



# UFZ-Bericht

UFZ-UMWELTFORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

Nr. 3/2001

Dissertation

---

**Die Emission organischer Chemikalien  
durch Sumpfpflanzen auf kontaminier-  
ten Standorten**

---

Oliver Bederski

ISSN 0948-9452

# **Die Emission organischer Chemikalien durch Sumpfpflanzen auf kontaminierten Standorten**

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie

der Universität Leipzig

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt

von Dipl.-Chem. Oliver Baeder-Bederski-Anteda

geboren am 20.5.61 in Leipzig

aufgenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. U. Stottmeister

Prof. Dr. W. Engewald

Prof. Dr. St. Trapp

Tag der Verleihung: 18. September 2000



Baeder-Bederski-Anteda, Oliver

# **Die Emission organischer Chemikalien durch Sumpfpflanzen auf kontaminierten Standorten**

Universität Leipzig, Dissertation A

192 Seiten, 50 Abbildungen, 58 Tabellen, 185 Literaturangaben

## **Referat**

In der vorliegenden Dissertation werden Ergebnisse der Untersuchungen zur pflanzlichen Emission organischer Stoffe am Beispiel von Sumpfpflanzen in kontaminierter Nährlösung vorgestellt. Diese Emissionen werden auch als „Phytovolatilisation“ bezeichnet. Zur experimentellen Bestimmung der Phytovolatilisationsraten von 2,6-Dimethylphenol, Trichlorethylen, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol wurde eine dynamische Gasaustauschkammer verwendet, bei der unabhängig von der Verflüchtigung aus der kontaminierten Nährlösung die Emission aus den oberirdischen Pflanzenteilen unter definierten, angenähert natürlichen Bedingungen quantifiziert werden konnte. Zum Nachweis der Kontaminanten im Spurenbereich wurde eine Purge & Trap Technik für Luftproben eingesetzt.

Die Ergebnisse wurden mit einem vorhandenen Transportmodell verifiziert und eine Abschätzung der spezifischen Emissionsraten verschiedener Stoffe und des Anteils der Phytovolatilisation bei der pflanzengestützten Sanierung kontaminierter Wässer vorgenommen.



Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1995 bis Januar 1999 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung unter Leitung von **Prof. Stottmeister** in der Arbeitsgruppe „Phytoremediation“ unter Leitung von **Dr. Kuschik** angefertigt.

Methodisch-wissenschaftlich wurde die Arbeit im Arbeitskreis Chromatographie am Institut für Analytische Chemie in der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig unter Leitung von **Prof. Engewald**.

Eine Durchsicht und Korrektur der Arbeit erfolgten in der Zeit von Februar 1999 bis März 2000.

Frau **Dr. Marianne Schmittiel** möchte ich für ihre großzügige finanzielle Unterstützung, aber auch für ihre persönliche Anteilnahme danken, die diese Arbeit erst ermöglicht haben.

## Verzeichnis der Variablen, Abkürzungen und Indizes

### Variable

$D_i^j$	Diffusionskoeffizient des Stoffes $i$ im Transportmedium $j$
$\frac{dc_i}{dx}$	Konzentrationsgradient des Stoffes $i$
$\delta$	Dichte
$\Delta$	Differenz
$\tau$	hydrodynamische Verweilzeit
$\Psi$	Potential
$\Sigma$	Summe
$\mu_i$	chemisches Potential in der Phase $i$
$a$	Aktivität
$A$	Fläche, Phasengrenzfläche
$A_{L,st}$	mit Stomata besetzte Blattfläche
$c$	Konzentration
$c_{OC}$	Konzentration eines sorbierten Stoffes pro Gramm Kohlenstoff in organischem Sorbens
$d$	Tiefe des Wasserkörpers
$DOC$	Konzentration an gelöstem organischen Kohlenstoff (engl. <i>Dissolved Organic Carbon</i> )
$f$	Aktivitätskoeffizient, Masseanteil
$F$	Volumenstrom (engl. <i>Flow</i> )
$g$	Leitwert
$g_a$	Grenzschichtleitwert
$g_c$	kutikulärer Leitwert
$g_s$	stomatärer Leitwert
$H$	HENRY-Koeffizient
$H^{inv}$	Volatilität
$J_i$	Einheitsfluß, Nettofluß des Stoffes $i$ pro Flächeneinheit
$K_{AW}$	Verteilungskoeffizient Luft/Wasser
$k_g$	Luftseitiger Transferkoeffizient
$K_{ij}$	Verteilungskoeffizient zwischen den Phasen $i$ und $j$
$k_l$	Wasserseitiger Transferkoeffizient
$K_{LA}$	Verteilungskoeffizient Blatt/Luft
$K_V$	Volatilitätsrate
$K_{WA}$	Verteilungskoeffizient Wasser/Luft
$\lambda$	Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung

$m$	Masse, Masseanteil
$M$	Molmasse
Ma%	Masseprozent
$MCF$	Konzentrationsfaktor zwischen Bodenmatrix und Bodenwasser (auch als $K_d$ bezeichnet)
$n$	Stoffmenge
$OCF$	Kohlenstoffkonzentrationsfaktor (auch als $K_{OC}$ bezeichnet)
$P$	Permeationsrate
$p$	Partialdruck
$pH$	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität ( $\log a_{H^+}$ )
$pK_s$	negativer dekadischer Logarithmus der Dissoziationskonstante einer Säure
$R$	Gaskonstante
$r$	Stoffübergangswiderstand (engl. <i>Resistance</i> ), spezifische Stoffänderungsgeschwindigkeit (engl. <i>Rate</i> )
$r_a$	Grenzschichtwiderstand an der Phasengrenze zur Atmosphäre
$RCF$	Wurzelkonzentrationsfaktor (engl. <i>Root Concentration Factor</i> )
$rF$	relative Luftfeuchte
$SCF$	Sproßkonzentrationsfaktor (engl. <i>Stem Concentration Factor</i> )
$T$	Temperatur
$t$	Zeit
$t_{50}$	Zeit zum Erreichen einer 50%igen Fließgleichgewichtseinstellung (Halbwertszeit)
$t_{95}$	Zeit zum Erreichen einer 95%igen Fließgleichgewichtseinstellung
$T_g$	Siedetemperatur
$T_l$	Schmelztemperatur
$TIC$	Konzentration an anorganischem Kohlenstoff (engl. <i>Total Inorganic Carbon</i> ), Gesamt-Ionenstrom (engl. <i>Total Ion Current</i> )
$TSCF$	Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor (engl. <i>Transpiration Stream Concentration Factor</i> )
$u$	Betrag der Geschwindigkeit
$U_H$	Redoxspannung gegenüber Wasserstoffbezugselektrode
$V$	Volumen
$V_M$	Molvolumen des Stoffes
$x$	Molenbruch
$Y$	Ausbeute

### Indizes

$\theta$	Wert bei Standardbedingungen (T= 298.15 K, 1013 mbar)
$0$	reine Komponente, Startwert
$A$	Luft (engl. <i>Air</i> )

<i>B</i>	Boden
<i>calc</i>	berechnet (engl. <i>calculated</i> )
<i>diff</i>	diffusiv
<i>exp</i>	experimentell bestimmt
<i>eq</i>	im Gleichgewicht
<i>g</i>	Gasphase
<i>l</i>	Flüssigphase (engl. <i>liquid</i> )
<i>L</i>	Blatt (engl. <i>leaf</i> )
<i>Li</i>	Lipid
<i>M</i>	pflanzliche und mikrobielle Metabolisierung
<i>MM</i>	mikrobielle Metabolisierung
<i>OC</i>	organischer Kohlenstoff (engl. <i>organic carbon</i> )
<i>OM</i>	organische Substanz (engl. <i>organic matter</i> )
<i>Ph</i>	Phytovolatilisation
<i>R</i>	Wurzel (engl. <i>root</i> )
<i>sat</i>	gesättigt (engl. <i>saturated</i> )
<i>St</i>	Sproß (engl. <i>stem</i> )
<i>T</i>	Transpiration
<i>tab</i>	tabelliert
<i>W</i>	Wasser
<i>Xy</i>	Xylem
$\Sigma$	Summenparameter

### Abkürzungen im Text

°C	Grad Celsius
$\mu$	mikro ( $10^{-6}$ )
12DCB	1.2-Dichlorbenzol
246TCPh	2.4.6-Trichlorphenol
26DMPH	2.6-Dimethylphenol
Abschn.	Abschnitt
atm	Atmosphären
BTX	Benzol, Toluol, Xylol
bzw.	beziehungsweise
c	centi ( $10^{-2}$ )
CB	Monochlorbenzol
CKW	Chlorkohlenwasserstoffe
d	Tag
DCES	Dichloressigsäure
DCM	Dichlormethan

DEE	Diethylether
DNAPL	geschlossene organische Phase, dichter als Wasser (engl. <i>Dense Nonaqueous Phase Liquids</i> )
dpm	Zähler pro Minute (engl. <i>dots per minute</i> )
E	Exponent des dekadischen Logarithmus
EGBE	Ethylenglycolmonobuthylether
engl.	englisch
FG	Frischgewicht
FIC	Durchflußregler mit Anzeige
FID	Flammenionisationsdetektor
g	Gramm
GC	Gaschromatograph
h	Stunde
HPLC	Hochleistungsflüssigchromatographie (engl. <i>High Performance Liquid Chromatography</i> )
inkl.	inklusive, mit eingerechnet
K	Kelvin
k	kilo ( $10^3$ )
L	Liter
L <sub>N</sub>	Normliter (Gasvolumen bei Normbedingungen, 1013 mbar, 0°C)
m	Meter
m	milli ( $10^{-3}$ )
min	Minute
MS	Massenspektrometer
MTBE	Methyltertiärbutylether (2-Methoxy-2-methylpropan)
n	nano ( $10^{-9}$ )
p	pico ( $10^{-12}$ )
Pa	Pascal
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCB	Polychlorierte Biphenyle
PIC	Druckregelung und Anzeige
QI	Sensor mit Anzeige
QIR	Sensor mit Anzeige und Registriereinrichtung
s	Sekunde
s.	siehe
SPME	Festphasenmikroextraktion (engl. <i>Solid Phase Microextraction</i> )
T	Toluol
TCA	1.1.1-Trichlorethan
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (engl. <i>Thermal Conductivity Detector</i> )
TCE	Trichlorethylen
TCM	Trichlormethan, Chloroform

TCEA	Trichlorethanol
TCES	Trichloressigsäure
TI	Temperaturanzeigeeinstrument
TIC	Gesamt-Ionenstrom (engl. <i>Total Ion Current</i> )
TIRC	Temperaturanzeige, -Registrierung und -Regelung
UpM	Umdrehungen pro Minute
UV	Ultraviolett
vgl.	vergleiche
VOC	Flüchtige organische Verbindungen (engl. <i>volatile organic compounds</i> )
z. B.	zum Beispiel

<b>1</b>	<b>Gegenstand und Zielsetzung der Arbeit.....</b>	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>Bisherige Arbeiten zur Phytovolatilisation .....</b>	<b>18</b>
2.1	Zusammenfassung.....	18
2.2	Erste experimentelle Untersuchungen zur Phytovolatilisation .....	20
2.3	Systematische Untersuchungen zu Aufnahme und Transport organischer Stoffe - Der Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor.....	23
2.4	Phytovolatilisation bei der Sanierung kontaminierter Flächen .....	27
2.5	Emission flüchtiger Transformationsprodukte.....	37
2.6	Emission pflanzlicher Sekundärprodukte.....	43
2.7	Absorption luftgetragener Schadstoffe durch die Blätter.....	44
<b>3</b>	<b>Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden – Pflanze – Atmosphäre .....</b>	<b>46</b>
3.1	Die Stoffverteilung im System Boden-Pflanze-Atmosphäre .....	47
3.1.1	Grundlagen.....	47
3.1.2	Die Verteilung aufgenommener Stoffe in der Pflanze.....	52
3.1.3	Die Verteilung von Stoffen im Boden und in der Atmosphäre .....	59
3.2	Transportprozesse im System Boden - Pflanze – Atmosphäre .....	65
3.2.1	Grundlagen.....	65
3.2.2	Verlagerung, Aufnahme und Emission wasserlöslicher Stoffe.....	68
3.3	Das Einkompartiment-Modell PLANT von TRAPP/MATTHIES.....	79
<b>4</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>83</b>
4.1	Die dynamische Gasaustauschkammer zur Bestimmung von Emissionsraten; Grundsätzlicher Aufbau.....	83
4.2	Pflanzenmaterial und Nährlösungszusammensetzung .....	84

4.3	Einflußgrößen bei der experimentellen Bestimmung von Emissionsraten.....	87
4.3.1	Einfluß der Chemikalienkonzentration im Blattvolumen .....	89
4.3.2	Einfluß der Chemikalienkonzentration in der Kammerluft.....	89
4.3.3	Einfluß der Transpiration .....	90
4.3.4	Einfluß des Grenzschicht- und stomatären Widerstandes.....	92
4.3.5	Einfluß der Blattemperatur auf die Emissionsrate .....	95
4.4	Modifizierte Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung .....	96
4.4.1	Messungen mit 2,6-Dimethylphenol .....	96
4.4.2	Messungen mit Chlorkohlenwasserstoffen .....	101
4.5	Anreicherung organischer Luftinhaltsstoffe.....	107
4.5.1	Probenanreicherung durch "Microscale Purge & Trap" .....	112
4.5.2	Probenanreicherung durch "Cold Trap Dehydration".....	115
4.5.3	Probenanreicherung durch "Focus only" .....	116
4.6	Kalibrationen .....	116
4.6.1	Methodenentwicklung und Kalibration zur 2,6-Dimethylphenol-Messung in der Phyllosphärenluft .....	120
4.6.2	Chlororganika in der Phyllosphärenluft .....	128
4.6.3	Kalibration der 2,6-Dimethylphenol-Messungen in der Nährlösung .....	133
4.6.4	Kalibration der CKW-Konzentrationsmessung in der Nährlösung .....	134
<b>5</b>	<b>Versuchsergebnisse und Diskussion.....</b>	<b>138</b>
5.1	Exposition einer Wasserrminze mit 2,6-Dimethylphenol.....	138
5.2	Exposition einer Sumpfschwertlilie mit Chlorkohlenwasserstoffen .....	144
5.2.1	Erste Versuchsphase: GC/MS-Messungen.....	145
5.2.2	Zweite Versuchsphase: GC/TCD-Messungen .....	153
<b>6</b>	<b>Modellberechnungen .....</b>	<b>163</b>
6.1	Anteil der Phytovolatilisation von 2,6-Dimethylphenol an der Dekontamination .....	163
6.2	Simulation der Phytovolatilisation mit dem Modell PLANT.....	169

6.2.1	Beispielrechnung: 2,6-Dimethylphenol-Emission .....	169
6.2.2	Bei welchen Stoffen sind hohe Phytovolatilisationsraten zu erwarten ? .....	174
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>183</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>186</b>

## **ANLAGEN**

- Anlage 1. Ansicht des Anreicherungsgerätes
- Anlage 2. Ansicht der Permeationsquelle
- Anlage 3. Syllierungsvorschrift für die Kammerinnenflächen
- Anlage 4. Bestimmung des Kreislaufgasvolumens und der Luftwechselrate
- Anlage 5. Methodenparameter der Anreicherung
- Anlage 6. Methodenparameter der GC-Analyse
- Anlage 7. Leitfähigkeits- und Redoxpotentialmessungen
- Anlage 8. Anionen-Konzentrationen in der Nährlösung
- Anlage 9. Wachstumsrate einer Iris-Pflanze
- Anlage 10. Meßwerte der *DOC*-Bestimmung in der Nährlösung
- Anlage 11. Bedingungen der HPLC-Nährlösungsanalysen
- Anlage 12. Stoffdaten
- Anlage 13. Versuchsbedingungen
- Anlage 14. Abschätzung der Volatilitätsrate und des CKW-Massentransfers aus dem  
Wurzelaum in die Atmosphäre



## 1 Gegenstand und Zielsetzung der Arbeit

Diese Arbeit ordnet sich ein in die Untersuchungen zum Wirkungsmechanismus der Sanierung kontaminierter Böden und Wässer mit Hilfe von Pflanzen, der sogenannten „Phytoremediation“. In dem System Boden-Pflanze-Atmosphäre sind eine Vielzahl teilweise noch nicht quantifizierter Eliminationspfade wirksam. Gegenstand dieser Arbeit ist es, an Hand eines Modellsystems zu untersuchen, inwieweit durch die Bepflanzung eines kontaminierten Areals die Phytovolatilisation potentiell eine Rolle bei der Dekontamination spielen kann.

