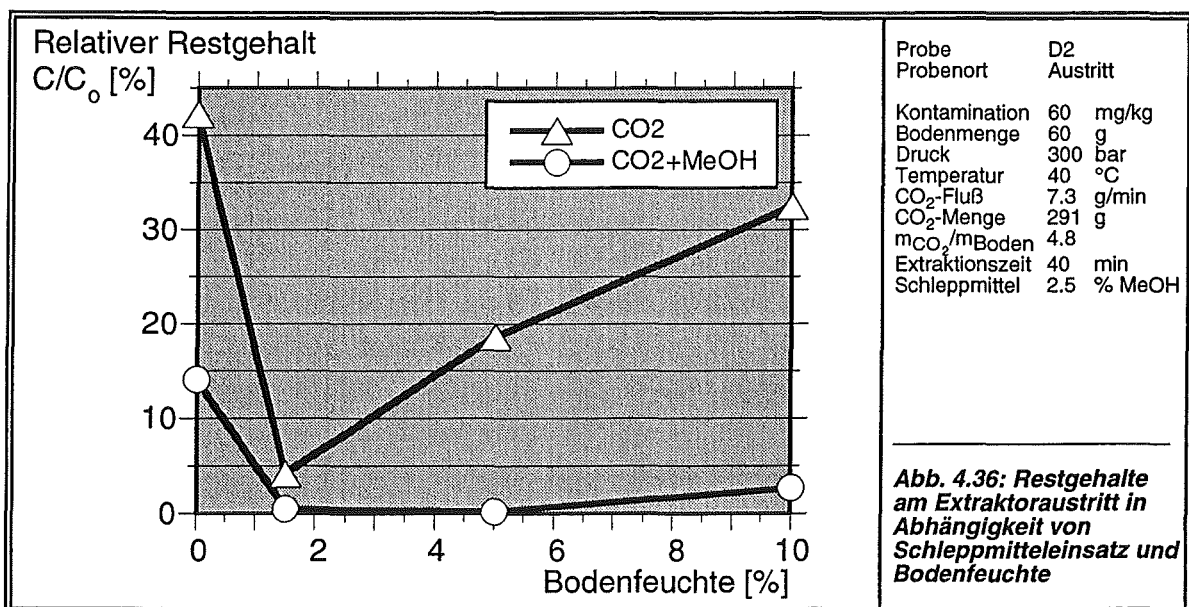
- Bei der feinsten Fraktion (0-200 μm) ist trotz der Verdichtung der Schüttung eine ungleichmäßige Durchströmung nicht generell auszuschließen. Die Folge wäre, daß in schlecht oder gar nicht durchströmten Bereichen ein überwiegend diffusiver Stofftransport vorliegt. In diesem Fall wäre die Wirkung eine ähnliche wie bei den grobkörnigen Fraktionen. Da aber auch der ausschließliche Vergleich der beiden gröberen Fraktionen keine deutlichen Unterschiede zeigt, ist der rasche Stofftransport bestätigt.
- Die Porositäten in natürlich aggregierten Partikeln sind möglicherweise infolge eines teilweisen Verschlusses der Poren durch Oxide, Hydroxide, Carbonate oder Huminstoffe geringer als in den hier künstlich aggregierten. Dann ist auch eine niedrigere effektive Diffusion in den natürlichen Aggregaten zu erwarten (Gl. 2.11).
- Die Übertragung der Ergebnisse auf stark befeuchtete Proben ist eingeschränkt. In groben Aggregaten füllen sich Partikelporen mit Wasser und bilden beträchtliche Transportbarrieren für die Schadstoffe.

4.2.6. Einsatz von Schleppmitteln

Als Schleppmittel wurde im Rahmen dieser Arbeit überwiegend Methanol mit einem Anteil im Lösemittel von 2.5 Gew.-% eingesetzt. Methanol ist toxikologisch nicht unbedenklich. Insofern sind Rückstände im Boden nach Extraktion und anschließender Expansion problematisch. Aufgrund der guten biologischen Abbaubarkeit des Methanols [323] dürfte dies aber letztlich kein entscheidender Hinderungsgrund für einen großtechnischen Einsatz sein.

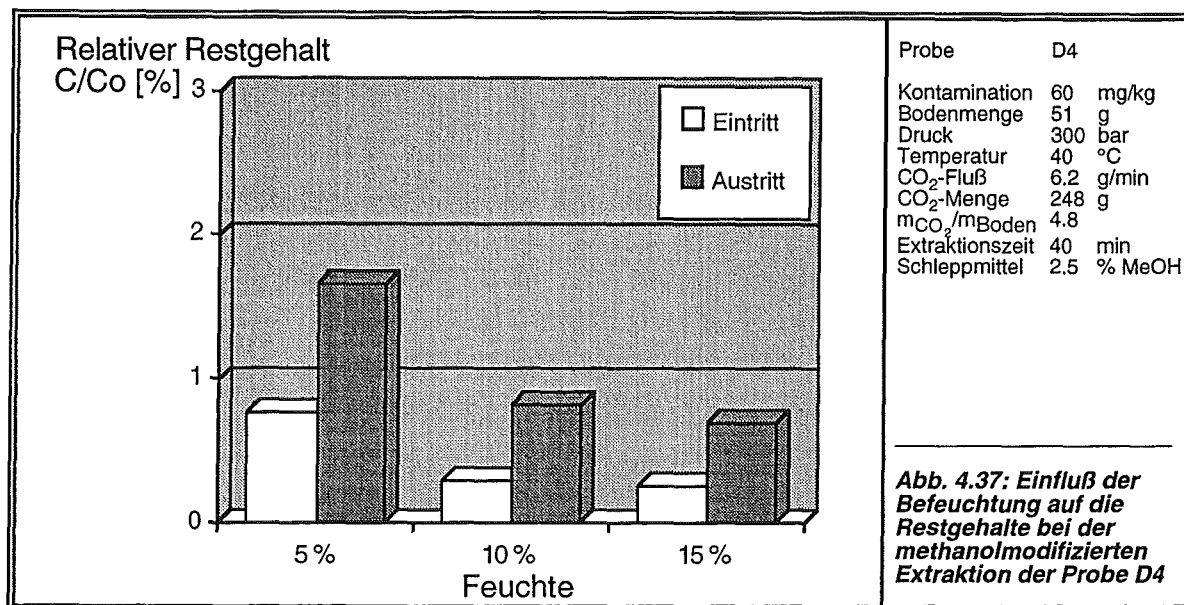
4.2.6.1. Einfluß der Feuchte

Abb. 4.36 vergleicht die relativen Restgehalte in der hoch dotierten Probe D2 nach Extraktionen mit reinem und mit methanolmodifiziertem CO₂. Die Versuche wurden bei 40 °C unter verschiedenen Feuchten und mit einer spezifischen CO₂-Menge von 4.8 g CO₂ je g Boden durchgeführt.



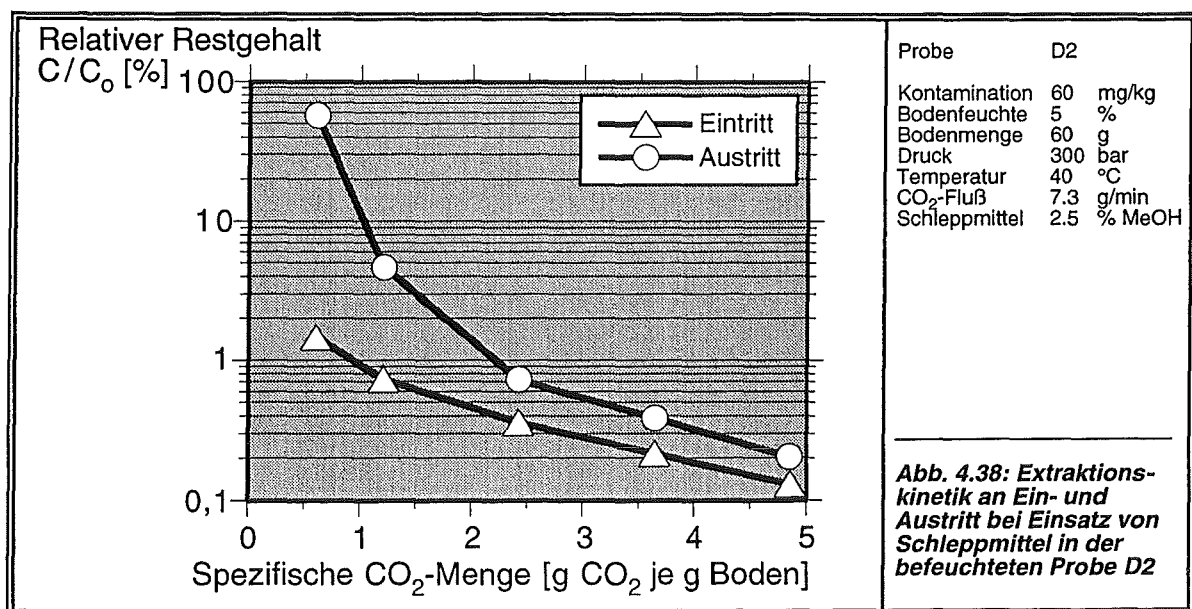
- Bei reinem CO₂ zeigt die Kurve einen ähnlichen Verlauf wie im Fall der niedrig dotierten Probe (Abb. 4.12): Schlechte Extrahierbarkeit bei hohen und bei extrem niedrigen Feuchten.
- Bei Einsatz von Methanol werden durchweg niedrigere Restgehalte erzielt.
- Die Feuchteabhängigkeit ändert sich ebenfalls durch Methanolzugabe. Bei geringer Feuchteerhöhung (5 % Feuchte) sind sogar noch etwas niedrigere Restgehalte zu beobachten als im luftgetrockneten Zustand. Selbst bei 10 % Feuchte werden noch sehr niedrige Restgehalte erzielt. Damit ergibt sich hier gegenüber der reinen CO₂-Extraktion die deutlichste Verbesserung.

Auch bei den anderen Böden zeigt sich bei 40 °C mit Methanol eine effektivere Extraktion, wenn die Feuchte über den Wert nach Lufttrocknung erhöht wird. Abb. 4.37 illustriert dies für die Probe D4 (Feuchte nach Lufttrocknung: 5 %).



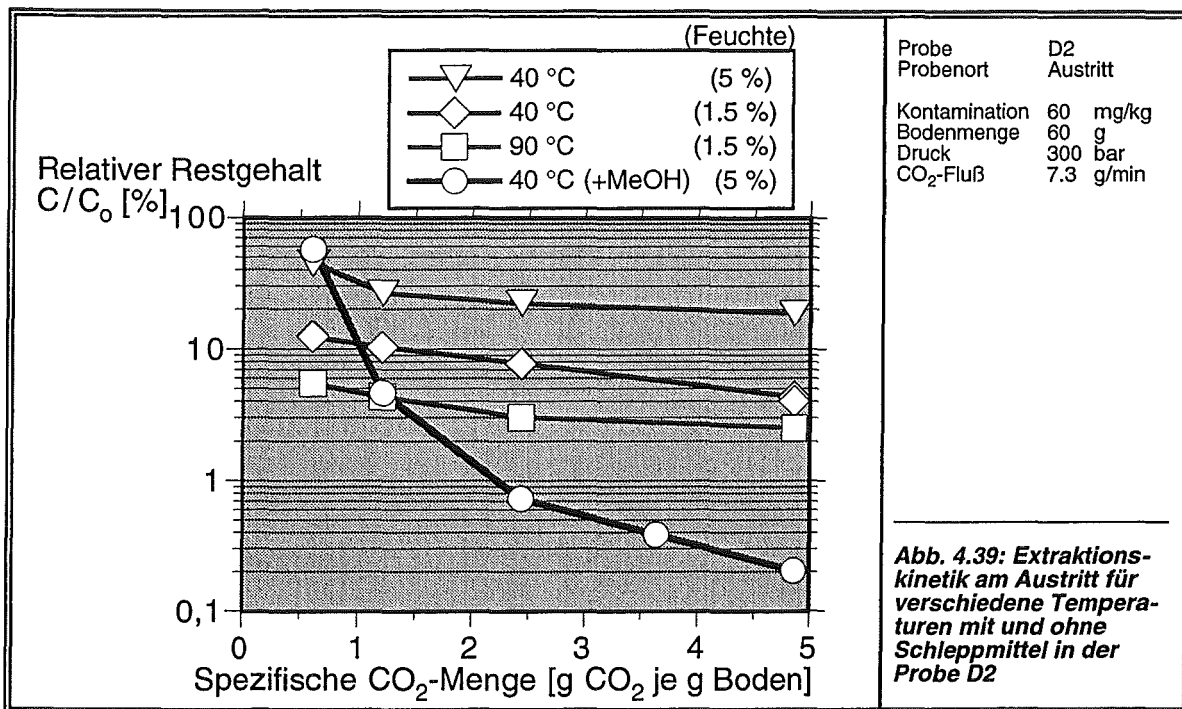
Eine auch bei hohen Feuchten noch effiziente Extraktion erhöht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die in der Regel mit 15-40 % naturfeuchten Böden müssen nicht so stark getrocknet werden, um auch bei niedrigen Temperaturen hinreichend schnell gereinigt werden zu können.

Abb. 4.38 zeigt die Ein- und Austrittskinetiken der auf 5 % befeuchteten, hoch dotierten Probe D2 bei Zugabe von Methanol. Abb. 4.39 vergleicht die Austrittskinetik mit Verläufen in reinem CO₂ bei verschiedenen Temperaturen und Feuchten.



Zu Beginn liegen bei methanolmodifizierter Extraktion aus dem feuchten Boden die Restgehalte am Austritt noch recht hoch (Abb. 4.38). Dann nehmen sie aber auch dort rasch ab, und selbst nach hohem CO₂-Durchsatz ist noch ein deutlicher Extraktionsfortschritt festzustellen.

Der Vergleich mit den Kinetiken bei Einsatz von reinem CO₂ (Abb. 4.39) verdeutlicht, daß im späteren Verlauf die Extraktion bei Methanoleinsatz sowohl hinsichtlich der Restgehalte als auch des relativen Extraktionsfortschritts überlegen ist.



In reinem CO₂ ist selbst die Reinigung bei 90 °C weniger effektiv als bei 40 °C mit Methanol. Der geringe Methanolanteil erlaubt also niedrigere Temperaturen, was ebenfalls die Wirtschaftlichkeit erhöht.

4.2.6.2. Einfluß des Schleppmittelanteils

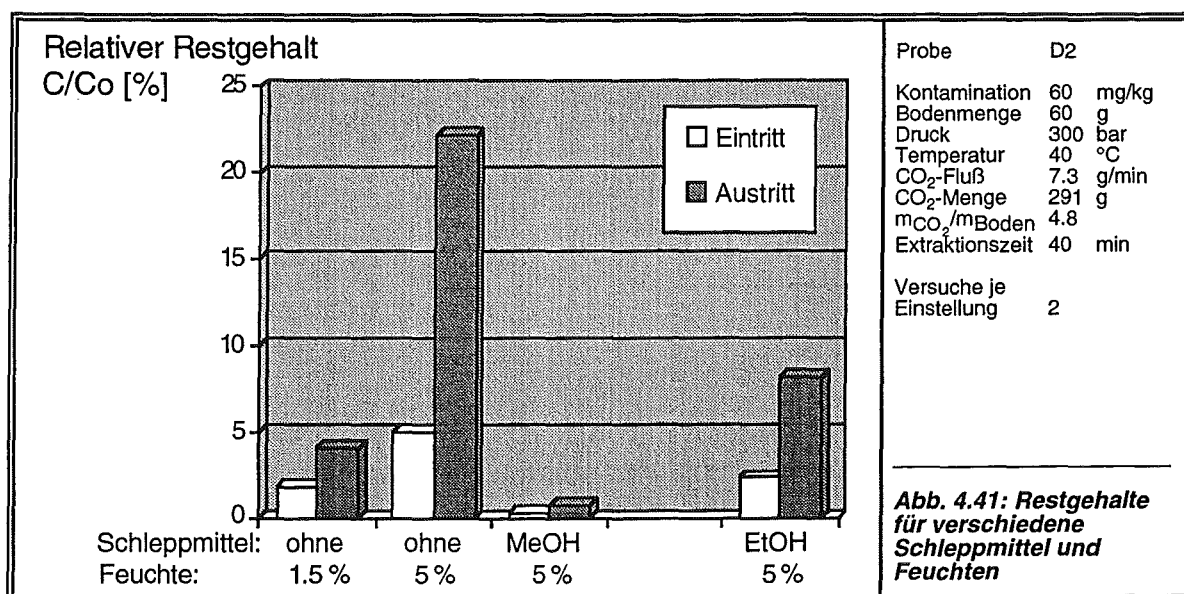
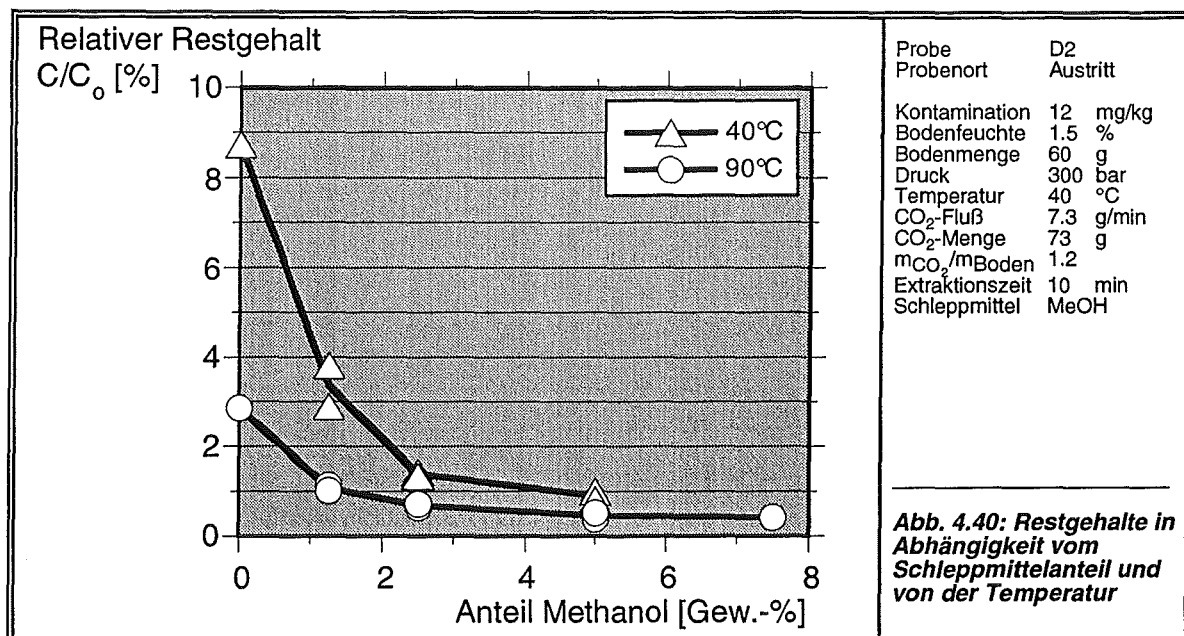
Bei der Extraktion der niedrig dotierten und luftgetrockneten Probe D2 wurde der Methanolanteil bei 40 und 90 °C bis zu 7.5 Gew.-% variiert. Abb. 4.40 zeigt für eine spezifische CO₂-Menge von 1.2 g CO₂ je g Boden die jeweiligen Ergebnisse der Austrittsproben.

Die Restgehalte nehmen bei beiden Temperaturen mit zunehmendem Schleppmittelanteil ab. Eine Erhöhung über 2.5 Gew.-% hinaus bringt jedoch nur noch geringfügige Verbesserungen. Durch den Methanoleinsatz sinkt auch das Verhältnis der Restgehalte bei 40 und 90 °C, d.h. der Nutzen aus dem energetisch höheren Aufwand bei 90 °C wird geringer.

4.2.6.3. Einfluß der Schleppmittelart

Alternativ zum Methanol wurde bei 40 °C in der auf 5 % befeuchteten Probe D2 das toxikologisch unbedenkliche Ethanol als Schleppmittel zu 2.5 Gew.-% eingesetzt. Abb. 4.41 vergleicht die Ergebnisse mit der methanolmodifizierten und mit zwei reinen CO₂-Extraktionen für eine spezifische CO₂-Menge von 4.8 g CO₂ je g Boden. Auch im Fall des Ethanols wird gegenüber der reinen CO₂-Extraktion bei 5 % Feuch-

te eine Verbesserung erzielt. Sie fällt aber deutlich geringer aus als beim Methanol. Im Vergleich zur CO₂-Extraktion bei 1.5 % Feuchte ist für den gewählten Lösemittel-durchsatz keine Verbesserung festzustellen.



4.2.6.4. Einfluß der Bodeneigenschaften

Abb. 4.42 vergleicht für eine spezifische CO₂-Menge von 4.8 g CO₂ je g Boden die Wirkung der Methanolzugabe in den vier verschiedenen, jeweils hoch dotierten Böden. Für das Diagramm wurden jeweils die Versuche mit der optimalen Bodenfeuchte ausgesucht. Bei 40 °C sind dies im Fall der reinen CO₂-Extraktion die Feuchten nach Lufttrocknung. Bei Zugabe von Methanol liegen die optimalen Feuchten, wie schon in den Abb. 4.36 und 4.37 gezeigt, darüber. Die Restgehalte erniedrigen sich bei der gewählten spezifischen CO₂-Menge um rund eine Größen-

ordnung. Dabei steigen die Werte der einzelnen Böden in der gleichen Reihenfolge an wie bei der reinen CO_2 -Extraktion.

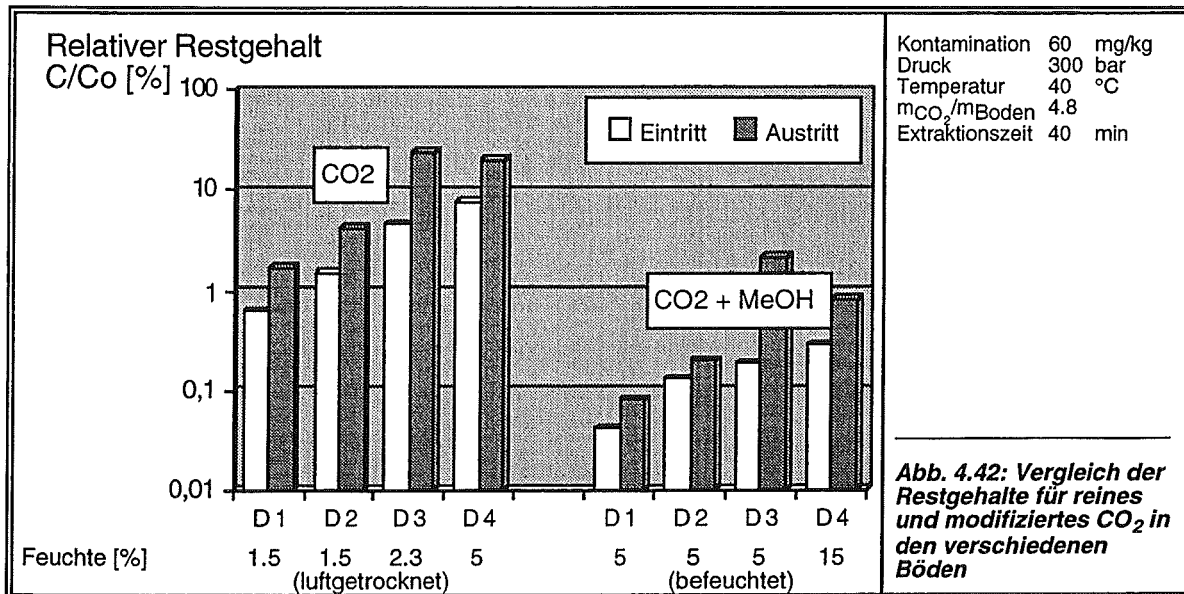


Abb. 4.42: Vergleich der Restgehalte für reines und modifiziertes CO_2 in den verschiedenen Böden

4.2.6.5. Mechanismen des Schleppmitteleinflusses

4.2.6.5.1. Grundsätzliche Überlegungen

Für die Erklärung der mit Methanol verbesserten Extraktion kommen - vergleichbar zur Diskussion des Wassereinflusses bei geringen Feuchten - folgende Effekte in Betracht:

- Erhöhung der PCB-Löslichkeit
- Quellung der Bodenmatrix
- Verdrängung der PCB von Adsorptionsstellen
- Vermehrte Koextraktion von natürlichen organischen Bodenbestandteilen

Ein Einfluß des Methanols auf die Löslichkeit der PCB in der überkritischen Phase ist zwar wahrscheinlich. Sie dürfte aber in Anbetracht der relativ geringen Schleppmittelgehalte und mangels starker spezifischer Wechselwirkungen zwischen Methanol und PCB nicht stark ins Gewicht fallen. Quellungseffekte könnten insbesondere bei der Humusmatrix auftreten. Methanol weist gegenüber Wasser eine Polarität auf, die mehr dem gemäßigt polaren Milieu der Humusmatrix entspricht. Die Folge sind günstigere Wechselwirkungen sowie eine umfangreichere Einlagerung des Methanols (Abschnitte 2.3.2. und 2.4.2.2.1.).

