

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der  
DBG Kommission VI  
Tagung: Böden verstehen - Böden  
nutzen - Böden fit machen  
Veranstalter: DBG, September 2011,  
Berlin und Potsdam  
Berichte der DBG (nicht begutachtete  
online Publikation)  
<http://www.dbges.de>

### **Optimierung des Säulenperkolationsverfahrens durch Automatisierung**

Ute Kalbe <sup>1)</sup>, Andrea Bredow <sup>1)</sup>, Wolfgang  
Berger <sup>1)</sup>, Stefan Wessel-Bothe <sup>2)</sup>, Toralf  
Keller <sup>2)</sup>

#### **Einleitung**

Elutionstests im Labormaßstab werden zur Ermittlung der Freisetzung von Schadstoffen aus Böden oder mineralischen Abfällen für die Verwertung in technischen Erdbauwerken durchgeführt. Sie sollen die Feldbedingungen möglichst realitätsnah widerspiegeln und auch die Beurteilung der Freisetzung von Schadstoffen über längere Zeiträume ermöglichen. Aus diesem Grunde werden im Entwurf der novellierten BBodSchV neue Verfahren zur Eluatgewinnung aus den genannten Materialien festgeschrieben. Dazu zählt unter anderem das Säulenperkolationsverfahren nach DIN 19528:2009-01 zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen. Mit der DIN 19528 wurde im Vergleich zu bisherigen Normen statt der Festschreibung der Säulendimension und Fließrate des Eluenten die Kontaktzeit zwischen Elutionsmittel und Untersuchungsmaterial festgelegt. Dieses Konzept ermöglicht vergleichbare Versuchsergebnisse bei verschiedenen Säulendimensionen. Über die festgelegte Kontaktzeit wird für jede gepackte Säule die spezifische Fließgeschwindigkeit des Eluenten berechnet. Abhängig von den Eigenschaften des

jeweiligen Untersuchungsmaterials können sich daraus Probenahmezeitpunkte ergeben, die außerhalb üblicher Laborarbeitszeiten liegen. Daher ist eine Automatisierung der Versuchsdurchführung von erheblichem Vorteil sowie von Interesse bei Anwendern des vor- und nachsorgenden Bodenschutzes, da eine flexiblere Ausführung größerer Versuchsserien ermöglicht wird.

Im Rahmen eines ZIM-Projektes (FKZ kf2201007MK9) wurde durch die ecoTech GmbH in Zusammenarbeit mit der BAM eine automatisierte Säulenperkolationsanlage (ASPA) entwickelt. Der Schwerpunkt der Arbeiten der BAM lag auf materialwissenschaftlichen Untersuchungen zu den Wechselwirkungen von Werkstoffen der Versuchseinrichtung, die mit den zu untersuchenden Schadstoffen in Kontakt stehen, da Sorptions- und Desorptionsprozesse zu Minderbefunden oder Überschätzungen der Eluatkonzentration und damit zu Fehlinterpretationen bei der Gefahrenbeurteilung führen können.

Desweiteren wurden Testläufe mit dem Prototypen unter Einbeziehung weiterer prioritärer organischer Schadstoffe vorgenommen, da das neue Säulenperkolationsverfahren hier bisher nur für PAK validiert ist. Ergebnisse von Werkstoffuntersuchungen und Säulenversuchen mit kontaminierten Bodenmaterialien werden im Beitrag exemplarisch dargestellt.

**Schlüsselworte:** Schadstofffreisetzung, Säulenperkolationsverfahren, Werkstoffauswahl

#### **Material und Methoden**

Es wurden Verbindungsleitungen folgender Werkstoffe mit je einer Adsorptions- und Desorptionsphase entsprechend der schematischen Darstellung in Abb. 1 getestet: Edelstahl (V4A, 2 und 4 mm AD), Teflon (PTFE), Perfluorethylenpropylen-Copolymer (FEP), Polyamid (PA), Polyethylen (PE). Tab. 1 gibt einen Überblick über die zur Sorption verwendeten Testlösungen. Nach der Sorptionsphase wurden die Leitungen gespült und mit unterschiedlichen Lösungen extrahiert (Desorption): für Schwermetalle und Arsen mit 10 %iger Salpetersäure, für PAK (Polyzyklische Aro-