Unter Phytovolatilisation versteht man die Emission meist organischer Stoffe aus den oberirdischen Teilen der Pflanze in die Atmosphäre. Damit werden alle Stoffe einbezogen, die über die Wurzel aufgenommen, teilweise transformiert und in den Sproß transportiert werden. In dieser Arbeit wird die Emission nicht transformierter Stoffe untersucht.

Betrachtet man die Funktion der Pflanze unter dem Gesichtspunkt der Stoffelimination, basiert die Phytovolatilisation auf der direkten Elimination von Kontaminanten durch die Pflanze. Als indirekten Einfluß der Pflanze auf die Stoffelimination kann man die teilweise beobachtete Beschleunigung des mikrobiellen Abbaus in der Rhizosphäre im Vergleich zu unbepflanzten Böden bezeichnen.

Obwohl die Elimination potentieller Schadstoffe durch die pflanzliche Aufnahme schon in den 70er Jahren gegenüber dem mikrobiellen Abbau im Boden als gering eingeschätzt wurde (FELGNER et al. 1967, MEIBNER & FRIEDMANN 1968), rückte in den 90er Jahren die Phytovolatilisation flüchtiger Schadstoffe vor allem in das Blickfeld ökonomischen Interesses, da in der Emission von Kontaminanten eine Möglichkeit zur Beschleunigung der Schadstoffelimination bei der pflanzengestützten Sanierung kontaminierter Flächen gesehen wurde.

Die Untersuchung der Phytovolatilisation scheiterte in der Vergangenheit oft an der zu hohen Nachweisgrenze der analytischen Methoden. Bei Untersuchungen mit empfindlicheren Methoden durch Einsatz von radioaktiv markierten Substanzen wurde meist nur die kumulative Schadstoffelimination durch Verflüchtigung erfaßt, die nur begrenzt Rückschlüsse auf den Mechanismus dieser Emissionen zuließ.

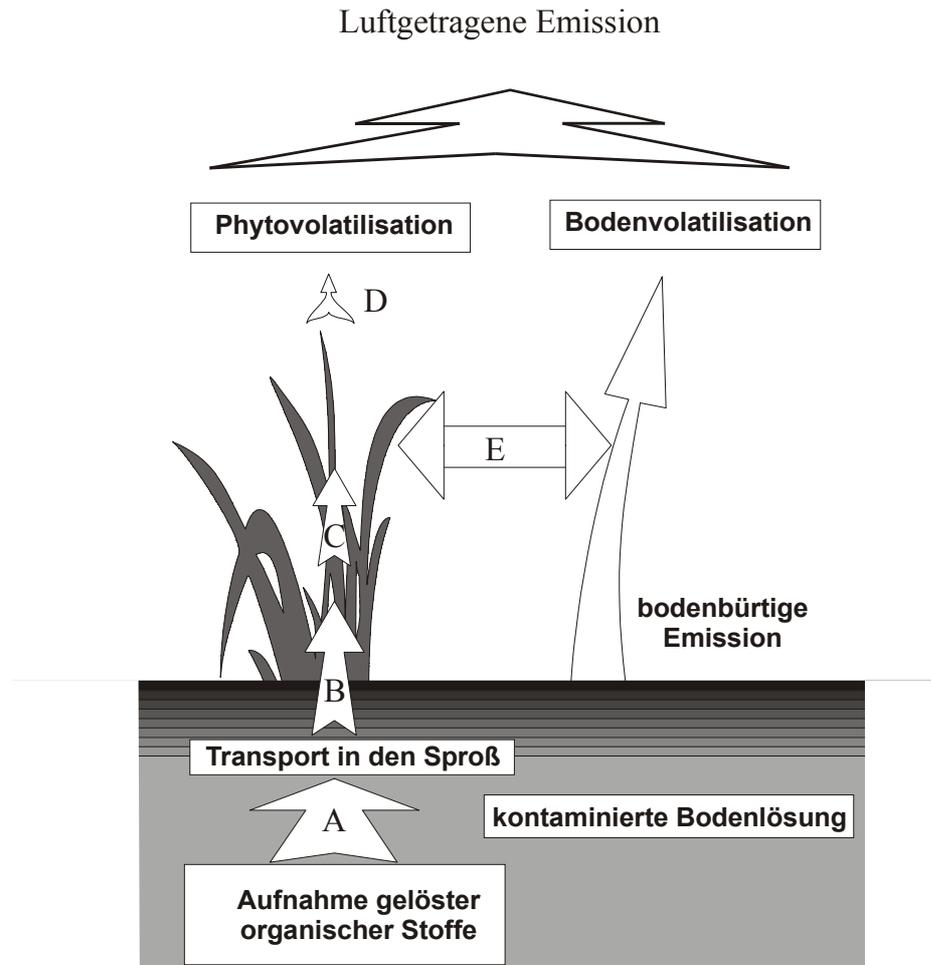
Experimentelles Ziel dieser Arbeit war die Bestimmung der spezifischen Emissionsraten und die Erfassung des tageszeitlichen Verlaufs der Emissionen.

Zunächst war es notwendig, für die Untersuchungen einen Versuchsstand zu entwickeln und aufzubauen. Es erwies sich, daß beispielsweise die gerätetechnische Standardausrüstung für die mobile BTX-Immissionsmessungen die Emissionen organischer Stoffe der Pflanzen nicht erfassen konnte. Die Suche nach einer geeigneten universellen analytischen Methode stand deshalb zunächst im Mittelpunkt der Arbeit.

Die Chemikalienemission bepflanzter kontaminierter Flächen setzt sich aus der beschriebenen Phytovolatilisation und der Volatilisation von der freien Bodenoberfläche (bodenbürtige Emission) zusammen. Für den Gesamtprozeß muß die Aufnahme luftgetragener Chemikalien durch die Pflanze, die zum Teil aus der bodenbürtigen Emission stammen, berücksichtigt werden.

Berücksichtigt man die Atmosphäre als zusätzliches Kompartiment im System Pflanze-Boden, sind folgende Verteilungs- und Transportprozesse zu betrachten (s. Abb. 1-1):

- A) Die Stoffverteilung zwischen Bodenlösung und Wurzelgewebe
- B) Der Stofftransport von der Wurzel in Sproß und Blätter mit dem Transpirationsstrom
- C) Die Konzentrationsabnahme des aufgenommenen Stoffes im pflanzlichen Gewebe durch Wachstum, Transformation, Festlegung und Abbau
- D) Die Emission flüchtiger Stoffe von der Blattoberfläche (Phytovolatilisation)
- E) Die Stoffverteilung zwischen Blatt und Atmosphäre, insbesondere die Aufnahme bodenbürtig emittierter Stoffe durch das Blatt



**Abb. 1-1: Teilprozesse der Schadstoffverlagerung von einer bepflanzen Bodenfläche in die Atmosphäre**

Der Begriff "Phytovolatilisation" suggeriert einen von der Pflanze unter Energieverbrauch aktiv gesteuerten Prozeß. Jedoch werden im Allgemeinen die aus industriellen Prozessen stammenden Umweltchemikalien passiv aufgenommen. In dieser Arbeit soll nur die passive Aufnahme und Emission organischer Stoffe betrachtet werden.

## 2 Bisherige Arbeiten zur Phytovolatilisation

### 2.1 Zusammenfassung

Im Unterschied zur Aufnahme anthropogener organischer Stoffe durch die Vegetation wurde die Emission dieser Stoffe durch Pflanzen bislang nicht zusammenfassend behandelt. Einziger Anhaltspunkt bezüglich der Phytovolatilisation war zu Beginn der Arbeit eine Mitteilung in den "Naturwissenschaften" von SEIDEL & KICKUTH (1965), die jedoch einer kritischen Prüfung nicht standhielt. Sehr hilfreich waren deshalb die 1995 bzw. 1996 erschienen Bücher "Plant Contamination. Modelling and Simulation of Organic Chemical Processes" (TRAPP & MC FARLANE 1995) und "Dynamik von Schadstoffen - Umweltmodellierung mit CemoS" (TRAPP & MATTHIES 1996B). Damit konnte die Phytovolatilisation auf der Grundlage von Verteilungs- und Transportmodellen untersucht werden.

Da eine Voraussetzung für die pflanzliche Emission organischer Kontaminanten deren Aufnahme durch die Pflanze ist, wurde die Literatur auch unter diesem Gesichtspunkt studiert.

Zu Beginn der Forschungen auf dem Gebiet der Kontaminationspfade im System Boden-Pflanze war es noch unklar, ob Pflanzen überhaupt in nennenswertem Umfang organische Stoffe über die Wurzel aufnehmen (WINTER & WILLEKE 1951). Der Nachweis, daß diese Stoffe auch über die Blätter in die Atmosphäre gelangen, konnte erst durch den Einsatz radioaktiv markierter Substanzen erbracht werden.

Durch die Entwicklung und zunehmende Anwendung von Agrochemikalien war es wichtig, den Transport in die Pflanze und den Ort der Metabolisierung dieser Stoffe herauszufinden. So wurde alternativ die Aufnahme dieser Stoffe über das Blatt aus der Gasphase untersucht. Dabei wurde eine hohe Affinität verdampfter gasförmiger Stoffe zum Blattgewebe festgestellt. In der Folge wurde klar, daß bei einer umweltrelevanten Chemikalie sowohl die Aufnahme über die Wurzel als auch über die Blätter parallel zu betrachten ist.

Systematische Untersuchungen belegen, daß Stoffe, die über die Wurzel in das Blattgewebe gelangen, entsprechend ihrer Volatilität/Lipophilie und auf Grund der besonderen Morphologie des Blattes (Stomata, großes Fläche/Volumen-Verhältnis) effektiv in die Atmosphäre emittiert werden können. Blätter haben sowohl bezüglich der Abgabe als auch der Aufnahme von gasförmigen Stoffen große Austauschflächen. Ob eine Nettoaufnahme oder -abgabe von Stoffen durch das Blatt stattfindet, wird durch das Verhältnis der Konzentrationen im Blatt und in der Luft bestimmt. Entspricht das Konzentrationsverhältnis nicht dem thermodynamischen Gleichgewicht findet ein Austausch in Richtung der Gleichgewichtseinstellung statt.

Bei nur langsam abbaubaren Verbindungen wurde untersucht, ob eine beschleunigte Verflüchtigung dieser Stoffe durch die Pflanze durch Reduktion toxischer Konzentrationen im Boden einen initiierenden Effekt auf den mikrobiellen Abbau haben könnte. Allerdings konnte in den Versuchen die Phytovolatilisation nicht von der Bodenemission getrennt untersucht werden. Bei einer kritischen Betrachtung kann man aus den Versuchsergebnissen nicht erkennen, daß durch den direkten pflanzlichen Entzug potentiell toxischer Stoffe der mikrobielle Abbau gefördert wird.

Die Analogie der Schadstoffaufnahme und -emission zur Aufnahme und Transpiration von Wasser führte bei kommerziellen Anbietern von Sanierungstechnologien zu überhöhten Erwartungen bezüglich der direkten Dekontamination durch Pflanzen mit spezifisch hohen Transpirationsraten. Dabei sollen die Pflanzen als kostengünstige sonnenenergiegetriebene Bodenwasserpumpen fungieren, die mit dem Wasser Stoffe aus dem Boden eliminieren. Hohe Transpirationsraten schließen nicht in jedem Fall hohe Phytovolatilisationsraten ein. Obwohl die Chemikalien meist in gelöster Form transportiert werden, ist die Transportgeschwindigkeit organischer Stoffe auf Grund ihrer vollkommen anderen physikalisch-chemisch-physiologischen Eigenschaften bezüglich Wasser verschieden. In der Regel ist die Aufnahme organischer Stoffe durch die Pflanze eingeschränkt. Dies entspricht auch ihrem physiologischen Bedarf. Obwohl sehr viele Arbeiten zur passiven Aufnahme organischer Stoffe durchgeführt wurden, kann man die Aufnahmerate dieser Stoffe nur mit großer Unsicherheit vorhersagen.

Es gibt kaum Arbeiten, in denen spezifische Emissionsraten organischer Stoffe gemessen wurden. Emissionsraten als Stoffmenge pro Stunde und Blatt (NEWMAN et al. 1997) ohne Angabe zur Blattgröße eignen sich nicht für vergleichende Unter-

suchungen. Obwohl die gemessenen Emissionsraten im Vergleich zu anderen Eliminationspfaden im System Boden-Pflanze gering ausfallen, ist die Volatilisation organischer Stoffe für die Pflanze selbst ein wichtiger Eliminationsprozess.

## 2.2 Erste experimentelle Untersuchungen zur Phytovolatilisation

Bei der Untersuchung der Abwasserreinigung durch Wurzelraumanlagen stützte man sich anfänglich auf die Annahme, daß der Reinigungseffekt im Wesentlichen auf die direkte Aufnahme der Kontaminanten durch die Pflanzen zurückzuführen ist.

WINTER und SCHÖNBECK (1959) führten erste Untersuchungen zur Problematik der Aufnahme organischer Stoffe an phenol-exponierten Weizen- und Bohnenpflanzen durch. Das in den oberirdischen Pflanzenteilen enthaltene Phenol wurde nach Zerreiben der Gewebe mit Wasser in eine Vorlage destilliert. Anschließend wurde Phenol mit diazotierter Sulfanilsäure und 2,6-Dichlorchinonchlorimid im Destillat nach papierchromatografischer Trennung qualitativ nachgewiesen. An Hand von Analysen aus Kontrollversuchen wurden auch Metabolite vermutet.

SEIDEL und KICKUTH veröffentlichten in der Zeitschrift "Naturwissenschaften" eine erste Arbeit zur später so bezeichneten Phytovolatilisation unter dem Titel "Exkretion von Phenol in der Phyllosphäre von *Scirpus lacustris* L. (SEIDEL & KICKUTH 1965). Dabei wurde von gasförmigen phenolhaltigen Exkreten berichtet, die in der Abluft einer mit Phenol exponierten Binse nachweisbar waren. Die Binse wurde in einer Nährlösung mit 60 mg Phenol/L kultiviert und deren Halme durch eine Polyethylenhaube gegen die Atmosphäre und die Phenollösung abgedichtet. Durch diesen Blattraum wurde kontinuierlich Frischluft geleitet. Die Abluft strömte anschließend durch eine Waschflasche, gefüllt mit einer Mischung aus konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumnitrat. Nach 90 min war eine deutliche Farbreaktion (Grünfärbung) sichtbar, die auf eine Bildung von Nitrosophenol durch die von der Pflanze abgegebenen Phenole zurückgeführt wurde. Damit sollte der Nachweis erbracht sein, daß ein Teil des durch die Pflanze aufgenommenen Phenols in der Pflanze transportiert und wieder in die Phyllosphäre abgegeben wird. Die Autoren berichten, daß über den Mechanismus des Transports und der Emission noch nichts bekannt sei. Sie vermuteten jedoch eine direkte Abgabe durch die Stomata in den Gasraum.

Man kann nicht davon ausgehen, daß hier tatsächlich der Nachweis einer Phytovolatilisation gelungen ist. Irrtümlicherweise schlossen SEIDEL und KICKUTH aus der Abwesenheit von Phenol in den flüssigen und festen Ablagerungen an den Halmen (z. B. in der Guttationsflüssigkeit) auf eine Phenolemission über die Gasphase. Auf Grund der Luft/Wasser-Verteilung von Phenol ( $\lg K_{AW}(25^\circ\text{C}) \cong -4.4$ ) sollte die Phenolkonzentration in der Guttationsflüssigkeit etwa 10 000 fach höher als in der Luftphase sein. Da der Phenolnachweis in der Guttationsflüssigkeit nicht gelungen ist, sollte mit der gleichen analytischen Methode die um Größenordnungen geringere Gasphasenkonzentration kaum nachzuweisen sein. Von einem Reinigungsschritt der zugeführten Frischluft wurde nicht berichtet.