Hinsichtlich der Schadstoffverdrängung weist das Methanol vergleichbare Voraussetzungen auf wie das Wasser [4,294]. Es hat ein beträchtliches Dipolmoment und ist in der Lage, H-Brückenbindungen einzugehen. Daher sind ebenfalls intensive und bevorzugte Wechselwirkungen zu den Adsorptionsstellen möglich, mit der Folge einer Verdrängung der PCB.

Ein Vergleich der Effektivität der beiden Schleppmittel Wasser und Methanol scheint durch Gegenüberstellung zweier Ergebnisse aus Abb. 4.36 gegeben:

- luftgetrocknet (1.5 % Feuchte) - ohne Methanol (Wassereinfluß)
- getrocknet (0 % Feuchte) - mit Methanol (Methanoleinfluß)

Beim luftgetrockneten Boden befindet sich bei einer Bodenmenge von 60 g und einer Feuchte von 1.5 % in der gesamten Schüttung knapp 1 g Wasser. Im Fall der methanolmodifizierten Extraktion (2.5 Gew.-% MeOH; $m_{CO_2} = 291$ g) durchströmt mit mehr als 7 g Methanol eine deutlich höhere Menge an Schleppmittel den Boden. In Anbetracht dieses Verhältnisses sowie der dennoch höheren Restgehalte bei Extraktion aus dem ofengetrockneten Boden (Abb. 4.36) liegt der Schluß nahe, daß Wasser, zumindest bei geringen Schleppmittelgehalten, das effektivere Schleppmittel ist. Zwei Aspekte sind jedoch bei diesem Vergleich zu berücksichtigen:

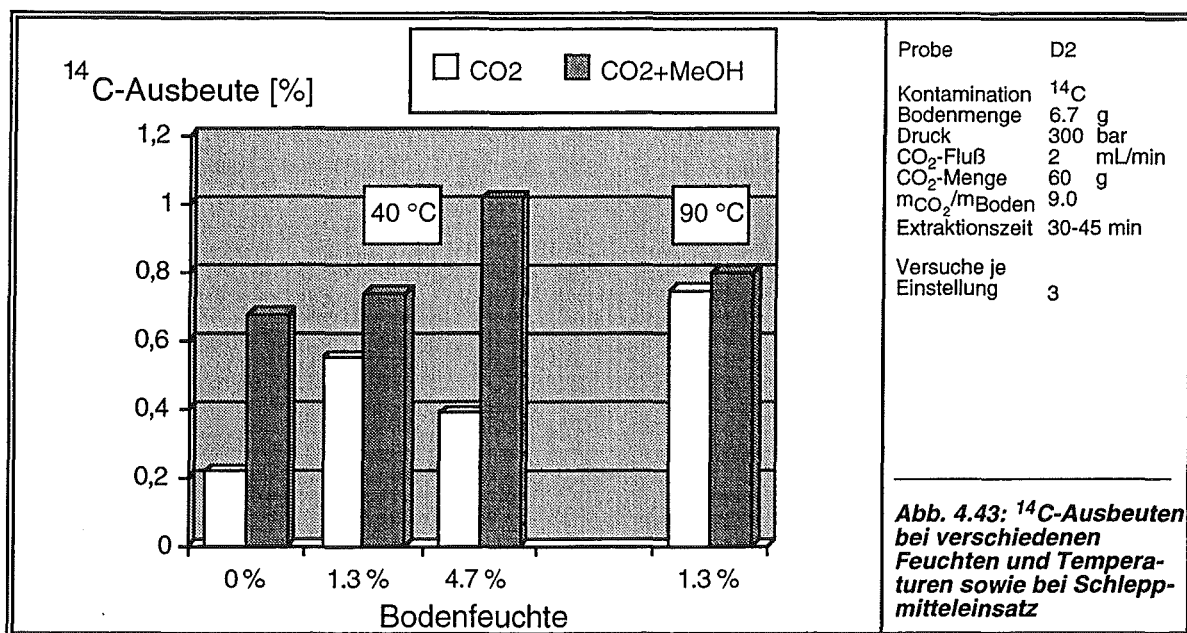
- Methanol weist eine sehr hohe Affinität zum CO_2 auf. Bei den gegebenen Druck- und Temperaturbedingungen sind beide Verbindungen vollkommen mischbar [324]. Die Lösung des Methanols in der fluiden Phase steht also viel stärker als beim Wasser in Konkurrenz zur Adsorption oder Verteilung in die Matrix. Ein großer Teil des Methanols kann daher gar keine verdrängende Wirkung entfalten.
- Die Einlagerung von Lösemitteln in die Huminstoffmatrix oder in Tonminerale und die daraus folgende Quellung ist selbst kinetisch gehemmt. Im Fall der 1.5 % feuchten Probe befand sich das Schleppmittel (Wasser) hinreichend lange in der Probe. Eine abgeschlossene Quellung ist daher anzunehmen. Anders dagegen bei der methanolmodifizierten Extraktion, bei der das Schleppmittel erst zu Versuchsbeginn mit der Matrix in Kontakt kommt. Die Versuchsdauer von 40 Minuten reicht vermutlich nicht für eine genügende Einlagerung und Quellung aus.

In der Literatur finden sich verschiedene Hinweise auf das verzögerte Eindringen von Lösemitteln in Böden [72,131,310,325]. Auch im Bereich der analytischen HDE von Schadstoffen aus Böden erweist es sich mitunter als vorteilhaft, die Probe zunächst statisch, also ohne kontinuierlichen Lösemitteldurchfluß, zu extrahieren, so daß eine hinreichende Benetzung der Matrix erfolgen kann [226,269,273].

4.2.6.5.2. Koextraktion von ^{14}C -markiertem Humus

Wegen der intensiven Wechselwirkungen mit der Huminstoffmatrix und der gegenüber Wasser höheren Konzentration in der fluiden Phase wäre eine verstärkte Koextraktion von Huminstoffen bei Einsatz von Methanol möglich. SPITELLER [296,321] vermutet, daß mit zunehmenden Gehalten an polaren organischen Lösemitteln auch der solvolytische Abbau von Huminstoffen zunimmt. Dies hätte auch Auswirkungen auf die PCB-Extraktion.

Bei der methanolmodifizierten HDE der ^{14}C -markierten Probe D2 ergaben sich die in Abb. 4.43 dargestellten Ausbeuten. Zum Vergleich mit den reinen CO_2 -Extraktionen sind nochmals die Ergebnisse aus Abb. 4.17 aufgenommen.



Die Ausbeuten liegen absolut nur geringfügig über den Werten bei Extraktion mit reinem CO₂. Es ist daher auch im Fall des Methanoleinsatzes unwahrscheinlich, daß die erhöhte Koextraktion von Huminstoffen maßgeblich die PCB-Extraktion beeinflusst.

4.2.6.5.3. Lösung des Schleppmittels in der wäßrigen Phase

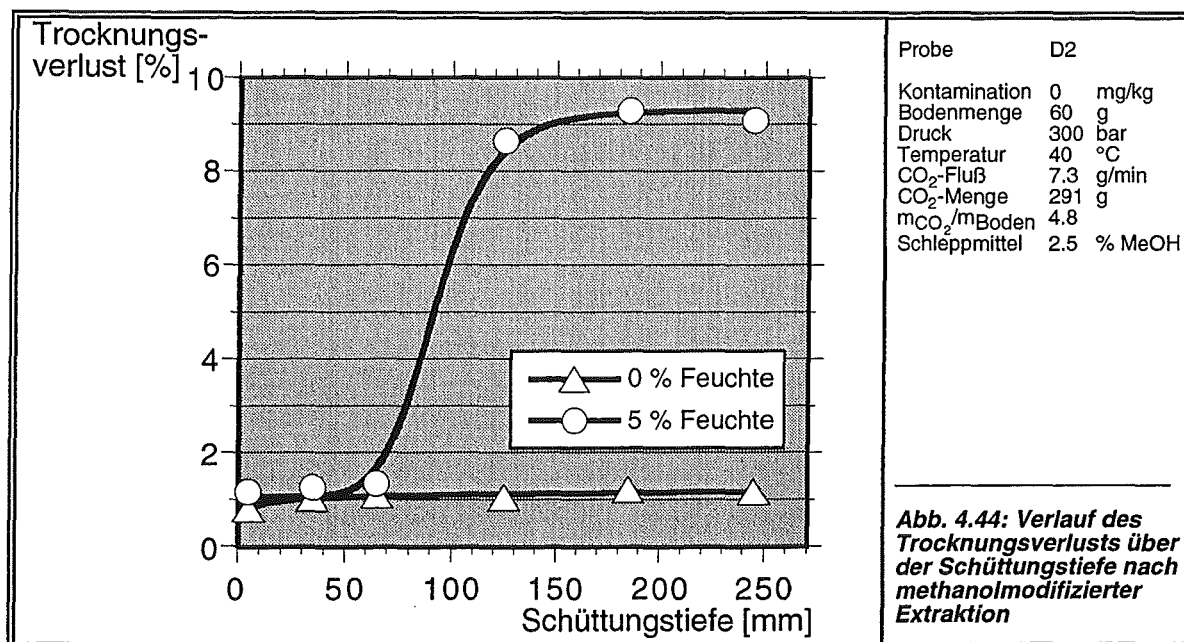
Bei hohen Feuchten und niedrigen Temperaturen wird die Verbesserung der PCB-Extraktion durch den Methanoleinsatz besonders augenfällig (Abb. 4.36). Das ist insofern interessant, als das Wasser auch bei der methanolmodifizierten Extraktion die Bodenoberflächen benetzt und den PCB-Transport behindern sollte.

In einer separaten Versuchsreihe wurde eine PCB-freie Probe D2 bei verschiedenen Feuchten und bei einer spezifischen CO₂-Menge von 4.8 g CO₂ je g Boden mit methanolmodifiziertem CO₂ durchströmt. Anschließend wurde der Trocknungsverlust in Abhängigkeit von der Schüttungstiefe bestimmt (Abb. 4.44).

Bei 0 % Ausgangsfeuchte liegen die Werte im Anschluß an den Versuch recht gleichmäßig bei rund 1 %. Da das CO₂ wasserfrei ist, kann dieser Trocknungsverlust nur auf den Methanolgehalt infolge Absorption, Adsorption oder Kondensation auf dem Boden zurückzuführen sein.

Im Fall des auf 5 % befeuchteten Bodens ergibt sich eine deutlich ausgeprägte Trocknungsfront. Im Extraktoreintrittsbereich liegen die Trocknungsverluste so niedrig wie im Fall des auf 0 % getrockneten Bodens. Auch hier wird der Großteil des Trocknungsverlusts durch adsorbiertes oder kondensiertes Methanol bedingt sein. Der weitaus überwiegende Teil des Wassers ist aus diesem Bereich extrahiert worden. Weiter stromabwärts steigen die Trocknungsverluste steil an auf über 9 %. Die Zunahme am Austritt von 5 % vor der Extraktion auf 9 % danach muß im wesentli-

chen aus der Lösung von Methanol in der dort noch nicht koextrahierten wäßrigen Phase resultieren.



Geht man von einer homogenen Verteilung des Methanols in der wäßrigen Phase aus, so ergibt sich eine gut 40 %ige Methanollösung. Ob dies bereits der Gleichgewichtsverteilung zwischen einer überkritischen Phase mit 2.5 Gew.-% Methanol und der wäßrigen entspricht, ist anhand dieser einen Kurve nicht abzuschätzen.

Die Ergebnisse bei Schleppmitteleinsatz lassen sich vor diesem Hintergrund folgendermaßen interpretieren:

- Mit steigendem Anteil des organischen Lösemittels in der wäßrigen Phase verlagert sich die Verteilung der PCB deutlich vom Boden in die wäßrige Phase (Abschnitt 2.4.1.4.), von wo aus anschließend der Übergang in die überkritische Phase erfolgt. Der transportlimitierende Einfluß der wäßrigen Phase verringert sich dementsprechend.

Wesentlicher Grund für die Lösung des Schleppmittels in der wäßrigen Phase ist die hohe Affinität des Methanols zum polaren Wasser. Durch Lösung und Anreicherung in der wäßrigen Phase treten an der Grenzfläche zum Boden höhere Methanol-Konzentrationen auf als beim direkten Kontakt mit dem modifizierten CO₂. Diese lokal höheren Schleppmittelgehalte können einerseits zu einer effektiveren Verdrängung der PCB von den Adsorptionsstellen führen, andererseits die Einlagerung des Methanols in die Huminstoffmatrix intensivieren und beschleunigen.

Erst bei hinreichender Feuchte ist diese Anreicherung des Methanols an der Grenzfläche zum Boden und damit die intensive Entfaltung der Schleppmittelwirkung möglich. Dies erklärt vermutlich auch die bei leichter Befeuchtung noch etwas niedrigeren PCB-Restgehalte (Abb. 4.36 und 4.37).

- Zu Beginn der Extraktion ist die Schüttung im Eintrittsbereich noch feucht. Das Methanol geht dort zuerst in Lösung und reichert sich im CO_2 entsprechend ab. Es ist daher ein beträchtlicher CO_2 -Durchsatz erforderlich, bis in der gesamten Schüttung, insbesondere auch am Austritt, der Gleichgewichtsanteil des Methanols in der wäßrigen Phase erreicht ist. Dies erklärt die Beobachtung in Abb. 4.39, daß der PCB-Gehalt zunächst nicht schneller als bei Extraktion mit reinem CO_2 sinkt. Erst wenn auch am Austritt hinreichende Methanolgehalte in der wäßrigen Lösung vorliegen, gewinnt die Extraktion an Dynamik und führt zu deutlich niedrigeren Restgehalten.
- Das unpolarere Ethanol ist möglicherweise weniger geeignet, Schadstoffe von Bindungsstellen zu verdrängen oder eine Quellung von Bodenbestandteilen herbeizuführen. Darüber hinaus führt seine schwächere Affinität zum polaren Wasser zu einer geringeren Lösung in der wäßrigen Phase. Damit läßt sich in der auf 5 % befeuchteten Probe D2 die niedrigere Effektivität des Ethanols als Schleppmittel erklären (Abb. 4.41).

Der an sich vielversprechende Einsatz von Methanol bringt für großtechnische Auslegungen und Anwendungen aber auch einige Probleme bzw. zusätzliche Anforderungen mit sich:

- Das Phasenverhalten wird in Gegenwart von Schleppmitteln grundsätzlich komplexer, eine Auslegung großtechnischer Anlagen entsprechend schwerer.
- Zwar ist Methanol gut mikrobiell abbaubar. Die sich oben andeutenden Methanolgehalte im Anschluß an die Extraktion sind jedoch so hoch, daß im Fall einer technischen Anwendung eine gesonderte Nachsorge erforderlich wäre.
- Nicht nur in Bezug auf möglichst niedrige Restgehalte, sondern auch unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten sind die Bodenfeuchten und Schleppmittelgehalte sorgfältig zu optimieren. Der Einsatz von Schleppmitteln führt zu generell erhöhtem Apparate- und Betriebsaufwand für Schleppmitteldosierung und -regenerierung. Höhere Methanolgehalte im CO_2 , und folglich im Bodenwasser, erlauben möglicherweise eine weitere Heraufsetzung der Bodenfeuchten und damit einen geringeren Aufwand für die energieintensive Trocknung des Bodens vor der Extraktion. Auf der anderen Seite nehmen höhere Wassermengen im Boden auch größere Schleppmittelmengen auf, die nach der Extraktion mit dem Boden den Lösemittelkreislauf verlassen.

Eine Entschärfung der wirtschaftlichen und toxikologischen Probleme ist eventuell durch eine Reextraktion des Methanols mit reinem CO_2 möglich. In einem stromabwärts liegenden, methanolarmen Schüttungsbereich kann dieses reextrahierte Schleppmittel wieder in Lösung gehen und dort zur Verbesserung der PCB-Extraktion beitragen. Das Methanol wird durch laufende Lösung und Reextraktion allmählich in Strömungsrichtung transportiert. Bei einer Extraktorschaltung im Quasi-Ge-

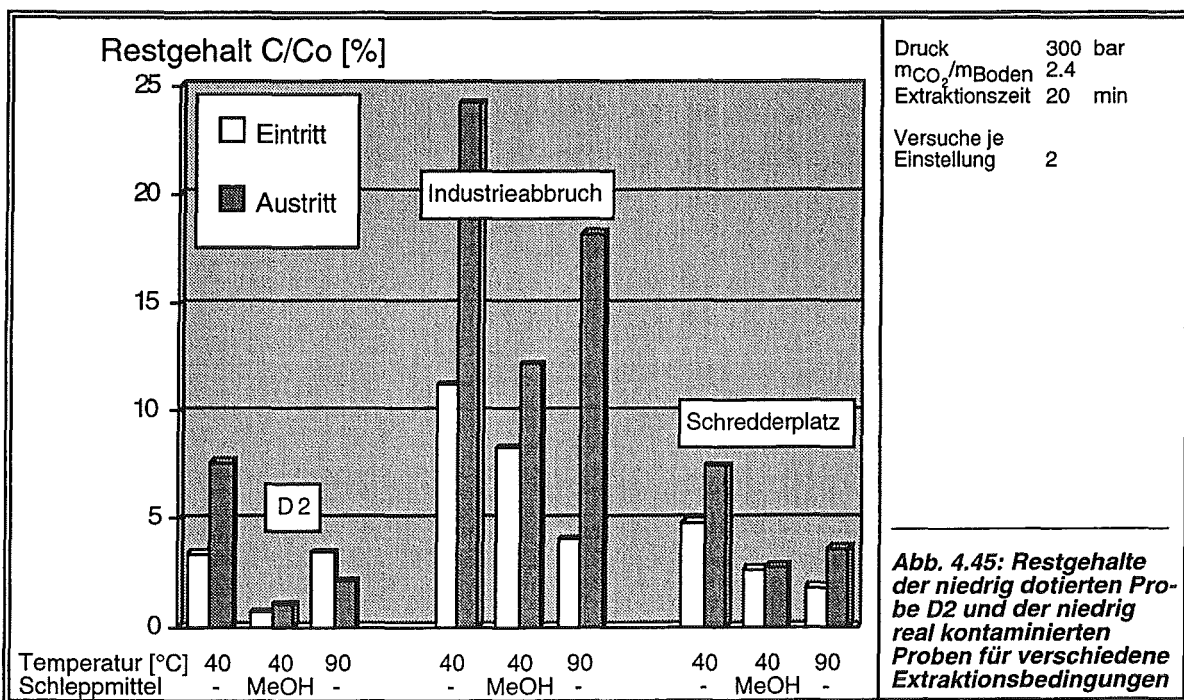
genstromprinzip [6,37,258] ist eine solche Betriebsweise vor allem dann interessant, wenn die mittlere Strömungsgeschwindigkeit des Methanols und der Quasi-Gegenstrom des Bodens gleich groß sind.

4.3. Real kontaminierte Böden

In gealterten, kontaminierten Böden sind die Schadstoffe in der Regel weit in die einzelnen Bodenbestandteile eingedrungen und an Stellen mit besonders intensiven Wechselwirkungen adsorbiert. Entsprechend schwer gestaltet sich die Extraktion aus solchen Böden [191,226,280]. Zudem behindern oft Begleitkontaminationen wie Mineralöle, Harze, Teerlinsen o.ä. die Schadstoffverfügbarkeit und damit die Reinigung. Der folgende Abschnitt stellt die anhand der drei realen Proben erzielten Extraktionsergebnisse vor und vergleicht sie mit den Versuchen des vorigen Abschnitts.

4.3.1. Niedrige Kontamination - Einfluß von Temperatur und Schleppmittel

Abb. 4.45 stellt die bei verschiedenen Temperaturen und teilweise unter Schleppmitteleinsatz erzielten Ergebnisse der beiden niedrig kontaminierten realen Proben 'Industrieabbruch' und 'Schredderplatz' den entsprechenden Werten der niedrig dotierten Probe D2 gegenüber. Die Versuche mit Schleppmittel wurden jeweils nach leichter Befeuchtung der Proben (+ 3 Gew.-%) durchgeführt, da sich dies bei den dotierten Böden bewährt hatte.



Die relativen Restgehalte sind bei der Probe 'Industrieabbruch' höher als bei der Probe D2. Beim 'Schredderplatz' dagegen liegen sie noch im Bereich der dotierten Probe. Die absoluten Restgehalte am Eintritt betragen für den 'Industrieabbruch' weniger als 0.24 mg/kg und für den 'Schredderplatz' weniger als 0.34 mg/kg. Bei beiden Böden werden also übliche Sanierungszielwerte von 0.5-1 mg/kg (Tab. 2.3) unterschritten.

Ein detaillierter Vergleich zeigt einige qualitative Unterschiede hinsichtlich des Einflusses verschiedener Versuchsbedingungen:

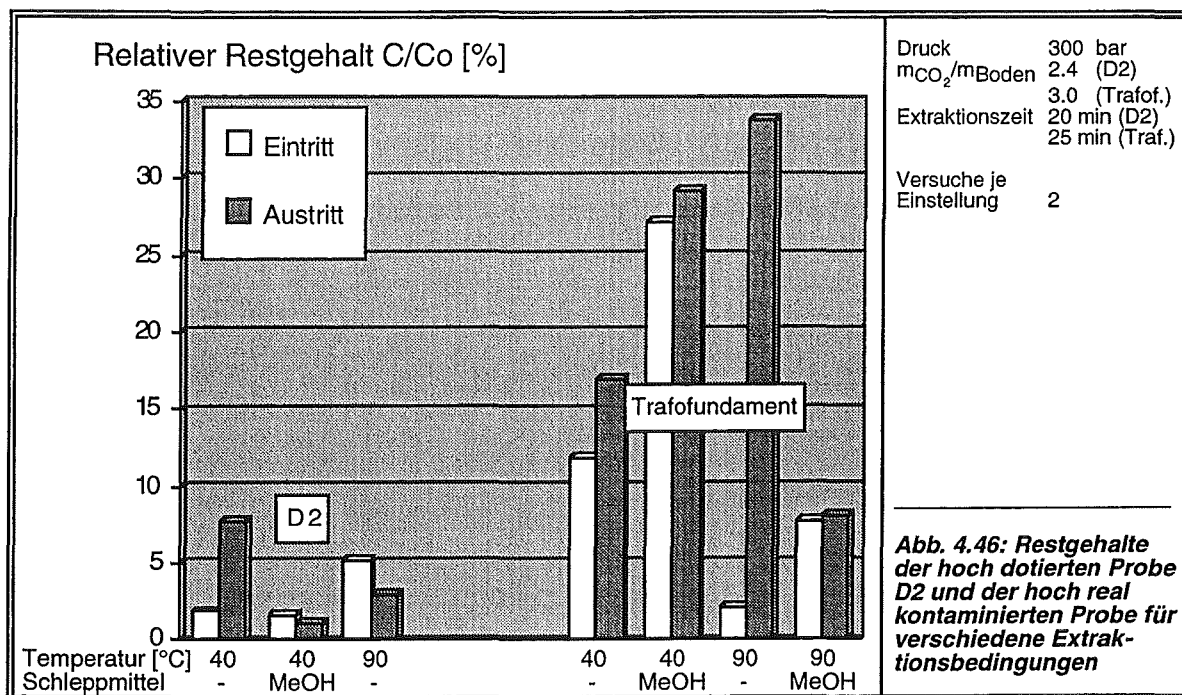
- Die Wirkung des Methanoleinsatzes ist bei den real kontaminierten Proben schwächer ausgeprägt als bei der dotierten. Die Senkung der Restgehalte am Eintritt ist nicht so stark wie bei einer Temperaturerhöhung. In Anbetracht der intensiveren Schadstoffeinlagerung ist gerade in real kontaminierten Proben eine besonders starke Wirkung der sowohl schadstoffverdrängenden als auch matrixquellenden Eigenschaften des Methanols zu erwarten. Zwei Ursachen für das Ausbleiben der Wirkung kommen im wesentlichen in Betracht:
 - a) Die Schadstoffe sind an Stellen adsorbiert, bei denen eine Verdrängung durch Methanol ausbleibt oder schwächer ausgeprägt ist.
 - b) Die realen Proben weisen nur geringe Anteile an Huminstoffen auf, so daß ein speziell in dieser Matrix extraktionsförderndes Verhalten des Methanols nicht zum Tragen kommen kann. Die Humus- oder TOC-Gehalte der realen Proben (Tab. 3.1) können, wie früher schon angesprochen, auch durch andere, nichthumose organische Stoffe verursacht sein.
- Bei der höheren Temperatur sinken zwar auch in den real kontaminierten Proben die Restgehalte. Anders aber als bei allen dotierten Proben (Abb. 4.22) liegen bei 90 °C die Werte am Eintritt niedriger als am Austritt. Beim 'Industrieabbruch' zeigt sich sogar eine deutlichere Verzögerung der Extraktion am Austritt. Die Trocknung der Schüttung am Extraktoreintritt hat also einen vergleichsweise geringen Einfluß auf die PCB-Extraktion. Auch hierfür sind zwei Erklärungen denkbar:
 - a) Verdrängungs- und Quellungsvorgänge spielen wie beim Methanol aufgrund der besonderen Zusammensetzung der Proben eine untergeordnete Rolle.
 - b) Die Extraktion am Austritt wird zwar durch die höhere Feuchte prinzipiell begünstigt. Dieser Vorteil wird aber kompensiert durch einen außergewöhnlich ungünstigen Verlauf der Adsorptionsisotherme mit hohen PCB-Gehalten auf Seiten des Bodens.

