

Volatilisierung von flüchtigen organischen  
Verbindungen bei der Phytoremediation  
industriell belasteter Grundwässer

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES AKADEMISCHEN GRADES  
DOCTOR RERUM NATURALIUM  
(DR. RER. NAT.)

vorgelegt der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II – Chemie und Physik  
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von Herrn Dipl.-Chem. Nils Reiche  
geboren am 08. Mai 1979 in Salzkotten

Gutachter: Prof. Dr. Wilhelm Lorenz  
Dr. habil. Helko Borsdorf

Halle(Saale), 26. August 2010







# Danksagung

Die vorliegende Dissertation wurde von November 2006 bis April 2010 in der Arbeitsgruppe Vor-Ort-Analytik des Departments Monitoring- und Erkundungstechnologien des Helmholtz-Zentrums für Umweltforschung GmbH – UFZ im Rahmen des *SAFIRA II*-Forschungsprojektes „*Compartment Transfer*“ angefertigt. Nur durch die Hilfe und des Engagements meiner Arbeitskolleginnen und -kollegen und zahlreicher Freunde konnte die dafür notwendige Arbeit bewältigt werden. Ich möchte mich deshalb an dieser Stelle bei allen für die Unterstützung und das mir entgegengebrachte Verständnis und Vertrauen herzlich bedanken.

Als erstes geht mein Dank an Dr. habil. Helko Borsdorf für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit, seine inhaltliche und praktische Hilfe, die Ratschläge und Anmerkungen, die zum Gelingen dieser Arbeit sehr viel beigetragen haben.

Besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. Lorenz, der die Betreuung der Arbeit an der Universität Halle-Wittenberg übernommen hat.

Herzlicher Dank ist an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter der Arbeitsgruppe Vor-Ort-Analytik gerichtet, für die anregende Arbeitsatmosphäre und tatkräftige Unterstützung bei Feld- und Laborarbeiten. Ein angenehmeres Arbeitsklima kann man sich wohl nicht wünschen.

Für die Bereitschaft zu wertvollen Diskussionen und Durchsicht des Manuskriptes sei meinen Doktoranden-Kolleginnen und -Kollegen Eva, Mareike, Sven und Axel sowie Jan gedankt, der mich durch die  $\text{\LaTeX}$ -Welt leitete.

Ohne den Rückhalt meiner Eltern Karen und Matthias sowie der grenzenlosen Unterstützung meiner Frau Meike hätte ich es wohl nicht geschafft, diese Arbeit fertig zu stellen. Deshalb gebührt ihnen an dieser Stelle mein ganz besonders herzlicher Dank.



# Abstract

Phytoremediation of industrially contaminated groundwater has been a proven technique since the last decades. However, mass balances of contaminants are often not in the focus of field scale investigations. Especially the transfer of volatile organic compounds (VOCs) from the saturated and vadose soil zone into the atmosphere, direct or via plants, is rarely part of the research scope. This can provoke problems - particularly with regard to legal issues - if large-scale phytoremediation plants are situated near residential areas.

In this work, volatilization of VOCs was quantified in a horizontal-flow subsurface constructed wetland planted with reed grass under actual field conditions. For this purpose, a specially designed air chamber was constructed, validated, and routine sampling campaigns were performed. It could be shown that the overall volatilization of the investigated contaminants benzene and methyl tert-butyl ether (MTBE), the sum of phytovolatilization and direct soil volatilization, depended on seasonal variations. The highest volatilization fluxes were measured in summer, with rates of 850 and  $250 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  for benzene and MTBE, respectively, and volatilization accounted for 2 and 7% of the respective overall contaminant mass loss from the constructed wetland. Furthermore, chamber data gave strong evidence for the increased volatilization of VOCs through vegetation by direct comparison of planted and unplanted wetlands, which could be proven by direct determination of MTBE and benzene in plant samples.



# Verzeichnis der Abkürzungen und Symbole

Es wurden neben den Abkürzungen der Deutschen Rechtschreibung laut Duden, den Symbolen der chemischen Elemente des Periodensystems und den internationalen Standardeinheiten (SI) die folgenden Abkürzungen und Variablen verwendet:

B1	Probennahmepunkt aktive Gasprobennahme: 150 <i>cm</i> über dem Boden
B2	Probennahmepunkt aktive Gasprobennahme: 100 <i>cm</i> über dem Boden
B3	Probennahmepunkt aktive Gasprobennahme: 50 <i>cm</i> über dem Boden
BB-d <sub>5</sub>	deuteriertes Brombenzol
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung
BTEX	Gruppe der aromatischen Verbindungen Benzol, Toluol, Ethylbenzol, <i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -Xylol
BTV	Durchbruchsvolumen, engl. <i>break through volume</i>
$c_{in}$	Konzentration des Schadstoffs im Zulaufwasser
$c_{out}$	Konzentration des Schadstoffs im Ablaufwasser
$c_W$	Konzentration des Schadstoffs in der wässrigen Phase
$c_A$	Konzentration des Schadstoffs in der Gasphase
$c_{Xy}$	Konzentration des Schadstoffs im Xylem der Pflanze
$c_L$	Konzentration des Schadstoffs im Blatt der Pflanze
CG1	Carbograph 1
<i>CoTra</i>	<i>Compartment Transfer</i>
CS106	Chromosorb 106
$\Delta c$	Konzentrationsabnahme des Schadstoffs in der wässrigen Phase
$\Delta M$	Gesamtmassenverlust des Schadstoffs
$D_{eff}$	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_A$	Diffusionskoeffizient in der Gasphase
$D_W$	Diffusionskoeffizient in der wässrigen Phase

---

DAC	Emissionsmesshaube, engl. <i>dynamic air chamber</i>
DIN	Deutsches Institut für Normung e. V.
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DVB	Divinylbenzol
$E_T$	Evapotranspiration
EN	Europäische Norm
EPA	<i>Environmental Protection Agency</i>
ETFE	Ethylen-Tetrafluoroethylen-Copolymer
$F$	flächenbezogene Volatiliserungsrate
$f_q$	Korrekturfaktor zur Anpassung des Volumenstroms
$F_L$	Schadstofftransfer Blatt/Atmosphäre
$F_S$	Schadstofftransfer Boden/Atmosphäre
$FE$	Flächeneinheiten
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
HS	Headspace
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>
$K_{AW}$	Verteilungskoeffizient Luft/Wasser
$K_{LA}$	Verteilungskoeffizient Blatt/Luft
$K_{OW}$	Verteilungskoeffizient Oktanol/Wasser
$K_{OC}$	Verteilungskoeffizient organischer Kohlenstoffanteil des Bodens/Wasser
$K_{SW}$	Verteilungskoeffizient Bodenmatrix/Wasser
$L_M$	Massenverlust über mikrobielle Degradation
$L_P$	Massenverlust über pflanzliche Extraktion und Metabolisierung
$L_V$	Massenverlust über Volatilisierung
$L_X$	Massenverlust über Sorption
MSD	massenselektiver Detektor
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
$n$	Anzahl der Stichproben
NO	Probennahmepunkt passive Probennahme: Nordost
NW	Probennahmepunkt passive Probennahme: Nordwest
NWG	Nachweisgrenze
$p_\Delta$	Differenz des Drucks über 24 h
$p_i$	Dampfdruck der Komponente $i$
PCE	Perchlorethen

---

PDMS	Polydimethylsiloxan
PN	Probennahme
PTFE	Polytetrafluoroethylen
$Q$	Volumenstrom
$R$	allgemeine Gaskonstante
$r_{XY}$	Produkt-Moment-Korrelationskoeffizient
$RCF$	Wurzelkonzentrationsfaktor, engl. <i>root concentration factor</i>
REC	Wiederfindung
$RH$	Luftfeuchtigkeit
RSA	relative Standardabweichung
$S$	Querschnittsfläche der Emissionsmesshaube
S11	horizontal durchflossene, überstaute Pflanzenmatte
S12	horizontal durchflossener, bepflanzt Bodenfilter
S15	horizontal durchflossener, unbepflanzter Bodenfilter
S16	horizontal durchflossener, bepflanzt Bodenfilter
S51	strukturiertes aerobes Grabensystem
SA	Standardabweichung
<i>SAFIRA II</i>	Sanierungsforschung in regional kontaminierten Aquiferen
SO	Probennahmepunkt passive Probennahme: Südost
SPME	Festphasenmikroextraktion, engl. <i>solid phase micro extraction</i>
SW	Probennahmepunkt passive Probennahme: Südwest
$\theta$	Bodenfeuchte
T-d <sub>8</sub>	deuteriertes Toluol
$T_B$	Bodentemperatur
$T_L$	Lufttemperatur
TCE	Trichlorethen
TD	Thermodesorption
TDR	<i>Time Domain Reflectometry</i> -Verfahren zur Bestimmung der Bodenfeuchte
TM	Trockenmasse
TNX	Tenax TA
$TSCF$	Transpirationsstromkonzentrationsfaktor, engl. <i>transpiration stream concentration factor</i>
$v$	Strömungsgeschwindigkeit
$v_p$	Dampfdruck

$V_W$  Wasserverlust

VOC flüchtige organische Verbindung, engl. *volatile organic compound*

# Inhaltsverzeichnis

1	Einführung und Zielstellung	1
2	Allgemeine und theoretische Grundlagen	5
2.1	Eigenschaften und Umweltverhalten der Leitsubstanzen . . . . .	5
2.2	Phytoremediation von flüchtigen organischen Verbindungen . . . . .	7
2.2.1	Sanierungsansatz und Technologieentwicklung . . . . .	7
2.2.2	Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden-Pflanze- Atmosphäre . . . . .	9
2.2.3	Volatilisierung und ihre Einflussgrößen . . . . .	14
2.2.4	Massenbilanzierung zur Prozesskontrolle . . . . .	16
2.3	Probennahmetechnik und analytische Verfahren . . . . .	17
2.3.1	Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Gasphase . . . . .	17
2.3.2	Probennahmeverfahren zur Erfassung der Volatilisierung im Freiland	21
2.3.3	Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen in Pflanzen- proben . . . . .	22
3	Material und Methoden	25
3.1	Beschreibung des Untersuchungsstandortes und der Pilotanlage . . . . .	25
3.1.1	Untersuchungsstandort Leuna . . . . .	25
3.1.2	Pilotanlage „ <i>Compartment Transfer</i> “ . . . . .	26
3.2	Bestimmung der Leitsubstanzen in der wässrigen Phase . . . . .	30
3.3	Probennahmetechnik zur Bestimmung der Volatilisierung . . . . .	31
3.3.1	Entwicklung und Kalibrierung der Gasprobennahme und Analytik	31
3.3.2	Konzeption des Probennahmeverfahrens mit Emissionsmesshauben	37
3.3.3	Hintergrundmessungen . . . . .	43
3.4	Analytische Methodik zur Leitsubstanzbestimmung in Pflanzenproben .	43
3.4.1	Probennahme und Aufbereitung . . . . .	43
3.4.2	Extraktionsvarianten . . . . .	44

---

3.5	Zusammenfassende Beschreibung einer DAC-Probennahmekampagne . . . . .	46
3.5.1	Durchführung einer Probennahmekampagne . . . . .	46
3.5.2	Auswertung einer Probennahmekampagne . . . . .	46
3.6	Methoden der statistischen Auswertung . . . . .	49
4	Charakterisierung der wässrigen Phase . . . . .	53
4.1	Wasserbilanz der horizontal durchströmten Bodenfilter . . . . .	53
4.2	Konzentrationsabnahme der Leitsubstanzen innerhalb der Bodenfilter . . . . .	55
5	Volatilisierung der Leitsubstanzen . . . . .	59
5.1	Optimierung und Validierung der Probennahmetechnik . . . . .	59
5.1.1	Optimierung der Gasprobennahme . . . . .	59
5.1.2	Validierung der DAC-Probennahmetechnik . . . . .	60
5.2	Hintergrundkonzentration des Untersuchungsstandortes . . . . .	65
5.2.1	Überwachung der Hintergrundkonzentration zur Immissionskontrolle . . . . .	66
5.2.2	Ermittlung der Hintergrundkonzentration über die DAC-Mess-technik . . . . .	68
5.3	Ermittlung der Volatilisierungsrate und ihrer Einflussgrößen . . . . .	71
5.3.1	Verlauf der Volatilisierungsrate im Untersuchungszeitraum . . . . .	71
5.3.2	Einfluss meteorologischer und systemspezifischer Parameter . . . . .	73
5.3.3	Einfluss der Bepflanzung . . . . .	81
5.3.4	Einfluss substanzspezifischer Größen . . . . .	84
5.4	Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust . . . . .	87
5.5	Ortsaufgelöste Messung der Luftkonzentration in der DAC . . . . .	90
5.6	Diskussion der Gasprobennahme und DAC-Probennahmetechnik . . . . .	93
5.6.1	Optimierte Gasprobennahme . . . . .	93
5.6.2	Entwicklung und Routinebetrieb der DAC-Probennahmetechnik . . . . .	95
6	Nachweis der Leitsubstanzen in Pflanzen . . . . .	97
6.1	Optimierung der analytischen Methodik . . . . .	97
6.1.1	Probennahme und -aufbereitung . . . . .	97
6.1.2	Extraktionsvarianten . . . . .	98
6.2	Charakterisierung der Schadstoffgehalte in den Pflanzen . . . . .	104
6.2.1	Verteilung der Leitsubstanzen in den Pflanzen . . . . .	104
6.2.2	Quantifizierung der pflanzlichen Aufnahme . . . . .	107

Inhaltsverzeichnis	xv
7 Zusammenfassung und Ausblick	109
8 Literaturverzeichnis	113
Abbildungsverzeichnis	129
Tabellenverzeichnis	131
Anhang	



# 1 Einführung und Zielstellung

Die Reinigung industriell belasteter Grundwässer ist insbesondere an großflächig kontaminierten Industriestandorten vielfach allein aus ökonomischen Gründen nicht mehr mit klassischen *on site*-Verfahren möglich, da aufgrund langjähriger Schadstoffdispersion das betroffene Grundwasservolumen extrem groß ist und stark heterogene Belastungsmuster vorliegen. Daher steht seit einigen Jahren die wissenschaftliche und technische Entwicklung passiver bzw. energiearmer *in-situ* und *in-situ*-naher Verfahren zur Grundwassersanierung im Vordergrund vieler Arbeiten, bei denen versucht wird, das natürliche Selbstreinigungspotential kontaminierter Grundwasserleiter zu nutzen bzw. zu stimulieren. Da bei vielen Schadensfällen die Grundwasserkontamination durch Substanzen verursacht wird, die unter den in der Regel strikt anaeroben Milieubedingungen des Aquifers persistent sind (z.B. BTEX-Aromaten), wird bei diesen Verfahren versucht, einen Eintrag von Sauerstoff in den kontaminierten Grundwasserleiter zu realisieren, um eine mikrobielle Degradation der Schadstoffe zu beschleunigen.

Ein erfolgversprechender Ansatz basiert auf der Nutzung von Rhizosphärenprozessen zur Induktion der Schadstoffdegradation. Aus der langjährigen, jedoch weitgehend empirischen Nutzung von Pflanzenkläranlagen zur Reinigung häuslichen Abwassers ist das Potential einiger Pflanzenarten wie Schilf und Binsen zur Stimulation aerober Abbauprozesse durch Sauerstoffeintrag in den Wurzelraum bekannt. Seit einigen Jahren wird dieser Ansatz in der Fachliteratur verstärkt diskutiert und allgemein als Phytoremediation in sogenannten *constructed wetlands* bezeichnet. Im deutschsprachigen Raum sind die Begriffe „bepflanzter Bodenfilter“ oder „Angelegte Auenlandschaft“ üblich. Während sich der überwiegende Teil der Forschungsarbeit auf diesem Gebiet auf die Erstellung von Input-/Output-Bilanzen beschränkt, wird die Quantifizierung der in den beteiligten Kompartimenten Boden, Pflanze und Atmosphäre ablaufenden Prozesse meist in den Hintergrund gestellt. Dabei ist es gerade für die angestrebte Etablierung von *constructed wetlands* als Sanierungstechnologie nötig, die wesentlichen Steuerungsparameter der Schadstoffdegradation und ihre wechselseitigen Abhängigkeiten im System Grundwasser-Boden-Pflanze-Atmosphäre zu identifizieren. Auch die zur

Schadstoffverminderung beitragenden, nicht-destruktiven Verteilungs- und Transportprozesse müssen bei einer Bilanzierung berücksichtigt werden.

Insbesondere die Volatilisierung flüchtiger organischer Schadstoffe (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) ist ein relevanter Prozess bei der Behandlung kontaminierten Wassers in *constructed wetlands*, da sie durch die in der Regel nur gering mächtige ungesättigte Bodenzone und die große Grenzfläche zur Atmosphäre begünstigt wird. Grundsätzlich können hierbei sowohl eine direkte Volatilisierung aus dem Boden als auch die durch Pflanzen induzierte Phytovolatilisierung der Schadstoffe zum Tragen kommen. Bisher wurden derartige Fragen vorwiegend in artifiziellen Laborsystemen und Szenarien untersucht, die den in *constructed wetlands* zu erwartenden pedologischen und klimatischen Bedingungen nicht entsprechen. Arbeiten zur Charakterisierung der Volatilisierung aus bepflanzten Bodenfiltern unter Freilandbedingungen liegen bisher nicht vor. Ein möglicher Grund für das Fehlen dieser Daten kann die als komplex geltende Probennahmetechnik sein, welche für die Bestimmung der Volatilisierung bereitgestellt werden muss. Während die Konzentrationsanalyse von VOCs in Umgebungsluft über anreichernde Probennahmetechniken als weitgehend ausgereift gilt, muss bei der Bestimmung der Volatilisierung zusätzlich berücksichtigt werden, dass diese von einer Vielzahl von Faktoren und Merkmalen abhängig ist. Auswirkungen der Probennahmetechnik auf diese Einflussgrößen, insbesondere auf die Pflanzen des Bodenfilters, sind dabei möglichst gering zu halten.

Im Rahmen des vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ initiierten Pilotprojektes „*Compartment Transfer*“ am Altlastenstandort Leuna in Sachsen-Anhalt werden naturnahe Sanierungsverfahren zur Grundwasserdekontamination untersucht, bei dem die Phytoremediation in meso-skaligen *constructed wetlands* im Mittelpunkt steht. Während die Untersuchung des mikrobiellen Schadstoffabbaus und die dafür notwendige Charakterisierung der Bodenzone Gegenstand begleitender Arbeiten ist, soll in dieser Dissertation das Volatilisierungsverhalten der VOCs analysiert werden. Nach der Zusammenführung aller Ergebnisse kann damit eine vollständige Beschreibung des Verhaltens organischer Schadstoffe in einem bepflanzten Bodenfilter gelingen, wie es für das Prozessverständnis zur zukünftigen Implementierung der Phytoremediation als Sanierungstechnologie, auch im Hinblick auf rechtliche Genehmigungsbelange, erforderlich ist.

Ausgehend von dem oben vorgestellten experimentellen Entwicklungs- und dringendem Forschungsbedarf zur Charakterisierung der Volatilisierung von VOCs aus bepflanzten Bodenfiltern leiten sich folgende Ziele dieser Arbeit ab:

- Entwicklung und Validierung eines Messsystems zur Erfassung der Volatilisierung von flüchtigen organischen Schadstoffen aus *constructed wetlands*
- Aufklärung des Einflusses der Bepflanzung auf die Volatilisierung
- Ermittlung von meteorologischen und systemspezifischen Einflussgrößen auf die Volatilisierung
- Bestimmung des Anteils der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust

Weiterhin war es aufgrund erster, in dieser Arbeit gewonnener Erkenntnisse zu den Ursachen der Volatilisierung notwendig, den Einfluss der Pflanzen auf die Volatilisierung eingehender zu untersuchen. Aus diesem Grund galt es, analytische Methoden für den Nachweis und die Quantifizierung der zu charakterisierenden Schadstoffe in den Pflanzen des *constructed wetlands* zu erarbeiten und anzuwenden.



## 2 Allgemeine und theoretische Grundlagen

### 2.1 Eigenschaften und Umweltverhalten der Leitsubstanzen

Zur Beschreibung der Volatilisierung von flüchtigen organischen Verbindungen wurden aus dem am Standort Leuna vorliegenden Schadstoffspektrum mit *tert*-Butylmethylether (MTBE) und Benzol zwei Leitsubstanzen ausgewählt, welche zugleich die beiden organischen Hauptkontaminanten darstellen (siehe Tabelle 3.1). In Tabelle 2.1 sind die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Leitsubstanzen zusammengefasst. Aufgrund ihres geringen Dampfdruckes zählen beide Substanzen zu den leichtflüchtigen organischen Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOCs).

MTBE wird großtechnisch aus den Edukten Isobuten und Methanol in einer katalytisch unterstützten Flüssigphasen-Reaktion hergestellt [Nik96]. Nach Einführung und der weit-

**Tabelle 2.1:** Physikalische und chemische Eigenschaften von MTBE und Benzol (25 °C, nach [Sch99], <sup>a</sup>nach [EPA94]).

		MTBE	Benzol
Summenformel		C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Molare Masse	(g mol <sup>-1</sup> )	88,15	78,11
Dichte	(g cm <sup>-3</sup> )	0,74	0,88
Siedepunkt	(°C)	55,2	80,1
Dampfdruck, $v_p$	(kPa)	32,62 – 33,43	12,69
Wasserlöslichkeit	(g L <sup>-1</sup> )	43,0 – 54,3	1,78
Diffusionskoeffizient <sup>a</sup>			
in wässriger Lösung	(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,05 · 10 <sup>-5</sup>	1,1 · 10 <sup>-5</sup>
in der Gasphase	(cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,02 · 10 <sup>-1</sup>	9,3 · 10 <sup>-2</sup>
Henry-Konstante, $H$	(Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	58,7 – 300	54,3
$K_{AW}$	(–)	0,02 – 0,12	0,22
log $K_{OW}$	(–)	1,2	2,1
$K_{OC}$	(–)	11,22	79,43

verbreiteten Verwendung als Treibstoffzusatz mit sehr guten Anti-Klopf-Eigenschaften [Lin03] seit den 1970er Jahren soll MTBE aufgrund seines ubiquitären Auftretens in der Umwelt (vor allem im Grundwasser) nach der EU-Biokraftstoffrichtlinie (2003/30/EG) durch den aus nachwachsenden Rohstoffen verfügbaren *tert*-Butylethylether ersetzt werden.

Die Haupteintragsquelle von MTBE in Grundwässer sind undichte unterirdische Vorratstanks, durch die MTBE zusammen mit Mineralölen in den Untergrund gelangen kann [Eff01]. Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit und schwachen Adsorption an die Bodenmatrix ist MTBE sehr mobil und breitet sich im Wesentlichen mit dem Grundwasser aus [Squ97]. Zur großflächigen Dispersion von MTBE trägt weiterhin die sehr geringe biologische Abbaubarkeit in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone bei. Die Halbwertszeit im Grundwasser wird auf mindestens zwei Jahre geschätzt [Fay03]. Dem liegt hauptsächlich die aufgrund der Ether- und *tert*-Butyl-Struktur schlechte Verwertbarkeit als Kohlenstoffquelle für Mikroorganismen zugrunde [Mue07]. Besonders unter anaeroben Bedingungen, wie sie typischer Weise in kontaminierten Aquiferen herrschen, wird bisher von einer hohen Persistenz von MTBE im Grundwasser ausgegangen. Eine eingehende Zusammenfassung des Verhaltens und der Analytik von MTBE in aquatischen Umweltkompartimenten bietet der Übersichtsartikel von Rosell *et al.* [Ros06].

Aufgrund der raschen Umsetzung mit OH-Radikalen geschieht der abiotische Abbau von MTBE in der Atmosphäre schnell. Die Halbwertszeit für MTBE in der Atmosphäre beträgt je nach OH-Radikal-Konzentration und Temperatur  $\sim 3$  Tage [Squ97].

MTBE hat eine sehr niedrige Schwelle der Geschmacks- und Geruchswahrnehmung und wird bereits bei Wassergehalten ab  $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$  wahrgenommen. Jedoch wird MTBE auf Grundlage der zur Verfügung stehenden Informationen derzeit nicht als für den Menschen kanzerogen, mutagen oder reproduktionstoxisch eingestuft [Stu08a].

Benzol wird heute zu über 90 % durch Steamcracking und katalytisches Reforming von Rohbenzin gewonnen [Wei03] und in nahezu allen Bereichen der chemischen Industrie als Grundchemikalie sowie als Lösungs- und Extraktionsmittel eingesetzt. Die deutsche Jahresproduktion betrug 2008  $2,017 \times 10^6 t$  und war damit die vierthöchste Produktionsmenge organischer Grundchemikalien nach Ethylen, Propylen und Buten [VCI09]. Aus der Breite des Einsatzbereiches resultiert die von Benzol ausgehende Gefahr für die Umwelt. Es gehört zusammen mit Toluol, Ethylbenzol und den Xylen-Isomeren (BTEX-Aromaten) zu den am häufigsten detektierten Kontaminanten im Grundwasser [Vie05]. Benzol wird mikrobiologisch unter aeroben Bedingungen relativ schnell

abgebaut, während die anaerobe Degradation deutlich langsamer verläuft. Dies ist im Wesentlichen auf die thermodynamische Stabilität des Moleküls zurückzuführen, welche einen enzymatischen Angriff erschwert [Fog08]. Bedingt durch die relativ gute Wasserlöslichkeit von Benzol werden Grundwasserfahnen über 1.000 m Länge beobachtet [Stu08b]. Die Halbwertszeit von Benzol in kontaminiertem Grundwasser wird mit 2 – 3 Monaten angegeben [Fay03]. Einen ausführlichen Überblick zum Verhalten von Benzol im Grundwasser und zu dessen bakteriellem Degradationspotential liefern Farhadian *et al.* [Far08].

In der Atmosphäre wird Benzol primär durch Reaktion mit OH-Radikalen mit einer Halbwertszeit von 7 – 22 Tagen abgebaut [Koc95].

Benzol gilt als stark giftig, vor allem aufgrund des hohen kanzerogenen Potentials [Sny00]. Zudem werden in Tierversuchen mutagene und fetotoxische Wirkungen von Benzolmetaboliten festgestellt [Kha07].

## 2.2 Phytoremediation von flüchtigen organischen Verbindungen

Der Begriff „Phytoremediation“ wurde erstmals von Cunnigham und Berti verwendet [Cun93] und sollte die Verwendung grüner Pflanzen zur Behandlung von verunreinigten Böden, Wässern und der Luft in den Fokus rücken, die Anfang der 1990er Jahre zunehmend an Bedeutung gewann. Erste Experimente zur Reinigung von Abwässern mit Hilfe von Pflanzen wurden aber schon in den 1960er Jahren durchgeführt [Sei65]. Unter Phytoremediation wird die Verwendung von Pflanzen und den im System vorkommenden, angesiedelten Mikroorganismen zur Umweltentlastung verstanden [PS05]. Im Folgenden werden die grundlegenden Ideen der Phytoremediation flüchtiger organischer Verbindungen und die für das System relevanten Verteilungs-, Transport- und Eliminationsprozesse vorgestellt. Anschließend soll auf die besondere Rolle der Volatilisierung von flüchtigen organischen Verbindungen bei der Phytoremediation eingegangen werden.

### 2.2.1 Sanierungsansatz und Technologieentwicklung

Der limitierende Faktor des natürlichen Selbstreinigungspotentials (engl. *natural attenuation*) von mit organischen Xenobiotika kontaminiertem Grundwasser ist die Verfügbarkeit von Elektronenakzeptoren für die mikrobielle Degradation oxidierbarer Verbindungen. Insbesondere in tieferliegenden Aquiferen ist die Versorgung mit Sauerstoff nicht gewährleistet. Der Sanierungsansatz der Phytoremediation basiert daher auf dem pflanzeninduzierten Sauerstoffeintrag in die Rhizosphäre, wodurch eine Aerobisierung

des Grundwassers erreicht und der mikrobielle Schadstoffabbau stimuliert werden soll. Die Umsetzung dieser Sanierungsform erfolgt in natürlichen, häufiger jedoch in künstlich angelegten Feuchtgebieten. Insbesondere beim natürlichen Übergang von Grund- zu Oberflächenwasser bietet diese Sanierungsstrategie eine kosteneffektive Technologie zur Sanierung von großflächigen Grundwasserkontaminationen. Da die Pflanzen integrale Bestandteile des Systems sind, hat sich neben dem englischen Ausdruck *constructed wetland* der Begriff „bepflanzter Bodenfilter“ etabliert. Diese Begriffe werden im Folgenden synonym verwendet.

Generell unterscheidet man zwei Grundtypen von bepflanzten Bodenfiltern [Sto03]: horizontal oder vertikale durchströmte Systeme, welche kontinuierlich oder diskontinuierlich betrieben werden können. Auch rein hydroponische Verfahrensvarianten ohne Bodenzone wurden bereits getestet [Wis02].

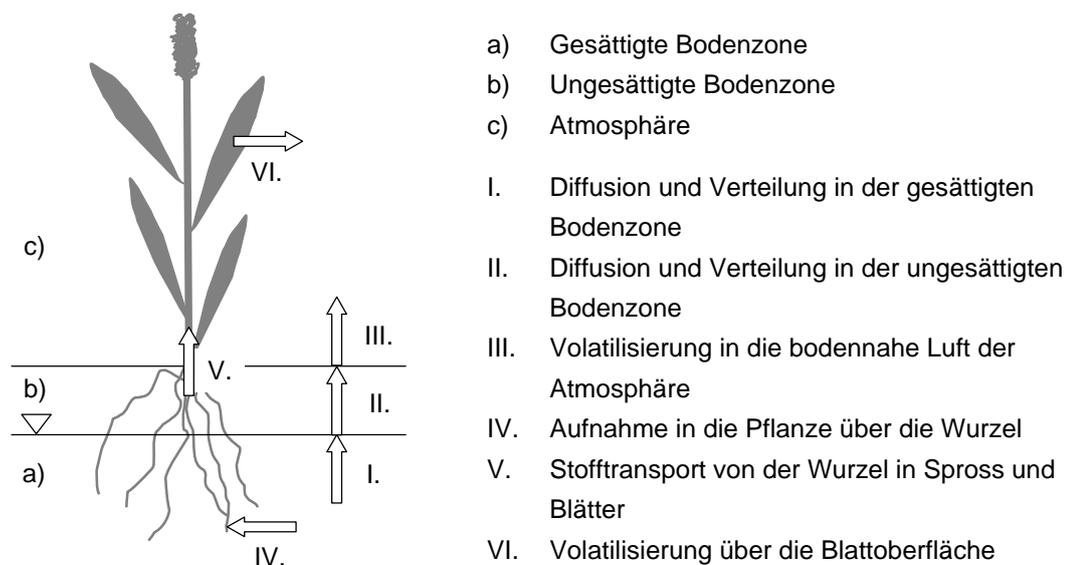
Als Bepflanzung von Bodenfiltern kommen Sumpfpflanzen (Helophyten) zum Einsatz, da diese in der Lage sind, in dauerhaft wassergesättigten Böden zu wachsen. Zudem müssen sie mit extremen Umweltbedingungen wie stark reduzierendem Milieu, schwankenden pH-Werten und toxischen Kontaminanten im Bodenwasser zurechtkommen [Sto03]. Die zumeist verwendeten Pflanzen sind Arten der Gattungen der Schilfrohr- (*Phragmites*) bzw. Binsen- (*Juncus*) Gewächse. Über diffusive und konvektive Transportmechanismen können diese Pflanzen ihre Wurzeln mit Sauerstoff aus der Umgebungsluft versorgen [Gro99], was zur Ausbildung einer protektiven, oxidativen Schicht auf der Wurzeloberfläche führt. Für *Phragmites* wurde ein  $O_2$ -Eintrag von  $5 - 12 \text{ g } O_2 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$  berechnet [Arm91]. Als Folge davon kommt es zur Ausbildung von aeroben/anaeroben Mikromilieus in der Bodenzone, wodurch die Ansiedlung eines breiten Spektrums von Mikroorganismen begünstigt wird. Die mikrobiellen Populationen (Zellzahlen) in der Rhizosphäre sind gegenüber unbepflanzten Böden um bis zu 1000-fach erhöht [Hat93]. Einen zusätzlichen synergistischen Effekt auf das mikrobielle Wachstum üben die Pflanzen durch die sogenannte Rhizodeposition aus, indem sie über die Wurzeln Exsudate abgeben, die eine Vielzahl von für Mikroorganismen leicht verwertbaren Kohlenstoffverbindungen enthalten [Moo01].

Trotz der oben genannten positiven Einwirkungen der Pflanzen auf das System des Bodenfilters wird deren Einfluss auf den Massenverlust von VOCs in *constructed wetlands* in der Literatur kritisch diskutiert [Lee07]. Vergleiche mit unbepflanzten Referenzsystemen zeigen einen ähnlichen [Bal02, Eke08] oder einen erhöhten Schadstoffverlust im bepflanzten Bodenfilter [Zha00, Jam09]. Daher ist, unabhängig vom Degradationspotential, die eingehende Betrachtung der im bepflanzten Bodenfilter möglichen Verteilungs- und Transportprozesse erforderlich.

## 2.2.2 Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden-Pflanze-Atmosphäre

Der bepflanzte Bodenfilter kann als offenes Kompartimentsystem betrachtet werden, welches Materie und Energie mit der Umgebung austauscht. Die Unterteilung dieses Systems erfolgt in die einzelnen Kompartimente Boden, Pflanze und Atmosphäre. Zwischen einzelnen den Kompartimenten des Systems sowie zwischen den Kompartimenten und der Umgebung finden Austauschvorgänge statt, welche physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. In Abbildung 2.1 sind die in und zwischen diesen Kompartimenten und der Umgebung möglichen Prozesse der Schadstoffverteilung und des Schadstofftransports zusammengefasst. Dabei kann die Atmosphäre aufgrund des durch hohe Luftwechselraten bedingten raschen Abtransportes des Schadstoffes in entfernte Luftschichten als fortwährende Schadstoffsenke angesehen werden. Das heißt für den hier betrachteten Fall der Phytoremediation mit kontinuierlichem Schadstoffeintrag über das Grundwasser findet sowohl der Austausch zwischen ungesättigter Bodenzone und angrenzendem Lufthorizont als auch der Übergang von Schadstoff aus der Pflanze in die Atmosphäre statt.

Die als Bilanzräume zur Quantifizierung von Stoffflüssen relevanten Kompartimente des Systems lassen sich zur Beschreibung von Verteilungsprozessen in verschiedene homogene Phasen einteilen. Eine Phase ist thermodynamisch als Zustandsgebiet mit konstanten intensiven Größen (z.B. Druck, Temperatur) definiert. Jede Phase ist gegen



**Abbildung 2.1:** Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden-Pflanze-Atmosphäre.

eine andere durch eine scharfe Trennfläche (Phasengrenze) abgegrenzt, an denen sich diese Eigenschaften ändern. Im Gegensatz dazu wird die Kompartimentgrenze im Hinblick auf die zu bilanzierenden Stoffströme durch den Betrachter subjektiv festgelegt [BBA00].

In den folgenden Abschnitten wird auf die physikalisch-chemischen Grundlagen der in Abbildung 2.1 gezeigten Verteilungs- und Transportprozesse eingegangen, welche für das Verhalten von VOCs im bepflanzten Bodenfilter von Bedeutung sind. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten in der Regel für Gleichgewichtsbedingungen gelten und sich auf homogene Phasen bzw. klar definierte Grenzflächen beziehen, was für die Charakterisierung der hier relevanten Umweltkompartimente unter Freilandbedingungen eine starke Vereinfachung darstellt. Modellbetrachtungen in eng umschlossenen, genau definierten Kompartimentsystemen sind jedoch möglich [Klö91].

### 2.2.2.1 Verteilung und Transport in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone

Für den Schadstofftransfer von der Bodenlösung (gesättigte Bodenzone) in die Bodenluft der ungesättigten Bodenzone spielt die Verteilung zwischen wässriger und gasförmiger Phase eine große Rolle, welche für nicht-dissoziierte Verbindungen unter Gleichgewichtsbedingungen durch das Henry-Gesetz beschrieben werden kann:

$$H = \frac{p_i}{c_W} \quad (2.1)$$

$H$  ist die Henry-Konstante ( $Pa L mol^{-1}$ ),  $p_i$  der Partialdruck der Komponente  $i$  ( $Pa$ ) und  $c_W$  dessen Konzentration in der wässrigen Phase ( $mol L^{-1}$ ). Aus der Definition des Henry-Gesetzes folgt für die Verteilung zwischen Luft und Wasser der Verteilungskoeffizient  $K_{AW}$ , der auch dimensionslose Henry-Konstante genannt wird:

$$K_{AW} = \frac{c_A}{c_W} = \frac{H}{R T} \quad (2.2)$$

$c_A$  ist die Konzentration in der Luft ( $mol m^{-3}$ ),  $c_W$  ist die Konzentration im Wasser ( $mol m^{-3}$ ),  $R$  ist die allgemeine Gaskonstante ( $8,314 J mol^{-1} K^{-1}$ ) und  $T$  ist die Temperatur ( $K$ ).

Die Henry-Konstante nimmt mit sinkender Temperatur ab. Diese Temperaturabhängigkeit beruht in erster Linie auf der Abhängigkeit des Partialdruckes von der Temperatur [Sch03]. Andere Einflussgrößen wie die Ionenstärke der Lösung oder die Lösungsvermittlung durch gelösten organischen Kohlenstoff sind unter Feldbedingungen meist

vernachlässigbar [Rei96]. Die Temperaturabhängigkeit des Partialdruckes wird in einem empirischen Temperaturkorrekturfaktor ( $B$  in  $K$ ) zusammengefasst [Sta01], sodass gilt:

$$\frac{H_{T_2}}{H_{T_1}} = \exp \left[ B \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right] \quad (2.3)$$

Die in der Literatur verfügbaren Werte der Henry-Konstanten für MTBE und BTEX-Aromaten bei verschiedenen Temperaturen variieren stark [Arp04].

Entscheidend für den Transport organischer Kontaminanten in der ungesättigten Bodenzone ist der diffusionskontrollierte Massentransport. Die dafür grundlegende Gesetzmäßigkeit ist die thermische Eigenbewegung der Atome bzw. Moleküle (Brown'sche Molekularbewegung), welche durch das erste Fick'sche Gesetz beschrieben wird:

$$J_i = -D \frac{\delta c_i}{\delta x} \quad (2.4)$$

$J_i$  ist der diffusive Massenfluss ( $g m^{-2} s^{-1}$ ),  $D$  der freie molare Diffusionskoeffizient ( $m^2 s^{-1}$ ),  $c_i$  die Konzentration der Komponente  $i$  ( $g m^{-3}$ ) und  $x$  die Wegstrecke, für welche die Diffusion betrachtet werden soll. Die lokale Konzentrationsänderung über die Zeit aufgrund diffusiven Transportes ist nach dem zweiten Fickschen Gesetz proportional der zweiten Ableitung der Konzentration:

$$\frac{\delta c_i}{\delta t} = D \frac{\delta^2 c_i}{\delta x^2} \quad (2.5)$$

Da  $D_A$ , der Diffusionskoeffizient für die Gasphase, bis zu vier Größenordnungen über dem Diffusionskoeffizienten für die wässrige Phase liegen kann (siehe Tabelle 2.1), wird die Diffusion von VOCs in der ungesättigten Bodenzone über die Diffusion in der wässrigen Phase kontrolliert.

Die Diffusion in der ungesättigten Bodenzone (poröses Medium) wird über den Anteil wasser- bzw. luftgefüllter Porenräume ( $n_W$  bzw.  $n_A$ ) sowie der Tortusität ( $\tau$ ) [Mol01] eingeschränkt. Dies wird durch Einführung eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{eff}$  berücksichtigt [Gra98]:

$$D_{eff} = \alpha \tau D_A \quad (2.6)$$

mit

$$\alpha = n_A + \frac{n_W}{K_{AW}} + \frac{K_{SW} \rho}{K_{AW}} \quad (2.7)$$

$K_{SW}$  ist die Verteilung zwischen fester und wässriger Phase ( $L kg^{-1}$ ),  $\rho$  ( $kg L^{-1}$ ) gibt die Dichte des trockenen Bodens an.  $D_{eff}$  wird in der Regel experimentell über Untersuchungen der Gasphase unter Gleichgewichtsbedingungen erhalten [Wan03]. In der Literatur existieren verschiedene empirische Ansätze [Pen40, Mil59, Mol00].

In jüngster Zeit wird diskutiert, ob zusätzlich zu dem dominanten Diffusionsfluss ein druckgesteuerter advektiver Stofftransport Einfluss auf den VOC-Fluss in der ungesättigten Bodenzone hat [Aue96, Til03].

### 2.2.2.2 Austausch zwischen Bodenoberfläche und Atmosphäre

Der Transfer von Kontaminanten von der Bodenoberfläche in die Atmosphäre wird als bodenbürtige Volatilisierung bezeichnet. Abschätzungen zum Ausmaß diesen Transfers und seinen Einflussgrößen werden im Abschnitt 2.2.3 diskutiert.

Die bodenbürtige Volatilisierung findet an der Grenzfläche der Kompartimente Boden und Atmosphäre statt. Wie für den allgemeinen Fall des Stofftransfers über eine Kompartiment- oder Phasengrenze hinweg muss auch in diesem Fall berücksichtigt werden, dass sich an der Kompartimentgrenze jeweils eine Diffusionsgrenzschicht ausbildet. Für den Gleichgewichtsfall an Phasengrenzflächen wird diese Theorie konzeptionell im Zwei-Film-Modell [Whi23, Tra95a] aufgegriffen. Für den Gesamttransfer ( $F_S$  in  $g m^{-2} s^{-1}$ ) nach Gleichung 2.8

$$F_S = h_G (c_S - c_A) = h_S (c_S - c_Z) + h_A (c_Z - c_A) \quad (2.8)$$

kann daher angenommen werden, dass er aus zwei Schritten besteht: Der molekularen Diffusion durch die Grenzschicht in der Bodenzone, gefolgt vom konvektiven Massentransfer durch die Grenzschicht direkt über der Bodenoberfläche [Zha02].  $h_G$  ist der gesamte Massentransferkoeffizient für die Grenzfläche Boden/Atmosphäre,  $c_S$  bzw.  $c_A$  sind die Konzentrationen der Bodenluft unterhalb der Grenzschicht bzw. der durchmischten Atmosphäre,  $h_S$  bzw.  $h_A$  ( $m s^{-1}$ ) sind die Massentransferkoeffizienten der beiden Grenzschichten und  $c_Z$  ist die Konzentration an der Grenzfläche.  $h_S$  und  $h_A$  sind über

$$h_S = \frac{D_{eff}}{l} \quad h_A = \beta v D_A \quad (2.9)$$

definiert, sodass die bodenbürtige Volatilisierung berechenbar wird.  $l$  ist die Dicke der bodenseitigen Grenzschicht ( $m$ ),  $\beta$  beschreibt das Verhältnis von konvektivem zu diffusivem Stofftransport (Schmidt-Zahl und kinematische Viskosität der Luft in  $s\ m^{-2}$ ) und  $v$  ist die Strömungsgeschwindigkeit der Luft über der Grenzschicht direkt über der Bodenoberfläche [Thi96]. Der Einfluss der Strömungsgeschwindigkeit auf den VOC-Transfer konnte experimentell belegt werden [Lee04]. Weitere, auch modellhafte Beschreibungen sind in der Literatur für eine Reihe von VOCs und unterschiedliche Bodenarten zu finden [Spe88, Jur90, Gao98, Yat00, Han03].

### 2.2.2.3 Pflanzliche Aufnahme und Transport innerhalb der Pflanze

Die Verteilung von organischen Xenobiotika in Organismen lässt sich allgemein über die in der Umweltchemie üblichen Biokonzentrationsfaktoren ausdrücken. Für die Schadstoffaufnahme in Pflanzen müssen zwei relevante Biokonzentrationsfaktoren betrachtet werden. Diese beiden Faktoren kennzeichnen, ob die Schadstoffe die Doppellipid-Zellmembranen innerhalb der Pflanzen passieren können, und geben die Effektivität des Transports mit dem Transpirationsstrom im Xylem wieder.

Der *RCF* (engl. *root concentration factor*) gibt die Tendenz für die Aufnahme der Schadstoffe in die Pflanzenwurzeln an [Sho74]:

$$RCF = \frac{c_R}{c_W} = a + b K_{OW}^c \quad (2.10)$$

Der *TSCF* (engl. *transpiration stream concentration factor*), welcher von Russell und Shorrocks [Rus59] für die pflanzliche Aufnahme von Ionen entwickelt und von Briggs *et al.* [Bri82] zur Aufnahme von nicht-dissoziierten organischen Stoffen übernommen wurde, gibt das Verhältnis der Konzentration des Stoffes im Transpirationsstrom zur Konzentration in der externen wässrigen Lösung an:

$$TSCF = \frac{c_{Xy}}{c_W} = a \exp - \frac{(\log K_{OW} - b)^2}{c} \quad (2.11)$$

Der zweite Term der Gleichungen 2.10 und 2.11 basiert auf empirischen Untersuchungen (z.B. [Tra88, Pat91, Bur97]). Beiden Gleichungen ist die Verknüpfung mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient  $K_{OW}$  gemein. Die Korrekturfaktoren  $a$ ,  $b$  und  $c$  berücksichtigen den Wasser- und Lipidgehalt der Pflanzen sowie die Tatsache, dass der  $K_{OW}$  nur näherungsweise die Verteilung zwischen den Phasen Wasser und Lipid beschreibt.

#### 2.2.2.4 Austausch zwischen Pflanze und Atmosphäre

Der Austausch von Schadstoffen zwischen Pflanze und Atmosphäre geschieht zum überwiegenden Teil über die Blattoberfläche, da diese die größte Kontaktfläche zur Atmosphäre darstellt. Aus den Blättern können Stoffe in die Luft ausgasen. Dieser Prozess wird allgemein als Phytovolatilisierung bezeichnet. Es kann aber auch zur Eingasung kommen [Tra96]. Die Aufnahme von Xenobiotika über die Blattoberfläche ist jedoch gegenüber der Schadstoffaufnahme über die Wurzel nur für semi-volatile Kontaminanten mit einem hohen  $\log K_{OW}$  relevant (z.B. für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) [Lin07, Col10]. Der Begriff „Phytovolatilisierung“ suggeriert einen von der Pflanze unter Energieverbrauch aktiv gesteuerten Prozess. Der Austausch geschieht jedoch vielmehr auf Grundlage von Diffusionsprozessen [BBA00].

Im Allgemeinen gibt es für Schadstoffe zwei mögliche Wege die Pflanze über die Blattoberfläche zu verlassen: direkt über die Kutikula oder durch geöffnete Stomata. Die Kutikula ist eine protektive Wachsschicht auf der Blattoberfläche und kann daher vor allem von lipophilen Stoffen ( $K_{OW}$  groß) gut durchdrungen werden [Sch89]. Für Gase ( $K_{AW}$  groß) ist der Transportwiderstand über die Stomata am geringsten.

Der diffusive Transfer zwischen Blatt und Atmosphäre ( $F_L$  in  $g s^{-1}$ ) leitet sich aus dem 1. Fick'schen Gesetz ab [Tra96]:

$$F_L = A h_L \left( c_A - \frac{c_L}{K_{LA}} \right) \quad (2.12)$$

$A$  ist die Blattoberfläche ( $m^2$ ),  $h_L$  ist der Massentransferkoeffizient ( $m s^{-1}$ ) und  $K_{LA}$  der Verteilungskoeffizient zwischen Blatt und Luft.

### 2.2.3 Volatilisierung und ihre Einflussgrößen

Laborversuche [Hon01, Ma03, Ma04], Modellrechnungen [Cho93, Val99, Til03] und Charakterisierungen des Transports von VOCs durch die ungesättigte Zone [Lah99, Jel03, Boh06, Bad08] deuten darauf hin, dass die Volatilisierung aus dem Boden eine erhebliche Rolle spielen kann. Insbesondere im Fall der Phytoremediation sollte der Pfad der Volatilisierung eingehend charakterisiert werden, denn hier ist in der Regel von einem geringen Grundwasser-Flur-Abstand auszugehen. Gesicherte Untersuchungen zur VOC-Volatilisierung aus *constructed wetlands* unter Freilandbedingungen liegen bislang nicht vor und sollen in dieser Arbeit vorgenommen werden. Die Volatilisierung unter Freilandbedingungen ist von einer Reihe von substanzspezifischen und meteorologischen Faktoren abhängig, welche im Folgenden erläutert werden.

Zu den substanzspezifischen Parametern gehören primär die für die oben vorgestellten Transferprozesse relevanten Größen  $H$  bzw.  $K_{AW}$ , Dampfdruck und  $K_{OW}$ . Eine große Henry-Konstante bedeutet dabei nicht zwangsläufig, dass ein hohes bodenbürtiges Volatilisierungspotential anzunehmen ist. Die Henry-Konstante muss immer in Zusammenhang mit der Wasserlöslichkeit eines Schadstoffes betrachtet werden. Die sehr gute Wasserlöslichkeit von MTBE (siehe Tabelle 2.1) führt dazu, dass nicht die Ausgasung aus dem Boden, sondern die Aufnahme in die Pflanzen der bevorzugte Schadstoffeliminationsweg innerhalb eines *constructed wetlands* ist [Tra03, New04]. Benzol besitzt dagegen eine etwa 28-fach geringere Wasserlöslichkeit als MTBE. Aus diesem Grund ist neben der Schadstoffaufnahme in die Pflanze die Volatilisierung aus dem Boden ein nicht zu vernachlässigender Transferprozess [Sus02].

Für die Phytovolatilisierung ist der  $K_{OW}$ -Wert der Substanz relevant, da dieser nicht nur über die Möglichkeit der Schadstoffaufnahme in die Pflanzenwurzeln, sondern auch über deren weiteren Transport innerhalb des Pflanzengewebes via Diffusion entscheidet (Gleichungen 2.10 und 2.11). Es wird allgemein abgeschätzt, dass organische Substanzen mit einem  $\log K_{OW}$  zwischen 0,5 und 3 hydrophob genug sind, die Doppellipidmembranen im Pflanzengewebe zu passieren, und gleichzeitig ausreichend wasserlöslich sind, um mit dem Transpirationsstrom in die Zellen transportiert und dann phytovolatilisiert werden zu können [PS05]. Cousins und Mackay [Cou01] schreiben, dass die Aufnahme aus dem Boden und Translokation in die Blätter für Substanzen mit einem  $\log K_{OW} < 2,5$  und  $K_{AW} < 0,1$  ein wichtiger Prozess ist. Da die  $K_{AW}$  und  $K_{OW}$ -Werte sowohl für MTBE als auch für Benzol in diesen Bereichen liegen, ist ein hohes Volatilisierungspotential beider Leitsubstanzen anzunehmen.