WOLVERTON & MC KOWN (1976) beschäftigten sich ca. 10 Jahren nach den Untersuchungen von SEIDEL mit der gleichen Problematik. Sie bestimmten den Phenolgehalt von Wasserhyazinthen in luftdurchströmten geschlossenen Kammern durch Extraktion der Blätter und Wurzel mit Chloroform. Sowohl im Biomasseextrakt als auch in der Kammerluft konnte kein Phenol nachgewiesen werden. Die Wasserhyazinthen wurden bei Phenolkonzentrationen von 25, 50 und 100 mg/L kultiviert. In einem weiteren Versuch wurden die Pflanzen zur Bestimmung der Phenolabgabe über die Blätter durch Transpiration in Phenollösungen mit 100 - 150 mg Phenol/L kultiviert und in einer Kammer abgeschlossen. Nach jeweils 24, 48 und 72 h wurde die Kammerluft durch Natronlauge geleitet und die wäßrige Lösung nach Ansäuern gaschromatographisch analysiert. Sowohl im Biomasseextrakt als auch in der Kammerluft konnte kein Phenol nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze der gaschromatographischen Analyse wurde mit 0,1 ppm Phenol bei einer Injektion von 5 µl entsprechend 500 pg angegeben. Quantitative Angaben zur Anreicherung des Phenols wie das Kammerluftvolumen oder das Laugenvolumen fehlen.

Eine wesentlich genauer dokumentierte Arbeit zur "Phytovolatilisation" ist bei VERLOOP & NIMMO (1969) zu finden. Untersuchungen an Bohnenpflanzen (*Phaseolus vulgaris*) mit radioaktiv markiertem Herbizid 2,6-Dichlorbenzonnitril (26DCBN, Dichlobenil) zeigten, daß durchschnittlich 45 Ma% der durch die Wurzeln aufgenommen Chemikalie über die Blätter volatilisieren (emittiert: 78 µg/d und Pflanze, aufgenommen: 171 µg/d und Pflanze). Als Metabolite wurden hydroxylierte

bzw. deren Glycosid-konjugierte Verbindungen identifiziert<sup>1</sup>, die vorwiegend in den Blättern gebildet werden und um Größenordnungen weniger flüchtig sind als die Ursprungssubstanz. Daraus kann geschlossen werden, daß eine schnelle Volatilisation der Ursprungssubstanz stattfindet. Dies war eine Erklärung dafür, daß man aus Autoradiogrammen der Blätter zunächst eine nur mäßige Verlagerung von 26DCBN aus den Wurzeln annahm (MASSINI 1961), da im Blatt nur eine geringe Radioaktivität festgestellt wurde. Im Ergebnis dieser Untersuchungen wurde klar, daß die Volatilisation ein wichtiger Eliminationspfad für die Pflanze sein kann.

Interessant ist der Hinweis von VERLOOP & NIMMO (1969), daß sehr flüchtige und lipophile Stoffe, die wie 26DCBN in der Wurzel angereichert werden, besser in der Gasphase über die Interzellularräume innerhalb der Pflanze transportiert werden könnten als in der Wasserphase. Bei gleicher Lipophilie würde eine flüchtigere Substanz (höherer  $K_{AW}$ -Wert) bei vorhandener Gasphase zu einem geringeren Teil an den Xylemgefäßwänden sorbieren: Damit würde sich der "volatilisierbare" Chemikalienanteil in den Blättern vergrößern. In einer weiteren Arbeit (VERLOOP & NIMMO 1970) konnte bei Reispflanzen, die über gasgefüllte Aerenchyme verfügen, gegenüber Weizenpflanzen eine wesentlich höhere 26DCBN-Volatilisation festgestellt werden. Allerdings wurde der Wurzelraum von der Atmosphäre nicht wie in den Versuchen mit Bohnenpflanzen (VERLOOP & NIMMO 1969) getrennt, so daß wegen der unkontrollierten Volatilisation aus dem Wurzelraum ein direkter Vergleich der Phytovolatilisation der verschiedenen Pflanzenspecies nicht möglich war.

VERLOOP & NIMMO (1969) wiesen als erste darauf hin, daß die Volatilisation von Chemikalien, die von der Wurzel in die Blätter transportiert wurden, einen maßgeblichen Anteil bei der Verteilung der Chemikalie in der Pflanze einnehmen kann. Ohne eine Schadstoffvolatilisation würden größere Schadstoffmengen im Blatt akkumuliert werden. Die Metabolisierung in der Pflanze, die meist zu wasserlöslicheren, weniger flüchtigen und in der Folge immobilisierten Produkten führt, spielt dann eine untergeordnetere Rolle.

Im Zusammenhang mit dem Verbleib von polychlorierten Biphenylen (PCB) an kontaminierten Standorten wurde die Rolle des Pflanzenbewuchses untersucht (BUSH et al. 86). An zwei Standorten mit 8 bzw. 9 ng PCB/g Boden wurden die Chemikalien

---

<sup>1</sup> z. B. 3-Hydroxy-2,6-dichlorbenzonnitril

von den Pflanzen (*Lythrium salicaria*, Pfennigkraut) vorwiegend aus dem Boden und weniger aus der Luft aufgenommen. In Vergleichsveruchen mit bewachsenen und unbewachsenem Boden (Bewuchs abgeschnitten) konnte eine PCB-Emission flüchtigerer und hydrophoberer PCB (2-Chlorbiphenyl und 2,2'-Dichlorbiphenyl) von der Pflanze nachgewiesen werden. Am unbewachsenen Boden konnte keine Emission nachgewiesen werden. Eine Nettoemission von der Pflanze findet aber nur bei niedrigen PCB-Konzentrationen in der Luft von 8,4 ng/m<sup>3</sup> statt. Bei hohen PCB-Konzentrationen (141 ng/m<sup>3</sup>) in der Luft konnte bei allen PCB eine Nettoaufnahme durch die Blätter festgestellt werden, so daß die PCB-Konzentration in der Luft über der Pflanzendecke wesentlich geringer war (< 1,5 ng/m<sup>3</sup>).

### **2.3 Systematische Untersuchungen zu Aufnahme und Transport organischer Stoffe - Der Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor**

In der Folge wurden systematische Untersuchungen zur Aufnahme und Verteilung von Fremdstoffen in Pflanzen, insbesondere von Pestiziden und Herbiziden, unternommen (SHONE & WOOD 1974, BRIGGS et al. 1983, TOPP et al. 1986 u. a.). Dabei wurde festgestellt, daß die in der Bodenlösung enthaltenen nicht dissoziierten Chemikalien meist passiv durch Diffusion in das Xylem der Wurzel gelangen und mit dem Transpirationsstrom in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert werden. Die Zusammensetzung des Xylemsaftes unterscheidet sich jedoch von der Bodenlösung nach Passage der Wurzelepidermis, insbesondere des CASPARY-Streifens (s. Abschn. 3.2.2, S. 68). SHONE und WOOD (1974) wendeten den von RUSSELL & SHORROCKS 1959 für die Aufnahme von Ionen eingeführten Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor (*TSCF*) auf organische Stoffe an. Der *TSCF* wird aus dem Konzentrationsverhältnis der organischen Stoffe im Xylemsaft und Bodenlösung gebildet. Die Konzentrationen organischer nichtdissozierter Stoffe in der Pflanze ist bei einer passiven Aufnahme durch die Pflanze geringer als in der Bodenlösung ( $TSCF < 1$ ). Nur Stoffe mit einem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten  $\lg K_{OW}$  zwischen 1-3 gelangen effektiv in das Xylem. Die zur Vorhersage des *TSCF* von BRIGGS und anderen Autoren (BRIGGS et al. 1982, HSU et al. 1990, BURKEN & SCHNOOR 1998) aufgestellten  $\lg K_{OW}$ -*TSCF*-Beziehungen haben natürlich nur für die Ursprungssubstanzen Gültigkeit. Sobald der Kontaminant

in der Wurzel zu wasserlöslicheren Produkten metabolisiert oder immobilisiert wird, beeinflussen die Bildungsgeschwindigkeiten und der *TSCF* der Metabolite das weitere Transportverhalten. Das kann dazu führen, daß die tatsächliche Verteilung der Chemikalien wesentlich von der aus den physikalischen Stoffeigenschaften prognostizierten Verteilung abweicht.

MC FARLANE und Mitarbeiter (1987B) untersuchten in einem automatisierten Hydrokultur-System die Aufnahme und den Transport von radiomarkierten Stoffen durch Sojabohnenpflanzen. Sie kamen zu dem Schluß, daß die Unterschiede in den Aufnahmeraten der Stoffe nur bedingt durch die Stoffparameter zu erklären sind und die Metabolisierung in der Wurzel die Aufnahmerate und den weiteren Transport der Chemikalien maßgeblich beeinflusst. Insbesondere sollte eine erhöhte Transpirationsrate eine beschleunigte Schadstoffaufnahme zur Folge haben. Am Beispiel von Bromacil, Nitrobenzol und Phenol konnten MC FARLANE und Mitarbeiter nachweisen, daß die Aufnahmerate dann relativ unabhängig von der Transpirationsrate ist, wenn die Chemikalie in der Wurzel schnell immobilisiert wird. Dies trifft insbesondere beim Phenol zu, bei dem auch bei hohen Transpirationsraten keine signifikante Steigerung der Phenolaufnahme meßbar ist. Die Phenolaufnahme durch die Pflanze aus der kontaminierten Nährlösung resultiert vermutlich nicht aus der Verlagerung in den Sproß mit dem Transpirationsstrom, sondern aus einer schnellen Absorption und Immobilisation in der Wurzel. In geringerem Ausmaß zeigen nitrobenzol-exponierte Pflanzen ähnliches Verhalten. Der größte Teil der Phenol- bzw. Nitrobenzolmetabolite verbleibt in der Wurzel.

Nur Bromacil<sup>2</sup> wird effektiv in den Sproß transportiert, so daß der überwiegende Anteil des aufgenommenen Bromacils im Sproß gefunden wurde. Bromacil wird kaum in der Wurzel metabolisiert (MC FARLANE et al. 1987A). Vergleicht man die in Tab. 2-1 ergänzten Werte des *TSCF* ist dieses Ergebnis nicht zu erwarten, da alle drei Stoffe gleichermaßen effektiv in den Sproß verlagert werden sollten. Bei den Untersuchungen von MC FARLANE und Mitarbeitern (1987B) ist aber zu bemerken, daß die Aufnahmegeschwindigkeit allein aus der Anfangsgeschwindigkeit der Radioaktivitätsabnahme des Tracers in der Nährlösung berechnet wurde. Damit besteht eine gewisse Unsicherheit, in welcher chemischen Form der Tracer von der Pflanze aufgenommen wurde. Insbesondere bei Phenol ist mit einer schnellen

mikrobiellen Metabolisierung zu rechnen.

**Tab. 2-1: Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung der Kontaminant-Aufnahme in Abhängigkeit von der Transpirationsrate bei Sojabohnenpflanzen (MC FARLANE et al. 1987B)**

	lg $K_{OW}$	M [g/mol]	TSCF	Transpirationsrate [mL/h g Sproß FG]		
<b>Verbindung</b>				0,04	0,06	0,09
				Aufnahmerate [mL/min]		
<b>Bromacil</b>	2,02	261	$\cong 0,7^3$	0,8	1,2	2,9
<b>Nitrobenzol</b>	1,85	123	$0,72^4$	3,6	7,2	7,0
<b>Phenol</b>	1,49	94	$\cong 0,5^1$	26,3	28,5	26,2

Schadstoffkonzentration in der Nährlösung 0,05 mg/L

Die Geschwindigkeitskonstanten sind nach der Gl.  $V \frac{dc}{dt} = -k_T c(t)$  berechnet.

$M$	Molekulargewicht
Sproß FG	Sproßfrischgewicht
$V$	Nährlösungsvolumen
$c(t)$	Schadstoffkonzentration in der Nährlösung zum Zeitpunkt t
$k_T$	Geschwindigkeitskonstante der Stoffaufnahme 1. Ordnung

In weiteren Versuchen mit radiomarkiertem Nitrobenzol (MC FARLANE et al. 1990) wurde aus der  $^{14}\text{C}$ -Bilanz berechnet, daß 10-40 % des sich im Meßsystem befindlichen  $^{14}\text{C}$  innerhalb von 3 Tagen über die Blätter volatilisiert wurde, während nur 5-25 % in der Pflanze verblieben. Eine Emissionsrate konnte nicht bestimmt werden, jedoch wird davon ausgegangen, daß entsprechend der Wiederfindungsrate von 50 % etwa die Hälfte des von der Pflanze aufgenommenen Nitrobenzols emittiert wird. Aus den Arbeiten von MC FARLANE und Mitarbeitern (1987B) kann man ableiten, daß das aus den Stoffdaten prognostizierte Aufnahme- und Emissionsverhalten nur dann tendenziell richtig ist, wenn eine nur vernachlässigbare Metabolisierung stattfindet.

Neben der Metabolisierung ist bei der Bestimmung der Aufnahmegeschwindigkeit vor allem bei flüchtigen Substanzen auch die Phytovolatilisation zu berücksichtigen. DOUCETTE und Mitarbeiter (1999A, B) bestimmten den TSCF aus der Aufnahme und

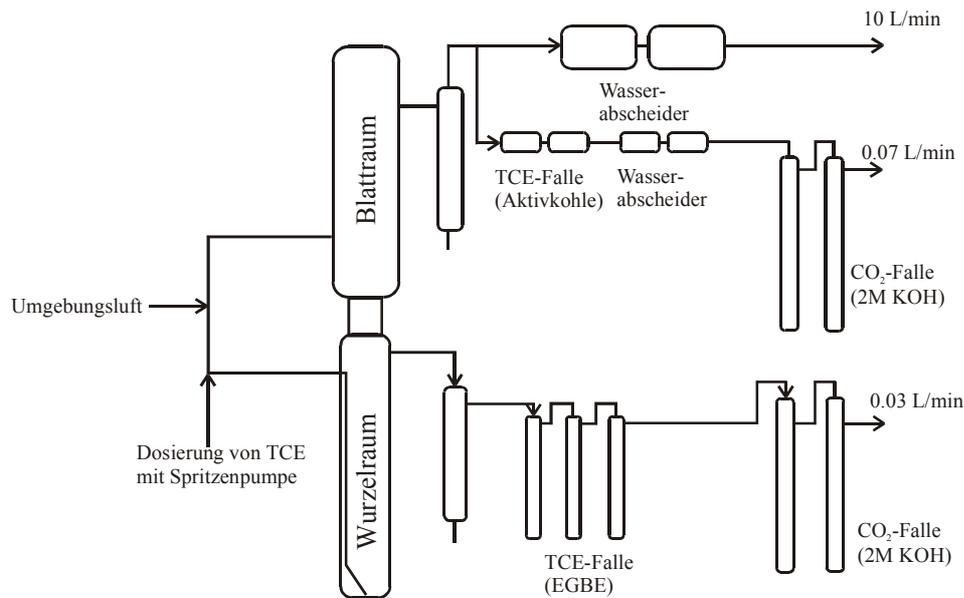
<sup>2</sup> 5-Bromo-3-sec-butyl-6-methyluracil;  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{BrN}_2\text{O}_2$ ; Herbizid

<sup>3</sup> Berechnet nach BURKEN & SCHNOOR 1998

Phytovolatilisation von TCE durch Pappeln (*Populus deltoides x nigra*, DN 34) in einer Gasaustauschkammer (s. Abb. 2-1) mit Hilfe von radiomarkiertem  $^{14}\text{C}$ -TCE. Die Phytovolatilisation konnte unabhängig von der Wurzelraumemission gemessen werden. Der Wurzelraum wurde im Unterschied zur Arbeit von GORDON und Mitarbeitern (1998) zur Kontrolle des Redoxstatus belüftet. TCE wurde kontinuierlich mit 0,35 - 35  $\mu\text{L}/\text{h}$  in den Wurzelraum dosiert, so daß ohne Berücksichtigung der Volatilisation aus dem Wurzelraum TCE-Konzentrationen von 0,6 - 74 mg/L vorgelegen haben sollten. Aus der  $^{14}\text{C}$ -Konzentration im Sproß, der während der Expositionszeit über die Blätter abgegebenen  $^{14}\text{C}$ -Menge und der aufgenommenen Wassermenge wurde der *TSCF* berechnet. Mit  $0,1 \pm 0,07$  ( $n = 12$ ) liegt der so bestimmte Faktor für TCE gegenüber anderen Untersuchungen extrem niedrig. Die Autoren geben dazu in der vorliegenden Posterfassung (DOUCETTE et al. 1999A) keine Erklärung. Es ist anzunehmen, daß die Luftwechselrate bei einer Dosierung von 10 L Umgebungsluft/min in den Blattraum zu gering war. Damit kann sich schon bei einer geringen Emissionsrate die TCE-Gleichgewichtskonzentration entsprechend dem Blatt/Luft-Verteilungskoeffizienten einstellen. Die zur Berechnung des *TSCF* verwendeten experimentellen TCE-Emissionsraten werden damit im Wesentlichen durch die Frischluftdosierung festgelegt und haben nur einen geringen Bezug zum Emissionsverhalten der Pflanze. Weiterhin wird nicht deutlich, ob die zur Bestimmung des *TSCF* notwendige Kenntnis der Konzentration an gelöstem TCE in der Nährlösung nur auf Grund der  $^{14}\text{C}$ -Bilanz zwischen dosiertem und ausgetragenen  $^{14}\text{C}$ -TCE berechnet wurde. Es ist anzunehmen, daß die tatsächliche Konzentration an gelöstem TCE wesentlich niedriger als der berechnete Werte war und der *TSCF*-Wert unterschätzt wurde.