4.3.2. Hohe Kontamination - Einfluß von Temperatur und Schleppmittel

Abb. 4.46 stellt die unter ähnlichen Versuchsbedingungen erzielten Ergebnisse des hoch kontaminierten 'Trafofundaments' den entsprechenden Werten der hoch dotierten Probe D2 gegenüber. Die Versuche mit Schleppmittel wurden im Fall des 'Trafofundaments' nicht im leicht befeuchteten, sondern im luftgetrockneten Zustand durchgeführt.

Die relativen Restgehalte liegen beim 'Trafofundament', abgesehen vom Wert am Eintritt bei 90 °C, deutlich über denen der dotierten Probe D2. Das Ausmaß der Ver-

schlechterung überrascht in soweit, als daß eine grob sandige, humusfreie Matrix eine vergleichsweise geringe Adsorptionskapazität aufweist. Die absoluten Restgehalte nach schleppmittelfreier Extraktion liegen am Eintritt bei rund 15 mg/kg (40 °C) bzw. 3 mg/kg (90 °C). In beiden Fällen ist also das Sanierungsziel noch nicht erreicht.

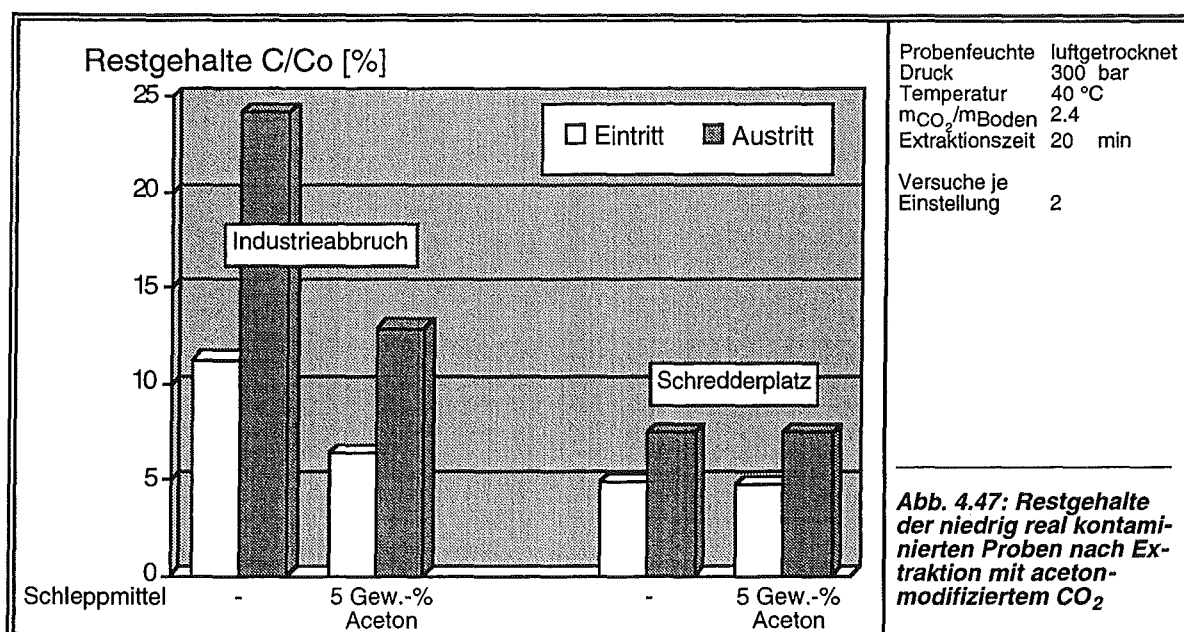


Hinsichtlich des Methanoleinflusses ist der Unterschied zu den dotierten Proben noch ausgeprägter. Die Schleppmittelzugabe führt hier sogar zu einer Verschlechterung der Extraktion. Lediglich bei 90 °C ist am Austritt gegenüber der schleppmittelfreien Extraktion ein niedrigerer Wert festzustellen. Dies hat seine Ursache aber vermutlich darin, daß aus den stromaufwärts liegenden Schüttungsbereichen weniger PCB extrahiert wurden. Die Lösekapazität des CO₂ wurde daher auch zu einem entsprechend geringeren Anteil beansprucht.

Wie schon bei den niedrig kontaminierten Proben 'Industrieabbruch' und 'Schredderplatz' ist auch beim 'Trafofundament' bei 90 °C am Eintritt kein ausgeprägter Einfluß der Trocknung auf die PCB-Extraktion zu erkennen. Der Restgehalt liegt, anders als bei den dotierten Proben, unter dem Wert am Austritt. Bemerkenswert in diesem Zusammenhang ist, daß auch bei der analytischen Hexanelution die Befeuchtung bei den dotierten Proben starke Wirkung zeigte, nicht jedoch bei den drei real kontaminierten Proben (Abschnitt 4.1.3.). Dies erhärtet die Vermutung, daß die Ursache für den geringen Trocknungseinfluß in der Zusammensetzung der Proben liegt.

4.3.3. Einfluß des Schleppmittels Aceton

Die analytische Elution unter Verwendung von acetonhaltigen Gemischen führt bei den real kontaminierten Proben selbst nach vorangegangener CO₂-HDE zu dunkelbraun bis kräftig gelb gefärbten Extrakten (Abschnitt 4.1.5.). Vermutliche Ursache dafür sind hochmolekulare, schwer in reinem CO₂ lösliche Begleitkontaminationen. Diese können im Boden als ölige, harzartige oder anderweitig kondensierte Verbindungen vorliegen und durch Benetzung, Abdeckung oder Sorption die Verfügbarkeit der PCB behindern. Mit dem Ziel, diese Begleitkontaminationen bereits bei der Hochdruckextraktion zu eliminieren und damit die PCB-Extraktion zu beschleunigen, wurden in einer zusätzlichen Versuchsreihe die beiden niedrig real kontaminierten Proben überkritisch unter Verwendung von 5 Gew.-% Aceton als Schleppmittel extrahiert. Aceton ist zwar aus toxikologischen Gründen für eine großtechnische Anwendung ungeeignet. Die Untersuchung sollte hier aber auch nur mögliche Einflüsse aufzeigen. Abb. 4.47 stellt die erzielten Ergebnisse dar.



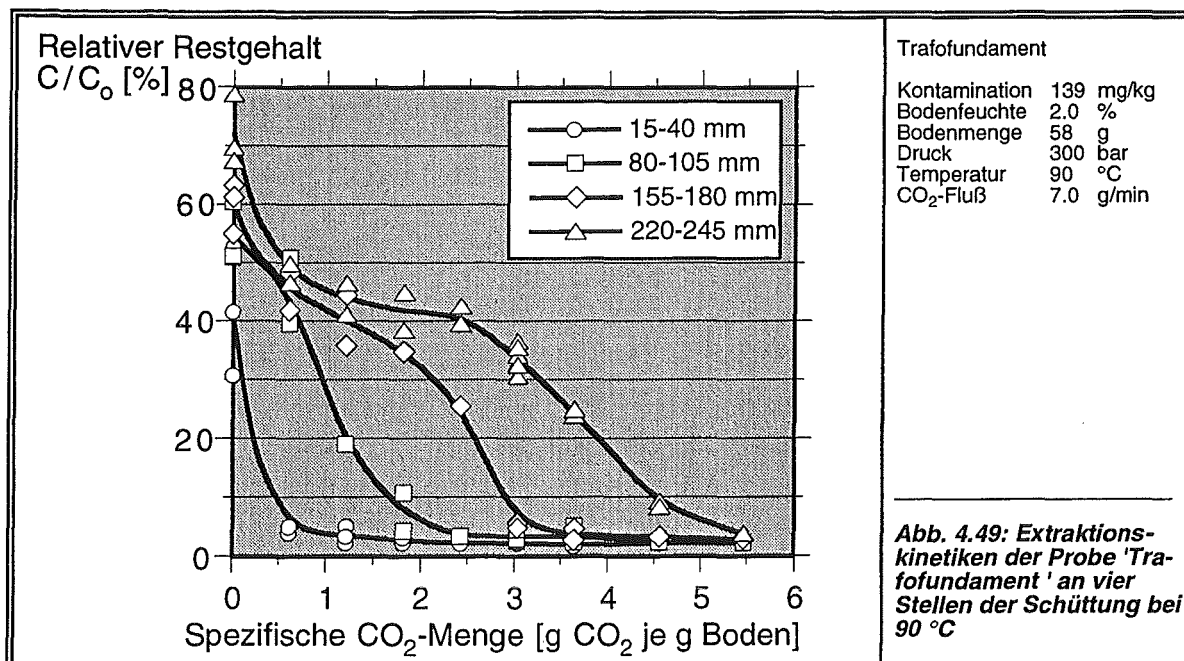
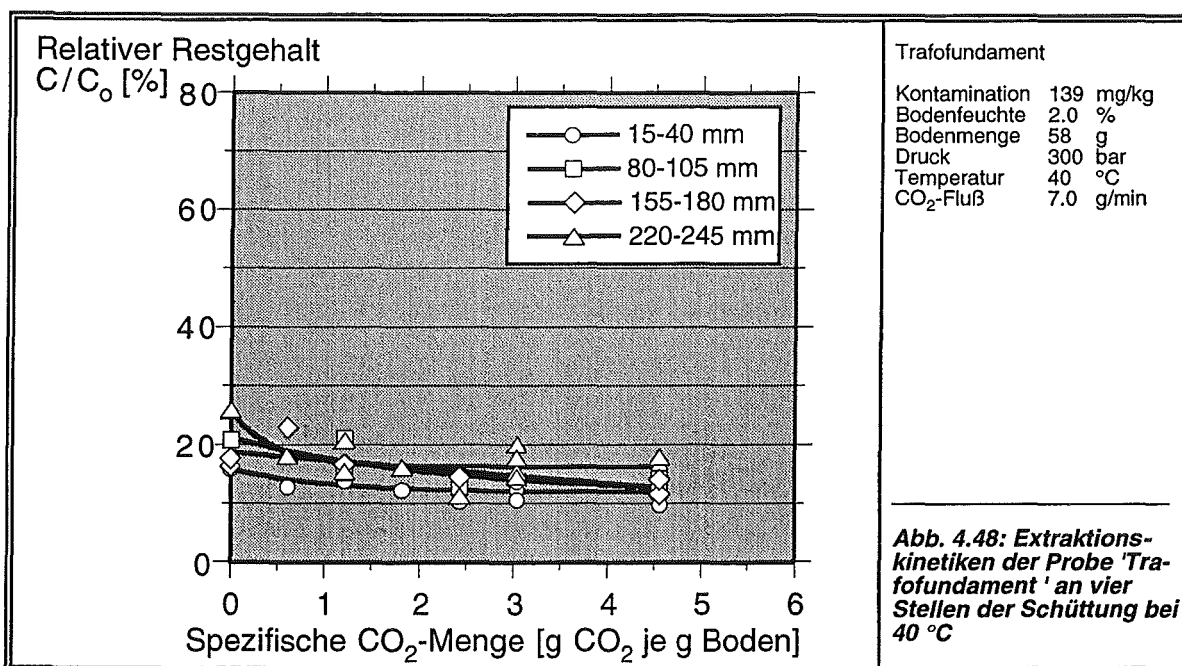
Das Aceton führt beim 'Industrieabbruch' zu einer verbesserten Extraktion. Auch im Rahmen der analytischen Extraktion (Abschnitt 4.1.5.) zeigte lediglich diese Probe eine verbesserte Extrahierbarkeit beim Wechsel des Lösemittels von reinem Hexan auf das Hexan-Aceton-Gemisch. Beim 'Schredderplatz' dagegen zeigt sich keine Wirkung.

Zur Klärung der Ursachen für die prinzipiell unterschiedlichen Ergebnisse zwischen realen und dotierten Proben wurden mit dem hoch kontaminierten 'Trafosfundament' noch einige weitere Versuche durchgeführt.

4.3.4. Hohe Kontamination - Detailuntersuchungen

4.3.4.1. Extraktionskinetik

Zunächst wurden Extraktionskinetiken bei 40 und 90 °C aufgenommen. Zusätzlich zu den Ein- und Austrittsproben erfolgte bei diesen Versuchen eine Probenahme und Analyse von zwei weiteren, äquidistant dazwischenliegenden Stellen. Die Kurvenverläufe für die insgesamt vier Probenorte sind in Abb. 4.48 (40 °C) und Abb. 4.49 (90 °C) dargestellt.



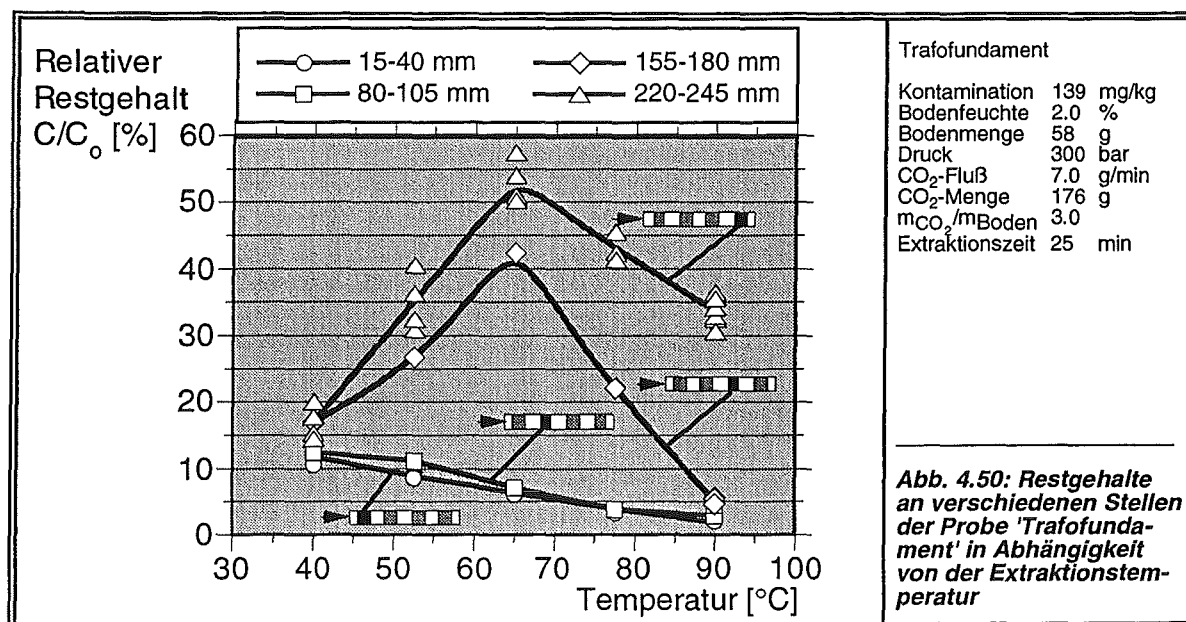
Die Extraktionen bei 40 und 90 °C zeigen grundsätzlich unterschiedliche Verläufe. Bei 40 °C sind auf der gesamten Schüttungstiefe sehr schnell rund 80 % der Schadstoffe extrahiert. Anschließend ist kaum noch ein Fortschritt zu erzielen. Damit ent-

spricht der Verlauf zumindest prinzipiell den Extraktionskinetiken der dotierten Böden. Bei 90 °C dagegen verläuft die Extraktion in den stromabwärts liegenden Bereichen zu Beginn wesentlich schleppender als bei 40 °C, führt aber nach hinreichend hohen CO₂-Durchsätzen zu niedrigeren Restgehalten. Über der Schüttungstiefe ist dabei zwischenzeitlich ein starker Konzentrationsgradient zu beobachten, der sich mit zunehmendem CO₂-Durchsatz in Strömungsrichtung fortbewegt. Die Ursachen für die zum einen recht hohen absoluten Restgehalte und die zum anderen außergewöhnliche Temperaturabhängigkeit werden im folgenden erörtert.

4.3.4.2. Einfluß der Adsorption

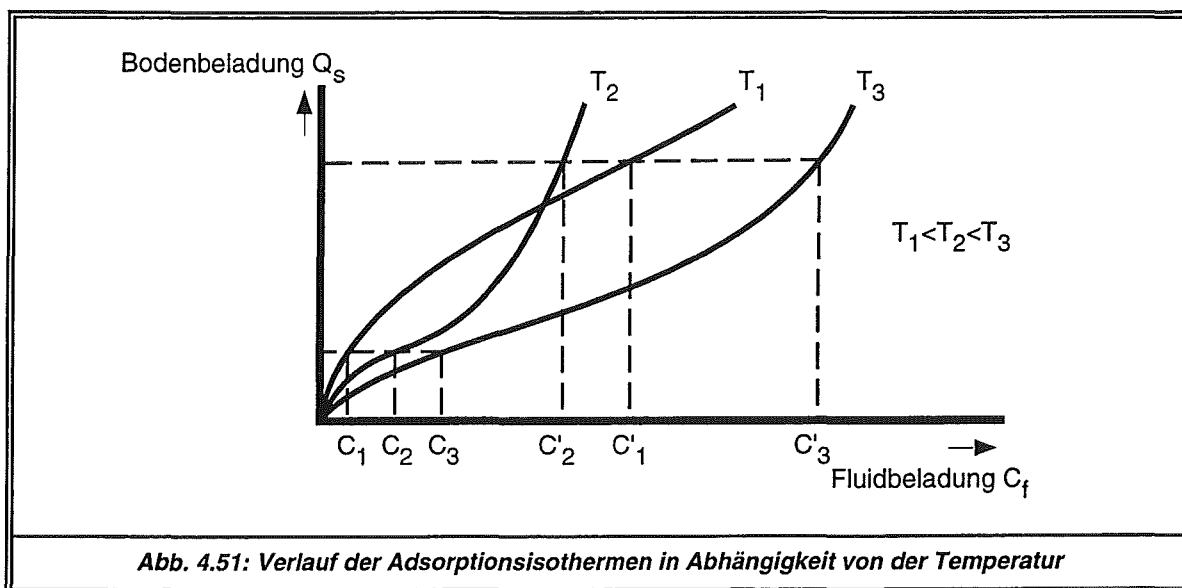
In einer Matrix aus Sand und Zement mit einer zudem geringen BET-Oberfläche (5.6 m²/g, Tab. 3.1) ist, wie oben schon angesprochen, kein starker Einfluß der Adsorption zu erwarten. Dennoch soll auch dieser Effekt hier als Ursache in Betracht gezogen werden.

Abb. 4.50 zeigt die Abhängigkeit der Restgehalte von der Extraktionstemperatur für eine spezifische CO₂-Menge von 3.0 g CO₂ je g Boden. Dieser spezifische Durchsatz wurde hier bewußt so gewählt, daß anhand der Eintrittswerte eine Information über die in technisch vertretbaren Extraktionszeiten zu erreichenden Restgehalte vermittelt wird, während die Austrittswerte gleichzeitig einen Eindruck von der Verzögerung der Extraktion über der Schüttungstiefe geben.



Während die Restgehalte der in Strömungsrichtung ersten beiden Probennahmestellen stetig mit der Temperatur abnehmen, steigen an den beiden anderen Stellen die Restgehalte zunächst drastisch an, um erst oberhalb von etwa 65 °C wieder zu fallen. Bei 65 °C bildet sich also für den gewählten spezifischen Durchsatz der über der Schüttungstiefe größte Konzentrationsgradient aus.

Nimmt man an, daß die Extraktion ausschließlich durch das Schadstoff-Verteilungsgleichgewicht bestimmt wird (unendlich schneller Stofftransport), dann sind aus Abb. 4.50 folgende Schlüsse auf die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionsisothermen zu ziehen (Abb. 4.51): Bei niedrigen Fluid- und Bodenbeladungen, wie sie im Eintrittsbereich vorliegen, verlagert sich die Verteilung mit zunehmender Temperatur stetig in Richtung des Lösemittels. Bei mittleren oder höheren Fluid- und Bodenbeladungen, wie sie im Austrittsbereich vorliegen, erfolgt mit der Temperaturerhöhung zunächst eine Verschiebung der Adsorptionsisotherme in Richtung des Adsorbens (T_2) und erst bei noch höheren Temperaturen (T_3) wieder in Richtung des Lösemittels. Dies bedeutet, daß sich die Adsorptionsisothermen für verschiedene Temperaturen zwischen 40 und 65 °C schneiden. Dies ist zwar nicht grundsätzlich auszuschließen, wäre jedoch sehr außergewöhnlich.

