

Tagungsbeitrag zu: Jahrestagung der  
 DBG - Kommission VI  
 Tagung: Böden – Lebensgrundlage  
 und Verantwortung  
 Veranstalter: DBG, September 2013,  
 Rostock  
 Berichte der DBG (nicht begutachtete  
 online Publikation)  
<http://www.dbges.de>

## Säulenperkolationsversuche mit perfluorierten Tensiden und Bioziden in Böden

Ute Kalbe<sup>1</sup>, Wolfgang Berger<sup>1</sup>, Andrea  
 Bredow<sup>1</sup>, Oliver Krüger<sup>1</sup>, Christian  
 Piechotta<sup>2</sup>, Ute Schoknecht<sup>3</sup>

### Einleitung

Säulenperkolationsversuche werden u.a.  
 zur Ermittlung der Freisetzung von  
 Schadstoffen aus Böden durchgeführt. Im  
 Entwurf der novellierten Bundesboden-  
 schutz- und Altlastenverordnung [1] ist  
 neben Schüttelverfahren (DIN 19527 und  
 19529) ein Säulenperkolationsverfahren  
 (DIN 19528 [2]) zur Eluatgewinnung aus  
 Böden festgeschrieben. Mit diesem  
 Verfahren kann im Vergleich zu den  
 Schüttelversuchen auch der zeitliche  
 Verlauf der Schadstofffreisetzung erfasst  
 und bewertet werden. Allerdings sind die  
 Verfahren bisher nur für anorganische  
 Stoffe und wenige prioritäre organische  
 Schadstoffe validiert worden (PAK, MKW,  
 PCB, Phenole) [3].

Aber auch Schadstoffe wie perfluorierte  
 Tenside (PFT), die z.B. für die Veredlung  
 von Papier, Textilien und Haushaltsgeräten  
 eingesetzt werden oder Biozide, mit denen  
 Bauprodukte zum Schutz vor mikrobiellem  
 Befall ausgerüstet werden (z.B. Fassaden-  
 beschichtungen und Holz), geraten auf  
 Grund ihrer gesundheits- und umwelt-  
 schädlichen Eigenschaften immer stärker  
 in die Diskussion.

BAM Bundesanstalt für Materialforschung und  
 -prüfung, Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

<sup>1</sup>FB 4.3 Schadstofftransfer und Umwelt-  
 technologien,

<sup>2</sup>FB 1.0 Organische Umweltanalytik

<sup>3</sup>FB 4.1 Biologische Materialschädigung und  
 Referenzorganismen

## Material und Methoden

Als Testmaterial für PFT diente ein Boden  
 von einem Kontaminationsfall aus dem  
 Hochsauerland, der durch die Aufbringung  
 von Klärschlamm verursacht wurde.

Die Stoffgruppe der PFT umfasst eine  
 Reihe von organischen Verbindungen, bei  
 denen die Wasserstoffatome am  
 Kohlenstoffgerüst vollständig durch Fluor  
 ersetzt sind. Sie können sowohl hydrophob  
 als auch hydrophil wirken. In diesen  
 Versuchen wurden die industriell häufig  
 verwendeten Vertreter PFOA (Perfluor-  
 octansäure) und PFOS (Perfluorocetan-  
 sulfonat) betrachtet.

Da ein mit Bioziden kontaminierter Boden  
 nicht zur Verfügung stand, wurde ein  
 unbelasteter Boden mit Tebuconazol und  
 Propiconazol dotiert, homogenisiert und  
 zur Gleichgewichtseinstellung ruhen ge-  
 lassen. Tabelle 1 beinhaltet die Boden-  
 arten und die Feststoffgehalte der  
 Analyten.