---

<sup>4</sup> Experimentell aus MCFARLANE et al. 1990



**Abb. 2-1: Versuchsapparatur zur Messung der TCE-Aufnahme von Pappeln**

(DOUCETTE et al. 1999A)

## 2.4 Phytovolatilisation bei der Sanierung kontaminierter Flächen

Nachdem die relative Euphorie in den Anfangsjahren der pflanzengestützten Sanierung bezüglich der direkten Chemikalienelimination durch Pflanzen abgeklungen ist, wurde dieser Aspekt in den 90er Jahren bei Grundwasserkontaminationen erneut aufgegriffen. Die Phytosanierung sollte eine alternative Technologie zur konventionellen "pump & treat"-Technik bei der Sanierung stickstoffbelasteter (GATLIFF 1994), insbesondere aber bei VOC-kontaminierten oberflächennahen Grundwässern (GORDON et al. 98A) sein. Diese Technik ist bei Vorhandensein geschlossener organischer Phasen (Dense Nonaqueous Phase Liquids, DNAPL) energetisch uneffektiv und beansprucht meist einen mehrjährigen aufwendigen Betrieb technischer Anlagen. Da diese Stoffe in der Regel gut flüchtig sind, sollte die Phytovolatilisation einen Beitrag zur Dekontamination leisten.

MURALIDHARAN et al. (1995A) untersuchten den Verbleib von 1,1,1-Trichlorethan (TCA) und Trichlorethylen (TCE) in der Rhizosphäre von Luzernpflanzen (*Medicago sativa*), die in einem künstlichen Kammersystem (Länge 1,8 m, Tiefe 35 cm, Breite 10 cm) mit Schwemmsandboden und einem kontinuierlichen Grundwasserstrom kultiviert wurden. Das Wasser wurde mit 0,381 mmol/L TCA und 2,157 mmol/L TCE im Zufluß kontaminiert. Die nach außen abgeschlossene

Gasphase über der Pflanzendecke wurde mit einem Ventilator durchmischt und die Luftfeuchte durch ein Kühlsystem abgeführt. Die TCA- und TCE-Konzentration wurde mit einem FT/IR-Spektrometer vermessen und ergaben Werte von 0,5 ppm (v/v) TCA und 2 ppm (v/v) TCE. Aus der täglichen Akkumulation wurden Emissionsraten für das gesamte Pflanzenbeet von 0,07 mmol TCA pro Tag und 0,30 mmol TCE pro Tag berechnet. Ähnliche Emissionsraten wurden auch über unbewachsenem Boden gemessen (abgeschnittene Pflanzen). Der Beitrag der Phytovolatilisation zur Chemikalien-Elimination wurde als gering eingeschätzt. In der Gasphase konnten keine Intermediate nachgewiesen werden.

Diese Untersuchungen wurden mit einem weiter entwickelten System für verschiedene flüchtige Stoffe und mit unterschiedlichen Pflanzen fortgeführt (DAVIS et al. 1997). Zur besseren Kontrolle der Chemikalienkonzentration im Wurzelraum wurden die Pflanzen, soweit es möglich war, als Hydrokulturen gehalten. Die FT/IR-Meßkammer wurde extern über eine Kapillare angeschlossen, durch die Kammerluft gesaugt wurde. In Abhängigkeit von der Kapillarlänge stellte sich ein definierter Probenahmestrom ein. Dieser Probenahmestrom wurde aus der experimentell bestimmten Halbwertszeit  $t_{50}$  unter der Annahme eines vollständig durchmischten Kammervolumens  $V_K$  von 78,5 L berechnet. Dazu wurde ein Tracer in das Kammervolumen injiziert und die Zeit bis zum Abklingen der Chemikalienkonzentration auf die Hälfte des Ausgangswertes bestimmt. Eine Auswahl der Meßwerte ist in Tab. 2-2 zusammengefaßt. Obwohl von den Autoren keine Emissionsraten angegeben werden, kann man aus den angegebenen Gasphasenkonzentrationen im Fließgleichgewicht und dem Probenahmestrom Emissionsraten berechnen (Tab. 2-3). Eigentliches Ziel dieser Messungen war die Ermittlung von Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktoren ( $TSCF$ ) aus den gemessenen Gasphasenkonzentrationen (Tab. 2-3). Dabei ging man von der Überlegung aus, daß bei einem hypothetischen  $TSCF = 1$  die Gasphasenkonzentration in Abhängigkeit von der Transpirationsrate, der Chemikalienkonzentration in der Nährlösung und dem Probenahmestrom einen maximalen Wert annehmen muß. Das Verhältnis von experimentell bestimmter und hypothetischer Gasphasenkonzentration sollte den tatsächlichen Wert des  $TSCF$  ergeben. Eine Metabolisierung der Chemikalie in der Pflanze wurde nicht berücksichtigt. Dabei ist zu bemerken, daß der so bestimmte Wert nur entfernt der ursprünglichen Definition

des *TSCF* in BRIGGS et al. 1982 entspricht, bei der der *TSCF* die selektive An- bzw. Abreicherung von Stoffen bei der Passage der Wurzelepidermis im Xylemsaft beschreibt.

Die experimentell ermittelten *TSCF*-Werte streuen nahezu über den gesamten theoretisch möglichen Bereich zwischen 0 – 1 (s. Tab. 2-5). Dies wird von den Autoren zum Teil auf den Meßfehler des FT-IR Instruments bei geringen Konzentrationen zurückgeführt. Die Konzentrationsmessung mit dem FT-IR Spektrometer weist einen Fehler von  $\pm 0,5$  ppm v/v bei gemessenen Chemikalienkonzentration zwischen 0,5 - 5 ppm v/v auf. Allerdings ist anzuzweifeln, ob der Blattraum bei einem Luftwechsel von ungefähr  $1 \text{ h}^{-1}$  als vollständig durchmischt angesehen werden kann. Ansonsten sind die Konzentrationswerte nicht repräsentativ. Bei einem Frischluftvolumenstrom von 0,5 bis 1 L/min und einem Kammervolumen von 78,5 L ist anzunehmen, daß der Übergang der Stoffe von der Blattoberfläche zur Atmosphäre geschwindigkeitsbestimmend (hoher Grenzschichtwiderstand) für die gemessenen Emissionsraten ist. Damit werden die *TSCF*-Werte stark verfälscht.

**Tab. 2-2: Versuchsparameter und gemessene Gasphasenkonzentrationen im Blattraum exponierter Pflanzen (DAVIS et al. 1997)**

Versuch	Pflanze	Chemikalie	$c_w$ mmol/L	$t_{50}$ min	$dV_T/dt$ mL/h und Pflanze	$c_a^{eq}$ ppm v/v
1	Pappel	TCA	1	82	16,3	2,75
2	Pappel	TCE	1	124	9,1	5,5
		TCA	1			4,8
3	Pappel	DEE	1,2	62	3,3	3,5
4	Pappel	TCA	1	125	1,8	2
		T	1			0,51
5	Salzceder	TCA	1	123	5,5	5
		MTBE	1,35			1,5

$c_w$	Chemikalienkonzentration in der Nährlösung zu Beginn des Versuches	TCA	1.1.1-Trichlorethan
$c_w$	Chemikalienkonzentration in der Nährlösung zu Beginn des Versuches	TCE	Trichlorethylen
$c_w$	Chemikalienkonzentration in der Nährlösung zu Beginn des Versuches	T	Toluol
$t_{50}$	Halbwertszeit der Konzentrationsabnahme in	MTBE	Methyltertiärbutylether (2-Methoxy-2-Methylpropan)
$t_{50}$	Halbwertszeit der Konzentrationsabnahme in	DEE	Diethylether

der Kammer nach Injektion eines Tracers

$dV_T/dt$  Transpirationsrate

**Tab. 2-3: Aus den Versuchsdaten (DAVIS et al. 1997) berechnete Emissionsraten und Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktoren**

Versuch	Chemikalie	$F_A$ mL/min	$c_a^{eq}$ ng/mL	$c_w$ µg/mL	$dm_{ph(hyp)}/dt$ µg/min	$dm_{ph(exp)}/dt$ µg/min pro Pflanze	$TSCF$
1	TCA	663	11,3	133,4	36,1	7,5	0,2
2	TCE	439	32,7	131,4	19,9	14,3	0,72
	TCA		28,1	133,4	20,2	12,3	0,61
3	DEE	877	11,6	88,8	4,9	5,1	1
4	TCA	435	11,9	133,4	4	2,6	0,65
	T		2	92,1	2,8	0,4	0,14
5	TCA	442	19,6	133,4	12,2	4,4	0,36
	MTBE		8,9	88,2	8	2	0,25

$$F_A = \frac{-\ln 0.5 \cdot V_K}{t_{50}} \quad \text{berechneter Probenahmefluß}$$

$$\frac{dm_{ph}(\text{exp})}{dt} = c_a \cdot F_A \quad \text{gemessene Phytovolatilisationsrate}$$

$$\frac{dm_{ph}(\text{hyp})}{dt} = \frac{dm_T}{dt} \cdot c_w \quad \text{hypothetische Phytovolatilisationsrate (TSCF = 1)}$$

$$TSCF = \frac{dm_{ph}(\text{exp})}{dm_{ph}(\text{hyp})} \quad \text{Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor}$$

Zur Umrechnung der angegebenen volumenbezogenen Konzentrationen  $c_a^{eq}$  in ng/L wurde ein ideales Molvolumen von 22,4 L verwendet.

**Tab. 2-4: TCA-Emission und TSCF in Abhängigkeit von der Transpirationsrate bei gleicher Chemikalienkonzentration in der Nährlösung (Versuchsdaten aus DAVIS et al. 1997)**

Versuch	$dn_T/dt$ mmol/min	$dn_{ph}/dt$ nmol/min und Pflanze	$TSCF$
1	15,1	56	0,2
5	5,1	33	0,36
2	8,4	92	0,61
4	1,7	19	0,65

**Tab. 2-5: experimentell bestimmte *TSCF*-Werte Aus Konzentrationsmessungen in der Gasphase (DAVIS et al. 1997)**

	<b>T</b>	<b>TCA</b>	<b>TCE</b>	<b>TCM</b>	<b>DCM</b>	<b>DEE</b>
<b><i>Ig Kow</i></b>	2,7	2,5	2,3	1,95	1,25	0,8
<b>Baumart</b>	<b><i>TSCF (exp)</i></b>					
Pappel	0,25	0,26-0,31	0,26	0,27	0,49	0,9
Pappel	0,25-0,4	0,84	0,58	0,22		0,67
Pappel		0,72-1,0	0,1			
Pappel		0,64				
Pappel		0,83				
Pappel		0,72-0,81				
Salzceder		0,18-0,36	0,10			
Salzceder		0,25				
<b>Mittelwert ± Standardabweichung</b>	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,3	0,3 ± 0,2	0,2 ± 0,03	0,5	0,8 ± 0,2

T	Toluol	TCM	Chloroform
TCA	1.1.1-Trichlorethan	DCM	Dichlormethan
TCE	Trichlorethylen	DEE	Diethylether

Der Ansatz, Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktoren ohne Berücksichtigung der Metabolisierung aus Emissionsraten der Chemikalien bestimmen zu wollen, sollte zusätzlich zu niedrigen *TSCF* führen. Auch die Annahme, daß sich bei Abtrennen der Wurzel und Aufnahme der Chemikalie direkt über den Sproß *TSCF*-Werte nahe 1 ergeben sollten, wurde nicht bestätigt. Experimente mit so präparierten Sonnenblumen und Pappeln wiesen ebenfalls *TSCF*-Werte mit einer hohen Streuung zwischen 0,1 und 1,04 auf.

Aus den von DAVIS und Mitarbeitern (1997) ermittelten *TSCF*-Werten ist kein Zusammenhang zum Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten zu erkennen, wie sie in anderen Arbeiten festgestellt wurden (s. Abschn. 2.3, S. 23). Die Autoren schlußfolgern aus ihren Messungen, daß die Chemikalien-Emission mit dem Transpirationsstrom bei normaler Luftzirkulation zu keiner Beeinträchtigung der Luftqualität durch eine Phytosanierung führen kann. Im Vergleich zu technischen Bioventing-Systemen müssen die Emissionsraten durch Phytovolatilisation wegen des passiven Chemikalientransfers gering ausfallen. Bei Konzentration oberhalb 1 mmol/L sollten die flüchtigen Chemikalien auf Grund der schnelleren Sorptionsgleichgewichtseinstellung im pflanzlichen Gewebe schnell an die Atmosphäre

abgegeben werden. Bei geringen Chemikalienkonzentrationen in der Bodenlösung sollte sich das Sorptionsgleichgewicht verzögert einstellen und kaum ein Transport in die oberirdischen Pflanzenteile und in die Atmosphäre stattfinden. In der ungesättigten Bodenzone sollte die Konzentration flüchtiger Stoffe 10-100fach geringer als im darunter liegende Grundwasser sein, da ein Teil der gelösten Stoffe in die Bodenluft ausgast (MURALIDHARAN et al. 1997A, B). Damit sind die Stoffe nur eingeschränkt der Aufnahme über die Wurzel zugänglich und können so nur in geringem Umfang durch die Pflanzen emittiert werden.

Die effektive der Chemikalienaufnahme und Verlagerung in den Sproß, ausgedrückt als *TSCF*-Wert, über die Effektivität der Chemikalienemission zu bestimmen, wie es MURALIDHARAN und Mitarbeiter (1997A, B) versuchen, ist durch die unbekannte Metabolisierungsrate in der Pflanze nicht möglich. Daß die Chemikalienaufnahme und -abgabe nicht unmittelbar mit der Transpirationsrate korrelieren muß, haben MC FARLANE und Mitarbeiter (1987B) bereits 10 Jahre zuvor nachgewiesen. Der Metabolisierung aufgenommener Industriechemikalien durch die Pflanze ist in den im folgenden vorgestellten Arbeiten mehr Beachtung geschenkt worden.

NEWMAN und Mitarbeiter (NEWMAN et al. 1997) untersuchten die Aufnahme und Abbau von TCE durch Pappeln. In Abbautests an sterilen axenischen Gewebekulturen wurde eine TCE-Metabolisierung im Pappelgewebe zu Trichlorethanol, Trichloressigsäure, Dichloressigsäure, CO<sub>2</sub> und ein Einbau in das lignifizierte Gewebe nachgewiesen. In Gewächshausversuchen wurden Stecklinge in PVC-Röhren, gefüllt mit Sand und Erde, gezogen und über eine Bewässerungsröhre 2x wöchentlich mit ca. 50 mg TCE/L Wasser kontaminiert. TCE und seine Metabolite wurden individuell im pflanzlichen Gewebe quantitativ bestimmt (Tab. 2-6).

**Tab. 2-6. Gehalt TCE und Metaboliten im Pappelgewebe (ng/g FG) nach 8 Monaten Exposition der Wurzeln mit 50 mg TCE/L (aus NEWMAN et al. 1997)**

Klone	TCE		TCEA		DCES		TCES	
	Blatt	Stamm	Blatt	Stamm	Blatt	Stamm	Blatt	Stamm
H11-11	13	770	180	140	nd10	nd10	1100	31
50-189	49	1900	19	170	180	nd10	7200	22
50-189	27	1300	24	125	nd10	nd10	2100	100

nd10 nicht detektierbar mit Angabe der Detektionsgrenze 10 ng/g

TCE wird sukzessiv von der Wurzel zum Blatt metabolisiert, so daß die geringsten TCE- und höchsten Trichloressigsäure-Konzentration in den Blättern anzutreffen waren.