Unter Freilandbedingungen müssen meteorologische Einflüsse auf die Volatilisierung berücksichtigt werden. Ohne die Berücksichtigung dieser Faktoren kann das Ausmaß der Volatilisierung um mehr als eine Größenordnung unter- oder überschätzt werden [Cho02]. Die meteorologischen Bedingungen können sich entweder direkt auf die Volatilisierung auswirken, oder fließen durch ihre Wirkung auf die oben genannten substanzspezifischen Parameter ein. Typisch für eine Einflussgröße erster Art ist die Auswirkung von Niederschlägen auf die Volatilisierung, welche den Wassergehalt der ungesättigten Bodenzone erhöhen, was zu einer vergrößerten Retention von VOCs in der vadosen Zone und somit zu einer Verringerung der Volatilisierung führt [Cos00]. Auch der advective Transport von VOCs unter dem Einfluss von Druckgradienten aufgrund von Schwankungen im volumetrischen Wassergehalt der ungesättigten Bodenzone wurde modellhaft beschrieben [Sil07]. Dem Wassergehalt der ungesättigten Bodenzone kann somit eine entscheidende

Bedeutung für die Volatilisierung aus der Bodenzone zugeschrieben werden. Weiterhin ist eine Abhängigkeit der Volatilisierung von der Temperatur anzunehmen, da das Verhältnis von Wasser- und Gaskonzentration über die stark temperaturabhängige Henry-Konstante verknüpft ist (siehe Abschnitt 2.2.2.1). Chen *et al.* [Che95] beobachteten, dass kleine, durch den Tagesgang hervorgerufene Temperaturschwankungen nur einen geringen Effekt auf den VOC-Transport in der vadosen Zone haben, während größere Variationen der VOC-Gaskonzentrationen aufgrund jahreszeitlich bedingter Temperaturfluktuationen auftreten können [Tho97]. Die Temperatur wirkt sich zudem maßgeblich auf die Aktivität der Pflanzen aus. Mit steigender Temperatur kommt es zu einer erhöhten Wasseraufnahme über die Wurzel und einer Zunahme der Transpiration der Pflanzen [Bur99a]. Folglich steigt auch die Konzentration an Schadstoff innerhalb der Pflanze, und das Phytovolatilisierungspotential nimmt zu [BBA03]. Für den Energiehaushalt der Pflanzen ist zudem der Eintrag von Sonnenenergie, die relative Luftfeuchtigkeit und die Windgeschwindigkeit von Bedeutung [Nob99].

Zur Charakterisierung der Volatilisierung sind daher die folgenden relevanten Parameter mit zu erfassen, um deren Einfluss herausstellen und vorhersagbar machen zu können: Boden- und Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit und -druck, Strahlungsintensität, Windgeschwindigkeit und Wassergehalt der ungesättigten Bodenzone.

#### 2.2.4 Massenbilanzierung zur Prozesskontrolle

Zur Prozesskontrolle und zur Ermittlung der Ursachen der Reinigungsleistung („Effizienz“) von bepflanzten Bodenfiltern bei der Sanierung von kontaminierten Grundwässern kann die in Gleichung 2.13 dargestellte Massenbilanz der Schadstoffe im System herangezogen werden:

$$\Delta M = L_V + L_P + L_M (+L_X) \quad (2.13)$$

$\Delta M$  kennzeichnet den Gesamtmassenverlust (destruktiv und nicht-destruktiv) aus dem System, und kann im Fall der in dieser Arbeit zu untersuchenden Bodenfilter aus der Differenz der Zu- und Ablaufmenge an Schadstoff ermittelt werden (siehe Gleichung 3.5). Der Gesamtmassenverlust setzt sich aus dem Verlust durch die Volatilisierung ( $L_V$ ), der Phytoextraktion bzw. -degradation ( $L_P$ ) und der mikrobiellen Degradation in der Bodenzone ( $L_M$ ) zusammen. Der Vollständigkeit halber ist hier zudem der Anteil der Sorption (hauptsächlich an organischer Bodenmatrix) am Gesamtschadstoffverlust zu nennen ( $L_X$ ). Der Nettoverlust über diesen Prozess ist jedoch nach Erreichen der

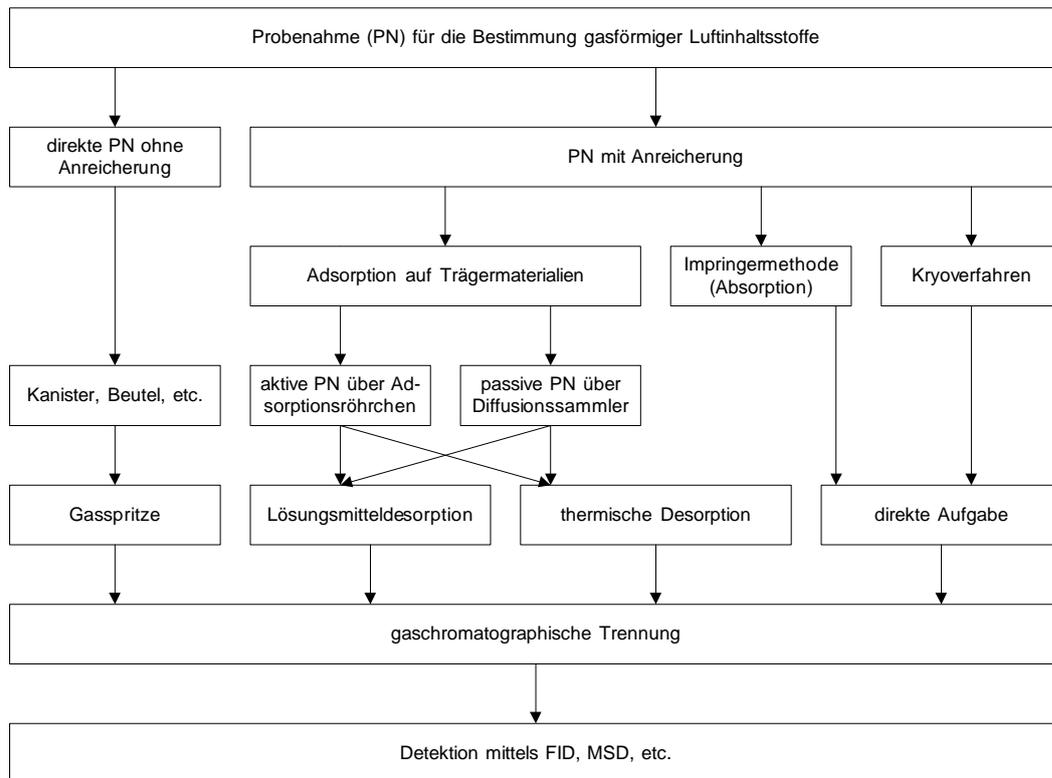
Adsorptionskapazität des Bodens nicht mehr relevant und spielt nur für die Aufenthaltszeit der Schadstoffe im System eine Rolle [Imf09].

Die Quantifizierung der Anteile der einzelnen Prozesse an der Schadstoffbilanz ist für horizontal durchströmte bepflanzte Bodenfilter unter Freilandbedingungen bis heute nicht vollständig beschrieben. Durch Labor- bzw. Felduntersuchungen, vorwiegend unter Einsatz von Isotopentracern [Fis09], konnte die mikrobielle Schadstoffdegradation von VOCs in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone nachgewiesen werden [Mec04, Vie05]. Die Quantifizierung dieses Prozesses in bepflanzten Bodenfiltern gelang bisher nicht, auch wenn sie für einen Großteil des Massenverlustes verantwortlich gemacht wird [Sto03]. Der Volatilisierung von VOCs wurde in einigen Arbeiten ein entscheidender Anteil an der Verminderung der Schadstoffkonzentration in Bodenfiltersystemen zugeschrieben [Sch94a, Kee04], in anderen Studien wurde sie jedoch als von untergeordneter Bedeutung für die Massenbilanz eingestuft [Rei06, Jam09]. Einigkeit herrscht jedoch darüber, dass zur Charakterisierung der Verteilungs- und Degradationsprozesse im System Boden-Pflanze-Atmosphäre weitere eingehende Untersuchungen zur Massenbilanz der Schadstoffe erfolgen müssen.

## 2.3 Probennahmetechnik und analytische Verfahren

### 2.3.1 Bestimmung von flüchtigen organischen Verbindungen in der Gasphase

Für die Quantifizierung der durch den Prozess der Volatilisierung in die Atmosphäre übergegangenen Kontaminanten sind geeignete Methoden für die Probenahme und Analytik von VOCs in der gasförmigen Phase notwendig. Neben spektroskopischen Verfahren werden heutzutage vorwiegend chromatographische Methoden eingesetzt [Det00], welche aufgrund der ausgereiften Technik und Entwicklung nach einer problemorientierten Optimierung präzise und nachweisstarke Resultate liefern. Entscheidend für die exakte Bestimmung von Spurenstoffen in der Atmosphäre ist die dem analytischen Problem adäquat angepasste und durchgeführte Probenahme, da innerhalb eines Analysenganges der Fehleranteil der Probenahme in der Regel wesentlich höher als der durch die Messtechnik selbst bedingte [Sch07]. In Abbildung 2.2 sind die möglichen Verfahren zur Probenahme gasförmiger Luftinhaltsstoffe mit anschließender gaschromatographischer Trennung in einem Fließschema zusammengestellt. Wie aus der Abbildung ersichtlich wird, kann zunächst eine Klassifizierung der Probennahmetechniken vorgenommen werden. Dabei wird zwischen der direkten Probenahme in abgeschlossenen Behältern



**Abbildung 2.2:** Fließschema der Probenahme (PN) und Analytik für die Bestimmung von VOCs in Luft.

ohne Anreicherung einerseits, und Probennahmetechniken mit einer Anreicherung der Probenkomponenten während der Probennahme andererseits unterschieden. Die direkte Probennahme ohne Anreicherung wird in der Regel bei hohen Analytkonzentrationen angewendet, weist jedoch den Nachteil auf, dass die Stabilität der Probe mit zunehmender Lagerungsdauer besonders für polare Analyten und unpolare Kohlenwasserstoffe größer  $C_{10}$  stark abnimmt [Zie96, Bat98].

Aufgrund der Tatsache, dass die in dieser Arbeit zu charakterisierenden Analyten in der Luft in Spurenkonzentrationen vorliegen, kommen hier nur anreichernde Probennahmetechniken in Frage. Dabei sind drei verschiedene Methoden möglich: Kryoverfahren, Absorptionstechniken und die Adsorption auf Trägermaterialien. Kryoverfahren haben den Nachteil, dass ständig sehr tiefe Anreicherungstemperaturen erzielt werden müssen und eine hohe Luftfeuchtigkeit zur Blockierung der Falle führen kann. Sie wird bei der Probennahme reaktiver Spezies oder chemisch instabiler Zwischenprodukte eingesetzt [Cam01]. Die absorptive Anreicherung wird meist zur Probennahme luftgetragener organischer Säuren eingesetzt [Det00]. Die für die Probennahme von VOCs gebräuchlichste Methode besteht in der Adsorption an geeigneten festen Trägermaterialien [Cam01].

Sie wurde deshalb für die hier durchzuführenden Bestimmungen als Methode gewählt, wobei sowohl eine aktive Probennahme mit Adsorptionsröhrchen als auch eine passive Probennahme in Frage kommt (siehe Abschnitt 2.3.1.2).

Die thermische Desorption hat gegenüber der Lösungsmittel-gestützten Desorption den Vorteil, dass sie ohne den Verbrauch von Elutionsmitteln auskommt und zudem durchgängig automatisierbar ist [Bat02b]. Ein Nachteil der Thermodesorption ist der Verbrauch einer Probe in einer einzigen Analyse, was die bisher eingeschränkte Akzeptanz der Methode zur Folge hat [Har00]. Einen allgemeinen Überblick über den gegenwärtigen Stand der Technik zur Probennahme und Analytik gasförmiger Spezies bieten eine Reihe von kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikeln [Wan06, Dem07, Ras09].

Im Folgenden wird zunächst auf die in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien eingegangen, bevor anschließend die Probennahmeverfahren detailliert vorgestellt werden.

#### 2.3.1.1 Adsorbentien

In der Luftanalytik gebräuchliche Adsorbentien können organische Polymere, Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis und anorganische Adsorbentien (z.B. Silicagel) sein, wobei die Bedeutung letzterer aufgrund von Weiter- und Neuentwicklungen der zuerst genannten in den letzten Jahren deutlich abgenommen hat [Det00].

**Organische Polymere** Zur Gruppe der organischen Polymere zählen die in dieser Arbeit verwendeten Adsorbentien Tenax TA und Chromosorb 106. Diese durch Polymerisation hergestellten Adsorbentien besitzen aufgrund des Herstellungsprozesses eine große Reinheit [Det02] und zeigen nach Konditionierung ein schwaches Hintergrundsignal [Har00]. Zudem weisen sie nur eine geringe Affinität gegenüber Wasser auf. Tenax TA (TNX) ist ein makroporöses, semi-kristallines Polymer aus 2,6-Diphenyl-*p*-phenylenoxid mit einer relativ geringen spezifischen Oberfläche von  $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [Kro04]. Die hohe Temperaturstabilität bis  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  und schnelle Desorptionskinetik zeichnen es, insbesondere für den Einsatz in Kühlfallen von Thermodesorbern [Wan06]. Chromosorb 106 (CS106) ist ein Styrol-divinylbenzol-Copolymer und hat eine größere spezifische Oberfläche als TNX ( $926 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  [Det02]). Dadurch hat CS106 eine höhere Adsorptionskapazität für VOCs kleiner  $\text{C}_6$ , welche mit TNX nicht zufriedenstellend angereichert werden können. Die Temperaturstabilität von CS106 wird mit bis zu  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  angegeben [Det02]. In der Praxis sollte die maximale Desorptionstemperatur  $190 \text{ }^\circ\text{C}$  nicht überschreiten, da sich sonst das Level des Hintergrundrauschens um mehr als das 10-fache verstärken kann [Bro96].

**Adsorbentien auf Kohlenstoffbasis** Zu den Kohlenstoffadsorbentien zählen Aktivkohle, Kohlenstoffmolekularsiebe und graphitierte Ruße. Insbesondere die graphitierten Ruße werden in den letzten Jahren verbreitet eingesetzt und wurden auch in dieser Arbeit auf ihr Adsorptionsvermögen für MTBE und Benzol getestet. Diese nicht-porösen Materialien zeichnen sich durch eine hohe Oberflächenhomogenität aus [Mas02] und sind aufgrund der großen möglichen Variation ihrer spezifischen Oberfläche ( $5 - 260 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) für eine Vielzahl von volatilen und semi-volatilen Analyten einsetzbar [Det00]. Durch ihren Herstellungsprozess (thermische Behandlung von Ruß unter Inertgas bei Temperaturen bis  $3.000 \text{ }^\circ\text{C}$  und Behandlung mit  $\text{H}_2$  [Bru90]) sind sie thermisch sehr stabil und relativ hydrophob. Die Handelsnamen (Carbograph, Carbotrap, Carbopack) sind vom Hersteller abhängig und kennzeichnen die Partikelgröße sowie die Größe der spezifischen Oberfläche. Die in dieser Arbeit eingesetzten Materialien Carbograph 1 bzw. 4 haben spezifische Oberflächen von  $75$  bzw.  $130 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

### 2.3.1.2 Aktive und passive Probennahmeverfahren

Bei der aktiven Probennahme wird mittels einer Pumpe ein definierter Luftstrom durch ein mit Adsorbensmaterial befülltes Adsorptionsröhrchen geleitet. Je nach Analytkonzentration und vorgegebener Anreicherungs geschwindigkeit sind Probennahmezeiten von wenigen Minuten bis hin zu einigen Stunden möglich. Für Probennahmen über mehrere Tage kann der Volumenstrom bis auf wenige  $\text{mL}$  pro Minute gesenkt werden [Bat02b]. Das beprobte Luftvolumen, aus dem sich zusammen mit der sorbierten Analytmenge die Konzentration in der Probe berechnen lässt, ist das Produkt aus Probennahmezeit und eingestelltem Volumenstrom.

Die aktive Probennahme muss eine vollständige Anreicherung der Analyten auf dem Trägermaterial gewährleisten, weshalb Probennahmezeit und Anreicherungs geschwindigkeit für den jeweiligen Analyten und das Adsorbens optimiert werden müssen. Zur Beurteilung der quantitativen Anreicherung dient die Ermittlung des spezifischen Durchbruchvolumens (engl. *break through volume*, BTV). Dies ist jenes Probennahmenvolumen, bei dem der Analyt bei gegebener Konzentration das Adsorptionsmaterial noch nicht wieder verlässt [Cam01]. Das BTV wird durch die Temperatur, die physikalischen und chemischen Eigenschaften von Sorbens, Analyten und Begleitkomponenten, die Menge des Adsorbens, die Luftfeuchtigkeit, etc. beeinflusst. Zur Bestimmung des BTV existieren verschiedene Modelle und empirische Ansätze [Com93, Det00].

Die passive Probennahme basiert auf dem diffusiven Transport der Analyten durch eine permeable Membran zu einer Sammelphase, bedingt durch den Konzentrationsgra-

dienten zwischen dem Adsorbens und der umgebenden Luft. Die Quantifizierung der Analyten kann daher prinzipiell über das erste Fick'sche Gesetz erfolgen [Gor02]. Für die passive oder auch diffusive Probennahme können prinzipiell die gleichen adsorptiven Phasen und Desorptionstechniken wie bei der aktiven Probennahme verwendet werden. Sie stellt eine kostengünstige und ohne Elektrizität handhabbare Technik dar, weshalb ihre Akzeptanz stetig steigt. Ein wesentlicher Nachteil sind die relativ langen Probenahmezeiten, besonders bei geringen Konzentrationen [Nam05]. Zum Ausgleich dieser Schwäche wurden in jüngster Zeit Passivsammler mit einer radialen Symmetrie entwickelt, wodurch die Aufnahmezeit erheblich gesteigert werden konnte. Diese von Cocheo *et al.* [Coc96] vorgestellten *Radiello*-Sammler wurden für die thermische Desorption weiterentwickelt [Bru05] und sind inzwischen kommerziell erhältlich.

Zum Thema der passiven Luftprobennahme sind kürzlich eine Reihe von Übersichtartikeln erschienen [Ouy07, Par07, Zab10].

### 2.3.2 Probennahmeverfahren zur Erfassung der Volatilisierung im Freiland

Die Volatilisierung von VOCs aus natürlichen Oberflächen (Boden, Wasser und Pflanzen) wird, neben modellhaften Beschreibungen (z.B. [Wan03, Gos04]), meist direkt gemessen. Für die direkte Messung sind prinzipiell zwei Herangehensweisen möglich [Hud08a]:

1. indirekte Bestimmung der Emissionsraten durch Luftkonzentrationsmessungen der Schadstofffahne und Einbeziehung lokaler meteorologischer Bedingungen (insbesondere Windgeschwindigkeiten)
2. direkte Messung der Volatilisierung durch Verwendung einer abgeschlossenen Kammer.

Bei der indirekten, „mikrometeorologischen“ Methode gelingt die Berechnung von Emissionsdaten nur bei einer großen Probenanzahl und -dichte, weshalb sie sich aufgrund des hohen Aufwandes bei der analytischen Bestimmung von flüchtigen Organika in der Praxis nicht durchsetzen konnte. Sie wird dagegen häufig zur Bestimmung der Emissionen anorganischer Gase (z.B. CO<sub>2</sub>, NO, NH<sub>3</sub>) verwendet [Yam96, Mag04, Phi07]. Bei dieser Methode wird der natürliche Prozess des Gastransfers nicht beeinträchtigt, was einen Vorteil gegenüber der zweiten Vorgehensweise darstellt [Chr96]. Letztere setzt den Gebrauch einer geschlossenen Kammer voraus, um gasförmige Emissionen aus einer definierten Oberfläche der Quelle zu bestimmen. Damit einher geht in jedem Fall eine Beeinflussung der eigentlichen natürlichen Umweltbedingungen. Geschlossene Probennahmesysteme werden in zwei Gruppen von Kammern unterteilt: statische und

dynamische Systeme.

Statische Kammern arbeiten unter Bedingungen des Nicht-Gleichgewichtes, da sie nicht mit Umgebungsluft durchströmt werden. Die Luft der Kammer wird nach der Leitung durch ein Sammelmedium wieder in die Kammer eingeführt. Auch ein einfacher Aufbau ohne Ventilation über ein Probennahmeventil ist in der Literatur beschrieben [Liv95]. Statische Messsysteme werden meist für kurze Probennahmezeiten direkt auf der zu untersuchenden Fläche platziert (z.B. [Hel06, Lii06]). Ihr Volumen beträgt deutlich weniger als  $1\text{ m}^3$  [Hud08b]. Vorteil ist die einfache Handhabbarkeit und somit hohe Feldtauglichkeit.

Dynamische Kammern dagegen werden mit einem konstanten Volumenstrom an Umgebungsluft durchströmt. Zur Gasprobennahme wird ein Aliquot der die Kammer durchströmenden Luftmenge entnommen und analysiert. Dies kann über kontinuierlich arbeitende *on line*-Messsysteme [Bad07] oder ein Verfahren wie die oben beschriebene aktive Gasprobennahme realisiert werden. Bei der Bestimmung von schwerer flüchtigen Verbindungen (z.B. Pestiziden) muss aufgrund von Aerosolbildung und Adsorption an Partikel eine isokinetische Probennahme erfolgen [Sto94].

Da sich der Volumenstrom innerhalb der Kammer auf den Transfer der Schadstoffe in die Luft auswirkt [Rei92, Zha02], sollte dieser für das zu charakterisierende System optimiert werden [Hut00]. Dynamische Kammern, zu denen auch die zur Erfassung größerer Emissionsflächen geeigneten Windtunnel-Systeme gehören, können Volumen von über  $10\text{ m}^3$  erreichen [Hud08b]. Insbesondere zur Untersuchung der Volatilisierung von Geruchsstoffen [Jia95] und Klimagasen bei der Abwasserbehandlung [Poa04] sowie aus landwirtschaftlichen Flächen [Lei03] wurden Windtunnel-Systeme entwickelt. Trotz der möglichen Beeinflussung der herrschenden Umweltbedingungen bieten dynamische Systeme den Vorteil, dass die die Volatilisierung steuernden Parameter genau bestimmt und gegebenenfalls gezielt verändert werden können. So ist es bei der von Stork [Sto95] entwickelten Windkanalanlage zur Bestimmung der Volatilisierung von Pestiziden aus dem System Boden-Pflanze möglich, die Temperatur der durchströmenden Luftmenge zu regulieren und Niederschlag zu simulieren. Der dafür nötige technische Aufwand sollte jedoch der noch praktikablen Handhabung und Logistik für Feldversuche gegenübergestellt werden.

### 2.3.3 Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen in Pflanzenproben

Da den Pflanzen, wie in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.3 dargelegt, ein großes Einflusspotential auf den Schadstoffverbleib im System des bepflanzt Bodenfilters und das

Ausmaß der Volatilisierung zugesprochen wird, sollte die Kontaminantkonzentration in den Pflanzen bekannt sein. Dennoch besteht gegenwärtig eine große Unsicherheit über den Schadstoffgehalt in Pflanzengeweben, da zur Bestimmung von VOCs in Pflanzen keine standardisierte analytische Methode vorliegt [Gop09]. Die oft verwendeten Headspace (HS)-basierten Methoden zur VOC-Bestimmung sind bislang weitgehend für Proben von Bäumen (z.B. Pappeln [Vro04]) oder Kulturpflanzen (z.B. Luzerne [Nar95a]) vorgestellt worden, nicht aber für *Phragmites*. Die Verteilung zwischen HS und Pflanze hängt jedoch wesentlich von der Beschaffenheit der Pflanzenprobe und somit von der Pflanzenart ab [Mac00, Li05]. Unter welchen Bedingungen und für welche Pflanzenart HS-basierte Methoden robuste Verfahren für den quantitativen Nachweis von VOCs in Pflanzenproben darstellen, ist nicht bekannt [Gop09].

In dieser Arbeit sind HS-basierte Extraktionsmethoden der alternativen Lösungsmittel-extraktion vorzuziehen, da die Lösungsmittel-extraktion für VOCs aufgrund von deren Flüchtigkeit nur unzureichende Reproduzierbarkeit bietet [Lin07]. Zudem soll hier eine einfache, schnelle und kostengünstige Methode entwickelt werden, da mit einer hohen Probenanzahl zu rechnen ist. Neben der klassischen statischen HS-Extraktion wurden Methoden unter Verwendung der HS-Festphasenmikroextraktion (SPME) [Art90, Bic07] und der dynamischen HS-Extraktion mit anschließender Anreicherung in Adsorptionsröhrchen getestet. Letztere wird vielfach bei der Untersuchung pflanzlicher Duftstoffe und Aromen eingesetzt [Bic08]. Jedoch fehlt auch für die dynamische HS-Extraktion eine der analytischen und applikativen Problemstellung genügende Standardisierung der Methode [Rag98].



## 3 Material und Methoden

### 3.1 Beschreibung des Untersuchungsstandortes und der Pilotanlage

#### 3.1.1 Untersuchungsstandort Leuna

Ab Ende des 19. Jahrhunderts entstand in Leuna (Sachsen-Anhalt), ca. 30 km westlich von Leipzig, ein großflächiger Industriestandort. Als wichtige Meilensteine sind die Ammoniak-Produktion mit dem Haber-Bosch-Verfahren, die Entwicklung der Methanol-Hochdruck-Synthese und die Erzeugung von Synthesegas und Benzin auf Braunkohlebasis ab 1925 zu nennen. Nach dem zweiten Weltkrieg wurden die Produktionsanlagen zum großen Teil auf die Verarbeitung von Erdöl und die damit verbundene Petrochemie ausgerichtet. Ab 1980 begann die Herstellung von MTBE. Der technische Verschleiß der bis zu 70 Jahre alten Anlagen führte seit den 1980er Jahren zu Einträgen von Chemikalien in den Untergrund, hauptsächlich durch undichte Tanks und Leitungen. Unter dem Raffineriegelände entwickelte sich eine großflächig ausgebreitete freie Phase auf dem Aquifer bestehend aus einer leichten Mineralölfraction, aus welcher sich bis heute vor allem BTEX-Aromaten (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, *o*-, *m*-, *p*-Xylol) und MTBE in das Grundwasser lösen [Mar06b].

Der Untersuchungsstandort wurde hinsichtlich seiner hydrogeologischen und geochemischen Eigenschaften intensiv untersucht [Gro03]. Der zwei bis vier Meter mächtige, heterogen aufgebaute Aquifer besteht aus fein- bis grobkörnigen Kies und Sand. Der Grundwasserflurabstand beträgt vier bis fünf Meter. Die natürliche Fließrichtung des Grundwassers weist von Südwesten nach Nordosten in Richtung Saale, welche ca. 2.500 Meter entfernt liegt und als Vorfluter dient. Grossmann *et al.* [Gro03] stellen in ihrem Bericht zum ökologischen Großprojekt Leuna eine Gefährdung verschiedener Schutzgüter durch die sich entwickelnde kontaminierte Grundwasserfahne fest, unter anderem des Stadtgebietes von Leuna, der Saale sowie eines der Trinkwassergewinnung dienenden Wasserwerks, in welchem bereits Probleme mit kontaminiertem Wasser auftreten.

### 3.1.2 Pilotanlage „*Compartment Transfer*“

Zur Untersuchung des Abbaupotentials von organischen Xenobiotika in *constructed wetlands* und verwandten naturnahen Sanierungssystemen wurde vom Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung das Projekt „*Compartment Transfer*“ (*CoTra*) innerhalb der Forschungsplattform *SAFIRA II* ins Leben gerufen. Im Rahmen dieses Projektes wurde am Standort Leuna in den Jahren 2006/2007 eine Pilotanlage errichtet, welche im Sommer 2007 in Betrieb genommen wurde. Folgende Verfahrensansätze (A1-5) wurden getestet:

- A1: Horizontal durchflossene, bepflanzte Bodenfilter
- A1: horizontal durchflossene, überstaute Pflanzenmatte ohne Bodenmatrix
- A2: Horizontal durchflossene Bodenfilter mit anschließendem offenem Wasserbereich
- A3: Vertikal durchflossene Bodenfilter mit vorgeschaltetem Strohfiter
- A4: Aerobe Grabensysteme zur Ausgasung flüchtiger Schadstoffe
- A5: Strukturierte aerobe Grabensysteme zur Förderung des Bioabbaus

Um einen in den Boden eingelassenen Bediengang ordneten sich die unterschiedlichen Verfahrensvarianten in speziellen dichtgeschweißten Edelstahlwannen (Sirch Behältertechnik GmbH, Löbnichau) an, welche bis ca. 15 cm unterhalb der Wannenoberkante in den Boden eingelassen waren (Abbildung 3.1). In dem zentralen Bediengang waren das Pump- und Regelwerk sowie Messstellen zur Probennahme untergebracht. Die Prozesssteuerung und -überwachung der Anlage erfolgt computergestützt mit einer speziell entwickelten Software (Systemanalyse & Automatisierungsservice GmbH, Bannewitz). Über einen Zulaufbehälter, welcher kontinuierlich mit Grundwasser aus einem nahen Entnahmehrunnen (SafLeu67) gespeist wurde, wurden die einzelnen Verfahren mit Grundwasser versorgt. Der Entnahmehrunnen befand sich 30 m nördlich der Anlage im Abstrombereich der kontaminierten Grundwasserfahne. In Tabelle 3.1 sind die durchschnittlichen Jahreskonzentrationen der organischen Hauptschadstoffe und deren Konzentrationsverlauf von Juli 2007 bis August 2009 aufgeführt. Mit ca. 3,5 und 20 mg L<sup>-1</sup> MTBE bzw. Benzol stellen diese Leitsubstanzen die beiden Hauptkontaminanten im organischen Schadstoffspektrum dar.

An den folgenden der oben aufgelisteten Verfahrensvarianten wurden im Rahmen dieser Dissertation Untersuchungen durchgeführt.



**Abbildung 3.1:** Vogelperspektive der Pilotanlage *Compartment Transfer* in Leuna. S11: Pflanzenmatte, S12/S16: bepflanzt, horizontal durchströmter Bodenfilter, S15: unbepflanzter, horizontal durchströmter Bodenfilter, S51: Strukturiertes Grabensystem, S15/S16: installierte Emissionsmesshauben. Foto: M. Kästner

**Tabelle 3.1:** Durchschnittliche Jahreskonzentrationen von VOCs am Entnahmebrunnen SafLeu67 von Juli 2007 bis August 2009.

Jahr	MTBE	Benzol	Toluol	Ethylbenzol	<i>m/p</i> -Xylol	<i>o</i> -Xylol
( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
2007	3.680	18.990	14	450	328	23
2008	3.560	20.300	8	93	76	7
2009	3.350	22.190	9	88	62	8

### 3.1.2.1 Horizontal durchflossener, bepflanzt Bodenfilter (A1: S15, S16 und S12)

Die für die horizontal durchflossenen, bepflanzten Bodenfilter konstruierte Edelstahlwanne hatte eine Größe von  $5.000 \times 2.300 \times 600 \text{ mm}$ . Sie war in der Mitte durch eine Scheidewand in zwei gleich große,  $1.100 \text{ mm}$  breite Segmente getrennt. Stirnseitig schloss sich je ein Einstiegsschacht der Größe  $800 \times 2.300 \times 600 \text{ mm}$  an, in dem die

Zulauf- bzw. Ablaufanschlüsse untergebracht waren. Jedes Segment war mit drei im Abstand von 200 mm nebeneinander angeordneten Zulauf- bzw. Ablaufstutzen versehen, welche jeweils in 44 mm Höhe über dem Wannenboden angebracht waren. Zwei über die gesamte Breite und Tiefe eines Segmentes verlaufende Lochblech-Trennwände (3 mm Lochung), jeweils 400 mm von den Stirnseiten entfernt, teilten ein Segment in die drei Bereiche Zulaufzone, Testzone und Ablaufzone ein. Zulauf- und Ablaufzone waren bis 100 mm unterhalb der Wannenoberkante mit Grobkies (Körnung 8 – 16 mm) befüllt. Die Testzonen wurden mit Feinkies (Korngröße 2 – 3,15 mm) bis 100 mm unterhalb der Wannenoberkante bestückt. Beide Segmente wurden im Untersuchungszeitraum kontinuierlich mit einem Volumenstrom von  $6 L h^{-1}$  mit kontaminiertem Grundwasser aus dem zentralen Zulaufbehälter beschickt. Am 13.07.2009 wurde die Zulauftrate auf  $12 L h^{-1}$  heraufgesetzt. Zur Beschickung und Entnahme von Prozesswasser wurden regelbare Zahnradpumpen (Typ VGS006, Verder Deutschland GmbH, Haan) eingesetzt. Der Ablauf der Segmente wurde jeweils über einen Schwimmschalter, welcher die Ablaufpumpe steuert, geregelt. Die gewählte Einstellung des Schwimmers erlaubte eine gesättigte Bodenzone von 0,4 m innerhalb des Segmentes, woraus sich eine ungefähre Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone von 0,1 m ergab. Das abgepumpte Wasservolumen wurde jeweils über Ausliterungsgefäße quantifiziert.

Die Testzone eines der beiden Segmente (S16) wurde im März 2007 mit Schilfrohr (*Phragmites australis*) bepflanzt. Das zweite Segment (S15) diente als Referenzsystem und wurde daher ohne Bepflanzung belassen. Bis zum Ende der Vegetationsperiode 2007 war die komplette Testzone des Segments S16 mit Schilfrohr bewachsen und das Sediment gleichmäßig mit Wurzel- und Rhizomwerk der Pflanzen durchdrungen. Im Februar 2008 und im März 2009 erfolgte ein Schnitt der Schilfpflanzen auf eine Höhe von ca. 10 cm.

Ein weiterer horizontal durchflossener, beplanter Bodenfilter gleicher Bauart (S12) und Betriebsweise wurde ebenfalls in diese Untersuchungen einbezogen und kam vorrangig bei der Beprobung der Pflanzen zum Einsatz. Die horizontal durchflossenen Bodenfilter S15 (unbepflanzt) und S16 (bepflanzt) dienten als Hauptuntersuchungsobjekte dieser Arbeit.

### 3.1.2.2 Horizontal durchflossene, überstaute Pflanzenmatte (A1: S11)

In einem Segment (S11) gleicher Bauart zum horizontal durchflossenen, beplanten Bodenfilter wurde eine Pflanzenmatte aus *Phragmites australis* ohne Bodenmatrix getestet, welche mit Grundwasser überstaut auf dem Wannenboden lag. Der Füllstand

der Wasserzone betrug ca. 14 – 15 cm. Die Zulufrate von kontaminiertem Grundwasser betrug  $6,9 L h^{-1}$ . Die Pflanzen, welche im März 2007 einzeln in das Becken gestellt wurden, haben im Lauf der Vegetationsperiode 2007 infolge des Verwachsens des Wurzel- und Rhizomwerks eine zusammenhängende Matte gebildet. Durch das Fehlen der Kiesmatrix werden hier im Vergleich zu den im vorherigen Abschnitt beschriebenen Bodenfiltern höhere Volatilisierungsraten erwartet. Aus diesem Grund dienten Versuche an S11 der Validierung der Probennahmetechnik.

### 3.1.2.3 Strukturiertes aerobes Grabensystem (A5: S51)

Die Edelstahlwanne des strukturierten aeroben Grabensystems (S51), kurz Grabensystem, hat eine Größe von  $5.000 \times 1.150 \times 2.200 mm$  und ist in drei Zonen unterteilt. Zwei jeweils 450 mm lange, permeable Zonen sind zulauf- und ablaufseitig mit Grobkies der Körnung 8 – 16 mm befüllt und simulieren die Infiltration bzw. Exfiltration des Grundwassers in bzw. aus dem Grabensystem. Zwischen Zu- und Ablaufzone befindet sich ein 4.100 mm langer offener Wasserbereich. In diesem leiten fünf Barrieren das durchfließende Wasser, indem sie alternierend 300 mm oberhalb des Wannenbodens oder 300 mm unterhalb der Wasseroberfläche angebracht sind. Die Barrieren bestehen aus 10 – 20 mm starken Kokosnusssfasermatten, welche den Aufwuchs VOC abbauender Mikroorganismen fördern. Vor der ersten, der dritten und der fünften Barriere sind Belüftungsmodule aus porösem Keramikmaterial installiert, die das Becken mit angesaugter Umgebungsluft aerobisieren. Jeweils drei Sauerstoffsensoren (TriOxmatic® 700 IQ sensors, WTW GmbH, Weilheim), hinter der ersten, der dritten und der fünften Barriere, welche 600, 1.200 und 1.800 mm unterhalb der Wasseroberfläche angebracht sind, regeln das Belüftungsmodul vor der entsprechenden Barriere. Durch die unterschiedliche Belüftung wurde ein Gradient in der Sauerstoffkonzentration von  $0 mg L^{-1}$  in der Einlaufzone,  $0,5 mg L^{-1}$  in der Mitte des offenen Wasserbereichs und  $1,0 mg L^{-1}$  in der Exfiltrationszone eingestellt. Die Zulufrate an kontaminiertem Grundwasser betrug  $2 \pm 0,4 m^3 d^{-1}$ . Der Ablauf wird durch ein Staurohr gewährleistet, welches eine Füllhöhe bis 100 mm unter der Beckenkante erlaubt. Die Ablaufmenge wird über Ausliterungsgefäße quantifiziert. Aufgrund der aktiven Belüftung ist für dieses Segment ein signifikant größeres Volatilisierungspotential von Benzol und MTBE als für die *constructed wetlands* zu erwarten. Die Volatilisierungsmessungen am Grabensystem dienten daher der Validierung der Probennahmetechnik.

### 3.1.2.4 Wetterstation

Die meteorologischen Parameter Lufttemperatur, Luftfeuchte und -druck, Niederschlag, Windrichtung und -geschwindigkeit sowie Globalstrahlung wurden durch die am Standort der Anlage installierte Wetterstation (Adolf Thies GmbH & Co. KG, Göttingen) bestimmt. Die Wetterstation befindet sich in der Mitte der Anlage. Die Messsysteme sind 2 – 3 m über dem Grund angebracht. Die ermittelten Messwerte werden mit einer zeitlichen Auflösung von 15 min in der Datenbank des elektronischen Leitsystems abgelegt.

## 3.2 Bestimmung der Leitsubstanzen in der wässrigen Phase

Die Beprobung der wässrigen Phase erfolgte für das Zulaufwasser sowie die Abläufe der zu untersuchenden Segmente über im Bediengang der Anlage eingebaute Probenahmehähne. 5 mL Probe wurden direkt vor Ort in ein vorbereitetes 20 mL HS-Vial gegeben, welches zuvor mit 5 mL 0,01 molarer  $\text{NaN}_3$ -Lösung befüllt worden war. Vor dem Verschließen wurde 50  $\mu\text{L}$  methanolische Lösung von deuteriertem Brombenzol ( $\text{BB-d}_5$ ) mit einer Konzentration von 50  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$  als interner Standard zugegeben. Es wurden jeweils Doppelbestimmungen durchgeführt.

Die Analyse der Wasserproben erfolgte über HS-Gaschromatographie (HS-GC). Zur Detektion wurde ein Flammenionisationsdetektor (FID) verwendet. In Tabelle 3.2 sind die Geräteparameter zusammengefasst. Die Kalibrierung des Systems erfolgte mittels externer Standardisierung mit einem kommerziell erhältlichen Mischstandard (47505-U, 2.000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  pro Komponente, Supelco, Bellefonte PA, USA).

**Tabelle 3.2:** Zusammenstellung der Parameter des HS-GC/FID-Systems zur Wasseranalytik.

GC-System	Agilent 6890
HS-System	DANI HSS 86.50
Inkubation	80 °C, 30 min schütteln
Injektion	1 mL, Split 5:1
Trennsäule	DB-MTBE (30 m × 0,45 mm × 2,55 $\mu\text{m}$ )
Temperaturprogramm	35 °C – 4 min – 12 K $\text{min}^{-1}$ – 200 °C
Temperaturen	Dosierschleife 90 °C Transferline 120 °C FID 280 °C

## 3.3 Probennahmetechnik zur Bestimmung der Volatilisierung

### 3.3.1 Entwicklung und Kalibrierung der Gasprobennahme und Analytik

#### 3.3.1.1 Aktive Probennahme

Die aktive Probennahme wurde über Anreicherung der Analyten auf Adsorptionsröhrchen durchgeführt, durch welche mittels eines Gasprobennehmers (AMA 7400, AMA Instruments, Ulm) ein Luftstrom gesaugt wurde. Der Desorptionsschritt erfolgte mittels Thermodesorption in einem speziell für diese Röhrchen angepassten Ofen. Die Röhrchen aus Edelstahl hatten eine Länge von 3,5" und einen Durchmesser von 1/4". Diese Größe wird als Perkin-Elmer-Standard bezeichnet. Jedes Röhrchen hat eine eingravierte, individuelle Nummer. Verschlossen wurden die Röhrchen während des Transportes und der Lagerung mit *Diff-Lok*-Kappen (MARKES, Llantrisant, UK). Nach dem Ausheizen der Röhrchen wurden diese konditioniert und bis zur nächsten Verwendung bei Raumtemperatur gelagert. Bei einer Lagerung von mehr als einem Monat wurden die Röhrchen erneut konditioniert. Die Konditionierungsbedingungen richteten sich nach der Art des Adsorptionsmaterials (siehe Abschnitt 3.3.1.5). Die Kalibrierung und Routinebeprobung sind in den Abschnitten 3.3.1.6 und 3.3.2.4 beschrieben.

#### 3.3.1.2 Passive Probennahme

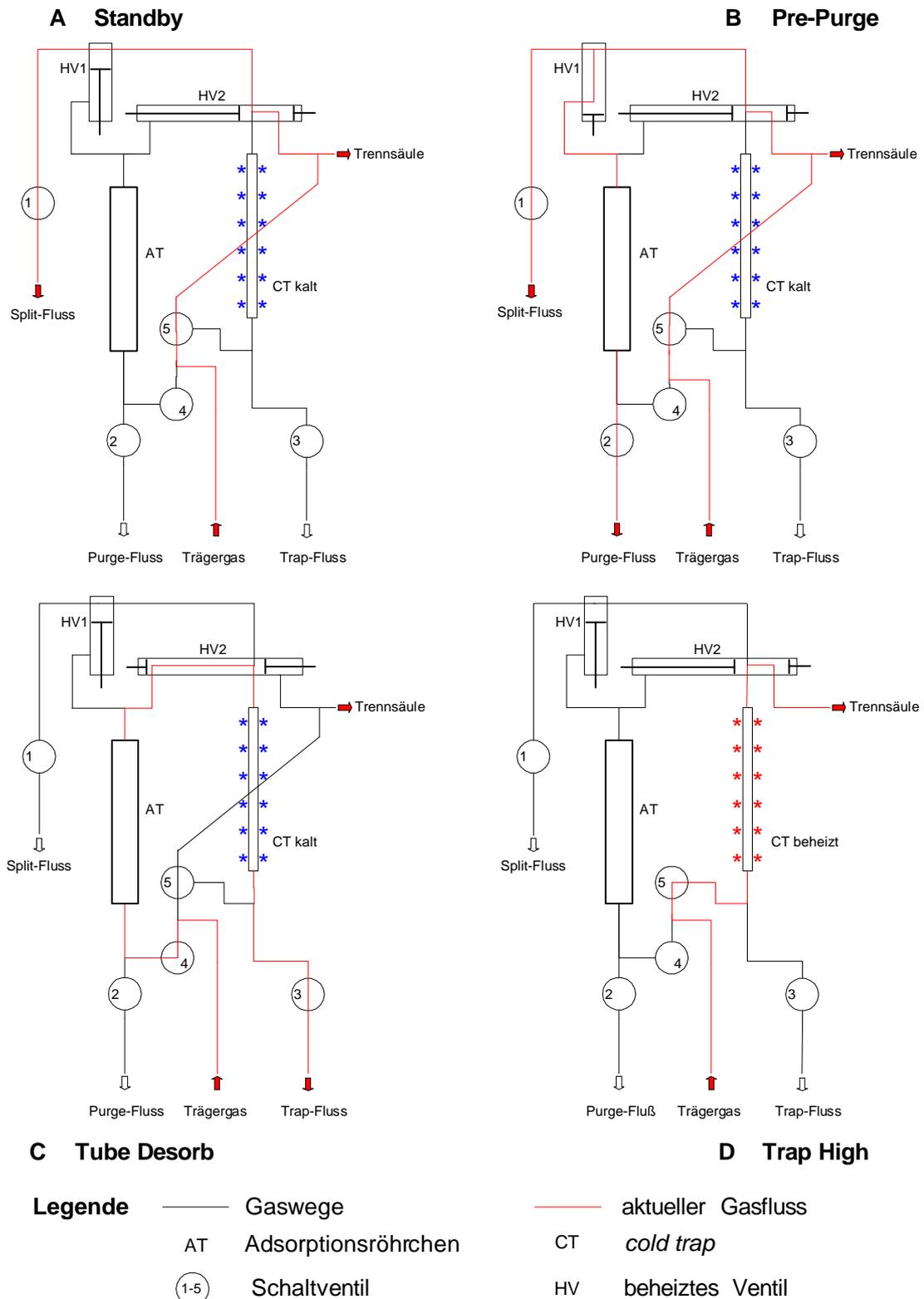
Die passive Probennahme erfolgte über die im Abschnitt 2.3.1.2 vorgestellten *Radiello*-Passivsammler (RAD145, Supleco, Bellefonte PA, USA). Die adsorptive Phase der *Radiello*-Sammler besteht aus  $350 \pm 10 \text{ mg}$  Carbograph 4 (*mesh* 35-50). Zur Probennahme wurde die in einem zylindrischen Edelstahlnetz fixierte adsorptive Phase (Adsorptionskartusche) in einen 60 mm langen Diffusionskörper (RAD120-2, Supleco, Bellefonte PA, USA) mit 16 mm Durchmesser und 5 mm Wandstärke gegeben. Dieser Diffusionskörper besteht aus Polycarbonat und mikroporösem Polyethylen. Die Thermodesorption sowie die Beladung mit methanolischen Standards erfolgte, indem die Adsorptionskartusche in ein leeres Röhrchen des Perkin-Elmer-Standards gegeben wurde, welches mit seiner Innenwand die Kartusche eng umschloss. Dieses Röhrchen konnte somit in Bezug auf die Kalibrierung und Thermodesorption analog der Probennehmeröhrchen der aktiven Probennahme behandelt werden.

### 3.3.1.3 Thermodesorptions-Gaschromatographie

Das für die durchgeführten Analytbestimmungen in der Gasphase verwendete analytische Bestimmungsverfahren wird als Thermodesorptions-Gaschromatographie mit massenselektiver Detektion (TD-GC/MSD) bezeichnet. Das Verfahren wurde im Rahmen dieser Dissertation in Anlehnung an die EPA Methode TO-17 [EPA99] entwickelt und für die hier behandelte Problemstellung optimiert. Das System ist mit einem Autosampler (ULTRA, Markes, Llantrisant, UK), einem Desorptionsofen mit angeschlossener Kryofokussierung (UNITY, Markes, Llantrisant, UK) und einem Gaschromatographen (Agilent 7890) mit einem massenselektiven Detektor (Agilent 5975) ausgestattet. In Tabelle 3.3 sind die Parameter des TD-GC/MSD-Systems zusammengestellt. Abbildung 3.2 zeigt die Gaswege und Ventileinstellungen im Thermodesorptionsgerät während der verschiedenen Modi eines Desorptionszyklus. Im *Standby*-Modus (Abb. 3.2 A) wird das System mit einem He-Fluss von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  gespült. Zu Beginn des Desorptionszyklus werden die Adsorptionsröhrchen für eine Minute unter einem Helium-Fluss von  $20 \text{ mL min}^{-1}$  bei Raumtemperatur präpariert (*Pre Purge*-Modus, Abb. 3.2 B). Anschließend werden die Adsorptionsröhrchen in einem primären Desorptionsschritt für  $5 \text{ min}$  ausgeheizt (Abb. 3.2 C). Die Desorptionstemperatur richtet sich nach der Art des Adsorbens (siehe Tabelle 3.4), die maximal mögliche Temperatur beträgt  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Die Analyten werden über ein beheiztes Ventil (siehe Abbildung 3.2 HV2) splitlos auf eine auf  $5 \text{ }^\circ\text{C}$  thermostatisierte Kühlfalle (hydrophobe *cold trap*, Markes, Llantrisant, UK) gegeben. Die Kühlung erfolgt elektrisch über Peltier-Elemente. Zur Aufgabe der

**Tabelle 3.3:** Zusammenstellung der Parameter des TD-GC/MSD-Systems.

GC-System	Agilent 7890
MSD-System	Agilent 5975
Injektion	splitlos, $10 \text{ min}$
Trennsäule	HP-1MS ( $30 \text{ m} \times 0,25 \text{ mm} \times 1 \text{ } \mu\text{m}$ )
Trägergas	Helium
Temperaturprogramm	$35 \text{ }^\circ\text{C} - 3 \text{ min} - 5 \text{ K min}^{-1} - 100 \text{ }^\circ\text{C} - 15 \text{ K min}^{-1} - 200 \text{ }^\circ\text{C}$
Temperaturen	Transferline $140 \text{ }^\circ\text{C}$ Interface $280 \text{ }^\circ\text{C}$ Ionenquelle $230 \text{ }^\circ\text{C}$ Quadrupol $150 \text{ }^\circ\text{C}$
Ionisation	Elektronenstoßionisation ( $70 \text{ eV}$ )



**Abbildung 3.2:** Gaswege des UNITY-Thermodesorptionssystems während der Modi eines Zyklus. A, Standby-Modus; B, Pre-Purge-Modus; C, Tube Desorb: primärer Desorptionsschritt; D, Trap High: Injektion.

Analyten auf die Trennsäule im Modus „*Trap High*“ wird die Kühlfalle mit  $40\text{ }^{\circ}\text{C s}^{-1}$  auf  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhitzt und  $10\text{ min}$  ausgeheizt (Abb. 3.2 D). Die Trennsäule des GC wird permanent direkt über den Thermodesorber mit Trägergas versorgt. Zur Seite des Thermodesorbers hin ist die Trennsäule direkt in eine beheizte ( $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) Transferline eingelassen. Nach der gaschromatographischen Trennung der Analyten erfolgt nach Ionisation die massenselektive Detektion im Scan-Modus des Massenspektrometers.