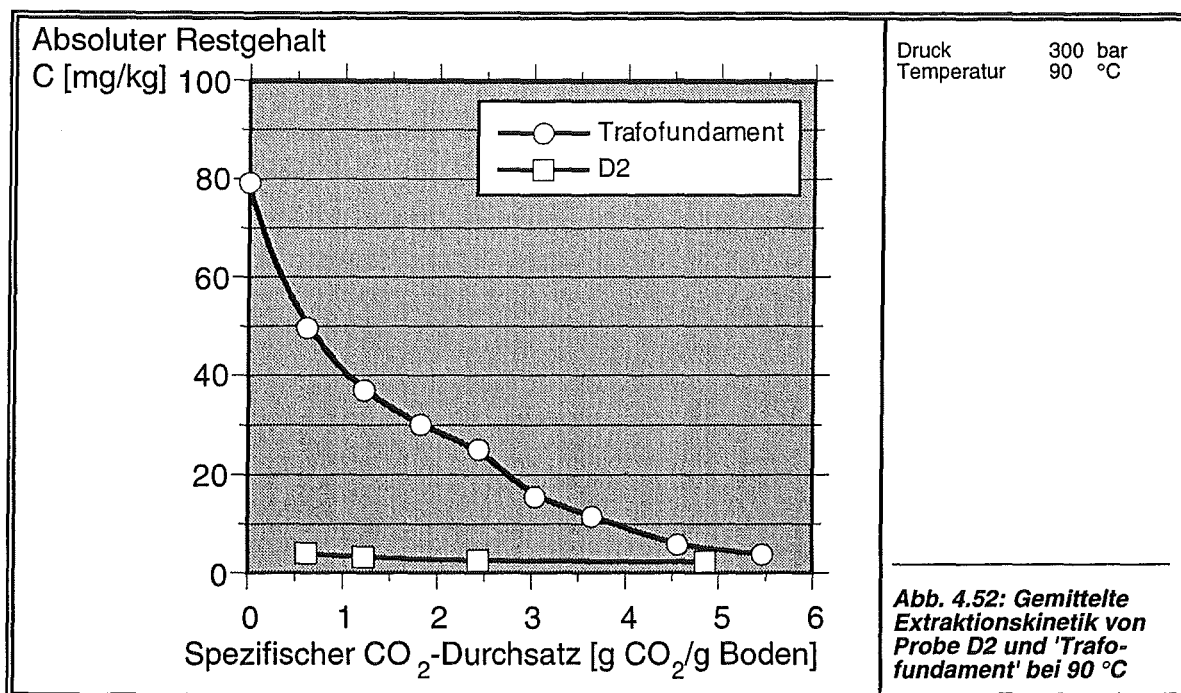


4.3.4.3. Einfluß der PCB-Löslichkeit

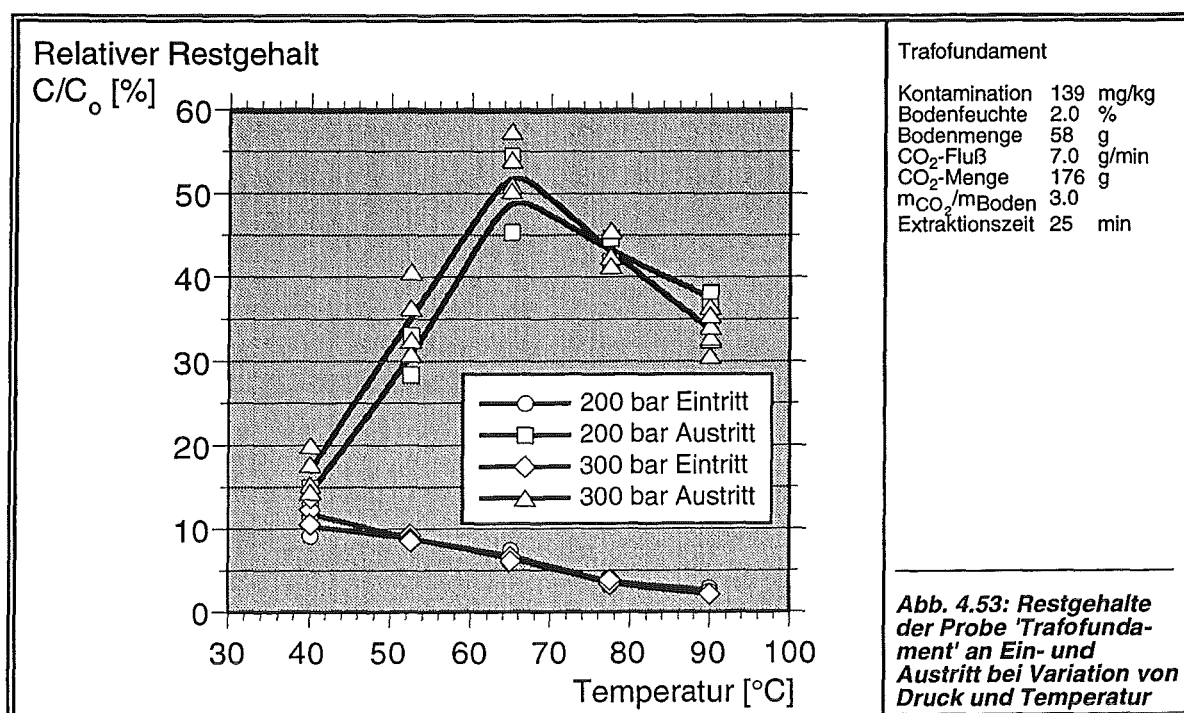
Wegen der hohen Kontamination des Trafosfundaments kommt prinzipiell auch eine Limitierung der Extraktion durch Sättigung des Lösemittels in Betracht. Verschiedene Ergebnisse sprechen jedoch gegen einen solchen Ansatz. In Abb. 4.52 werden für die Probe 'Trafosfundament' und die hoch dotierte Probe D2 die Kinetiken der jeweils über die gesamte Schüttung gemittelten, absoluten Restgehalte (= Summe der sechs Leitsubstanzen) gegenübergestellt.

Beim 'Trafosfundament' nehmen die PCB-Gehalte wesentlich langsamer ab. Zwar ist die Ausgangsbeladung dort mehr als doppelt so hoch wie in der hoch dotierten Probe D2 (139 vs. 60 mg/kg). Doch selbst nach Unterschreitung der Ausgangsbeladung von Probe D2 verläuft die weitere PCB-Extraktion deutlich schleppender.

Ein weiterer Hinweis auf die geringe Bedeutung der Löslichkeit für die Extraktion ergibt sich durch die Variation des Extraktionsdrucks und damit der Lösemitteldichte.



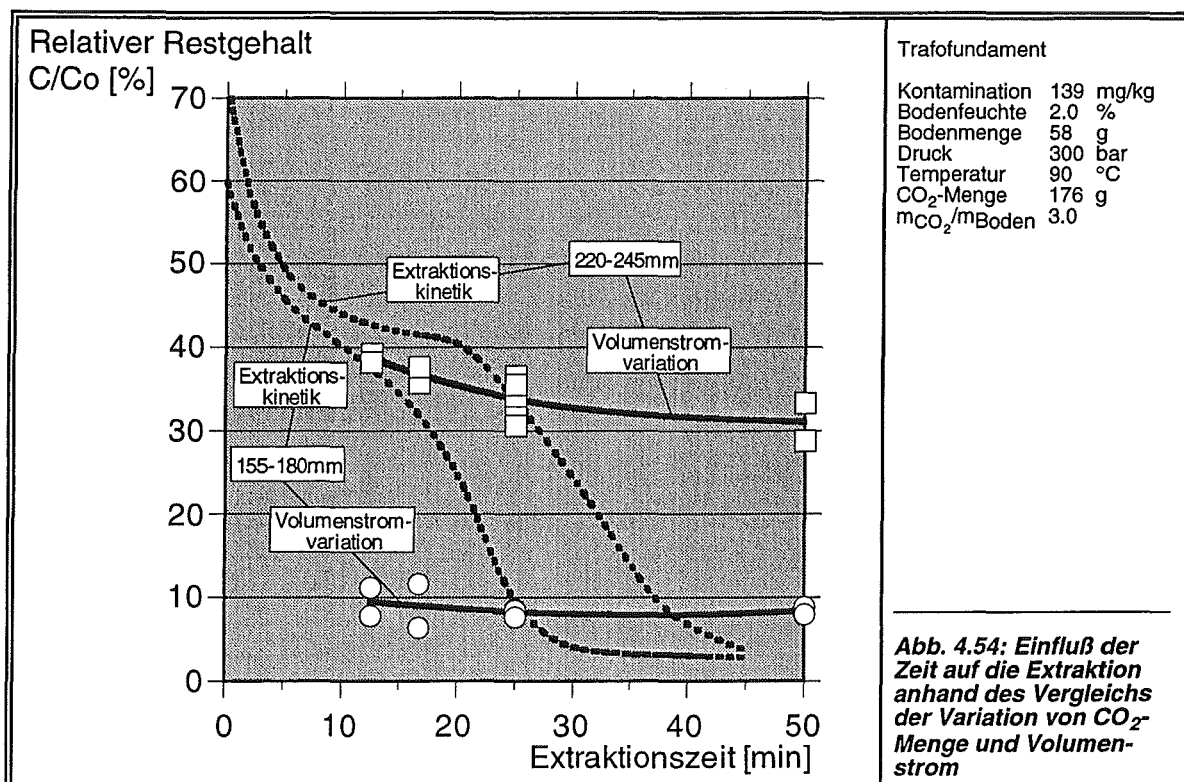
Analog zu der Versuchsreihe aus Abb. 4.50 wurde das Trafofundament auch bei 200 bar und unterschiedlichen Temperaturen extrahiert. Abb. 4.53 vergleicht - wieder für eine spezifische CO₂-Menge von 3.0 g CO₂ je g Boden - die Restgehalte an Ein- und Austritt mit den jeweiligen Werten für 300 bar. Im Fall einer Limitierung durch die Löslichkeit sollte eine Dichteabnahme zu einer Verringerung der Löslichkeit und damit einer weiteren Verzögerung der Extraktion führen. Dies ist aber nicht der Fall. Unter Berücksichtigung der experimentellen Streuungen sind die Temperaturabhängigkeiten für beide Drücke nahezu gleich.



4.3.4.4. Einfluß des Stofftransports

Einfluß des Volumenstroms

Zur Abschätzung des Einflusses der kinetischen Hemmung beim 'Trafofundament' wurde die Probe unter verschiedenen Volumenströmen extrahiert. Im Fall einer kinetischen Hemmung ist zu erwarten, daß kleinere Volumenströme zu höheren Beladungen des Lösemittels und damit bei gleichen Lösemittelmengen zu niedrigeren Restgehalten führen. Abb. 4.54 zeigt die Restgehalte der in Strömungsrichtung letzten beiden Probennahmestellen in Abhängigkeit von der für eine feste CO_2 -Menge von 3.0 g CO_2 je g Boden erforderlichen Extraktionszeit.



Zum Vergleich wurden nochmals die zu diesen Stellen gehörenden Extraktionskinetiken aus Abb. 4.49 gestrichelt in das Diagramm aufgenommen. Auch dort wurde die Extraktionszeit variiert, zum Unterschied jedoch nicht über den Volumenstrom, sondern, bei konstantem Fluß, mit der durchgesetzten CO_2 -Menge (Tab. 4.2).

	Volumenstrom	CO_2 -Menge	Extraktionszeit
Extraktionskinetik	konstant	variabel	variabel
Volumenstrom-variation	variabel	konstant	variabel

Tab. 4.2: Parameter zur Variation der Extraktionszeit

Für den Einfluß der Volumenstromvariation lassen sich zwei Grenzfälle konstruieren. Bei ausschließlich kinetisch gehemmter Extraktion ist die Extraktionszeit der maß-

gebliche Parameter. Dann müssen sich aber auch die Kurven zur Extraktionskinetik und zur Volumenstromvariation decken. Erfolgt die Extraktion dagegen stets im Verteilungsgleichgewicht des Schadstoffs zwischen Boden und Lösemittel, dann bestimmt ausschließlich die durchgesetzte CO₂-Menge über den Reinigungsverlauf, nicht aber die Extraktionszeit. Folglich müssen für eine feste Lösemittelmenge konstante, insbesondere also vom Volumenstrom unabhängige Restgehalte zu beobachten sein. Bei der in Abb. 4.54 gewählten Darstellungsform liegen dann die Ergebnisse für unterschiedliche Volumenströme auf einer Horizontalen.

Tatsächlich verringern sich bei der Volumenstromvariation in Abb. 4.54 die Restgehalte geringfügig mit abnehmendem Volumenstrom (= längere Extraktionszeit). Diese Variation fällt aber an beiden Probennahmestellen deutlich anders aus als in den zugehörigen Extraktionskinetiken. Somit liegt für den hier betrachteten Bereich an Volumenströmen der Schluß nahe, daß, wie auch schon bei der Studie zur Variation des Partikeldurchmessers (Abschnitt 4.2.5.), kinetische Hemmungen für den überwiegenden Teil der Schadstoffe eine untergeordnete Bedeutung haben. Dann ist aber auch ein wesentlicher Einfluß der kinetischen Hemmung auf die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse in Abb. 4.50 auszuschließen.

Transportbehinderung durch Mikroporen

Eine gesonderte Betrachtung zur Transportbehinderung ist erforderlich, wenn es darum geht, die nach hohen CO₂-Durchsätzen allenfalls noch marginalen Reinigungsfortschritte zu erklären. Die Schadstoffgehalte verbleiben dann im Vergleich zu den vorangegangenen Extraktionsverläufen plateauartig auf relativ hohen absoluten Werten. Der Restgehalt bei 40 °C liegt am Ende der Extraktion mit rund 15 mg/kg weit über den Anfangskonzentrationen der anderen beiden real kontaminierten Proben.

Schon bei der analytischen Elution aus dem 'Trafundament' war auch nach mehr als 32 Stunden noch eine signifikante Extraktion von PCB zu beobachten (Abb. 4.5). Vermutlich sind die PCB im Lauf der Zeit weit in einzelne feine Poren eingedrungen.

Hinsichtlich des Stofftransports liegen also zwei gänzlich verschiedene Bereiche vor: Der Großteil der Schadstoffe wird ohne wesentliche Transportlimitierung extrahiert, der Rest dagegen nur unter sehr starker Behinderung.

In einer abschließenden Untersuchung wurde versucht, durch mechanischen Aufschluß die Verfügbarkeit der Schadstoffe zu erhöhen, die Diffusionswege zu verkürzen und damit den Extraktionsfortschritt in der späten Phase zu beschleunigen. Dazu wurde eine Probe des 'Trafundaments' vor der Extraktion 15 min lang in einer Kugelmühle gemahlen. Bei der anschließenden Hochdruckextraktion ergaben sich hinsichtlich der erreichten Restgehalte keine signifikanten Unterschiede zur Extraktion aus den ungemahlenen Proben. Ähnlich wie bei den Studien von STEINBERG ET AL. [191] und CARROLL ET AL. [203] an gealterten Proben (Abschnitt 2.4.2.2.1.) liegt der Schluß nahe, daß der Mahlvorgang nicht ausreicht, um die Partikel in die Größenordnung der für die Transportbehinderung maßgeblichen Mikroporen zu zerkleinern.

Unter der Annahme einer Transportbehinderung in Mikroporen bleibt noch deren Temperaturabhängigkeit zu klären (Eintrittsproben in Abb. 4.50). Drei mögliche Ansätze hierfür sind:

- Eine bei höheren Temperaturen erleichterte Überwindung der Aktivierungsenergie für die sterisch behinderte Diffusion [191].
- Eine temperaturabhängige Veränderung der Porenstruktur. Im Fall einer sterisch bedingten Transportbehinderung haben bereits geringfügige geometrische Änderungen einen Einfluß auf Verfügbarkeit und Diffusion der Schadstoffe.
- Eine bei erhöhten Temperaturen vermehrte Extraktion von Begleitkontaminationen, welche andernfalls die Verfügbarkeit der PCB behindern.

5. Zusammenfassung

Auf einer Versuchsanlage im Labormaßstab wurde die Hochdruckextraktion (HDE) von polychlorierten Biphenylen (PCB) aus vier dotierten und drei real kontaminierten Proben mit Kohlendioxid (CO₂) als Lösemittel untersucht. Die PCB-Gehalte (Summe der sechs Leitsubstanzen) der realen Proben betrugen 2.2, 6.8 und 139 mg/kg. Der Reinigungserfolg wurde anhand der Restgehalte im Boden im Anschluß an die HDE bestimmt. Bei der Parametervariation konnte durch gezielte Probennahme von verschiedenen Stellen der Schüttung (Länge 270 mm, Durchmesser 14 mm, Bodeneinwaage 50-60 g) ein Eindruck von den Auswirkungen einer Maßstabsvergrößerung gewonnen werden. Folgende Parameter wurden im einzelnen variiert:

• Extraktionstemperatur	40 - 90 °C
• Extraktionsdruck	200 - 300 bar
• CO ₂ -Mengenfluß	3.6 - 14.6 g/min
• CO ₂ -Menge	0 - 328 g
• Kontaminationsgrad (dotiert)	12 - 60 mg/kg
• Bodenfeuchten	0 - 15 %
• Partikelgrößen	0 - 2000 µm
• Schleppmittelart	Methanol, Ethanol, Aceton
• Schleppmittelanteil	0 - 7.5 Gew.-%

Darüber hinaus wurde der Einfluß der Feuchte bei der Dotierung auf die Extraktion der PCB untersucht.

Den Untersuchungen ging eine Modifizierung der PCB-Analyse nach DIN 38 414 Teil 20 voraus. Die Änderungen zu dieser Vorschrift betrafen das Elutionsverfahren (Heißextraktion statt Soxhlet-Extraktion), den Feuchtezustand des Probenmaterials (feucht statt gefriergetrocknet), das Clean-Up (flüssigchromatographische Trennung auf Kieselgelsäule statt der Verfahren nach DIN 38 407 Teil 2, 38 414 Teil 20 oder 51 527 Teil 1), die Detektion (Flammenionisationsdetektor statt Elektroneneinfangdetektor) und die internen Standards (PCB 143 und 169 statt PCB 209).

In einer ergänzenden Versuchsreihe wurde auf einer analytischen HDE-Anlage die Selektivität der PCB-Extraktion gegenüber den natürlichen organischen Bodenbestandteilen überprüft. Die Untersuchungen erfolgten an einem natürlichen Boden mit ¹⁴C-markiertem Humus.

Die Ergebnisse der HDE-Versuche können wie folgt zusammengefaßt werden:

a) Extraktion von PCB aus dotierten Böden

- Unter der überwiegenden Zahl der Versuchsbedingungen lassen sich mit spezifischen CO₂-Mengen von rund 1 g CO₂ je g Boden schon mehr als 90 % der Schadstoffe extrahieren.

- Im Anschluß an die HDE liegen die PCB-Restgehalte der Schüttung am Extraktoraustritt in der Regel nur geringfügig über denen am Eintritt. Die Anreicherung des Lösemittels mit PCB beim Durchströmen der Schüttung macht sich also bei der gewählten Extraktorgeometrie noch nicht stark bemerkbar.
- Je nach Wassergehalt beeinflussen sehr unterschiedliche Mechanismen die Extraktion. Bei hohen Feuchten benetzt eine wäßrige Phase die Bodenoberflächen und erschwert somit den Stoffübergang in die überkritische, mit Wasser nicht mischbare CO₂-Phase. Bei extrem niedrigen Feuchten tritt eine noch drastischere Verschlechterung der Extrahierbarkeit ein. Die Untersuchungen deuten darauf hin, daß die mit der Trocknung einhergehende Schrumpfung von Bodenpartikeln oder -bestandteilen zu einer Behinderung des Stofftransports führt. Darüber hinaus können die PCB auf den weitgehend wasserfreien mineralischen Oberflächen besser mit den Adsorptionsstellen wechselwirken und sind entsprechend schlechter zu desorbieren.

Mit reinem CO₂ werden für die hier gewählten Temperaturen die niedrigsten PCB-Restgehalte bei Einsatz der Böden im luftgetrockneten oder leicht darüber befeuchteten Zustand erzielt (1.5-10 % Feuchte).

- Höhere Temperaturen führen im allgemeinen zu niedrigeren Restgehalten nach der Extraktion. Die maßgeblichen Mechanismen hängen dabei von der Bodenfeuchte ab. Bei geringen Feuchten sind unter erhöhten Temperaturen die PCB-Bindungen am Boden leichter aufzubrechen und folglich die Schadstoffe leichter zu desorbieren. Bei hohen Feuchten, wenn das Wasser als separate Phase die Bodenoberflächen benetzt, verringert sich mit der Temperaturerhöhung auch der transportlimitierende Einfluß der wäßrigen Phase.

Wird das Bodenmaterial im luftgetrockneten Zustand bei hohen Temperaturen extrahiert, dann ergeben sich im Eintrittsbereich des Extraktors vergleichsweise hohe Restgehalte. Ursache dafür ist die dortige Koextraktion von Wasser. Die daraus resultierenden sehr geringen Bodenfeuchten führen, wie oben beschrieben, zu einer generellen Verschlechterung der Bedingungen für die PCB-Extraktion. Da die Löslichkeit von Wasser in überkritischem CO₂ gering ist, sättigt sich das Lösemittel beim Durchströmen der Schüttung rasch mit Wasser ab. So bleibt die Trocknung unter den hier eingestellten Bedingungen in der Regel auf den Eintrittsbereich der Schüttung beschränkt.

- Mit zunehmendem Humusgehalt im Boden steigen die PCB-Restgehalte tendenziell an. Aber auch hier zeigt sich eine starke Abhängigkeit von der Bodenfeuchte. Vermutlich sind insbesondere Einlagerung und Transport der PCB in den Huminstoffen vom feuchteabhängigen Quellungszustand betroffen.
- Eine Druckänderung zeigt im Bereich von 200 bis 300 bar bei Temperaturen zwischen 40 und 90 °C nur sehr geringe Wirkung auf die erreichten Restgehalte.

- Bis zu Abmessungen von 2 000 μm verläuft die Extraktion in gröberen, luftgetrockneten Partikeln nur unwesentlich langsamer als in feinen. Dies bestätigt die generell günstigen Transporteigenschaften überkritischer Fluide.
- Der Einsatz von 2.5 Gew.-% Methanol im CO_2 führt in allen Böden zu einer deutlichen Verringerung der Restgehalte. Dabei ist unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten besonders interessant, daß dies erstens bei vergleichsweise geringen Temperaturen und zweitens bei höheren Bodenfeuchten als nach Lufttrocknung möglich ist. Auch der Einfluß des Methanols hängt von der Feuchte ab. In trockenen Böden verdrängt Methanol die Schadstoffe von den Bindungsstellen und verursacht eine Quellung der Matrix, insbesondere der Huminstoffe. In feuchten Proben führt die Lösung des Methanols in der benetzenden Wasserschicht zu einer Erhöhung der PCB-Löslichkeit in der wäßrigen Phase.

b) Extraktion von PCB aus real kontaminierten Böden

- Die relativen PCB-Restgehalte nach der HDE sind in der Regel etwas höher als die entsprechenden Werte in den dotierten Böden. Bei den niedrig kontaminierten realen Proben (Ausgangsgehalt 2.2 und 6.8 mg/kg) liegen die absoluten Restgehalte unterhalb des üblichen Sanierungsziels von 0.5-1 mg/kg. Bei der hoch kontaminierten realen Probe (139 mg/kg) wird ein Reinigungsgrad von rund 98 % erreicht, der absolute Restgehalt von etwa 3 mg/kg liegt jedoch oberhalb des Sanierungsziels. Da diese Probe ausschließlich aus gemahlenem Beton besteht, also auch keine schwer zu extrahierenden humosen Bodenbestandteile aufweist, kommt als Ursache für die beträchtlichen absoluten Restgehalte vor allem eine Transportbehinderung in schlecht zugänglichen Mikroporen in Betracht.
- Hinsichtlich der bei hohen Temperaturen niedrigeren erreichbaren Restgehalte, der geringen Druckabhängigkeit und des raschen Stofftransports sind die hier untersuchten realen Proben den dotierten ähnlich. Im Hinblick auf die Feuchte und den Schleppmitteleinsatz weisen sie jedoch eine abweichende Abhängigkeit auf. Insbesondere zeigt die Zugabe von Methanol als Schleppmittel eine deutlich geringere Wirkung als bei den dotierten Böden. Im Fall der hoch kontaminierten realen Probe führt der Methanoleinsatz sogar zu einer Verschlechterung der Ergebnisse.
- Bei der hoch kontaminierten Probe zeigt sich eine unerwartete Temperaturabhängigkeit der Extraktionskinetik. Zwar sinken mit zunehmender Temperatur die erreichten Restgehalte nach hinreichend langer Extraktion. Die Kinetik der Extraktion verlangsamt sich aber von 40 °C an aufwärts zunächst bis etwa 65 °C. Bei weiterer Temperaturerhöhung beschleunigt sie sich dann wieder.

Die Ursachen für das in den realen Böden abweichende Verhalten hinsichtlich Extraktionskinetik, Feuchte- und Schleppmitteleinfluß waren noch nicht abschließend zu klären. Ein möglicher Ansatz dazu ist die Zusammensetzung dieser Proben mit ihren zum Teil beträchtlichen nichtgeogenen Anteilen.

c) Extraktion von ^{14}C -markiertem Humus

- Die Ausbeuten liegen für verschiedene Temperaturen, Feuchten und bei Einsatz von Methanol als Schleppmittel in der Größenordnung von 1 % des gesamten im Boden vorhandenen markierten Kohlenstoffs. Dies bestätigt einerseits die hohe Selektivität der HDE für die Schadstoffe. Andererseits ist eine deutliche Schleppmittelwirkung der koextrahierten Huminstoffe nicht zu erwarten.

Abschließende Bemerkungen und Ausblick

Die Ergebnisse im Rahmen dieser Arbeit haben gezeigt, daß die HDE mit ihren zahlreichen Möglichkeiten zur gezielten Parametervariation sehr wichtige Erkenntnisse zum Verhalten von Schadstoffen in Böden ermöglicht. Dabei werden auch die grundsätzlichen Voraussetzungen und Bedingungen einer effizienten extraktiven Behandlung aufgezeigt. Wichtige offene Fragestellungen für zukünftige Arbeiten betreffen eine Quantifizierung der Einflüsse von Adsorption und kinetischen Hemmungen auf die Extraktion abhängig von der Bodenzusammensetzung und den Bedingungen des Schadstoffeintrags (insbesondere der Bodenfeuchte).