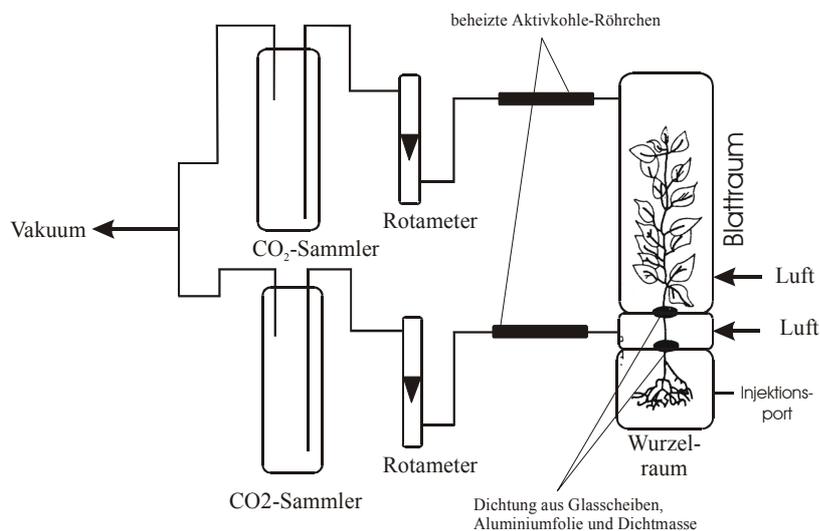
Es wurde auch untersucht, inwieweit aufgenommenes TCE über die Blätter abgegeben wird. Nach 20 und 31 Wochen Exposition wurden einzelne Blätter mit 3-L-Plastbeuteln umschlossen und für 30 min 90 mL/min Luft durch die Beutel und anschließend über Aktivkohleröhrchen geleitet. Das adsorbierte TCE wurde mit Pentan desorbiert und gaschromatographisch nachgewiesen. Durchschnittlich wurde eine Emissionsrate von 0,09 nmol TCE/min und Blatt mit einer Schwankungsbreite von  $\pm 0,07$  nmol TCE/min und Blatt ermittelt. Angaben zur durchschnittlichen Blattgröße und der Transpirationsrate fehlen. Die Autoren verweisen, daß diese Messungen als qualitativer Nachweis einer TCE-Emission zu werten sind.

In Fortführung dieser Arbeit (GORDON et al. 1998A, B) wurden ebenfalls mit Pappeln und TCE als Kontaminant sowohl Labor- als auch Feldversuche durchgeführt.

In einem 2jährigen Feldversuch wurden die Versuchsbecken von 3,7 m x 6,1 m x 1,5 m (Länge x Breite x Tiefe) mit 50 mg TCE/L Wasser kontaminiert. Das Wasser wurde täglich auf einem Niveau 20 cm über dem Beckenboden durch Untergrundbewässerung gehalten und überschüssiges Grundwasser auf TCE und Metabolite geprüft. Wie in den Versuchen von NEWMAN et al. 1997 wurden in den Wurzeln, Stämmen und Blättern der TCE exponierten Pappeln TCE und dessen Metabolite gefunden. Es liegen jedoch keine quantitativen Meßergebnisse der Gewebeuntersuchungen aus den Feldversuchen vor. Trotz der TCE-Aufnahme konnten mit einem FT/IR-Spektrometer keine "signifikanten" TCE-Konzentrationen in der Atmosphäre nachgewiesen werden. Allerdings fehlen Angaben zur Nachweisgrenze des Spektrometers unter Feldbedingungen.

In der gleichen Publikation wurde ein Laborversuch beschrieben, bei dem mit plastischer Masse und Gips der Blattraum vom Wurzelraum gasdicht getrennt wurde. Zusätzlich wurde eine luftdurchströmte Kammer zwischen Blatt- und Wurzelraum eingesetzt (Abb. 2-2). Flüchtige organische Stoffe wurden an einem Aktivkohleröhrchen bei einer Adsorptionstemperatur von 40 °C angereichert, um einer Kondensation des Transpirationswassers vorzubeugen. Im Vergleich zu Kontrollver-

suchen ohne Pflanze gelangte innerhalb von 7 Tagen eine ca. 27fach größere radioaktive Stoffmenge in den Blattraum der Versuchspflanze. Um welche Verbindungen es sich außer Kohlendioxid handelt, wurde nicht untersucht, jedoch wurde eine TCE-Emission angenommen. Damit haben auch diese Messungen eher qualitativen Charakter.



**Abb. 2-2: Versuchsaufbau zur Messung von VOC- und CO<sub>2</sub>-Emissionen exponierter Pappeln**  
(aus GORDON et al. 1998)

WATKINS und Mitarbeiter (1994) verglichen die Emissionen von unbepflanzten und bepflanzten naphthalinbelasteten Böden im Hinblick auf den intersystemaren Transfer von Chemikalien. Die Volatilisierungsrate von Naphthalin ist in den ersten 5 Tagen nach der Naphthalin-Applikation bei bepflanzten Systemen höher als bei unbepflanzten. Danach gleichen sich beide Systeme bezüglich der Volatilisierungsrate. Es wurde angenommen, daß Naphthalin über die Wurzeln aufgenommen und nach Transport in die oberirdischen Teile in die Atmosphäre volatilisiert wird. Auf Grund von Leckagen (Wiederfindung 50 %) konnten auch hier keine absoluten Emissionsraten angegeben werden. Die Beobachtung, daß sich nach 5 Tagen Exposition die Volatilisationraten zwischen bepflanztem und unbepflanztem System angleichen, wird folgendermaßen erklärt: Eine anfänglich hohe Volatilisierungsrate im bepflanztem System verringert die Naphthalinkonzentration und Bodentoxizität, so daß durch Bodenmikroorganismen die Naphthalinmineralisation beschleunigt wird. Die daraus resultierende niedrige Naphthalinkonzentration im Boden sollte

eine geringere Naphthalinaufnahme- und emission durch die Pflanze bewirken.

Obwohl ein solcher Mechanismus möglich ist, ist er doch durch die Versuche in keiner Weise bestätigt, da Boden- und Luftkompartiment nicht voneinander getrennt waren. Damit könnte die anfänglich höhere Volatilisationsrate im bepflanztem System auch auf Grund eines besseren Boden-Luft-Austausches hervorgerufen sein. Obwohl Naphthalin relativ zu anderen PAK flüchtig ist ( $K_{AW} \cong 0,011$ ), ist das Eliminationspotential durch die Aufnahme und Transport des Naphthalins in der Pflanze bei einem  $\lg K_{OW} > 3$  als gering einzuschätzen. Geht man zu den realen Bedingungen in Altlastenstandorten über, bei der der Einbau der Kontaminanten sowohl in die natürliche als auch in die aus Kontaminanten selbst gebildete Huminstoffmatrix eine Rolle spielt (KOPINKE et al. 1994), verringert sich der Anteil der für die Pflanzen verfügbaren Chemikalien weiter.

In einer Kombination von Labor- und Pilotversuchen haben QIU und Mitarbeiter (1994) den Einsatz von Präriegräsern zur Dekontamination PAK-belasteter Böden geprüft. Während in den Laborversuchen mit sandigem Lehmboden bei den meisten Testverbindungen ein deutlich schnellerer Abbau in den bepflanzten Böden festzustellen war, konnte im Pilotversuch auf Grund der heterogenen Schadstoffverteilung keine eindeutige Aussage getroffen werden. Bei einem Kohlenstoffgehalt von beispielsweise 2% in der organischen Bodenmatrix sind die PAK, einschließlich Naphthalin, kaum pflanzenverfügbar.

DAVIS und Mitarbeiter (1994) untersuchten in einem 1-jährigen Langzeitversuch den Abbau und die Emission von Phenol- und Toluol in einem mit Luzerne (*Medicago sativa*) bewachsenen Boden, durch den kontinuierlich ein kontaminierter Wasserstrom geführt wurde. Die Luft über dem Bestand wurde gegen die Atmosphäre abgedichtet und die Schadstoffkonzentration im Blattraum mit einem FT/IR-Spektrometer überwacht. Der Wasserspiegel lag etwa 25 cm unter der Bodenoberfläche. Beide Chemikalien konnten bei einer Nachweisgrenze des FT/IR-Spektrometers von ca. 1 µg/L für Toluol und von 0,5 µg/L für Phenol in der Luft über dem Bestand nicht nachgewiesen werden. Die Kontaminant-Konzentrationen in der Bodenlösung betragen am Systemeingang jeweils ca. 500 mg/L. Während die Phenolkonzentration nach einer 1,8 m langen Bodenpassage auf etwa 30 mg/L abnahm, sank die Toluolkonzentration am Systemausgang bei einer täglichen Zufuhr von mindestens 300 mg Toluol nur mäßig (Eingang 500 mg/L, Ausgang 430 mg/L).

Metabolite konnten UV-spektroskopisch im Hexan- und Oktanol-Extrakt der Bodenlösung nicht nachgewiesen werden.

DAVIS und Mitarbeiter schätzen ein, daß die Aufnahme organischer Chemikalien durch die Pflanze in adaptierten Systemen (Langzeitversuch!) durch den intensiven Abbau assoziierter Mikroorganismen an der Rhizoplane stark eingeschränkt ist. Eine Phytovolatilisation dieser Stoffe konnte deshalb nicht nachgewiesen werden. Interessant ist, daß in dieser Arbeit erstmals die Konsequenz aus den Untersuchungen von BRIGGS und Mitarbeiter (1982) bezüglich der Schadstoff-Elimination aus oberflächennahem Grundwasser mittels Pflanzen gezogen wurde. Da der *TSCF* maximal einen Wert von etwa 0,8 erreichen kann, sollte sich bei einer Chemikalien-Elimination ausschließlich auf der Grundlage der direkten pflanzlichen Aufnahme durch die schnellere Wasseraufnahme ( $TSCF_{Wasser} = 1$ ) der Pflanzen eine Anreicherung der Chemikalien im Abstrom ergeben. Nur auf Grund einer schnelleren Sorption bzw. mikrobiellen Metabolisierung wurde hier eine Konstanz bzw. Abnahme der Kontaminant-Konzentration beobachtet.

## 2.5 Emission flüchtiger Transformationsprodukte

Die Emission von biologischen Transformationsprodukten aus Pflanzen, die flüchtiger als die Ursprungsverbindungen sind, wurde intensiv, beginnend in den 60er Jahren am Beispiel flüchtiger Selenverbindungen (LEWIS et al. 1966), untersucht. Es bestand jedoch noch Unklarheit über die tatsächliche Emissionsquelle, da auch Pilze und Bakterien flüchtige Transformationsprodukte bilden und Pflanzen als Transportmedium zur Atmosphäre dienen. Folgende Emissionen kann man beispielsweise in dieser Kategorie zusammenfassen:

- Emission von mikrobiell gebildeten Methan- (SEBACHER et al. 1985; CHANTON & DACEY 1991, MUDGE & ADGER 1995),
- Emission methylierter Metall- und Halogen-Verbindungen
  - Selen: LEWIS et al. 1966, TERRY et al. 1992, TERRY & ZAYED 1994;
  - Antimon: JENKINS et al. 1998 (nur Pilze);
  - Jod: AMIRO & JOHNSTON 1989, MURAMATSU & YOSHIDA 1995;
  - Quecksilber: KOZUCHOWSKI & JOHNSON 1978, RUGH et al. 1996
- Emission von Stickstoffverbindungen
  - Ammoniak: SCHJØERRING 1991; BILLORE et al. 1994;
  - Stickoxide: FARQUAR et al. 1983, WILDT et al. 1997

Viele dieser Stoffe bzw. Stoffgruppen werden mikrobiell unter den anaeroben Bedingungen gefluteter Böden gebildet. Feuchtgebiete sind deshalb oft Quellen solcher Emissionen.

Methan ist auf Grund seiner Infrarot-Absorption potentiell ein Treibhaus-Gas. In den 80er Jahren nahm die atmosphärische Methankonzentration jährlich um etwa 1-2 % zu (RASSMUSSEN & KHALIL 1981). Deshalb wurden umfangreiche Versuche zur Abschätzung dieser Emission unternommen. Natürliche Feuchtgebiete und Reisfelder sind wichtige Methan-Quellen. BUBIER und MOORE (1994) schätzen, daß etwa 20 % , WHITING & CHANTON (1993) sogar 40-50% der jährlichen globalen Methan-Emission durch Feuchtgebiete abgegeben werden. Dabei wird das unter anoxischen Bedingungen mikrobiell gebildete Methan durch Blasenbildung und Volatilisation aus den gefluteten Böden in die Atmosphäre emittiert. Im Vergleich zu

offenen Wasserflächen ist bei Feuchtgebieten mit Vegetationsdecke eine erhöhte Methan-Emission zu beobachten (SCHÜTZ et al. 1991). Sumpfpflanzen, welche auch in einem anoxischen Boden wurzeln, können die Methan-Emission auf folgende Weise beeinflussen (HOLZAPFEL-PSCHORN et al. 1986):

- a) Transport des in der anoxischen Bodenzone gebildeten Methans via Interzellularraum und Aerenchymssystem
- b) Bildung aerober Zonen in der Rhizosphäre durch Eintrag von Sauerstoff
- c) Versorgung methanogener Bakterien mit Substraten durch Abgabe von Wurzelexsudaten und wurzelstämmigen Autolyseprodukten

Während die Progression der Methan-Emission durch den Transport über die Pflanzen via Aerenchym (a) und die Depression der Methan-Emission durch Förderung methanotropher Bakterien im aeroben Wurzelbereich (b) von mehreren Autoren belegt wurde, ist es noch nicht gelungen, eine erhöhte Methan-Produktion ursächlich auf den Einfluß von Wurzelexsudaten zurückzuführen.

Bei der umfangreichen Diskussion zum Mechanismus der Methan-Emission aus Pflanzen und ihr Einfluß auf die Netto-Emission aus Feuchtgebieten wird oft nicht klar, welcher Schritt in Abhängigkeit von den Untersuchungsbedingungen geschwindigkeitsbestimmend ist. Damit bleibt unter quantitativen Aspekt die Frage unbeantwortet, unter welchen Bedingungen über pflanzenbesetzten Feuchtgebieten eine erhöhte Methan-Emission zu erwarten ist. Das wissenschaftliche Problem besteht darin, daß mehrere, voneinander abhängige Teilprozesse wie z. B.:

- die mikrobielle Bildung des Methans in anoxischen Bodenschichten aus organischen Kohlenstoffsubstraten,
- die Abgabe organischer Kohlenstoffsubstrate durch die Wurzel,
- die Abgabe molekularen Sauerstoffs über die Wurzel,
- die Verwertung des Methans durch methanotrophe Bakterien in aeroben Bodenzonen,
- die Diffusion des gelösten (oder gasförmigen) Methans in die Pflanze und der Transport in die oberirdischen Pflanzenteile durch Diffusion oder Konvektion,
- die Emission des Methans über die Boden- oder Wasseroberfläche,
- die Emission des in der Pflanze enthaltenen Methans über die Oberfläche oberirdischer Pflanzenteile

parallel wirksam sind. In Abhängigkeit von den Randbedingungen ist nach dem

jetzigen Stand der Forschung sowohl eine erhöhte als auch eine niedrigere Methan-Emission durch den Einfluß von Pflanzen im Vergleich zu unbepflanzten Böden zu begründen.

Beschränkt man sich auf die Funktion der Pflanze bezüglich des Methan-Transports von der anoxischen Bodenzone in die Atmosphäre, ist es noch nicht gelungen, einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Methan-Emission aus einer Pflanze und der Methan-Konzentration im Wurzelraum herzustellen. Erst in den 90er Jahren hat man sich damit beschäftigt, wie das Methan überhaupt in die Pflanze gelangt.

NOUCHI und Mitarbeiter (1990) nehmen eine Aufnahme des gelösten Methans über die Wurzel unabhängig von der Wasseraufnahme an. Im Cortex-Gewebe der Wurzel (Interzellularräum) gast das Methan aus, da hier der hydrostatische Druck geringer als im gefluteten Boden ist. Im Cortex-Gewebe kann somit Methan gespeichert sein.

WHITING & CHANTON (1996) gehen davon aus, daß der geschwindigkeitsbestimmende Transportschritt der Weg des Methans vom Sediment in das Aerenchymgewebe in der Wurzel ist.