#### 3.3.1.4 Methoden der Standardaufgabe

Um die Probennahmeröhrchen zur Kalibrierung bzw. bei der Optimierung der Probenahmeparameter mit definierten Substanzmengen zu beladen, wurden methanolische Standards mit Mikroliterspritzen auf die Adsorptionsröhrchen gegeben. Im Vorfeld wurden dazu Tests zur Reproduzierbarkeit der Standardaufgabe durchgeführt. Ausgehend von einem kommerziell erhältlichen Standardgemisch (47505-U, Supelco, Bellefonte PA, USA), welches die Substanzen MTBE, Benzol, Toluol, Ethylbenzol und *o*-, *m*- und *p*-Xylol in einer Konzentration von  $2.000\text{ }\mu\text{g }\mu\text{L}^{-1}$  pro Komponente enthält, wurden Arbeitsstandards der Konzentrationen  $1\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$ ,  $10\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$ ,  $100\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$  und  $400\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$  pro Komponente durch Verdünnung mit Methanol (für die Spurenanalyse, Merck, Darmstadt) hergestellt. Als interner Standard wurde deuteriertes Brombenzol (BB-d<sub>5</sub>) verwendet, welches in einem zweiten Injektionsschritt auf das Adsorptionsröhrchen gegeben wurde. Die injizierte Substanzmenge an BB-d<sub>5</sub> betrug  $250\text{ ng}$  pro Probe. Die beladenen Adsorptionsröhrchen der Feldproben wurden vor ihrer Analyse in gleicher Weise mit BB-d<sub>5</sub> dotiert.

Unterschiedliche Aufgabeverfahren wurden vergleichend untersucht. In allen Varianten wurde mit Hilfe eines Gasprobennehmers (AMA 7400, AMA Instruments, Ulm) über einen Aktivkohlefilter gereinigte Luft durch das zu testende System gesaugt. Der Volumenstrom betrug  $100\text{ mL min}^{-1}$ . Das Probennahmenvolumen richtete sich nach der zu testenden Injektionsvariante. Die Substanzmenge betrug  $100\text{ ng}$  pro Komponente.  $10\text{ }\mu\text{L}$  Standardlösung mit einer Konzentration von  $10\text{ ng }\mu\text{L}^{-1}$  wurden injiziert. Es wurden Tenax/CS106-Röhrchen verwendet (siehe Abschnitt 3.3.1.5).

**Aufgabe über eine gespülte Gasmaus** Das Adsorptionsröhrchen wurde unmittelbar an einem Rohrende der Gasmaus über ein PTFE-Verbindungsstück angeschlossen. Das andere Rohrende war über eine PTFE-Leitung mit einem Aktivkohlefilter verbunden. Die Injektion mittels Mikroliterspritze durch das an der Gasmaus angebrachte Septum erfolgte, nachdem die Pumpe gestartet worden war. Es wurden zwei Gasmäuse mit

350 und 1.000 *mL* getestet. Das Probennahmenvolumen von 1.050 *mL* bzw. 3.000 *mL* entsprach dem dreifachen Gasmausvolumen.

**Aufgabe über einen vor das Adsorptionsröhrchen geschalteten Glaswollestopfen** Bei dieser Methode nach Matz *et al.* [Mat96] wird die Standardlösung direkt auf einen Glaswollestopfen aufgetragen, welcher vor dem Adsorptionsröhrchen in einem kurzen Glasröhrchen angeordnet ist. Die Injektion erfolgte, indem die Mikroliterspritze durch ein kleines Silikonschlauchstück vor dem Glasröhrchen gestochen wurde, wobei die Nadel der Spritze in die Glaswolle eingebracht wurde. Vor der Substanzaufgabe wurde die Pumpe gestartet. Das Probennahmenvolumen betrug 500 *mL*.

**Verwendung einer modifizierten Injektionseinheit eines Gaschromatographen** Dieses Verfahren wurde in Anlehnung an eine Methode erarbeitet, welche in der Norm EN ISO 16017-1 [ISO00a] als Standardmethode beschrieben wird. Dazu wurde eine beheizbare Injektionseinheit (Kaltaufgabesystem *CIS 3*, Gerstel GmbH, Mühlheim a.d. Ruhr) verwendet, welche über eine externe Steuereinheit geregelt werden kann. Der Übergang von der Injektionseinheit auf das Adsorptionsröhrchen wurde über eine 150 *mm* lange 1/8"-Edelstahlkapillare realisiert, an die das Adsorptionsröhrchen über eine konische PTFE-Hülse angeschlossen wurde. Die Injektion mittels Mikroliterspritze erfolgte über einen septumfreien Aufgabekopf in einen beheizten Glasliner, nachdem eine Thermostatisierung auf 195 °C erfolgt und die Pumpe gestartet worden war.

### 3.3.1.5 Sorbensmaterial für die aktive Gasprobennahme

Ziel von Voruntersuchungen zur aktiven Probennahme war es zudem, verschiedene Adsorbentien auf ihre Eignung hin zu untersuchen, Benzol und MTBE in einem Adsorptionsschritt zu sorbieren und möglichst hohe Wiederfindungsraten und eine gute Reproduzierbarkeit zu erzielen. Aus den in Abschnitt 2.3.1.1 vorgestellten Materialien wurden Röhrchen mit den folgenden Zusammenstellungen und Mengen an Sorbens getestet:

- 350 *mg* Chromosorb 106 (CS106)
- 250 *mg* Tenax TA (TNX)
- 400 *mg* Carbograph 1 (CG1)
- 150 *mg* Tenax TA und 100 *mg* Chromosorb 106 (TNX/CS106)

- 150 mg Tenax TA und 200 mg CarboGraph 1 (TNX/CG1)

Die Zweiphasenröhrchen TNX/CS106 wurden aus Tenax TA und Chromosorb 106 (beides Supleco, Bellefonte PA, USA) und Leerröhrchen (MARKES, Llantrisant, UK) hergestellt. Alle anderen Röhrchen sind kommerziell erhältlich (Analyt-MTC Messtechnik GmbH, Müllheim). In Tabelle 3.4 sind die Desorptions- und Konditionierungstemperaturen für die verschiedenen Typen von Adsorptionsröhrchen zusammengestellt. Alle Röhrchen wurden 30 min unter einem N<sub>2</sub>-Strom von 50 mL min<sup>-1</sup> mit der in Tabelle 3.4 angegebenen Temperatur konditioniert. Nach Auswertung der durchgeführten Voruntersuchungen wurden für die Routinebeobachtung an den *constructed wetlands* die Tenax/CS106-Röhrchen verwendet. Diese zeigten für beide Leitsubstanzen die höchste Wiederfindung und Reproduzierbarkeit (siehe Abschnitt 5.1.1).

**Tabelle 3.4:** Desorptions- und Konditionierungstemperaturen für die bei der aktiven Gasprobennahme verwendeten Typen von Adsorptionsröhrchen.

Röhrchentyp	Desorptionstemperatur (°C)	Konditionierungstemperatur (°C)
CS106	190	200
TNX	200	250
CG1	200	250
TNX/CS106	190	200
TNX/CG1	200	250

### 3.3.1.6 Kalibrierung und Auswertung der Chromatogramme

Nach erfolgter Optimierung der Substanzangabe und Auswahl des Sorptionsmaterials konnten für die TNX/CS106-Röhrchen und die *Radiello*-Sammler externe Kalibrierungen mit den in Abschnitt 3.3.1.4 beschriebenen Kalibrierlösungen durchgeführt werden. Der Konzentrationsbereich lag zwischen 5 und 4.000 ng pro Komponente über 25 Konzentrationsschritte. Nach der Aufgabe der entsprechenden Menge Kalibrierlösung wurde der interne BB-d<sub>5</sub>-Standard auf die Röhrchen aufgegeben. Die Auswertung erfolgte elektronisch. Sofern möglich wurden Kalibriergeraden für fünf Konzentrationsbereiche festgesetzt: 5–200 ng, 100–300 ng, 250–2.000 ng, 1.500–3.200 ng und 2.400–4.000 ng. Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen wurden nach DIN 32645 [DIN08] ermittelt. Die Kalibrierungen wurden zweimal pro Jahr durchgeführt, insbesondere nachdem eine Reinigung der Ionenquelle des Massenspektrometers erforderlich war.

Mit Hilfe des internen Standards wurden alle Kalibriermessungen korrigiert, indem

die Peakflächen der Substanzsignale mit einem entsprechend der jeweiligen BB-d<sub>5</sub>-Signalfläche errechneten Korrekturfaktor angepasst wurden. Die Auswertung der Proben erfolgte analog. Diese Korrektur wurde aufgrund der Beobachtung allgemein abnehmender Peakintensitäten bei aufeinander folgenden GC-Messungen durchgeführt, was sich durch einen Intensitätsverlust am Detektor erklären ließ.

Die Integration der Peakflächen erfolgte über die Ionenspur ausgewählter, charakteristischer Fragment- bzw. Molekülionen. Für MTBE wurde die Summe der Ionen 57 und 73  $m/z$  verwendet. Benzol wurde über sein charakteristisches M<sup>+</sup>-Ion 78  $m/z$  quantifiziert. Zur Auswertung von BB-d<sub>5</sub> wurde die Summe der Ionen 82, 162 und 164  $m/z$  herangezogen.

### 3.3.2 Konzeption des Probennahmeverfahrens mit Emissionsmesshauben

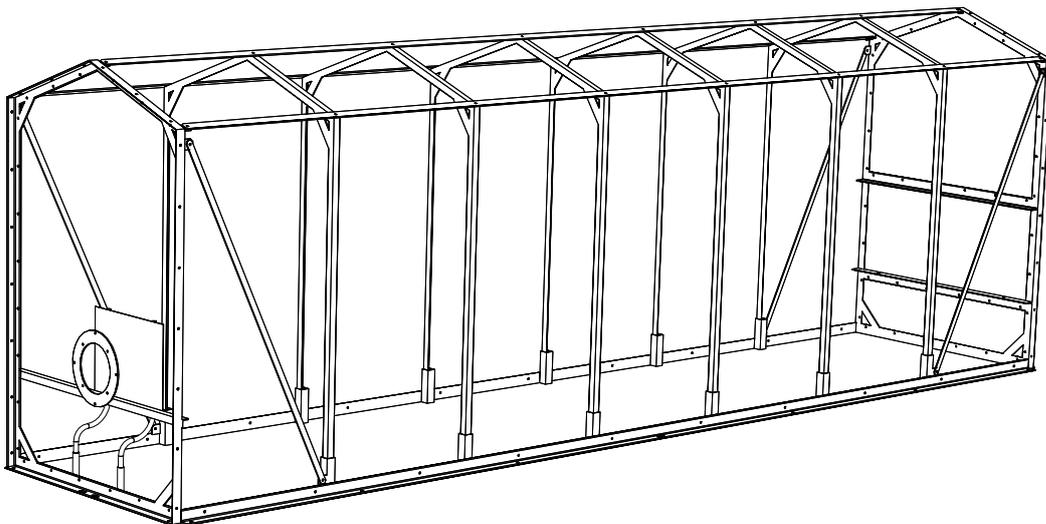
#### 3.3.2.1 Planung und Beschreibung der dynamischen Kammer

Die Planung der Probennahmetechnik für die Bestimmung der Volatilisierung aus *constructed wetlands* erfolgte in zwei Hauptphasen. In einer Planungsphase wurde nach eingehender Literaturrecherche (siehe 2.3.2) ein Messkonzept erarbeitet. Darin wurde festgesetzt, dass zur Volatilisierungsbestimmung eine dynamische Kammer (Windtunnel) realisiert werden soll, welche

1. ein Bodenfiltersegment komplett umschließt,
2. den Pflanzen ausreichend Platz bietet,
3. die Umweltbedingungen möglichst realitätsnah nachbildet bzw. so wenig wie möglich beeinflusst,
4. eine Probennahme sowohl orts aufgelöst als auch über den gesamten durchströmten Raum ermöglicht,
5. die Kontrolle bzw. Detektion aller die Volatilisierung beeinflussenden Parameter erlaubt und
6. schnell und einfach demontierbar ist.

Auf Grundlage dieser Vorgaben wurden im zweiten Schritt gemeinsam mit der bauausführenden Firma (SBU Umwelttechnik GmbH, Waldheim) ein Konstruktionsplan für eine Messhaube, im Folgenden *dynamic air chamber* (DAC) genannt, entworfen. Dieser sah eine Gerüstkonstruktion aus Edelstahl vor, welche mit einer Folie überspannt werden

kann. Abbildung 3.3 zeigt eine dreidimensionale Seitenansicht der Gerüstkonstruktion. Diese hat die Länge und Breite eines Bodenfiltersegmentes ( $5,0\text{ m} \times 1,1\text{ m}$ ). In einer Höhe von  $1,5\text{ m}$  beginnen auf beiden Seiten Dachschrägen, welche mittig zu einem First zusammenlaufen. Der Dachfirst befindet sich in einer Höhe von  $1,7\text{ m}$ . Die Konstruktion umfasst zwei jeweils längs auf dem Obergurt einer der Bodenfilterwannen aufzusetzende Winkeleisen, unter welche ein Moosgummiband zur Abdichtung gezogen wird. An den Winkeleisen sind Hülsen zur Aufnahme von Winkelbogensegmenten angeschweißt. Die Winkelbogensegmente werden auf beiden Seiten auf der Höhe der Dachtraufe sowie im First über Flacheisen miteinander verschraubt. Die Stirnseiten der DAC bestehen jeweils aus einem Winkelbogensegment, in welches Acrylglasplatten eingelassen sind. Diese Segmente werden direkt auf dem Obergurt des Bodenfiltercontainers verschraubt und werden zur zusätzlichen Stabilität mit Flacheisen als Querstreben gesichert. Das Stirnsegment der Anstromseite besitzt eine horizontale Strebe aus einem Winkeleisen zur Aufnahme eines Flansches mittig zur Längsrichtung. An diesem wird ein Anstromrohr befestigt, sodass der Mittelpunkt des Anstromrohres in einer Höhe von  $0,5\text{ m}$  oberhalb des Containerbodens liegt. Das Anstromrohr aus Edelstahl hat eine Länge von  $1.600\text{ mm}$  und einen Durchmesser von  $200\text{ mm}$ . Ein stufenlos regelbarer Ventilator (Lineo200, Vortice Elettrosociali S.p.A., Tribiano, Italien) wird direkt an das der Stirnseite abgewandte Ende des Anstromrohres angebracht.  $200\text{ mm}$  hinter dem Lufttritt in die Haube ist eine  $300\text{ mm} \times 400\text{ mm}$  große Prallplatte angebracht, welche den eintretenden Luftstrom über das Querprofil der DAC verteilt. In das abstromseitige Stirnelement sind zwei horizontale Streben aus Winkeleisen einge-



**Abbildung 3.3:** Seitenansicht der Gerüstkonstruktion der *dynamic air chamber*.

fügt, zwischen denen eine über die gesamte Breite der Stirnseite offene trichterförmige Abstromeinheit angebracht wird. Sie weist einen  $450\text{ mm}$  hohen Einlassbereich auf, welcher sich über eine Länge von  $430\text{ mm}$  zu einem Rohr mit einem Durchmesser von  $200\text{ mm}$  verjüngt. Im Einlassbereich sind zwei versetzt angeordnete starre Verwirbelungskörper mit einem Durchmesser von  $150\text{ mm}$  angeschweißt. Alle Elemente sind aus Edelstahl gefertigt.

Die verwendete Folie ist ein alternierendes Copolymer aus Ethylen und Tetrafluorethylen (ETFE). Das Material gehört zu den fluorhaltigen Thermoplasten und zeichnet sich durch exzellente mechanische Eigenschaften (Härte und Reißfestigkeit) und eine gute chemische Beständigkeit aus [Vas06]. Sie wird üblicherweise im Gartenbau aufgrund ihrer Langzeitstabilität (20 bis 25 Jahre) und guten Lichttransmission von 93 – 94 % eingesetzt [Sch97]. Die  $200\text{ }\mu\text{m}$  starke ETFE-Folie wird längsseitig unter auf dem abschließenden Winkeleisen angebrachten Haltenasen eingeklemmt und mit einer Klemmschiene fixiert. An den Giebelseiten wird die Folie über im Folienrand eingelassene Kederleisten gespannt und mit Deckschienen verschraubt.

Jeweils eine DAC wurde auf dem bepflanzteten Bodenfilter und auf dem unbepflanzten Bodenfilter installiert (siehe Abbildung 3.4). Der Aufbau der DACs erfolgte, sodass die Durchströmungsrichtung der Luft entgegen der Durchflussrichtung des Wassers im Bodenfilter lag, da die größte Volatilisierung im Bereich des Zulaufs des Wassers erwartet wurde. Im Folgenden sind die Begriffe „Anstrom“ und „Abstrom“ für die Richtung der Luftströmung anzusehen; die Begriffe „Zulauf“ und „Ablauf“ beziehen sich auf die Fließrichtung der Wasserphase.



**Abbildung 3.4:** Ansicht des parallelen Aufbaus der DACs auf dem unbepflanzten Bodenfilter (S15, rechts) und dem bepflanzteten Bodenfilter (S16, links).

### 3.3.2.2 Sensorik innerhalb der *dynamic air chamber*

Zur Quantifizierung des Luftdurchsatzes diente ein Prozess-Steuergerät (54-7, testo AG, Lenzkirch), welches über eine Totalisatorfunktion zur Aufsummierung der pro Zeitintervall durchströmten Luftmenge verfügte. Der dazugehörige Sensor war eine thermische Strömungssonde (0628 0035, hygrottest 650, testo AG, Lenzkirch), welche zur Messung der Strömungsgeschwindigkeit vom Hersteller abgeglichen wurde. Sie war im hinteren Bereich des Rohres der Abstromeinheit mittig untergebracht. In Abbildung 3.5 (Seite 47) ist die Position des Quantifizierungssensors sowie der unten beschriebenen Sensoren innerhalb der DAC dargestellt.

Die Lufttemperatur und Luftfeuchtigkeit wurde an zwei Positionen bestimmt: in 1,3 m Höhe und 1 m Entfernung von der abstromseitigen Giebelfront (Voltcraft DL-120TH, Conrad Electronic SE, Hirschau) mit einer Speicherrate von  $20 h^{-1}$ , sowie mittig im Abstromrohr (Multifunktionsfühler 0635 9335, testo 435-4, testo AG, Lenzkirch). Die Bodentemperatur (Einstechfühler 0602 1293, testo AG, Lenzkirch) und die Bodenfeuchte (Messung einmal täglich, Sonde P2D, Trime-FM, IMKO Mikromodultechnik GmbH, Ettlingen) wurden in 5 cm Tiefe und in 80 cm Entfernung vom Zulauf gemessen. Die Bestimmung der Globalstrahlung erfolgte über ein in 1,6 m Höhe angebrachtes Pyranometer (SP-Lite, Adolf Thies GmbH & Co. KG, Göttingen). In gleicher Höhe befand sich eine Absolutdrucksonde (0635 1835, testo AG, Lenzkirch). Wenn nicht anders genannt, wurden die Messwerte der Sensoren während einer Probennahmekampagne zweimal stündlich aufgezeichnet.

### 3.3.2.3 Validierungsmaßnahmen

Die Validierung des DAC-Probennahmeverfahrens erfolgte über unabhängige Testverfahren, welche die Belastbarkeit des Systems überprüfen sowie die Routinefähigkeit unter Beweis stellen sollten. Folgende Untersuchungen wurden diesbezüglich unternommen.

**Probennahme auf anderen Verfahrensvarianten der *CoTra*-Anlage** Um die Belastbarkeit des Probennahmesystems zu testen, wurden die DACs an Verfahrensvarianten der *CoTra*-Anlage getestet, bei denen ein von dem des bepflanzteten Bodenfilters grundsätzlich verschiedenes Volatilisierungspotential zu erwarten war. Dazu wurden die DACs sowohl auf dem in Abschnitt 3.1.2.3 beschriebenen Grabensystem als auch auf den in Abschnitt 3.1.2.2 vorgestellten Pflanzenmatten installiert und betrieben.

Die Versuche am Grabensystem wurden in zwei jeweils einwöchigen Messkampagnen im Juli und September 2008 durchgeführt. Diese erfolgten in Anlehnung an die in

Abschnitt 3.5 vorgestellten Routineeinstellungen der DACs. Die aktive Gasprobennahme fand jeweils über eine Stunde statt, d.h. bei einem Probennahmestrom von  $25 \text{ mL min}^{-1}$  entsprach dies einem Probennahmenvolumen von  $1,5 \text{ L}$ . Die tägliche Probennahme der Wasserphase erfolgte vom Zulauf- und Ablaufwasser.

Der DAC-Einsatz auf der Verfahrensvariante der Pflanzenmatte fand in einer einwöchigen Probennahmekampagne im Juni 2009 statt. Es wurde eine aktive Gasprobennahme des Anstrom- und Abstromrohres entsprechend des in Abschnitt 3.5 beschriebenen Versuchsaufbaus durchgeführt. Die Wasserphase wurde hinsichtlich des Zulauf- bzw. Ablaufwassers charakterisiert.

**Visualisierung der Strömungsverhältnisse innerhalb der DAC** Zur Visualisierung der innerhalb der DAC auftretenden Luftverteilung und -ausbreitung wurde direkt vor dem sich im Betrieb befindenden Ventilator im Anstromrohr auf gleicher Höhe eine Rauchgasentwicklung hervorgerufen. Als Rauchgas diente nach thermischer Dissoziation sublimierendes Ammoniumchlorid. Die Ausbreitung innerhalb der DACs und die Erkundung möglicher Lecks wurde visuell verfolgt.

**Untersuchungen zur Permeation von VOCs durch die ETFE-Folie** Da für die Permeation durch die Folie eine vorherige Adsorption der Schadstoffe auf der Oberfläche notwendig ist, wurde in einem ersten Versuch die Adsorption der Schadstoffe aus der Gasphase an die Folienoberfläche untersucht. Hierzu wurden für die Dauer einer Woche während einer zweiwöchigen Routinemesskampagne kleine Testfolienstücke ( $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ) in den Anstrom- bzw. Abstrombereich in einer Höhe von  $50 \text{ cm}$  über dem Boden in der DAC angebracht. Die Probennahme erfolgte, indem ein Teststück halbiert und beide Stücke sofort in jeweils ein  $20 \text{ mL}$ -HS-Vial überführt wurden. Die Vials wurden entsprechend der im Abschnitt 3.2 vorgestellten Methode einer HS-Extraktion und GC-Analyse unterzogen (siehe Tabelle 3.2 zu GC-Konfiguration und -Parameter). Der Versuch wurde zweimal wiederholt. Zusätzlich wurde die Permeation von Benzol durch die ETFE-Folie von einer direkt an der Folie anliegenden wässrigen Phase untersucht. Dazu wurde ein Folienteststück in einer Prüfkammer ( $\varnothing 6 \text{ cm}$ ) über einer Benzollösung luftdicht eingespannt (Konzentration der Lösung:  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) und der geschlossene Luftraum oberhalb der Folie mit über Aktivkohle gereinigter Luft für drei Stunden über ein TNX/CS106-Röhrchen geleitet. Der Volumenstrom betrug  $55 \text{ mL min}^{-1}$ .

**Überprüfung der Quantifiziereinheit** Zur Überprüfung des mit der thermischen Strömungssonde ermittelten Luftdurchsatzes wurde eine Flügelradsonde (0635 9335, testo

AG, Lenzkirch) verwendet, welche mittig am Rohraustritt angehalten wurde. Diese Überprüfung fand zweimal wöchentlich während einer Routinekampagne statt.

**Einsatz eines deuterierten *Tracers*** Als Markierungsstoff (*tracer*) kam die deuterierte Verbindung Toluol- $d_8$  (T- $d_8$ ) zum Einsatz.  $100 \mu L$  T- $d_8$  ( $94 mg$ ) wurde mit einer Mikroliterspritze in ein Gefäß aus Polyethylen überführt und der Hals des Gefäßes über einer Gasbrennerflamme verschmolzen. Dieses gefüllte Permeationsgefäß wurde nach dem Start einer Probenmessung in das Anstromrohr der DAC gehängt (ca.  $10 cm$  hinter der Probennahme position der aktiven Probennahme). Vor dem Ende der 24-stündigen Gasprobennahme war der Inhalt aus dem Gefäß heraus permeiert. Dieser Versuch fand für beide DACs auf den Segmenten S15 und S16 parallel statt und wurde fünfmal wiederholt. Der *tracer* adsorbierte ebenso wie die Analyten auf dem jeweiligen Adsorptionsröhrchen, welches mittels TD-GC/MSD vermessen wurde. Die detektierte Substanzmenge wurde über eine externe Kalibrierung bestimmt.

#### 3.3.2.4 Aktive DAC-Gasprobennahme

Die aktive Probennahme sah sowohl die Bestimmung der Kontaminanten im Anstrom- und Abstromrohr als auch die orts aufgelöste Probennahme an unterschiedlichen Punkten innerhalb der DAC über dem bepflanzten Segment vor. Die Probennahme im Anstrom- und Abstromrohr erfolgte über  $1/8''$ -Edelstahlkapillaren. Die Probennahme positionen sind in Abbildung 3.5 (Seite 47) dargestellt. Nach der Durchführung der Kapillare über eine Verschraubung mit dem Rohr ging diese in einen  $1 m$  langen PTFE-Schlauch über, welcher in einen 2-Wege-Teiler aus Glas mündete. Zwei TNX/CS106-Probennahmeröhrchen wurden zur parallelen Bestimmung angeschlossen und über ein Verteilermodul mit einstellbaren Nadelventilen (Quad-Röhrchenhalter, Analyt-MTC, Müllheim) mit einem Gasprobennehmer (AMA 7400, AMA Instruments, Ulm) verbunden. Der Volumenstrom pro Adsorptionsröhrchen betrug  $25 mL min^{-1}$ . Die orts aufgelöste Probennahme erfolgte unter gleichen Bedingungen mit Hilfe von  $1/8''$ -Edelstahlflanzen, welche durch eine Bohrung an der abstromseitigen Giebelwand positioniert wurden. Innerhalb der DAC auf dem bepflanzten Bodenfilter (S16) wurden drei Punkte beprobt (siehe Abbildung 3.5): Die in einer Entfernung von  $250 cm$  vom Zulauf übereinander liegenden Probennahmepunkte B1 ( $150 cm$  über dem Boden), B2 ( $100 cm$  über dem Boden) und B3 ( $50 cm$  über dem Boden). Bei der orts aufgelösten Beprobung wurde auf eine parallele Probennahme verzichtet.

Die aktive Probennahme erfolgte im Routinebetrieb über einen Zeitraum von  $24 h$ . Bei

einem Volumenstrom von  $25 \text{ mL min}^{-1}$  entsprach dies einem Probennahmenvolumen von  $36 \text{ L}$ .

### 3.3.3 Hintergrundmessungen

Zur Bestimmung der Hintergrundkonzentrationen und des Immissionsvermögens der Pilotanlage wurden passive Gasprobennahmen mit *Radiello*-Sammlern durchgeführt. Die Probennahmepunkte befanden sich an den vier Eckpunkten der Pilotanlage, am nordwestlichen (NW), am nordöstlichen (NO), am südwestlichen (SW) und am südöstlichen (SO) Eckpunkt. Zum Schutz vor Niederschlag wurden jeweils zwei Sammler in vertikaler Ausrichtung unter einer runden Glashaube ( $r = 15 \text{ cm}$ ) positioniert. Die Höhe über dem Boden war  $30 \text{ cm}$ . Die Expositionsdauer betrug  $48 \text{ h}$ . Die relevanten meteorologischen Parameter (Temperatur, Windgeschwindigkeit, Windrichtung) wurden mit Hilfe der in Abschnitt 3.1.2.4 beschriebenen Wetterstation ermittelt.

## 3.4 Analytische Methodik zur Leitsubstanzbestimmung in Pflanzenproben

### 3.4.1 Probennahme und Aufbereitung

Die Untersuchungen zur Schadstoffaufnahme in die Pflanzen erfolgten an Pflanzenmaterial aus den bepflanzt Bodenfiltern S16 und S12. Die Pflanzen wurden inklusive des aus Feinwurzeln und Rhizom bestehenden Wurzelmaterials mit einem Spaten aus der Mitte des jeweiligen Segmentes entnommen. Es wurden mindestens drei Pflanzen pro Probe gesammelt. Anschließend wurde jede Pflanzenprobe in vier definierte Kompartimente aufgeteilt: Wurzel, Stengel unten (ab Wurzel bis  $80 \text{ cm}$  Pflanzenhöhe), Stengel oben (ab  $80 \text{ cm}$  Pflanzenhöhe bis zur Spitze) und Blätter. Die einzelnen Kompartimente der Pflanzen wurden in Aluminiumfolie eingepackt, in einer geschlossenen Kühlbox transportiert und bei  $-20 \text{ }^\circ\text{C}$  bis zur weiteren Aufbereitung gelagert.

Die Pflanzenteile des jeweils zu untersuchenden Kompartimentes wurden im noch tiefgefrorenen Zustand mit einer Schere in etwa  $5 \text{ mm}$  kleine Stücke geschnitten.  $1,5 \text{ g}$  bzw.  $2 \text{ g}$  der Probe wurden in  $20 \text{ mL}$  HS-Vials überführt und sofort verschlossen.

Ein Teil der Proben wurde direkt am Ort der Probennahme ohne vorherige Tiefkühlung in der oben beschriebenen Weise geschnitten und in HS-Vials gefüllt, um einen möglichen Einfluss der Probennahme herausstellen zu können. Die Ergebnisse wurden auf die Trockenmasse des Pflanzenmaterials bezogen. Die Bestimmung der Trockenmasse

erfolgte thermogravimetrisch nach Extraktion der jeweiligen Probe (Elektronischer Feuchtebestimmer MA45, Sartorius AG, Göttingen).

### 3.4.2 Extraktionsvarianten

#### 3.4.2.1 Statische Headspace-Extraktion

Zur Extraktion von Benzol und MTBE aus Pflanzen mittels statischer HS-Extraktion wurden zwei Ansätze getestet: Die HS-Extraktion von reinem Pflanzenmaterial und die Lösungsmittel-unterstützte HS-Extraktion. Die Einwaage an Probe war  $2\text{ g}$ . Bei der zuletzt genannten Variante wurde vor dem Verschließen des HS-Vials ca.  $7,5\text{ mL}$  eines Lösungsmittels addiert, um ein HS-Volumen von ca.  $10\text{ mL}$  zu erreichen. Unterschiede der Füllhöhe resultierten aus der Tatsache, dass die HS-Volumina der eingewogenen Pflanzenproben auch bei gleicher Einwaage aufgrund der Morphologie der Pflanzen variierten. *N,N*-Dimethylformamid (DMF), ein Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) und reines Wasser wurden als Lösungsmittel getestet.

Die Kalibrierung im Konzentrationsbereich von  $0,6 - 2,4\text{ mg L}^{-1}$  wurde durch Vermessen von methanolischen Standards in  $10\text{ mL}$  Wasser erreicht. Als interner Standard wurde  $250\text{ ng}$  BB-d<sub>5</sub> verwendet (siehe Abschnitt 3.3.1.4). Die Messung der Proben und Standards erfolgte an einem GC-System (Agilent 7890A) mit gekoppeltem automatischem Probengeber (Agilent G1888) und massenselektiver Detektion (Agilent 5975) unter den folgenden Bedingungen: 30-minütige Inkubation bei  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  Ofentemperatur,  $1\text{ mL}$  Injektionsvolumen bei einem Splitverhältnis von 1:1. Die weiteren GC/MSD-Parameter entsprechen den in Tabelle 3.3 beschriebenen Einstellungen.

#### 3.4.2.2 Headspace-Festphasenmikroextraktion (HS-SPME)

Die kommerziell erhältlichen SPME-Fasern (Supelco, Bellefonte PA, USA) wurden auf ihre Leistungsfähigkeit hinsichtlich der Extraktion von MTBE und Benzol untersucht:

- $100\text{ }\mu\text{m}$  Polydimethylsiloxan (PDMS)
- $85\text{ }\mu\text{m}$  Carboxen/PDMS
- $65\text{ }\mu\text{m}$  Divinylbenzol/PDMS (DVB/PDMS)

Reale Pflanzenproben waren für die Optimierung der HS-SPME-Extraktion aufgrund der erwarteten, für die SPME hohen Analytmengen pro Probe nicht geeignet. Zur Optimierung der SPME-Prozedur wurden daher mit methanolischen Standards versetzte

wässrige Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,2 bis  $2 \mu\text{g L}^{-1}$  vermessen. Die Kalibrierlösungen wurden nach der oben (siehe 3.4.2.1) beschriebenen Methode erstellt. Für alle HS-SPME Versuche wurde ein Autosampler (CombiPAL, CTC analytica, Zwingen, Schweiz) verwendet. Extraktionstemperaturen zwischen 30 und  $80^\circ\text{C}$  und Extraktionszeiten im Bereich von 5 bis 30 *min* wurden getestet. Zudem wurde die Schüttelgeschwindigkeit (0, 250, 500, 750 *rpm*) optimiert. Die Eindringtiefe der Nadel während der Sammelphase betrug 22 *mm*. Der Desorptionsschritt wurde durch Ausheizen ( $260^\circ\text{C}$ , 3 *min*) im Split/Splitless-Injektor bei einer Eindringtiefe von 54 *mm* erreicht. Die Injektion erfolgte splitlos. Nach jeder Messung wurden die Fasern für 10 *min* bei  $280^\circ\text{C}$  konditioniert. Die Einwaage an Pflanzenprobe betrug 2 *g*.

#### 3.4.2.3 Dynamische Headspace-Extraktion

Die dynamische Extraktion erfolgte durch eine Anreicherung der sich unter Erwärmung verflüchtigenden Analyten auf Adsorptionsröhrchen, welche anschließend einer TD-GC/MSD-Analyse (siehe Abschnitt 3.3.1.3) unterzogen wurden. Dazu wurden 1,5 *g* Pflanzenprobe in 20 *mL* HS-Vials überführt, verschlossen und im Ofen des oben beschriebenen CombiPALs behandelt. Extraktionstemperaturen zwischen 30 und  $80^\circ\text{C}$  sowie Extraktionszeiten im Bereich von 5 bis 30 *min* wurden getestet. Zwei jeweils mit einem Luer-Lock-Hahn versehene Kanülen (Innendurchmesser 1,5 *mm*) wurden durch das Septum des HS-Vials geführt. Eine der beiden Nadeln diente als Gaseinlass und war mit einer mit Aktivkohle gefüllten Waschflasche verbunden. Die Spitze dieser Nadel wurde ca. 0,5 *cm* oberhalb des Pflanzenmaterials positioniert. Die zweite Nadel, deren Spitze ca. 1 *cm* unterhalb des Septums angeordnet war, wurde als Gasauslass verwendet. Dieser war über eine Kondenswasserfalle (20 *mL* Spitzkolben mit Waschflascheneinsatz) mit zwei in Serie angeordneten TNX/CS106-Röhrchen (siehe 3.3.1.5) verbunden. Ein Gasprobennehmer (PN 7400, AMA Instruments, Ulm) diente dem Transport der Analyten auf die adsorptive Phase. Der Volumenstrom betrug  $35 \text{ mL min}^{-1}$ . Für alle Verbindungsleitungen wurden PTFE-Schläuche mit einem Innendurchmesser von 3 *mm* verwendet.

## 3.5 Zusammenfassende Beschreibung einer DAC-Probennahmekampagne

### 3.5.1 Durchführung einer Probennahmekampagne

Eine Routinekampagne zur Bestimmung der Volatilisierung aus den horizontal durchströmten Bodenfiltern erfolgte über 2,5 Wochen. Zu Beginn der Kampagne wurden auf den Segmenten S15 (unbepflanzter Referenzfilter) und S16 (bepflanzter Bodenfilter) die DACs und die Sensorik entsprechend der in Abschnitt 3.3.2.1 vorgestellten Weise installiert. Mindestens 48 Stunden vor der ersten Gasprobennahme wurden die Gebläse eingeschaltet und eine Beprobung der wässrigen Phase (Zulauf und Abläufe) fand statt. Die Gasprobennahme fand zusammen mit der Beprobung der wässrigen Phase jeweils werktags in den folgenden zwei Wochen statt, d.h. an zweimal fünf aufeinander folgenden Tagen innerhalb einer Woche. Nach dem Ende einer Probennahmekampagne wurden die DACs und Sensoren bis auf das Grundgerüst deinstalliert. Zur Übersicht sind in Abbildung 3.5 die Probennahmepositionen der Gas- und Wasserprobennahme sowie die Positionen der Sensoren dargestellt.

### 3.5.2 Auswertung einer Probennahmekampagne

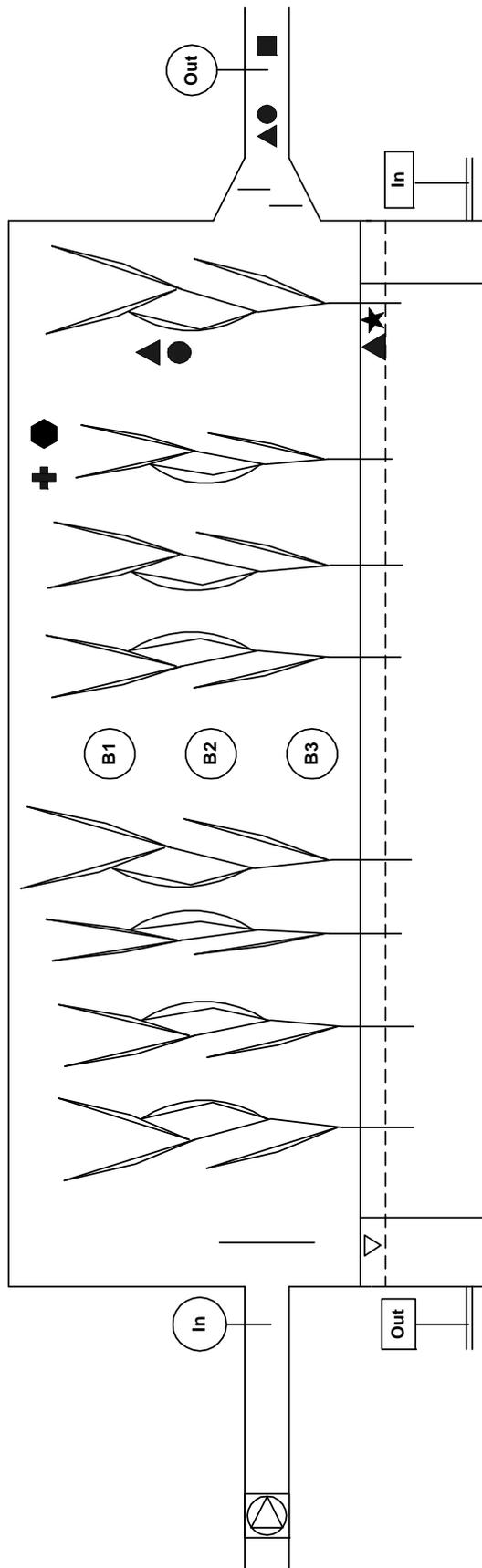
#### 3.5.2.1 Konzentrationsabnahme innerhalb der Bodenfilter

Die Konzentrationsabnahme der Schadstoffe innerhalb eines Bodenfilters ( $\Delta c$  in %) wurde über die Bestimmung der Kontaminanten in der wässrigen Phase ermittelt. Nach Gleichung 3.1 wurde dazu die Differenz der Konzentrationen zwischen Zulaufwasser ( $c_{in}$ ) und Ablaufwasser ( $c_{out}$ ) auf die Zulaufkonzentration bezogen.

$$\Delta c = \frac{c_{in} - c_{out}}{c_{in}} 100 \quad (3.1)$$

#### 3.5.2.2 Volatilisierungsrate

Zur Bestimmung des Volatilisierungspotentials der Leitsubstanzen diente die Volatilisierungsrate. Diese wurde über die Beprobung des Anstrom- und Abstromrohres berechnet. Zu jeder Probennahmeposition wurde nach Gleichung 3.2 über die durchströmte Luftmenge ( $V_t$  in  $L$ ) während der Dauer der Probennahme eine absolute Masse des Schadstoffs in der durchströmten Luftmenge ( $m_t$  in  $\mu g$ ) ermittelt. Die analytisch bestimmte Kontaminantmenge pro Adsorptionsröhrchen ( $m_a$  in  $\mu g$ ) und das Proben-



Legende:

- |   |                        |   |                               |
|---|------------------------|---|-------------------------------|
| ○ | Aktive Gasprobennahme  | □ | Wasserprobennahme             |
| ▲ | Temperatursensor       | ★ | Bodenfeuchtesensor            |
| ● | Luftfeuchtesensor      | ■ | Quantifizierung Luftdurchsatz |
| + | Globalstrahlungssensor | ⬠ | Absolutdrucksensor            |

**Abbildung 3.5:** Schematischer Aufbau der Probennahme und der Anordnung der Sensoren in der DAC auf dem bepflanzten Bodenfilter (S16).

nahmevolumen ( $V_a$  in  $L$ ) flossen in diese Berechnung ein:

$$m_t = \frac{m_a V_t}{V_a} \quad (3.2)$$

$$m_g = m_{t,out} - m_{t,in} \quad (3.3)$$

Die Volatilisierungsrates ( $F$  in  $\mu g m^{-2} h^{-1}$ ) wurde nach 3.4 aus der Differenz der im Abstromrohr und Anstromrohr (Hintergrundkonzentration) ermittelten absoluten Schadstoffmasse ( $\mu g$ ; Gleichung 3.3) bestimmt und auf die Fläche des Bodenfilters ( $A = 5,5 m^2$ ) und die Probennahmezeit ( $t = 24 h$ ) bezogen.

$$F = \frac{m_g}{A t} \quad (3.4)$$

### 3.5.2.3 Bestimmung des Anteils der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust

Zur Aufklärung der Massenbilanzen der Schadstoffe im System des bepflanzten Bodenfilters (siehe Abschnitt 2.2.4) wurde der Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust bestimmt. Dazu wurde im ersten Schritt nach Gleichung 3.5 aus den Massenflüssen der wässrigen Phase von MTBE und Benzol, dem Produkt aus Konzentration ( $c$ ) und Volumen ( $V$ ), der Gesamtmasseverlust der jeweiligen Kontaminanten in der wässrigen Phase ( $\Delta M$  in  $\mu g$ ) ermittelt. Der Bilanzierungszeitraum betrug analog der Gasprobennahme 24 h.

$$\Delta M = (c_{in} V_{in}) - (c_{out} V_{out}) \quad (3.5)$$

Aus dem Quotient von absoluter Schadstoffmenge in der Gasphase ( $m_g$  nach Gleichung 3.3) und absolutem Schadstoffverlust der wässrigen Phase ( $\Delta M$ ) kann somit unter der Voraussetzung gleicher Bilanzierungszeiträume der Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust ( $L_V$  in %) errechnet werden.

$$L_V = \frac{m_g}{\Delta M} 100 \quad (3.6)$$

### 3.5.2.4 Bestimmung der Luftkonzentration über die aktive Gasprobennahme

Während bei der Bestimmung der Volatilisierungsrates der Bezug auf einen konkreten Flächenwert möglich ist, muss bei der orts aufgelösten Probennahme die Bestimmung der

Luftkonzentration ( $c_a$  in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ) des Schadstoffs genügen. Dazu wird gemäß Gleichung 3.7 die analytisch ermittelte absolute Schadstoffkonzentration  $m_a$  auf das Probennahmenvolumen  $V_a$  bezogen.

$$c_a = \frac{m_a}{V_a} \quad (3.7)$$

### 3.5.2.5 Bestimmung der Hintergrundkonzentration über die passive Gasprobennahme

Die mit den *Radiello*-Passivsammlern analytisch zugängliche Größe ist die mittlere Luftkonzentration ( $c_p$  in  $\mu\text{g m}^{-3}$ ). Zur Berechnung der Luftkonzentration wird nach Gleichung 3.8 die pro Sammler analytisch ermittelte absolute Substanzmenge ( $m_p$  in  $\mu\text{g}$ ) mit der Expositionszeit  $t$  und einer substanzspezifischen Aufnahmezeit  $q$  ins Verhältnis gesetzt.

$$c_p = \frac{m_p}{t q} \quad (3.8)$$

Die substanzspezifische Aufnahmezeit  $q$  ist eine Angabe der Hersteller. Auf Nachfrage wurde bestätigt, dass die Werte für MTBE und Benzol von 30 bzw.  $27,8 \text{ mL min}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$  empirisch bestimmt wurden [Coc96]. Da die Aufnahmezeit temperaturabhängig ist, wurde diese über Gleichung 3.9 für die während der Exposition mittlere Lufttemperatur ( $T$  in  $\text{K}$ ) korrigiert.

$$q_T = q_{298 \text{ K}} \left( \frac{T}{298 \text{ K}} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (3.9)$$

## 3.6 Methoden der statistischen Auswertung

Statistische Auswertungen der Rohdaten wurden angewendet, um die Volatilisierung der Leitsubstanzen und ihre möglichen Einflussgrößen zu untersuchen. Für diese Auswertungen wurden aus den zur Verfügung stehenden Messwerten Datensätze erzeugt, welche neben der täglichen analytischen Bestimmung der Volatilisierungsrate die Beobachtungen der begleitenden Sensorparameter umfassten.

Um mögliche Zusammenhänge zwischen Einflussgrößen aufzudecken, diente die Berechnung von Korrelationskoeffizienten als statistisches Hilfsmittel. Sie sind ein Maß für die Stärke des linearen Zusammenhangs zwischen zwei Zufallsgrößen ( $X, Y$ ). Da der wahre Korrelationskoeffizient ( $\rho_{XY}$ ) meist unbekannt ist, muss er aus den Daten der konkreten Stichproben abgeschätzt werden. Dieser Schätzwert wird empirischer oder Produkt-

Moment-Korrelationskoeffizient ( $r_{XY}$ ) genannt. Er ist gleichzeitig die Grundlage für einen Signifikanztest, mit dem die Zusammenhänge statistisch gesichert werden können. Hier fließen die arithmetischen Mittelwerte ( $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ) und die Standardabweichungen der Stichprobe ( $s_X$ ,  $s_Y$ ) ein:

$$r_{XY} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x}) (y_i - \bar{y})}{(n-1) s_X \cdot s_Y} \quad (3.10)$$

Der Korrelationskoeffizient wird im Anschluss mit Hilfe einer auf der  $t$ -Verteilung basierenden Statistik auf seine Signifikanz geprüft. Die Testgröße  $t$  nach Gleichung 3.11 lautet:

$$t = \frac{r_{XY}}{\sqrt{1 - r_{XY}^2}} \sqrt{n-2} \quad (3.11)$$

Wenn diese dem Betrag nach größer als der  $t$ -Wert  $t_{n-2, \alpha/2}$  ist, so wird die Abweichung von  $r_{XY}$  von Null als signifikant angesehen, die Nullhypothese  $H_0 : \rho_{XY} = 0$  abgelehnt und die Alternativhypothese  $H_1 : \rho_{XY} \neq 0$  angenommen. Der Wert  $t_{n-2, \alpha/2}$  ist das Quantil der  $t$ -Verteilung mit  $n-2$  Freiheitsgraden und wird einer Tabelle entnommen. Die Irrtumswahrscheinlichkeit dieses Tests entspricht  $\alpha$ .

Als weiteres statistisches Auswerteverfahren wurde die Clusteranalyse verwendet. Das Ziel der Clusteranalyse besteht darin, Objekte aus einer Menge von Objekten zu Gruppen bzw. Clustern zusammenzufassen. Für dieses multivariate Verfahren wurden die Datensätze zunächst auf ihre Normalverteilung untersucht. Waren die Daten normalverteilt, schloss sich eine Standardisierung der Daten über eine  $Z$ -Transformation an, um Skalierungsunterschiede der Variablenwerte auszugleichen. Die Clusteranalyse erfolgte über ein hierarchisch-agglomeratives Verfahren. Die Objekte wurden iterativ zu immer größeren Clustern zusammengefasst, welche nach einem bestimmten Maß am nächsten beieinander lagen. Für die Abstandsberechnung zweier Objekte  $O_i$  und  $O_k$  wurde nach Gleichung 3.12 die quadrierte Euklidische Distanz verwendet. Das  $i$ -te Objekt ist durch die Variablenwerte  $x_{ij}$  ( $i = 1, \dots, n; j = 1, \dots, m$ ) charakterisiert.

$$d_s(O_i, O_k) = \sum_{j=1}^m (x_{ij} - x_{kj})^2 \quad (3.12)$$

Die Abstände der Cluster wurden über den Ward-Algorithmus (Gleichung 3.13) bestimmt. Nach diesem werden homogene Cluster mit möglichst geringen Abständen zu

den Clusterzentren gebildet. Dabei sollen die Cluster  $C_r$  und  $C_s$  zu einem neuen Cluster  $C_u$  zusammengefasst werden, für welchen der Abstand zum Cluster  $C_t$  berechnet wird.

$$d(C_u, C_t) = \frac{1}{n} |(n_r + n_t) d(C_r, C_t) + (n_s + n_t) d(C_s, C_t) - n_t d(C_r, C_s)| \quad (3.13)$$

Dabei sind  $n_r$ ,  $n_s$  und  $n_t$  die Anzahl der Objekte, die zu den Clustern  $C_r$ ,  $C_s$  und  $C_t$  gehören, welche über  $n = n_r + n_s + n_t$  verknüpft sind.

Neben der Aufdeckung von linearen Abhängigkeiten und der relativen Ähnlichkeit der Parameter zur Volatilisierung ist eine quantitative Einschätzung des Einflusses einzelner Parameter auf die Volatilisierung eine interessante Fragestellung. Dazu können jedoch die in dieser Arbeit ermittelten Daten keine hinreichende Grundlage bieten. Aufgrund der Tatsache, dass hier eine Untersuchung der Volatilisierung unter realen Feldbedingungen erfolgen sollte, stand eine gezielte Kontrolle der die Volatilisierung beeinflussenden Faktoren nicht im Mittelpunkt. Für eine Regressionsanalyse mit nachfolgender Modellentwicklung ist aber die Kontrolle einzelner Faktoren unbedingt erforderlich.

Die statistischen Untersuchungen wurden mit Hilfe des Computerprogramms Statistica (Version 8.0.725.0, StatSoft Inc., Tulsa OK, USA) durchgeführt. Bei der Anwendung und Auswertung der Verfahren wurden die Lehrbücher von Stoyan *et al.* [Sto97] und Rudolf und Kuhlisch [Rud08] zu Hilfe genommen.