Hinsichtlich der Versuchsmethodik sind folgende Maßnahmen zu empfehlen:

- Bestimmung von Gleichgewichtsverteilungen der Schadstoffe unter Hochdruckbedingungen, da bei dynamischen Extraktionen die Einflüsse der Adsorption und der Stofftransporthemmung oft nur ungenau zu trennen sind.
- Bei dynamischen Extraktionen Absättigung des Lösemittels vor der Extraktion mit Wasser, damit die durch die Wasserkoeextraktion bedingte Trocknung und Beeinflussung der Ergebnisse am Extraktoreintritt unterbleibt.
- Einsatz von homogenen, eindeutiger definierten Matrices wie reinem Sand oder reinen Tonmineralen, um deren Beiträge zur Adsorption oder zu den Quellungs Vorgängen im Boden genauer eingrenzen zu können.
- Untersuchung eines breiteren Spektrums an real kontaminierten Proben, welches einen allgemeingültigeren Vergleich mit den dotierten Proben ermöglicht.

Für die technische Anwendung der HDE zur Sanierung PCB-belasteter Böden deuten sich einige Ansätze zur Verfahrensoptimierung ab. Zu erwähnen ist hier insbesondere die gleichzeitige Erhöhung des Methanolgehalts im Lösemittel und der Bodenfeuchte, bei hoch kontaminierten Böden möglicherweise unter erhöhten Temperaturen.

In Anbetracht der vielfältigen Möglichkeiten zur experimentellen Gestaltung und der aufschlußreichen Erkenntnisse sind - unabhängig von einer gegenwärtigen Bewertung des technischen Potentials der HDE - Grundlagenuntersuchungen zu diesem Verfahren wie auch die Optimierung der Verfahrensbedingungen sehr sinnvoll.

6. Literaturverzeichnis

- [1] V. FRANZIUS
Umwelt Technik Aktuell, (1993), 463-472
- [2] V. FRANZIUS, D. GRIMSKI
in: Qualitätssicherung in der Altlastensanierung, Hrsg.: NORDAC
Economia Verlag, Bonn, (1995), 79-97
- [3] F. HOLZWARTH
Altlasten-Spektrum, (1994), Nr. 4, 185-186
- [4] A.T. ANDREWS, R.C. AHLERT, D.S. KOSSON
Environ. Prog., 9 (1990), 204-210
- [5] S. MICHEL
Dissertation, Universität Dortmund, (1992)
- [6] C. LÜTGE
Dissertation, Universität Dortmund, (1993)
- [7] X. YU, X. WANG, R. BARTHA, J.D. ROSEN
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 1732-1738
- [8] S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
Anal. Chem., 59 (1987) 1705-1708
- [9] F.I. ONUSKA, K.A. TERRY
J. High Res. Chrom., 12 (1989), 357-361
- [10] C. VON HOLST, H. SCHLESING, C. LIESE
Chemosphere, 44 (1992), 1367-1373
- [11] W. SIELSCHOTT
Berichte des Forschungszentrums Jülich, 2624, (1992)
- [12] B.O. BRADY, C.-P.C. KAO, K.M. DOOLEY, F.C. KNOPF
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 261-268
- [13] K.M. DOOLEY, D. GHONASGI, F.C. KNOPF, R.P. GAMBRELL
Environ. Progress, 9 (1990), 197-203
- [14] J.B. HANNAY, J. HOGARTH
Proc. Roy. Soc. London, 29 (1879), 324
- [15] T.P. ZHUZE
Petroleum (London), 23 (1960), 298-300
- [16] T.P. ZHUZE, G.N. YUSHKEVIC, J.E. GEKKER
Maslob.-Zhirovaya Prom., 24 (1958), 34-37
- [17] K. ZOSEL
DBP 1 493 190 (1964), Studiengesellschaft Kohle mbH
- [18] K. ZOSEL
DAS 2 332 038 (1973), Studiengesellschaft Kohle mbH
- [19] K. ZOSEL
DBP 2 005 293 (1974), Studiengesellschaft Kohle mbH
- [20] K. ZOSEL
Angew. Chem., 90 (1978), 748-755
- [21] G. BRUNNER, S. PETER
Chem.-Ing.-Tech., 53 (1981), 529-542
- [22] M.A. MCHUGH, V.J. KRUKONIS (HRSG.)
Supercritical Fluid Extraction. Principles and Practice, 2nd Edition, Butterworth-Heinemann, Boston, (1994)

- [23] E. STAHL, K.-W. QUIRIN, D. GERARD
Verdichtete Gase zur Extraktion und Raffination, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg,
New York, (1987)
- [24] M.B. KING, T.R. BOTT
Sep. Science and Tech., 17 (1982), 119-150
- [25] G. BRUNNER
Übersicht zur Anwendbarkeit der Gasextraktion, Vortrag auf der Fachveranstaltung
Gasextraktion, Haus der Technik Essen, 13.2.1985
- [26] H. BROGLE
Chemistry and Industry, (1982), 385-390
- [27] G. BRUNNER
Chem.-Ing.-Tech., 59 (1987), 12-22
- [28] R.K. HESS, C. ERKEY, A. AKGERMAN
J. Supercrit. Fluids, 4 (1991), 47-52
- [29] E. YU, M. RICHTER, P. CHEN, X. WANG, Z. ZHANG, L.L. TAVLARIDES
Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995), 340-346
- [30] L.G. RANDALL
Sep. Sci. Technol., 17 (1982), 1-118
- [31] T.H. GOUW, R.E. JETOFT
J. Chromatogr., 68 (1972), 303-323
- [32] P.G. DEBENEDETTI, R.C. REID
AIChE J., 32 (1986), 2034-2046
- [33] G.-B. LIM, G.D. HOLDER, Y.T. SHAH
J. Supercrit. Fluids, 3 (1990), 186
- [34] G. KNAFF, E.U. SCHLÜNDER
Chem.-Ing.-Tech., 59 (1987), 499-501
- [35] J.F. BRENNECKE, C.A. ECKERT
AIChE J., 35 (1989), 1409-1427
- [36] K.P. JOHNSTON, D.G. PECK, S. KIM
Ind. Eng. Chem. Res., 28 (1989), 1115-1125
- [37] CH. LÜTGE, D. OSWALD, A. SCHLEUBINGER, S. SCHULZ
TerraTech, 3 (1993), 80-83
- [38] G.K.C. LOW, G.J. DUFFY, S.D. SHARMA, M.D. CHENSEE, S.W. WEIR,
A.R. TIBBETT
Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids, Strasbourg, Tome 2, (1994), 275-280
- [39] G. KASCHEL, R. EGGERS
Chem.-Ing.-Tech., 64 (1992), 284-286
- [40] A. LAITINEN, A. MICHAUX, O. AALTONEN
Environ. Technol., 15 (1994), 715-727
- [41] S.B. HAWTHORNE
Anal. Chem., 62 (1990), 633A-642A
- [42] G. BRUNNER
Fluid Phase Equil., 10 (1983), 289-298
- [43] J.W. HILLS, H.H. HILL
J. Chrom. Sci., 31 (1993), 6-12
- [44] C.A. ECKERT, J.G. VAN ALSTEN, T. STOICOS
Environ. Sci. Technol., 20 (1986), 319-325
- [45] J.M. DOBBS, K.P. JOHNSTON
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 1476-1482
- [46] J.M. DOBBS, J.M. WONG, K.P. JOHNSTON
J. Chem. Eng. Data, 31 (1986), 303-308

- [47] J.M. DOBBS, J.M. WONG, R.J. LAHIERE, K.P. JOHNSTON
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 56-65
- [48] C. PERRE, A. BEZIAT, M. CHARLES, A.C. BRANDT
Proc. 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids, Strasbourg, Tome 2, (1994), 19-24
- [49] H. LORENZ, G. NEUMEIER (HRSG.)
Polychlorierte Biphenyle; bga-Schriften 4/83, MMV Medizin Verlag, München, (1983)
- [50] O. HUTZINGER, S. SAFE, V. ZITKO
The Chemistry of PCBs, CRC Press, Cleveland, Ohio, (1974)
- [51] T. CAIRNS, G.M. DOOSE, J.E. FROBERG, R.A. JACOBSON, E.G. SIEGMUND
in: PCBs and the environment, Vol. I, Hrsg.: J.S. Waid, CRC Press, Florida, (1986)
Vol. I, 1-64
- [52] C.D. VAN HOUWELING, W.B. BIXLER, J.R. MCDOWELL
J. Am. Veterinary Medical Assoc., 171 (1977), 1153-1156
- [53] ANONYMUS
New Scientist, 31 (1966), 612
- [54] S. SAEKI, A. TSUTSUI, K. OGURI, H. YOSHIMURA, M. HAMANA
Fukuoka Acta Med., 62 (1971), 20-24
- [55] J.R. ROBERTS, J.A. CHERRY, F.W. SCHWARTZ
Wat. Resour. Res., 18 (1982), 525-534
- [56] G.J. MOEIN, A.J. SMITH JR., K.E. BIGLANE, B. LOY, T. BENNETT
Follow-Up Study of the Distribution and Fate of Polychlorinated Biphenyls and Benzene in Soil and Ground Water Samples after an Accidental Spill of Transformer Fluid, EPA 904/9-76-014, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C., (1976)
- [57] J.-D. HERBELL
Entsorgungspraxis, (1992), Nr. 12, 846-848
- [58] K. BALLSCHMITER, M. ZELL
Fresenius Z. Anal. Chem., 302 (1980), 20-31
- [59] E. SCHULTE, R. MALISCH
Fresenius Z. Anal. Chem., 314 (1983), 545-51
- [60] R. STONE
Science, 267 (1995), 1770-1771
- [61] U.G. AHLBORG, G.C. BECKING, L.S. BIRNBAUM, A. BROUWER,
H.J.G.M. DERKS, M. FEELEY, G. GOLOR, A. HANBERG,
J.C. LARSEN, A.K.D. LIEM, S.H. SAFE, C. SCHLATTER, F. WAERN,
M. YOURNES, E. YRJANHEIKKI
Chemosphere, 28 (1987), 1049-1067
- [62] S. SAFE
Environ. Carcino. & Ecotox. Revs. C, 9 (1991), 261-302
- [63] S. SAFE
CRC Crit. Rev. Toxicol., 24 (1994), 87-149
- [64] D. MARTINETZ
Sanierung von Industrie- und Rüstungsalutlasten, Verlag Harri Deutsch, Thun,
Frankfurt / Main, (1994)
- [65] D. ROSENKRANZ
Bodenschutz - Ergänzbare Handbuch der Maßnahmen und Empfehlungen für
Schutz, Pflege und Sanierung von Böden, Landschaft und Grundwasser,
Erich Schmidt Verlag GmbH & Co., Berlin, (1988)
- [66] H. HEIN, G. SCHWEDT
Richtlinien und Grenzwerte. Luft, Wasser, Boden, Abfall, 2. Auflage, Vogel Verlag,
Würzburg, (1991)

- [67] J.W. VON LIDTH DE JEUDE
Bodensanierung in den Niederlanden. Verwaltungsmäßige, rechtliche und finanzielle Aspekte. In Symposium "Kontaminierte Standorte und Gewässerschutz". UBA-Materialien 1/1985, Berlin 1985; Leidraad Bodemsaneering. Sdu uitgeveri Gravenhage. 4. Nov. 1988; Umweltbundesamt: Vorgehensweise und Rahmenbedingungen bei der Altlastensanierung in der Bundesrepublik Deutschland, Berlin, (1991)
- [68] DIN 51 527, TEIL 1
Bestimmung polychlorierter Biphenyle (PCB), (1987), Beuth Verlag, Berlin
- [69] DIN 38 414, TEIL 20
Bestimmung von PCB in Schlamm und Sedimenten, (1993), Beuth Verlag, Berlin
- [70] J.C. DUINKER, M.T.J. HILLEBRAND
Environ. Sci. Technol., 17 (1983), 449-456
- [71] ANONYMUS (LÄNDERARBEITSGEMEINSCHAFT ABFALL)
Bestimmung von PCB in Ölproben (Entwurf, unveröffentlicht), (1985)
Informationen über Amtsblatt Berlin, 21, 803-808 (1985)
- [72] H.W. SCHARPENSEEL, B.K.G. THENG, S. STEPHAN
in: Environmental Biotechnology and Geomicrobiology, Vol. II: The terrestrial Environment, Hrsg.: W.E. Krumbein, Ann Arbor Science publications, Ann Arbor, Mi, (1978), 619-637
- [73] J. HAWARI, A. DEMETER, R. SAMSON
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 2022-2027
- [74] G.-Y. RHEE, R.C. SOKOL, B. BUSH, C. M. BETHONEY
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 714-719
- [75] G.D. OFJORD, J. A. PUHAKKA, J.F. FERGUSON
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 2286-2294
- [76] W.P. FLANAGAN, R.J. MAY
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 2207-2212
- [77] A.C. ALDER, M.M. HÄGGBLUM, S.R. OPPENHEIMER, L.Y. YOUNG
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 530-538
- [78] J.B. MANCHESTER-NEESVIG, A.W. ANDREN
Environ. Sci. Technol., 23 (1989), 1138-1148
- [79] S.Y. PANSHIN, R.A. HITES
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 2001-2007
- [80] B. BUSH, K.W. SIMPSON, L. SHANE, R.R. KOBLINTZ
Bull. Environ. Contam. Toxicol., 34 (1985), 96-105
- [81] M.L. MERIDITH, R.A. HITES
Environ. Sci. Technol., 21 (1987), 709-712
- [82] R.W. RISEBOROUGH, P. PIECH, D.B. PEAKALL, S.G. HERMAN, M.N. KIRVEN
Nature, 220 (1968), 1098-1102
- [83] P. SCHACHTSCHABEL, H.-P. BLUME, G. BRÜMMER, K.-H. HARTGE, U. SCHWERTMANN
Lehrbuch der Bodenkunde, 13. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1992)
- [84] D. SCHROEDER, W.E.H. BLUM
Bodenkunde in Stichworten, 5. Auflage, Borntraeger, Berlin, Stuttgart (1992)
- [85] G.G. CHOUDRY
Humic Substances, Gordon and Bresch, New York, (1983)
- [86] M.H.B. HAYES, R.S. SWIFT
in: The Chemistry of Soil Constituents, Wiley, New York, (1978), 179-320
- [87] M. SCHNITZER
in: Soil Organic Matter, Hrsg.: M. Schnitzer, S.U. Khan, Elsevier, New York (1978), 1-64
- [88] F.J. STEVENSON
Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions, Wiley, New York, (1982)

- [89] R.L. WERSHAW
J. Contaminant Hydrology, 1 (1986), 29-45
- [90] B. MAHRO, M. KÄSTNER
BioEngineering, 9 (1993), Nr. 1, 50-58
- [91] G. DAUN, H. LENKE, F. DESIERE, H. STOLPMANN, J. WARRELMANN, M. REUSS, H.-J. KNACKMUSS
in: Contaminated Soil '95, Hrsg. W.J. van der Brink, R. Bosman, F. Arendt, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1995), 337-346
- [92] F. FÜHR,
in: Pesticide Science and Biotechnology, Hrsg.: R. Greenhalgh, T.R. Roberts, Blackwell Scientific Publications, Oxford, New York, Toronto, (1987), 381-389
- [93] M.L. BRUSSEAU, A.L. WOOD, P.S.C. RAO
Environ. Sci. Technol., 25 (1991), 903-910
- [94] G. OGNER, M. SCHNITZER
Can. J. Chem., 49 (1971), 1053-1063
- [95] D. FREEMAN, L.S. CHEUNG
Science, 214 (1981), 790-792
- [96] A.T. KAN, M.B. TOMSON
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 859-867
- [97] P.J. ISAACSON, C.R. FRINK
Environ. Sci. Technol., 18 (1984), 43-48
- [98] C.T. CHIOU, D.E. KILE
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 1139-1144
- [99] F.-D. KOPINKE, J. PÖRSCHMANN, U. STOTTMEISTER
Environ. Sci. Technol., 29 (1995), 941-950
- [100] D.W. RUTHERFORD, C.T. CHIOU
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 965-970
- [101] J.M. BRANNON, T.E. MYERS, D. GUNNISON, C.B. PRICE
Environ. Sci. Technol., 25 (1991), 1082-1087
- [102] E.M. MURPHY, J.M. ZACHARA, S.C. SMITH
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 1507-1516
- [103] E.M. MURPHY, J.M. ZACHARA, S.C. SMITH, J.L. PHILLIPS
Science of the Total Environment, 117/118 (1992), 413-423
- [104] E.M. MURPHY, J.M. ZACHARA, S.C. SMIT, J.L. PHILLIPS, T.W. WIETSMA
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 1291-1299
- [105] H.J. STREK, J.B. WEBER
Environmental Pollution Series A, 28 (1982), 291-312
- [106] T.M. BALLARD
Proc. Soil Sci. Soc. Am., 35 (1971), 145-147
- [107] S.B. WEED, J.B. WEBER
in: Pesticides in soil and water, Hrsg.: W.D. Guenzi, Madison, Wisconsin, Soil Science Society of America, (1974), 39-66
- [108] H.W. SCHARPENSEEL, S. STEPHAN, B. THENG, E. KRUSE, A. LAY
Z. Pflernähr. Düng. Bodenk., 140 (1977), 285-301
- [109] P. MOZA, I. SCHEUNERT, W. KLEIN, F. KORTE
J. Agric. Food Chem., 27 (1979), 1120-1124
- [110] S.W. KARICKHOFF
J. Hydraulic Eng., 110 (1984), 707-735
- [111] M. REBUHN, R. KALABO, L. GROSSMAN, J. MANKA, CH. RAV-ACHA
Wat. Res., 26 (1992), 79-84
- [112] H. KIENLE
Aktivkohle und ihre industrielle Anwendung, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, (1980)

- [113] W.J. WEBER, P.M. MCGINLEY, L.E. KATZ
Wat. Res., 25 (1991), 499-528
- [114] J.N. ISRAELACHVILI
Intermolecular Forces, Academic Press, London, (1985)
- [115] T.C. VOICE, W.J. WEBER
Wat. Res., 17 (1983), 1433-1441
- [116] H. FREUNDLICH
Colloid and Capillary Chemistry, Methuen, London, (1926)
- [117] S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER
J. Am. Chem. Soc., 60 (1939), 309-319
- [118] C. HORVÁTH, W. MELANDER
Am. Lab., 10 (1978), 17-36
- [119] H.S. FRANK, M.W. EVANS
J. Chem. Phys., 13 (1945), 507-532
- [120] J.W. HAMAKER, J.M. THOMPSON
in: Organic Chemicals in the Soil Environment, Hrsg.: C.M. Goring, J.M. Hamaker,
Dekker, New York, (1972), 49-143
- [121] C.T. CHIOU, L.J. PETERS, V.H. FREED
Science, 206 (1979), 831-832
- [122] C.T. CHIOU, P.E. PORTER, D.W. SCHMEDDING
Environ. Sci. Technol., 17 (1983), 227-231
- [123] C.T. CHIOU, T.D. SHOUP
Environ. Sci. Technol., 19 (1985), 1196-1200
- [124] C.T. CHIOU, L.J. PETERS, V.H. FREED
Science, 213 (1981), 684
- [125] S.W. KARICKHOFF, D.S. BROWN, T.A. SCOTT
Wat. Res., 13 (1979), 241-248
- [126] D.E. KILE, C.T. CHIOU, H. ZHOU, H. LI, O. XU
Environ. Sci. Technol., 29 (1995), 1401-1406
- [127] M.C. LEE, R.A. GRIFFIN, M.L. MILLER, E.S.K. CHIAN
J. Environ. Sci. Health A, 14 (1979), 415-442
- [128] A.B. PAYA-PEREZ, M. RIAS, B.R. LARSEN
Ecotoxicology and Environmental Safety, 21 (1991), 1-17
- [129] D.M. DI TORO, J.S. JERIS, D. CIARCIA
Environ. Sci. Technol., 19 (1985), 1169-1176
- [130] R. HAQUE, D.W. SCHMEDDING, V.H. FREED
Environ. Sci. Technol., 8 (1974), 139-142
- [131] W.J. WEBER, T.C. VOICE, M. PIRBAZARI, G.E. HUNT, D.M. ULANOFF
Wat. Res., 17 (1983), 1443-1452
- [132] P.M. GSCHWEND, S.-C. WU
Environ. Sci. Technol., 19 (1985), 90-96
- [133] R.A. GRIFFIN, S.F.J. CHOU
Wat. Sci. Tech., 13 (1981), 1153-1163
- [134] H.J. STREK, J.B. WEBER
Soil Sci. Soc. Am. J., 46 (1982), 318-322
- [135] R.A. GRIFFIN, A.K. AU, E.S.K. CHIAN
Proc. 8th Nat. Conf. and Exhib. on Municipal Sludge Management, Silver Spring,
(1979), 183-189
- [136] P.S.C. RAO, A.G. HORNSBY, D.P. KILCREASE, P. NKEDI-KIZZA
J. Environ. Qual., 14 (1985), 376-383
- [137] J.J. PIGNATELLO, F.J. FERRANDINO, L.Q. HUANG
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 1563-1571

- [138] D.W. RUTHERFORD, C.T. CHIOU, D.E. KILE
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 336-340
- [139] W.P. BALL, P.V. ROBERTS
Environ. Sci. Technol., 25 (1991), 1223-1237
- [140] R.D. ROGERS, J.C. MCFARLANE, A.J. CROSS
Environ. Sci. Technol., 14 (1980), 457-460
- [141] Y. HIRAZUMI, M. TAKAHASHI, H. NISHIMURA
Environ. Sci. Technol., 13 (1979), 580-584
- [142] B.L. SAWHNEY, C.R. FRINK, W. GLOWA
J. Environ. Qual., 10 (1981), 444-448
- [143] M.A. SCHLAUTMANN, J.J. MORGAN
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 2184-2190
- [144] B.G. KYLE
Science, 213 (1981), 683
- [145] W.G. MACINTYRE, C.L. SMITH
Environ. Sci. Technol., 18 (1984), 295
- [146] F.C. SPURLOCK, J.W. BIGGAR
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 989-995
- [147] O. OPPERHUIZEN, F.A.P.C. GOBAS, J.M.D. VAN DER STEEN
Environ. Sci. Technol., 22 (1988) 638-646
- [148] R.M. DICKHUT, A.W. ANDREN, D.E. ARMSTRONG
Environ. Sci. Technol., 22 (1988), 807-810
- [149] S.F.J. CHOU, R.A. GRIFFIN
in: PCBs and the Environment, Vol I Chapter 5, Hrsg. J.S. Waid, CRC Press, Florida,
(1986), 101-120
- [150] S.W. KARICKHOFF
Chemosphere, 10 (1981), 833-846
- [151] G.R. SHAW, D.W. CONNELL
Chemosphere, 9 (1980), 731-743
- [152] D. MACKAY, R. MASCARENHAS, W.Y. SHIU
Chemosphere, 9 (1980), 257-264
- [153] S.A. BOYD, S. SUN
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 142-144
- [154] CH. RAV-ACHA, M. REBHUN
Wat. Res., 26 (1992), 1645-1654
- [155] C.T. CHIOU, D.E. KILE, T.I. BRINTON, R.L. MALCOLM, J.A. LEENHEER
Environ. Sci. Technol., 21 (1987), 1231-1234
- [156] J.P. HASSET, E. MILICIC
Environ. Sci. Technol., 19 (1985), 638-643
- [157] C.T. CHIOU, R.L. MALCOLM, T.I. BRINTON, D.E. KILE
Environ. Sci. Technol., 20 (1986), 502-508
- [158] Y.-P. CHIN, W.J. WEBER, JR.
Environ. Sci. Technol., 23 (1989), 978-984
- [159] Y.-P. CHIN, W.R. WEBER, JR., B.J. EADIE
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 837-842
- [160] F.M. DUNNIVANT, P.M. JARDINE, D.L. TAYLOR, J.F. MCCARTHY
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 360-368
- [161] P.F. LANDRUM, S.R. NIHART, B.J. EADIE, W.S. GARDNER
Environ. Sci. Technol., 18 (1984), 187-192
- [162] L.M. HORZEMPA, D.M. DI TORO
Water Res., 17 (1983), 851-859