Tabelle 1: Charakterisierung der eingesetzten Böden

Bezeichnung Boden-material	PFT		BIO	
<b>Bodenart</b>	sandig lehmiger Schluff		sandiger Schluff	
<b>pH</b> [-]	8,0		5,4	
<b>Corg</b> [Gew.-%]	7,02		4,26	
<b>Analyt</b>	PFOA	PFOS	Tebu- conazol	Propi- conazol
<b>Feststoff- gehalt</b> [mg/kg]	0,54	1,70	67,64	63,43
<b>Analysen- methode</b>	HPLC-MS/MS (DIN 38414-14)		Ultraschall- Methanolextraktion UHPLC	

Die Säulenversuche wurden mit Hilfe einer  
 automatischen Säulenversuchsanlage  
 (Abb. 1), die von der Firma ecoTech GmbH  
 Bonn in einem gemeinsamen Vorhaben mit  
 der BAM entwickelt wurde [4] in jeweils  
 drei Parallelversuchen durchgeführt. In  
 diesem Vorhaben wurde auch für einige  
 organische Schadstoffe das Sorptionsver-

halten von verschiedenen Schlauchwerkstoffen systematisch untersucht. Auf Grund der geringen Sorptionsneigung wurde FEP (Perfluorethylenpropylen-Copolymer) auch für diese Experimente als Schlauchmaterial ausgewählt. Das Sorptionsverhalten für die hier untersuchten Schadstoffe wurde für FEP-Schläuche in analoger Weise ermittelt.

Die Versuchsbedingungen der Säulenversuche sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tabelle 2: Versuchsbedingungen nach DIN 19528

Bezeichnung Bodenmaterial	Einheit	PFT	BIO
Werkstoff der Säule		Glas	
Werkstoff des Schlauchmaterials		FEP	
Säulendurchmesser	cm	6,45	6,45
Füllhöhe	cm	28	28
Probenmaterial			
Trockenmasse	g	786	1324
Porosität	%	66	43
Trockenrohddichte	g/cm <sup>3</sup>	0,86	1,45
Flussrate	ml/min	2,03	1,26
Kontaktzeit Probe/Eluent	h	5	5



Abbildung 1: Automatische Säulenperkolationsanlage (ecoTech GmbH)

## Ergebnisse

Auf Grund ihrer Wasserlöslichkeiten waren die Konzentrationen von Propiconazol bei den Säulenversuchen erwartungsgemäß etwas höher als die von Tebuconazol. Dennoch lagen die Konzentrationen bei beiden Verbindungen in der gleichen Größenordnung (Abb. 2), was auch mit den Feststoffgehalten übereinstimmt (Tab. 1). Die Wiederholbarkeit der Versuche war sehr gut (Abb. 2). Die Sorption der Biozide an den FEP-Schläuchen war sehr gering (0,5 ng/cm<sup>2</sup> für Tebuconazol und 1 ng/cm<sup>2</sup> für Propiconazol).