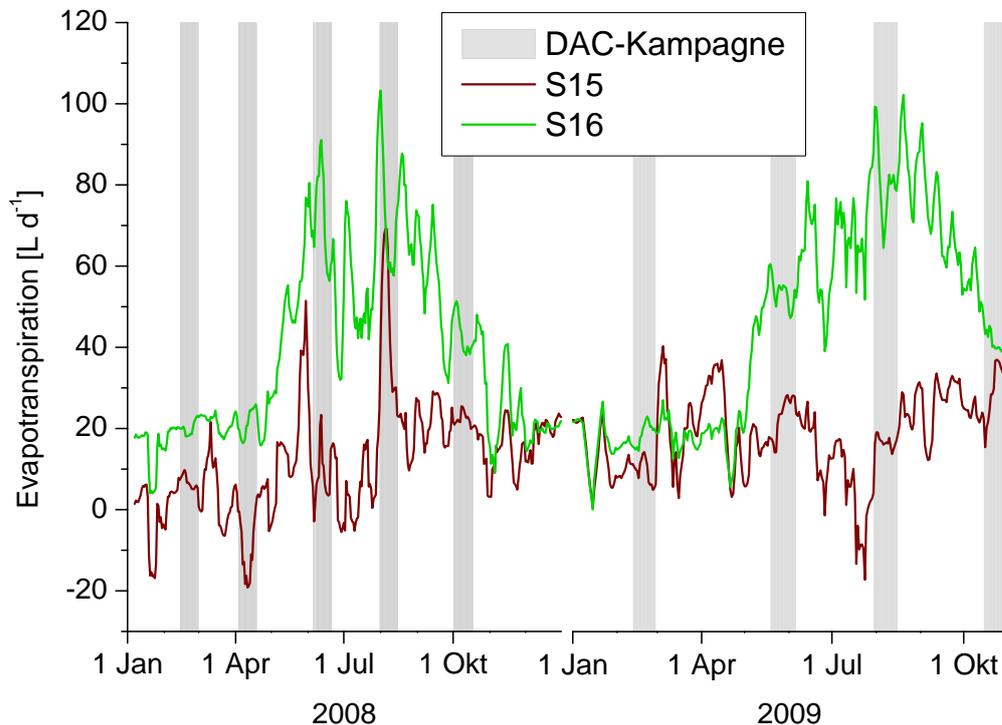


## 4 Charakterisierung der wässrigen Phase

Für die Untersuchung der Volatilisierung von MTBE und Benzol aus den *constructed wetlands* ist eine Charakterisierung der wässrigen Phase vor allem aus zwei Gründen erforderlich. Zum einen muss für die Erstellung der Massenbilanz der Gesamtschadstoffverlust der Kontaminanten bekannt sein (siehe Abschnitt 2.2.4). Dieser kann durch die prozentuale Konzentrationsabnahme der Schadstoffe innerhalb der Bodenfilter (Gleichung 3.1) dargestellt werden. Zum anderen liefert die Ermittlung der Zu- und Ablaufmengen eine Wasserbilanz des Bodenfilters. Diese kann der Evapotranspiration des Systems Boden-Pflanze angenähert werden, welche eine Einflussgröße für das Ausmaß der Volatilisierung darstellen kann (siehe Abschnitt 2.2.3).

### 4.1 Wasserbilanz der horizontal durchströmten Bodenfilter

Zum Erstellen einer Wasserbilanz für die Bodenfiltersegmente S15 und S16 dienten die zusammen mit den am Standort gemessenen Niederschlägen ermittelten Zulaufströme und Ablaufmengen. Als Einträge waren die Zulaufmengen, welche mit  $6 L h^{-1}$  (ab dem 13.07.2009 mit  $12 L h^{-1}$ ) als konstant angesehen werden konnten, und die Niederschläge zusammenzufassen. Der Wasseraustrag aus dem System wurde aus der Summe der ermittelten Ablaufmengen und des gesamten Wasserverlustes, der sich aus der Evaporation aus dem Boden und der Transpiration der Pflanzen ergibt, gebildet. Die Summe von Evaporation und Transpiration wird als Evapotranspiration ( $E_T$ ) bezeichnet. Dieser Wert kann über die Differenz zwischen Zulauf- und Ablaufmenge berechnet werden. Dabei belegen Beobachtungen für mitteleuropäische Breiten, dass die Evapotranspiration in Pflanzenkläranlagen im Sommer 20 – 50 % des Zulaufvolumens betragen kann [Sch92]. In Abbildung 4.1 ist die Evapotranspiration der beiden Bodenfiltersegmente über den Probennahmezeitraum 2008 und 2009 dargestellt. Es zeigte sich, dass die Verdunstungsrate des bepflanzt Segmentes S16 zum Teil deutlich über der des unbepflanzten Referenzbeckens S15 lag. Dies trifft insbesondere für das Jahr 2009 zu. Die Evapotranspiration des Segmentes S16 stieg in den Sommermonaten bei einem



**Abbildung 4.1:** Berechnete Evapotranspiration der Segmente S15 und S16 über den Beprobungszeitraum 2008 und 2009 und die Zeiträume der DAC-Probennahmekampagnen.

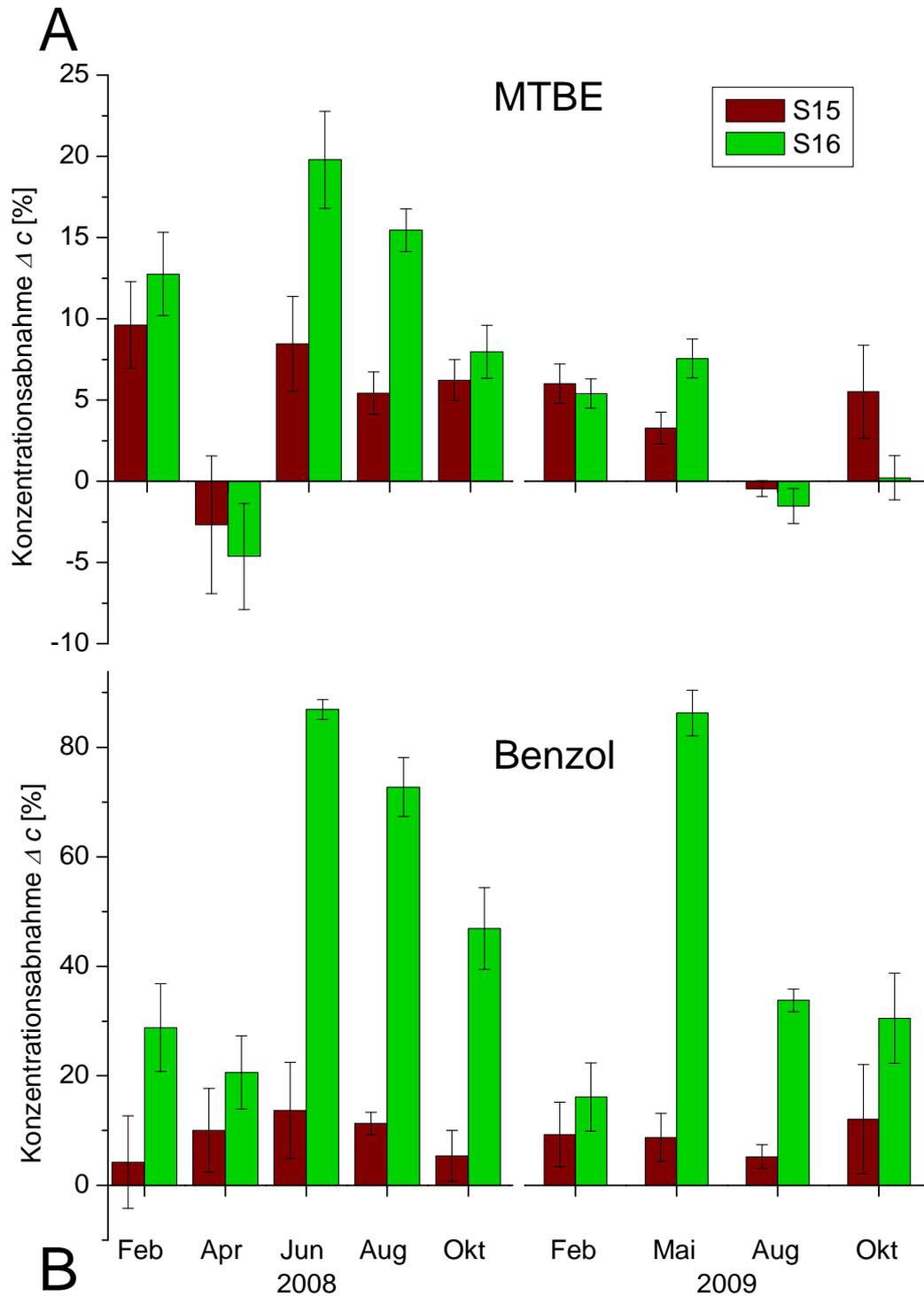
Gesamtwasserdurchsatz von  $144 \text{ L d}^{-1}$  bis auf Werte über  $80 \text{ L d}^{-1}$  an, während die Verdunstung des Referenzbeckens meist unter  $50 \text{ L d}^{-1}$  blieb. Die Differenz zwischen den Segmenten war in den Sommermonaten besonders ausgeprägt. Ende des Sommers und während der Herbst-, Winter- und Frühjahrszeit waren die Unterschiede geringer und es konnte ein annähernd paralleler Verlauf der Evapotranspiration festgestellt werden. Negative Werte, welche durch große Niederschlagseinträge zustande kommen, traten nur auf der unbepflanzten Seite auf.

Aus Abbildung 4.1 lässt sich zudem erkennen, dass es keinen unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Evapotranspiration und dem Aufbau der DAC über dem jeweiligen Segment gab. Zu den Zeiten der DAC-Probennahmekampagnen bzw. im Zeitraum danach waren keine Auffälligkeiten im Kurvenlauf der Evapotranspiration zu erkennen. Eine Beeinflussung durch den Aufbau und Betrieb der DAC auf die Wasserbilanz der Bodenfilter konnte somit ausgeschlossen werden.

## 4.2 Konzentrationsabnahme der Leitsubstanzen innerhalb der Bodenfilter

Die prozentuale Konzentrationsabnahme ( $\Delta c$ ) an MTBE und Benzol aus dem System des unbepflanzten bzw. bepflanzten Bodenfilters wurde aus der Differenz der Konzentrationen der Leitsubstanzen des Zulauf- bzw. Ablaufwassers über Gleichung 3.1 errechnet. Sie stellt für die Betrachtung des Abbauvermögens der Bodenfilter (Reinigungseffizienz) bezüglich der Leitsubstanzen eine wichtige Kenngröße dar und dient als Grundlage der Bestimmung der Massenbilanzen (siehe Abschnitte 2.2.4 und 5.4). Für die Probenahmeaktionen 2008 und 2009 wurden mittlere Konzentrationsabnahmen für jeden Messtag ermittelt, welche anschließend zu einem Kampagnenmittelwert zusammengefasst wurden (Abbildung 4.2). Die Angabe von absoluten Konzentrationen von MTBE und Benzol in der wässrigen Phase erfolgt in Anhang A.I in tabellarischer Form.

Für MTBE war über den Probennahmezeitraum von Februar 2008 bis Oktober 2009 eine mittlere Konzentrationsabnahme von  $4,6 \pm 4,0$  und  $7,0 \pm 8,1$  % für die Segmente S15 und S16 festzustellen. Beim bepflanzten Bodenfilter S16 zeigte sich, dass die Konzentrationsabnahme von MTBE im Probennahmejahr 2008 in den Sommermonaten Juni (20 %) und August (15 %) größere Werte erreichte als in den Winter- und Herbstkampagnen. Daraus lässt sich eine jahreszeitliche Abhängigkeit von  $\Delta c$  ableiten. Im Jahr 2009 dagegen ging insbesondere nach der Erhöhung des Zulaufvolumens auf  $12 \text{ L h}^{-1}$  im Juli 2009 die Abnahme an MTBE stark zurück. Der direkte Vergleich der Kampagnen August 2008 und August 2009 zeigt einen Rückgang von über 15 %. Auch in der nachfolgenden Kampagne im Oktober 2009 hatte sich das System noch nicht an die angehobene Zulauffracht angepasst. Für den unbepflanzten Referenzfilter (S15) war eine jahreszeitliche Abhängigkeit von  $\Delta c$  für MTBE nicht zu beobachten. Die Konzentrationsabnahme verhielt sich bis zur Umstellung des Zulaufvolumens im Vergleich zum Segment S16 konstanter. Nachdem die Anhebung der Zulaufmenge erfolgte, war, wie für das unbepflanzte Segment, eine MTBE-Abnahme nicht zu erkennen. Weiterhin wurde für beide Testsegmente bei der Probennahmeaktion im April 2008 eine Konzentrationszunahme von MTBE festgestellt, d.h. die Zulaufkonzentration war geringer als die Konzentration im Ablauf. Eine Ursache hierfür konnte nicht ermittelt werden. In diesem Zeitraum auffällig waren überdurchschnittlich starke Schwankungen in der Zusammensetzung des Zulaufwassers. Diese Schwankungen können durch Sanierungsarbeiten bzw. Eindämmungsmaßnahmen am MTBE-Schadensherd, welcher räumlich isoliert liegt, entstanden sein. Entsprechende Sanierungsmaßnahmen fanden im



**Abbildung 4.2:** Prozentuale Konzentrationsabnahme  $\Delta c$  von MTBE (A) und Benzol (B) aus dem unbepflanzten (S15) und bepflanzten (S16) Bodenfilter für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009.

Untersuchungszeitraum statt, wobei jedoch keine Details zu Ort und Zeitraum bekannt sind.

Abbildung 4.2 B zeigt die Konzentrationsabnahme nach der Bodenfilterpassage für Benzol. Für diese Komponente war ein Unterschied der Konzentrationsabnahme zwischen den beiden Testsegmenten deutlich zu erkennen. Die mittlere Konzentrationsabnahme für das Segment S15 bzw. S16 betrug  $8,9 \pm 3,3$  bzw.  $47 \pm 28$  %. Insbesondere für die Kampagnen im Frühjahr und Sommer war  $\Delta c$  des bepflanzten Segmentes für Benzol mit Werten über 80 % siebenfach höher als der des unbepflanzten Referenzfeldes. Deutlich zu erkennen war zudem die jahreszeitliche Abhängigkeit der Benzol-Eliminierung beim bepflanzten *wetland*. Die dortige Konzentrationsabnahme an Benzol nahm von der Probennahmekampagne im April 2008 zu den Untersuchungen im Juni 2008 um über 60 % zu. Auch für das zweite Probennahmejahr war zwischen der Kampagne im Februar und Mai eine Steigerung gleichen Ausmaßes festzustellen. Die Umstellung des Zulaufvolumenstromes im Juli 2009 führte wie auch bei MTBE zu einer Absenkung von  $\Delta c$ . Während die Konzentrationsabnahme für Benzol im August 2008 noch 72 % betrug, war sie mit 33 % im August 2009 um mehr als die Hälfte gesunken. Auch in der anschließenden Kampagne im Oktober erreichte die Benzol-Abnahme nicht den Wert des Vorjahreszeitraumes. Das unbepflanzte Testsegment (S15) zeigte im Vergleich zur bepflanzten Variante keinen jahreszeitlichen Verlauf der Benzol-Eliminierung. Die für S15 deutlich sichtbaren täglichen Schwankungen der Konzentrationsabnahme innerhalb einer Probennahmekampagne (vgl. die großen Standardabweichung des Mittelwerts in Abbildung 4.2 B) lassen eine Aussage zur jahreszeitlichen Abhängigkeit nicht zu. Die für MTBE beobachtete Störung von  $\Delta c$  im April 2008 trat für Benzol nicht auf. Es lassen sich folgende Aussagen für die Konzentrationsabnahme von MTBE und Benzol zusammenfassen:

- Die mittlere Konzentrationsabnahme für Benzol lag deutlich über dem Wert für MTBE.
- Es wurde ein starker Einfluss der Bepflanzung beobachtet. Insbesondere für Benzol war die Konzentrationsabnahme im bepflanzten Segment höher als für den unbepflanzten Referenzfilter.
- Für den bepflanzten Bodenfilter zeigte sich eine jahreszeitliche Abhängigkeit für Benzol. Während der Sommermonate betrug die Konzentrationsabnahme zum Teil über 80 %, im Gegensatz zu den Winterkampagnen mit unter 30 %.

Das hohe Benzol-Eliminierungspotential des bepflanzten Bodenfilters basiert vermutlich hauptsächlich auf der leichteren Abbaubarkeit des Schadstoffes Benzol im Vergleich zu MTBE. Dass die mikrobielle Degradation für den Hauptanteil der Schadstoffeliminierung in einem bepflanzten *wetland* verantwortlich gemacht wird, wurde bereits in Abschnitt 2.2.4 beschrieben. Aufgrund von vernachlässigbar kleinen Konzentrationen von gelöstem O<sub>2</sub>, welche für den bepflanzten Bodenfilter für den Zeitraum der Studien festgestellt werden konnten [See10], kann von anaeroben Bedingungen in der Bodenzone ausgegangen werden. Unter diesen Bedingungen ist die mikrobielle Degradationsrate für MTBE gegenüber Benzol deutlich verlangsamt [Imf09]. Zudem konnte in Laborversuchen [Dee01] und Felduntersuchungen [Chu99, Koe99] gezeigt werden, dass der mikrobielle MTBE-Abbau erst dann merklich zunimmt, wenn die Konzentration leichter abbaubarer Kontaminanten wie BTEX-Aromaten vorher signifikant zurückgeht. Da bei den charakterisierten Bodenfiltern selbst bei einer Konzentrationsabnahme von Benzol von über 80 % die absolute Benzol-Konzentration noch vergleichbar mit der MTBE-Konzentration war (siehe Anhang A.I), wurde der mikrobielle MTBE-Abbau deutlich inhibiert.

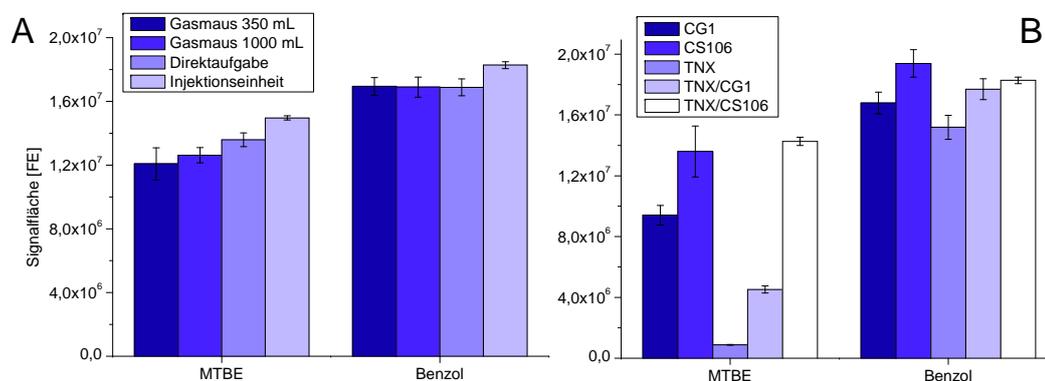
Die jahreszeitliche Abhängigkeit der Konzentrationsabnahme, welche insbesondere für Benzol im bepflanzten Segment festgestellt wurde, erklärt sich primär durch den Einfluss der Temperatur auf den mikrobiellen Schadstoffabbau und die Volatilisierung. Dass diese Prozesse durch erhöhte Temperaturen begünstigt werden und den Verlust an Benzol steigern, ist bekannt [Atl81, Kad01]. Auch Tang *et al.* [Tan09] konnten in Freilandversuchen zeigen, dass die Benzol-Reduktion in vertikalen, mit *Phragmites* bepflanzten Bodenfiltern in Abhängigkeit von der Monatsmitteltemperatur schwankte. Der sprunghafte Anstieg von  $\Delta c$ , welche zwischen der Messkampagne im April und Juni 2008 und zwischen den Kampagnen im Februar und Mai 2009 für Benzol im bepflanzten Segment zu beobachten war (siehe Abbildung 4.2 B), korrelierte mit dem in diesen Zeiträumen beobachteten Wachstum der Schilfpflanzen. Zusammen mit der Tatsache, dass ein signifikanter Unterschied der Konzentrationsabnahme zwischen der bepflanzten Fläche und dem unbepflanzten Referenzsegment auftrat, lässt sich nachweisen, dass die Bepflanzung für die Schadstoffeliminierung eine entscheidende Rolle spielt. Diese für das Verständnis des Stoffumsatzes in bepflanzten Bodenfiltern wichtige Erkenntnis wurde auch von Lee und Scholz [Lee07] gewonnen, während hingegen andere Forschergruppen keine signifikanten Unterschiede zwischen bepflanzten und unbepflanzten Systemen ausmachen konnten [Bal02].

# 5 Volatilisierung der Leitsubstanzen

## 5.1 Optimierung und Validierung der Probennahmetechnik

### 5.1.1 Optimierung der Gasprobennahme

Zur Optimierung der aktiven Gasprobennahme wurde in Vorversuchen die Art der Standardaufgabe sowie das Sorptionsvermögen verschiedener Adsorbentien für MTBE und Benzol untersucht. Die Art der Standardaufgabe wurde für vier Varianten getestet: Die Injektion in eine 350 mL bzw. 1.000 mL Gasmaus, die direkte Aufgabe und die Aufgabe über eine Injektionseinheit in Anlehnung an die Norm EN ISO 16017-1 [ISO00b]. Bei der Untersuchung unterschiedlicher Adsorbentien wurden Carbograph 1 (CG1), Chromosorb 106 (CS106), Tenax TA (TNX) und die Doppelphasen TNX/CG1 und TNX/CS106 getestet. Die Auswahl der Adsorbentien und die Versuchsdurchführung sind in Abschnitt 3.3.1.4 beschrieben. Die Ergebnisse der Versuche sind in Abbildung 5.1 als Abhängigkeit der Signalfäche von der jeweiligen Versuchsvariante zusammengestellt. Bezüglich der Art der Substanzaufgabe fielen im Vergleich zur Injektionseinheit alle anderen Methoden durch höhere Standardabweichungen und geringere Signalintensitäten



**Abbildung 5.1:** Vergleich der Signalfächen verschiedener Aufgabearten für MTBE und Benzol (A, TNX/CS106,  $n = 5$ ), Vergleich der Signalfächen verschiedener Adsorbentien für MTBE und Benzol (B,  $n = 5$ ), Injektionseinheit.

auf. Besonders deutlich war dies für die Substanz MTBE. Bei der Aufgabe über die 350 mL Gasmaus betrug die Wiederfindung nur 80 % im Vergleich zur Injektionseinheit. Bei den nachfolgenden Untersuchungen sowie bei der Standardaufgabe zur Kalibrierung wurde aufgrund dieser Ergebnisse grundsätzlich mit der Injektionseinheit gearbeitet. Die Messergebnisse des Vergleichs verschiedener Adsorbentien (Abbildung 5.1 B) für MTBE verdeutlichen, dass die Wiederfindung nur für das Adsorbens CS106 bzw. für die Kombination aus Tenax und CS106 akzeptabel ist. Aufgrund der für das reine CS106 größeren Unsicherheit im Vergleich zum Zwei-Phasenröhrchen TNX/CS106 wurden letztere für die Routinebestimmungen mit dem aktiven Gasprobennahmesystem verwendet. Auch für Benzol zeigte sich die geringste Standardabweichung für die Doppelphase TNX/CS106.

### 5.1.2 Validierung der DAC-Probennahmetechnik

Zur Ermittlung der Robustheit und Routinefähigkeit des DAC-Probennahmesystems wurden über unabhängige Prüfverfahren unter Routinebedingungen verschiedene Validierungsmaßnahmen durchgeführt. Die praktische Durchführung dieser Versuche ist in Abschnitt 3.3.2.3 beschrieben.

#### 5.1.2.1 Beschreibung der Strömungsverhältnisse innerhalb der DACs

Die Visualisierung der Strömungsverhältnisse innerhalb der DACs mittels Ammoniumchloridrauch wurde für beide Versuchsvarianten (S15 und S16) durchgeführt. Während der Rauchgasausbreitung wurden an beiden DACs undichte Stellen sichtbar, an denen Rauch austrat. Dies war besonders an den unteren Ecken der Gerüstkonstruktion der Fall, an denen die Folie nicht exakt mit dem Gerüst abschloss. An diesen Stellen wurde eine zusätzliche Abdichtung mit Mossgummiband vorgenommen.

Die Ausbreitung des Rauchs ließ sich nur für das unbepflanzte System zufriedenstellend erkennen. Bei der auf dem bepflanzten Bodenfilter installierten DAC waren die Sichtverhältnisse aufgrund der Pflanzen nicht geeignet, um die Ausbreitung des Rauchs zu verfolgen. Abbildung 5.2 zeigt die Ausbreitung des Rauchs innerhalb der S15-DAC fünf bzw. 20 Sekunden (Abb. 5.2 A bzw. B) nach Initiierung der Freisetzungsreaktion. Dabei war zunächst eine gleichmäßige Ausbreitung des Rauchgases über den gesamten Haubenquerschnitt zu beobachten. Demnach wurde sowohl der Rauch im oberen Teil der DAC als auch im Bereich direkt über der Bodenoberfläche von der einströmenden Luft erfasst. Innerhalb des ersten Meters lässt sich zudem ein gleichmäßig horizontales Strömungsprofil erkennen, welches im weiteren Verlauf in eine Art laminares Profil

A



B

**Abbildung 5.2:** Ausbreitung des Rauchgases innerhalb der DAC (S15) fünf Sekunden (A) bzw. 20 Sekunden (B) nach Beginn der Freisetzung des Rauchgases.

übergeht, d.h. der mittlere Teil der DAC wird schneller durchströmt. Die Zeit zwischen der Initiierung der Freisetzung bis zum Ausströmen des Rauchgases aus dem Abstromrohr betrug 28 Sekunden. Nach ca. 60 Sekunden war die gesamte DAC gleichmäßig mit Rauchgas gefüllt.

Wie oben beschrieben waren die Strömungsverhältnisse innerhalb der S16-DAC visuell nicht hinreichend genau erkennbar. 35 Sekunden nach Start der Freisetzung begann der Rauch aus dem Abstromrohr auszutreten. Im Vergleich zu den Strömungsverhältnissen in der S15-DAC erfolgte somit ein verzögerter Austritt. Als ein möglicher Grund könnte der Grad der Turbulenz innerhalb der Kammer des bepflanzt Segmentes angesehen werden, welcher im Vergleich zur S15-DAC größer eingeschätzt wird. Zudem nimmt die Strömungsgeschwindigkeit zwischen den Pflanzen stark ab, dies wurde für Schilfpflanzen beobachtet [Bri94]. Andererseits sollte aufgrund des durch die Pflanzen verkleinerten Luftvolumens eher von einer schnelleren Durchströmung ausgegangen werden.

Unterstützend zur visuellen Beschreibung der Strömungsverhältnisse innerhalb der DACs können diese über die Reynolds-Zahl theoretisch berechnet werden [Hud08b]. Diese stellt ein Maß für den Turbulenzgrad dar. Die Strömungscharakteristik innerhalb der DAC nimmt Einfluss auf die Ausbildung von Grenzschichten, welche den Übergang der Schadstoffe durch die Bodenoberfläche bestimmen (siehe Abschnitt 2.2.2.2). Eine solche Berechnung ist jedoch für die hier entwickelten dynamischen Kammern nicht durchführbar, da im Gegensatz zur oben genannten Literatur der Einfluss der Bepflanzung auf die Strömung miteinbezogen werden müsste, was den Rechenaufwand extrem steigern würde und somit als nicht praktikabel angesehen werden kann.

Die Untersuchung der Strömungsbedingungen innerhalb der DAC umschließt weiterhin die Betrachtung des Volumenstromes, da für den Transfer der Schadstoffe aus dem Boden in die Atmosphäre nach Gleichung 2.9 (siehe Seite 12) und  $v = Q/S$  eine Abhängigkeit der Volatilisierungsrate vom eingestellten Volumenstrom ( $Q$  in  $m^3 h^{-1}$ ) angenommen werden kann. Die Größe  $S$  ( $m^2$ ) ist die Querschnittsfläche der DAC. Dieser Zusammenhang war bereits Gegenstand von Modellrechnungen [Gao98, Zha02] und wurde auch in der Praxis regelmäßig beobachtet [Rei92, Ley05]. Zur Überprüfung dieser systematischen Einflussgröße während der Probennahme wurde der Volumenstrom innerhalb der DAC im Bereich von 300 bis  $500 m^3 h^{-1}$  variiert. Dabei wurden keine signifikanten Änderungen der Volatilisierungsrate festgestellt. Die Schwankungen der Volatilisierung bedingt durch äußere Einflussfaktoren wurde größer eingestuft. Eine stärkere Variation des Volumenstromes über die oben genannten Grenzen hinaus würde im Fall einer weiteren Erniedrigung mit einer zusätzlichen Stressbelastung der Pflanzen innerhalb der

DAC einhergehen (Temperatur- und Luftfeuchtigkeitszunahme), während die weitere Erhöhung von  $Q$  zu möglichen Druckgradienten innerhalb der Kammer führen würde [Rei02]. Daher musste auf eine eingehendere Untersuchung dieses Zusammenhanges verzichtet werden, und auch die von Lindberg *et al.* [Lin02] angeführte These, nach der für jede Art von dynamischer Kammer eine Abhängigkeit der Volatilisierungsrate vom Volumenstrom vorausgesagt wurde, konnte weder verifiziert noch widerlegt werden.

#### 5.1.2.2 Untersuchungen zur Permeation von VOCs durch die ETFE-Folie

Die HS-Untersuchungen von Folienteststücken, welche über eine Woche in der DAC exponiert wurden, zeigten innerhalb der Nachweisgrenzen der Messmethode keine Kontamination mit MTBE oder Benzol. Aufgrund dessen kann der mögliche Folgeprozess der Permeation durch die Folie nach Adsorption an der Oberfläche ausgeschlossen werden.

Es ist allerdings anzumerken, dass vor allem innerhalb der S16-DAC bei hohen Luftfeuchtigkeiten Wasser auf der Folienoberfläche auskondensierte. Die in der Luft vorhandenen Schadstoffe können sich daher in dem auf der Folie kondensierten Flüssigkeitsfilm lösen und es kann auf diesem Weg zur Permeation kommen. Daher wurde in einem zweiten Versuch die Permeation von Benzol durch die Folie bei direkt angrenzender wässriger Phase untersucht. Die Ergebnisse zeigten, dass 0,2% der eingesetzten Benzolmenge (bei einer Konzentration der Lösung von  $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) in den über die Folie geleiteten Reinluftstrom überging.

Die Permeation durch die ETFE-Folie ist, sowohl nach möglicher Adsorption auf der Oberfläche als auch nach Lösung des Schadstoffs in einer Kondenswasserschicht, unter den gewählten Betriebsparametern daher zu vernachlässigen.

#### 5.1.2.3 Überprüfung der Quantifiziereinheit

Die genaue Bestimmung des Luftdurchsatzes durch die DACs ist wichtig, da dieser Wert direkt in die Berechnung der Volatilisierungsrate einfließt (siehe Gleichung 3.2). Die Durchsatzbestimmung wurde routinemäßig über eine thermische Strömungssonde realisiert, welche in der Mitte des Abstromrohrs angebracht war. Das angeschlossene Prozess-Steuergerät rechnete über den Rohrquerschnitt (200 mm) die Strömungsgeschwindigkeit in einen Volumenstrom ( $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) um. Diese Art der Durchsatzbestimmung wurde gewählt, da sie im Gegensatz zur alternativen Bestimmung mit einem Quantometer (direktes Luftmengenmessgerät) ohne Druckabfall arbeiten kann. Um Unsicherheiten bei der Volumenstrombestimmung auszuschließen, wurde eine Überprüfung der mit

der thermischen Strömungssonde ermittelten Strömungsgeschwindigkeit mittels eines Flügelradanemometers vorgenommen. Dabei zeigte sich, dass die thermische Strömungs-sonde durchgehend einen um den Faktor  $f_q = 1,5$  geringeren Wert ermittelte. Da sich die Flügelradsonde aus mechanischen Gründen nicht zur kontinuierlichen Messung der Luftgeschwindigkeit eignete, wurden die mittels der thermischen Strömungs-sonde ermittelten Volumenströme über  $f_q$  korrigiert. Um diese nötige manuelle Korrektur abzusichern, wurde ein Wiederfindungsexperiment mit Hilfe eines deuterierten *Tracers* durchgeführt (siehe nächster Abschnitt).

#### 5.1.2.4 Einsatz eines deuterierten *Tracers*

Das Ergebnis des Wiederfindungsexperimentes mit deuteriertem Toluol (T-d<sub>8</sub>) bestätigte die oben beschriebene Notwendigkeit zur Einführung des Korrekturfaktors  $f_q$  zur Anpassung des Volumenstroms. Dabei wurden die über die thermische Strömungs-sonde ermittelten Volumenströme mit  $f_q = 1,5$  korrigiert. Wie Tabelle 5.1 zu entnehmen ist, ließ sich unter Berücksichtigung von  $f_q$  für das unbepflanzte Segment die eingesetzte Menge des *Tracers* im Abstrom quantitativ wiederfinden. Für das bepflanzte System war die Ausbeute mit  $81 \pm 8\%$  (mit Korrekturfaktor) geringer, was sich auf die Bepflanzung und die damit einhergehende höhere Luftfeuchtigkeit zurückführen lässt. Es ist von einer Adsorption des *Tracers* an der Pflanzenoberfläche und Absorption in der auskondensierten Wasserphase auszugehen.

**Tabelle 5.1:** Wiederfindung (REC) und deren Standardabweichung (SA) des *Tracers* T-d<sub>8</sub> für das unbepflanzte Referenzsystem (S15) und den bepflanzten Bodenfilter (S16).

	$n$	ohne $f_q$		mit $f_q$	
		REC (%)	SA (%)	REC (%)	SA (%)
S15	5	68	2	102	3
S16	5	51	5	81	8

#### 5.1.2.5 Probennahme auf anderen Verfahrensvarianten der *CoTra*-Anlage

Zur Überprüfung der Belastbarkeit des DAC-Probennahmesystems wurden Volatilisie-rungsuntersuchungen auf Segmenten der Anlage durchgeführt, bei denen ein signifikant größeres Volatilisierungspotential zu erwarten ist. Diese sind die überstaute Pflanzen-matte (S11) und das aerobe Grabensystem (S51). Die beiden Verfahrensvarianten sind in Abschnitt 3.1.2 beschrieben. Im ersten Fall (S11) beruht die Annahme des erhöhten

Volatilisierungspotentials auf der Tatsache, dass sich im gesamten Beckenbereich eine offene Wasseroberfläche befindet, aus der eine Ausgasung von flüchtigen Kontaminanten bevorzugt stattfindet. Im Fall des Grabensystems findet neben der offenen Wasseroberfläche zusätzlich eine aktive Belüftung statt, d.h. Strippingeffekte können die Volatilisierung verstärken. In Tabelle 5.2 sind drei Probennahmekampagnen zur Bestimmung der Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol in den Verfahrensvarianten bepflanzter Bodenfilter (S16), Pflanzenmatte (S11) und Grabensystem (S51) zusammengestellt. Der Vergleich der Volatilisierungsraten zeigt, dass mit dem DAC-Probennahmesystem Volatilisierungsraten im Bereich von unter 100 bis über 1.000  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  bestimmt werden konnten. Diese Spanne konnte daher als Arbeitsbereich des DAC-Probennahmesystems aufgefasst werden.

**Tabelle 5.2:** Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol aus den Verfahrensvarianten bepflanzter Bodenfilter (S16), Pflanzenmatte (S11) und Grabensystem (S51).  $\bar{T}_L$  ist die mittlere Lufttemperatur innerhalb der DAC.

Verfahrens- variante	Datum der PN-Kampagne	$\bar{T}_L$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$n$	MTBE ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Benzol ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )
S16	Juni 2008	18,6	6	167	384
S11	Juni 2009	16,0	4	1030	684
S51	September 2008	17,5	5	1110	90

## 5.2 Hintergrundkonzentration des Untersuchungsstandortes

Die Überwachung der Hintergrundkonzentration von MTBE und Benzol erfolgte mit Hilfe der passiven *Radiello*-Probennahmetechnik. Es wurden für jede Probennahmekampagne der Untersuchungsjahre 2008 und 2009 die Luftkonzentrationen der Leitsubstanzen an den vier Eckpunkten der *CoTra*-Anlage gemessen (siehe Abschnitt 3.3.3). Die Ermittlung der Hintergrundkonzentrationen war aus zwei Gründen wichtig. Zum einen wurde die Luft, welche die DACs durchströmte, aufgrund des dafür nötigen technischen Aufwandes nicht gereinigt, weshalb die exakte Bestimmung der Eingangskonzentrationen der Schadstoffe bekannt sein musste. Zur Kontrolle dieser Eingangskonzentrationen wurde die in die DACs einströmende Luft zusätzlich über das aktive Gasprobennahmesystem im Anstromrohr der DAC beprobt. Der Vergleich dieser Messmethoden erfolgt in Abschnitt 5.2.2. Zum anderen konnten über die Messung der Hintergrundkonzentrationen Aussagen zum Immissionsvermögen der gesamten *CoTra*-Anlage getroffen werden, was für die rechtliche Einstufung der Verfahren zur Grundwasserreinigung von

Belang sein kann. Die Vorstellung dieser Ergebnisse erfolgt im folgenden Abschnitt.

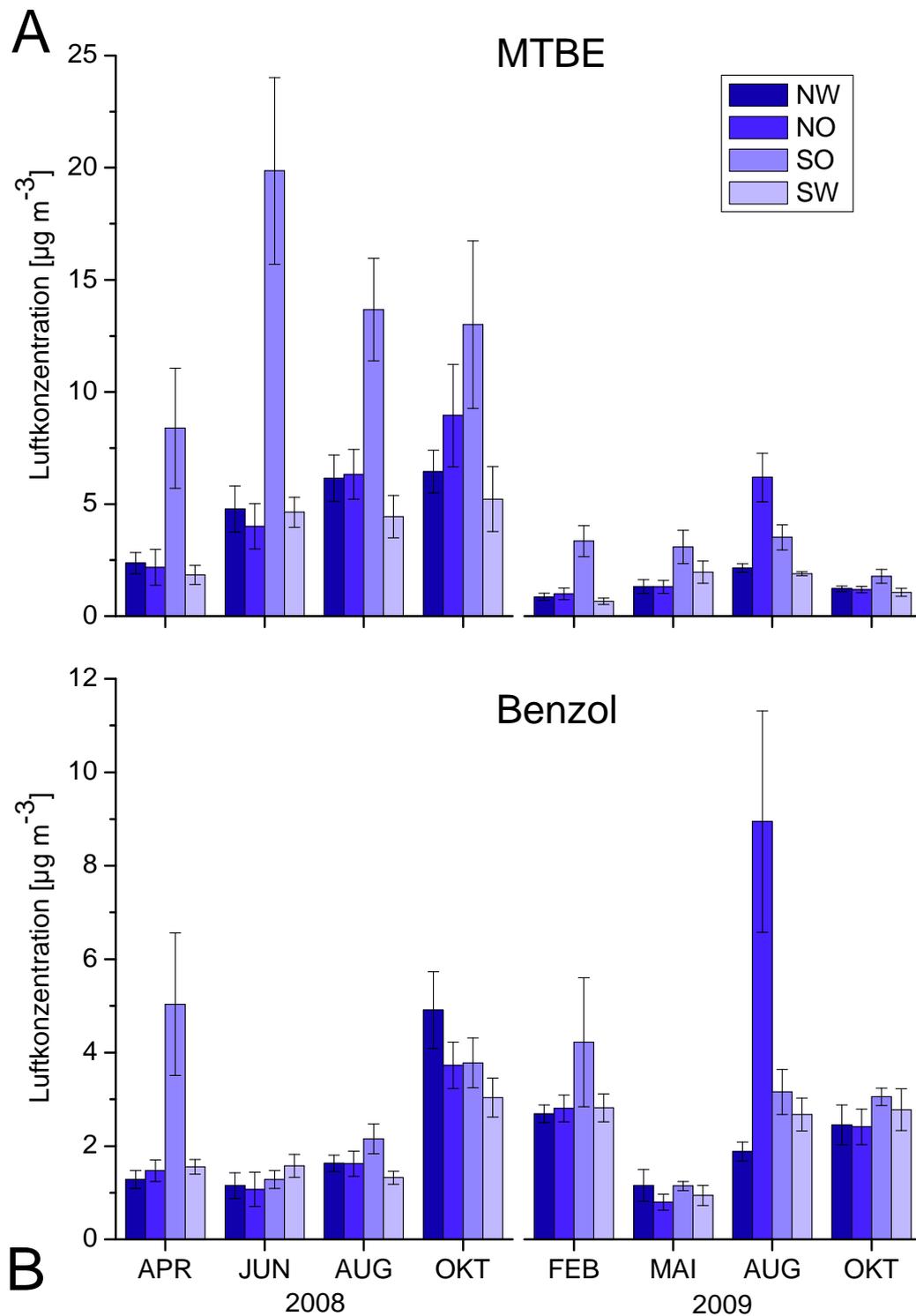
### 5.2.1 Überwachung der Hintergrundkonzentration zur Immissionskontrolle

In Abbildung 5.3 sind für die Probennahmekampagnen der Untersuchungsjahre 2008 und 2009 die über das passive Probennahmesystem bestimmten Hintergrundkonzentrationen für MTBE und Benzol an den Probennahmepunkten NW, NO, SO und SW dargestellt.

Für MTBE wurde im Untersuchungsjahr 2008 für alle Kampagnen die höchste Konzentration am Probennahmepunkt SO bestimmt. Während der Juni-Kampagne wurde dort der Maximalwert von  $20 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen. Die MTBE-Konzentration der übrigen Probennahmepunkte lag jeweils unter  $5 \mu\text{g m}^{-3}$ . Im Oktober 2008 war ein Unterschied zwischen den Probennahmepunkten aufgrund der hohen Standardabweichungen nicht mehr eindeutig auszumachen. Der Jahresmittelwert 2008 für die MTBE-Luftkonzentration betrug, gemittelt über alle vier Probennahmepunkte,  $7 \pm 4 \mu\text{g m}^{-3}$ . Während der Kampagnen im Jahr 2009 wurden im Vergleich zum Vorjahr für alle Probennahmepunkte niedrigere Hintergrundkonzentrationen ermittelt. Der Mittelwert der Luftkonzentration von MTBE für 2009 betrug  $2 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Für die im Februar und im Mai 2009 durchgeführten Kampagnen ist wie im Jahr 2008 für den Probennahmepunkt SO der größte Wert bestimmt worden. Im August 2009 war die höchste MTBE-Konzentration für den Probennahmepunkt NO zu beobachten. Die Luftkonzentration betrug hier  $6 \mu\text{g m}^{-3}$  und war der für das Untersuchungsjahr 2009 maximale beobachtete Wert.

Die Benzol-Hintergrundkonzentration für die Kampagnen April, Juni und August 2008 betrug bis auf eine Ausnahme im April für die Probennahmeposition SO ( $5 \mu\text{g m}^{-3}$ ) weniger als  $2 \mu\text{g m}^{-3}$ . Im Oktober 2008 war für alle Probennahmepunkte eine erhöhte Benzol-Konzentration festzustellen. Der Jahresmittelwert 2008 über alle Probennahmepunkte betrug  $2 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$ . Im folgenden Untersuchungsjahr wurden bis auf die Kampagne im Mai 2009 vergleichbare Konzentrationen für Benzol wie im Vorjahr beobachtet. Für die über alle Probennahmepunkte gemittelte Benzol-Jahreskonzentration wurde ein Wert von  $3 \pm 1 \mu\text{g m}^{-3}$  berechnet. Wie für die MTBE-Luftkonzentration wurde während der Kampagne im August 2009 die höchste Benzol-Konzentration am Probennahmepunkt NO festgestellt. Mit  $9 \mu\text{g m}^{-3}$  war dieser Wert zugleich der für Benzol insgesamt maximale beobachtete Wert der Luftkonzentrationen.

Die für den Probennahmepunkt SO festgestellten hohen Luftkonzentrationen, insbesondere für MTBE während des ersten Untersuchungsjahres, lassen sich durch die räumliche



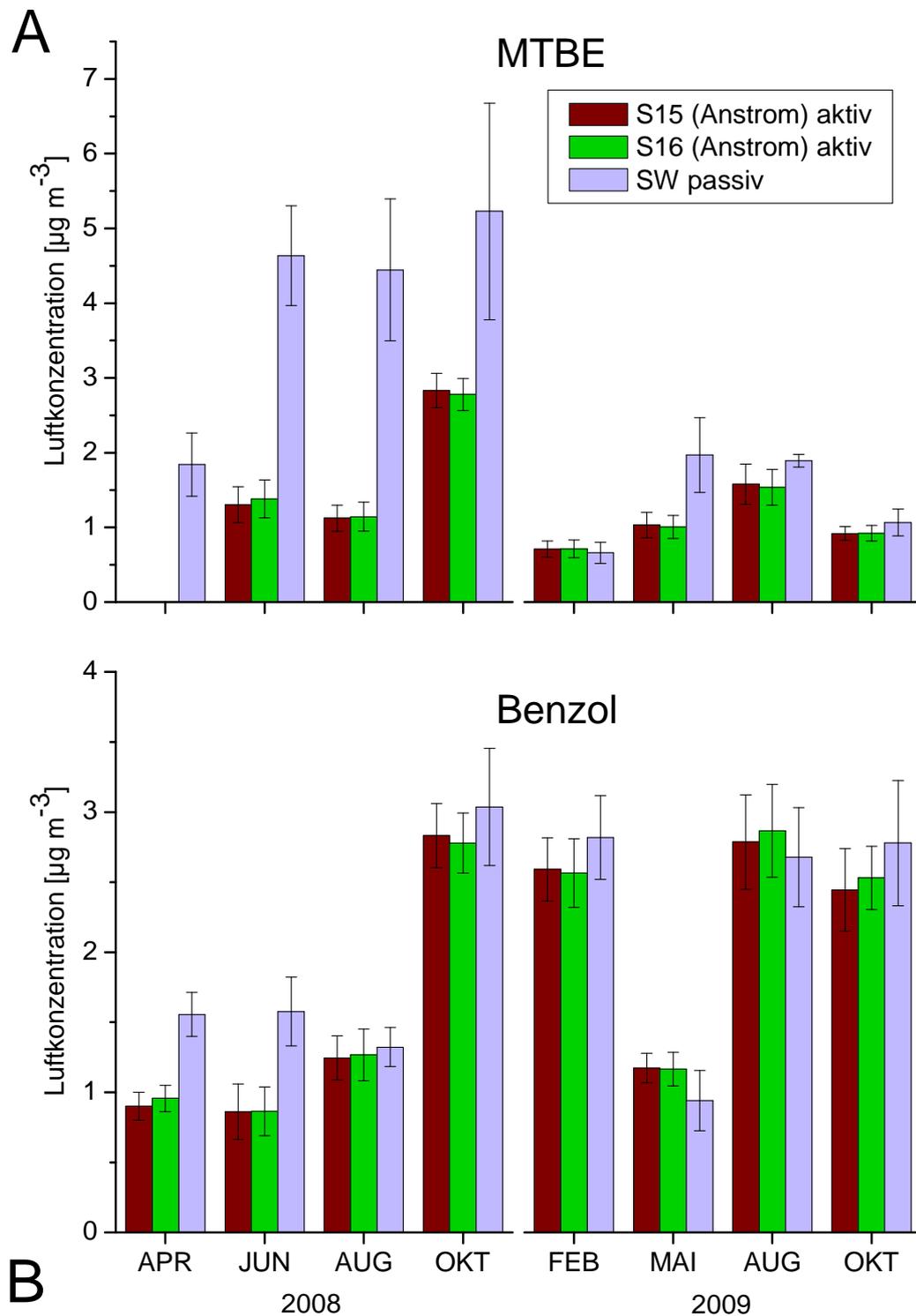
**Abbildung 5.3:** Hintergrundkonzentrationen für MTBE (A) und Benzol (B) für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 ermittelt über die passive Probennahmetechnik.

Nähe des Probennahmepunktes zur Verfahrensvariante des offenen Stripgrabens (S51) erklären. Bei dieser Verfahrensvariante wird der Sauerstoffgehalt der wässrigen Phase über eine aktive Belüftung eingestellt, was eine erhöhte Volatilisierung zur Folge hat (siehe Tabelle 5.2). Die auffälligen Schwankungen der Luftkonzentration zwischen den Probennahmekampagnen können nicht durch den Betrieb der *CoTra*-Anlage verursacht worden sein, da sich kein jahreszeitlicher Trend ausmachen lässt und Konzentrationschwankungen im für alle Verfahrensvarianten der Anlage verwendeten Grundwasser nicht mit dem Verlauf der Hintergrundkonzentrationen einhergingen. Daher muss ein gewisser Anteil der Hintergrundkonzentrationen der Kontaminanten auf Immissionsquellen der in süd-westlicher Richtung gelegenen Leuna-Werke zurückzuführen sein. Genauere Informationen zur Immissionssituation von einzelnen Schadstoffquellen innerhalb des Geländes der Leuna-Werke liegen jedoch nicht vor. Die Hauptwindrichtung am *CoTra*-Standort während des Untersuchungszeitraumes war West-Südwest. Zusammenfassend lässt sich bezüglich des Immissionsvermögens der *CoTra*-Anlage festhalten, dass eine Gefährdung von Schutzgütern durch den Betrieb der Anlage über den Luftpfad bis auf wenige Ausnahmen auszuschließen ist. Maximalwerte der Luftkonzentrationen lagen jedoch zum Teil über dem für Benzol festgesetzten Immissionsgrenzwert von  $5 \mu\text{g m}^{-3}$  (22. BImSchV). Für MTBE ist vom Gesetzgeber kein einzuhaltender Grenzwert bezüglich der Immission in die Atmosphäre vorgeschrieben.

### 5.2.2 Ermittlung der Hintergrundkonzentration über die DAC-Messtechnik

Für die Bestimmung der Volatilisierung von MTBE und Benzol aus den zu charakterisierenden Bodenfiltern wurde über das aktive Gasprobennahmesystem die in die DACs einströmende Luft beprobt, um die Eingangskonzentration von der volatilisierten Menge an Schadstoffen zu trennen. Die im vorherigen Abschnitt gezeigten, über das passive Probennahmesystem bestimmten Hintergrundkonzentrationen stellen zwar eine Abschätzung der Eingangskonzentration dar (vgl. Abbildung 5.4), es sollte jedoch eine zusätzliche Beprobung der die DAC einströmenden Luft vorgenommen werden. Zum Vergleich beider Gasprobennahmemethoden ist in Abbildung 5.4 die Bestimmung der Eingangskonzentration für den unbepflanzten Referenzfilter (S15) und das bepflanzte *wetland* (S16) über das aktive Probennahmesystem sowie die passive *Radiello*-Messung der Hintergrundkonzentration für den Probennahmepunkt SW, welcher den beiden Segmenten räumlich am nächsten liegt, dargestellt.

Für MTBE war für das aktive Beprobungssystem kein Unterschied zwischen den Luftkonzentrationen innerhalb der Anstromrohre der Segmente S15 und S16 auszu-



**Abbildung 5.4:** Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für MTBE (A) und Benzol (B) zwischen der DAC-Probennahmetechnik und der passiven Sammeltechnik für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009.

machen. Im Vergleich zur passiven Probennahme am Punkt SW zeigte sich für das erste Untersuchungsjahr, dass die über das aktive Probennahmesystem bestimmten MTBE-Hintergrundkonzentrationen für die Probennahmekampagnen Juni, August und Oktober geringer ausfielen. Während der Kampagnen im Untersuchungsjahr 2009 waren diese Unterschiede nicht zu beobachten. Zudem wurden bis auf die Kampagne im August 2009 im Vergleich zum Vorjahr geringere Hintergrund- bzw. Anstromkonzentrationen festgestellt (siehe Abbildung 5.3).