- [163] B. YARON, S. SALTZMANN
Soil Sci. Soc. Am. Proc., 36 (1972), 583-586
- [164] P. NKEDI-KIZZA, P.S.C. RAO, A.G. HORNSBY
Environ. Sci. Technol., 19 (1985), 975-979
- [165] L.S. LEE, P.S.C. RAO, P. NKEDI-KIZZA, J.J. DELFINO
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 654-661
- [166] F.C. SPURLOCK, J.W. BIGGAR
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 1003-1009
- [167] R.W. WALTERS, A. GUISEPPI-ELIE
Environ. Sci. Technol., 22 (1988), 819-825
- [168] P.-C. CHEN, M.TANG, Y.-P. CHEN
Ind. Eng. Chem. Res., 34 (1995), 332-339
- [169] J.T. RUBINO, S.H. YALKOWSKY
Pharm. Research, 4 (1987), 220-230
- [170] J.T. RUBINO, S.H. YALKOWSKY
Pharmaceutical Research, 4 (1987), 231-236
- [171] P. NKEDI-KIZZA, P.S.C. RAO, A.G. HORNSBY
Environ. Sci. Technol., 21 (1987), 1107-1111
- [172] B.J.-K. FU, R.G. LUTHY
J. Environ. Eng., 112 (1986), 328-345
- [173] K.R. MORRIS, R. ABRAMOWITZ, R. PINAL, P. DAVIS, S. YALKOWSKY
Chemosphere, 17 (1988), 285-298
- [174] S. BATTERMANN, A. KULSHRESTRHA, H.-Y. CHENG
Environ. Sci. Technol., 29 (1995), 171-180
- [175] T.-F. LIN, J.C. LITTLE, W.W. NAZAROFF
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 322-330
- [176] C. THIBAUD, C. ERKEY, A. AKGERMAN
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 2373-2380
- [177] J.A. SMITH, C.T. CHIOU, J.A. KAMMER, D.E. KILE
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 676-683
- [178] F. CALL
J. Sci. Food Agric., 8 (1957), 630-639
- [179] K.-U. GOSS
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 2287-2294
- [180] K.D. PENNEL, R.D. RHUE, P.S.C. RAO, C.T. JOHNSTON
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 756-763
- [181] S.H. POE, K.T. VALSARAJ, L.J. THIBODEAUX, C. SPRINGER
J. Hazardous Materials, 19 (1988), 17-32
- [182] C. THIBAUD, C. ERKEY, A. AKGERMAN
Environ. Sci. Technol., 26 (1992), 1159-1164
- [183] K.T. VALSARAJ, L.J. THIBODEAUX,
J. Hazardous Materials, 19 (1988), 79-99
- [184] D.R. SHONNARD, R.L. BELL, A.P. JACKMANN
Environ. Sci. Technol., 27 (1993), 457-466
- [185] W.F. SPENCER, M.M. CLIATH
J. Agr. Food Chem., 20 (1972), 645-649
- [186] W.F. SPENCER, M.M. CLIATH
Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 34 (1970), 574-578
- [187] Z. GERSTL, B. YARON
J. Agr. Food Chem., 26 (1978), 569-573
- [188] R.J. HANCE
Weed Res., 5 (1965), 108

- [189] C.T. CHIOU, T.D. SHOUP, P.E. PORTER
Org. Geochemistry, 8 (1985), 9-14
- [190] S.-C. WU, P.M. GSCHWEND
Environ. Sci. Technol., 20 (1986), 717-725
- [191] S.M. STEINBERG, J.J. PIGNATELLO, B.L. SAWHNEY
Environ. Sci. Technol., 21 (1987), 1201-1208
- [192] W.P. BALL, P.V. ROBERTS
Environ. Sci. Technol., 25 (1991), 1237-1249
- [193] M.L. BRUSSEAU, P.S.C. RAO
Crit. Rev. Env. Contr., 19 (1989), 33-99
- [194] M.L. BRUSSEAU, R.E. JESSUP, P.S.C. RAO
Environ. Sci. Technol., 25 (1991), 134-142
- [195] M.L. BRUSSEAU, P.S.C. RAO
Chemosphere, 18 (1989), 1691-1706
- [196] M.L. BRUSSEAU, A.L. WOOD, P.S.C. RAO
Water Ressources Research, 25 (1989), 1971-1988
- [197] A. CHANTONG, F.E. MASSOTH
AIChE J., 29 (1983), 725-731
- [198] C.N. SATTERFIELD, C.K. COLTON, W.H. PITCHER, JR.
AIChE J., 19 (1973), 628-635
- [199] P. NKEDI-KIZZA, M.L. BRUSSEAU, P.S.C. RAO, A.G. HORNSBY
Environ. Sci. Technol., 23 (1989), 814-820
- [200] M.L. BRUSSEAU, R.E. JESSUP, P.S.C. RAO
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 727-735
- [201] V.N. BURGANOS, S.V. SOTCHIROUS
AIChE J., 33 (1987), 1678-1689
- [202] W.B. MCCLOSKEY, D.E. BAYER,
Soil Sci. Soc. Amer. J., 51 (1987), 605
- [203] K.M. CARROLL, M.R. HARKNESS, A.A. BRACCO, R.R. BALCARCEL
Environ. Sci. Technol., 28 (1994), 253-258
- [204] W.W. YAU, J.J. KIRKLAND, D.D. BLY
Modern Exclusion Chromatography, Wiley Interscience, New York, (1979)
- [205] V. STANNETT
in: Diffusion in Polymers, Hrsg.: J. Crank, G.S. Park, Academic Press, London,
(1968), Chapter 2
- [206] C.E. MARSHALL
The Physical Chemistry and Mineralogy of Soils, John Wiley and Sons Inc.,
(1984), 188
- [207] W.W. WOOD, T.F. KRAEMER, P.P. HEARN, JR.
Science, 247 (1990), 1569-1572
- [208] J. VAN BRAKEL, P.M. HEERTJES
Int. J. Heat Mass Transfer, 17 (1974), 1093-1103
- [209] F.R. GROVES, B. BRADY, F.C. KNOFF
CRC Crit. Rev. Env. Control, 15 (1985), 237-274
- [210] W.J. WEBER, E.H. SMITH
Environ. Sci. Technol., 21 (1987), 1040-1050
- [211] J. CRANK
The Mathematics of Diffusion, 2. Auflage, Clarendon, Oxford, (1975), 93
- [212] N. WAKAO, T. FUNAZKRI
Chem. Eng. Sci., 33 (1978), 1375-1384

- [213] H.H. WEBER, H. NEUMAIER (HRSG.)
Atlanten: Erkennen, Bewerten, Sanieren, 2. Auflage, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, Hong Kong, Barcelona, Budapest, (1993)
- [214] V. FRANZIUS
Chem.-Ing.-Tech., 63 (1991), 348-358
- [215] K.J. THOMÉ-KOZMIENSKY
Chem.-Ing.-Tech., 62 (1990), 286-298
- [216] G. KIELBURGER, H.J. SCHMITZ
TerraTech, (1993), Nr. 3, 46-57
- [217] R.W. VANNOORT, J.P. CHERVET, H. LINGEMAN, G.J. DE JONG, U.A.TH. BRINKMAN
J. Chromat., 505 (1990), 45-77
- [218] M.H. WIDMER
Nachr. Chem. Tech. Lab., 39 (1991), M1-M16
- [219] -
Anal. Chem., 344 (1992), Heft 10/11, gesamte Ausgabe
- [220] M.D. LUQUE DE CASTRO, M. VALCÁRCEL, M.T. TENA
Analytical Supercritical Fluid Extraction, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, (1994)
- [221] S.B. HAWTHORNE, M.S. KRIEGER, D.J. MILLER
Anal. Chem., 61 (1989), 736-740
- [222] S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER, M.S. KRIEGER
J. High Res. Chrom., 12 (1989), 714-720
- [223] A.P. EMERY, S.N. CHESLER, W.A. MACCREHAN
J. Chromatogr. 606 (1992), 221-228
- [224] J.W. KING, G.R. LIST, J.H. JOHNSON
J. Supercrit. Fluids, 5 (1992), 38-41
- [225] V. LOPEZ-AVILA, J. BENEDICTO, N.S. DODHIWALA, R. YOUNG
J. Chromatogr. Sci., 30 (1992), 335-343
- [226] S.E. ECKERT-TILOTTA, S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
Fuel, 72 (1993), 1015-1022
- [227] J.J. LANGENFELD, M.D. BURFORD, S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
J. Chromatography, 594 (1992), 297-307
- [228] R.K. ROOP, R.K. HESS, A. AKGERMAN
Supercritical Fluid Science and Technology, Am. Chem. Soc., (1989), 468-476
- [229] R.C. BURK, P. KRUUS, I. AHMAD, G. CRAWFORD
J. Environ. Sci. Health B, 25 (1990), 553-567
- [230] M.H. LIU, S. KAPILA, A.F. YANDERS, T.E. CLEVINGER, A.A. ELSEEWI
Chemosphere, 23 (1991), 1085-95
- [231] G. FERNHOLZ, I. REIS, A. SCHLEUBINGER, S. SCHULZ
TerraTech, 3 (1994), 61-64
- [232] G. BUNTE, A. KROLL, T. HIRTH, H. KRAUSE
25th Int. Annual Conference of ICT, Karlsruhe, (1994), 74/1-16
- [233] T.S. OOSDYK, R.L. GROB, J.L. SNYDER, M.E. McNALLY
Anal. Chem., 65 (1993), 598-600
- [234] J. Y. CAI
Ph.D. Thesis, City University of New York, (1990)
- [235] S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
J. Chromatogr. Sci., 24 (1986), 258-264
- [236] X. YU, X. WANG, R. BARTHA, J.D. ROSEN
Environ. Sci. Technol., 24 (1990), 1732-1738

- [237] B.W. WRIGHT, S.R. FRYE, D.G. MCMINN, R.D. SMITH
Anal. Chem., 59 (1987), 640-644
- [238] H.-B. LEE, T.E. PEART, R.L. HONG-YOU, D.R. GERE
J. Chromatogr. A, 653 (1993), 83-91
- [239] S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER, M.D. BURFORD, J.J. LANGENFELD,
S. ECKERT-TILOTTA, P.K. LOUIE
J. Chromatogr., 642 (1993), 301-317
- [240] S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
J. Chromatogr., 172 (1987), 63-76
- [241] M. LOHLEIT, R. HILLMANN, K. BÄCHMANN
Fresenius J. Anal. Chem., 339 (1991), 470-474
- [242] F.I. ONUSKA, K.A. TERRY
J. High Res. Chromatogr., 12 (1989), 527-531
- [243] M. MILLER SCHANTZ, S.N. CHESLER
J. Chromatogr., 363 (1986), 397-401
- [244] J.H. RAYMER, E.D. PELLIZARI
Anal. Chem., 59 (1987), 1043-1048
- [245] J.R. WHEELER, M.E. McNALLY
J. Chrom. Sci., 27 (1989), 534-539
- [246] V. JANDA, G. STEENBEKE, P. SANDRA
J. Chromatogr., 479 (1989), 200-205
- [247] J.L. SNYDER, R.L. GROP, M.E. McNALLY, T.S. OOSTDYK
Anal. Chem., 64 (1992), 1940-1946
- [248] K.S. NAM, S. KAPILA, A.F. YANDERS, R.K. PURI
Chemosphere, 20 (1990), 873-880
- [249] N. ALEXANDROU, J. PAWLISZYN
Anal. Chem., 61 (1989), 2770-2776
- [250] N. ALEXANDROU, Z. MIAO, M. COLQUHOUN, J. PAWLISZYN
J. Chromatogr. Sci., 30 (1992), 351-357
- [251] F.I. ONUSKA, K.A. TERRY
J. High Res. Chrom., 12 (1989), 357-361
- [252] F.L. DE ROOS, M.K.L. BICKING
Chemosphere, 20 (1990), 1355-1361
- [253] A. KREIBELMEIER
Dissertation, Universität Duisburg, 1996
- [254] K.M. DOOLEY, C.P. KAO, R. GAMBRELL, F.C. KNOPF
Ind. Eng. Chem. Res., 26 (1987), 2058-2062
- [255] CH. LÜTGE, A. SCHLEUBINGER, S. SCHULZ
Wasser Luft Boden, (1992), Nr. 11-12, 80-83
- [256] S. MICHEL, S. SCHULZ
Chem.-Ing.-Tech., 64 (1992), 194-195
- [257] S.J. MACNAUGHTON, D.L. TOMASKO, N.R. FOSTER, C.A. ECKERT
TranslChemE Part B, 71 (1993), 124-128
- [258] CH. LÜTGE, S. SCHULZ
in: Sanierung kontaminierter Standorte, Hrsg.: V. Franzius, Erich Schmidt Verlag,
Berlin, (1993), 299-314
- [259] CH. LÜTGE, S. SCHULZ
Chem.-Ing.-Tech., 65 (1993), 440-442
- [260] D. CASSAT, M. PERRUT
1st Int. Symp. Supercritical Fluids, Nice, (1988), 771-776

- [261] F.C. KNOPF, K.M. DOOLEY, R.P. GAMBRELL
Supercritical Fluid Extraction of Soils Contaminated with Hazardous Organics, Final Report, Grant No. CR812034-01, U.S.EPA Office of Research and Development, Cincinnati, Ohio, (1988)
- [262] RAUMA ECOPLANNING OY, FINNLAND
Unternehmensprospekt (1994)
- [263] L. PARVINEN
Rauma Ecoplaning Oy, Finnland, persönliche Mitteilungen (1994, 1995)
- [264] M.W.F. NIELEN, J.T. SANDERSON, R.W. FREI, U.A.TH. BRINKMAN
J. Chromatogr., 474 (1989), 388-395
- [265] K.S. NAM, S. KAPILA, A.F. YANDERS, R.K. PURI
Chemosphere, 23 (1991), 1109-1116
- [266] N. ALEXANDROU, M.J. LAWRENCE, J. PAWLISZYN
Anal. Chem., 64 (1992), 301-311
- [267] F. DAVID, M. VERSCHUERE, P. SANDRA
Fres. J. Anal. Chem., 344 (1992), 479-485
- [268] S.B. HAWTHORNE, J.J. LANGENFELD, D.J. MILLER, M.D. BURFORD
Anal. Chem., 64 (1992), 1614-1622
- [269] N.L. PORTER, A.F. RYNASKI, E.R. CAMPBELL, M. SAUNDERS, B.E. RICHTER, J.T. SWANSON, R.B. NIELSEN, B.J. MURPHY
J. Chromatogr. Sci., 30 (1992), 367-373
- [270] E.G. VAN DER VELDE, W. DE HAAN, A.K.D. LIEM
J. Chromatogr., 626 (1992), 135-143
- [271] J.J. LANGENFELD, S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER, J. PAWLISZYN
Anal. Chem., 65 (1993), 338-344
- [272] S. BOWADT, B. JOHANSSON
Anal. Chem., 66 (1994), 667-673
- [273] H. CREUTZNACHER, A. WUNSCH, M. HEISS
Applikation für PCB der Fa. Suprex (1993)
- [274] H.-B. LEE, T.E. PEART
J. Chromatography A, 663 (1994), 87-95
- [275] L. MATHIASSEN, E. BJÖRKLUND, L. KARLSSON, M. JÄREMO
Posterbeitrag, 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids, Strasbourg, (1994)
- [276] H. SCHULENBERG-SCHELL
Posterbeitrag, 3rd Int. Symp. Supercritical Fluids, Strasbourg, (1994)
- [277] B. WITTER, W. FRANCKE, H.-D. KNAUTH
Fresenius J. Anal. Chem., 353 (1995), 107-109
- [278] B.W. WRIGHT, C.W. WRIGHT, R.W. GALE, R.D. SMITH
Anal. Chem., 59 (1987), 38-44
- [279] J. PAWLISZYN
J. Chrom. Sci., 31 (1993), 31-37
- [280] M.D. BURFORD, S.B. HAWTHORNE, D.J. MILLER
Anal. Chem., 65 (1993), 1497-1505
- [281] J. KWIATKOWSKI, Z. LISICKI, W. MAJEWSKI
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984), 865-869
- [282] R.T. KURNIK, R.C. REID
Fluid Phase Equil., 8 (1982), 93-105
- [283] R.T. KURNIK, S.J. HOLLA, R.C. REID
J. Chem. Eng. Data, 26 (1981), 47-51
- [284] C. LÜTGE, I. REIß, A. SCHLEUBINGER, S. SCHULZ
J. Supercrit. Fluids, 7 (1994), 265-274

- [285] U. LENHARD
Messer Griesheim GmbH, Krefeld, persönliche Mitteilung (1993)
- [286] M. MCHUGH, M.E. PAULAITIS
J. Chem. Eng. Data, 25 (1980), 326-329
- [287] K.P. JOHNSTON, D.H. ZIGER, C.A. ECKERT
Ind. Eng. Chem. Fundam., 21 (1982), 191-197
- [288] C. LEE, R.T. ELLINGTON
Sep. Sci. Technol., 22 (1987), 1557-1576
- [289] E. KOSAL, G.D. HOLDER
J. Chem. Eng. Data, 32 (1987), 148-151
- [290] M.E. PAULAITIS, R.G. KANDER, J.R. DIANDRETH
Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 88 (1984), 869-875
- [291] V. VESOVIC, W.A. WAKEHAM, G.A. OLCHOWY, J.V. SENGERS,
J.T.R. WATSON, J. MILLAT
J. Phys. Chem. Ref. Data, 19 (1990), 763-808
- [292] P.R. SASSIAT, P. MOURIER, M.H. CAUDE, R.H. ROSSET
Anal. Chem., 59 (1987), 1164-1170
- [293] T. FAHMY, M.E. PAULAITIS, D.M. JOHNSON, M.E.P. McNALLY
Anal. Chem., 65 (1993), 1462-1469
- [294] A.T. ANDREWS
Ph.D. Thesis, State University of New Jersey, New Brunswick, (1990)
- [295] K.M. DOOLEY, R. GAMBRELL, F.C. KNOFF
EPA/600/9-87/018F, Proc.-Int. Conf. New Front. Hazard. Waste Manag., 2nd, (1987),
383-397
- [296] M. SPITELLER
Org. Geochemistry, 8 (1985), 111-113
- [297] H. FABIAN
Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Bonn,
persönliche Mitteilung (1994)
- [298] DIN 18 121, TEIL 1
Wassergehalt, Bestimmung durch Ofentrocknung, (1976), Beuth Verlag, Berlin
- [299] D.E. SCHULZ, G. PETRICK, J.C. DUINKER
Environ. Sci. Technol., 23 (1989), 852-859
- [300] P.D. CAPEL, R.A. RAPAPORT, S.J. EISENREICH, B.B. LOONEY
Chemosphere, 14 (1985), 439-450
- [301] A.L. ALFORD-STEVENS
Environ. Sci. Technol., 20 (1986), 1194-1199
- [302] R.E. REBBERT, S.N. CHESLER, F.R. GUENTHER, B.J. KOSTER, R.M. PARRIS,
M.M. SCHANTZ, S.A. WISE
Fres. J. Anal. Chem., 342 (1992), 30-38
- [303] J. MES, H.B.S. CONACHER, S. MALCOLM
Int. J. Environ. Anal. Chem., 50 (1993), 285-297
- [304] A. BLEISE
Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Jülich, persönliche Mitteilung (1992)
- [305] R. NIEHAUS
Institut für Angewandte Physikalische Chemie, Jülich, persönliche Mitteilung (1993)
- [306] O. RÖRDEN, K. REISINGER, W. LEYMAN, C.B.G. FRISCHKORN
Fres. Z. Anal. Chem., 334 (1989), 413-417
- [307] K. REISINGER, A. ZAJC
in: Specimen banking, environmental monitoring and modern analytical approaches,
Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, (1992), 115-125
- [308] V. MEYER
LCGC Int., 7 (1994), 590-596

- [309] H. PRINTZ
Dissertation, Jülich, im Druck, (1995)
- [310] F.M. DUNNIVANT, A.W. ELZERMANN
J. Assoc. Off. Anal. Chem., 71 (1988), 551-556
- [311] A.B. FILONOW, Y.-O. SHIN, A.R. WOLCOTT
in: Agrochemicals in Soils, Hrsg.: A. Banin, U. Kafkafi, Pergamon Press, Oxford, (1980), 83-89
- [312] E.A. WOOLSON, P.C. KEARNEY
J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 52 (1969), 1202-1206
- [313] J.G. SAHA, B. BHAVARAJU, Y.W. LEE, R.L. RANDELL
J. Agr. Food Chem., 17 (1969), 877-882
- [314] E.G. COTTERILL
Pestic. Science, 11 (1980), 23-28
- [315] R.E. JOHNSEN, R.I. STARR
J. Agr. Food Chem., 20 (1972), 48-51
- [316] M. CHIBA
Residue Rev., 30 (1969), 63-113
- [317] F. SCHNÖDER
Dissertation, Jülich, im Druck, (1995)
- [318] R. WIEBE, V.L. GADDY
J. Amer. Chem. Soc., 61 (1939), 315-318
- [319] R. WIEBE, V.L. GADDY
J. Amer. Chem. Soc., 62 (1940), 815-817
- [320] R. WIEBE, V.L. GADDY
J. Amer. Chem. Soc., 63 (1941), 475-477
- [321] M. SPITELLER
Beiträge zur Struktur und Dynamik von Huminstoffen, Göttinger Bodenkundliche Berichte, 84, (1985)
- [322] H.-R. SCHULTEN, M. SCHNITZER
Soil Sci. Soc. Am. J., 55 (1991), 1603-1611
- [323] H.G. SCHLEGEL
Allgemeine Mikrobiologie, 7. Auflage, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, (1992), 460-461
- [324] J.B. CROWTHER, J.D. HENION
Anal. Chem., 57 (1985), 2711-2716
- [325] I.M. ELTANTAWY, P.W. ARNOLD
Nature Physical Science, 237 (1972), 123-125
- [326] A.P. BÜNZ
Hochdruckphasengleichgewichte in Mehrkomponentensystemen aus Kohlenhydraten, Wasser, Alkoholen und Kohlendioxid, Fortschr.-Ber. VDI, Reihe 3 Nr. 406, VDI-Verlag, Düsseldorf, (1995)

Anhang A.1

Autoren	Jahr	Matrix	Bedingungen	Parametervariation	Ausbeute A, Restgehalt R
MILLER SCHANTZ UND CHESLER [243]	1986	Sediment (nativ; Arochlor® 1254) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 6 g C ₀ = 6.69 mg/kg t _{ex} = 240 min p = 345 bar T = 40 °C		A = 101 % (Basis: 16 h Soxhlet mit Methylenchlorid)
HAWTHORNE UND MILLER [8]	1987	Flußsediment (dotiert mit Arochlor® 1254) Fluid: N ₂ O	m _{Boden} = 10 mg C ₀ = 8 mg/kg t _{ex} = 10 min p = 304 bar T = 45 °C d _p ≤ 600 µm x H ₂ O = trocken		
HAWTHORNE ET AL. [221]	1989	Polyurethan-Filter (dotiert mit Arochlor® 1254) Fluid: CO ₂	m _{PUF} ≈ 250 mg m _{CO₂} ≈ 7 g ṁ _{CO₂} ≈ 0.7 g/min t _{ex} = 10 min p = 385 bar T = 45 °C	C ₀ = 6 mg/kg oder 6 000 mg/kg	A = 91 -101 %
NIELEN ET AL. [264]	1989	Synthetische Sorbentien (dotiert mit PCB 101, 153, 180) Fluid: CO ₂	m _{Sorb.} = 100 mg C ₀ = 3 ng/kg je PCB t _{ex} ≤ 35 min p = 200 bar T = 42 °C	m _{CO₂} ≈ 10 oder 20 g	A = 58-76 %
ONUSKA UND TERRY [242]	1989	Sediment (zertifiziert; NWRI: EC 1) Sediment (dotiert mit Arochlor® 1242, 1254 und 1242) Fluid: CO ₂	m _{Boden} ≈ 2 g C ₀ = 2 mg/kg 5 x (2 min statisch + 30 s dynamisch)	m _{Boden} = 10, 30, 60, 100 mg ṁ _{CO₂} = 0.28 g/min o. 0.35 g/min t _{ex} = 0-10 min p = 104 oder 207 bar T = 40 oder 60 °C Y _{Modifier} = 0 oder 2 % Methanol	A = 100 % (Basis: zertifizierte Werte, Ultraschall- und Soxhlet-Extraktion)
BURK ET AL. [229]	1990	Boden (bei 600 °C geglüht) (dotiert mit PCB 33, 77, 153) Fluid: CO ₂	m _{Boden} ≈ 1 g m _{CO₂} ≈ 4.55 g ṁ _{CO₂} ≈ 0.23 g/min t _{ex} ≥ 20 min p = 311 bar T = 40.5 °C d _p = 50-250 µm	C ₀ = 0.21-0.30 und 22-32 ng/kg je Kongener	A = 76-220 %
Tab. A.1a Veröffentlichte Arbeiten über die HDE von PCB für analytische Zwecke					