BUTTERBACH-BAHL (1992) nehmen eine Aufnahme gasförmigen Methans über Öffnungen an Verzweigungsstellen der Seitenwurzeln an, welches sich an vertikalen Wurzelstrukturen als Gasbläschen ansammeln soll. Folgerichtig sollte die Gaspermeabilität der Wurzelepidermis bei diesem Mechanismus eine entscheidende Rolle spielen. SEBACHER und Mitarbeiter (1985) teilen die Wasser- und Sumpfpflanzen entsprechend der Größenordnung der beobachteten Methan-Emissionen und morphologischen Merkmalen in 4 Kategorien ein:

1. Frischwasserpflanzen mit Wurzeln im anoxischen Sediment und Methan-Emissionen  $> 1 \text{ mg/d}$ 
  - z. B: *Eleocharis interstincta*, *Nymphaea odorata*, *Nuphar luteum*, *Sagittaria graminea*, *Sagittaria lancifolia*, *Typha latifolia*
  - Merkmale: weiche Epidermiszellen, verlängertes tubulares Parenchymgewebe
2. Frischwasserpflanzen mit Wurzeln im anoxischen Sediment und Methan-Emissionen  $< 1 \text{ mg/d}$ 
  - z. B.: *Cladium jamaicense*, *Glyceria striata*, *Hymenocallis* sp., *Juncus effusus*, *Physostegia virginiana*, *Potamogeton gramineus*, *Scirpus steinmetzii*, *Zizaniopsis miliacea*

→ Merkmale: harte Epidermis, verlängertes tubulares Parenchymgewebe

### 3. Schwimmpflanzen ohne Methan-Emission

→ z. B.: *Alternanthera philoseroides*, *Hydrocotyle ranunculoides*, *Lemna* sp.

→ Salz- und Brackwasserpflanzen mit Wurzeln im anoxischen Sediment und Methan-Emissionen  $\ll 1$  mg/d

→ z. B.: *Avicennia nitida*, *Juncus roemerianus*, *Spartina alterniflora*

→ Merkmale: Harte Epidermis, äußere Sproßzellen vom Typ der Pneumatophoren

Die hohe Methan-Emission der 1. Kategorie wird vor allem auf einen schnellen konvektiven Methan-Transport innerhalb der Pflanze auf der Grundlage der sogenannten „Druckventilation“ zurückgeführt (DACEY & KLUG 1979, SEBACHER et al. 1985, GROSSE & SCHRÖDER 1986). Damit wird aber impliziert, daß die Methan-Aufnahme aus dem Sediment nicht mehr geschwindigkeitsbestimmend ist und die Wurzelepidermis solcher Pflanzen gasdurchlässig sind.

Obwohl die Vorstellungen zum Mechanismus der Methan-Emission durch Pflanzen teilweise stark differieren, gibt es übereinstimmende Beobachtungen. Beispielsweise werden Reispflanzen von SCHÜTZ und Mitarbeitern (1991) der 2. Kategorie der Methan-Emittenten mit gering permeabler Wurzelepidermis zugeordnet. NOUCHI und Mitarbeiter (1990) konnten bei Versuchen mit gasförmigen Methan im Wurzelraum von Reispflanzen eine um 10 - 33% geringere Methan-Emissionsrate gegenüber Versuchen mit gelöstem Methan im Wurzelraum messen. D. h., die Aufnahme gasförmigen Methans ist bei Reispflanzen gegenüber der Aufnahme gelösten Methans limitiert.

Das Methan tritt, wie NOUCHI und Mitarbeiter (1990) vermuten, nur zum Teil über die Stomata, sondern beim Reis über Mikroporen an der abaxialen Blattepidermis (Blattscheide) aus. Zu ähnlichen Ergebnissen kommen HARDEN & CHANTON (1994) bei Tracer-Experimenten an *Pontederia cordata* und *Sagittaria lancifolia*. Mit Hilfe dieser Tracer-Experimente, in denen die Isotopenzusammensetzung des Methans im Boden und des emittierten Methans verglichen wird, kann festgestellt werden, ob das Methan vorwiegend diffusiv oder konvektiv in der Pflanze transportiert wurde. CHANTON & WHITING (1996) wiesen bei *Typha latifolia* einen tageszeitlichen Wechsel zwischen diffusiven und konvektiven Methan-Transport in Abhängigkeit

von der Lichteinstrahlung nach.

Neben den Methan-Emissionen werden zu dieser Thematik auch die Emission flüchtiger Metalloidverbindungen untersucht. Selen ist ein essentielles Element und wird in Form löslicher Selen-Salze (Selenite bzw. Selenate) von Pflanze, Tier und Mensch aufgenommen. Selen wird jedoch auf Grund seiner chemischen Ähnlichkeit zum Schwefel in Proteine eingebaut und verursacht ab einer bestimmten Konzentration Fehlfunktionen und Mißbildungen. Erhöhte Selen-Konzentration traten beispielsweise in Kalifornien (San Joaquin Valley) im Drainagewasser landwirtschaftlicher Flächen oder im Abwasser von Ö raffinerien (San Francisco Bay) auf. Es wurde deshalb nach Möglichkeiten der Sanierung selen-beladener Böden und Wässer gesucht, wobei die Bildung flüchtiger Selenverbindungen (hauptsächlich Dimethylselenid und Dimethyldiselenid) durch Pflanzen und Mikroben nach Biomethylierung eine wichtige Rolle spielt (BAÑUELOS et al. 1997, HANSEN et al. 1998). Erste Hinweise zu flüchtigen Selenverbindungen pflanzlichen Ursprungs gaben Untersuchungen von BEATH et al. (1935), in denen Selen beim Trocknen von Pflanzenmaterial in der Abluft nachgewiesen wurde.

Eine quantitative Abschätzung der Selen-Emissionen ist im Vergleich zur Problematik der Methan-Emissionen weit aus schwieriger, da flüchtige Metalloidverbindungen nicht nur mikrobiell (FRANKENBERGER & KARLSON 1990) und pilzlich (CHALLANGER 1945), sondern auch von der Pflanze selbst gebildet und emittiert werden (FRANKENBERGER & BENSON 1994). Beispielsweise werden Selenate ( $\text{SeO}_3^{2-}$ , Se-Oxidationszahl +6) und Selenomethionin (ein Vorläufer des flüchtigen Dimethylselenids) aktiv durch die Pflanze aufgenommen (ULRICH & SHRIFT 1968, SHRIFT & ULRICH 1969, ABRAMS et al. 1990). D. h., daß die Selen-Emission durch physiologische Prozesse gesteuert wird. Entsprechend komplex sind die Einflüsse, welche die Selen-Emissionsrate aus Pflanzen bestimmen. Dabei werden folgende Einflüsse diskutiert:

- Die Pflanzenart
- Die chemische Form des im Boden vorliegenden Selens
- Die Konzentration konkurrierender Ionen (insbesondere Sulfat-Ionen)
- Die klimatischen Bedingungen und der Boden-pH-Wert
- Die bakterielle Zönose und ihre Interaktion mit der Pflanze

Trennt man Wurzel- und Blattraum stellten ZAYED & TERRY (1994) fest, daß relativ zum Trockengewichtsanteil die größte Selen-Menge von den Wurzeln und nicht von den oberirdischen Pflanzenteilen emittiert wird, obwohl die Selen-Konzentration im Sproß 2-5fach höher lag. Sie nehmen an, daß auf Grund eines höheren genetisch determinierten Potentials zur Bildung von S-Adenosyl-Methionin-Synthetase (PELEMAN et al. 1989) die Biomethylierung in der Wurzel schneller ablaufen kann.

Durch die Aufnahme und Metabolisierung des Selens durch die Pflanze und der Besiedlung der Pflanze mit selen-methylierenden Bakterien (ZAYED & TERRY 1994) kann man in der Regel eine erhöhte Selen-Emission durch eine Bepflanzung im Vergleich zum unbepflanzten Boden beobachten (ZIEVE & PETERSON 1984, WU & HUANG 1991, BIGGER & JAYAWEERA 1993). Die auf den Quadratmeter Bodenfläche bezogene Selen-Emissionsrate von Rohrkolben (*Typha angustifolia*, *-domingensis*, *-latifolia*) bestimmten HANSEN und Mitarbeiter (1998) zu 95 nmol/h m<sup>2</sup> bei einer Selen-Konzentration im Sediment von 74 µmol/kg. Die auf die Blattfläche bezogen Emissionsraten von Reispflanzen, exponiert mit 20 µmol Se/L (als Natriumselenat) liegen bei 179 nmol/h m<sup>2</sup> im Vergleich zu anderen Pflanzen außergewöhnlich hoch (TERRY et al. 1992). HANSEN und Mitarbeiter (1998) schätzen, daß der Anteil des durch Biomethylierung und anschließende Emission aus einem Raffinerie-Abwasser entfernten Selens etwa 10-30% beträgt. Nach Passage eines künstlichen Feuchtgebietes von 36 ha wurden 89 % des Selens eliminiert (Ausgangskonzentration 253-380 nmol Se/L, Abflußkonzentration < 63 nmol Se/L). Es scheint, als ob die Emission flüchtiger Selenverbindungen über bepflanzten, insbesondere dauerhydromorphen, Böden auch bei niedrigen Selen-Konzentrationen ein wichtiger Eliminationsprozess ist.

Vergleicht man den Mechanismus der Selen-Emission mit der Methan-Emission kann man folgende prinzipielle Unterschiede feststellen:

- Gebildete flüchtige Selenverbindungen werden biochemisch nicht weiter verwertet. Gebildetes Methan wird von methanotrophen Bakterien oxidiert
- Die Selen-Konzentration in der Wurzel ist in der Regel höher als im Sediment (HANSEN et al. 1998).
- Flüchtige Selenverbindungen werden auch in der Pflanze gebildet. Methan wird ausschließlich von methanogenen Bakterien gebildet.

Quecksilber wird nach mikrobieller Reduktion von Quecksilbersalzen von kontaminierten Schilfpflanzen *Phragmites communis* emittiert (KOZUCHOWSKI & JOHNSON 1978). Ähnlich den Selen-Emissionen beobachteten KOZUCHOWSKI & JOHNSON (1978) eine tageszeitliche periodische Änderung der Emissionsrate. Bei einer Quecksilberkonzentration im Oberflächensediment von 15 µmol/kg wurde eine durchschnittliche Emissionsrate von 1,7 nmol Hg/h m<sup>2</sup> bezogen auf die Blattfläche gemessen. Die aktive Aufnahme von Hg<sup>2+</sup>-Ionen durch bakterielle Carrier-Systeme und anschließende enzymatische Reduktion zu Hg<sup>0</sup> im Bakterium soll beispielsweise zur Reinigung von quecksilberhaltigen Industrieabwässern und Rückführung des metallischen Quecksilbers technisch genutzt werden (CANSTEIN et al. 1999). Nach Einführung entsprechender bakterieller Gene konnte bei transgenen Pflanzen von *Arabidopsis thaliana* eine Quecksilber-Emission aus einer Hg<sup>2+</sup>-Lösung gemessen werden (RUGH et al. 1996 zitiert in BROOKS 1998).

## 2.6 Emission pflanzlicher Sekundärprodukte

Im Unterschied zu den zuvor betrachteten Emissionen von Kontaminanten oder deren Transformationsprodukten bestehen die natürlichen pflanzlichen Emissionen aus Stoffen, die in der Pflanze selbst gebildet werden und deren Ausscheidung eine Stoffwechselfunktion besitzt. Bei krautigen Pflanzen wird meist über die Emission sauerstoffhaltiger Verbindungen wie z. B. (Z)-3-hexen-1-ol berichtet (Tab. 2-7) berichtet.

Obwohl die Emission flüchtiger Stoffe als allgemeine Eigenschaft höherer Pflanzen angesehen wird, sind die angegebenen Meßwerte immer als ausgewählte Beispiele außergewöhnlich hoher Emissionsraten anzusehen.

HERNANDEZ und Mitarbeiter (1989) analysierten halbquantitativ die Emissionen zweier Reisvarietäten (*Oryza sativa*, "Mars" und "PI346833"). Als Hauptkomponenten identifizierten sie (E)-2-Hexenal, (Z,Z)-2.4-Heptadienal und (E,E)- Heptadienal. Hintergrund dieser Arbeit ist die Funktion vieler emittierter Stoffe als Lock- bzw. Abwehrstoffe für Insekten.

**Tab. 2-7: Beispiele der in die Atmosphäre emittierten pflanzeneigenen Stoffe und deren Emissionsraten**

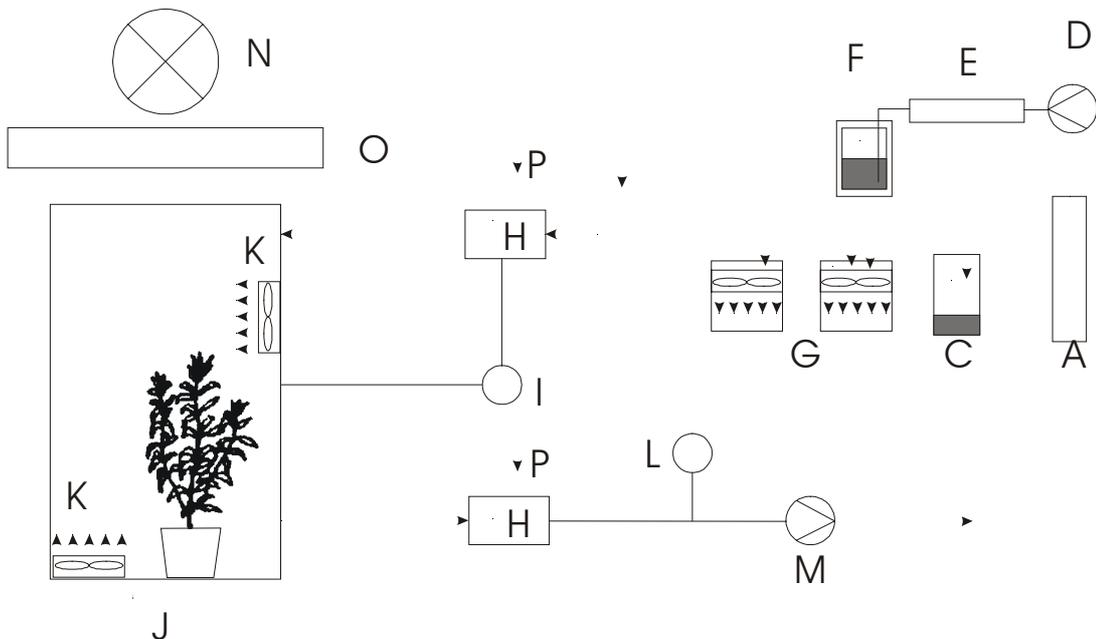
Verbindung	Stoffgruppe	Emissionsrate	Pflanze	Literaturquelle
Ethanol	Alkohol		Gerste	COSSINS 1978
Ethanol	Alkohol		Samen	COSSINS & TURNER 1962
Ethanol	Alkohol		Wasserlilie	CRAWFORD 1992
Aceton	Aldehyd	7,4 µg/h g FG (25 °C)	<i>Abies concolor</i> (Knospe)	MACDONALD & FALL 1993
	Stickstoff- Verbindung		<i>Brassica, Sinapis</i>	TOLLSTEN & BERGSTRÖM 1988
α-Cedren	Sesquiterpen		<i>Vigna unguiculata</i>	LWANDE et al. 1989
(Z)-3-Hexen-1-ol	Alkohol	0,03 - 1,3 µg/g TS h	Kulturpflanzen	AREY et al. 1991
(Z)-3-hexen-1-ol	Alkohol	3 - 15 ng/ g FG h 60 - 100 ng/g TS d	<i>Miscanthus sinensis</i>	OHTA 1984
(Z)-3-Hexenylacetat	Ester	0,2 - 3,4 µg/g TS h	Kulturpflanzen	AREY et al. 1991
1,8 Cineol	Monoterpen		Salbei	TYSON et al. 1974
Aceton	Aldehyd		Fam. <i>Fagaceae</i>	ISIDOROV et al. 1985
Campher	Monoterpen		Salbei	TYSON et al. 1974
Schwefelwasserstoff	Schwefelverbindung		Kürbisblätter	RENNENBERG & FILNER 1982
Sulfide	Schwefelverbindung		<i>Brassica, Sinapis</i>	TOLLSTEN & BERGSTRÖM 1988

## 2.7 Absorption luftgetragener Schadstoffe durch die Blätter

Aufgrund der heterogenen Struktur des Blattes können sowohl lipophile als auch hydrophile Stoffe absorbiert werden. Der Verteilungskoeffizient zwischen Blatt und Atmosphäre ist deshalb sowohl vom Oktanol/Wasser- als auch vom HENRY-Koeffizienten abhängig (s. Gl. 3.25, Gl. 3.26, S.57 ) und ist bei den meisten organischen Verbindungen wesentlich größer als eins (s. Tab. 3-5, S. 59). Viele Stoffe werden darüber hinaus in der Pflanze in den Phloemgefäßsystem zu den metabolisierenden Zellen (z. B. Wurzel) transportiert. Damit stellen die Blätter eine dauerhafte Senke luftgetragener Chemikalien dar, wenn nicht gleichzeitig der Boden mit diesen Stoffen kontaminiert ist. Erste Überlegungen zur Vorhersage von Verteilungskoeffizienten faßten TRAVIS & HATTEMER-FREY (1988) zusammen. Während für die thermodynamische Verteilung der Anteil der Blattkompartimente (Wasser, Lipide usw.) eine wesentliche Rolle spielt, ist für die für die Aufnahmekinetik die Morphologie und Physiologie des Blattes entscheidend.