Für Benzol wurden für beide Gasprobennahmeverfahren vergleichbare Hintergrundkonzentrationen während des Untersuchungszeitraumes ermittelt. Sowohl der Vergleich zwischen den durch aktive Beprobung ermittelten Konzentrationen in den beiden Anstromrohren, als auch der Vergleich mit der passiven Beprobung am Punkt SW zeigte kaum Unterschiede. Lediglich während der beiden Probennahmekampagnen im April und Juni 2008 war die am Probennahmepunkt SW bestimmte Luftkonzentration für Benzol im Vergleich zur aktiven Probennahme in den Anstromrohren der DACs leicht erhöht.

Der Vergleich des aktiven und passiven Probennahmeverfahrens anhand der Hintergrundkonzentrationen von MTBE und Benzol zeigt, dass für beide Probennahmesysteme eine gute Übereinstimmung gefunden wurde. Einschränkend muss angeführt werden, dass die Probennahmepositionen räumlich getrennt lagen und daher auftretende Abweichungen zwischen den Probennahmeverfahren auch der unterschiedlichen Luftkonzentration an den Probennahmepositionen zugeschrieben werden können. Die Anstromseite der DAC war zur Mitte der *CoTra*-Anlage ausgerichtet, während die passive Beprobung am äußeren Rand der Anlage erfolgte. Insbesondere für MTBE, für welches, verursacht durch die Verfahrensvariante S51, ein großes Immissionspotential gefunden wurde (siehe Abschnitt 5.2.1), kann die Probennahme an verschiedenen Positionen zu Unterschieden in der Hintergrundkonzentration geführt haben.

Zudem bescheinigt die gute Übereinstimmung beider Probennahmeverfahren, dass die aktive Probennahme im Anstromrohr der DAC zu verlässlichen Daten führt. Aufgrund der analogen Ausführung der Beprobung des Abstromrohrs kann diese Aussage auch für die Konzentrationsbestimmung in der DAC-Abluft gelten. Dieses Ergebnis kann als zusätzliche Validierungsmaßnahme für die DAC-Probennahmetechnik angesehen werden (siehe Abschnitt 5.6.2).

## 5.3 Ermittlung der Volatilisierungsrate und ihrer Einflussgrößen

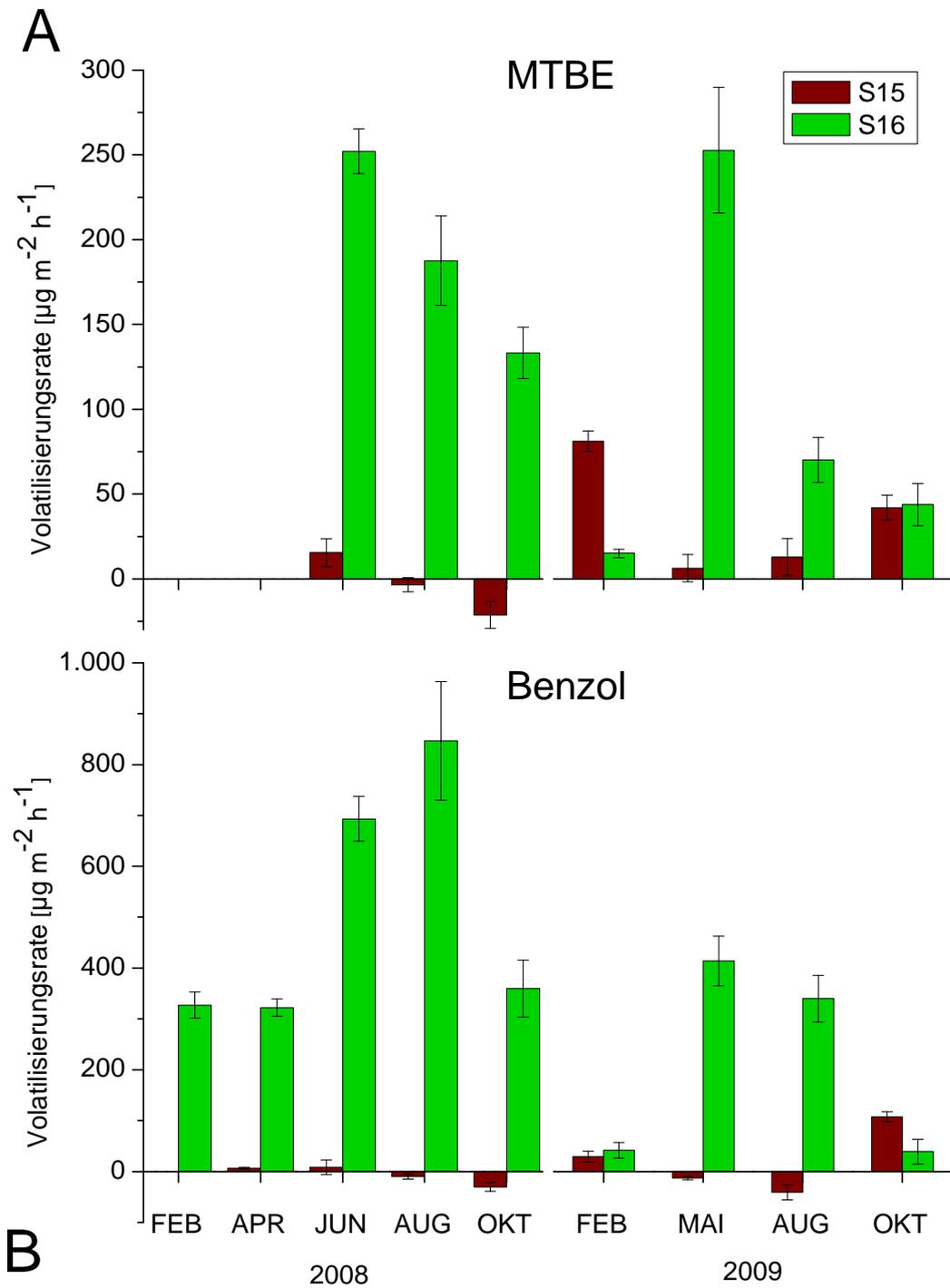
### 5.3.1 Verlauf der Volatilisierungsrate im Untersuchungszeitraum

Bei der Bestimmung der Volatilisierung diente das Untersuchungsjahr 2008 der Ermittlung des Einflusses jahreszeitlicher und meteorologischer Parameter sowie der Relevanz der Bepflanzung auf die VOC-Volatilisierung unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen. Im zweiten Jahr standen der Vergleich mit weiteren Verfahrensvarianten und die Ermittlung der Auswirkungen der im Juli 2009 vorgenommenen Steigerung des Grundwasserdurchsatzes im Vordergrund. Als Maß für die Volatilisierung wurde die in Abschnitt 3.5.2 eingeführte Volatilisierungsrate ( $F$  in  $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ) herangezogen, welche über die aktive Gasprobennahme ermittelt wurde. Zur Darstellung des jahreszeitlichen Verlaufs der Volatilisierungsrate für die Segmente S15 und S16 in Abbildung 5.5 wurde aus den täglichen DAC-Messungen ein Kampagnenmittelwert gebildet ( $n = 8$ ). Die Fehlerbalken geben die Standardabweichung des Mittelwertes wieder.

Für MTBE, dessen Bestimmung ab Juni 2008 erfolgte, wurde im ersten Beobachtungszeitraum bis Oktober 2008 eine abfallende Tendenz der Volatilisierungsrate für das Segment S16 festgestellt. Im zweiten Untersuchungsjahr zeigte sich zunächst eine Zunahme der Volatilisierungsrate von  $15 \pm 2$  auf  $253 \pm 37 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  im Mai 2009. Dieser Wert ist mit der Volatilisierungsrate im gleichen Untersuchungszeitraum des Vorjahres (Juni 2008) vergleichbar. Die im Verlauf des Jahres 2009 erkennbare Abnahme der Volatilisierungsrate fällt jedoch im Vergleich zu 2008 deutlich stärker aus. Im Oktober 2009 betrug die MTBE-Volatilisierung nach Steigerung des Wasserdurchsatzes mit  $43 \pm 12 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  nur noch 30 % von derjenigen des Vorjahreszeitraumes. Auch der Vergleich der Sommerkampagnen August 2008 und 2009 zeigt, dass die Volatilisierungsrate im Jahr 2009 nur 37 % derer der Augustkampagne 2008 beträgt.

Für das unbepflanzte Referenzbeet (S15) lässt sich für MTBE im Gegensatz zum bepflanzten Bodenfilter keine jahreszeitliche Abhängigkeit erkennen. Im Allgemeinen lag die Volatilisierung zum Teil deutlich unterhalb der des bepflanzten Segmentes. Ausnahmen wurden bei generell niedrigen Werten für die Kampagnen im Februar und Oktober 2009 beobachtet. Im Februar 2009 war eine Volatilisierungsrate von  $81 \pm 6 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  für das Segment S15 festzustellen; im Oktober 2009 betrug die Volatilisierungsrate  $41 \pm 7 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ . Dieser Wert lag innerhalb der Varianz der Volatilisierung für S16 während der entsprechenden Kampagne.

Die in Abbildung 5.5 B dargestellten Volatilisierungsraten für Benzol zeigen für den bepflanzten Bodenfilter eine klare jahreszeitliche Abhängigkeit. Für die Sommerkam-



**Abbildung 5.5:** Volatilisierungsraten von MTBE (A) und Benzol (B) für den unbepflanzten (S15) und bepflanzten (S16) Bodenfilter der Probennahmekampagnen 2008 und 2009.

pagnen im Juni und August 2008 wurden Volatilisierungsrates von  $693 \pm 44$  bzw.  $846 \pm 116 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ermittelt, während die Volatilisierungsrates der Kampagnen im Winter und Frühjahr 2008 unter  $350 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  blieben. Im Oktober 2008 nahm nach dem Maximum im August die Benzol-Volatilisierung um 57% auf den Wert  $360 \pm 56 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ab und lag damit auf dem Niveau der Vorsommertage. Im zweiten Untersuchungsjahr waren generell kleinere Volatilisierungsrates festzustellen. Im Februar 2009 betrug die Volatilisierungsrates  $42 \pm 16 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  und stieg dann während der Kampagne im Mai 2009 um das zehnfache an. In der anschließenden Kampagne im August 2009 betrug die Volatilisierungsrates  $340 \pm 46 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  und nahm damit im Vergleich zur Entwicklung der Volatilisierung im Vorjahr leicht ab. Die Kampagne im Oktober 2009 erbrachte einen zum im Februar des selben Jahres ermittelten Ergebnis vergleichbaren Wert; eine Beobachtung, welche auch im Vorjahr zu verzeichnen war.

Die Benzol-Volatilisierung des unbepflanzten Referenzsegmentes (S15) war über den gesamten Untersuchungszeitraum uneinheitlich. Während sich im ersten Untersuchungsjahr die Volatilisierung nicht von der Hintergrundkonzentration an Benzol abhob (zu erkennen an den geringen bzw. teilweise negativen Raten), ergaben die Kampagnen im Februar und Oktober 2009 vergleichsweise deutlich höhere Volatilisierungsrates. Insbesondere der für Oktober 2009 ermittelte Wert von  $109 \pm 10 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$  ist auffällig. Im folgenden Abschnitt werden mögliche Einflüsse meteorologischer und systemspezifischer Parameter auf die Volatilisierung diskutiert, welche für die jahreszeitliche Abhängigkeit der Volatilisierungsrates verantwortlich sein könnten. Im Anschluss werden der Einfluss der Bepflanzung und substanzspezifische Größen diskutiert, welche das Ausmaß der Volatilisierung steuern können.

## 5.3.2 Einfluss meteorologischer und systemspezifischer Parameter

### 5.3.2.1 Darstellung der Parameter

Um den Einfluss verschiedener meteorologischer Parameter auf die Volatilisierung von MTBE und Benzol zu untersuchen, wurden in den DACs Sensoren zur Erfassung der möglichen Einflussgrößen installiert (siehe Abschnitt 3.3.2.2). Die aufgezeichneten Daten wurden im Fall der DAC-Lufttemperatur ( $T_L$ ), der DAC-Bodentemperatur ( $T_B$ ) und der relativen Luftfeuchtigkeit ( $RH$ ) für eine 24-stündige aktive DAC-Gasprobennahme gemittelt. Der volumetrische Wassergehalt ( $\theta$ ) wurde einmal pro Tag gemessen, ebenso die Ermittlung der Menge des verdunsteten Wassers ( $V_W$ ). Die Bestimmung der Druckdifferenz ( $p_\Delta$ ) erfolgte über Differenzbildung des jeweiligen Tagesmaximums bzw. -minimums

des über die Wetterstation ermittelten Luftdrucks. Wie in Abschnitt 2.2.3 beschrieben konnte der Einfluss des Niederschlages auf die Volatilisierung nicht ermittelt werden, da die Bodenfilter mit der DAC gegen Niederschlag abgeschirmt wurden. Zudem mussten die Hauben während der Sommer- und Frühlingskampagnen mit einer Beschattung versehen werden, um extrem hohe Temperaturen innerhalb der DACs zu vermeiden. Aus diesem Grund war der Einfluss der Globalstrahlung auf die Volatilisierung nicht ermittelbar. In Tabelle 5.3 sind die für die weitere Diskussion erforderlichen Messwerte als Kampagnenmittelwerte zusammengestellt.

Die für die DACs ermittelten Werte der Boden- und Lufttemperaturen zeigten Schwankungen im Jahresverlauf. Mit Kampagnenmittelwerten der Tagesmitteltemperaturen von über  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  wurden für die Kampagnen im Sommer 2008 (Juni und August) für beide Versuchsvarianten die höchsten Werte beobachtet. Besonders niedrige Luft- und Bodentemperaturen wurden im Februar 2009 gemessen. Insbesondere für  $\overline{T_L}$  wurde in beiden DACs an einzelnen Tagen Tagesmittelwerte unter  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  festgestellt. Der Vergleich zwischen den Lufttemperaturen in S15 und S16 lässt kaum Unterschiede erkennen, lediglich für die Kampagne im Juni 2008 ergeben sich für die S15-DAC leicht höhere Tagesmittelwerte. Dies kann auf den Einfluss der Beschattung zurückzuführen sein, da diese aufgrund der Ausrichtung zur Sonneneinstrahlung generell eine bessere Beschattung für die DAC über dem bepflanzten *wetland* bewirkte. Unterschiede in den Bodentemperaturen zwischen den Versuchsvarianten traten nicht auf. Bezüglich der Tagesmittelwerte der relativen Luftfeuchtigkeit lässt sich ein jahreszeitlicher Verlauf nicht ausmachen. Auffällig sind die in beiden DACs beobachteten höchsten  $\overline{RH}$ -Werte während der Kampagne im Oktober 2008, insbesondere für die DAC über dem bepflanzten Segment ( $\overline{RH} = 91 \pm 2\%$ ). Deutliche und stetige Unterschiede zwischen den Versuchsvarianten ergaben die Messungen des volumetrischen Wassergehaltes. Für das unbepflanzte *wetland* war im Mittel ein vierfach größeres  $\theta$  zu beobachten. Hier ist zu berücksichtigen, dass die TDR-Messtechnik, welche auf der Laufzeitmessung einer elektromagnetischen Welle im Bodenkörper beruht, eventuell durch die Anwesenheit von Wurzeln verfälschte Daten für das bepflanzte Segment lieferte. Jedoch wurden die Sensoren während der Kampagnen an verschiedenen Positionen installiert und die gemessenen Wassergehalte blieben vergleichbar. Unterschiede der Bodenhomogenität wären so eventuell sichtbar geworden. Zudem war der Jahresverlauf der beiden Kampagnenmittelwerte annähernd parallel. Folglich konnte eine Verfälschung der TDR-Messung für S16 nicht ausgeschlossen werden; der deutliche Unterschied zwischen den  $\theta$ -Werten von S15 u S16 konnte jedoch als signifikant angesehen werden. Ebenfalls zwischen S15 und S16 signifikant verschieden waren die Unterschiede der verdunsteten Wassermengen. Wie

**Tabelle 5.3:** Zusammenfassung der meteorologischen bzw. systemspezifischen Parameter Lufttemperatur ( $\overline{T_L}$ ), Bodentemperatur ( $\overline{T_B}$ ), relative Luftfeuchtigkeit ( $\overline{RH}$ ), volumetrischer Wassergehalt ( $\theta$ ), Wasserverlust ( $V_W$ ) und Druckdifferenz ( $p_\Delta$ ) für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für das unbepflanzte Referenzsegment (S15) und den bepflanzten Bodenfilter (S16).

	$\overline{T_L}$ (°C)	$\overline{T_B}$ (°C)	$\overline{RH}$ (%)	$\theta$ (%)	$V_W$ ( $L d^{-1}$ )	$p_\Delta$ (hPa)	
S15	FEB 08	9,3±3,1	7,4±2,6	68±8	19,7±0,3	9±4	6,1±3,0
	APR 08	10,1±4,3	8,5±2,5	68±12	21,4±3,5	8±4	5,4±2,2
	JUN 08	25,9±4,5	20,9±2,2	49±8	25,9±0,6	21±6	5,0±1,7
	AUG 08	20,8±2,2	21,2±1,3	52±8	18,4±0,9	31±6	6,9±2,1
	OKT 08	14,6±3,8	13,3±1,1	78±7	14,7±1,2	22±8	6,7±3,1
	FEB 09	2,8±2,9	3,0±1,7	73±9	19,5±0,5	10±14	7,2±3,4
	MAI 09	17,6±9,6	14,4±7,6	45±18	16,0±6,3	25±9	6,3±4,2
	AUG 09	20,7±5,6	17,3±4,5	47±14	13,9±3,4	12±16	3,9±1,7
S16	OKT 09	13,2±9,1	11,4±7,0	61±23	14,6±5,1	21±20	4,5±2,0
	FEB 08	8,7±3,0	7,4±2,1	66±8	2,7±0,1	26±4	6,1±3,0
	APR 08	9,9±4,2	8,6±1,8	68±11	3,0±2,5	20±13	5,4±2,2
	JUN 08	18,6±2,8	19,2±1,7	68±1	6,0±0,2	64±6	5,0±1,7
	AUG 08	25,0±3,0	20,4±0,9	64±6	3,2±0,2	81±35	6,9±2,1
	OKT 08	12,4±1,9	12,9±0,7	91±2	5,3±0,4	38±7	6,7±3,1
	FEB 09	2,7±2,2	4,2±0,9	74±10	7,4±0,4	21±6	7,2±3,4
	MAI 09	13,4±7,4	13,4±6,9	61±21	3,4±1,9	46±21	6,3±4,2
AUG 09	15,8±4,4	16,2±4,3	67±20	2,7±0,7	23±28	3,9±1,7	
OKT 09	9,9±7,4	11,1±6,1	76±24	1,9±0,6	26±21	4,5±2,0	

in Abschnitt 4.1 beschrieben kann der Parameter  $V_W$  auf die Evapotranspiration, der Summe aus physikalischer Evaporation und pflanzlicher Transpiration, zurückgeführt werden. Für diesen Parameter wurden für die bepflanzte Versuchsvariante stets größere Werte ermittelt. Dabei zeigte sich, dass auch für die Untersuchungszeiträume im Winter, in denen pflanzliches Wachstum und aktive Transpiration nicht stattfanden,  $V_W$  für S16 um mindestens  $10 L d^{-1}$  über dem für S15 berechneten Wert lag (Kampagne Februar 2008). Da gezeigt werden konnte, dass die Evaporation gegenüber einem unbepflanzten System auch allein durch die Vergrößerung der Oberfläche erhöht wird [Wis02], können die Unterschiede von  $V_W$  auch für die Wintermonate erklärt werden. Zudem trug während Perioden pflanzlicher Aktivität die Transpiration der Pflanzen einen wesentlichen

Anteil des für S16 beobachteten Wasserverlustes bei. Dies zeigte sich auch daran, dass  $V_W$  während des Wachstums des Schilfs sprunghaft anstieg (vgl.  $V_W$  für April und Juni 2008:  $20 \pm 13$  bzw.  $64 \pm 6 \text{ L d}^{-1}$ ).

### 5.3.2.2 Statistische Auswertung

Um gezielt den Einfluss der Parameter auf die Volatilisierung von MTBE und Benzol zu untersuchen, ist aufgrund der erheblichen Datenmenge eine statistische Auswertung erforderlich. Die Vorstellung der möglichen und für die hier erhobenen Daten sinnvollen statistischen Verfahren erfolgte in Abschnitt 3.6. Als Grundlage für die statistische Auswertung dienten die während jeder Probennahmekampagne ermittelten täglichen Datenwerte der in Tabelle 5.3 beschriebenen Parameter und die täglich bestimmten Volatilisierungsraten. Zudem wurde der Einfluss der Konzentrationen der Schadstoffe im Zulaufwasser mit in die Liste der Variablen aufgenommen, da die Konzentrationen zum Teil tägliche Schwankungen zeigten, und sich somit auf die Volatilisierung auswirken könnten. Da im Juli 2009 der Grundwasserdurchsatz der Bodenfilter angehoben wurde, und infolge dessen Veränderungen im Volatilisierungsverhalten auftraten (siehe Abschnitt 5.3.1), wurden bei der statistischen Auswertung die Daten ab der Augustkampagne 2009 nicht berücksichtigt. Zudem sind nur komplette Datensätze (Fälle) für die Auswertung verwendet worden, d.h. es mussten für alle betreffenden Parameter (Variablen) Werte vorhanden sein. Eine Zusammenstellung der vollständigen Parameterdatensätze befindet sich in Anhang A.II.

Zur Übersicht der sich eventuell ergebende Abhängigkeiten ist im ersten Schritt eine Korrelation der Parameter mit den für die beiden Leitsubstanzen und zwei Versuchsvarianten ermittelten Volatilisierungsraten möglich. Die Ergebnisse dieser Auswertung, die Faktoren der Produkt-Moment-Korrelationen ( $r_{XY}$ ), sind in Tabelle 5.4 dargestellt. Zudem wurden die Korrelationsfaktoren unter Verwendung einer auf der  $t$ -Verteilung basierenden Teststatistik auf ihre signifikante Verschiedenheit von Null geprüft (Quantil der  $t$ -Verteilung 0,05 bzw. 0,01).

Der Parameter  $\overline{T_L}$  zeigte in allen Fällen von Null verschiedene  $r_{XY}$  mit einer Irrtumswahrscheinlichkeit kleiner 1%. Auch für den Parameter  $\overline{T_B}$  wurde diese Signifikanzstufe erzielt. Für S15 ergaben sich negative, für S16 positive Korrelationsfaktoren, wobei die  $r_{XY}$  für S16 größere Beträge erreichten, was auf eine stärkere Abhängigkeit zwischen der Volatilisierungsrate und  $\overline{T_B}$  für S16 hindeutet. Der negative lineare Zusammenhang zwischen der Volatilisierung im Referenzsystem und den Temperaturen der Luft und des Bodens lässt sich nicht näher begründen. Es kann jedoch von einer fehlerhaften Analyse

**Tabelle 5.4:** Produkt-Moment-Korrelationsfaktoren ( $r_{XY}$ ) der Korrelation zwischen der Volatiliserungsrate für MBTE bzw. Benzol und den meteorologischen bzw. systemspezifischen Parametern Lufttemperatur ( $\overline{T_L}$ ), Bodentemperatur ( $\overline{T_B}$ ), relative Luftfeuchtigkeit ( $\overline{RH}$ ), volumetrischer Wassergehalt ( $\theta$ ), Wasserverlust ( $V_W$ ), Druckdifferenz ( $p_\Delta$ ) und Zulaufkonzentration ( $c_{in}$ ) für die Probennahmekampagnen Februar 2008 bis Mai 2009 für das unbepflanzte Referenzsegment (S15) und den bepflanzten Bodenfilter (S16).

		$\overline{T_L}$	$\overline{T_B}$	$\overline{RH}$	$\theta$	$V_W$	$p_\Delta$	$c_{in}$
MTBE	S15	-0,61**	-0,66**	0,06	0,34*	-0,58**	0,03	-0,28
	S16	0,63**	0,76**	-0,36*	-0,54**	0,57**	-0,29	0,26
Benzol	S15	-0,44**	-0,39**	0,05	0,38**	0,39**	0,03	-0,18
	S16	0,80**	0,78**	-0,54**	-0,29*	0,72**	-0,19	0,34*

der Korrelation ausgegangen werden, da während der gesamten Untersuchungszeit nur sehr niedrige Volatiliserungsraten im Bereich der Hintergrundkonzentration vorlagen (siehe Abbildung 5.5). Bezüglich der relativen Luftfeuchte ist das Ergebnis der Korrelationsanalyse uneinheitlicher. Für S15 war weder für die Volatilisierung von MTBE noch von Benzol eine Abhängigkeit erkennbar. Mit  $r_{XY} = -0,36$  bzw.  $r_{XY} = -0,54$  für die Volatilisierung von MTBE bzw. Benzol für S16 sind beide Korrelationsfaktoren signifikant von Null verschieden. Für den volumetrischen Wassergehalt zeigt sich bezüglich des Vorzeichens ein zu  $\overline{RH}$  ähnliches Bild. Für S15 wurden positive  $r_{XY}$  ermittelt, während die Luftfeuchtigkeit für S16 negative  $r_{XY}$  lieferte. Die Beträge sind jedoch in allen Fällen nicht sehr hoch, auch wenn der Signifikanztest zugunsten der Alternativhypothese entschieden werden konnte. Auch für den Parameter  $V_W$  wurden von Null verschiedene Korrelationsfaktoren mit  $\alpha = 0,01$  berechnet. Dabei wurde für die Benzol-Volatilisierung aus dem bepflanzten Versuchssegment mit  $r_{XY} = 0,72$  der stärkste Zusammenhang zwischen der Volatilisierung und dem Parameter festgestellt. Für den Parameter  $p_\Delta$  lässt sich in keinem der Fälle ein Zusammenhang nachweisen. Gleiches trifft für die Zulaufkonzentration des Schadstoffes zu. Hier sind die Einflüsse der oben genannten Parameter auf die Volatilisierung als stärker einzustufen.

Nach Auswertung der Korrelationsanalyse lässt sich festhalten, dass offensichtlich ein klarer Zusammenhang zwischen der Volatiliserungsrate und der Luft- und Bodentemperatur besteht. Auch für die  $r_{XY}$  des Wassergehaltes und der relativen Luftfeuchtigkeit ergaben sich von Null signifikant verschiedene Werte. Eine Wertung des Einflusses einzelner Parameter lässt sich jedoch mit der Korrelationsanalyse nicht treffen, da Zusammenhänge zwischen Parametern gefunden wurden, welche als nicht voneinander

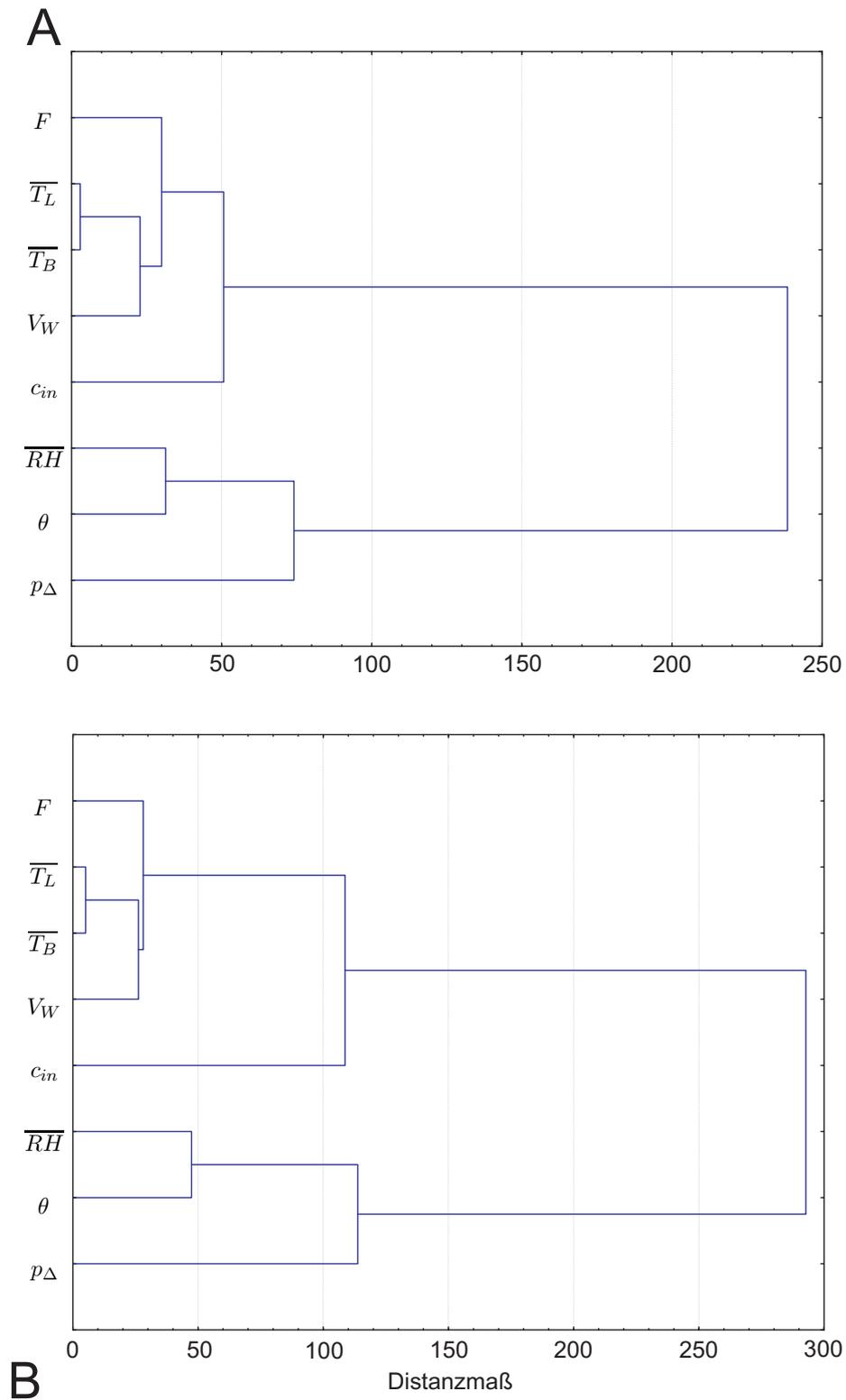
unabhängig angesehen werden müssen. Als Beispiel sei die positive Korrelation zwischen  $\overline{T}_L$  und  $\overline{T}_B$  genannt. Das Verfahren der Korrelationsanalyse ist nicht aussagekräftig genug, um die Volatilisierung eindeutig mit einer Variablen in Verbindung bringen zu können. Zudem kann eine Aussage über die gegenseitige Beeinflussung der Parameter und deren gemeinsame Wirkung auf die Volatilisierung nicht getroffen werden.

Eine eingehendere Untersuchung soll daher mit Hilfe einer hierarchischen Clusteranalyse erfolgen. Eine Beschreibung der hierfür nötigen Grundlagen und Voraussetzungen erfolgte in Abschnitt 3.6. Bei der Clusteranalyse ordnet sich die Volatilisierungsrate ( $F$ ) als Zielgröße in die Gruppe der Variablen ein. Verwendet wurde der Ward-Algorithmus. Dieser bietet hier den Vorteil, dass möglichst gleichgroße Cluster gebildet werden, sodass sich die Volatilisierungsrate in einen Cluster einordnen kann, welcher die zur Volatilisierungsrate ähnlichsten Parameter enthält. Vor Anwendung der Clusteranalyse wurde der für die Korrelationsanalyse verwendete Datensatz für MTBE und Benzol für die bepflanzte Verfahrensvariante über eine  $Z$ -Transformation standardisiert. In Abbildung 5.6 sind die Dendrogramme für MTBE und Benzol dargestellt.

Beide Dendrogramme zeigen zwei in etwa gleich große Cluster: Cluster 1 enthält die Volatilisierungsrate  $F$  und die Parameter  $\overline{T}_L$ ,  $\overline{T}_B$ ,  $V_W$  und  $c_{in}$ , während in Cluster 2 die Parameter  $\overline{RH}$ ,  $\theta$  und  $p_\Delta$  zusammengefasst sind. Die Dendrogramme für MTBE und Benzol unterscheiden sich dabei nur in der Ausprägung der Distanzen; das Muster der Zusammenfassung ist jedoch gleich. Die ähnlichsten Parameter waren in beiden Fällen die Luft- und Bodentemperaturen. In Cluster 1 erfolgt anschließend die Zusammenlegung mit  $V_W$ , bevor die Volatilisierungsrate zu diesen drei Parametern hinzukommt. Die Zulaufkonzentration wird als fünfte Variable mit dem höchsten Distanzmaß dieser Gruppe zugeordnet. Hier zeigt sich auch die größte Differenz zwischen den Dendrogrammen für MTBE und Benzol. Das Distanzmaß für die Eingruppierung von  $c_{in}$  ist im Falle des Benzols mehr als doppelt so groß wie das für die MTBE-Zulaufkonzentration. Der zweite Cluster umfasst die Parameter  $\overline{RH}$ ,  $\theta$  und  $p_\Delta$ . Die Werte der Parameter dieser Gruppe sind damit der Volatilisierungsrate am wenigsten ähnlich.

Die Clusteranalyse lieferte nach der ersten Einstufung möglicher Abhängigkeiten über die Produkt-Moment-Korrelation drei wichtige Erkenntnisse, welche als Ergebnis der statistischen Auswertung für den bepflanzten Bodenfilter festgehalten werden können:

1. Die Parameter  $\overline{T}_L$  und  $\overline{T}_B$  waren sich sehr ähnlich und übten zusammen mit  $V_W$  den größten Einfluss auf die Volatilisierung aus.
2. Obwohl kein linearer Zusammenhang zwischen  $F$  und  $c_{in}$  gefunden wurde, verhielt



**Abbildung 5.6:** Dendrogramme für die Volatilisierungsrates ( $F$ ) von MTBE (A) und Benzol (B) und die Parameter  $\overline{T}_L$ ,  $\overline{T}_B$ ,  $\overline{RH}$ ,  $\theta$ ,  $V_W$ ,  $p_\Delta$  und  $c_{in}$  für die Probennahmekampagnen Februar 2008 bis Mai 2009 für den bepflanzten Bodenfilter.

sich die Zulaufkonzentration ähnlicher zur Volatilisierungsrate als die Parameter  $\overline{RH}$ ,  $\theta$  bzw.  $p_{\Delta}$ . Diese Ähnlichkeit war für MTBE stärker zu beobachten als für Benzol.

3. Für  $\theta$  wurden signifikant von Null verschiedene Korrelationsfaktoren ermittelt. Bei der Clusteranalyse ordnet sich der Wassergehalt allerdings in die Gruppe der zur Volatilisierungsrate unähnlichsten Parameter ein.

Die Temperaturabhängigkeit der Volatilisierung lässt sich auf den Einfluss der Temperatur auf die Transport- und Verteilungsprozesse zurückführen, welche die Volatilisierung bestimmen. Dabei sind besonders die Prozesse Verteilung und Transport in der ungesättigten Bodenzone zu berücksichtigen, also der Henry- und effektive Diffusionskoeffizient. Insbesondere der Henry-Koeffizient ist stark temperaturabhängig. Da über dieses Gleichgewicht die Schadstoffmenge bestimmt wird, welche aus der wässrigen Phase in die Gasphase der ungesättigten Bodenzone übergeht, ist die Volatilisierung ein von dieser Größe stark abhängiger Prozess. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die zur Gültigkeit des Henry-Gesetzes erforderlichen Gleichgewichtsbedingungen im Freiland in ungesättigten, homogen porösen Medien nicht immer angenommen werden können [Cho93]. Die Umwelteinflüsse ändern sich zum Teil so schnell, dass sich Gleichgewichtsbedingungen selten einstellen können. Bei der Betrachtung der Verteilungs- und Transportprozesse aus dem Boden in die Pflanze und innerhalb der Pflanze selbst ist die Temperatur nicht die primäre Einflussgröße. Hier spielen die physiko-chemischen Parameter der Kontaminanten eine größere Rolle, wie z.B. der  $K_{OW}$ -Wert. Der Einfluss der Temperatur auf die über die Pflanze in die Atmosphäre abgegebene Schadstoffmenge hängt mit der Evapotranspiration zusammen. Wie in den Dendrogrammen zu sehen, lässt sich zunächst eine Gruppierung der Temperaturen mit dem Wasserverlust im System beobachten, bevor die Volatilisierungsrate in die Gruppe eingeht. Da eine Schadstoffvolatilisierung über die Pflanze nur nach vorheriger Aufnahme in die Pflanze und Transport zusammen mit dem Transpirationsstrom erfolgen kann, ist die Ähnlichkeit des Parameters  $V_W$  mit der Volatilisierungsrate erklärbar. Es zeigt aber auch, dass aufgrund der gefundenen Abhängigkeit die Volatilisierung über die Pflanze für einen großen Teil der gesamten Volatilisierung verantwortlich gemacht werden kann (siehe Abschnitt 5.3.3.2).

Bezüglich des volumetrischen Wassergehaltes ließ sich in der Korrelationsanalyse ein linearer Zusammenhang mit der Volatilisierungsrate vermuten. Die Clusterauswertung zeigte jedoch, dass  $\theta$  in Relation zu den Parametern des ersten Clusters eine untergeordnete Rolle spielt. Zugleich sollte aber berücksichtigt werden, dass der Wassergehalt des unbepflanzten Referenzsystems immer deutlich über dem Wert für den bepflanzten

Bodenfilter lag. Er könnte also für die großen Unterschiede der Volatilisierung zwischen den Versuchsvarianten mit verantwortlich sein (siehe Abschnitt 5.3.3.1). Eine Beeinflussung der Volatilisierung durch den Wassergehalt kann nicht generell ausgeschlossen werden.

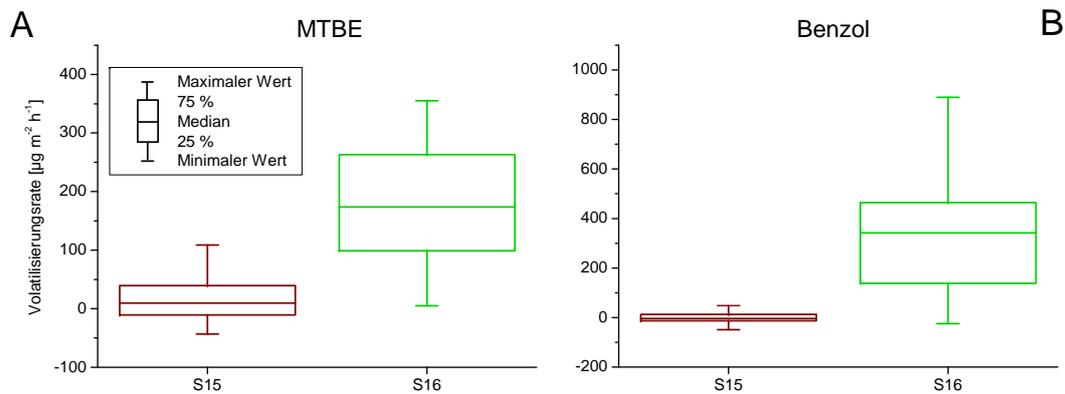
Der Zusammenhang zwischen Zulaufkonzentrationen und Volatilisierung ist nach statistischer Analyse als schwach einzustufen. Zugleich ist dieser Parameter derjenige, welcher sich am deutlichsten bei dem Vergleich der beiden Dendrogramme hervorhebt. Der engere Clusterzusammenschluss für MTBE kann sich auf die geringeren Schwankungen der absoluten Schadstoffkonzentration zurückführen lassen. Während die Zulaufkonzentration an Benzol um bis zu  $10 \text{ mg L}^{-1}$  variierte, blieb die MTBE-Zulaufkonzentration mit Schwankungen bis zu  $2 \text{ mg L}^{-1}$  stabiler. Dieser Zusammenhang zeigt, dass die absolute Schadstoffmenge im System eine für die Volatilisierung kennzeichnende Einflussgröße darstellt.

### 5.3.3 Einfluss der Bepflanzung

Eines der Ziele des applikativen Teils dieser Arbeit war es, den Einfluss der Bepflanzung auf das Volatilisierungspotential der Leitsubstanzen aus horizontal durchströmten Bodenfiltern zu untersuchen. Zur Beantwortung dieser Fragestellung wurden im Untersuchungszeitraum Kampagnen zeitgleich für das bepflanzte (S16) und unbepflanzte Referenzsegment (S15) durchgeführt. Unter der Annahme gleicher Voraussetzungen für die Volatilisierung lässt der direkte Vergleich der Volatilisierungsraten der Segmente S15 und S16 Aussagen zum Einfluss der Bepflanzung zu.

Schon die in Abbildung 5.5 dargestellten Volatilisierungsraten veranschaulichen, dass ein signifikanter Unterschied zwischen den beiden untersuchten Bodenfiltern festzustellen war: Für beide Leitsubstanzen wurden deutlich höhere Volatilisierungsraten für das bepflanzte *wetland* beobachtet. Zur Unterstützung dieser These sind in Abbildung 5.7 Box-Whisker-Plots für alle zwischen Juni 2008 und Mai 2009 bestimmten Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol beider Segmente dargestellt.

Aus der Abbildung geht hervor, dass sich die Quartilabstände für S15 und S16, d.h. die Wertebereiche der Volatilisierungsraten, in denen sich die mittleren 50% der jeweiligen Daten befinden, weder für MTBE noch für Benzol überschneiden. Aufgrund dieser Beobachtung kann eindeutig auf einen Einfluss der Pflanzen auf die VOC-Volatilisierung ausgegangen werden. Die Bepflanzung fördert die Volatilisierung beider Leitsubstanzen. Wird auf Grundlage der Interquartilwerte ein Verhältnis der Volatilisierungsraten gebildet, so zeigt sich, dass die MTBE- bzw. Benzol-Volatilisierungsraten des bepflanzten



**Abbildung 5.7:** Box-Whisker-Plots der Volatilisierungsraten der Probennahmekampagnen Juni 2008 bis Mai 2009 für den unbepflanzten (S15) und bepflanzten (S16) Bodenfilter für MTBE (A) und Benzol (B).

Bodenfilters 12-fach bzw. mehr als 60-fach größer sind als die für die Referenzfläche ermittelten Werte.

Die bei diesem Vergleich angesprochenen möglichen Störgrößen (Unterschiede der Lufttemperatur innerhalb der DACs während einer Kampagne bzw. der Strömungsverhältnisse innerhalb der DAC) können nicht für die hier beobachteten, großen Unterschiede der Volatilisierung zwischen dem bepflanzten und unbepflanzten *wetland* verantwortlich sein. Die Lufttemperaturen waren im hier relevanten Beprobungszeitraum nicht signifikant verschieden. Die mittleren DAC-Lufttemperaturen betragen  $16,1 \pm 4,5^\circ\text{C}$  für S15 bzw.  $14,3 \pm 3,5^\circ\text{C}$  für S16. Bezüglich der Strömungsverhältnisse waren zwar Unterschiede im Turbulenzgrad zwischen S15 und S16 feststellbar, was sich allerdings kaum auf die Volatilisierung auswirken sollte (siehe Diskussion in Abschnitt 5.1.2.1). Die für das bepflanzte *wetland* beobachtete deutlich größere Volatilisierung von MTBE und Benzol kann daher dem Einfluss der Bepflanzung zugeschrieben werden.

Die durch die Pflanzen hervorgerufene Promotion der Volatilisierung zugrundeliegenden Effekte sind sowohl der Prozess der Phytovolatilisierung als auch die durch das Wachstum der Pflanzen bzw. deren Wurzel- und Rhizomwerk hervorgerufene Veränderungen der pedologischen und hydrologischen Bodenstruktur des Sedimentes. Eine Quantifizierung dieser Einflussgrößen unter Feldbedingungen ist nur schwer möglich. Jedoch kann aufgrund der beobachteten Volatilisierungsraten das Ausmaß der beiden Prozesse relativ zueinander abgeschätzt werden.

### 5.3.3.1 Einfluss der Pflanzen auf die Bodenstruktur

Der Einfluss der Bepflanzung auf die Bodenstruktur äußert sich zum einen durch die Lockerung der Bodenstruktur durch das Wachstum von Wurzel- und Rhizomwerk. Dieser Effekt, welcher zur Bildung von sogenannten präferenzierten Fließwegen führt, ist bekannt und sein Einfluss auf die bodenbürtige Volatilisierung von VOCs wurde bereits diskutiert [Nar99]. Allerdings kann dieser Einfluss bei den hier gezeigten Versuchen eine nur untergeordnete Rolle spielen. Nach weiterem Wachstum des Rhizomwerkes über die Vegetationsperiode sollten sich gegen Ende eines Jahres höhere Volatilisierungsraten zeigen. Der Vergleich zwischen der Kampagne im April und Oktober 2008 zeigte jedoch ähnliche Volatilisierungsraten bei vergleichbaren Zulaufkonzentrationen (siehe Abbildung 5.5).

Als wesentlich bedeutender wird der Einfluss der Pflanzen auf den Wasserhaushalt der Bodenzone angesehen. In Abschnitt 5.3.2 wurden Daten der volumetrischen Wassergehalte der ungesättigten Bodenzone vorgestellt. Demnach war der volumetrische Wassergehalt in der vadosen Zone der unbepflanzten Referenzfläche immer größer als der des bepflanzten Bodenfilters. Aufgrund des höheren Wassergehaltes kommt es zu einer Verminderung der effektiven Diffusionskonstanten für die vadosen Zone, was zu einer Verringerung der Schadstoff-Luftkonzentration in der sich direkt oberhalb des Bodens befindlichen Grenzschicht führt. Gleiches beobachteten auch Choi *et al.* [Cho02] in Feldversuchen zum TCE-Fluss und Bartelt-Hunt und Smith [BH02] bei Untersuchungen von ungestörten Bodenkernen. Zudem konnte in Modellberechnungen, bei denen neben Auswirkungen des Wassergehaltes auf den Gasfluss im Boden auch Parameter wie die Tiefe des Grundwasserspiegels und die Temperatur der ungesättigten Zone untersucht wurden, gezeigt werden, dass der Wassergehalt den wichtigsten Einfluss auf den VOC-Fluss durch die ungesättigte Bodenzone hatte [Cho05]. Weiterhin wurde an bepflanzten Bodenfiltern beobachtet, dass *Phragmites*-Pflanzen auf die Mächtigkeit der ungesättigten Bodenzone einwirken und diese im Tagesverlauf um bis zu 10 cm heben und senken können [Rei06]. Dadurch kann zusätzlich zur Diffusion auch ein advektiver Stofftransport erfolgen, welcher den VOC-Fluss durch die ungesättigte Bodenzone erhöht.

### 5.3.3.2 Phytovolatilisierung

Aufgrund der ermittelten positiven Korrelation zwischen der Menge verdunsteten Wassers ( $V_W$ ) und der Volatilisierungsrate lässt sich festhalten, dass die Phytovolatilisierung für einen großen Teil der Unterschiede in der Volatilisierung zwischen dem bepflanzten

Segment und der unbepflanzten Referenzfläche verantwortlich sein muss. Diese These wird zudem durch die Beobachtung gestützt, dass die Volatilisierung für beide Leitsubstanzen in denjenigen Probennahmekampagnen sprunghaft ansteigt (Juni 2008 und Mai 2009), in denen die Pflanzen zuvor deutlich gewachsen waren.

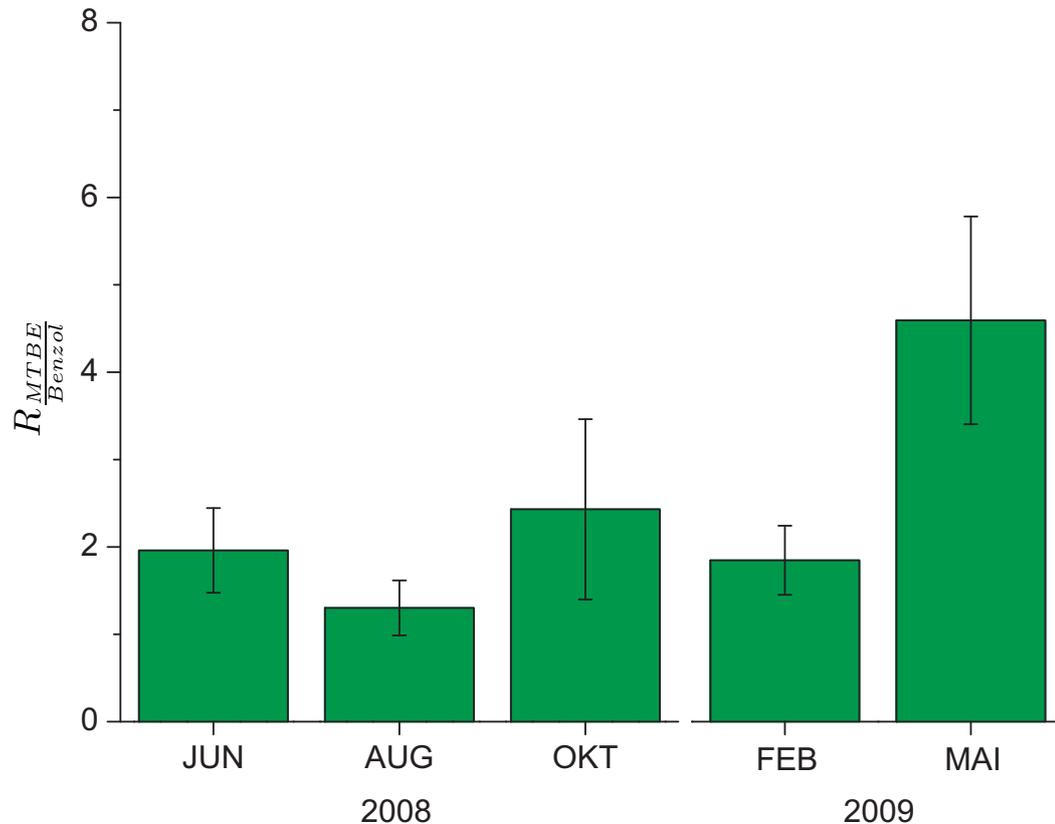
Im Hinblick auf die Quantifizierung der Phytovolatilisierung fehlen jedoch tragfähige Aussagen insbesondere zu Aufnahmezeiten der Substanzen in die Schilfpflanzen. Hieraus ergab sich die Notwendigkeit, die Pflanzen auf ihren Schadstoffgehalt zu untersuchen. Dazu wurden die in Kapitel 6 vorgestellten Versuche zur Charakterisierung der Schadstoffe in Pflanzenproben durchgeführt. Während der Schadstoffnachweis innerhalb einzelner Pflanzenkompartimente gelang, war es nicht möglich, Aufnahmezeiten der Schadstoffe in die Pflanzen anzugeben (siehe Diskussion in Abschnitt 6.2.2). Weiterhin muss für die Quantifizierung der Phytovolatilisierung die Menge der pro Pflanze aufgenommenen Wassermenge bekannt sein, welche unter Freilandbedingungen jedoch nicht zugänglich ist. Eine quantitative Bestimmung der Phytovolatilisierung kann aufgrund dieser Einschränkung bislang nur in präparierten Kammern im Labor erfolgen [BBA03].