Autoren	Jahr	Matrix	Bedingungen	Parametervariation	Ausbeute A, Restgehalt R
CAI [234]	1990	4 Böden (dotiert mit Arochlor® 1254 und 1260) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 10 g x _{H₂O} getrocknet (50 °C)	C _o = 9.12 ng/kg-13.6 mg/kg t _{ex} = 2.5-20 min statisch p = 286-643 bar T = 35-70 °C d _p = 177, 250, 350 µm y _{Modifier} = 0-10 Vol.-% Methanol, Benzol, Dichlormethan	
LOHLEIT ET AL. [241]	1991	Boden Synthetische Sorbentien (dotiert mit Arochlor® 1260 und 1242) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 700-900 mg m _{o,PCB} = 500 pg (Sorbentien) ṁ _{CO₂} = 0.036-0.36 g/min t _{ex} = 25 min p = 250 bar T = 70 °C	C _o = 20, 50, 100 ng/kg (Boden)	A = 91-99 % (aus Boden) A = 93-105 % (aus Sorbentien)
NAM ET AL. [265]	1991	Boden (dotiert mit Arochlor® 1260) Fluid: CO ₂	t _{ex} = 30 min statisch p = 152 bar T = 50 °C	y _{Modifier} = 0 oder 5 v-% Methanol	A = 96-100 %
ALEXANDROU ET AL. [266]	1992	Synthetische Sorbentien (dotiert mit PCB 18, 87, 194) Fluide: CO ₂ , N ₂ O	m _{Sorb.} = 10 g T = 40 °C	m _o = 5-40 ng t _{ex} = 5-90 min p = 140-1260 bar y _{Modifier} = 0 oder 1 % Toluol, Methanol, Aceton, Pyridin, Diethylamin	A _{CO₂} = 26-103% A _{N₂O} = 27-115 %
DAVID ET AL. [267]	1992	1 Sediment (dotiert) 1 Klärschlamm (zertifiziert; CRM 392) 1 Flußsediment (zertifiziert; SRM 1939) Fluid: CO ₂	C _{o,CRM} = 78-313 ng/kg je Kongener C _{o,SRM} = 160-4 480 ng/kg je Kongener ṁ _{CO₂} ≈ 0.02-0.9 g/min	m _{Boden} = 100, 500, 1 000 mg t _{ex} = 15-120 min p = 100, 150, 200, 300 bar T = 40, 50, 60, 80 °C y _{Modifier} = 0 oder 100 µL Methanol	A _{dot.} = 32-102 % A _{CRM} = 77-110 % A _{SRM} = 67-134 % (Basis: zertifizierte Werte)
HAWTHORNE ET AL. [268]	1992	Flußsediment (zertifiziert; SRM 1939) Fluide: CO ₂ , CHClF ₂ , N ₂ O	m _{Boden} = 350 mg C _o = 0.10-4.48 mg/kg je Kongener ṁ _{CO₂} ≈ 0.3-0.7 g/min x _{H₂O} = 3 %	t _{ex} = 0-40 min p = 63, 111, 405 bar T = 50, 70, 100 °C y _{Modifier} = 0 oder 5 v-% Methanol	A _{CO₂} = 62-68 % A _{CO₂/MeOH} = 90 % A _{N₂O} = 62 % A _{CHClF₂} = 82-97 % (Basis: jeweils zertifizierte Werte)
Tab. A.1b Veröffentlichte Arbeiten über die HDE von PCB für analytische Zwecke					

Autoren	Jahr	Matrix	Bedingungen	Parametervariation	Ausbeute A, Restgehalt R
PORTER ET AL. [269]	1992	Klärschlamm (nativ) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 2 g C ₀ = 28-42 ng/kg je Kongener m _{CO₂} ≈ 25 g $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 0.56 g/min t _{ex} ≈ 45 min (statisch und dynamisch) p = 355 bar T = 80 °C d _p = (gemahlen) y _{Modifier} = 300 µL Methanol x _{H₂O} getrocknet		A = 98-100 % (Basis: 3-5 h Soxhlet-Extraktion mit Hexan)
VAN DER VELDE ET AL. [270]	1992	Sandiger und Torfboden (dotiert mit PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153) Fluid: CO ₂	m _{Boden} ≈ 0.5 g C ₀ = 1-10 ng/kg je Kongener T = 50 °C d _p gemahlen x _{H₂O} getrocknet (20 °C)	$\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 2 verschiedene Flüsse t _{ex} = 5-10 min stat. u. 10-50 min dyn. p = 150, 200, 250, 300 bar	A _{Sand} = 87-98 % A _{Torf} = 86-101 %
LANGENFELD ET AL. [271]	1993	Flußsediment (zertifiziert; SRM 1939) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 400 mg C ₀ = 0.10-4.48 mg/kg je Kongener $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 0.5-0.7 g/min t _{ex} = 40 min x _{H₂O} = 3 %	p = 152, 355, 608 bar T = 50 oder 200 °C	A = 33-163 % (für einzelne Kongenere) (Basis: jeweils zertifizierte Werte)
BÖWADT UND JOHANSSON [272]	1994	1 Klärschlamm (zertifiziert; CRM 392) 28 Hafen-Sedimente Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 0.5-2 g C _{0, Sed.} = 1.3-286 ng/kg je Kongener C _{0, CRM} = 78-313 ng/kg je Kongener $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 0.75 g/min p = 221 bar T = 60 °C d _p fein gemahlen x _{H₂O} getrocknet (25-40 °C)	m _{CO₂} ≈ 30-40 g t _{ex} = 20 min stat. u. 40-60 min dyn. y _{Modifier} = 0 oder 2-5 % Methanol	A _{CRM} = 79-113 % A _{Sed.} = 88-113 % (Basis: 18 h Soxhlet-Extraktion mit Aceton-Hexan)
CREUTZNACHER ET AL. [273]	1994	5 verschiedene Böden (nativ) Fluid: CO ₂	C ₀ = 0.1-40.7 ng/kg je Kongener m _{CO₂} = 40 g $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 1.5 g/min t _{ex} ≈ 30 min (statisch und dynamisch) p = 203-456 bar T = 80 °C d _p ≤ 2 000 µm y _{Modifier} = 3-10 v-% Methanol x _{H₂O} = getrocknet (35-40 °C)		A = 91-117 % (Basis: 12 h Kaltextraktion mit Aceton-Hexan oder Soxhlet-Extraktion mit Toluol)
Tab. A.1c Veröffentlichte Arbeiten über die HDE von PCB für analytische Zwecke					

Autoren	Jahr	Matrix	Bedingungen	Parametervariation	Ausbeute A, Restgehalt R
LEE UND PEART [274]	1994	See-Sediment (nativ) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 1 g C _o = 2.1 mg/kg m _{CO₂} ≈ 59 g $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 2.8 g/min p = 350 bar	t _{ex} = 1 min statisch und 5-20 min dynam. T = 40, 60, 80, 100, 120 °C Y _{Modifier} = 0 oder 500 µL Dichlormethan-Methanol oder 4 % Dichlormethan+1 % Methanol x _{H₂O} = 0, 12, 25, 50, 100 %	A = 73-102 % (Basis: 7 h Soxhlet-Extraktion mit Aceton-Hexan)
MATHIASSEN ET AL. [275]	1994	See-Sedimente (nativ und dotiert) Fluid: CO ₂	C _{o,nat.} = 0.8 -1.4 mg/kg C _{o,dot.} = 4.9 mg/kg $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 0.45-3.6 g/min p = 300 bar T = 40 °C	0-800 fache Extraktor-Spülung Y _{Modifier} = 0 oder 3 % Methanol, Ethylacetat	A _{dot.} ≈ 100 %
SCHULENBERG- SCHELL [276]	1994	Klärschlamm (zertifiziert; CRM 392) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 1 g C _{o,CRM} = 78-313 ng/kg je Kongener m _{CO₂} = 40 g $\dot{m}_{CO_2}$ ≈ 0.75 g/min t _{ex} = 30 min p = 240 bar T = 60 °C Y _{Modifier} = 2 % Ethanol-Methanol		A = 97-120 % (Basis: zertifizierte Werte)
WITTER ET AL. [277]	1995	Böden (Nr. 1: 1.4 % TOC Nr. 2: 7.5 % TOC Böden dotiert mit PCB 28 und 180 sowie einigen anderen organischen Verbindungen)	m _{Boden} = 4 g m _{CO₂} = 30 g t _{ex} ≈ 20 min (statisch) und 20-40 min (dynamisch)	p = 355 oder 456 bar T = 40, 70, 100 °C Y _{Modifier} = 0 oder 5 % Methanol x _{H₂O} = getrocknet, 20 %, 40 %	A = 60-95% (für einzelne Kongenere) (Basis: jeweils zertifizierte Werte)

Tab. A.1d Veröffentlichte Arbeiten über die HDE von PCB für analytische Zwecke

Anhang A.2

Autoren	Jahr	Matrix	Bedingungen	Parametervariation	Ausbeute A, Restgehalt R
BRADY ET AL. [12]	1987	Unterboden (dotiert mit Arochlor® 1254) (0.74 % Humus) (35 % Sand, 35 % Schluff, 30 % Ton, nach US-amerikanischer Definition) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 10 g C _o = 1 000 mg/kg p = 101 bar T = 40 °C d _p < 100 µm	m _{CO2} = 0-1 680 g ṁ _{CO2} = 12-75 g/min t _{ex} = 0-40 min x _{H2O} = getrocknet (35°C) und 20 %	R = 1-2 % (8 h Soxhlet-Extraktion mit Aceton-Hexan)
CASSAT UND PERRUT [260]	1988	Kieselgel (dotiert) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 25 g C _o = 1-2 kg / kg d _p = 15-30 µm x _{H2O} = getrocknet (35-40°C)	m _{CO2} = 2.5-20 kg t _{ex} = 15-60 min p = 100, 120, 150 bar T = 20, 30, 40 °C	A = 100 %
DOOLEY ET AL. [13]	1990	2 Oberböden (Nr.1: dotiert mit Arochlor® 1254) (Nr.2: nativ; Arochlor® 1242 und 1260) (Nr.1: 4.8 % Humus Nr. 2: 4.6 % Humus) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 10 g C _o = 1 000 und 5 380 mg/kg p = 101 bar T = 40 °C d _p < 100 µm	m _{CO2} = 0-1 680 g ṁ _{CO2} = 12-75 g/min t _{ex} = 0-30 min y _{Modifier} = 0 oder 5 w-% Methanol, Essigsäure-Methanol, Aceton, Diethylamin x _{H2O} = getrocknet (35°C) u. 20 %	R = 2-60 % (8 h Soxhlet-Extraktion mit Aceton-Hexan)
LIU ET AL. [230]	1991	Toniger Lehm (0.4 % Humus) (28 % Sand, 38 % Schluff, 34 % Ton) (dotiert mit Arochlor®-Gemisch) Fluid: CO ₂	m _{Boden} = 5-20 g t _{ex} = 60 min (2x30 min) statisch	C _o = 5-250 mg/kg p = 124 oder 172 bar T = 40 oder 50 °C y _{Modifier} = 0 oder 5 w-% Methanol oder Toluol (vor Versuchsbeginn)	A = 81-100 %
SELSCHOTT [11]	1992	Lehmiger Schluff (dotiert mit PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) (2.2 % Humus) (5 % Sand; 73 % Schluff; 22 % Ton) Industrieabbruch (nativ) Fluide: CO ₂ und N ₂ O	m _{Boden} ≈ 22 g C _{o,dot.} = 23.8 mg/kg C _{o,real} ≈ 9.7 mg/kg p = 200 bar T = 40 °C d _p ≤ 2 000 µm	t _{ex} = 6-30 min y _{Modifier} = 0, 2, 3 % Methanol	R _{Dot.} = 1-2 % R _{Real} = 1-5 % (3 min Ultraschall-Extraktion mit Hexan)
Tab. A.2 Veröffentlichte Arbeiten über die HDE von PCB zur Untersuchung der Eignung als Sanierungsverfahren					

Anhang B.1

Versuchsdurchführung zur Hochdruckextraktion von PCB aus Böden

a) Extraktorbefüllung

- Extraktorausstritt verschließen
- Sinterscheibe am Austritt durch Glaswattestopfen (ca. 0.5 g) abdecken
- Extraktorleergewicht bestimmen
- Boden vom Extraktoreintritt aus in kleinen Teilmengen à ca. 2 g einfüllen
- Jede einzelne Portion mit einem Stahlstößel ($d_{\text{Stößel}} = 13.5 \text{ mm}$) verdichten
- Extraktor wiegen ($\Rightarrow$ Boden-Nettogewicht)
- Schüttung mit Glaswattestopfen (ca. 0.5 g) abdecken
- Extraktor verschließen

b) Extraktion

aa) Einbau

- Wasser- und Ölbad auf Betriebstemperatur aufheizen
- Extraktor in Anlage einbauen
- 4-2-Wege-Ventil auf Bypass schalten
- V1 öffnen
($\Rightarrow$ Ruhedruck bis zum Feindosierventil, Extraktorschleife ausgenommen)
- V3 und V4 öffnen und 4-2-Wege-Ventil in Richtung Extraktor schalten
($\Rightarrow$ Ruhedruck in Extraktorschleife)
- Anschlüsse auf Dichtheit prüfen
- Extraktor 20 min lang auf Extraktionstemperatur aufheizen

bb) Extraktionsbeginn

- Gaszähler auf Null zurückstellen
- V1 schließen
- Grundanlage in Betrieb nehmen und Extraktionsdruck aufbauen
- 4-2-Wege-Ventil auf Bypass schalten
- Öffnen von V1
($\Rightarrow$ Extraktionsdruck bis zum Feindosierventil, Extraktorschleife ausgenommen)
- V 4 schließen
- 4-2-Wege-Ventil in Richtung Extraktor schalten
($\Rightarrow$ Druckaufbau im Extraktor; komplette Anlage unter Extraktionsdruck)
- V 4 öffnen
- Versuchsstart: Feindosierventil öffnen bis zur Erreichung des erwünschten Volumentstroms; Zeitnahme starten

cc) Extraktionsende

- V 3 schließen, Zeitnahme stoppen
- V 1 schließen
- Feindosierventil nach und nach öffnen bis jeweils zum maximalen Fluß

($\Rightarrow$ Druckabfall: 1-2 min)

- Extraktionsdruck in Grundanlage abbauen und Grundanlage außer Betrieb nehmen
- Extraktor ausbauen

c) Probennahme

- Überwurfmutter am Extraktoreintritt lösen
- Glaswattestopfen entfernen
- Schüttung bis zum Beginn des ersten Probennahmebereichs schrittweise mit schmalen Blechspatel (12 mm x 1 mm x 350 mm, versehen mit Maßskala) lockern und jeweils ausschütten
- Probennahmebereich analog lockern und Probe abfüllen
- Andere Proben analog nehmen
- Überwurfmutter am Extraktoraustritt lösen
- Extraktor mit Bürste reinigen
- Proben im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz trocknen

Abweichungen

a) Versuchsbeginn bei Schleppmitteleinsatz

Beim Schalten des 4-2-Wege-Ventils in Richtung der Extraktorschleife entsteht zum Druckaufbau für kurze Zeit ein recht hoher und undefinierter Volumenstrom. Im Fall des Einsatzes von Schleppmittel ergibt sich in dieser Phase die Schwierigkeit, den angestrebten Schleppmittelanteil einzuhalten. Um wenigstens den Bereich zwischen dem T-Stück, an dem Schleppmittel zugefügt wird, und dem 4-2-Wege-Ventil mit dem korrekt modifizierten CO₂ auszufüllen, erfolgen die Schleppmittel-Versuche mit 'fliegendem Start' (die sich ergebenden Änderungen gegenüber der für reines CO₂ geschilderten Vorgehensweise sind kursiv gedruckt):

- V1 schließen
- Grundanlage in Betrieb nehmen und Extraktionsdruck aufbauen
- 4-2-Wege-Ventil auf Bypass schalten
- Öffnen von V1
($\Rightarrow$ Extraktionsdruck bis zum Feindosierventil, Extraktorschleife ausgenommen)
- *Feindosierventil öffnen und Fluß einstellen*
- *Schleppmittelpumpe in Betrieb nehmen*
- *V2 öffnen und ca. 1 min warten*
- *4-2-Wege-Ventil in Richtung Extraktor schalten, Zeitaufnahme starten und Gaszählerstand notieren*

b) Probennahme bei Fraktionen unterschiedlicher Korngrößen

Im Fall der Studie zur Partikelgrößenvariation wurde wegen der mangelnden Schüttungsverdichtung zur Probennahme ein anderes Vorgehen gewählt: Mit einem sehr schlanken, rechtwinklig hochgebogenen Löffel wurde die Schüttung von der Eintrittsseite her und in senkrechter Stellung des Extraktors nach und nach abgetragen.

Anhang B.2

Vorgehensweise bei der PCB-Analyse

a) Extraktion

- 100 mL Glaskolben mit ca. 70 mL n-Hexan befüllen
- 50 - 300 µL interne Standard-Lösung (PCB 143 oder PCB 169) zugeben
- Glaskugeln zur Vermeidung von Siedeverzug zugeben
- Probe im Glasröhrchen einwiegen (in der Regel $2.5 \text{ g} \pm 0.002 \text{ g}$)
- Probe im Glasröhrchen mit Spritze tropfenweise befeuchten auf 15 % Feuchte (nur bei dotierten Proben)
- Zusammenbau der Heiextraktionsapparatur (Abb. 3.6)
- Kühlkreislauf und Heizung einschalten
- 16 h Elution

b) Clean-Up

- Glasperlen aus Kolben entfernen
- Extrakt im Rotationsverdampfer einengen auf ca. 1 mL
- Extrakt in Vials (Macherey und Nagel, Düren) berfhren
- Weitere Einengung des Extrakts im Heliumstrom auf ca. 30-50 µL
- Clean-Up auf selbst gepackten Kieselgel-Säulen (Abschnitt 3.1.5.)
- PCB-Fraktion (3 mL) im Heliumstrom auf 20 - 500 µL einengen
- GC-Bestimmung

Anhang B.3

Versuchsdurchführung zur Hochdruckextraktion von ^{14}C -markiertem Humus

a) Extraktorbefüllung

- Sinterscheibe am Austritt durch Zellulose-Wattestopfen abdecken
- Extraktorleergewicht bestimmen
- Boden vom Extraktoreintritt aus in kleinen Teilmengen á ca. 500 mg einfüllen
- Jede einzelne Portion mit einem Glas-Stößel ($d_{\text{Stößel}} = 8 \text{ mm}$) verdichten
- Extraktor wiegen ($\Rightarrow$ Boden-Nettogewicht)
- Extraktor verschließen

b) Extraktion und Gewinnung des Extrakts

- Extraktor einbauen
- Programm starten $\Rightarrow$ Equilibrierung bzgl. Extraktionsdruck und -temperatur
- Extraktion $\Rightarrow$ Extrakt-Abscheidung nach Expansion auf Kühlfalle (silanisierter Glaskugeln; -20°C)
- Extraktionsende bei Erreichen der vorgegebenen CO_2 -Menge
- Aufheizen der Kühlfalle auf 40°C
- Spülung der Kühlfalle mit 20 mL Methanol ($\Rightarrow$ Extrakt)

c) Gewinnung des Raffinats

- Extraktor ausbauen
- Überwurfmutter am Extraktoreintritt lösen
- Schüttung mit Spatel lockern und als Mischprobe in Probenglas sammeln
- Extraktor mit Bürste reinigen

Anhang B.4

Vorgehensweise bei der ^{14}C -Analyse

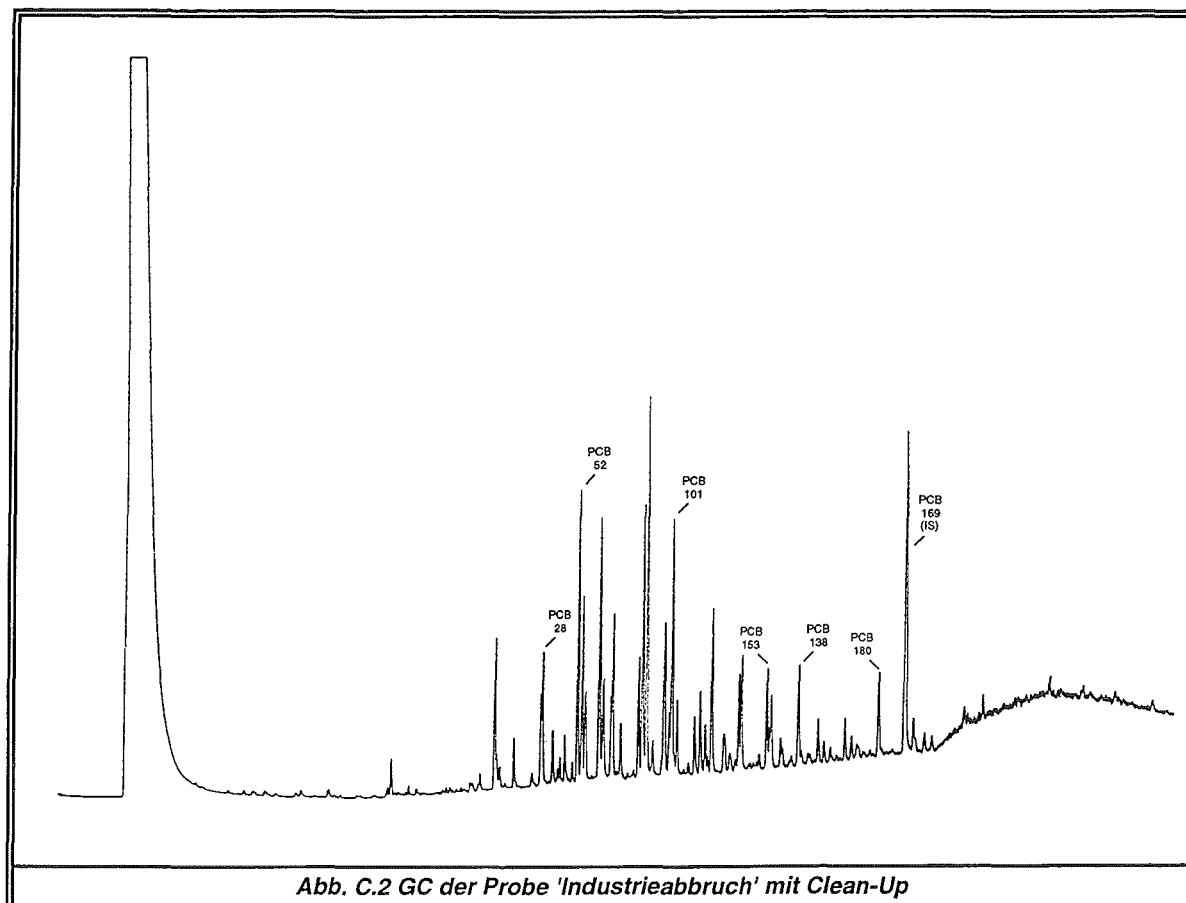
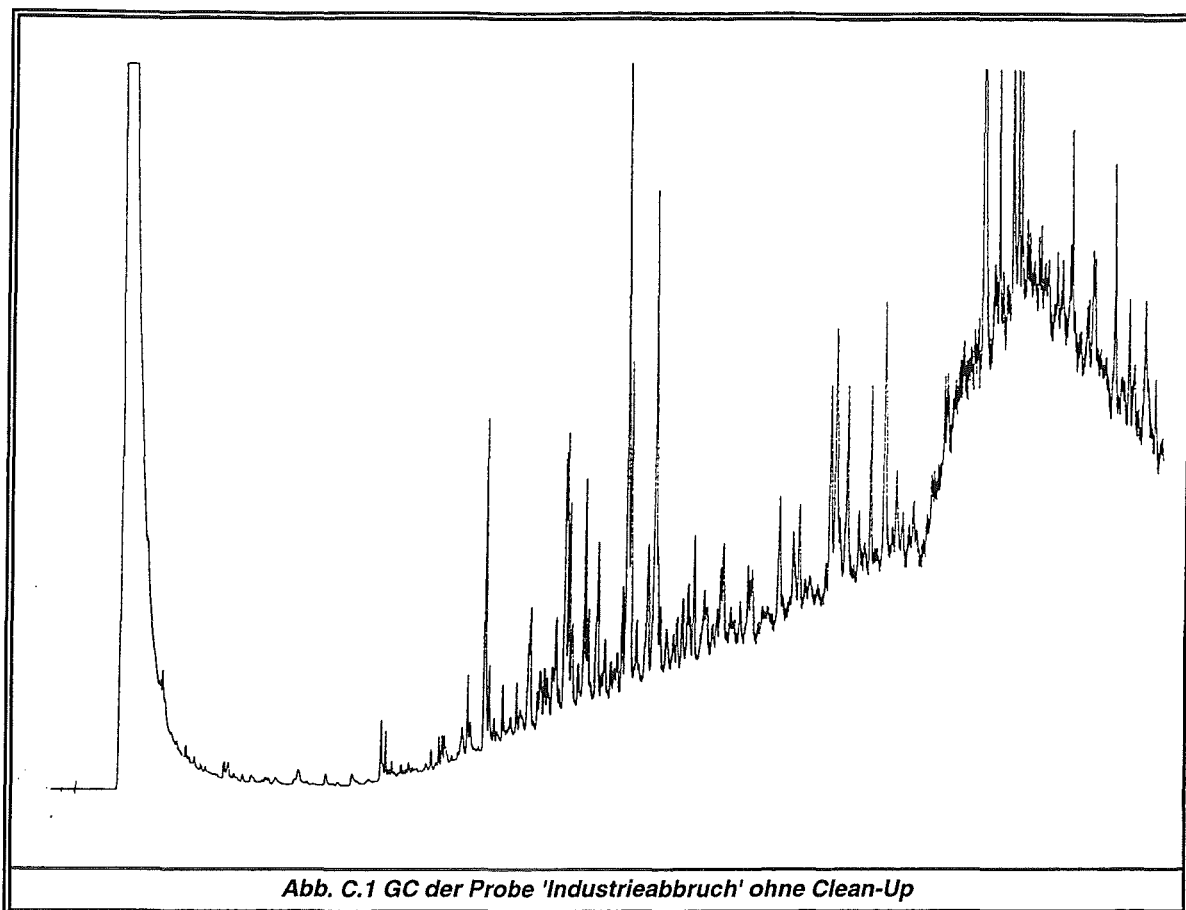
a) ^{14}C -Extrakt in Methanol-Eluat (aus Spülung der Kühlfalle)