<sup>1)</sup> BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung, FG 4.3 Abfallbehandlung und Altlastensanierung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

<sup>2)</sup> ecoTech Umwelt-Meßsysteme GmbH, Nikolausstr. 7, D-53129 Bonn

matische Kohlenwasserstoffe) mit Acetonitril, für MKW (Mineralölkohlenwasserstoffe) mit n-Hexan und für die Holzschutzmittel mit Methanol (jeweils 3 x 15 min Ultraschallbehandlung und Vereinigung der Lösungen). Bei allen Versuchen wurde parallel ein Blindwertversuch mit Bidest durchgeführt, um die Blindwertfreiheit zu testen und ggf. Stoffe zu erfassen, die unter Umständen aus den Werkstoffen freigesetzt werden.

Tab. 1: Übersicht Konzentration Sorptionslösungen

Sorptionslösungen Anorganik	hohe Konzentration $\mu\text{g/l}$	niedrige Konzentration $\mu\text{g/l}$
Arsen	100	10
Cadmium	40	5
Chrom	1700	10
Kupfer	2000	10
Molybdän	3000	35
Nickel	300	50
Blei	300	10
Antimon	200	5
Vanadium	1200	10
Zink	1200	120
Sorptionslösungen Organik		
<i>Holzschutzmittel</i>		
Tebuconazol	mg/l	0,19
Propiconazol	mg/l	0,24
<i>PAK</i>		
Summe 16 EPA PAK	$\mu\text{g/l}$	22,06
<i>MKW (Ansatz aus BAM-K010 Diesel/Schmieröl 1:1)</i>		
Summe C10 bis C40	mg/l	2,0

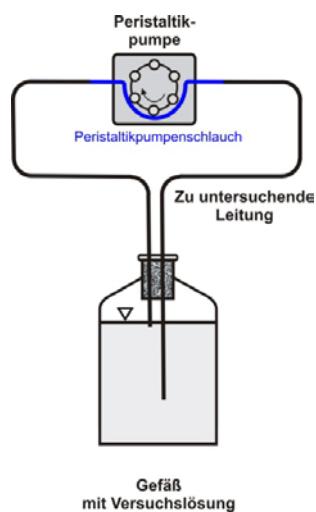


Abb. 1: Versuchsanordnung für Adsorptionsversuche an Verbindungsleitungen (je 48 h bei einer Fließrate von 3 ml/min)

Der Prototyp der ASPA wurde mit verschiedenen Materialien nach DIN 19528 getestet. Beispielhaft werden hier Ergebnisse der Versuchsvariante „Grundlegende Charakterisierung“ für einen mit einem Holzschutzmittel kontaminierten Boden dargestellt. Dafür wurde ein lehmiger Sand mit einer Formulierung, die Kupfer sowie 0,2 % Tebuconazol und Propiconazol enthält dotiert. Daraus ergaben sich Feststoffgehalte von 67,6 mg/kg TS Tebuconazol und 63,4 mg/kg TS Propiconazol.

## Ergebnisse

Tab. 2 bis 4 zeigen die Ergebnisse der Ad- und Desorptionsversuche für verschiedene Leitungsmaterialien. Bei den Schwermetallen und Arsen hat sich gezeigt, dass außer für Zn keine nennenswerte Sorption stattfindet. Allerdings kann das Ergebnis aber auch durch die Freisetzung von Zn aus den Kunststoffen während der Desorption überlagert worden sein, da ZnO häufig als Zusatzstoff während der Herstellung von Kunststoffen verwendet wird (Tab. 2). Eine gewisse Sorption von MKW und PAK an Edelstahl und FEP kann festgestellt werden, wobei grundsätzlich eine verlustfreie Analytik dieser organischen Verbindungen nur schwer sicher zu stellen ist.

Das Holzschutzmittel wurde nur mit FEP-Leitungen getestet. Hierbei ergab sich das Problem, dass bei der Desorption mit Methanol auch Stoffe aus der Leitung gelöst wurden, welche die Analyse (UHPLC) störten, so dass hier nur die Konzentration der Sorptionslösung vor und nach dem Versuch dargestellt wurde (Tab. 5). Danach muss nur mit einer sehr geringen Sorption von Tebuconazol und Propiconazol an FEP gerechnet werden, denn ein Teil der Verluste geht vermutlich auf biologischen Abbau zurück.