### 5.3.4 Einfluss substanzspezifischer Größen

Um das Volatilisierungspotential von MTBE und Benzol vergleichen zu können, muss zunächst eine Vergleichbarkeit bezüglich der Zulaufkonzentration ( $c_{in}$ ) hergestellt werden, da diese für die Leitsubstanzen verschieden war (siehe Tabelle 3.1). Dabei wird nach Gleichung 5.1 das Verhältnis  $R_{\frac{MTBE}{Benzol}}$  der Volatilisierungsraten ( $F$ ) von MTBE und Benzol gebildet.

$$R_{\frac{MTBE}{Benzol}} = \frac{F_{MTBE} c_{in,Benzol}}{c_{in,MTBE} F_{Benzol}} \quad (5.1)$$

Für die Darstellung in Abbildung 5.8 wurden die Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol für den bepflanzten Bodenfilter (S16) für die Probennahmekampagnen Juni 2008 bis Mai 2009 verwendet und der Mittelwert und dessen Standardabweichung für eine Probennahmekampagne dargestellt. Nach Gleichung 5.1 ergibt sich ein Verhältnis von  $2,4 \pm 1,3$  über den gesamten hier betrachteten Untersuchungszeitraum. Wird das Verhältnis für die einzelnen Probennahmekampagnen aufgelöst dargestellt (Abb. 5.8), so zeigen sich zwischen den Probennahmen Unterschiede. Für die Kampagne im Mai 2009 wurde mit  $4,6 \pm 1,3$  der höchste Wert ermittelt, während das niedrigste Verhältnis für die Kampagne im August 2008 beobachtet wurde ( $1,3 \pm 0,3$ ). Die auf die Zulaufkonzentration bezogene Volatilisierung von MTBE war also über den gesamten



**Abbildung 5.8:** Verhältnis  $R_{\frac{MTBE}{Benzol}}$  der Volatilisierungsrates von MTBE und Benzol der Probennahmekampagnen Juni 2008 bis Mai 2009 für den bepflanzten Bodenfilter (S16).

Untersuchungszeitraum größer als die von Benzol.

Bei der Suche nach der möglichen Erklärung für dieses Ergebnis sollten sowohl die substanzspezifischen Größen ( $K_{AW}$ ,  $K_{OC}$ ,  $K_{OW}$ ,  $v_p$ , siehe Tabelle 2.1) als auch die biotische Degradation der Komponenten im System Boden-Pflanze in Betracht gezogen werden. Geht man von den reinen physikalisch-chemischen Gesetzmäßigkeiten aus, welche die bodenbürtige Volatilisierung bestimmen, wäre die Volatilisierung von Benzol begünstigt. Hier ist als wesentliche Größe die Henry-Verteilung zu nennen. Auch in die theoretische Beschreibung des effektiven Diffusionskoeffizienten geht die Henry-Konstante ein (siehe Gleichungen 2.6 und 2.7). Benzol weist bei 25 °C mit  $K_{AW} = 0,22$  eine zwei- bis 10-fach größere dimensionslose Henry-Konstante als MTBE ( $K_{AW} = 0,02 - 0,12$ ) auf. Unter angenommenen Gleichgewichtsbedingungen würde sich somit eine höhere Benzol-Konzentration in der Gasphase der vadosen Zone einstellen, welche über den effektiven diffusiven Transport zu einer höheren Konzentration in der den Bodenfilter überströmenden Luft führen würde. Die Annahme von Gleichgewichtsbedingungen kann

für die hier durchgeführten Versuche jedoch nicht getroffen werden (siehe Diskussion zur Temperaturabhängigkeit der Volatilisierung, Abschnitt 5.3.2.2). Zudem haben Spencer *et al.* [Spe88] für die direkte Bodenvolatilisierung von organischen Chemikalien einen kritischen Wert von  $K_{AW} \ll 2,65 \cdot 10^{-5}$  festgesetzt, unter dem aufgrund von Grenzflächeneffekten die Volatilisierung deutlich verschieden ist. Weder Benzol noch MTBE erreichen diesen Wert.

Die reale Volatilisierung aus dem System Boden-Pflanze lässt sich daher nicht auf die Unterschiede physikalisch-chemischer Charakteristika zurückführen.

Als maßgebliche Größe muss hier der biotische Abbau genannt werden, welcher sich für beide Leitsubstanzen sowohl in der gesättigten und ungesättigten Bodenzone als auch in der Pflanze erheblich unterscheidet. In Abschnitt 4.2 wurde bereits auf die bessere Verwertbarkeit von Benzol gegenüber MTBE durch in der Bodenzone ansässige Mikroorganismen eingegangen. Die im Vergleich zu MTBE geringere Volatilisierung von Benzol kann somit durch die schnellere und daher effektivere mikrobielle Degradation von Benzol begründet werden. Da diese zusätzlich im Kapillarraum der ungesättigten Bodenzone stattfindet [Lah99, Her00, Hoh06], wird die Benzol-Volatilisierung nach dem Übergang von der wässrigen Phase in die Bodengasphase weiter erniedrigt. Auch bei dem innerhalb der Pflanze stattfindenden Metabolismus liegen für Benzol schnellere Abbauraten vor. Die Benzol-Metabolisierung in Pflanzen (Pappeln) wurde bereits nachgewiesen [Col02], während für *Phragmites* keine MTBE-Degradation beobachtet wurde [Tra03]. Bei der Charakterisierung der Leitsubstanzen in den Schilfpflanzen konnte ein von der Wuchshöhe abhängiges, für beide Kontaminanten charakteristisches Konzentrationsprofil beobachtet werden (siehe Abschnitt 6.2.1). Zudem beschreiben Burken und Schnoor [Bur99b] größere Phytovolatilisierungsraten mit zunehmendem Dampfdruck. Mit einem 2,5-fach höherem Dampfdruck von MTBE im Vergleich zu Benzol kann ein gesteigertes Phytovolatilisierungspotential von MTBE angenommen werden.

In Bezug auf den Einfluss substanzspezifischer Parameter auf die Volatilisierung sollte weiterhin auf den möglichen Einfluss von Sorptionsprozessen in den Kompartimenten Boden und Pflanze eingegangen werden, da die Leitsubstanzen aufgrund ihrer Hydrophobizität ein unterschiedliches Volatilierungsverhalten zeigen könnten. Durch Sorption an der organischen Bodenmatrix kann zum einen die Volatilisierung aus dem Boden direkt beeinflusst werden. Zum anderen verringert sich die Verfügbarkeit der Stoffe für die Aufnahme in die Pflanze, was eine Verringerung der Phytovolatilisierung zur Folge hat. Weiterhin ist von einer Akkumulation der Schadstoffe in lipidischen

Pflanzenteilen auszugehen. Für diese Prozesse sind die substanzspezifischen Parameter  $K_{OC}$  und  $K_{OW}$  bestimmend.

Bei der Auswertung zur Bestimmung der Volatilisierung von MTBE und Benzol wurde generell auf die Berücksichtigung von Sorptionsprozessen verzichtet und es wurde ein Fließgleichgewicht angenommen, da die hier vorgestellten Untersuchungen erst mehr als sechs Monate nach Inbetriebnahme der Bodenfilter begannen. In der Anfangsphase des Betriebs der *wetlands* ist die Sorption aufgrund der hohen Adsorptionskapazität des vorher nicht exponierten Filtermaterials ohne Zweifel zu berücksichtigen. Nach Erreichen des Fließgleichgewichtes werden die organischen Schadstoffe jedoch durch reversible Sorption nur zurückgehalten; eine Netto-Abnahme an Schadstoffmenge, welche einen Unterschied in der Volatilisierung erklären könnte, findet nicht mehr statt [Imf09]. Zudem unterliegt die organische Bodenmatrix einem permanenten Abbau bzw. einer Neubildung [BBA00]. Zusammen mit dem kontinuierlichen Schadstoffeintrag in das System sind damit theoretisch die Voraussetzungen für Fließgleichgewichtsbedingungen gegeben.

Ähnliches gilt für die Akkumulation der Kontaminanten in lipophilen Pflanzenteilen. Die Berücksichtigung dieses Prozesses müsste erst bei der Betrachtung von stark lipophilen Stoffen und bei langen, verholzten Pflanzenteilen (z.B. bei Bäumen) erfolgen.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die größere relative Volatilisierung von MTBE gegenüber Benzol sowohl durch die höhere Neigung von MTBE zur Phytovolatilisierung als auch durch die für Benzol wesentlich schnellere biotische Degradation während der Transportprozesse durch den Bodenfilter zustande kommt.

## 5.4 Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust

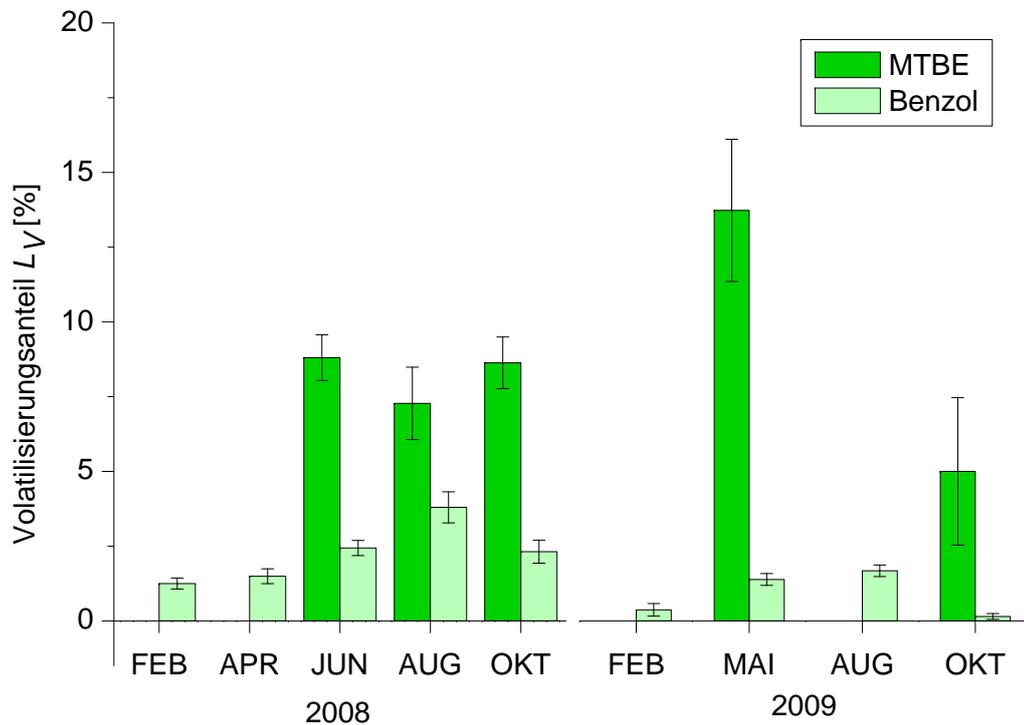
Neben der Ermittlung von absoluten Zahlen zur Volatilisierung von MTBE und Benzol war es ein Ziel des applikativen Teils dieser Arbeit, den Anteil der Volatilisierung am gesamten Kontaminantverlust im System aufzuklären. Somit wäre ein wichtiger Schritt hin zu einer quantitativen Beschreibung der zur Dekontamination führenden Prozesse im System des bepflanzten Bodenfilters mit seinen Kompartimenten Boden, Pflanze und Atmosphäre gelungen. Die Aufstellung dieser Massenbilanzen wurde ausführlich in Abschnitt 2.2.4 des einleitenden Kapitels beschrieben. In die Massenbilanz fließen nach Gleichung 2.13 neben dem Verlust in die Atmosphäre die Aufnahme und der Metabolismus in der Pflanze sowie die mikrobielle Kontaminantdegradation ein.

Die Berechnung des Anteils der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust wurde im

Abschnitt 3.5.2.3 vorgestellt. Über einen Bilanzierungszeitraum von 24 h wurden die absoluten Mengen der Schadstoffe in der Gasphase auf die Differenz der absoluten Schadstoffmenge im Zu- und Ablaufstrom des den Bodenfilter durchströmenden Wassers ermittelt (Gleichung 3.6). Für die Probennahmekampagnen wurden anschließend Mittelwerte gebildet, welche zusammen mit der Standardabweichung des Mittelwertes für MTBE und Benzol für den bepflanzten Bodenfilter in Abbildung 5.9 dargestellt sind.

Da für MTBE die Bestimmung der Volatilisierung erst ab Juni 2008 erfolgte, sind für die Probennahmen im Februar und April 2008 keine Aussagen zum Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust verfügbar. Im ersten Untersuchungsjahr lag der Anteil der Volatilisierung für MTBE zwischen 7 und 9 %. Im Februar 2009 war ein deutlicher Rückgang des Volatilisierungsanteils festzustellen, während die erste Probennahmekampagne nach Beginn der Vegetationsperiode im Mai 2009 mit 14 % den größten Wert zeigte. Nach Umstellung der Zulaufmenge im Juli 2009 wurde für den Gesamtmasseverlust eine negative Größe berechnet (siehe Abbildung 4.2), so dass eine Massenbilanzierung nicht möglich war. Im Oktober betrug der Anteil der Volatilisierung 5 % ; allerdings zeigten sich während dieser Kampagne die höchsten relativen Abweichungen der Werte innerhalb einer Kampagne. Für MTBE kann für den gesamten Untersuchungszeitraum ein Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust von  $8 \pm 4$  % genannt werden. Für Benzol ergaben sich in allen Probennahmen kleinere Werte. Für die Winter- und Frühlingskampagne im Jahr 2008 wurden 1,2 bzw. 1,5 % ermittelt. Im August 2008 stieg der Volatilisierungsanteil auf den höchsten Wert von 3,8 % an. Im darauffolgenden Sommer lag der Anteil der Volatilisierung wiederum deutlich niedriger. Für Oktober 2009 war der Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust vernachlässigbar gering. Über den gesamten Beobachtungszeitraum lässt sich für Benzol ein Volatilisierungsanteil von  $2 \pm 1$  % angeben. Im Vergleich zu dem für MTBE berechneten Anteil ist dieser Wert sehr gering.

Der Unterschied der Volatilisierungsanteile zwischen den beiden Kontaminanten liegt im unterschiedlichen Verhalten der Leitsubstanzen bezüglich der biotischen Degradation und der Phytovolatilisierung begründet. Eine ausführliche Diskussion zur Einschätzung der Prozesse, welche das charakteristische Verhalten der Leitsubstanzen erklären, wurde im vorherigen Abschnitt (5.3.4) geführt. Hier soll vielmehr auf die Auswirkungen der Ergebnisse auf die Massenbilanzierung der Stoffe im System des bepflanzten Bodenfilters eingegangen werden.



**Abbildung 5.9:** Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust  $L_V$  von MTBE und Benzol für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für den bepflanzten Bodenfilter.

Die hier vorgestellten Ergebnisse führen zu der Feststellung, dass der Anteil der Volatilisierung für MTBE bis zu 10 % betragen kann; für Benzol wurde ein maximaler Anteil von weniger als 3 % ermittelt. Unter Berücksichtigung der weiteren Terme der Massenbilanz folgt daraus, dass die Aufnahme in die Pflanze und die mikrobielle Degradation für über 90 % des Kontaminantverlustes verantwortlich sein müssen. Dieses Ergebnis steht in guter Übereinstimmung mit vergleichbaren Untersuchungen zur Charakterisierung von *wetlands* zur Reinigung von mit VOCs kontaminierten Wässern. So wurde für Toluol in einem mit Luzernen bepflanzten Laborreaktor ein Volatilierungsanteil von unter 1 % bestimmt und der Hauptteil der Schadstoffeliminierung der mikrobiellen Degradation zugesprochen [Nar95a]. In einem mit Pappeln bepflanzten, vertikal durchströmten *wetland* wurde der Volatilierungspfad von PCE ebenfalls als untergeordneter Prozess eingestuft [Jam09]. Zhang *et al.* [Zha00] halten für die MTBE-Volatilisierung aus einem mit Luzernen bepflanzten System einen Beitrag von ca. 20 % fest, was im Vergleich zu den hier charakterisierten, mit *Phragmites* bepflanzten Bodenfiltern ein deutlich größerer Wert ist. Für Monochlorbenzol wurde in einem ebenfalls mit *Phragmites* bepflanzten Bodenfilter ein Anteil der Volatilisierung am Gesamtschadstoffverlust von maximal 10 %

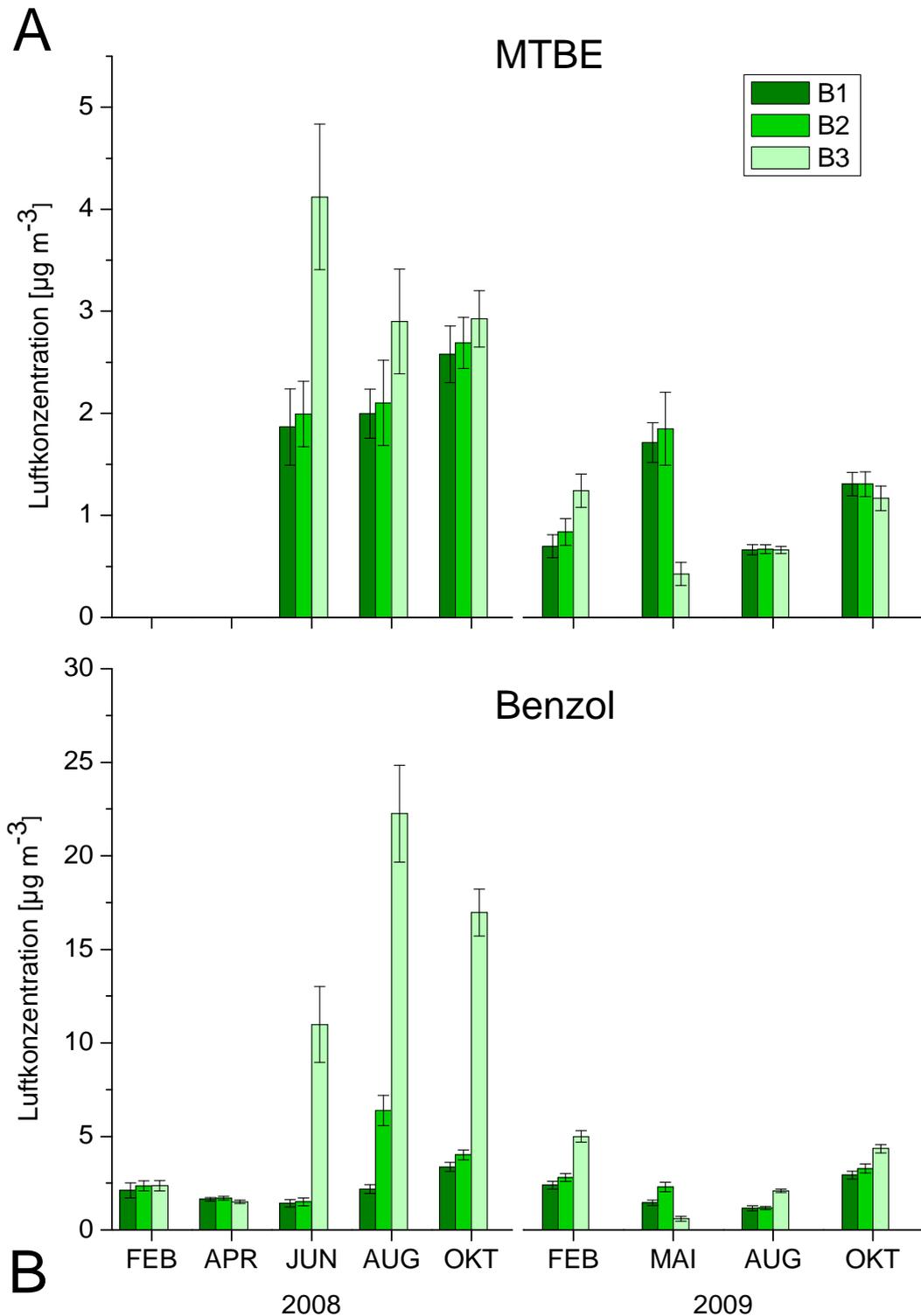
ermittelt [Rei06], wobei parallel durchgeführte Studien zum mikrobiellen Abbau das große Abbaupotential von Mikroorganismen in der Bodenzone bestätigten [Bra08]. Eine Quantifizierung dieses Degradationspfades konnte jedoch nicht vorgenommen werden. Die Autoren der oben zitierten Studien weisen geschlossen daraufhin, dass zur Charakterisierung der Massenbilanzen weitere Untersuchungen insbesondere unter Freilandbedingungen erforderlich sind. Mit den in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnissen zum Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust konnten diesbezüglich wesentliche Erkenntnisse erlangt werden.

## 5.5 Ortsaufgelöste Messung der Luftkonzentration in der DAC

Neben der Beprobung des An- und Abstromrohres der DAC zur Bestimmung der Volatilisierungsraten, also der integralen Beprobung der DAC, wurde für den bepflanzten Bodenfilter mit Hilfe von Lanzen ein vertikales Profil in der Mitte der DAC ortsaufgelöst beprobt. Die Durchführung dieser Messungen ist in Abschnitt 3.3.2.4 beschrieben. Diese zusätzliche ortsaufgelöste Probennahme diente dem Zweck, eventuell auftretende Schwankungen der Schadstoffkonzentration in bestimmten Lufthorizonten innerhalb der DAC festzustellen, und die Ergebnisse mit der integralen Beprobung des An- und Abstromrohres vergleichen zu können.

In Abbildung 5.10 sind die Ergebnisse der ortsaufgelösten Beprobung der S16-DAC für MTBE und Benzol für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 dargestellt. Die Probennahmepunkte B1, B2 und B3 befanden sich in einer Höhe von 150, 100 und 50 *cm* über dem Boden und in einer Entfernung von 250 *cm* vom Zulauf (siehe Abbildung 3.5).

Für die Kampagne im Juni 2008 zeigte sich, dass die Luftkonzentrationen von MTBE für die oberen Probennahmepunkte B1 und B2 annähernd gleich waren, während sich für den unteren Punkt B3 eine um etwa zweifach höhere Luftkonzentration von  $4 \mu\text{g m}^{-3}$  nachweisen ließ. Dieser räumliche Unterschied war für die nachfolgenden Kampagnen des Jahres 2008 nicht mehr zu beobachten. Die Luftkonzentration für B3 war zwar im Mittel leicht erhöht, lag aber innerhalb der Varianz der Messungen der oberen Probennahmepunkte. Für das Untersuchungsjahr 2009 wurden im Vergleich zu den Vorjahresmessungen für alle Kampagnen geringere Luftkonzentrationen ermittelt. Zudem war für alle Kampagnen kein signifikanter Trend in der räumlichen Verteilung der Luftkonzentration festzustellen. Einzige Ausnahme bildet die Messung der Probennahmeposition B3 für die Kampagne im Mai 2009. Hier wurde eine Luftkonzentration von



**Abbildung 5.10:** Luftkonzentration von MTBE (A) und Benzol (B) für das vertikale Beprobungsprofil (B1-B3, 50-150 cm über dem Boden) für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für den bepflanzten Bodenfilter.

$0,4 \mu\text{g m}^{-3}$  ermittelt, während für die oberen beiden Probennahmepunkte Luftkonzentrationen um  $1,8 \mu\text{g m}^{-3}$  gemessen wurden.

Die orts aufgelöste Beprobung von Benzol ergab für die ersten beiden Probennahmekampagnen im Jahr 2008 für alle Positionen nicht signifikant verschiedene Werte zwischen  $1,5$  und  $2,3 \mu\text{g m}^{-3}$ . Für die Juni-Kampagne zeigte sich für die Probennahme position B3 eine deutlich größere Luftkonzentration im Vergleich zu den Positionen B1 und B2. Diese Beobachtung traf ebenfalls für die folgenden Kampagnen im August und Oktober 2008 zu. Während der August-Kampagne erreichte die Benzol-Konzentration am Probennahmepunkt B3 ihren maximalen Wert von  $22 \mu\text{g m}^{-3}$ . Gegenüber dem obersten Probennahmepunkt B1 war dieser Wert ca. 10-fach höher. Wie für MTBE wurden im zweiten Untersuchungsjahr im Allgemeinen geringere Luftkonzentrationen bestimmt. Zudem zeigte sich, dass die während der Sommer- und Herbst-Kampagnen im Jahr 2008 deutlich höheren Luftkonzentrationen für B3 bei den Kampagnen im Jahr 2009 nicht festzustellen waren.

Mit dem Ansatz der orts aufgelösten Messmethodik lässt sich ein genaueres Profil der Schadstoffverteilung als mit der integralen Beprobung ermitteln. Ein wesentlicher Nachteil ist jedoch, dass die Auswertung der Ergebnisse nicht zu einer Berechnung von Raten führt, da das Probennahmevervolumen nicht auf eine die DAC durchströmende Luftmenge bezogen werden kann. Es ist nur die Bestimmung der mittleren Luftkonzentration für den Probennahmezeitraum möglich. Aus diesem Grund ist der für die Bewertung der Volatilisierung relevante Informationsgehalt deutlich geringer. Für die Einschätzung der zur Volatilisierung von MTBE und Benzol führenden Transport- und Verteilungsprozesse bietet diese Methode jedoch die Möglichkeit, auf die in Abschnitt 5.3 diskutierten Ergebnisse einzugehen.

Anhand des deutlichen Anstieges der Luftkonzentrationen am Probennahmepunkt B3 für Benzol während der Kampagne im Juni 2008 ließ sich, zeitgleich mit dem Beginn des Wachstums der Pflanzen, unabhängig von der Gegenüberstellung zur unbepflanzten Referenzfläche der Einfluss der Bepflanzung auf die Volatilisierung feststellen. Da sich die Zunahme in der Luftkonzentration für Benzol nur im bodennahen Bereich zeigte, kann angenommen werden, dass sich der Beginn der pflanzlichen Aktivität auf die pedologischen Eigenschaften des Bodens auswirkte, und dass der Transport von Benzol innerhalb der Pflanze nicht bis in höher gelegene Pflanzenteile stattfand. Der Nachweis beider Substanzen und deren Konzentration in Abhängigkeit von der Pflanzenhöhe ist in Abschnitt 6.2.1 beschrieben. Dabei konnte der Unterschied zwischen den beiden Substanzen in der räumlichen Verteilung innerhalb der Pflanze nachgewiesen werden

(siehe Abbildung 6.6), welcher die geringere Luftkonzentration von Benzol in den oberen Luftschichten erklärt.

Weiterhin kann aus der Verschiedenheit im vertikalen Profil für MTBE und Benzol geschlossen werden, dass die Strömungsverhältnisse innerhalb der DAC nicht für das vertikale Profil verantwortlich sein können. Aufgrund der annähernd gleichen Dampfdrücke beider Substanzen müssten Strömungseffekte zu einem ähnlichen vertikalen Profil führen. Zumindest für das erste Probennahmejahr waren aber deutlich unterschiedliche vertikale Profile zu beobachten.

Die ortsaufgelöste Beprobung bestätigt die in Abschnitt 5.3.3 gezogenen Schlussfolgerungen, dass sich die Bepflanzung des Bodenfilters grundlegend auf die Volatilisierung der Leitsubstanzen auswirkt und verdeutlicht den für MTBE und Benzol ermittelten Unterschied bezüglich Transportverhalten und Volatilisierungspotential (5.3.4). Zusammenfassend lässt sich zudem festhalten, dass eine Gasprobennahme an bestimmten Punkten eines *wetlands* zu einer Unter- bzw. Überbewertung der Volatilisierung führen kann. Diese Unsicherheiten wurden mit dem integralen DAC-Beprobungsansatz, wie er in dieser Arbeit entwickelt wurde, generell ausgeschlossen.

## 5.6 Diskussion der Gasprobennahme und DAC-Probennahmetechnik

### 5.6.1 Optimierte Gasprobennahme

Die nach den in Abschnitt 5.1.1 gezeigten Optimierungsschritten umgesetzte Gasprobennahme zur Erfassung von MTBE und Benzol aus Luftproben konnte erfolgreich zur Bestimmung der Volatilisierung und Hintergrundkonzentration verwendet werden. Dabei kamen sowohl die aktive Probennahme als auch die passive Sammeltechnik zum Einsatz. Der Vergleich der beiden Anreicherungstechniken zur Erfassung der Hintergrundkonzentrationen zeigte unter Berücksichtigung der nicht exakt übereinstimmenden Probennahmepositionen eine gute Übereinstimmung. Auch Hellén *et al.* [Hel02] berichten über zufriedenstellende Resultate bei dem Vergleich zwischen passiver und aktiver Probennahme. Felduntersuchungen zur Überwachung von Benzol-Konzentrationen in Umgebungsluft haben zudem gezeigt, dass die passive Probennahme mit *Radiello*-Sammlern ein geeignetes und kostengünstiges Verfahren darstellt [Coc09]. Der für passive Sammeltechniken mögliche Analytverlust durch Rückdiffusion [Bat02a] wurde während der hier durchgeführten Untersuchungen nicht beobachtet.

Bei der routinemäßigen Anwendung der kommerziell erhältlichen *Radiello*-Sammler sollte jedoch berücksichtigt werden, dass die zur Ermittlung der Luftkonzentration notwendige Aufnahmezeit eine vom Hersteller empirisch ermittelte Konstante ist, welche neben der Temperatur auch von der Konzentration der Analyten und von äußeren Parametern wie Temperatur und Anströmgeschwindigkeit abhängig sein kann. Sie wird zwar über die während der Expositionsdauer herrschende Temperatur korrigiert (siehe Gleichung 3.9). Die Beeinflussung der Aufnahmezeit durch unterschiedliche Anströmgeschwindigkeiten kann jedoch trotz der porösen Membran nicht ausgeschlossen werden [PC05]. Ein weiterer Nachteil, welcher auch durch die den *Radiello*-Sammlern eigene radiale Symmetrie nicht überbrückt werden kann, ist die im Vergleich zur aktiven Probennahme längere Probennahmezeit, welche keine Informationen zu möglichen kurzzeitigen Konzentrationsspitzen zulässt. Für den Einsatz als einfache und verlässliche Feldmethode zur Langzeitüberwachung mit der Möglichkeit einer guten räumlichen Auflösung bieten die *Radiello*-Sammler jedoch alle Vorzüge der passiven Probennahme und wurden in dieser Arbeit erstmals zur Bestimmung von MTBE in Umgebungsluft erfolgreich erprobt.

Für die Quantifizierung der Volatilisierungsrate, welche für die Ermittlung des Volatilisierungsanteils am Gesamtschadstoffverlust in einem *constructed wetland* benötigt wurde, hat sich die optimierte aktive Probennahme bewährt. Diese ist jedoch mit einem größeren experimentellen Aufwand im Feld verbunden. Die Verwendung der Doppelphasen-Röhrchen TNX/CS106 war notwendig, da sich eine zufriedenstellende Wiederfindung von MTBE nur auf dieser Kombination von Adsorptionsmaterialien zeigte (siehe Abbildung 5.1). Ein weiterer Vorteil der verwendeten Adsorbentien war deren Hydrophobizität [Det02]. Dieser Faktor ist bei der Probennahme an einem *wetland* besonders ausschlaggebend, da mit einer hohen Luftfeuchtigkeit gerechnet werden muss. So kam es bei der GC/MS-Analyse nach Thermodesorption von *Radiello*-Röhrchen, welche mit dem graphitierten Ruß Carbograph 4 befüllt sind, mehrfach zu einer wasserinduzierten Übersättigung des massenselektiven Detektors. Dies wurde für die TNX/CS106-Röhrchen nicht beobachtet. Artefakte durch die thermische Belastung des Adsorptionsmaterials während der Thermodesorption [Bro96] in Form von Benzol- bzw. Toluol-Peaks wurden in kleinem Maße beobachtet, konnten jedoch durch Messung von Blindproben eindeutig als solche identifiziert werden. Aufgrund der deutlich größeren thermischen Labilität von CS106 im Vergleich zu TNX [Det03] wurde eine maximale primäre Desorptionstemperatur von 190 °C eingestellt. Diese war zur vollständigen Desorption der Analyten vom stärkeren Adsorbens TNX ausreichend, wie

Versuche zur Mehrfachextraktion zeigten.

### 5.6.2 Entwicklung und Routinebetrieb der DAC-Probennahmetechnik

Die zur Bestimmung der Volatilisierung von MTBE und Benzol aus bepflanzten Bodenfiltern in dieser Arbeit entwickelten DACs wurden über eine Reihe von Kontrollversuchen bezüglich ihrer Leistungsfähigkeit validiert, und konnten nach Optimierung der Betriebsparameter routinemäßig betrieben werden. Die entwickelte DAC-Probennahmetechnik eignete sich zur Bestimmung der komplexen Volatilisierungsprozesse aus den Bodenfiltern. Auf dieser Grundlage konnten differenzierte Aussagen zur Volatilisierung von MTBE und Benzol und zu den die Volatilisierung beeinflussenden Parametern getroffen werden.

Die erfolgten Validierungsmaßnahmen veranschaulichten die Robustheit und Leistungsfähigkeit des DAC-Probennahmesystems (siehe Abschnitt 5.1.2). Weiterhin sollte der Einfluss der DACs auf die Bepflanzung beurteilt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass eine quantitative Beschreibung der Beeinflussung der Pflanzen durch die DACs (Stresseinwirkung) nur molekularbiologisch erfasst werden könnte. Es wurde jedoch vor allem während der Sommerkampagnen beobachtet, dass aufgrund der erhöhten Transpiration der Pflanzen teilweise eine extrem hohe Luftfeuchtigkeit innerhalb der DAC gemessen wurde. Zusammen mit den im Sommer herrschenden Temperaturen bis  $40^{\circ}\text{C}$  innerhalb der DAC konnten Stressreaktionen der Pflanzen, welche sich auch auf das Ausmaß der Volatilisierung auswirken können, nicht ausgeschlossen werden. Da für die Stresstoleranz der Pflanzen im Gegensatz zu rein physikalischen Systemen neben der Stressstärke auch die Stressdauer von Relevanz ist [Sch02], wurden die DACs vor intensiver Strahlung geschützt und die Probennahmekampagnen auf maximal zwei Wochen beschränkt. Eine direkte, visuell sichtbare Schädigung der Pflanzen wurde nach dem Ende einer Probennahmekampagne nicht beobachtet.

Wie bereits erwähnt ist eine generelle Veränderung der natürlichen Bedingungen durch den Einsatz von Probennahmekammern nie auszuschließen (siehe Abschnitt 2.3.2). Die Tatsache, dass sich mit Hilfe der Kammern jedoch die die Volatilisierung steuernden Umweltparameter kontrollieren bzw. exakt bestimmen lassen, ist auf der anderen Seite ein großer Vorteil. So war es über das entwickelte DAC-Probennahmesystem möglich, zusammen mit dem jahreszeitlichen Verlauf der Volatilisierung die meteorologischen und systemspezifischen Parameter aufzuzeichnen und die gewonnenen Daten statistisch auszuwerten. Über ein weniger aufwendiges Probennahmeverfahren, z.B. eine kleinere statische Kammer, ließe sich kein solch homogener Datensatz erzeugen.

Vor allem im Hinblick auf die Vergleichbarkeit der Bestimmung bodenluftgetragener Schadstoffemissionen aus verschiedenen natürlichen Oberflächen unter wechselnden Umweltbedingungen kann auf eine Reihe parallel zur Volatilisierung zu bestimmenden Randbedingungen nicht verzichtet werden. Diese Möglichkeiten bietet nur ein technisch ausgereiftes Probennahmesystem, wie es in dieser Arbeit entwickelt wurde.

Bezüglich der die Volatilisierung beeinflussenden meteorologischen Parameter ist zusätzlich zu den in Abschnitt 5.3.2 genannten Größen der Effekt des Niederschlageintrages in den bepflanzten Bodenfilter auf die Volatilisierung zu berücksichtigen. Das Einflusspotential von Niederschlägen auf die Volatilisierung bei der Phytoremediation konnte mehrfach belegt werden [Val99, Mar06a] und ist primär durch die Änderung des Wassergehaltes der ungesättigten Bodenzone begründet [Rei06]. Mit der DAC-Probennahmetechnik sind durch die Abschirmung von möglichem Regenwassereintrag keine Aussagen zur Änderung der Volatilisierungsrate während und nach einem Niederschlagsereignis möglich. Dem gegenüber steht eine einfachere Beziehung zwischen der Volatilisierung und den übrigen Parametern bei Ausschluss des Niederschlageinflusses, was für die Kontrollierbarkeit und Standardisierung der Probennahme von Vorteil ist. Zudem wäre es möglich, die Auswirkungen des Niederschlages auf das System des bepflanzten Bodenfilters durch die Simulation von Niederschlag gezielt zu untersuchen. Zusammen mit definierten Einstellungen weiterer meteorologischer Parameter (z.B. Regelung der Temperatur und Luftfeuchtigkeit innerhalb der DAC) könnte dadurch eine stärker gesicherte Verknüpfung der Volatilisierung und ihrer Einflussfaktoren erzielt werden.

# 6 Nachweis der Leitsubstanzen in Pflanzen

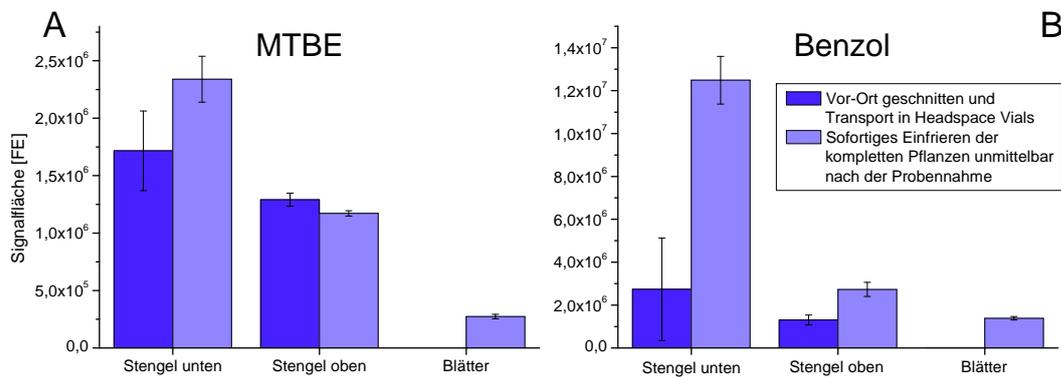
## 6.1 Optimierung der analytischen Methodik

Um den Transfer der Kontaminanten in die Schilfpflanzen des *constructed wetlands* nachzuweisen und die pflanzliche Aufnahme und den Metabolismus in die Massenbilanzierung der Schadstoffe im System Boden-Pflanze-Atmosphäre mit aufzunehmen, wurden analytische Methoden zur Bestimmung von MTBE und Benzol in Pflanzenproben entwickelt und optimiert. Im folgenden Abschnitt werden die Ergebnisse dieser Optimierungsversuche vorgestellt und diskutiert. Dabei ging es darum, sowohl ein geeignetes Probennahmeverfahren als auch ein beiden Kontaminanten entsprechendes Extraktionsverfahren zu entwickeln, welche insgesamt verlässliche Aussagen zum Schadstoffgehalt in Schilfpflanzen liefern. In der Literatur wird ein für *Phragmites*-Pflanzen anwendbares Probennahme- und Extraktionsverfahren bisher nicht beschrieben (siehe Abschnitt 2.3.3).

### 6.1.1 Probennahme und -aufbereitung

Die verwendeten Probennahmeverfahren wurden in Abschnitt 3.4.1 beschrieben. Als Extraktionsverfahren wurde in diesen Versuchen die statische HS-Extraktion angewendet. Abbildung 6.1 zeigt den Einfluss der Pflanzenprobennahme auf das analytische Ergebnis für MTBE und Benzol (Signalfläche in FE). Für MTBE war ein Einfluss der Probennahme nicht festzustellen. Die ermittelten Signalflächen waren für beide Probennahmevarianten vergleichbar, d. h. es war kein einheitlicher Trend zugunsten eines Probennahmeverfahrens zu erkennen. Lediglich für das Kompartiment „Blätter“ lieferten die vor Ort verarbeiteten Proben kein messbares Signal. Für Benzol waren die detektierten Signalflächen für beide Probennahmeverfahren generell unterschiedlich. Die Auswertung der Pflanzenproben, welche als ganze Pflanze sofort eingefroren wurden, zeigte für Benzol zum Teil doppelt so große Signalflächen im Vergleich zur Probennahme, bei der die Pflanzen vor Ort geschnitten wurden.

Als Ergebnis dieser vergleichenden Untersuchung wurden bei den Routinebeprobungen



**Abbildung 6.1:** Einfluss der Probennahme auf die Signalfächen von MTBE (A) und Benzol (B) für Pflanzenproben der Kompartimente „Stengel unten“, „Stengel oben“ und „Blätter“ ( $n = 3$ ; Tag der Probennahme: 31.07.2009).

immer die kompletten Pflanzen sofort nach der Probennahme in einer Kühlbox verwahrt und anschließend bei  $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis zur Analyse gelagert.

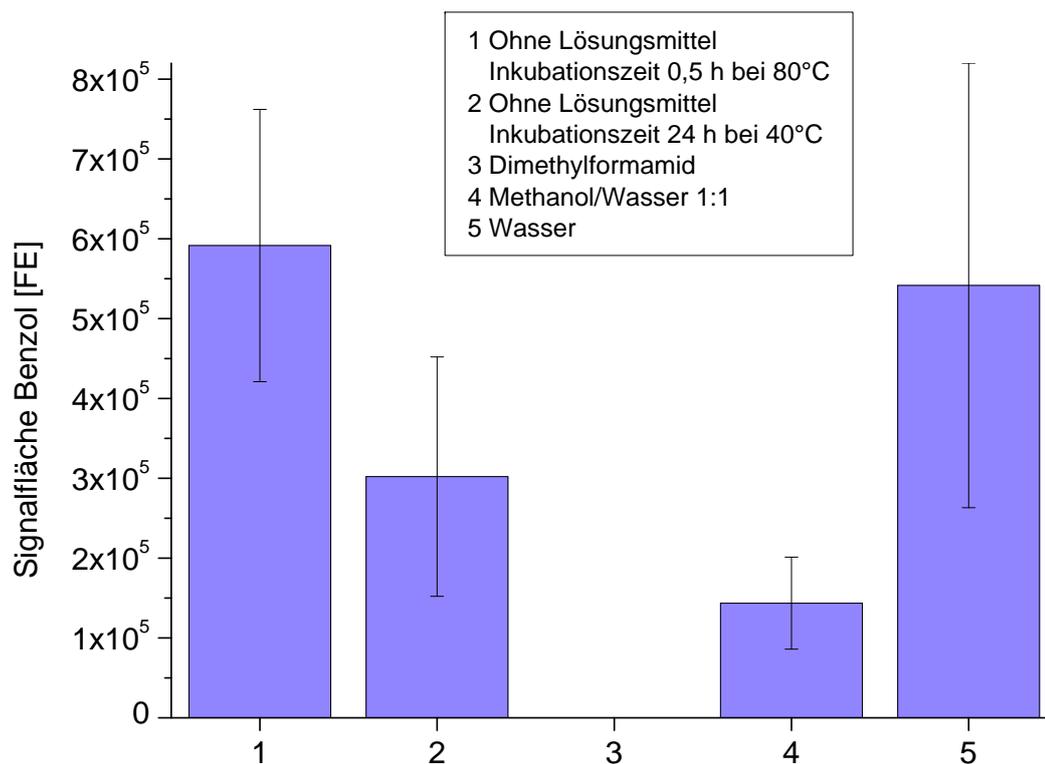
Das unterschiedliche Verhalten der Leitsubstanzen während der Probennahme und -aufbereitung kann auf das im Vergleich zum MTBE größere Volatilisierungspotential von Benzol zurückzuführen sein, welches sich durch die größere Henry-Konstante von Benzol ergibt. Durch das Schneiden der Pflanzen und Öffnen der hohlen Pflanzenstengel bei Umgebungstemperatur wird die Verflüchtigung der Schadstoffe begünstigt, während das sofortige Einfrieren der Proben diesen Prozess unterdrückt.

## 6.1.2 Extraktionsvarianten

### 6.1.2.1 Statische HS-Extraktion

Zur Optimierung der statischen HS-Extraktion wurden drei verschiedene Extraktionsmittel und zwei Varianten der Extraktion ohne Lösungsmittel an Pflanzenproben des Kompartimentes „Stengel unten“ getestet. Die Auswahl erfolgte nach in der Literatur vorgeschlagenen Extraktionsverfahren für Kulturpflanzen [Sch94b, Col00]. Abbildung 6.2 zeigt die Ergebnisse dieser Versuchsreihe, dargestellt in Form der ermittelten Signalfächen für Benzol.

Die maximalen Extraktionsausbeuten wurden für die Extraktion ohne Lösungsmittel bei einer Extraktionszeit von 30 min und einer Temperatur von  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Variante 1) sowie unter Verwendung von 10 mL Wasser erzielt (Variante 5). Die Extraktion unter Verwendung von DMF erbrachte keine nachweisbaren Signalfächen. Das Methanol/Wasser-Gemisch (1:1) lieferte mit einem Signalfächenwert von  $1,5 \times 10^5$  FE nur ca. 1/5 der



**Abbildung 6.2:** Vergleich verschiedener statischer HS-Extraktionsvarianten anhand der Signalläche von Benzol an Pflanzenproben des Kompartimentes „Stengel unten“ ( $n = 3$ ; Tag der Probennahme: 16.09.2008).

Signalläche der HS-Analyse ohne Lösungsmittel.

Diese Ergebnisse zeigen, dass weder die von Schroll *et al.* [Sch94b] vorgeschlagene Methode für die Extraktion aus Kulturpflanzen unter Verwendung von DMF noch der Einsatz polarer Extraktionsmittel wie das Methanol/Wasser-Gemisch [Col00] zu einer Verbesserung der Extraktionsausbeute führte. Eine mögliche Ursache dafür könnte die damit verbundene Einführung einer weiteren Phase sein, wodurch ein zusätzlicher Phasenübergang zwischen dem Lösungsmittel und der HS-Gasphase nötig wird.

Aufgrund der oben beschriebenen Ergebnisse wurde daher für die statische HS-Extraktion folgende Prozedur angewandt: Nach Einwaage von ca. 2 g Pflanzenmaterial wurde das HS-Vial bei 80 °C für 30 min konditioniert. Dieses Verfahren war schnell und einfach durchzuführen.

#### 6.1.2.2 HS-SPME

In Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse der vergleichenden Untersuchung verschiedener SPME-Fasermaterialien dargestellt. Die Versuche wurden an Wasserproben (20 mL

HS-Vial, 10 mL Lösung der Konzentration  $500 \text{ ng L}^{-1}$  MTBE bzw. Benzol) bei verschiedenen Extraktionstemperaturen und einer Extraktionszeit von 30 min durchgeführt. Die Betriebsparameter wurden von Scibetta *et al.* [Sci07] übernommen. Abbildung 6.3 zeigt nur die Ergebnisse für Benzol, da MTBE mit der DVB/PDMS- und PDMS-Faser nicht nachweisbar war. Die höchsten Extraktionsausbeuten an Benzol wurden bei allen untersuchten Temperaturen mit der Carboxen/PDMS-Faser erzielt, wobei die Signalflächen mit zunehmender Temperatur abnahmen. Eine vergleichbares Temperaturprofil zeigte die DVB/PDMS-Faser, wobei jedoch bei  $35^\circ\text{C}$  mit  $2,85 \times 10^5 \text{ FE}$  nur 8 % der Signalfläche der Carboxen/PDMS-Faser erzielt wurde. Die reine PDMS-Faser lieferte bei allen untersuchten Temperaturen die geringste Extraktionsausbeute.

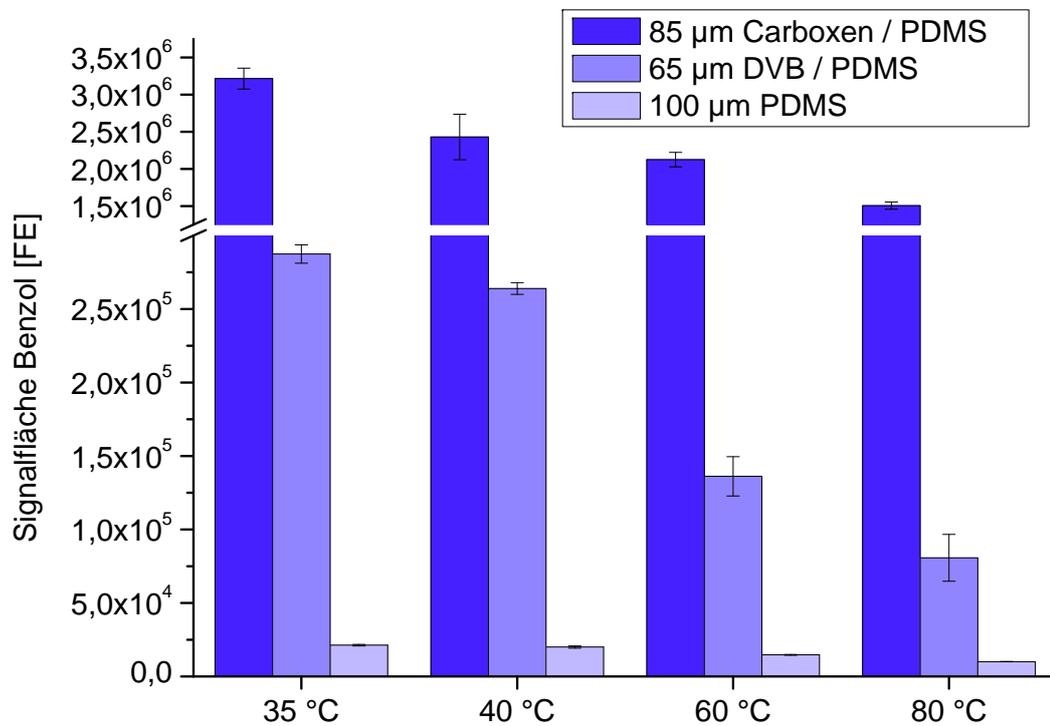
Die nachfolgenden Optimierungsexperimente wurden daher unter Verwendung der Carboxen/PDMS-Faser durchgeführt, auch wenn in früheren Untersuchungen von einem im Vergleich zu den anderen Fasertypen eingeschränkten linearen Kalibrierungsbereich ( $0,1 - 1 \mu\text{g L}^{-1}$  für MTBE,  $0,1 - 10 \mu\text{g L}^{-1}$  für Benzol) berichtet wurde [Nak05]. Nach Festlegung auf diesen Fasertyp wurden weitere Experimente bezüglich der Optimierung der Temperatur, Dauer und Schüttelgeschwindigkeit durchgeführt. Optimale Extraktionsausbeuten wurden mit folgenden Einstellungen erzielt: 30 min Konditionierung bei  $35^\circ\text{C}$  und 250 rpm Schüttelgeschwindigkeit.