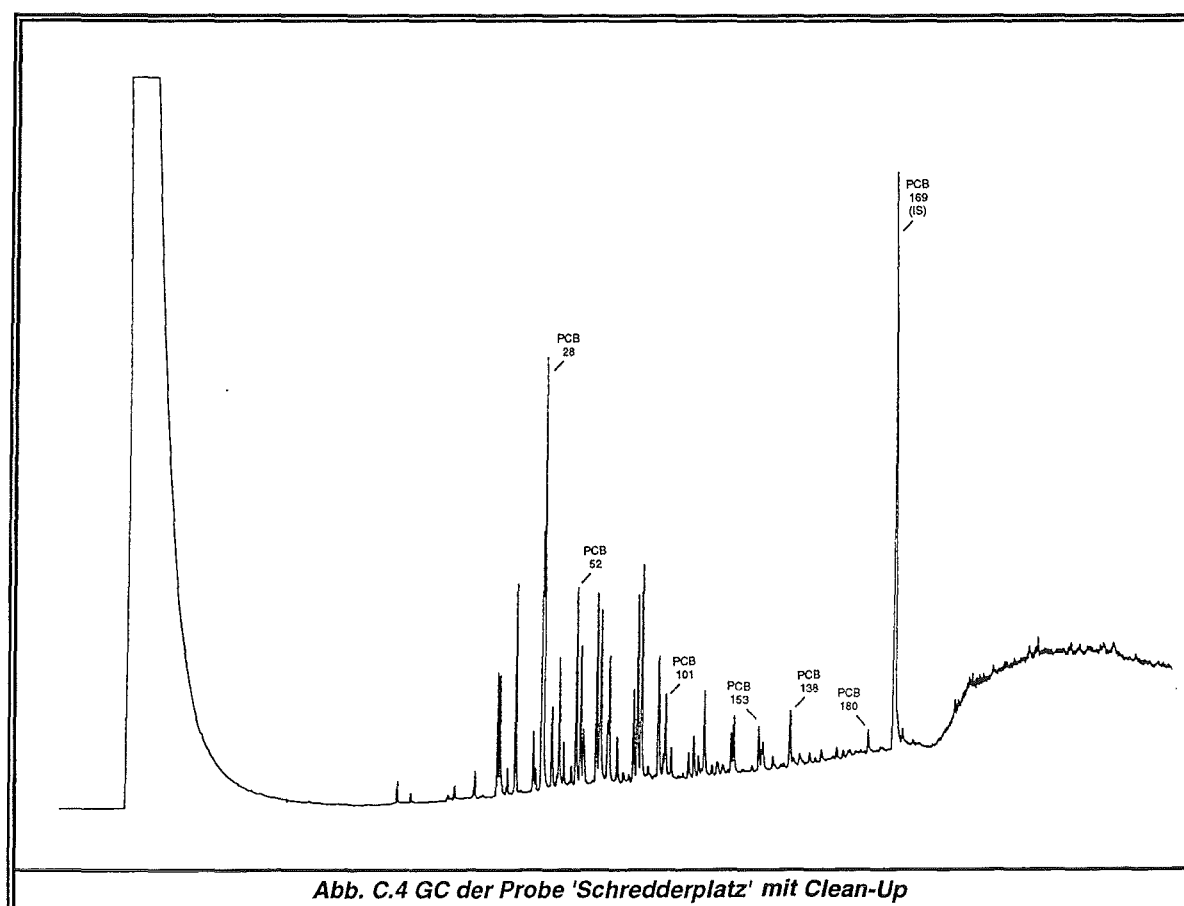
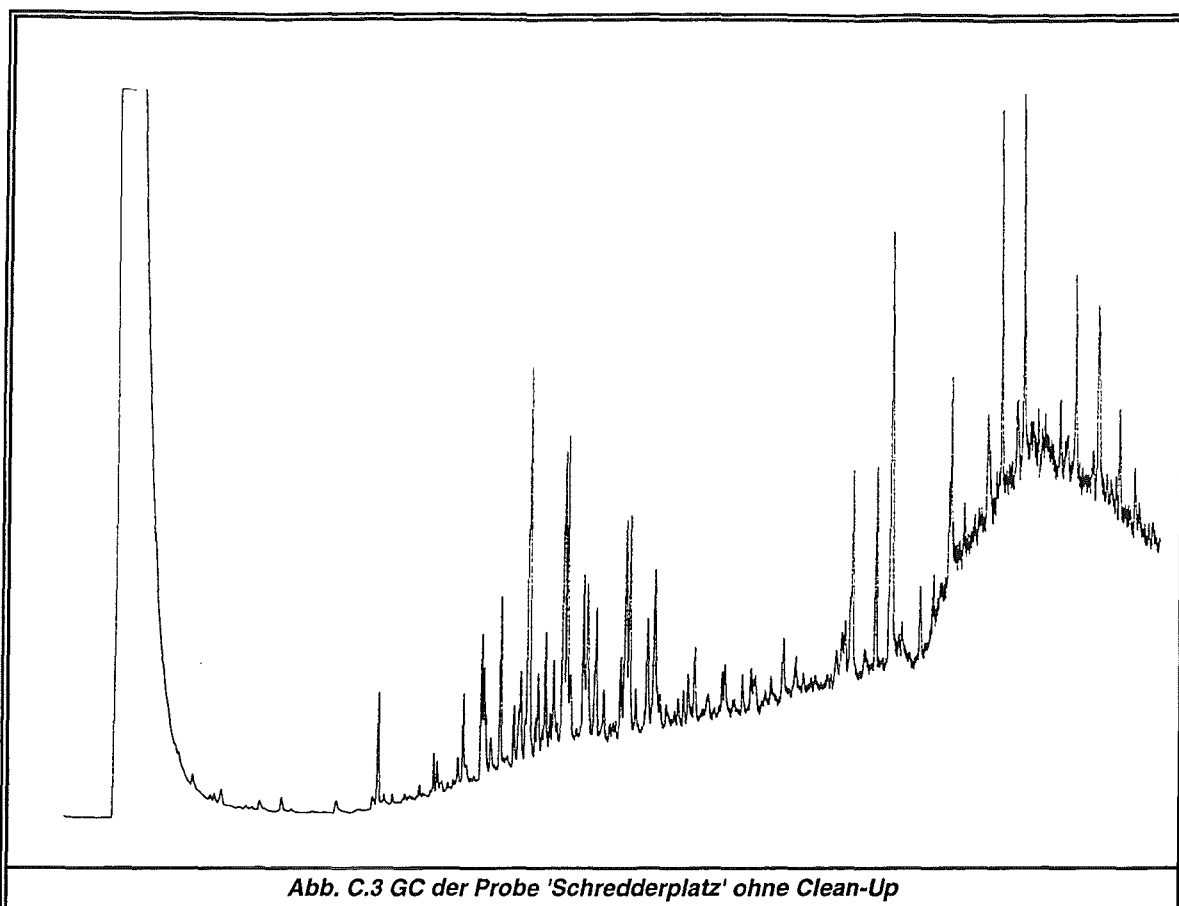
- Dreifache Bestimmung
- 5 mL in Vials pipettieren
- Mit 10 mL ULTIMA GOLD® (Canberra-Packard, Frankfurt) auffüllen
- Radioaktivitätsbestimmung im Flüssigszintillationsspektrometer (Tri-Carb 460C; Canberra-Packard, Frankfurt)

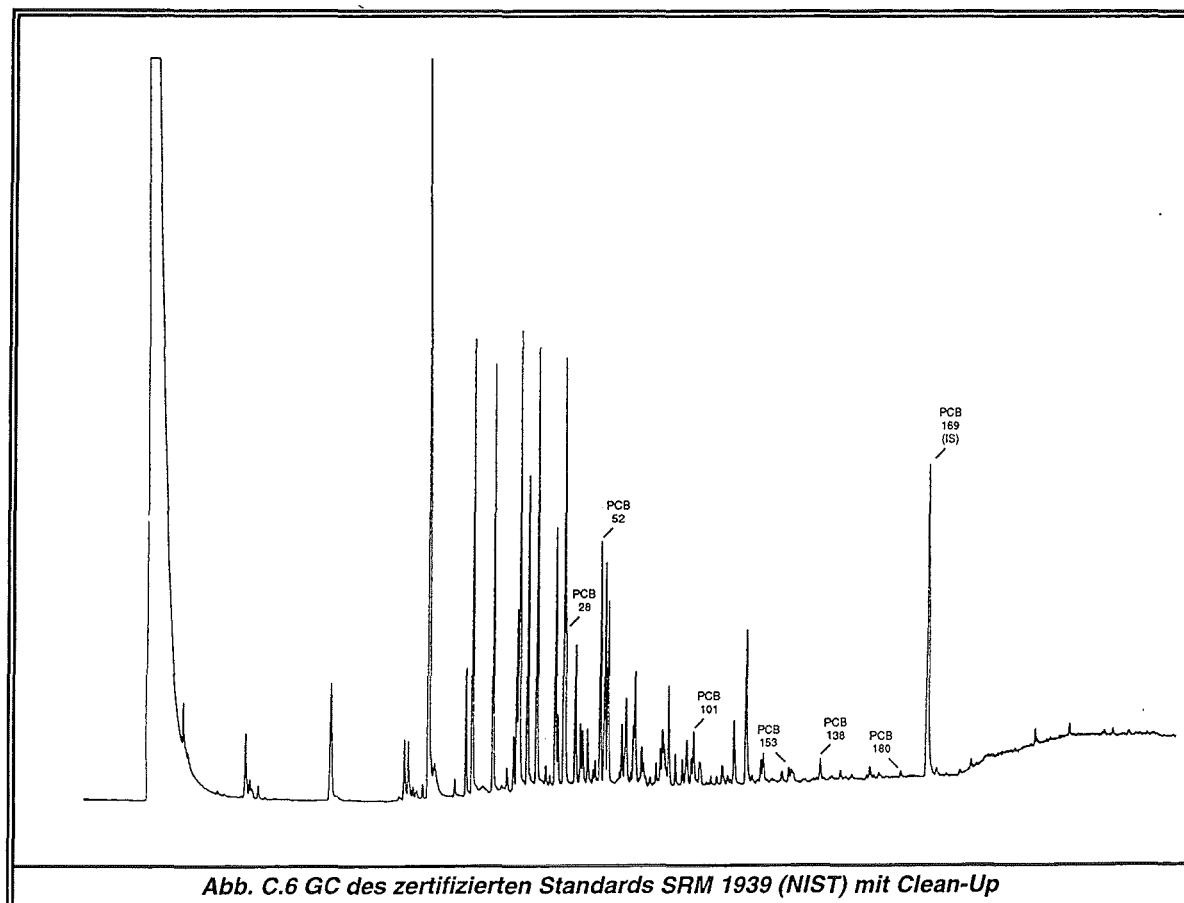
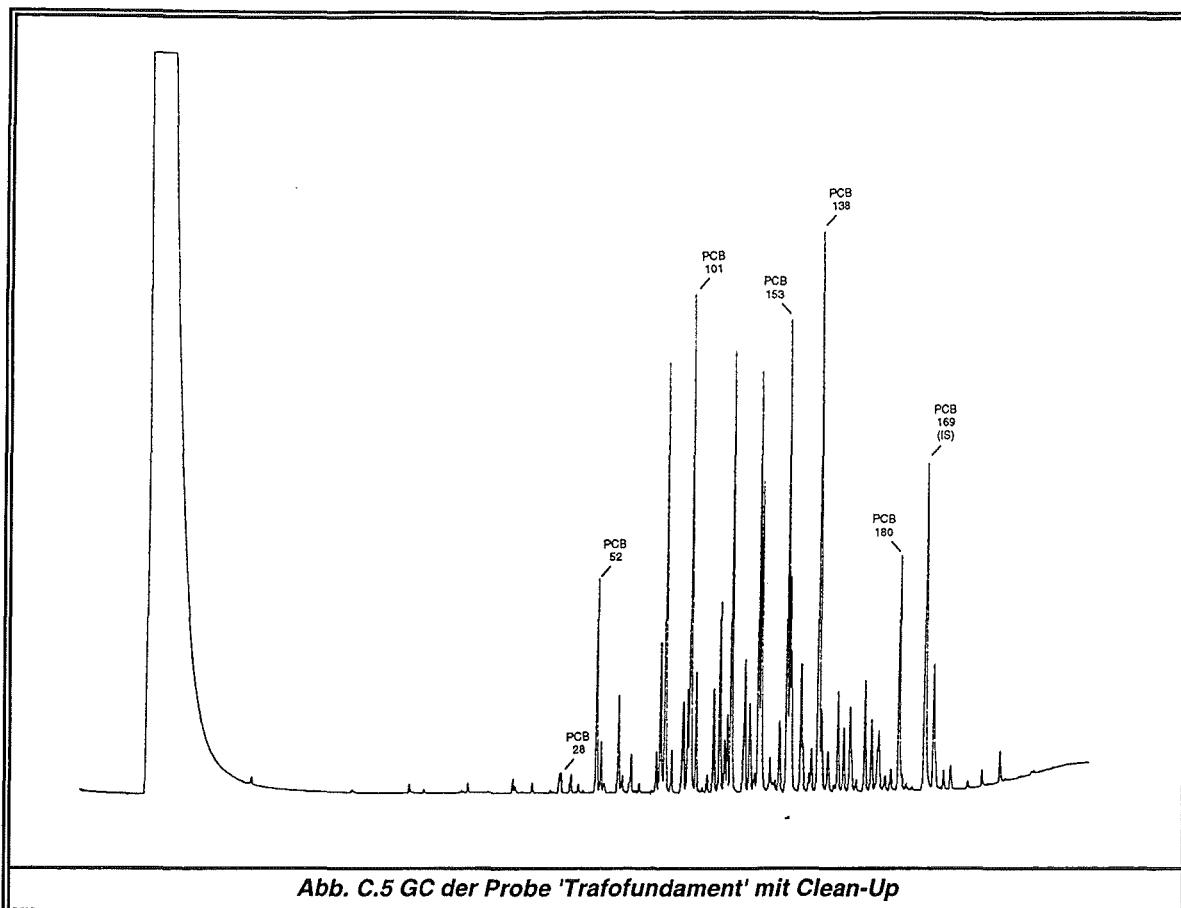
b) ^{14}C -Raffinat (in Bodenproben)

- Dreifache Bestimmung
- Je 500 mg Boden mit je 500 mg Zellulose vermischen
- Veraschung in Verbrennungsautomaten (Modell 306; Canberra-Packard, Frankfurt)
- Radioaktivitätsbestimmung im Flüssigszintillationsspektrometer (Tri-Carb 460C; Canberra-Packard, Frankfurt)

Anhang C







Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als Doktorand am Institut für Angewandte Physikalische Chemie (IPC) des Forschungszentrums Jülich.

Die Untersuchungen zur überkritischen Fluidextraktion wurden Ende der 80er Jahre unter der Führung von Dr. rer. nat. C. G. B. Frischkorn begonnen. Sein Tod wenige Monate nach Aufnahme meiner Tätigkeit war für mich fachlich und menschlich ein schwerer Verlust. Herrn Dr.-Ing. G. Subklew danke ich sehr für die anschließende Übernahme der Betreuung.

Herrn Prof. em. Dr.-Ing. H. Hartmann und Herrn Prof. Dr.-Ing. K. F. Knoche von der Fakultät für Maschinenwesen der RWTH Aachen danke ich herzlich für die Unterstützung meiner Arbeit und die Erstellung der Gutachten sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. D. Weichert für die Übernahme des Vorsitzes in der Prüfungskommission.

Herrn Prof. Dr.-Ing. M. J. Schwuger, dem Leiter des Instituts für Angewandte Physikalische Chemie, danke ich für die Aufnahme ins Institut und die Bereitstellung der Versuchsanlage und Laboreinrichtungen.

Die DECHEMA e.V. hat mit der Vergabe eines Stipendiums in Umweltverfahrenstechnik für die vorliegende Arbeit im Namen der Volkswagenstiftung nicht nur Anteil an einigen wichtigen Anschaffungen, sondern auch mein Familienleben mit zwei Kindern auf eine deutlich solidere Basis gestellt. Für diese Unterstützung bin ich ihr sehr dankbar.

Viele Menschen haben mir bei der Erarbeitung dieser Dissertation durch Ratschläge und tatkräftige Unterstützung geholfen und zum Teil meine persönliche Entwicklung geprägt. Es ist mir ein wichtiges Anliegen, ihnen dafür zu danken:

Herr Dr. F.-H. Haegel war für mich ein zugleich sehr kompetenter wie vertrauenswürdiger Ansprechpartner. Von ihm und meinen Kollegen, insbesondere Frau U. Bieger, Frau Dr. K. Bonkhoff, Herrn Dr. G. Dongmann, Herrn J. Dornseiffer, Frau A. Kreißelmeier, Herrn O. Krug, Herrn Dr. H.-D. Narres, Herrn R. Niehaus, Herrn L. Peschke, Herrn H. Prast, Frau H. Schlimper und Herrn Dr. N. Woller, habe ich fachlich und persönlich viel gelernt.

Herr Geßner vom Ingenieurbüro Dr. Tillmans & Partner, Bergheim, und Herr Dr. Petzold vom Institut für Bodensanierung, Wasser- und Luftanalytik, Iserlohn, haben mir real kontaminiertes Probenmaterial bereitgestellt und darüber hinaus manche interessante Information aus der Altlastenpraxis mitgeteilt.

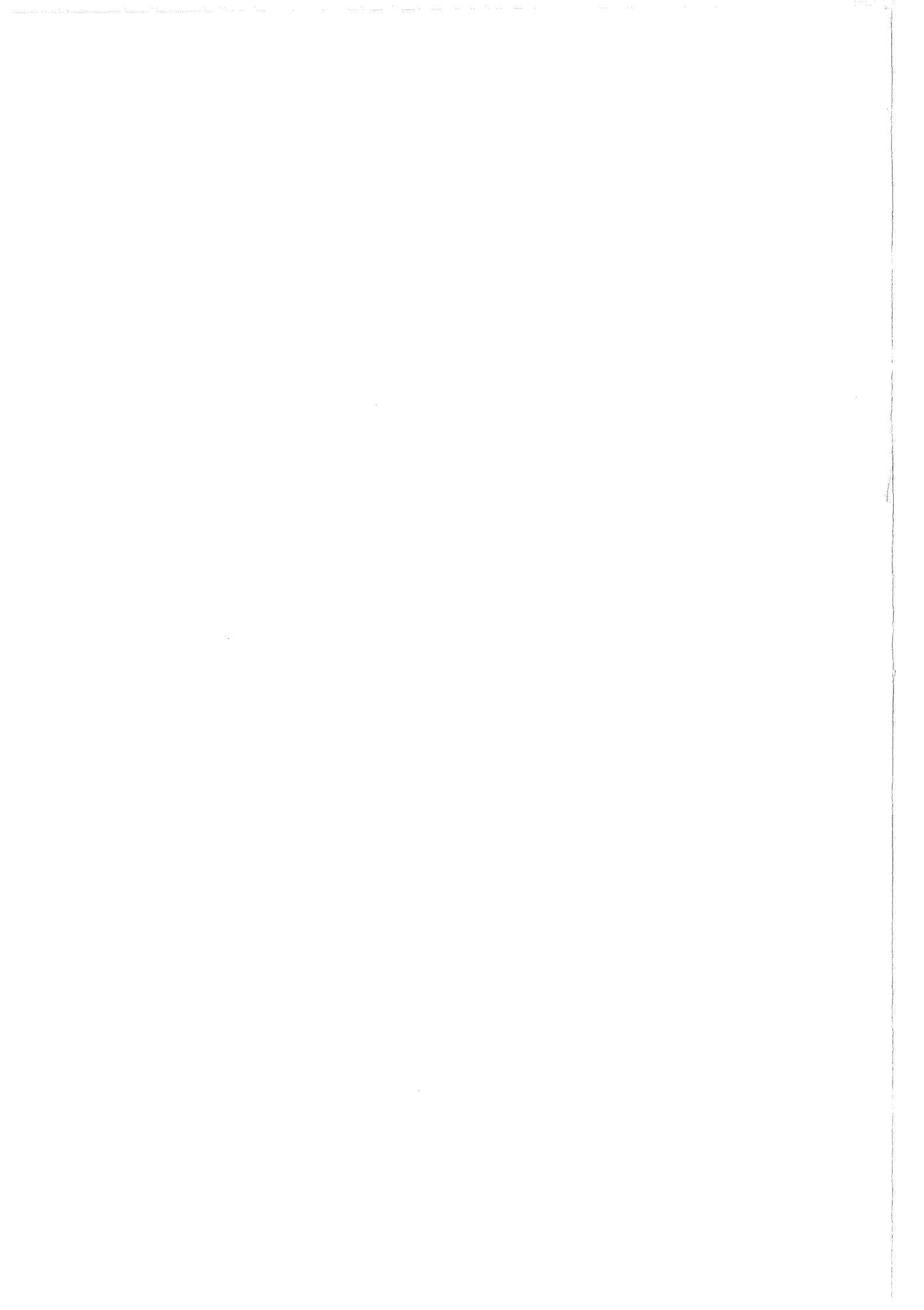
Die Bestimmungen der mineralischen Anteile und des organischen Kohlenstoffgehalts der Bodenproben wurden von der Zentralabteilung für Chemische Analysen am Forschungszentrum Jülich durchgeführt. Frau Prisca Viehöver vom IPC hat die BET-Oberflächen vermessen.

Das Institut für Radioagronomie (IRA) des Forschungszentrums Jülich und insbesondere Herr Dr. P. Burauel haben mich in Fragen der Bodenkunde stets kompetent und zuvorkommend beraten und mich nach Bedarf mit Bodenproben zur Dotierung versorgt. Die Zusammenarbeit bei der Hochdruckextraktion von ^{14}C -markiertem Humus verlief ebenfalls sehr unkompliziert und reibungslos.

Frau A. Grümmer und Herr B. Neuhof aus der Personalabteilung des Forschungszentrums Jülich sind beide außerordentlich fürsorgliche und verbindliche Betreuer gewesen.

Meine Eltern und Schwiegereltern haben meine Familie und mich in vielerlei Hinsicht stets unterstützt und mir damit erst die Durchführung der Arbeit ermöglicht.

Den größten Anteil aber an dieser Arbeit hat meine Frau Iris, die viele Einschränkungen in Kauf genommen und mir dennoch zu jeder Zeit vollen Rückhalt gegeben hat. Die Dankbarkeit und Bewunderung dafür kann ich nicht in Worte fassen. Ihr widme ich diese Arbeit.



Jül-3321
Dezember 1996
ISSN 0944-2952