

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 Bundesbodenschutz- 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 Veredelung von Papier, Textilien und Haushaltsgeräten eingesetzt werden oder Biozide, mit denen Bauprodukte zum Schutz vor mikrobiellem Befall ausgerüstet werden (z.B. Fassadenbeschichtungen und Holz), geraten auf Grund ihrer gesundheits- und umweltschädlichen 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 (Perfluor-octan-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 gelassen. Tabelle 1 beinhaltet die Bodenarten 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
Probenmaterial			
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).

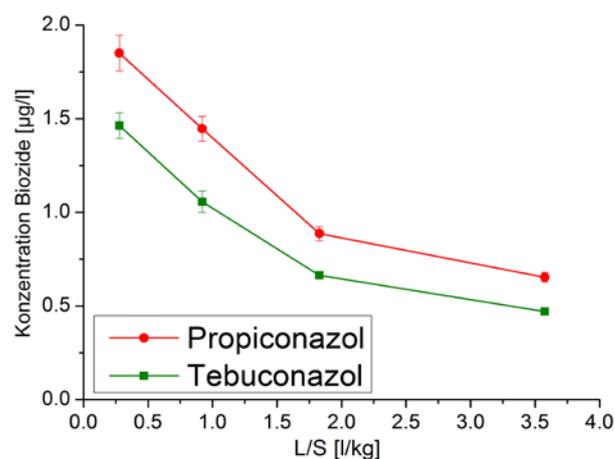


Abbildung 2: Eluatkonzentrationen bei den Säulenversuchen mit Boden BIO

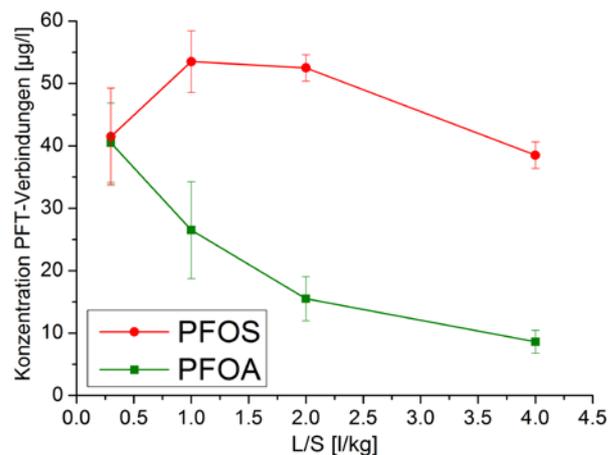


Abbildung 3: Eluatkonzentrationen bei den Säulenversuchen mit Boden PFT

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