Die Phenol-Absorption fünf verschiedener immergrüner Baumarten in Abhängigkeit von der Lichtintensität untersuchten KONDO und Mitarbeiter (1997). Der schemati-

sche Versuchsaufbau ist in Abb. 2-3 dargestellt. Dabei wurden die Blätter mit phenolhaltiger Luft bekannter Konzentration (173 - 211 ng/L ) exponiert. Nach einer 5-stündigen Konditionierungszeit wurde die Phenolkonzentration der Abluft gemessen. Sie stellten eine lineare Abhängigkeit der auf die Blattfläche und Phenolkonzentration normalisierten Aufnahmeraten von der Transpirationsrate fest, die sich mit der Lichtintensität änderte.



**Abb. 2-3: Versuchsaufbau zur Messung von Formaldehyd-Absorptionsraten durch Pflanzen**

(Kondo et al. 1995)

A	Stickstoffdruckflasche	I	Thermometer/Hygrometer
B	Massendurchflußregler	J	Expositions-kammer
C	Formaldehydlösung (37%)	K	Lüfter
D	Pumpe	L	Trockengasometer
E	Aktivkohle	M	Pumpe
F	Befeuchter	N	Lampe
G	Mischkammer	O	Wasserfilter
H	Puffergefäß	P	Probenahmestelle

Das Ergebnis überrascht nicht, da sich der Diffusionsfluß linear mit dem Leitwert ändert (Gl. 3.43, S. 68). Offensichtlich muß sich aber kein Absorptionsgleichgewicht einstellen, so daß der Konzentrationsgradient zwischen Luft und dem substomatären Raum konstant bleibt. Indirekt ist dies ein Hinweis darauf, daß Phenol schnell über die Stomata in die Pflanze transportiert bzw. metabolisiert wird. Applikativer

Hintergrund dieser und anderer Untersuchungen zur Aufnahme organischer Stoffe durch Blätter ist der neben der Kontamination von pflanzlichen Nahrungsmitteln der Einsatz von Pflanzen zur Reinhaltung von Innenraumluft (Tab. 2-8).

**Tab. 2-8: Arbeiten über die Absorption organischer Stoffe in Blättern**

	<b>Quelle</b>
<b>PCB</b>	BACCI & GAGGI 85, BUSH et al. 1986
<b>Dioxine</b>	SCHROLL & SCHEUNERT 1993
<b>Formaldehyd</b>	KONDO et al. 1995

**3 Verteilungs- und Transportprozesse im System Boden – Pflanze – Atmosphäre**

Der Emission von Stoffen von der Blattoberfläche sind eine Reihe von Verteilungs- und Transportprozessen vorgelagert, die mit Hilfe der Chemodynamik (LYMAN et al. 1992) beschrieben werden können. Einige Grundbegriffe zum Verständnis dieser Prozesse sollen hier erläutert werden. Zur Beschreibung der Verteilung und Transport von Chemikalien in der Umwelt sind offene Kompartimentsysteme definiert. Diese Modellsysteme sind aus in sich homogenen durchmischten Kompartimenten gedacht, zwischen denen ein Stoff- und Energieaustausch stattfindet (TRAPP & MATTHIES 1996B). Kompartimente sind Bilanzräume und können aus mehreren Subkompartimenten und Phasen bestehen. Eine Phase ist thermodynamisch als Raum mit konstanten intensiven Eigenschaften (Temperatur, Teilchenart, Druck usw.) definiert. Flächen, an denen sich diese Eigenschaften un stetig ändern, werden als Phasengrenzen bezeichnet (MÖBIUS & DÜRSELEN 1973). Die Kompartimentgrenzfläche wird dagegen im Hinblick auf die zu bilanzierenden Stoffströme durch den Betrachter subjektiv festgelegt.

Das Notwendigkeit, den Stofftransport und den Verbleib anthropogener organischer Stoffe in Pflanzen abzuschätzen, ist vor allem mit dem Einsatz von Agrochemikalien bei der Nahrungsmittelproduktion und der Kontamination von Agrarpflanzen durch

ubiquitär verbreitete Schadstoffe begründet. CRAFTS (1964) konnte an Hand von Autoradiographien exponierter Pflanzen die unterschiedliche Aufnahmekinetik und Verteilung von radioaktiv markierten Herbiziden und Wachstumsregulatoren in der Pflanze nachweisen. Er schloß daraus einen selektiven Aufnahmemechanismus für organische Verbindungen. SHONE und WOOD (1974) gingen jedoch davon aus, daß viele organische Verbindungen passiv von der Pflanzen aufgenommen werden. Damit sollte die Aufnahmekinetik und Verteilung dieser Stoffe auf der Grundlage ihrer physikalisch-chemischen Parameter zu beschreiben sein.

Die Aufnahme und Verteilung von Stoffen durch die Pflanze ist jedoch nur ein Teilprozeß im System Boden-Pflanze-Atmosphäre. Transport, Verteilung und die Reaktion organischer Stoffe im Boden und Interaktionen zwischen Mikroorganismen und Pflanzen bzw. Boden und Pflanzen spielen bei der Phytoremediation eine entscheidende Rolle. NAIR und SCHNOOR (1990), DAVIS und Mitarbeiter (1993) und MURALIDHARAN und Mitarbeiter (1995) verwendeten verschiedene Transport- und Reaktionsmodelle zur Vorhersage der Verteilung und des Abbaus von Kontaminanten im System Boden-Pflanze unter dem Aspekt des Einsatzes von Pflanzen zur Dekontamination oder Sicherung kontaminierter Standorte.

### **3.1 Die Stoffverteilung im System Boden-Pflanze-Atmosphäre**

#### **3.1.1 Grundlagen**

Im folgenden Abschnitt soll die Verteilung nichtdissozierender Stoffe betrachtet werden.

Ist eine Substanz in zwei untereinander nicht mischbare Phasen  $i$  und  $j$  verteilt, ist das Verhältnis der Konzentrationen dieser Substanz zwischen beiden Phasen im Gleichgewicht konstant (NERNST 1891). Einschränkend gilt dies für ideal verdünnte Lösungen mit konstanten Aktivitätskoeffizienten aller gelösten Stoffe. Das Konzentrationsverhältnis im Gleichgewicht entspricht dem Verteilungskoeffizienten  $K_{ij}$  bei einer definierten Temperatur.

$$K_{ij} = \frac{c_i^{eq}}{c_j^{eq}}$$

$c^{eq}$  Gleichgewichtskonzentration ( $\text{kg/m}^3$  oder  $\text{mol/m}^3$ )  
 $K_{ij}$  Verteilungskoeffizient

Die Verteilung einer löslichen Substanz zwischen einer Flüssigkeit und einem Gas beschreibt das HENRY-DALTONSCHE Gesetz (1803). Die Gleichgewichtskonzentration einer flüchtigen Komponente in der Flüssigphase  $c_W$  ist ihrem Partialdruck in der Gasphase  $p_A$  proportional, wenn sowohl in der Gas – als auch Flüssigphase die gleiche Molekülart und ausschließlich VAN-DER-WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Molekülen vorliegen. Der Proportionalitätsfaktor wird als HENRY-Koeffizient  $H$  bezeichnet und ist ein Maß für die Löslichkeit des Stoffes aus der Gasphase (Gl. 3.2). Im Folgenden wird die Verteilung eines Stoffes zwischen Luft und Wasser betrachtet. In der amerikanischen Literatur wird als "HENRY-Konstante"(HENRY's law constant oder HLC) meist der Kehrwert von  $H$  bezogen auf den Molenbruch der flüchtigen Substanz in der Flüssigphase verwendet (STAUDINGER & ROBERTS 1996).

Die Volatilität  $H^{inv}$  ein Maß für die Flüchtigkeit eines gelösten Stoffes aus der Flüssigphase. Da meist nur der HENRY-Koeffizient tabelliert ist, muß die Volatilität aus dem HENRY-Koeffizienten berechnet werden (Gl. 3.3, SANDER 1996).

$$H \equiv \frac{c_W^{eq}}{p_A^{eq}}$$

$H$  [ $\text{mol/m}^3\text{Pa}$ ]

$$H^{inv} \equiv \frac{p_A^{eq}}{x_W^{eq}}$$

$$H^{inv} = \frac{\delta_{H_2O}}{M_W \cdot H} \approx \frac{55344 \left[ \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \right]}{H}$$

$H^{inv}$  [Pa]  
 $\delta_{H_2O}(25^\circ\text{C}) = 997043$  [ $\text{g/m}^3$ ]  
 $M_W = 18,0152$  [ $\text{g/mol}$ ]

Einfacher werden die Umrechnungen, verwendet man dimensionslose Koeffizienten  $K$ . Der Verteilungskoeffizient Luft/Wasser  $K_{AW}$  ist dann der Kehrwert des Verteilungskoeffizienten Wasser/Luft  $K_{WA}$  (Gl. 3.4, Gl. 3.5).

$$K_{WA} = \frac{c_W^{eq}}{c_A^{eq}} = H \cdot R \cdot T \approx H \cdot 2.479 \cdot 10^3$$

**Gl. 3.4**

$$R = 8,31441 \text{ Pa m}^3 / \text{mol K}$$

$$T = 298,15 \text{ K}$$

$$K_{AW} = \frac{c_A^{eq}}{c_W^{eq}} = \frac{1}{K_{WA}}$$

**Gl. 3.5**

Da im Gleichgewicht das Konzentrationsverhältnis in der Wasser- und Gasphase unabhängig von den Anfangskonzentrationen ist, kann man zur Abschätzung des HENRY-Koeffizienten auch die tabellierten Sättigungskonzentrationen bzw. -drücke verwenden (LYMAN et al. 1992, Gl. 3.6).

$$H \approx \frac{c_W^{sat}}{p_A^{sat}}$$

**Gl. 3.6**

Die molare Sättigungskonzentration sollte bei dieser Abschätzung 1 mol/L nicht überschreiten (TRAPP & MATTHIES 1996B). An Hand dieser Abschätzfunktion wird deutlich, daß ein hoher Dampfdruck nicht mit einer hohen Volatilität gleichzusetzen ist, wenn sich die Substanz gut in Wasser löst. Eine weitere Abschätzung wird bei schwach dissoziierenden Stoffen angewendet. Die Verteilungskoeffizienten sind nur für das undissoziierte Molekül tabelliert. Die dimensionslose Volatilität kann in Abhängigkeit von der Dissoziationskonstanten des flüchtigen Stoffes und der Wasserstoffionen-Aktivität der wäßrigen Lösung nach der HENDERSON-HALSSELBALCH-Gleichung abgeschätzt werden (Gl. 3.8, Gl. 3.8).



$$K_S = \frac{a_{H_3O^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$$

HA undissoziierte Säure

A<sup>-</sup> Säureanion

$$pH = pK_S - \lg \left( \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \right)$$

**Gl. 3.7**

$$K_{AW} = \frac{K_{AW}^{tab}}{1 + 10^{x \cdot (pH - pK_S)}}$$

**Gl. 3.8**

$K^{tab}$  tabellierter Verteilungskoeffizient für das undissoziierte Molekül

$x = 1$ ; saure Protolyse

$x = -1$ ; basische Protolyse

Der NERSTSche Verteilungssatz läßt sich auch auf Systeme mit mehreren im Gleichgewicht befindlichen Phasen  $i, j, k$  anwenden (Gl. 3.9).

$$K_{ik} = \frac{c_i^{eq}}{c_k^{eq}} = \frac{K_{ij}}{K_{ki}}$$

**Gl. 3.9**

Damit ist die Berechnung einer unbekanntes dritten Verteilungsfunktion möglich.

Der in der Umweltchemie übliche Biokonzentrationsfaktor  $BCF$  verwendet Konzentrationen auf Massebasis (kg/kg) und ist deshalb nur bei gleicher Dichte dem Verteilungskoeffizienten  $K_{ij}$  gleich. Zur Umrechnung müssen die Kompartimentdichten  $\delta$  bekannt sein (Gl. 3.10).

$$K_{ij} = BCF_{ij} \cdot \frac{\delta_i}{\delta_j}$$

**Gl. 3.10**

$\delta_{i,j}$  Kompartimentdichte [kg/m<sup>3</sup>]

Mit dem Index  $i$  ist das lebende Gewebe oder Individuum als Kompartiment gekennzeichnet. Entsprechend sind für  $\delta_i$  immer die Frischdichten eingesetzt und die

Konzentrationen auf die Frischmasse bzw. das Frischvolumen bezogen. In biologischen Systemen existieren vielfältige organische Phasen. Zur Abschätzung unbekannter Verteilungskoeffizienten  $K_{ij}$  auf der Grundlage bekannter Verteilungskoeffizienten  $K_{kj}$  chemisch ähnlicher Phasen bedient man sich sog. Linearer-Freie-Enthalpie-Beziehungen LFER (Gl. 3.11).

$$\lg K_{ij} = b \cdot \lg K_{kj} + c$$

**Gl. 3.11**

An Hand der entlogarithmierten Form (Gl. 3.12) ist eine Betrachtung der Dimension und Funktion der Parameter  $a$  und  $b$  angebracht.

$$K_{ij} = a_i \cdot K_{kj}^{b_i}$$

**Gl. 3.12**

Der Parameter  $a$  und  $b$  korrigieren die Abweichung des Sorptionsverhaltens des Kompartiments  $i$  von der Sorption im Kompartiment  $k$ . Besteht ein Kompartiment aus mehreren Phasen, ist der Verteilungskoeffizient die Summe der Beiträge der Einzelverteilungen (Gl. 3.13).

$$K_{lj} = \sum_i v_i a_i K_{kj}^{b_i}$$

**Gl. 3.13**

$v_i$  Volumenanteil des Subkompartiments  $i$  [ $\text{m}^3/\text{m}^3$ ]

Dementsprechend können auch Biokonzentrationsfaktoren mit bekannten Verteilungskoeffizienten korreliert werden. Bei Verwendung experimentell bestimmter Kompartimentanteile auf der Basis von Massenprozenten müssen die Dichten aller beteiligten Kompartimente berücksichtigt werden (TRAPP & MATTHIES 1995; Gl. 3.14).

$$BCF_{lj} = \frac{\delta_l}{\delta_j} \cdot \sum_i m_i \cdot \frac{\delta_j}{\delta_k} a_i \cdot K_{kj}^{b_i}$$

**Gl. 3.14**

$m_i$  Masseanteil des Subkompartiments  $i$  [ $\text{kg}/\text{kg}$ ]

Meist wird der Faktor  $a$  wie beim Wurzelkonzentrationsfaktor  $RCF$  (s. Gl. 3.17, S. 53) explizit nicht berechnet, so daß die Korrelation nur für ein Gewebe mit definierter Kompartimentverteilung anwendbar ist.

### 3.1.2 Die Verteilung aufgenommener Stoffe in der Pflanze

Die Pflanze kann in die Kompartimente Wurzel, Sproß (mit Frucht) und Blatt eingeteilt werden, die von den Kompartimenten Boden und Luft umgeben sind (PATERSON et al. 1991). Die Chemikalien gelangen aus den umgebenden Kompartimenten in die Pflanze, wobei die Hauptkontaminationsquelle für Wurzel und Sproß die Bodenlösung und für die Blätter die Atmosphäre ist.