### 6.1.2.3 Dynamische HS-Extraktion

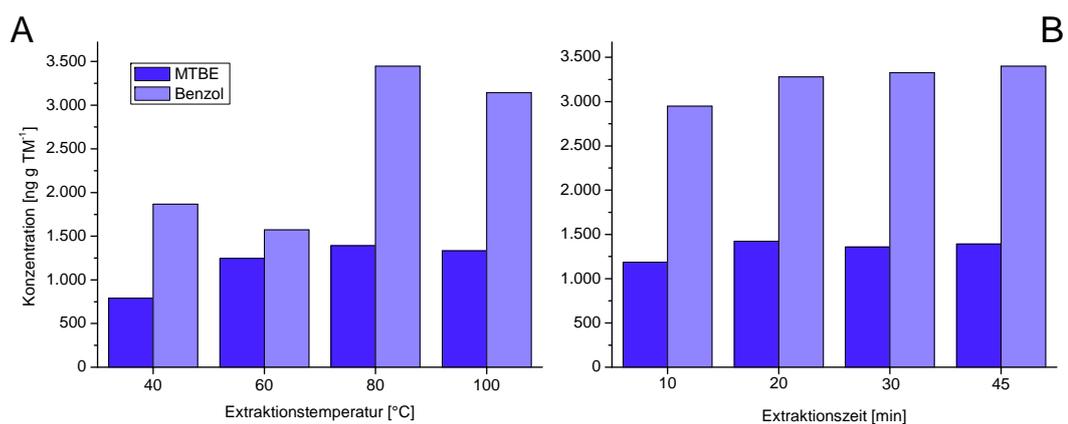
Als dritte auf ihr Extraktionspotential zu testende Variante wurde die dynamische HS-Extraktion untersucht. Hierbei wurde, wie in Abschnitt 3.4.2.3 beschrieben, ein mit Pflanzenprobe befülltes HS-Vial unter Hitzeeinwirkung mit einem Luftstrom aus gereinigter Luft gespült und die extrahierten Kontaminanten auf einem Adsorptionsröhrchen (TNX/CS106) angereichert. Die dynamische HS-Extraktion wurde hinsichtlich Extraktionstemperatur und Extraktionszeit optimiert. Abbildung 6.4 zeigt die Ergebnisse dieser Versuche an einer realen Pflanzenmischprobe.

Generell nahm die Extraktionsausbeute mit steigender Temperatur zu und erreichte bei  $80^\circ\text{C}$  ein Maximum; dies was für beide Substanzen zu beobachten. Die Extraktionszeit zeigte nur einen minimalen Einfluss auf die Ausbeute (siehe Abb. 6.4 B).

Die optimierte Extraktionsprozedur wurde daher zur Sicherstellung der vollständigen Extraktion bei  $80^\circ\text{C}$  über 45 min durchgeführt. Zur Überprüfung der vollständigen Extraktion unter diesen Bedingungen wurden die Pflanzenproben ein zweites Mal extrahiert. Da für diese wiederholte Extraktion unter den optimierten Bedingungen sowohl für MTBE als auch für Benzol jeweils weniger als 1 % der Ausbeute der ersten Extrak-



**Abbildung 6.3:** Vergleich der Extraktionsausbeute an Benzol in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur für verschiedene SPME-Fasertypen ( $n = 3$ ;  $5 \text{ ng}$  Benzol in  $10 \text{ mL}$  Wasser).



**Abbildung 6.4:** Optimierung der Extraktionsparameter Temperatur (A) und Zeit (B) der dynamischen HS-Extraktion anhand der Extraktionsausbeute von MTBE und Benzol in  $\text{ng g}^{-1} \text{ TM}^{-1}$ ; Pflanzenproben-Kompartiment „Stengel unten“ (Tag der Probenahme: 15.08.2008).

tion gefunden wurde, konnte eine vollständige Extraktion nicht an der Pflanzenmatrix gebundenen Schadstoffes angenommen werden.

#### 6.1.2.4 Vergleich der Extraktionsvarianten

In Tabelle 6.1 sind die statistischen Verfahrenskenndaten der drei untersuchten Extraktionsvarianten gegenübergestellt. Da für die Pflanzenproben kein geeignetes Referenzmaterial existiert, konnten zur Bestimmung der Nachweisgrenzen nach DIN 32645 [DIN08] ausschließlich wässrige Standardlösungen verwendet werden. Dass diese Nachweisgrenzen jedoch nur theoretischen Wert besitzen, zeigt der Vergleich der ermittelten Standardabweichungen von wässrigen Lösungen mit denen der Realproben. Während für die wässrigen Standardlösungen eine Standardabweichung von unter 3% ermittelt wurde, zeigten die untersuchten Pflanzenproben Abweichungen von 16 bis 30%. Ursache hierfür war die heterogene Verteilung der Schadstoffe im Pflanzenmaterial. Eine Erhöhung der pro Vial eingesetzten Probenmenge zur möglichen Lösung dieser Problematik war nicht möglich, da erste Untersuchungen zeigten, dass die in den Pflanzen enthaltenen Schadstoffmengen sonst zu einer Übersättigung des Headspace bzw. bei der dynamischen Extraktion zu einer Überladung der Adsorptionsröhrchen führen würden. Aufgrund dessen stellte die Überschreitung des linearen Kalibrierungsbereiches der jeweiligen Methode ein großes Problem dar. Insbesondere der Einsatz der HS-SPME-Variante, mit einem linearen Bereich von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  für MTBE und 0,1 bis 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  für Benzol, war somit für die Charakterisierung der Leitsubstanzen in den Pflanzen des *wetlands* nicht praktikabel.

Da kein geeignetes Referenzmaterial für die Pflanzenproben existiert, stellte die Quantifizierung der Schadstoffe in den Pflanzen die größte Herausforderung dar. Ein Standardadditionsverfahren konnte nicht herangezogen werden, da von einem unterschiedlichen Extraktionsverhalten von im Pflanzenmaterial eingelagertem und zusätzlich auf die Oberfläche der Pflanzenproben aufgegebenem Schadstoff ausgegangen werden muss. Deshalb musste für die Kalibrierung der statischen HS-Extraktion und der HS-SPME-Variante auf ein Verfahren zurückgegriffen werden, bei dem die Umgebung der Analyten annähernd der innerhalb der Pflanze entsprach. Als erste Näherung wurden deshalb wässrige Standardlösungen zur Kalibrierung verwendet. Voraussetzung für eine exakte Quantifizierung mittels dieser Kalibrierungsmethode war der Einsatz einheitlicher Füllvolumina, da diese direkten Einfluss auf die vorliegende HS-Konzentration besitzen [Ett91, Boh99]. Dies konnte aber aufgrund der Heterogenität des Pflanzenmaterials nicht genau eingehalten werden.

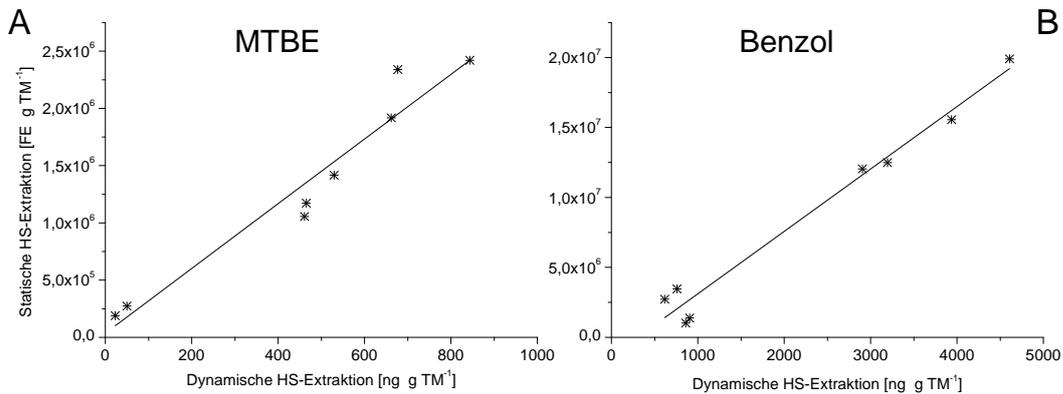
**Tabelle 6.1:** Nachweisgrenzen (NWG) und relative Standardabweichungen (RSA) der vorgestellten Extraktionsvarianten.

Methoden		Matrix	n	NWG (ng)	RSA (%)
Statische HS	MTBE	Standard in 10 mL H <sub>2</sub> O	10	2,7	2,5
		“Stengel unten“	10		16,5
	Benzol	Standard in 10 mL H <sub>2</sub> O	10	1,1	2,4
		“Stengel unten“	10		32,7
Dynamische HS	MTBE	Standard (pur, 200 ng)	8	3,7	2,8
		“Wurzel“	8		17,5
	Benzol	Standard (pur, 200 ng)	8	4,4	3,5
		“Wurzel“	8		22,7
HS-SPME	MTBE	Standard in 10 mL H <sub>2</sub> O	10	1,2	2,4
		“Stengel unten“	10		17,2
	Benzol	Standard in 10 mL H <sub>2</sub> O	10	1,2	3,1
		“Stengel unten“	10		18,9

Zusammenfassend kann daher festgehalten werden, dass für die direkte Konzentrationsbestimmung der Leitsubstanzen in den Pflanzen mittels statischer HS-Extraktion und HS-SPME zwei wichtige Einschränkungen existieren, welche experimentell nicht überwunden werden konnten: Die Kalibrierung über eine andere Matrix und das unbekannte reale Probenvolumen.

Die dynamische HS-Extraktion bot dagegen eine verlässlichere Quantifizierung, da weniger Einflussgrößen vorhanden waren und sich die Kalibrierung der Adsorptionsröhrchen ohne Einfluss der Probenmatrix und unabhängig vom Füllvolumen der Vials realisieren ließ. Über diese Methode wurden sowohl die innerhalb der Pflanzenprobe eingelagerten VOCs als auch der sich im Gasraum gelöste VOC-Anteil detektiert. Somit war mittels dynamischer HS-Extraktion eine Bestimmung der absoluten Schadstoffmenge pro Einwaage bzw. Trockenmasse der Pflanzenprobe möglich.

Abbildung 6.5 zeigt den Vergleich der mittels statischer HS-Extraktion ermittelten Signalflächen mit den Konzentrationen, welche mittels dynamischer HS-Extraktion aus identischen Mischproben für MTBE und Benzol ermittelt wurden. Für beide Kontaminanten zeigte sich ein klarer Zusammenhang zwischen den Extraktionsvarianten. Daraus ergab sich, dass trotz der beschriebenen Limitierungen der Quantifizierung mittels statischer HS-Extraktion, Abschätzungen zum Schadstoffgehalt in den Pflanzen mit dieser Methode möglich wurden (siehe Abschnitt 6.2.2). Die Applikation der HS-SPME



**Abbildung 6.5:** Vergleich der Signalflächen für MTBE (A) und Benzol (B) bei der statischen HS-Extraktion mit der absoluten Konzentration bei der dynamischen HS-Extraktion.

war aufgrund des beschriebenen eingeschränkten linearen Kalibrierungsbereiches für die Untersuchung der vorliegenden Pflanzen nicht weiter in Betracht gezogen worden.

## 6.2 Charakterisierung der Schadstoffgehalte in den Pflanzen

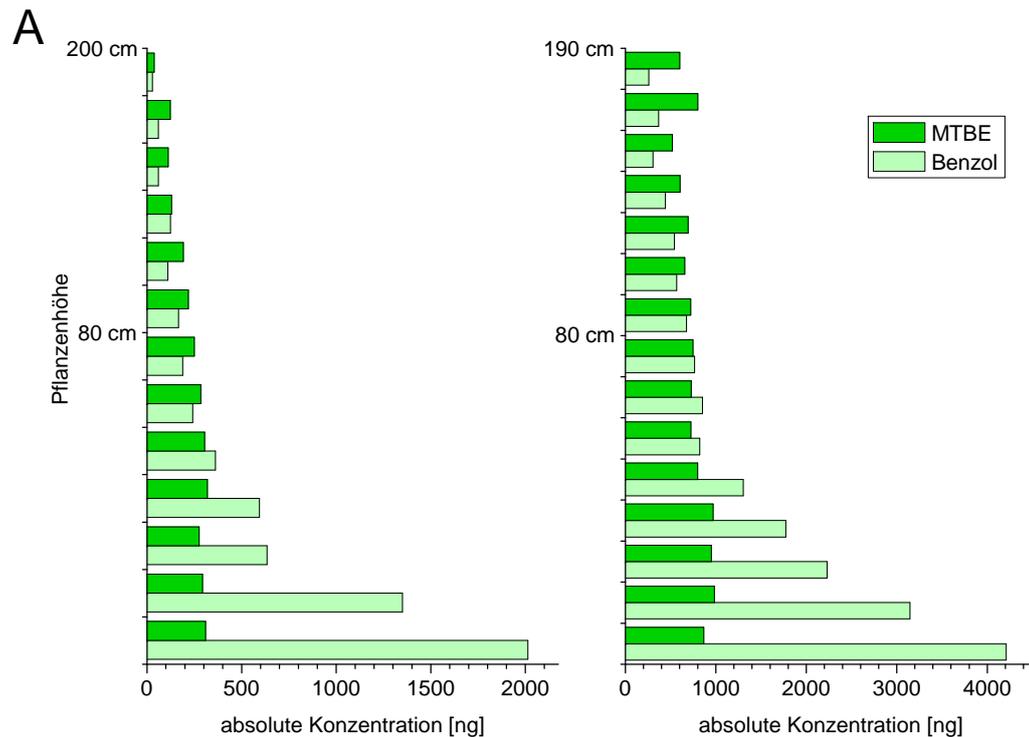
Für die quantitative Erfassung der Leitsubstanzen MTBE und Benzol wurde die optimierte, HS-basierte dynamische Extraktionsmethode angewendet. Hintergrund dieser Untersuchungen war

1. aufzuklären, ob sich die beobachteten Unterschiede im Volatilisierungsverhalten beider Substanzen (siehe Abschnitte 5.3.4 und 5.5) auf ein unterschiedliches Transportverhalten durch die Pflanzen zurückführen lassen und
2. die von den Pflanzen aufgenommenen Stoffmengen zu quantifizieren.

Die Abschätzung der pflanzlichen Aufnahme kann als Indikator für Phytoextraktionsprozesse angesehen werden und ist folglich bei der Erstellung der Massenbilanz für das Gesamtsystem zu berücksichtigen.

### 6.2.1 Verteilung der Leitsubstanzen in den Pflanzen

Für die in Abbildung 6.6 dargestellten Konzentrationsverläufe von MTBE und Benzol sind die oberirdischen Pflanzenteile von zwei einzelnen Pflanzen über die dynamische Extraktion untersucht worden. Zur detaillierteren Auflösung der Abhängigkeit der Konzentration von der Pflanzenhöhe sind die Kompartimente „Stengel unten“ und



**Abbildung 6.6:** Absolute Konzentration von MTBE und Benzol in Stengelproben zweier Schilfpflanzen (A: 11.08.2009, B: 21.10.2009) in Abhängigkeit von der Pflanzenhöhe.

„Stengel oben“ nicht als Mischprobe verarbeitet worden, sondern wurden entsprechend einer jeweiligen Einwaage vom unteren Sprossende bis zur Pflanzenspitze auf eine entsprechende Anzahl an HS-Vials verteilt. Die Abstände richteten sich nach einer erreichten Einwaage von 1 – 1,5 g.

In Abhängigkeit von der Stengelhöhe wurde für beide Pflanzen ein für die Verteilung von MTBE und Benzol charakteristisches Verhalten festgestellt. Für Benzol war in beiden Pflanzen ein starker und kontinuierlicher Abfall der Konzentration mit zunehmender Stengelhöhe zu beobachten. Die Konzentration in der Probe des obersten Stengelabschnittes betrug 1 bzw. 6 % der der untersten Stengelprobe. Ein besonders starker Konzentrationsabfall war für den unteren Stengelabschnitt bis 80 cm zu verzeichnen. In diesem Bereich betrug der Konzentrationsverlust für die im August bzw. Oktober untersuchte Pflanze 91 bzw. 87 %. Für MTBE war ebenfalls ein Rückgang der Konzentration mit Zunahme der Pflanzenhöhe zu erkennen. Dieser war jedoch insbesondere für die im Oktober 2009 beprobte Pflanze weniger ausgeprägt als für Benzol. Hier betrug die Konzentration der obersten Pflanzenprobe 69 % der des untersten Stengelabschnittes. Zudem wurde für beide Pflanzenuntersuchungen festgestellt, dass der MTBE-Verlust

vorwiegend im oberen Abschnitt des Stengels auftrat. Für die im August 2009 analysierte Pflanze machte der Rückgang zwischen 80 und 200 *cm* ca. 4/5 des gesamten Konzentrationsverlustes aus.

Die höheren absoluten Konzentrationen von Benzol gegenüber MTBE sind der höheren Konzentration von Benzol im Grundwasser geschuldet. Die Benzol-Konzentration in den unteren Pflanzenteilen liegt 3- bis 6-fach über der der MTBE-Konzentration, was in etwa dem Verhältnis der Kontaminanten im Zulaufwasser entspricht. Die zu erkennenden Konzentrationsprofile der Schadstoffe in den Pflanzen können in Analogie zu Modellen zu Aufnahme und Transport von nicht-ionischen Verbindungen interpretiert werden [Tra95b, Mck07], welche allerdings nicht explizit für Schilfpflanzen entwickelt wurden. Nach Aufnahme der Schadstoffe über die Wurzel erfolgt der Transport mit dem Transpirationsstrom in höher gelegene Pflanzenteile, wonach sich die Volatilisierung über die an der Blattoberfläche stattfindenden Gasaustauschmechanismen anschließen kann. Die Unterschiede im Konzentrationsverlauf zwischen MTBE und Benzol können auf das für beide Kontaminanten unterschiedliche Degradationspotential zurückgeführt werden. So wurde die Benzol-Degradation innerhalb von Pappeln nachgewiesen [Col02], während Trapp *et al.* [Tra03] keinen MTBE-Abbau von *Phragmites* feststellen konnten. Ein Kontaminantverlust durch Diffusion über die Sprossoberfläche, wie von Ma und Burken [Ma03] beschrieben, kann zwar nicht ausgeschlossen werden, für den Konzentrationsverlauf der in den Pflanzen enthaltenen Kontaminanten ist dieser Verlust jedoch nicht ausschlaggebend.

In Bezug auf die Ergebnisse der Volatilisierung lässt sich somit festhalten, dass ein Grund für das höhere Volatilisierungspotential von MTBE aus dessen im Vergleich zu Benzol geringerer pflanzlicher Degradation resultiert. Die Pflanzen weisen zwar Blätter im unteren Stengelbereich auf, der Hauptanteil der Blätter (auch bezüglich deren Größe) ist jedoch im oberen Pflanzenabschnitt ab ca. 2/3 der Gesamthöhe der Pflanzen zu finden. Ab dieser Höhe ging die MTBE-Konzentration in den Pflanzenproben zurück. Dadurch kann der für MTBE diskutierte größere Anteil der Phytovolatilisierung untermauert werden (siehe Abschnitt 5.5). Die in Abbildung 5.10 gezeigten Ergebnisse der ortsaufgelösten Messung der DAC-Luftkonzentration, für die ein klares vertikales Konzentrationsprofil für MTBE auszumachen war, werden durch die hier vorgestellten Resultate zur Schadstoffverteilung in den *Phragmites*-Pflanzen gestützt.

### 6.2.2 Quantifizierung der pflanzlichen Aufnahme

Zur Quantifizierung der pflanzlichen Aufnahme wurde eine mittlere Konzentration von MTBE und Benzol für die oberirdischen Pflanzenteile einer Pflanze errechnet. Diese ließ sich über die Ergebnisse statischer HS-Extraktionen von 8 Pflanzen, welche im Juni, August und Oktober 2009 gesammelt wurden, bestimmen. Für MTBE bzw. Benzol ergab sich eine mittlere Konzentration von  $15 \pm 8$  bzw.  $14 \pm 5 \mu\text{g}$ . Über eine für das Segment S16 bestimmte Pflanzendichte im Zeitraum Juni bis Oktober 2009 von  $375 \pm 125$  Pflanzen pro  $\text{m}^2$  konnte daher für die in den Pflanzen des gesamten Bodenfilters enthaltene Schadstoffmenge ein Wert von  $31 \pm 27$  und  $29 \pm 20 \text{mg}$  für MTBE bzw. Benzol abgeschätzt werden. Eine jahreszeitliche Abhängigkeit der Kontaminantmenge in den Pflanzen war über diesen Untersuchungszeitraum nicht zu erkennen.

Bei diesen berechneten Schadstoffgehalten in den Pflanzen ist zu berücksichtigen, dass die Untersuchung einer einzelnen Pflanze zu einem definierten Zeitpunkt erfolgte. Das heißt, es kann nicht zwischen in der Pflanze aufgenommenem und gespeichertem Schadstoff und der Menge, welche durch die Pflanze transportiert wird, unterschieden werden. Aus diesem Grund ist die Bestimmung von Aufnahmezeiten in die Pflanzen nicht möglich. Einen Wert für den Phytoextraktionsanteil ließe sich nur in Laborversuchen nach Entfernen der Schadstoffquelle in der wässrigen Phase untersuchen. Im Rahmen dieser Arbeit war es aus zeitlichen Gründen nicht möglich, eine eingehende Untersuchung des jahreszeitlichen Verlaufs der Kontaminantmenge in den Pflanzen zu untersuchen. Die entwickelten und validierten Extraktionsverfahren waren erst ab Sommer 2009 für die routinemäßige Arbeit verfügbar. Zur genauen Beschreibung der Massenbilanz der Schadstoffe im System wäre diese Betrachtung jedoch nötig, da der Gesamtmasseverlust eine jahreszeitliche Abhängigkeit zeigte.

Hinsichtlich der Bedeutung der pflanzlichen Aufnahme für die Massenbilanz der Schadstoffe im System des bepflanzten Bodenfilters lässt sich zusammenfassend festhalten, dass der Anteil der pflanzlichen Aufnahme bzw. Degradation als gering einzustufen ist. Auch Narayanan *et al.* [Nar95b] bestätigen, dass die pflanzliche Aufnahme und der Metabolismus im Vergleich zur mikrobiellen Schadstoffdegradation für die Massenbilanz vernachlässigbar ist. Für MTBE wurde der Anteil der in die Pflanze aufgenommenen und umgesetzten Schadstoffmenge mit unter 1% der Ausgangskonzentration angegeben [Zha00]. Hong *et al.* [Hon01] zeigten in Untersuchungen an einer hydroponischen Pappelskultur, dass die Einlagerung von MTBE in die Pflanzenmatrix gegenüber dem Transport und der Transpiration über die Blätter kaum eine Rolle spielt. Diesem Ergebnis kann aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Studien hinsichtlich MTBE prinzipiell

zugestimmt werden. Dass sich die oben gezeigten Schadstoffgehalte für MTBE und Benzol trotz 4- bis 5-fachem Überschusses an Benzol in der wässrigen Phase nicht wesentlich unterscheiden, zeugt davon, dass der Abbau durch die Pflanzen für Benzol eine größere Rolle spielt als für das weniger gut abbaubare MTBE.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde das Volatilisierungsverhalten von flüchtigen organischen Verbindungen (engl. *volatile organic compounds*, VOCs) aus einem bepflanzten Bodenfilter (engl. *constructed wetland*) zur Reinigung von industriell kontaminiertem Grundwasser untersucht. Dazu wurde ein Messsystem mit Emissionsmesshauben entwickelt und nach erfolgreicher Validierung routinemäßig eingesetzt. Mit der erarbeiteten Technik konnten die die Volatilisierung beeinflussenden Parameter kontrolliert, erfasst und zu den Volatilisierungsdaten ins Verhältnis gesetzt werden. Zudem war es durch Entwicklung geeigneter Extraktionsverfahren möglich, VOCs in den Pflanzen des Bodenfilters nachzuweisen und ein Profil der Kontaminantkonzentrationen innerhalb der Pflanze zu erhalten, welches zur Erklärung des Volatilisierungsverhaltens von VOCs herangezogen werden konnte.

Der analytisch-methodische Teil dieser Arbeit umfasste die Optimierung der Gasprobenahme zur Bestimmung der beiden VOCs *tert*-Butylmethylether (MTBE) und Benzol in Außenluftproben und die Entwicklung eines Probennahmesystems zur Erfassung der Volatilisierung aus *constructed wetlands*. Für die adsorptive, aktive Gasprobenahme von MTBE und Benzol wurden verschiedene Adsorbentien auf ihr Adsorptionsvermögen untersucht. Optimale Wiederfindungen für beide Substanzen wurden unter Verwendung einer Kombination der Adsorbentien Tenax TA und Chromosorb 106 (poröse organische Polymere) erreicht. Diese Adsorbentien eignen sich zudem aufgrund ihrer Hydrophobizität besonders für die Probennahme unter hohen Luftfeuchtigkeitsbedingungen, wie sie bei der Überwachung der Volatilisierung aus einem *wetland* anzutreffen sind.

Für die Charakterisierung der Volatilisierung von MTBE und Benzol wurde ein Probennahmesystem mit Emissionsmesshauben (*dynamic air chambers*, DACs) entwickelt, welches die Umweltbedingungen möglichst realitätsnah nachbildet und die Kontrolle bzw. Detektierbarkeit aller die Volatilisierung beeinflussenden Parameter erlauben sollte. Die DACs wurden im Rahmen verschiedener Validierungsmaßnahmen auf ihre Robustheit geprüft. Nach der Einführung eines Korrekturfaktors zur Justierung des Luftdurchsatzes konnte durch den Einsatz eines *Tracers* die Anwendbarkeit des

DAC-Probennahmesystems nachgewiesen werden. Ortsaufgelöste Beprobungen der Luftkonzentration in bestimmten Horizonten (einzelnen Probennahmepunkten) innerhalb der DAC ergaben nach Vergleich mit der Beprobung des An- und Abstroms der DAC, dass punktuelle Messungen zur Über- bzw. Unterbewertung der Volatilisierung führen können. Daher ist ein integraler Probennahmeansatz (die Beprobung des An- und Abstromrohrs der DAC zur Bestimmung der gesamten Volatilisierung aus dem Bodenfilter) zu bevorzugen, auch wenn diese Methode nachweislich zu einer zumindest teilweisen Änderung der für die Volatilisierung relevanten Umweltbedingungen führte. Diese Beeinflussung lässt sich jedoch mit keiner für diese Anwendung geeigneten Messanordnung ausschließen.

Mit dem optimierten Probennahmesystem (die aktive Gasprobennahme gekoppelt mit dem Betrieb der DACs) war es zur Bearbeitung des applikativen Teils der Arbeit möglich, regelmäßige Probennahmekampagnen an einem *wetland* durchzuführen. Dabei wurden ein mit Schilfrohr (*Phragmites*) bepflanztter Bodenfilter und ein unbepflanztes Referenzsystem zeitgleich beprobt, um den Einfluss der Bepflanzung auf die Volatilisierung zu untersuchen. Es zeigte sich, dass die Volatilisierung aus dem bepflanztten Segment deutlich größer als die für den unbepflanzten Referenzfilter war. Somit wurde eine durch die Pflanzen hervorgerufene Verstärkung der Volatilisierung nachgewiesen und eine Kombination zweier Effekte, der Phytovolatilisierung und der durch die Pflanzen veränderte Bodenstruktur, als Ursache für die erhöhte Volatilisierung aus dem bepflanztten Segment angenommen. Nicht abschließend geklärt werden konnte, durch welche der beiden Einwirkungen der Pflanzen auf das System die höheren Volatilisierungsraten verursacht wurden. Dies soll Gegenstand weitergehender Untersuchungen sein.

Zur Charakterisierung der die Volatilisierung beeinflussenden systemspezifischen und meteorologischen Parameter ließ sich mit statistischen Auswertungsverfahren nachweisen, dass sich die Temperaturen im Boden und der Luft sowie die Evapotranspiration des Systems im jahreszeitlichen Verlauf zur Volatilisierung ähnlich verhielten und somit für das Ausmaß der Volatilisierung hauptsächlich verantwortlich gemacht werden können. Ein Zusammenhang zwischen der Volatilisierung und den für den Transport von VOCs in der Bodenluft relevante Parameter, wie der Wassergehalt der ungesättigten Bodenzone und Differenzen des Umgebungsdrucks, konnte nicht ermittelt werden. Ein weiteres Ziel der Arbeit war die Einstufung der Volatilisierung in Bezug auf den Gesamtmasseverlust der Kontaminanten aus dem System des bepflanztten Bodenfilters vor dem Hintergrund der Quantifizierung der Verteilungs- und Eliminationsprozesse im

System Boden-Pflanze-Atmosphäre. Für MTBE bzw. Benzol wurde ein jahreszeitabhängiger Anteil der Volatilisierung von  $7,5 \pm 3,7$  bzw.  $1,7 \pm 1,0$  % am Gesamtmasseverlust in der wässrigen Phase des Systems bestimmt. Wird der Anteil der Volatilisierung auf die mit dem Zulaufwasser in das System eingehenden Stoffmengen an MTBE und Benzol bezogen, zeigt sich, dass die Volatilisierung beider Substanzen nur weniger als ein Prozent der Eingangsstoffmenge ausmachte. Die Volatilisierung floss demnach nur zu einem geringen Teil in die Massenbilanz der Schadstoffe im System ein.

Das für MTBE im Vergleich zu Benzol beobachtete höhere Volatilisierungspotential erklärte sich zum einen durch die für Benzol anzunehmende schnellere Degradation im Boden und in der Pflanze, wodurch es zu einer Absenkung der Benzol-Konzentration im System kam, bevor eine Volatilisierung stattfinden konnte. Zum anderen wurde für MTBE nachgewiesen, dass der Prozess der Phytovolatilisierung für diese Komponente für die Gesamt-Volatilisierung relevant sein muss. Anhand der ortsaufgelösten Beprobung bestimmter Lufthorizonte innerhalb der DAC wurde für MTBE im Gegensatz zu Benzol ein gleichmäßiges Profil der Konzentration in den Lufthorizonten beobachtet. Um diese Unterschiede im Volatilisierungsverhalten zwischen den beiden Leitsubstanzen weiter belegen zu können, wurden die Pflanzen des *constructed wetlands* auf ihren Schadstoffgehalt hin untersucht. Dazu wurde zunächst ein geeignetes Beprobungs- und Extraktionsverfahren zur Bestimmung von MTBE und Benzol aus Schilfrohr entwickelt. Nach Optimierung der Headspace-Extraktionstechnik und Analyse einzelner Pflanzenkompartimente zeigte sich ein für MTBE und Benzol charakteristisches Konzentrationsprofil in Abhängigkeit von der Pflanzenhöhe. MTBE war über die gesamte Pflanze in ähnlichen Konzentrationen nachweisbar, während sich die Benzol-Konzentration mit zunehmender Stengelhöhe verringerte. Damit wurde belegt, dass der MTBE-Transport mit dem Transpirationsstrom zur Phytovolatilisierung von MTBE führte, während Benzol innerhalb der Pflanze metabolisiert wurde. Mithin konnte das für MTBE gegenüber Benzol erhöhte Volatilisierungspotential erklärt werden.

Ausgehend von den in dieser Arbeit entwickelten methodischen Ansätzen zur Erfassung der Volatilisierung unter Freilandbedingungen lässt sich bezüglich einer zukünftigen Implementierung der Phytoremediation als Sanierungstechnologie ableiten, dass das Monitoring der Schadstoffimmission einer solchen „Anlage“ möglich und notwendig ist. Auch wenn die Volatilisierung relativ zur Grundwasserkonzentration nur einen geringen Anteil ausmacht, kann die Schadstoffkonzentration in der Luftzone über einem *wetland* den einzuhaltenden Immissionsgrenzwert überschreiten, was durch die Überwachung der Hintergrundkonzentrationen am Untersuchungsstandort gezeigt wurde. Für

jene Art von langfristigem Monitoring bieten sich die für die Ermittlung der Hintergrundkonzentrationen verwendeten Passivsammler an, da deren Einsatz im Feld mit geringem experimentellem Aufwand möglich ist. So kann es gelingen, die für rechtliche Genehmigungsbelange benötigten Daten zur Schadstoffimmission von flüchtigen organischen Verbindungen zu erhalten und somit die Phytoremediation als naturnahe Sanierungstechnologie von großflächigen Grundwasserschäden zukünftig zu etablieren.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Arm91] ARMSTRONG, W.; ARMSTRONG, J. und BECKETT, P.M.: *Constructed Wetlands in Water Pollution Control*, Kap. Measurement and modelling of oxygen release from roots of *Phragmites australis*, Pergamon Press (1991), S. 41–51
- [Arp04] ARP, H.P.H. und SCHMIDT, T.C.: Air-water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: The role of temperature. *Environmental Science & Technology* (2004), Bd. 38(20): S. 5405–5412
- [Art90] ARTHUR, C.L. und PAWLISZYN, J.: Solid-phase Microextraction With Thermal-desorption Using Fused-silica Optical Fibers. *Analytical Chemistry* (1990), Bd. 62(19): S. 2145–2148
- [Atl81] ATLAS, R.M.: Microbial-degradation of Petroleum-hydrocarbons - An Environmental Perspective. *Microbiological Reviews* (1981), Bd. 45(1): S. 180–209
- [Aue96] AUER, L.H.; ROSENBERG, N.D.; BIRDSELL, K.H. und WHITNEY, E.M.: The effects of barometric pumping on contaminant transport. *Journal of Contaminant Hydrology* (1996), Bd. 24(2): S. 145–166
- [Bad07] BADJAGBO, K.; MOORE, S. und SAUVE, S.: Real-time continuous monitoring methods for airborne VOCs. *Trac-trends In Analytical Chemistry* (2007), Bd. 26(9): S. 931–940
- [Bad08] BADURU, K.K.; TRAPP, S. und BURKEN, J.G.: Direct measurement of VOC diffusivities in tree tissues: Impacts on tree-based phytoremediation and plant contamination. *Environmental Science & Technology* (2008), Bd. 42(4): S. 1268–1275
- [Bal02] BALDIZON, M.E.; DOLMUS, R.; QUINTANA, J.; NAVARRO, Y. und DONZE, M.: Comparison of conventional and macrophyte-based systems for the treatment of domestic wastewater. *Water Science and Technology* (2002), Bd. 45(1): S. 111–116
- [Bat98] BATTERMAN, S.A.; ZHANG, G.Z. und BAUMANN, M.: Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters. *Atmospheric Environment* (1998), Bd. 32(10): S. 1647–1655
- [Bat02a] BATTERMAN, S.; METTS, T. und KALLIOKOSKI, P.: Diffusive uptake in passive and active adsorbent sampling using thermal desorption tubes. *Journal of Environmental Monitoring* (2002), Bd. 4(6): S. 870–878

- [Bat02b] BATTERMAN, S.; METTS, T.; KALLIOKOSKI, P. und BARNETT, E.: Low-flow active and passive sampling of VOCs using thermal desorption tubes: theory and application at an offset printing facility. *Journal of Environmental Monitoring* (2002), Bd. 4(3): S. 361–370
- [BBA00] BAEDER-BEDERSKI-ANTEDA, O.: *Die Emission organischer Chemikalien durch Sumpfpflanzen auf kontaminierten Standorten*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig (2000)
- [BBA03] BAEDER-BEDERSKI-ANTEDA, O.: Phytovolatilisation of organic chemicals. *Journal of Soils and Sediments* (2003), Bd. 3(2): S. 65–71
- [BH02] BARTELT-HUNT, S.L. und SMITH, J.A.: Measurement of effective air diffusion coefficients for trichloroethene in undisturbed soil cores. *Journal of Contaminant Hydrology* (2002), Bd. 56(3-4): S. 193–208
- [Bic07] BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B. und RUBIOLO, P.: Reliability of fibres in solid-phase microextraction for routine analysis of the headspace of aromatic and medicinal plants. *Journal of Chromatography A* (2007), Bd. 1152(1-2): S. 138–149
- [Bic08] BICCHI, C.; CORDERO, C.; LIBERTO, E.; SGORBINI, B. und RUBIOLO, P.: Headspace sampling of the volatile fraction of vegetable matrices. *Journal of Chromatography A* (2008), Bd. 1184(1-2): S. 220–233, 50 Years Journal of Chromatography
- [Boh99] BOHME, F.; WELSCH-PAUSCH, K. und MCLACHLAN, M.S.: Uptake of air-borne semivolatile organic compounds in agricultural plants: Field measurements of interspecies variability. *Environmental Science & Technology* (1999), Bd. 33(11): S. 1805–1813
- [Boh06] BOHY, M.; DRIDI, L.; SCHAFER, G. und RAZAKARISOA, O.: Transport of a mixture of chlorinated solvent vapors in the vadose zone of a sandy aquifer: Experimental study and numerical modeling. *Vadose Zone Journal* (2006), Bd. 5(2): S. 539–553
- [Bra08] BRAECKEVELT, M.; MIRSCHEL, G.; WIESSNER, A.; RÜCKERT, M.; REICHE, N.; VOGT, C.; SCHULTZ, A.; PASCHKE, H.; KUSCHK, P. und KÄSTNER, M.: Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland. *Ecological Engineering* (2008), Bd. 33(1): S. 45–53
- [Bri82] BRIGGS, G.; BROMILOW, R. und EVANS, A.: Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley. *Pesticide Science* (1982), Bd. 13(5): S. 495–504
- [Bri94] BRIX, H.: Functions of Macrophytes In Constructed Wetlands. *Water Science and Technology* (1994), Bd. 29(4): S. 71–78
- [Bro96] BROWN, R.H.: What is the best sorbent for pumped sampling thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project. *Analyst* (1996), Bd. 121(9): S. 1171–1175

- [Bru90] BRUNER, F.; CRESCENTINI, G.; MANGANI, F. und LATTANZI, L.: Capillary Gas-chromatography With Graphitized Carbon-black. *Journal of Chromatography* (1990), Bd. 517: S. 123–129
- [Bru05] BRUNO, P.; CAPUTI, M.; CASELLI, M.; DE GENNARO, G. und DE RIENZO, M.: Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption: field measurements. *Atmospheric Environment* (2005), Bd. 39(7): S. 1347–1355
- [Bur97] BURKEN, J.G. und SCHNOOR, J.L.: Uptake and metabolism of atrazine by poplar trees. *Environmental Science & Technology* (1997), Bd. 31(5): S. 1399–1406
- [Bur99a] BURBA, G.G.; VERMA, S.B. und KIM, J.: Surface energy fluxes of *Phragmites australis* in a prairie wetland. *Agricultural and Forest Meteorology* (1999), Bd. 94(1): S. 31–51
- [Bur99b] BURKEN, J.G. und SCHNOOR, J.L.: Distribution and Volatilization of Organic Compounds Following Uptake by Hybrid Poplar Trees. *International Journal of Phytoremediation* (1999), Bd. 1(2): S. 139–151
- [Cam01] CAMMAN, K. (Herausgeber): *Instrumentelle Analytische Chemie*, Spektrum Akademischer Verlag (2001)
- [Che95] CHEN, C.; GRENN, R.E.; THOMAS, D.M. und J.A., Knuteson: Modeling 1,3-dichloropropene Fumigant Volatilization With Vapor-phase Advection In the Soil-profile. *Environmental Science & Technology* (1995), Bd. 29(7): S. 1816–1821
- [Cho93] CHO, H.J.; JAFFE, P.R. und SMITH, J.A.: Simulating the Volatilization of Solvents in Unsaturated Soils During Laboratory and Field Infiltration Experiments. *Water Resources Research* (1993), Bd. 29: S. 3329–3342
- [Cho02] CHOI, J.W.; TILLMAN, F.D. und SMITH, J.A.: Relative importance of gas-phase diffusive and advective trichloroethene (TCE) fluxes in the unsaturated zone under natural conditions. *Environmental Science & Technology* (2002), Bd. 36(14): S. 3157–3164
- [Cho05] CHOI, J.W. und SMITH, J.A.: Geoenvironmental factors affecting organic vapor advection and diffusion fluxes from the unsaturated zone to the atmosphere under natural conditions. *Environmental Engineering Science* (2005), Bd. 22(1): S. 95–108
- [Chr96] CHRISTENSEN, S.; AMBUS, P.; ARAH, J.R.M.; CLAYTON, H.; GALLE, B.; GRIFFITH, D.W.T.; HARGREAVES, K.J.; KLEMEDTSSON, L.; LIND, A.M.; MAAG, M.; SCOTT, A.; SKIBA, U.; SMITH, K.A.; WELLING, M. und WIENHOLD, F.G.: Nitrous oxide emission from an agricultural field: Comparison between measurements by flux chamber and micrometeorological techniques. *Atmospheric Environment* (1996), Bd. 30(24): S. 4183–4190
- [Chu99] CHURCH, C.D.; TRATNYEK, P.J.; PANKOW, J.F.; LANDMEYER, J.E.; BAEHR, A.L.; THOMAS, M.A. und SCHIRMER, M.: Effects of environmental conditions on MTBE degradation in model column aquifers, in: *Proceedings of*

- the Technical Meeting of the USGS Toxic Substances Hydrology Program*, Bd. 3, Charleston, SC, S. 93–101
- [Coc96] COCCEO, V.; BOARETTO, C. und SACCO, P.: High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Industrial Hygiene Association Journal* (1996), Bd. 57(10): S. 897–904
- [Coc09] COCCEO, C.; BOARETTO, C.; PAGANI, D.; QUAGLIO, F.; SACCO, P.; ZARATIN, L. und COTTICA, D.: Field evaluation of thermal and chemical desorption BTEX radial diffusive sampler radiello (R) compared with active (pumped) samplers for ambient air measurements. *Journal of Environmental Monitoring* (2009), Bd. 11(2): S. 297–306
- [Col00] COLLINS, C.D.; BELL, J.N.B. und CREWS, C.: Benzene accumulation in horticultural crops. *Chemosphere* (2000), Bd. 40(1): S. 109–114
- [Col02] COLLINS, C.; LATURNUS, F. und NEPOVIM, A.: Remediation of BTEX and trichloroethene - Current knowledge with special emphasis on phytoremediation. *Environmental Science and Pollution Research* (2002), Bd. 9(1): S. 86–94
- [Col10] COLLINS, C.D. und FINNEGAN, E.: Modeling the Plant Uptake of Organic Chemicals, Including the Soil-Air-Plant Pathway. *Environmental Science & Technology* (2010), Bd. 44(3): S. 998–1003
- [Com93] COMES, P.; GONZALEZ-FLESCA, N.; MENARD, T. und GRIMALT, J.O.: Langmuir-derived Equations For the Prediction of Solid Adsorbent Breakthrough Volumes of Volatile Organic-compounds In Atmospheric Emission Effluents. *Analytical Chemistry* (1993), Bd. 65(8): S. 1048–1053
- [Cos00] COSTANZA, M.S. und BRUSSEAU, M.L.: Contaminant vapor adsorption at the gas-water interface in soils. *Environmental Science & Technology* (2000), Bd. 34(1): S. 1–11
- [Cou01] COUSINS, I.T. und MACKAY, D.: Strategies for including vegetation compartments in multimedia models. *Chemosphere* (2001), Bd. 44(4): S. 643–654
- [Cun93] CUNNINGHAM, S.D. und BERTI, W.R.: Remediation of contaminated soils with green plants - an overview. *In Vitro Cellular & Developmental Biology-Plant* (1993), Bd. 29P: S. 207–212
- [Dee01] DEEB, R.A.; HU, H.Y.; HANSON, J.R.; SCOW, K.M. und ALVAREZ-COHEN, L.: Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate. *Environmental Science & Technology* (2001), Bd. 35(2): S. 312–317
- [Dem07] DEMEESTERE, K.; DEWULF, J.; DE WITTE, B. und VAN LANGENHOVE, H.: Sample preparation for the analysis of volatile organic compounds in air and water matrices. *Journal of Chromatography A* (2007), Bd. 1153(1-2): S. 130–144
- [Det00] DETTMER, K.: *Untersuchungen zum Einsatz der adsorptiven Anreicherung/Thermodesorption für die gaschromatographische Bestimmung reaktiver*

- leichtflüchtiger organischer Verbindungen in Luft*, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig (2000)
- [Det02] DETTMER, K. und ENGEWALD, W.: Adsorbent materials commonly used in air analysis for adsorptive enrichment and thermal desorption of volatile organic compounds. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2002), Bd. 373(6): S. 490–500
- [Det03] DETTMER, K. und ENGEWALD, W.: Ambient air analysis of volatile organic compounds using adsorptive enrichment. *Chromatographia* (2003), Bd. 57(0): S. S339–S347
- [DIN08] DIN 32645 Chemische Analytik - Nachweis-, Erfassungs- und Bestimmungsgrenze unter Wiederholbedingungen - Begriffe, Verfahren, Auswertung (2008)
- [Eff01] EFFENBERGER, M.; WEISS, H.; POPP, P. und SCHIRMER, M.: Untersuchungen zum Benzininhaltstoff Methyltertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser* (2001), Bd. 6(2): S. 51–60
- [Eke08] EKE, P.E. und SCHOLZ, M.: Benzene removal with vertical-flow constructed treatment wetlands. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2008), Bd. 83(1): S. 55–63
- [EPA94] Air Emissions Models for Waste and Wastewater, U.S. Environmental Protection Agency, Office of Air Quality Planning and Standards (1994)
- [EPA99] Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes, U.S. Environmental Protection Agency, Center for Environmental Research Information, Office of Research and Development (1999)
- [Ett91] ETTRE, L.S. und KOLB, B.: Headspace-gas Chromatography - the Influence of Sample Volume On Analytical Results. *Chromatographia* (1991), Bd. 32(1-2): S. 5–12
- [Far08] FARHADIAN, M.; VACHELARD, C.; DUCHEZ, D. und LARROCHE, C.: In situ bioremediation of monoaromatic pollutants in groundwater: A review. *Bioresource Technology* (2008), Bd. 99(13): S. 5296–5308
- [Fay03] FAYOLLE, F.; FRANCOIS, A.; GARNIER, L.; GODEFROY, D.; MATHIS, H.; PIVETEAU, F. und MONOT, F.: Limitations in MTBE biodegradation. *Oil & Gas Science and Technology-revue De L Institut Francais Du Petrole* (2003), Bd. 58(4): S. 497–504
- [Fis09] FISCHER, A.; GEHRE, M.; BREITFELD, J.; RICHNOW, H.H. und VOGT, C.: Carbon and hydrogen isotope fractionation of benzene during biodegradation under sulfate-reducing conditions: a laboratory to field site approach.