Bei der Untersuchung der Freisetzung von Schwermetallen aus Edelstahlleitungen im Blindversuch konnte eine geringe Freisetzung von Cu (1 - 3  $\mu\text{g/l}$ ), Zn (1 - 3  $\mu\text{g/l}$ ), Ni (1 - 5  $\mu\text{g/l}$ ) und Mo (0 - 4  $\mu\text{g/l}$ ) festgestellt werden. Dagegen lagen die

Konzentrationen für Sb, Pb, Cd, Cr, V unterhalb der Bestimmungsgrenzen.

Tab. 2: Ergebnisse der Ad- und Desorptionsversuche für Zn

		Zn-Sorption pro Fläche [µg/cm²]
PA	Desorptionslösung	0,03
	Blindwert	0,01
PE	Desorptionslösung	0,01
	Blindwert	0,01
PTFE	Desorptionslösung	0,01
	Blindwert	0,02
FEP	Desorptionslösung	0,06
	Blindwert	0,06

Tab. 3: Ergebnisse der Ad- und Desorptionsversuche für MKW

		MKW-Sorption pro Fläche MKW C <sub>10</sub> -C <sub>40</sub> [µg/cm²]
V4A 2 mm AD	Desorptionslösung	< 0,001
	Blindwert	0,009
V4A 4 mm AD	Desorptionslösung	0,011
	Blindwert	0,011
FEP	Desorptionslösung	0,008
	Blindwert	0,027

Tab. 4: Ergebnisse der Ad- und Desorptionsversuche für PAK

		PAK-Sorption pro Fläche Summe 16 EPA PAK [µg/cm²]
V4A 2 mm AD	Desorptionslösung	1,3
	Blindwert	0,6
V4A 4 mm AD	Desorptionslösung	1,6
	Blindwert	0,3

Tab. 5: Ergebnisse der Ad- und Desorptionsversuche für Tebuconazol- und Propiconazol mit FEP-Leitungen

Sorptionslösung	Tebuconazol	Propiconazol
	Mittelwert [mg/l]	Mittelwert [mg/l]
Anfangswert	0,20	0,25
Endwert	0,18	0,22

Ergebnisse mikroskopischer Untersuchungen an aufgeschnittenen Leitungsstücken zeigen, dass die Oberfläche von FEP-Leitungen glatter ist als die von PTFE-Leitungen und beide weitaus weniger strukturiert sind als Edelstahlleitungen.

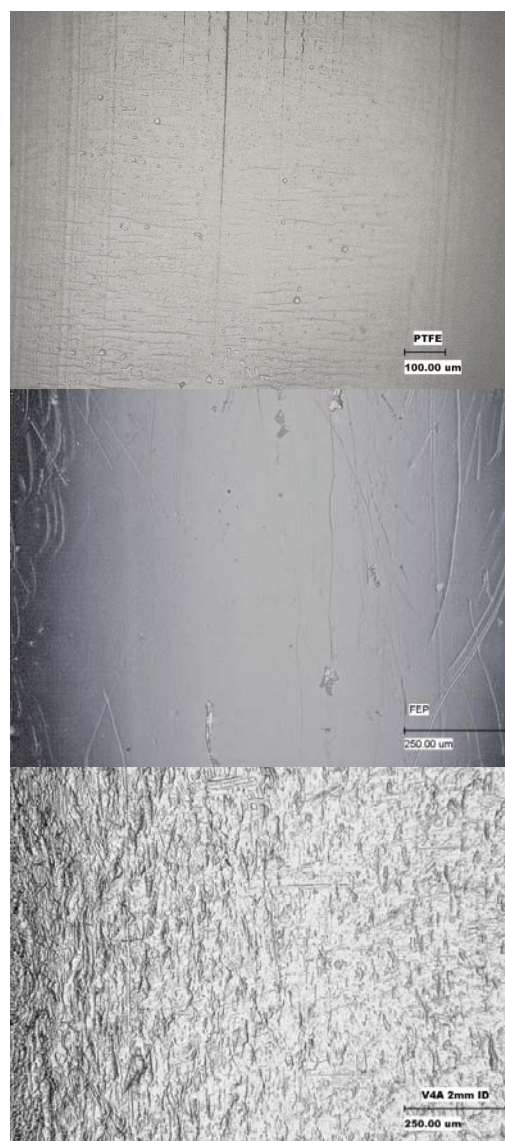


Abb. 2: Mikroskopische Aufnahmen der Oberflächen von PTFE (oben), FEP (mitte) und Edelstahl (unten) bei 250-facher Vergrößerung im Auflicht