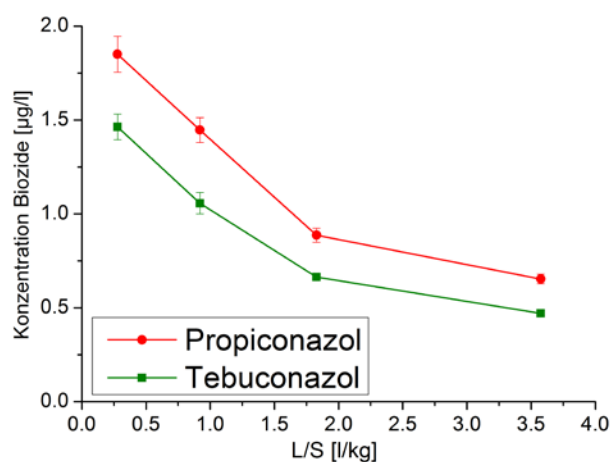


Abbildung 2: Eluatkonzentrationen bei den Säulenversuchen mit Boden BIO

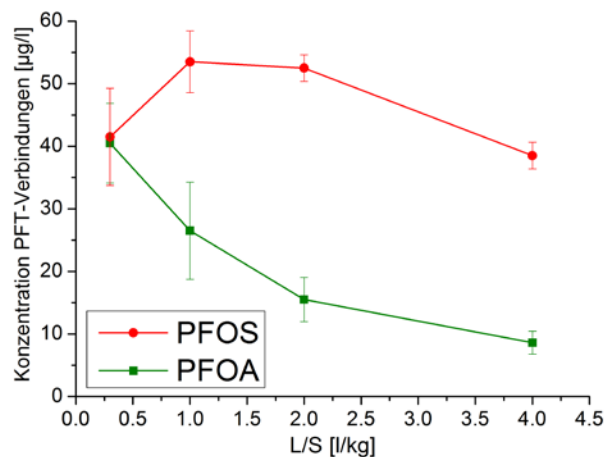


Abbildung 3: Eluatkonzentrationen bei den Säulenversuchen mit Boden PFT

Die Säulenversuche mit PFT-kontaminierten Böden (Tab. 1) zeigten, dass PFOA und PFOS in signifikanten Mengen auf Grund ihrer sehr guten Wasserlöslichkeit freigesetzt wurden. Der Feststoffgehalt von PFOS ist etwa drei Mal so hoch wie der von PFOA (Tab. 1). Deshalb wurde PFOA in geringeren Mengen ausgelaugt (Abb. 3). Es wurde jedoch deutlich schneller freigesetzt als PFOS, da es besser löslich ist und nur eine schwache Neigung zur Sorption an der Bodenmatrix zeigt, während bei PFOS vermutlich Chemisorption vorliegt. Die Konzentrationen von PFOA und PFOS in den Säulenversuchen streuen etwas stärker in den ersten beiden Fraktionen aber dennoch ist die Wiederholbarkeit zufriedenstellend.

### **Schlussfolgerungen**

Aus den Untersuchungen kann geschlossen werden, dass Säulenversuche für die Beurteilung des Elutionsverhaltens unterschiedlichster organischer Verbindungen geeignet sind. Der zeitliche Verlauf der Stofffreisetzung wird in Abhängigkeit der Stoffeigenschaften gut wiedergegeben.

FEP hat sich auch für diese Schadstoffe als geeigneter Werkstoff für die Verbindungsschläuche erwiesen.

### **Stichwörter:**

Elutionsverfahren, Säulenperkolationsverfahren, kontaminierte Böden, organische Schadstoffe

### **Literaturverzeichnis**

[1] BMU (2012), Verordnung zur Festlegung von Anforderungen für das Einbringen oder das Einleiten von Stoffen in das Grundwasser, an den Einbau von Ersatzstoffen und für die Verwendung von Boden und bodenähnlichem Material: 2. Arbeitsentwurf vom 31.10.2012.

- [2] DIN 19528: 2009-01, Elution von Feststoffen: Perkolationsverfahren zur gemeinsamen Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen und anorganischen Stoffen für Materialien mit einer Korngröße bis 32 mm - Grundlegende Charakterisierung mit einem ausführlichen Säulenversuch und Übereinstimmungsuntersuchung mit einem Säulenschnelltest.
- [3] Berger, W., Kalbe, U., Krüger, O., Hennecke, D., Hoffe, S. (2012), Validierungsringversuche für E DIN 19527 - Elution von Feststoffen – Schüttelverfahren zur Untersuchung des Elutionsverhaltens von organischen Stoffen mit einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 2 l/kg für Boden- und andere geeignete Materialien: FKZ (UFOPLAN) 3710 74 08, UBA-FB 001723, BAM Berlin.
- [4] U. Kalbe, A. Bredow, W. Berger, S. Wessel-Bothe, T. Keller, 2011, Optimierung des Säulenperkolationsverfahrens durch Automatisierung, DBG-Jahrestagung 2011, Kommission VI