- Rapid Communications In Mass Spectrometry* (2009), Bd. 23(16): S. 2439–2447
- [Fog08] FOGHT, J.: Anaerobic biodegradation of aromatic hydrocarbons: Pathways and prospects. *Journal of Molecular Microbiology and Biotechnology* (2008), Bd. 15(2-3): S. 93–120
- [Gao98] GAO, F. und YATES, S.R.: Simulation of enclosure-based methods for measuring gas emissions from soil to the atmosphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* (1998), Bd. 103(D20): S. 26127–26136
- [Gop09] GOPALAKRISHNAN, G.; WERTH, C.J. und NEGRI, M.C.: Mass Recovery Methods For Trichloroethylene In Plant Tissue. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2009), Bd. 28(6): S. 1185–1190
- [Gor02] GORECKI, T. und NAMIESNIK, J.: Passive sampling. *Trac-trends In Analytical Chemistry* (2002), Bd. 21(4): S. 276–291
- [Gos04] GOSS, K.U.: The air/surface adsorption equilibrium of organic compounds under ambient conditions. *Critical Reviews In Environmental Science and Technology* (2004), Bd. 34(4): S. 339–389
- [Gra98] GRATHWOHL, P.: *Diffusion in natural porous media: contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics*, Kluwer Academic Publishers (1998)
- [Gro99] GROSSE, W. und FRICK, H.J.: Gas transfer in wetland plants controlled by Graham's law of diffusion. *Hydrobiologia* (1999), Bd. 415: S. 55–58
- [Gro03] GROSSMANN, J.; DRANDMEISTER, J.; NITSCHKE, F. und WILLAND, A.: *Inventarisierung von Grundwasserschäden und deren Beurteilung in Großprojekten "Ökologische Altlasten" der neuen Bundesländer Abschlussbericht*, Umweltbundesamt (2003)
- [Han03] HANTUSH, M.M. und GOVINDARAJU, R.S.: Theoretical development and analytical solutions for transport of volatile organic compounds in dual-porosity soils. *Journal of Hydrology* (2003), Bd. 279(1-4): S. 18–42
- [Har00] HARPER, M.: Sorbent trapping of volatile organic compounds from air. *Journal of Chromatography A* (2000), Bd. 885(1-2): S. 129–151
- [Hat93] HATANO, K.; TRETTIN, C.C.; HOUSE, C.H. und WOLLUM, A.G.: *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*, Kap. Microbial populations and decomposition activity in three subsurface constructed wetlands, Lewis Publishers (1993), S. 541–547
- [Hel02] HELLÉN, H.; HAKOLA, H.; LAURILA, T.; HILTUNEN, V. und KOSKENTALO, T.: Aromatic hydrocarbon and methyl tert-butyl ether measurements in ambient air of Helsinki (Finland) using diffusive samplers. *Science of the Total Environment* (2002), Bd. 298(1-3): S. 55–64
- [Hel06] HELLÉN, H.; HAKOLA, H.; PYSTYNEN, K.H.; RINNE, J. und HAAPANALA, S.: C-2–C-10 hydrocarbon emissions from a boreal wetland and forest floor. *Biogeosciences* (2006), Bd. 3(2): S. 167–174

- [Her00] HERS, I.; ATWATER, J.; LI, L. und ZAPF-GILJE, R.: Evaluation of vadose zone biodegradation of BTX vapours. *Journal of Contaminant Hydrology* (2000), Bd. 46(3-4): S. 233–264
- [Hoh06] HOHENER, P.; DAKHEL, N.; CHRISTOPHERSEN, M.; BROHOLM, M. und KJELDSSEN, P.: Biodegradation of hydrocarbons vapors: Comparison of laboratory studies and field investigations in the vadose zone at the emplaced fuel source experiment, Airbase Vaerlose, Denmark. *Journal of Contaminant Hydrology* (2006), Bd. 88(3-4): S. 337–358
- [Hon01] HONG, M.S.; FARMAYAN, W.F.; DORTCH, I.J.; CHIANG, C.Y.; McMILLAN, S.K. und SCHNOOR, J.L.: Phytoremediation of MTBE from a Groundwater Plume. *Environmental Science & Technology* (2001), Bd. 35(6): S. 1231–1239
- [Hud08a] HUDSON, N. und AYOKO, G.A.: Odour sampling 1: Physical chemistry considerations. *Bioresource Technology* (2008), Bd. 99(10): S. 3982–3992
- [Hud08b] HUDSON, N. und AYOKO, G.A.: Odour sampling. 2. Comparison of physical and aerodynamic characteristics of sampling devices: A review. *Bioresource Technology* (2008), Bd. 99(10): S. 3993–4007
- [Hut00] HUTCHINSON, G.L.; LIVINGSTON, G.P.; HEALY, R.W. und STRIEGL, R.G.: Chamber measurement of surface-atmosphere trace gas exchange: Numerical evaluation of dependence on soil, interfacial layer, and source/sink properties. *Journal of Geophysical Research* (2000), Bd. 105(D7): S. 8865–8875
- [Imf09] IMFELD, G.; BRAECKEVELT, M.; KUSCHK, P. und RICHNOW, H.H.: Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* (2009), Bd. 74(3): S. 349–362
- [ISO00a] EN ISO 16017-1 Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz Probennahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 1: Probennahme mit einer Pumpe (2000)
- [ISO00b] EN ISO 16017-2 Innenraumluft, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz Probennahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie Teil 2: Probennahme mit Passivsammlern (2000)
- [Jam09] JAMES, C.A.; XIN, G.; DOTY, S.L.; MUIZNIEKS, I.; NEWMAN, L. und STRAND, S.E.: A mass balance study of the phytoremediation of perchloroethylene-contaminated groundwater. *Environmental Pollution* (2009), Bd. 157(8-9): S. 2564–2569
- [Jel03] JELLALI, S.; BENREMITA, H.; MUNTZER, P.; RAZAKARISOA, O. und SCHAFER, G.: A large-scale experiment on mass transfer of trichloroethylene from the unsaturated zone of a sandy aquifer to its interfaces. *Journal of Contaminant Hydrology* (2003), Bd. 60(1-2): S. 31–53

- [Jia95] JIANG, K.Y.; BLISS, P.J. und SCHULZ, T.J.: The Development of A Sampling System For Determining Odor Emission Rates From Areal Surfaces .1. Aerodynamic Performance. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1995), Bd. 45(11): S. 917–922
- [Jur90] JURY, W.A.; RUSSO, D.; STREILE, G. und ELABD, H.: Evaluation of Volatilization by Organic-Chemicals Residing Below the Soil Surface. *Water Resources Research* (1990), Bd. 26(1): S. 13–20
- [Kad01] KADLEC, R.H. und REDDY, K.R.: Temperature effects in treatment wetlands. *Water Environment Research* (2001), Bd. 73(5): S. 543–557
- [Kee04] KEEFE, S.H.; BARBER, L.B.; RUNKEL, R.L. und RYAN, J.N.: Fate of volatile organic compounds in constructed wastewater treatment wetlands. *Environmental Science & Technology* (2004), Bd. 38(7): S. 2209–2216
- [Kha07] KHAN, H.A.: Benzene's toxicity: a consolidated short review of human and animal studies. *Human & Experimental Toxicology* (2007), Bd. 26(9): S. 677–685
- [Kl091] KLÖPFER, W.: *Handbuch Umweltchemikalien: Stoffdaten, Prüfverfahren und Vorschriften*, Kap. Transferprozesse und Verteilung zwischen den Kompartimenten, Verlag ecomed (1991)
- [Koc95] KOCH, R.: *Umweltchemikalien*, Wiley-VCH, 3 Aufl. (1995)
- [Koe99] KOENIGSBERG, S.; SANDEFUR, C.; MAHAFFEY, W.; DESHUSSES, M. und FORTIN, N.: *Peroxygen mediated bioremediation of MTBE*. In: *In Situ Bioremediation of Petroleum Hydrocarbon and Other Organic Compounds*, Bd. 3, Battelle Press, Columbus, OH (1999)
- [Kro04] KROUPA, A.; DEWULF, J.; VAN LANGENHOVE, H. und VIDEN, I.: Breakthrough characteristics of volatile organic compounds in the -10 to +170 degrees C temperature range on Tenax TA determined by micro-trap technology. *Journal of Chromatography A* (2004), Bd. 1038(1-2): S. 215–223
- [Lah99] LAHVIS, M.A.; BAEHR, A.L. und BAKER, R.J.: Quantification of aerobic biodegradation and volatilization rates of gasoline hydrocarbons near the water table under natural attenuation conditions. *Water Resources Research* (1999), Bd. 35(3): S. 753–765
- [Lee04] LEE, J.F.; CHAO, H.P.; CHIOU, C.T. und MANES, M.: Turbulence effects on volatilization rates of liquids and solutes. *Environmental Science & Technology* (2004), Bd. 38(16): S. 4327–4333
- [Lee07] LEE, B.-H. und SCHOLZ, M.: What is the role of *Phragmites australis* in experimental constructed wetland filters treating urban runoff? *Ecological Engineering* (2007), Bd. 29(1): S. 87–95
- [Lei03] LEICK, B.C.E.: *Emission von Ammoniak (NH<sub>3</sub>) und Lachgas (N<sub>2</sub>O) von landwirtschaftlich genutzten Böden in Abhängigkeit von produktionstechnischen*

- Maßnahmen*, Dissertation, Fakultät Agrarwissenschaften, Universität Hohenheim (2003)
- [Ley05] LEYRIS, C.; GUILLOT, J.M.; FANLO, J.L. und POURTIER, L.: Comparison and development of dynamic flux chambers to determine odorous compound emission rates from area sources. *Chemosphere* (2005), Bd. 59(3): S. 415–421
- [Li05] LI, H.; SHENG, G.Y.; CHIOU, C.T. und XU, O.Y.: Relation of organic contaminant equilibrium sorption and kinetic uptake in plants. *Environmental Science & Technology* (2005), Bd. 39(13): S. 4864–4870
- [Lii06] LIIKANEN, A.; HUTTUNEN, J.T.; KARJALAINEN, S.M.; HEIKKINEN, K.; VAISANEN, T.S.; NYKANEN, H. und MARTIKAINEN, P.J.: Temporal and seasonal changes in greenhouse gas emissions from a constructed wetland purifying peat mining runoff waters. *Ecological Engineering* (2006), Bd. 26(3): S. 241–251
- [Lin02] LINDBERG, S.E.; ZHANG, H.; VETTE, A.F.; GUSTIN, M.S.; BARNETT, M.O. und KUIKEN, T.: Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils: Part 2 - effect of flushing flow rate and verification of a two-resistance exchange interface simulation model. *Atmospheric Environment* (2002), Bd. 36(5): S. 847–859
- [Lin03] LINNEMANN, V.: Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination. *Schriften des Forschungszentrums Jülich Reihe Umwelt* (2003), Bd. 40
- [Lin07] LIN, H.; TAO, S.; ZUO, Q. und COVENEY, R.M.: Uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by maize plants. *Environmental Pollution* (2007), Bd. 148(2): S. 614–619
- [Liv95] LIVINGSTON, G.P. und HUTCHINSON, G.L.: *Biogenic Trace Gases: Measuring Emissions from Soil and Water*, Kap. 2, Enclosure-based measurement of trace gas exchange: applications and sources of error, Blackwell Science (1995), S. 14–51
- [Ma03] MA, X. und BURKEN, J.G.: TCE Diffusion to the Atmosphere in Phytoremediation Applications. *Environmental Science & Technology* (2003), Bd. 37(11): S. 2534–2539
- [Ma04] MA, X. und BURKEN, J.G.: Modeling of TCE Diffusion to the Atmosphere and Distribution in Plant Stems. *Environmental Science & Technology* (2004), Bd. 38(17): S. 4580–4586
- [Mac00] MACKAY, A.A. und GSCHWEND, P.M.: Sorption of monoaromatic hydrocarbons to wood. *Environmental Science & Technology* (2000), Bd. 34(5): S. 839–845
- [Mag04] MAGLIULO, V.; ALTERIO, G. und PERESSOTTI, A.: Experimental and numerical test of the micrometeorological mass difference technique for

- the measurement of trace gas emissions from small plots. *Environmental Science & Technology* (2004), Bd. 38(9): S. 2693–2700
- [Mar06a] MARR, L.C.; BOOTH, E.C.; ANDERSEN, R.G.; WIDDOWSON, M.A. und NOVAK, J.T.: Direct volatilization of naphthalene to the atmosphere at a phytoremediation site. *Environmental Science & Technology* (2006), Bd. 40(17): S. 5560–5566
- [Mar06b] MARTIENSSEN, M.; FABRITIUS, H.; KUKLA, S.; BALCKE, G.U.; HASSELWANDER, E. und SCHIRMER, M.: Determination of naturally occurring MTBE biodegradation by analysing metabolites and biodegradation by-products. *Journal of Contaminant Hydrology* (2006), Bd. 87(1-2): S. 37–53
- [Mas02] MASTROGIACOMO, A.R.; OTTAVIANI, M.F.; PIERINI, E.; CANGIOTTI, M.; MAURO, M. und MANGANI, F.: Comparison of chemical and physical properties of carbon blacks for sampling and analysis of environmental pollutants. *Chromatographia* (2002), Bd. 55(5-6): S. 345–348
- [Mat96] MATZ, G.; SCHILLINGS, A.; HARDER, A. und SCHRÖDER, W.: Tenax Air Sampling Calibration Procedure for Field GC-MS Analysis. *Proceedings of the Pittcon '96* (1996), Bd. 1: S. 632
- [Mck07] MCKONE, T.E. und MADDALENA, R.L.: Plant uptake of organic pollutants from soil: Bioconcentration estimates based on models and experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2007), Bd. 26(12): S. 2494–2504
- [Mec04] MECKENSTOCK, R.U.; MORASCH, B.; GRIEBLER, C. und RICHNOW, H.H.: Stable isotope fractionation analysis as a tool to monitor biodegradation in contaminated aquifers. *Journal of Contaminant Hydrology* (2004), Bd. 75(3-4): S. 215–255
- [Mil59] MILLINGTON, R.J.: Gas Diffusion In Porous Media. *Science* (1959), Bd. 130(3367): S. 100–102
- [Mol00] MOLDRUP, P.; OLESEN, T.; GAMST, J.; SCHJONNING, P.; YAMAGUCHI, T. und ROLSTON, D.E.: Predicting the gas diffusion coefficient in repacked soil: Water-induced linear reduction model. *Soil Science Society of America Journal* (2000), Bd. 64(5): S. 1588–1594
- [Mol01] MOLDRUP, P.; OLESEN, T.; KOMATSU, T.; SCHJONNING, P. und ROLSTON, D.E.: Tortuosity, diffusivity, and permeability in the soil liquid and gaseous phases. *Soil Science Society of America Journal* (2001), Bd. 65(3): S. 613–623
- [Moo01] MOORMANN, H.: *Einfluss der Rhizodeposition von Helophyten auf den mikrobiellen Schadstoffabbau*, Dissertation, Fachbereich 2 (Biologie/Chemie), Universität Bremen (2001)
- [Mue07] MUELLER, R.H.; ROHWERDER, T. und HARMS, H.: Carbon conversion efficiency and limits of productive bacterial degradation of methyl tert-butyl ether and related compounds. *Applied and Environmental Microbiology* (2007), Bd. 73(6): S. 1783–1791

- [Nak05] NAKAMURA, S. und DAISHIMA, S.: Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl-tert-butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* (2005), Bd. 548(1-2): S. 79–85
- [Nam05] NAMIESNIK, J.; ZABIEGALA, B.; KOT-WASIK, A.; PARTYKA, M. und WASIK, A.: Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2005), Bd. 381(2): S. 279–301
- [Nar95a] NARAYANAN, M.; DAVIS, L.C. und ERIKSON, L.E.: Fate of Volatile Chlorinated Organic-compounds In A Laboratory Chamber With Alfalfa Plants. *Environmental Science & Technology* (1995), Bd. 29(9): S. 2437–2444
- [Nar95b] NARAYANAN, M.; DAVIS, L.C.; J.C., Tracy; ERICKSON, L.E. und GREEN, R.M.: Experimental and Modeling Studies of the Fate of Organic Contaminants In the Presence of Alfalfa Plants. *Journal of Hazardous Materials* (1995), Bd. 41(2-3): S. 229–249
- [Nar99] NARAYANAN, M.; ERICKSON, L.E. und DAVIS, L.C.: Simple plant-based design strategies for volatile organic pollutants. *Environmental Progress* (1999), Bd. 18(4): S. 231–242
- [New04] NEWMAN, L.A. und REYNOLDS, C.M.: Phytodegradation of organic compounds. *Current Opinion in Biotechnology* (2004), Bd. 15(3): S. 225–230
- [Nik96] NIKOLOPOULOS, A.A.; KOGELBAUER, A. und GOODWIN, J.G.: Gas phase synthesis of MTBE on triflic-acid-modified zeolites. *Journal of Catalysis* (1996), Bd. 158(1): S. 76–82
- [Nob99] NOBEL, P.S.: *Physicochemical and Environmental Plant Physiology*, Academic Press (1999)
- [Ouy07] OUYANG, G. und PAWLISZYN, J.: Configurations and calibration methods for passive sampling techniques. *Journal of Chromatography A* (2007), Bd. 1168(1-2): S. 226–235
- [Par07] PARTYKA, M.; ZABIEGALA, B.; NAMIESNIK, J. und PRZYJAZNY, A.: Application of passive samplers in monitoring of organic constituents of air. *Critical Reviews In Analytical Chemistry* (2007), Bd. 37(1): S. 51–78
- [Pat91] PATERSON, S.; MACKAY, D. und GLADMAN, A.: A Fugacity Model of Chemical Uptake By Plants From Soil and Air. *Chemosphere* (1991), Bd. 23(4): S. 539–565
- [PC05] PENNEQUIN-CARDINAL, A.; PLAISANCE, H.; LOCOGE, N.; RAMALHO, O.; KIRCHNER, S. und GALLOO, J.C.: Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. *Atmospheric Environment* (2005), Bd. 39(14): S. 2535–2544

- [Pen40] PENMAN, H.L.: Gas and vapour movement in soil: I. The diffusion of vapours through porous solids. *Journal of Agricultural Science* (1940), Bd. 30(3): S. 436–462
- [Phi07] PHILLIPS, F.A.; LEUNING, R.; BAIGENTA, R.; KELLY, K.B. und DENMEAD, O.T.: Nitrous oxide flux measurements from an intensively managed irrigated pasture using micrometeorological techniques. *Agricultural and Forest Meteorology* (2007), Bd. 143(1-2): S. 92–105
- [Poa04] POACH, M.E.; HUNT, P.G.; REDDY, G.B.; STONE, K.C.; MATHENY, T.A.; JOHNSON, M.H. und SADLER, E.J.: Ammonia volatilization from marsh-pond-marsh constructed wetlands treating swine wastewater. *Journal of Environmental Quality* (2004), Bd. 33(3): S. 844–851
- [PS05] PILON-SMITS, E.: Phytoremediation. *Annual Review of Plant Biology* (2005), Bd. 56(1): S. 15–39
- [Rag98] RAGUSO, R.A. und PELLMYR, O.: Dynamic headspace analysis of floral volatiles: a comparison of methods. *Oikos* (1998), Bd. 81(2): S. 238–254
- [Ras09] RAS, M.R.; BORRULL, F. und MARCE, R.M.: Sampling and preconcentration techniques for determination of volatile organic compounds in air samples. *Trac-trends In Analytical Chemistry* (2009), Bd. 28(3): S. 347–361
- [Rei92] REINHART, D.R.; COOPER, D.C. und WALKER, B.L.: Flux Chamber Design and Operation for the Measurement of Municipal Solid-Waste Landfill Gas Emission Rates. *Journal of the Air & Waste Management Association* (1992), Bd. 42(8): S. 1067–1070
- [Rei96] REISINGER, C. und GRATHWOHL, P.: Formulierung einer Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.) aus kontaminierten Böden (Berechnungsverfahren und Methoden) Abschlussbericht, Eberhard-Karls-Universität Tübingen, Geologisches Institut (1996)
- [Rei02] REICHMAN, R. und ROLSTON, D.E.: Design and performance of a dynamic gas flux chamber. *Journal of Environmental Quality* (2002), Bd. 31(6): S. 1774–1781
- [Rei06] REICHE, N.: *Das Emissionsverhalten chlorierter Benzene aus bewachsenen Bodenfiltern bei der Sanierung industriell kontaminierten Grundwassers*, Diplomarbeit, Institut für Technische Chemie, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig (2006)
- [Ros06] ROSELL, M.; LACORTE, S. und BARCELÓ, D.: Analysis, occurrence and fate of MTBE in the aquatic environment over the past decade. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* (2006), Bd. 25(10): S. 1016–1029
- [Rud08] RUDOLF, M. und KUHLSCH, W.: *Biostatistik Eine Einführung für Biowissenschaftler*, Pearson Studium (2008)

- [Rus59] RUSSELL, R.S. und SHORROCKS, V.M.: The Relationship Between Transpiration and the Absorption of Inorganic Ions By Intact Plants. *Journal of Experimental Botany* (1959), Bd. 10(29): S. 301–316
- [Sch89] SCHÖNHERR, J. und RIEDERER, M.: Foliar Penetration and Accumulation of Organic Chemicals in Plant Cuticles. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* (1989), Bd. 108: S. 1–70
- [Sch92] SCHÜTTE, H. und FEHR, G.: Neue Erkenntnisse zum Bau und Betrieb von Pflanzenkläranlagen. *Korrespondenz Abwasser* (1992), Bd. 39: S. 872–879
- [Sch94a] SCHEUNERT, I.; TOPP, E.; ATTAR, A. und KORTE, F.: Uptake Pathways of Chlorobenzenes In Plants and Their Correlation With N-octanol/water Partition-coefficients. *Ecotoxicology and Environmental Safety* (1994), Bd. 27(1): S. 90–104
- [Sch94b] SCHROLL, R.; BIERLING, B.; CAO, G.; DORFLER, U.; LAHANIATI, M.; LANGENBACH, T.; SCHEUNERT, I. und WINKLER, R.: Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants. *Chemosphere* (1994), Bd. 28(2): S. 297–303
- [Sch97] SCHULTZ, W.: Folien für die Gewächshausbedachung, Kuratorium für Technik und Bauwesen in der Landwirtschaft, Arbeitsblatt 0687 (1997)
- [Sch99] SCHIRMER, M.: Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) in Grundwasser. *Grundwasser* (1999), Bd. 4(3): S. 95–102
- [Sch02] SCHULZE, E.-D.; BECK, E. und MÜLLER-HOHENSTEIN, K.: *Pflanzenökologie*, Spektrum Akademischer Verlag (2002)
- [Sch03] SCHWARZENBACH, R.P.; GSCHWEND, P.M. und IMBODEN, D.M.: *Environmental Organic Chemistry*, Wiley-Interscience (2003)
- [Sch07] SCHWEDT, G.: *Taschenatlas der Analytik*, Wiley-VCH (2007)
- [Sci07] SCIBETTA, L.; CAMPO, L.; MERCADANTE, R.; FOA, V. und FUSTINONI, S.: Determination of low level methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether and methyl tert-amyl ether in human urine by HS-SPME gas chromatography/mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta* (2007), Bd. 581(1): S. 53–62
- [See10] SEEGER, E.: persönliche Mitteilung (2010)
- [Sei65] SEIDEL, K.: Phenol-Abbau in Wasser durch *Scirpus lacustris* L. während einer Versuchsdauer von 31 Monaten. *Naturwissenschaften* (1965), Bd. 52: S. 398–406
- [Sho74] SHONE, M.G.T. und WOOD, A.V.: A Comparison of the Uptake and Translocation of Some Organic Herbicides and a Systemic Fungicide by Barley: I. Absorption in Relation to physico-chemical Properties. *Journal of Experimental Botany* (1974), Bd. 25(2): S. 390–400

- [Sil07] SILVA, O. und GRIFOLL, J.: Non-passive transport of volatile organic compounds in the unsaturated zone. *Advances In Water Resources* (2007), Bd. 30(4): S. 794–807
- [Sny00] SNYDER, R.: Overview of the toxicology of benzene. *Journal of Toxicology and Environmental Health-part A* (2000), Bd. 61(5-6): S. 339–346
- [Spe88] SPENCER, W.F.; CLIATH, M.M.; JURY, W.A. und ZHANG, L.Z.: Volatilization of Organic-chemicals From Soil As Related To Their Henrys Law Constants. *Journal of Environmental Quality* (1988), Bd. 17(3): S. 504–509
- [Squ97] SQUILLACE, P.J.; PANKOW, J.F.; KORTE, N.E. und ZOGORSKI, J.S.: Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. *Environmental Toxicology and Chemistry* (1997), Bd. 16(9): S. 1836–1844
- [Sta01] STAUDINGER, J. und ROBERTS, P.V.: A critical copulation of Henry's law constant temperature dependence relation for organic compounds in dilute aqueous solutions. *Chemosphere* (2001), Bd. 44(4): S. 561–576
- [Sto94] STORK, A.; WITTE, R. und FÜHR, F.: A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions. *Environmental Science and Pollution Research* (1994), Bd. 1(4): S. 234–245
- [Sto95] STORK, A.: *Windkanalanlage zur Bestimmung gasförmiger Verluste von Umweltchemikalien aus dem System Boden/Pflanze unter praxisgerechten Bedingungen mit direkten luftanalytischen Methoden unter Nutzung der <sup>14</sup>C-Traceranalytik*, Dissertation, Hohe Landwirtschaftliche Fakultät, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn (1995)
- [Sto97] STOYAN, D.; STOYAN, H. und JANSEN, U.: *Umweltstatistik Statistische Verarbeitung und Analyse von Umweltdaten*, B.G. Teubner Verlagsgesellschaft (1997)
- [Sto03] STOTTMEISTER, U.; WIESSNER, A.; KUSCHK, P.; KAPPELMEYER, U.; KASTNER, M.; BEDERSKI, O.; MULLER, R.A. und MOORMANN, H.: Effects of plants and microorganisms in constructed wetlands for wastewater treatment. *Biotechnology Advances* (2003), Bd. 22(1-2): S. 93–117
- [Stu08a] STUPP, H.D.; BAKENHUS, A.; GASS, M.; MÄURER, D. und LORENZ, D.: Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate - Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAEE im Grundwasser. *Altlastenspektrum* (2008), Bd. 3: S. 115–123
- [Stu08b] STUPP, H.D.; GASS, M.; BAKENHUS, A.; ANNESER, B.; RICHTERS, L. und GRIEBLER, C.: Ausbreitung von BTEX im Grundwasser - neue Aspekte zur zukünftigen Beurteilung von Natural Attenuation -. *Altlastenspektrum* (2008), Bd. 1: S. 16–23
- [Sus02] SUSARLA, S.; MEDINA, V.F. und MCCUTCHEON, S.C.: Phytoremediation:

- An ecological solution to organic chemical contamination. *Ecological Engineering* (2002), Bd. 18(5): S. 647–658
- [Tan09] TANG, X.Q.; EKE, P.E.; SCHOLZ, M. und HUANG, S.L.: Processes impacting on benzene removal in vertical-flow constructed wetlands. *Bioresource Technology* (2009), Bd. 100(1): S. 227–234
- [Thi96] THIBODEAUX, L.J.: *Environmental Chemodynamics: Movement of Chemicals in Air, Water, and Soil*, John Wiley & Sons (1996)
- [Tho97] THOMSON, N.R.; SYKES, J.F. und VAN VLIET, D.: A numerical investigation into factors affecting gas and aqueous phase plumes in the subsurface. *Journal of Contaminant Hydrology* (1997), Bd. 28(1-2): S. 39–70
- [Til03] TILLMAN, F.D.; CHOI, J.W. und SMITH, J.A.: A comparison of direct measurement and model simulation of total flux of volatile organic compounds from the subsurface to the atmosphere under natural field conditions. *Water Resources Research* (2003), Bd. 39(10): S. 1284
- [Tra88] TRAVIS, C.C. und ARMS, A.D.: Bioconcentration of Organics In Beef, Milk, and Vegetation. *Environmental Science & Technology* (1988), Bd. 22(3): S. 271–274
- [Tra95a] TRAPP, S. und HARLAND, B.: Field test of volatilization models. *Environmental Science and Pollution Research* (1995), Bd. 2(3): S. 164–169
- [Tra95b] TRAPP, S. und MATTHIES, M.: Generic One-compartment Model For Uptake of Organic-chemicals By Foliar Vegetation. *Environmental Science & Technology* (1995), Bd. 29(9): S. 2333–2338
- [Tra96] TRAPP, S. und MATTHIES, M.: *Dynamik von Schadstoffen–Umweltmodellierung mit CemoS Eine Einführung*, Springer-Verlag (1996)
- [Tra03] TRAPP, S.; YU, X.Z. und MOSBAEK, H.: Persistence of methyl tertiary butyl ether (MTBE) against metabolism by Danish vegetation. *Environmental Science and Pollution Research* (2003), Bd. 10(6): S. 357–360
- [Val99] VALSARAJ, K.T.; RAVIKRISHNA, R.; CHOY, B.; REIBLE, D.D.; THIBODEAUX, L.J.; PRICE, C.B.; YOST, S.; BRANNON, J.M. und MYERS, T.E.: Air emissions from exposed contaminated sediments and dredged material. *Environmental Science & Technology* (1999), Bd. 33(1): S. 142–149
- [Vas06] VASKO, K.: *Schichtsysteme für Verpackungsfolien mit hohen Barriereigenschaften*, Dissertation, Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt, Technische Universität München (2006)
- [VCI09] VCI: Chemiewirtschaft in Zahlen 2009, Verband der chemischen Industrie e.V. (2009)
- [Vie05] VIETH, A.; KÄSTNER, M.; SCHIRMER, M.; WEISS, H.; GODEKE, S.; MECKENSTOCK, R.U. und RICHNOW, H.H.: Monitoring in situ biodegradation of

- benzene and toluene by stable carbon isotope fractionation. *Environmental Toxicology and Chemistry* (2005), Bd. 24(1): S. 51–60
- [Vro04] VROBLESKY, D.A.; CLINTON, B.D.; VOSE, J.M.; CASEY, C.C.; HARVEY, G. und BRADLEY, P.M.: Ground water chlorinated ethenes in tree trunks: Case studies, influence of recharge, and potential degradation mechanism. *Ground Water Monitoring and Remediation* (2004), Bd. 24(3): S. 124–138
- [Wan03] WANG, G.; RECKHORN, S.B.F. und GRATHWOHL, P.: Volatile Organic Compounds Volatilization from Multicomponent Organic Liquids and Diffusion in Unsaturated Porous Media. *Vadose Zone J* (2003), Bd. 2(4): S. 692–701
- [Wan06] WANG, D.K.W. und AUSTIN, C.C.: Determination of complex mixtures of volatile organic compounds in ambient air: an overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2006), Bd. 386(4): S. 1089–1098
- [Wei03] WEISSERMEL, K. und ARPE, H.-J.: *Industrial organic chemistry*, Wiley-VCH (2003)
- [Whi23] WHITMAN, W.G.: The two-film theory of gas absorption. *Metallurgical and chemical engineering* (1923), Bd. 29: S. 146–148
- [Wis02] WISSING, F. und HOFMANN, K.: *Wasserreinigung mit Pflanzen*, Verlag Eugen Ulmer (2002)
- [Yam96] YAMULKI, S.; HARRISON, R.M. und GOULDING, K.W.T.: Ammonia surface-exchange above an agricultural field in southeast England. *Atmospheric Environment* (1996), Bd. 30(1): S. 109–118
- [Yat00] YATES, S.R.; PAPIERNIK, S.K.; GAO, F. und GAN, J.: Analytical solutions for the transport of volatile organic chemicals in unsaturated layered systems. *Water Resources Research* (2000), Bd. 36(8): S. 1993–2000
- [Zab10] ZABIEGALA, B.; KOT-WASIK, A.; URBANOWICZ, M. und NAMIESNIK, J.: Passive sampling as a tool for obtaining reliable analytical information in environmental quality monitoring. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2010), Bd. 396(1): S. 273–296
- [Zha00] ZHANG, Q.; DAVIS, L.C. und ERICKSON, L.E.: An Experimental Study of Phytoremediation of Methyl-Tert-Butyl Ether (MTBE) in Groundwater. *Journal of Hazardous Substance Research* (2000), Bd. 2: S. 4–1–4–19
- [Zha02] ZHANG, H.; LINDBERG, S.E.; BARNETT, M.O.; VETTE, A.F. und GUSTIN, M.S.: Dynamic flux chamber measurement of gaseous mercury emission fluxes over soils. Part 1: simulation of gaseous mercury emissions from soils using a two-resistance exchange interface model. *Atmospheric Environment* (2002), Bd. 36(5): S. 835–846
- [Zie96] ZIELINSKA, B.; SAGEBIEL, J.C.; HARSHFIELD, G.; GERTLER, A.W. und PIERSON, W.R.: Volatile organic compounds up to C-20 emitted from motor vehicles; Measurement methods. *Atmospheric Environment* (1996), Bd. 30(12): S. 2269–2286

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden-Pflanze-Atmosphäre	9
2.2	Fließschema der Probennahme und Analytik für die Bestimmung von VOCs in Luft	18
3.1	Vogelperspektive der Pilotanlage <i>Compartment Transfer</i> in Leuna	27
3.2	Gaswege des UNITY-Thermodesorptionssystems	33
3.3	Seitenansicht der Gerüstkonstruktion der <i>dynamic air chamber</i>	38
3.4	Ansicht des parallelen Aufbaus der <i>dynamic air chambers</i> auf dem unbepflanzten und bepflanzten Bodenfilter	39
3.5	Schematischer Aufbau der Probennahme und der Anordnung der Sensoren in der <i>dynamic air chamber</i> auf dem bepflanzten Bodenfilter	47
4.1	Evapotranspiration der Segmente S15 und S16 über den Beprobungszeitraum 2008 und 2009 und Zeiträume der DAC-Probennahmekampagnen	54
4.2	Prozentuale Konzentrationsabnahme von MTBE und Benzol aus dem unbepflanzten und bepflanzten Bodenfilter für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009	56
5.1	Vergleich der Signalflächen verschiedener Aufgabearten und Adsorbentien für MTBE und Benzol	59
5.2	Ausbreitung des Rauchgases innerhalb der DAC	61
5.3	Hintergrundkonzentrationen für MTBE und Benzol für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 ermittelt über die passive Probennahmetechnik	67
5.4	Vergleich der Hintergrundkonzentrationen für MTBE und Benzol zwischen der DAC-Probennahmetechnik und der passiven Sammeltechnik für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009	69
5.5	Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol für den unbepflanzten und bepflanzten Bodenfilter der Probennahmekampagnen 2008 und 2009	72
5.6	Dendrogramme für die Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol und die Parameter Lufttemperatur, Bodentemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, volumetrischer Wassergehalt, Wasserverlust, Druckdifferenz und Zulaufkonzentration für die Probennahmekampagnen Februar 2008 bis Mai 2009 für den bepflanzten Bodenfilter	79
5.7	Box-Whisker-Plots der Volatilisierungsraten der Probennahmekampagnen Juni 2008 bis Mai 2009 für den unbepflanzten und bepflanzten Bodenfilter für MTBE und Benzol	82
5.8	Verhältnis der Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol der Probennahmekampagnen Juni 2008 bis Mai 2009 für den bepflanzten Bodenfilter	85

---

5.9	Anteil der Volatilisierung am Gesamtmasseverlust von MTBE und Benzol für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für den bepflanzten Bodenfilter . . . . .	89
5.10	Luftkonzentration von MTBE und Benzol für das vertikale Beprobungsprofil für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für den bepflanzten Bodenfilter . . . . .	91
6.1	Einfluss der Probennahme auf die Signalflächen von MTBE und Benzol	98
6.2	Vergleich verschiedener statischer HS-Extraktionsvarianten . . . . .	99
6.3	Vergleich der Extraktionsausbeute an Benzol in Abhängigkeit von der Extraktionstemperatur für verschiedene SPME-Fasertypen . . . . .	101
6.4	Optimierung der Extraktionstemperatur und -zeit bei der dynamischen HS-Extraktion . . . . .	101
6.5	Vergleich der Signalflächen für MTBE und Benzol bei der statischen HS-Extraktion mit der absoluten Konzentration bei der dynamischen HS-Extraktion . . . . .	104
6.6	Absolute Konzentration von MTBE und Benzol in Stengelproben zweier Schilfpflanzen in Abhängigkeit von der Pflanzhöhe . . . . .	105

# Tabellenverzeichnis

2.1	Physikalische und chemische Eigenschaften von MTBE und Benzol . . .	5
3.1	Durchschnittliche Jahreskonzentrationen von VOCs am Entnahmebrunnen SafLeu67 von Juli 2007 bis August 2009 . . . . .	27
3.2	Zusammenstellung der Parameter des HS-GC/FID-Systems zur Wasseranalytik . . . . .	30
3.3	Zusammenstellung der Parameter des TD-GC/MSD-Systems . . . . .	32
3.4	Desorptions- und Konditionierungstemperaturen für die bei der aktiven Gasprobennahme verwendeten Typen von Adsorptionsröhrchen . . . . .	36
5.1	Wiederfindung und dessen Standardabweichung des <i>Tracers</i> T-d <sub>8</sub> für das unbepflanzte Referenzsystem und den bepflanzten Bodenfilter . . . . .	64
5.2	Volatilisierungsraten von MTBE und Benzol aus den Verfahrensvarianten bepflanzter Bodenfilter, Pflanzenmatte und Grabensystem . . . . .	65
5.3	Zusammenfassung der meteorologischen bzw. systemspezifischen Parameter Lufttemperatur, Bodentemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, volumetrischer Wassergehalt, Wasserverlust und Druckdifferenz für die Probennahmekampagnen 2008 und 2009 für das unbepflanzte Referenzsegment und den bepflanzten Bodenfilter . . . . .	75
5.4	Produkt-Moment-Korrelationsfaktoren der Korrelation zwischen der Volatilisierungsrate für MBTE bzw. Benzol und den meteorologischen bzw. systemspezifischen Parameter Lufttemperatur, Bodentemperatur, relative Luftfeuchtigkeit, volumetrischer Wassergehalt, Wasserverlust, Druckdifferenz und Zulaufkonzentration für die Probennahmekampagnen Februar 2008 bis Mai 2009 für das unbepflanzte Referenzsegment und den bepflanzten Bodenfilter . . . . .	77
6.1	Nachweisgrenzen und relative Standardabweichungen von Extraktionsvarianten zur Aufbereitung bei Pflanzenproben . . . . .	103



# Anhang

## A.I Konzentrationen von MTBE und Benzol in der wässrigen Phase

ZU	Zulaufkonzentration
S15 AB	Ablaufkonzentration unbepflanzter Bodenfilter
S16 AB	Ablaufkonzentration bepflanzter Bodenfilter
n. b.	nicht beprobt

2008		MTBE			Benzol		
		ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>FEB</b>	18.02.2008	4396	3271	3539	20172	21858	16240
	19.02.2008	3706	3176	3130	21670	21091	16305
	20.02.2008	3734	3520	3311	23009	21521	14386
	21.02.2008	4727	4740	4584	29785	29374	21134
	22.02.2008	3736	3024	3023	20658	17502	13584
	25.02.2008	4153	3694	3243	25978	23357	14623
	26.02.2008	4054	3794	3191	22643	22300	16548
	27.02.2008	3935	3711	3717	23706	23061	18626
	28.02.2008	4045	3874	3476	24299	22739	17857
	29.02.2008	4430	3643	3809	25819	21230	16733
	03.03.2008	4225	4389	4438	24219	26545	19832
<b>APR</b>	07.04.2008	5255	4067	4374	24589	17533	17180
	08.04.2008	4908	4984	5175	21700	19791	18808
	09.04.2008	4493	4510	4372	21436	19712	16932
	10.04.2008	4780	4601	4994	23743	20163	17662
	11.04.2008	4534	4895	4592	21641	20268	16633
	14.04.2008	3945	5282	4489	20406	20338	17499
	15.04.2008	4181	4507	4887	21618	20761	18167
	16.04.2008	4371	4552	4711	24065	21804	18507
	17.04.2008	4183	4292	5005	21814	19905	19445
	18.04.2008	4043	3838	3903	19530	17372	13946

Fortsetzung Anhang A.I

2008		MTBE			Benzol		
		ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>JUN</b>	06.06.2008	3883	3316	3501	20374	16966	2952
	09.06.2008	4854	4318	5001	22403	19582	3880
	10.06.2008	4570	4319	3601	22962	21005	2948
	11.06.2008	4525	4298	3777	21960	20315	2980
	12.06.2008	4203	3964	3219	21759	19526	2801
	13.06.2008	4388	2910	2455	22012	13459	2342
	16.06.2008	3976	3854	3419	20430	18209	2241
	17.06.2008	3737	3498	3171	20218	17516	2286
	18.06.2008	3845	3630	3166	19247	17218	2515
	19.06.2008	3722	3645	3358	18567	17080	2579
	20.06.2008	4712	4288	3947	24608	21311	3201
<b>AUG</b>	01.08.2008	3835	3648	3077	21517	19025	4517
	04.08.2008	3557	3256	2984	20178	17419	4436
	05.08.2008	3477	3178	2919	20428	17522	3837
	06.08.2008	3634	3675	3108	20482	18543	4819
	07.08.2008	3764	3692	3387	23231	21629	5780
	08.08.2008	3694	3454	3338	22164	19802	6625
	11.08.2008	3473	3254	3051	19426	17002	6188
	12.08.2008	3472	3536	2995	19982	17554	5844
	13.08.2008	3904	3398	3187	20403	17950	6273
	14.08.2008	3814	3579	2878	19713	17498	6598
	15.08.2008	3637	3389	3087	20740	18674	7094
<b>OKT</b>	02.10.2008	3283	3222	3328	18851	18630	10190
	06.10.2008	3718	3189	3728	20673	19911	10791
	07.10.2008	3493	3187	2995	19940	18362	9152
	08.10.2008	3249	2985	3007	19888	17805	9494
	09.10.2008	3395	3320	2986	20246	19753	9035
	10.10.2008	3508	3265	2992	21507	20093	9191
	13.10.2008	3446	3377	3210	20653	20358	13405
	14.10.2008	3576	3184	3153	20508	17350	11037
	15.10.2008	3327	3185	3172	19454	18562	11992
	16.10.2008	3593	3323	3209	18098	18239	11204
17.10.2008	3599	3542	3360	20895	19617	11358	

Fortsetzung Anhang A.I

2009		MTBE			Benzol		
		ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
<b>FEB</b>	16.02.2009	3266	2747	2899	20828	16508	16385
	17.02.2009	2955	2878	2708	19598	17711	14998
	18.02.2009	2906	2751	2792	18703	17240	15422
	19.02.2009	2851	2771	2725	16291	15826	14494
	20.02.2009	2855	2705	2643	17345	15486	13703
	23.02.2009	2880	2603	2723	17709	14925	14267
	24.02.2009	2877	2786	2866	16654	16020	16089
	25.02.2009	2828	2712	2683	15833	15490	13981
	26.02.2009	2764	2623	2670	16130	15021	14086
	27.02.2009	2876	2698	2756	17917	15670	14428
<b>MAI</b>	19.05.2009	2570	2485	2523	18295	17764	3553
	25.05.2009	2609	2457	2277	18965	16521	2155
	26.05.2009	2559	2489	2331	19127	17266	2363
	27.05.2009	2427	2230	2185	18145	15533	2083
	28.05.2009	2472	2330	2183	18121	15826	1754
	29.05.2009	2549	2414	2293	18380	16378	1481
	02.06.2009	2306	2297	2185	17165	16734	2644
	03.06.2009	2198	2228	2130	16730	15595	3332
	04.06.2009	2242	2256	2142	17257	16246	2728
<b>JUN</b>	06.06.2008	3883	3316	3501	20374	16966	2952
	09.06.2008	4854	4318	5001	22403	19582	3880
	10.06.2008	4570	4319	3601	22962	21005	2948
	11.06.2008	4525	4298	3777	21960	20315	2980
	12.06.2008	4203	3964	3219	21759	19526	2801
	13.06.2008	4388	2910	2455	22012	13459	2342
	16.06.2008	3976	3854	3419	20430	18209	2241
	17.06.2008	3737	3498	3171	20218	17516	2286
	18.06.2008	3845	3630	3166	19247	17218	2515
	19.06.2008	3722	3645	3358	18567	17080	2579
	20.06.2008	4712	4288	3947	24608	21311	3201
<b>AUG</b>	03.08.2009	1733	1780	1866	16759	15877	11560
	04.08.2009	1738	1764	1768	16621	15717	10902
	05.08.2009	1750	1739	1739	16333	14943	10423
	06.08.2009	1713	1709	1710	15977	15290	10790
	07.08.2009	1721	1704	1704	16020	15609	10427

Fortsetzung Anhang A.I

2009		MTBE			Benzol		
		ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	S16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	ZU ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	15 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	16 AB ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )
OKT	16.10.2009	1847	1407	1780	15364	10484	8316
	19.10.2009	1903	1772	1832	17097	14881	10849
	20.10.2009	1855	1781	1806	16283	14886	10344
	21.10.2009	1934	1950	1874	15904	14967	10461
	22.10.2009	1841	1862	1990	15847	14790	10116
	23.10.2009	1825	1821	1858	16278	15203	11128
	26.10.2009	1806	n. b.	1749	15981	n. b.	11634
	27.10.2009	1747	n. b.	1730	15509	n. b.	11638
	28.10.2009	1840	n. b.	1787	15726	n. b.	12437
	29.10.2009	1688	n. b.	1833	16151	n. b.	12883
	30.10.2009	1766	n. b.	1757	15679	n. b.	12318

## A.II Datensätze für die statistische Auswertung

## Bepflanzter Bodenfilter (S16)

MTBE		Benzol		$T_L$ (°C)	$T_B$ (°C)	RH (%)	$\theta$ (%)	$V_W$ (L d <sup>-1</sup> )	$p_{\Delta}$ (hPa)
$F$ ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$c_{in}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$F$ ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$c_{in}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
237	2549	267	18380	15	16	68	3	46	6
210	2242	349	17257	12	15	69	4	57	1
205	2198	388	16730	18	17	63	3	63	5
203	4525	554	21960	22	22	69	6	81	3
202	3477	889	20428	24	20	47	3	60	8
188	3814	663	19713	23	20	47	4	132	8
162	4570	464	22962	22	21	67	6	90	5
160	2472	253	18121	15	17	69	4	52	4
146	3634	781	20482	24	20	51	3	60	3
140	3599	382	20895	14	12	89	5	35	5
123	2427	171	18145	21	19	71	3	54	14
116	3593	266	18098	9	13	89	5	41	9
114	3764	581	23231	28	20	47	3	70	7
101	3694	541	22164	31	22	45	3	77	7
96	3904	243	20403	22	20	66	3	51	9
95	3637	514	20740	22	19	48	0	140	5
93	3249	131	19888	12	14	93	6	37	12
89	3576	383	20508	12	14	87	5	52	3
87	3508	138	21507	10	13	93	6	31	6
77	2559	228	19127	21	18	68	3	67	10
68	3327	269	19454	14	14	91	5	33	9
66	3395	224	20246	15	13	91	5	41	7
59	3472	302	19982	25	21	60	3	54	9
51	3493	125	19940	12	13	93	6	37	4
17	2851	51	16291	0	3	65	7	21	4
14	2906	51	18703	2	3	66	8	34	10
13	2855	65	17345	3	3	66	7	17	3
10	2876	24	17917	7	5	73	7	24	6
9	2955	36	19598	2	4	84	8	16	5
7	2764	22	16130	2	5	67	7	18	11
6	2828	-1	15833	2	5	85	7	20	6
3	2877	-24	16654	3	4	86	7	17	12

## Unbepflanzter Bodenfilter (S15)

MTBE		Benzol		$T_L$ (°C)	$T_B$ (°C)	$RH$ (%)	$\theta$ (%)	$V_w$ (L d <sup>-1</sup> )	$p_{\Delta}$ (hPa)
$F$ ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$c_{in}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	$F$ ( $\mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	$c_{in}$ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )						
73	2877	49	16654	3	4	85	20	-15	12
63	2851	41	16291	-1	1	65	20	18	4
62	2876	8	17917	7	6	71	19	16	6
59	2855	34	17345	2	2	65	19	9	3
47	2906	6	18703	0	2	69	20	31	10
45	2764	-10	16130	7	5	65	19	10	11
44	2955	13	19598	2	2	81	20	-6	5
40	2828	15	15833	2	3	84	20	16	6
31	4570	-18	22962	31	23	41	26	28	5
25	2198	-15	16730	26	20	38	17	32	5
19	4388	-4	22012	21	19	59	26	0	4
19	3599	1	20895	10	11	82	15	2	5
11	4525	0	21960	32	24	40	27	26	3
9	3694	-1	22164	25	24	57	17	33	7
8	2242	-2	17257	18	16	43	17	32	1
6	4203	69	21759	22	20	45	26	23	7
6	2549	-1	18380	19	17	46	19	27	6
3	3814	-6	19713	20	20	59	19	33	8
1	2559	-14	19127	28	21	50	19	33	10
-1	3904	2	20403	21	21	75	18	29	9
-1	2427	-9	18145	23	20	59	18	18	14
-2	3477	0	20428	19	21	63	20	44	8
-2	3472	-8	19982	21	21	71	18	26	9
-3	3634	-13	20482	19	20	68	19	31	3
-5	3637	-3	20740	19	20	59	18	24	5
-7	3249	-12	19888	14	15	81	16	26	12
-11	3593	-24	18098	16	12	74	12	25	9
-15	2472	-8	18121	21	18	44	19	30	4
-17	3493	-14	19940	14	13	82	16	27	4
-18	3764	-26	23231	22	22	62	18	28	7
-22	3508	-9	21507	11	13	85	16	21	6
-23	3576	-50	20508	21	14	66	14	24	3
-24	3327	-13	19454	13	14	83	15	24	9
-29	3395	-40	20246	19	13	72	15	24	7

# Selbständigkeitserklärung

Ich erkläre an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation in allen Teilen von mir selbständig angefertigt wurde und die benutzten Hilfsmittel vollständig angegeben worden sind.

Nils Reiche



# Publikationsliste

## Zeitschriftenartikel

REICHE, N.; LORENZ, W. und BORSODORF, H.: Development and application of dynamic air chambers for measurement of volatilization fluxes of benzene and MTBE from constructed wetlands planted with common reed. *Chemosphere* (2010), Bd. 79(2): 162–168

JECHALKE, S.; VOGT, C.; REICHE, N.; FRANCHINI, A.G.; BORSODORF, H.; NEU, T.R. und RICHNOW, H.H.: Aerated treatment pond technology with biofilm promoting mats for the bioremediation of benzene, MTBE and ammonium contaminated groundwater. *Water Research* (2010), Bd. 44(6): 1785–1796

MOTHES, F.; REICHE, N.; FIEDLER, P.; MÖDER, M. und BORSODORF, H.: Capability of headspace based sample preparation methods for the determination of methyl tertbutyl ether and benzene in reed (*phragmites australis*) from constructed wetlands. *Chemosphere* (2010), Bd. 80(4): 396–403

BRAECKEVELT, M.; REICHE, N.; TRAPP, S.; WIESSNER, A.; PASCHKE, H.; KUSCHK, P. und KÄSTNER, M.: Long-term treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a constructed wetland: Removal efficiency and removal pathways. *Water Research* (2010), eingereicht

BRAECKEVELT, M.; MIRSCHEL, G.; WIESSNER, A.; RÜCKERT, M.; REICHE, N.; VOGT, C.; SCHULTZ, A.; PASCHKE, H.; KUSCHK, P. und KÄSTNER, M.: Treatment of chlorobenzene-contaminated groundwater in a pilot-scale constructed wetland. *Ecological Engineering* (2008), Bd. 33(1): 45–53

## Poster

REICHE, N. und BORSODORF, H.: Assessment of volatilization of benzene and MTBE from horizontal-flow constructed wetlands. *CITE Conference*, Leipzig, März 2010

BORSODORF, H.; MOTHEs, F.; REICHE, N. und ROLAND, U.: Development of a combined UV-Vis / fluorescence submersible sensor for monitoring of remediation processes in groundwater. *CITE Conference*, Leipzig, März 2010

MOTHEs, F.; REICHE, N. und BORSODORF, H.: Capability of headspace based sample preparation methods for the determination of MTBE and benzene in reed from constructed wetlands. *Analytica*, München, März 2010

REICHE, N. und BORSODORF, H.: Volatilization Potential of Benzene and MTBE in horizontal-flow constructed wetlands. *NovCare International Conference*, Leipzig, Mai 2009

REICHE, N.; RÜCKERT, M.; POPP, P.; BORSODORF, H.; WEISS, H.; KUSCHK, P. und KÄSTNER, M.: VOC-Remediation by Constructed Wetlands–Enhanced Elimination or Enhanced Volatilization? *International Conference on Environmental Biotechnology*, Leipzig, Juli 2006

## Vorträge

REICHE, N.: Enhanced Degradation or Just Distribution? The Extent of Gaseous Emissions in Phytoremediation. *UFZ DocConference*, Leipzig, April 2009

REICHE, N. und BORSODORF, H.: Volatilisierungspotential von VOCs bei der Phytoremediation industriell belasteter Grundwässer. *DGMK-Jahrestreffen der Analytiker*, Hamburg, Dezember 2008

# Curriculum Vitae

## Nils Reiche

geboren am 08. Mai 1979 in Salzkotten

Familienstand:           verheiratet

Staatsangehörigkeit:   deutsch

## Schulbildung

1989 – 1995	Pelizaeus – Gymnasium, Paderborn
1995 – 1996	Shelburne Regional High School, Nova Scotia, Canada
1996 – 1999	Goerdeler – Gymnasium, Paderborn
1999	Abschluss: Abitur

## Akademischer und beruflicher Werdegang

10/2000 – 01/2006	Diplomstudium Chemie, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie
04/2005 – 01/2006	Diplomarbeit, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Analytik
01/2006	Abschluss: Diplom-Chemiker
02/2006 – 10/2006	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Grundwassersanierung
11/2006 – 03/2010	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Doktorand Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung – UFZ, Department Monitoring- und Erkundungstechnologien
08/2007 – 09/2009	Aufbaustudium Analytik und Spektroskopie, Universität Leipzig, Fakultät für Chemie und Mineralogie
09/2009	Abschluss: Fachchemiker für Analytik und Spektroskopie

seit 04/2010

Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Helmholtz-Zentrum für  
Umweltforschung – UFZ, Department Monitoring- und  
Erkundungstechnologien