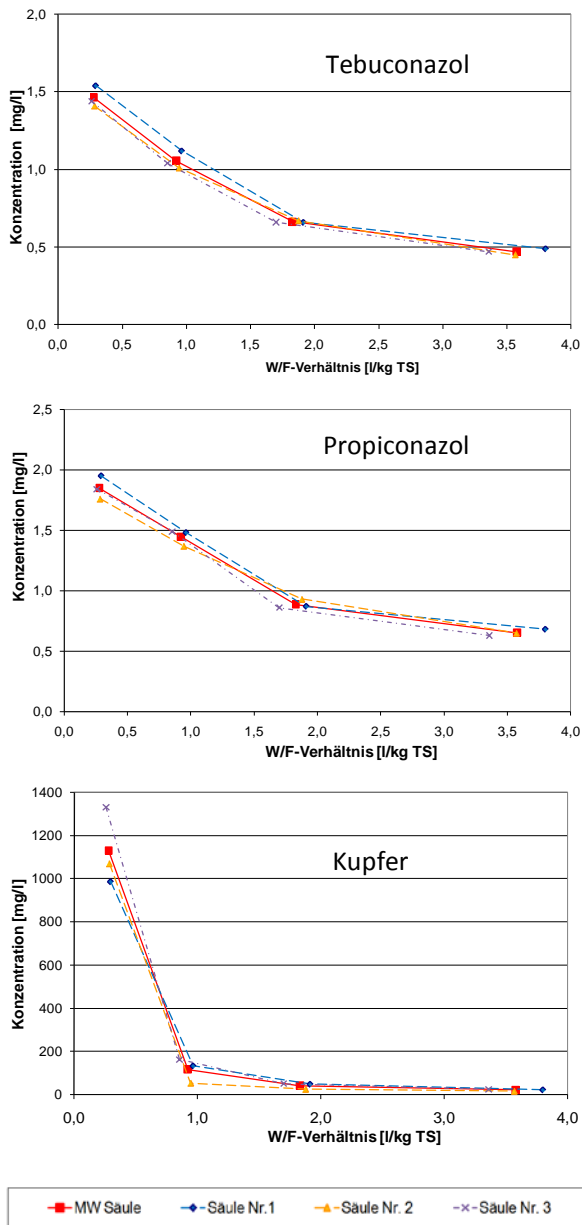


Abb. 3: Ausgewählte Analysenergebnisse der Säulenperkolations des mit Holzschutzmittel dotierten Bodens

Abb. 3 verdeutlicht die sehr gute Wiederholbarkeit von Säulenversuchen in Dreifachversuchen mit der im Projekt entwickelten Säulenversuchsanlage am Beispiel des mit dem Holzschutzmittel dotierten Bodens.

### Schlussfolgerungen

Im Rahmen des Projektes wurde in Zusammenarbeit zwischen der ecoTech GmbH und der BAM entsprechend den Anforderungen der DIN 19528 erfolgreich eine automatische Säulenversuchsanlage entwickelt (Abb. 4), wobei die Ergebnisse der Werkstoffuntersuchungen in der BAM

berücksichtigt wurden. Für die ASPA wurde als Standardwerkstoff für die Leitungen FEP gewählt, da dieser sich gleichermaßen für organische und für anorganische Inhaltsstoffe des Eluats eignet, was vermutlich vor allem auf die glatte Oberfläche des Materials zurückzuführen ist. Edelstahlleitungen eignen sich ebenfalls für organische Analyten, setzen aber in geringem Umfang Schwermetalle frei.

Die ASPA ermöglicht durch die Automatisierung der Probenahme eine Vereinfachung der Versuchsdurchführung besonders für die Routineanalytik.



Abb. 4: Automatische Säulenperkolationsanlage (ASPA) entwickelt in Zusammenarbeit durch ecoTech und die BAM

### Literatur

DIN 19528:2009-01  
Elution von Feststoffen – Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von anorganischen und organischen Stoffen