Die Wurzel unterteilt man zweckmäßig in die Subkompartimente Wasser und Lipide, die von der Bodenlösung umgeben sind. SHONE und WOOD (1974) definierten einen Wurzelkonzentrationsfaktor  $RCF$  (Gl. 3.15) auf der Grundlage der Wurzelfrischmasse. Nach Untersuchungen an macerierten Gerstenwurzeln mit  $^{14}\text{C}$ -markierten o-Methylcarbamoloximen<sup>5</sup> und substituierten Phenylharnstoffen<sup>6</sup> stellten BRIGGS und Mitarbeiter (1982) eine lineare Gleichung für den Biokonzentrationsfaktor der macerierten Wurzelmasse  $RCF$  auf (Gl. 3.16).

$$RCF = \frac{C_R^{eq}}{C_W^{eq}} \left[ \frac{dpm/g}{dpm/mL} \right]$$

Gl. 3.15

$C_R^{eq}$  Gleichgewichtskonzentration in der Wurzelmasse

$C_W^{eq}$  Gleichgewichtskonzentration in der externen wäßrigen Lösung

dpm dots per minute (Radioaktivität)

$$\lg(RCF - 0.82) = 0.77 \cdot \lg K_{OW} - 1.52$$

Gl. 3.16

Da vor allem bei polaren Substanzen ( $\lg K_{OW} < 2$ ) ein nahezu konstanter unterer Wert des RCF von 0,82 entsprechend dem Wassergehalt der Wurzel erreicht wurde, schlußfolgerte BRIGGS eine Gleichgewichtsverteilung zwischen Wasser- und Wurzelkompartiment. Damit kann man entsprechend der allgemeinen Form für

<sup>5</sup> ( $R^1, R^2$ )  $\text{C}=\text{N}-\text{O}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_3$

<sup>6</sup>  $\text{Ar}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$  (BRIGGS et al. 1983)

Verteilungen im Zellgewebe den Wurzelkonzentrationsfaktor aus dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten prognostizieren (Gl. 3.17).

$$RCF = 0.82 + 0.032 \cdot K_{OW}^{0.77}$$

Gl. 3.17

BRIGGS schränkte ein, daß bei stark lipophilen Substanzen die Gleichgewichtseinstellung beispielsweise an den Zellbestandteilen des CASPARY-Streifens (Erläuterung s. Abb. 3-3, S. 72) innerhalb 48 h nicht erreicht wurde. Der *RCF* wurde in der Folge von verschiedenen Arbeitsgruppen mit unterschiedlichen Substanzen und Pflanzenspezies untersucht. In der verallgemeinerten Form des Biokonzentrationfaktors

$$RCF = A + B \cdot K_{OW}^C$$

Gl. 3.18

wurden verschiedenen Werte für die Parameter A, B und C in Abhängigkeit von den untersuchten Systemen ermittelt (Tab. 3-1).

Der ungewöhnlich hohe Wert für den Parameter A in den Untersuchungen von BURKEN und SCHNOOR (1998) resultiert aus der für niedrige  $K_{OW}$  – Werte eingeschränkten Korrelation und widerspricht hier der Interpretation dieses Parameters als Sorptionsanteil des Wasserkompartiments. Dementsprechend werden die *RCF*-Werte bei Verwendung dieser Parameter für Stoffe mit einem  $\lg K_{OW} < 2$  meist überschätzt. PATERSON und Mitarbeiter (1991) interpretierten den Parameter B als Oktanoläquivalent des Lipidanteils in der Wurzel (ca. 1,4 %), so daß der Parameter C, der den Sorptionsunterschied zwischen Oktanol und Lipid korrigiert, gleich "1" sein muß.

Tab. 3-1: Vergleich der ermittelten Modellparameter des *RCF* (Gl. 3.18) verschiedener Autoren

Quelle	A	B	C	Spezies	Substanzklasse	Substanzanzahl	Gültigkeit $\lg K_{OW}$
BRIGGS et al. 1982	0,82	0,032	0,77	Gerste	Herbizide	7	-0,7 - 4,3
BURKEN & SCHNOOR 1998	3	0,027	0,65	Pappel	"Umweltchemikalien"	12	0,87 - 5,04
PATERSON et al. 1991	0,82	0,014	1	un-spezifisch	un-spezifisch		

TRAPP und MATTHIES (1996A) führten die Diskussion zur Parameterinterpretation fort, in dem sie den Parameter  $B$  als Produkt aus dem Lipidanteil  $v_{Li}$  (Volumenanteil) und einem Sorptionskorrekturfaktor darstellen, wobei dieser Faktor zunächst mangels experimenteller Werte "1" gesetzt wurde. Auf der Basis der experimentell üblichen Massenanteilen der Subkompartimente Wasser  $m_W$  und Lipid  $m_{Li}$  berechnet sich der Verteilungskoeffizient  $K_{RW}$  entsprechend Gl. 3.20.

$$K_{RW} = \frac{c_R^{eq} \left[ \frac{kg}{m^3} \right]}{c_W^{eq} \left[ \frac{kg}{m^3} \right]}$$

Gl. 3.19

$$K_{RW} = \frac{\delta_R}{\delta_W} (m_W + m_{Li} \cdot a \cdot K_{OW}^{0.77})$$

Gl. 3.20

Konstante  $a = 1,22$

Der Zahlenwert für den Parameter  $a$  ergibt sich aus dem Dichteverhältnis zwischen Wasser und Oktanol ( $1000 \text{ kg/m}^3$  zu  $822 \text{ kg/m}^3$ ). Diese Dichtekorrektur ist immer dann notwendig, wenn von einem Verteilungskoeffizienten  $K_{ij}$  auf Volumenbasis (Konzentrationen in  $\text{kg/m}^3$ ) auf einen Biokonzentrationsfaktor  $BCF$  auf Massebasis (Konzentrationen in  $\text{kg/kg}$ ), wie dem  $RCF$ , übergegangen wird. Der geklammerte Term in Gl. 3.20 und seine Summanden sind Konzentrationsfaktoren. Der  $RCF$  hat zwar entsprechend seiner Meßvorschrift (Gl. 3.15) eine Dimension "g Wurzel-frischmasse/mL Wasser", praktisch entspricht dieser Zahlenwert dem Konzentrationsfaktor der Dimension "g/g Wurzelfrischmasse/ g/g Wasser".

Die Voraussetzung zur Anwendung von Verteilungskoeffizienten ist neben der Existenz von nicht mischbaren Phasen, eine in beiden Phasen unveränderte Teilchenart. Wurzelkonzentrationsfaktoren werden meist unter der Annahme bestimmt, daß keine Metabolisierung in der Wurzel stattfindet. Um den Einfluß der Metabolisierung zu minimieren, werden in Versuchen mit der intakten Pflanze kurze Expositionszeiten angewendet (BRIGGS et al. 1983) oder abgeschnittene, unkontaminierte Wurzeln mit kontaminiertem Wasser exponiert (BURKEN & SCHNOOR 1998). Wird der Schadstoff in der Wurzel schnell metabolisiert, ist der theoretisch abgeschätzte  $RCF$  nicht anwendbar.

Bei einem Vergleich der Korrelationen des Wurzelkonzentrationsfaktors mit verschiedenen Substanzdaten kommen SCHEUNERT und Mitarbeiter (1993) zu dem Schluß, daß der Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizient zur Abschätzung des Wurzelkonzentrationsfaktors mit einem Parametersatz nur innerhalb einer Pflanzenspezies und einer Substanzklasse brauchbare Ergebnisse liefert. Eine Verbesserung der Abschätzung für verschiedene Pflanzenspezies wird unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Lipidgehalte erhalten (Tab. 3-2).

**Tab. 3-2: Gemessene und berechnete Wurzelkonzentrationsfaktoren für Hexachlorbenzol**

Monokotyle	$m_{Li} \% ^7$	$RCF_{exp} ^8$	$RCF_{calc}$	Dikotyle	$m_{Li} \% ^6$	$RCF_{exp}$	$RCF_{calc}$
Gerste	0,15	0,8	2,52	Raps	0,24	3,2	3,6
Hafer	0,17	0,9	2,76	Kopfsalat	0,4	13,7	5,6
Mais	0,29	0,8	4,24	Möhre	0,6	31,6	15,4

$RCF_{exp}$	experimentell bestimmter RCF; bezogen auf die Schadstoffkonzentration im gesamten Boden
$RCF_{calc}$	nach Gl. 3.20 mit $\delta_R=830 \text{ kg/m}^3$ ; $\delta_W=1000 \text{ kg/m}^3$
Versuchsdauer	7 Tage
Boden	13% Ton, 23% Lehm, 64% Sand, pH= 5,8
Gesamt C-Gehalt	2,15%
Feuchte	16%
Schadstoffkonzentration	1 $\mu\text{g/g}$ Trockengewicht Boden
$\lg K_{OW}$ (HCH)	$\approx 3,9$
$m_{Li}$	Lipidgehalt (Ma %)

Der Lipidgehalt wird meist nach der Methode von BLIGH & DYER (1959) bestimmt. Dabei ist zu bemerken, daß Lipide eine Sammelbezeichnung für schwer wasserlösliche Zellbestandteile sind, die in sogenannte Reserve- und Struktur lipide eingeteilt werden können. Zu den Reservelipiden zählen z. B. Fette, zu den Struktur lipiden, die am Zellmembranaufbau beteiligt sind, z. B. die Phospholipide und Cholesterin. Das Spektrum der Lipide reicht von hydrophoben Stoffen bis zu mehr hydrophilen Phospholipiden, so daß Korrelationen zum Lipidgehalt mit n-Oktanol als Referenzsubstanz eine starke Vereinfachung darstellen.

Es ist zu erwarten, daß sich bei Substanzen mit hohem  $K_{OW}$ -Wert ( $RCF$ -Wert potentiell hoch), geringer Volatilität oder Wasserlöslichkeit die Gleichgewichtseinstellung an der Wurzel stark verlangsamt (TRAPP & MATTHIES 1996B). Ebenso wirkt sich eine

<sup>7</sup> aus SCHEUNERT et al. 1993

geringe spezifische Wurzeloberfläche auf die Gleichgewichtseinstellung verzögernd aus.

Voraussetzung zur Beschreibung der weiteren Schadstoffverteilung in den Kompartimenten Sproß und Blatt ist ein eingestelltes Verteilungsgleichgewicht der Wurzel mit dem Boden. Für nicht dissoziierende Stoffe kann wie beim *RCF* ein Konzentrationsfaktor *SCF* für das Sproßgewebe definiert werden, der nach Einstellung aller lokalen Gleichgewichte ohne Berücksichtigung der Metabolisierung zeitlich konstant ist (Gl. 3.21, BRIGGS et al. 1983).

$$SCF = \frac{c_{St}^{eq}}{c_W^{eq}}$$

**Gl. 3.21**

<i>SCF</i>	Sproßkonzentrationsfaktor [ml/g]
$c_{St}$	Schadstoffkonzentration im Sproßgewebe, [g/g Frischmasse]
$c_W$	Schadstoffkonzentration in der Bodenlösung [g/mL]

Da die Bodenlösung keinen direkten Kontakt mit dem Sproß hat, muß zunächst das Gleichgewicht zwischen Xylemsaft und Sproßgewebe eingestellt werden. Der Sproß/Xylem-Konzentrationsfaktor *SXCF* korreliert formell ähnlich wie der Wurzelkonzentrationsfaktor mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (Gl. 3.22, BRIGGS et al. 1983).

$$SXCF = \frac{c_{St}}{c_{Xy}} = A + 10^{B \cdot \lg K_{ow} - C}$$

$$A = 0,82 \qquad B = 0,95 \qquad C = 2,05$$

**Gl. 3.22**

Die Sorption an den Xylemwänden nimmt mit zunehmender Hydrophobie der Substanzen und dem Ligninanteil des Xylems zu. Gleichzeitig verlängert sich die Gleichgewichtseinstellung beträchtlich (BRIGGS et al. 1983). Die zur vollständigen Beschreibung des Sproßkonzentrationsfaktors *SCF* benötigte Verteilungsfunktion zwischen Bodenlösung und Xylemsaft, dem Transpirationsstrom-Konzentrations-

---

<sup>8</sup> aus SCHROLL & SCHEUNERT 1992

faktor *TSCF* wird im Abschn. 3.2.2, S. 74 behandelt.

Vom Sproß gelangt der Kontaminant in das Blatt. Auf Grund der großen spezifischen Blattoberfläche kann man in vielen Fällen von einer schnellen Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Kompartimenten Blatt und Atmosphäre ausgehen. Der Gleichgewichtseinstellung zwischen Bodenlösung und Blatt sind andere Verteilungsgleichgewichte vorgelagert. Für das Verteilungsgleichgewicht selbst ist es aber gleichgültig, ob der Kontaminant über den Luft- oder Bodenpfad aufgenommen wird. Damit muß nur die Verteilung zwischen dem Kompartiment Blatt und einem angrenzenden Kompartiment betrachtet werden. MÜLLER und Mitarbeiter (1994) unterscheiden 5 Subkompartimente im Blatt: Kutikula, Wasser, Lipide, Kohlenhydrate und Proteine. Entsprechend dem Volumenanteil  $v_i$  dieser Fraktionen ergibt sich ein Verteilungskoeffizient  $K_{LA}$  zwischen Blatt und Atmosphäre zu:

$$K_{LA} = \frac{c_L^{eq}}{c_A^{eq}} = \sum_i v_i K_{iA}$$

**Gl. 3.23**

$c$  in mol/m<sup>3</sup>

Der Verteilungskoeffizient  $K_{iA}$  zwischen  $i$ -ten Blattfraktion und Atmosphäre kann nach dem NERNSTschen Verteilungssatz auch nach Gl. 3.24 geschrieben werden, so daß man auf den Verteilungskoeffizienten  $K_{WA}$  zurückgreifen kann.

$$K_{iA} = \frac{c_i^{eq}}{c_A^{eq}} = K_{WA} \cdot K_{iW}$$

**Gl. 3.24**

Die Gesamtverteilungsfunktion zwischen Blatt und Atmosphäre ergibt sich dann zu Gl. 3.25.

$$K_{LA} = K_{WA} \cdot \sum_i v_i K_{iW}$$

**Gl. 3.25**

Für die einzelnen Verteilungskoeffizienten zwischen den Blattkompartimenten (außer dem Teilkompartiment Wasser selbst) und Wasser wurden Korrelationen mit dem  $K_{OW}$ -Wert verwendet (Gl. 3.26, Parameter s. Tab. 3-3).

$$K_{iW} = a \cdot K_{OW}^b + c$$

Gl. 3.26

Tab. 3-3: Modellparameter des Verteilungskoeffizienten  $K_{iW}$  Blattkompartiment/Wasser

Quelle	Kompartiment	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
KERLER & SCHÖNHERR 1988	Kutikula	1,11	0,97	0
MÜLLER ET AL 1994*	Zellulose	0,0372	0,95	0
CONNELL et al. 1993	Protein	86,2	-1	3,7
MÜLLER ET AL 1994	Lipide	1	1	0
BRIGGS et al. 1983	Lipide	1	0,95	0

\* BOONSANER, M; CONNELL, DW; HAWKER, DW (1993, nicht veröffentlicht)

Die Volumenanteile der Blattkompartimente sind natürlich von den jeweiligen Pflanzenarten abhängig (s. Tab. 3-4).

Tab. 3-4: Artspezifische Volumenanteile  $v_i$  der Blattkompartimente (zusammengefaßt von MÜLLER ET AL 1994)

Vol %	Wasser	Lipide	Kutikula	Zellulose	Proteine
Fichtennadel	58	3,7	2,7	21,6	2,4
Azaleenblatt	62	1,3	1,9	9,0	4,2
Grashalm	65	0,3	0,4	7,8	3,9

TRAPP & MATTHIES (1996B) reduzierten die Zahl der zu betrachtenden Blattkompartimente auf die Wasser- und Lipidfraktion und verwendeten die in der Literatur üblichen Masseanteile der Subkompartimente (Gl. 3.27).

$$K_{LW} = (m_W + m_{Li} \cdot a \cdot K_{OW}^b) \cdot \frac{\delta_L}{\delta_W}$$

$$K_{LA} = \frac{K_{LW}}{K_{AW}}$$

Gl. 3.27

*a* 1,22 (Dichteverhältnis Wasser/Oktanol)

*b* 0,95 (für Gerstenblätter, BRIGGS et al. 1983)

$\delta_L$  Blattfrischdichte

$\delta_W$  Wasserdichte

Die Verteilungskoeffizienten  $K_{LA}$  für einige organische Stoffe sind in Tab. 3-5 angegeben.

Tab. 3-5: Beispiele berechneter Verteilungskoeffizienten Blatt/Luft  $K_{LA}$

Substanz	$K_{LA}$
Benzol	4,5
Trichlorethylen	6,4
Methyltertiärbuthylether	22
Phenol	28000
2,6-Dimethylphenol	29000
2.4.6-Trichlorphenol	120000
Phenanthren	4 E+8

Nach Gl. 3.27 mit  $m_w = 0,8$  und  $m_{Li} = 0,03$

### 3.1.3 Die Verteilung von Stoffen im Boden und in der Atmosphäre

Die in den Boden bzw. Atmosphäre eingebrachten organischen Chemikalien verteilen sich entsprechend ihrer Wasserlöslichkeit, Lipophilie, Volatilität u. a. Eigenschaften in die Subkompartimente Bodenluft, freie Atmosphäre, wäßrige Bodenlösung, organische und mineralische Bodenbestandteile. Die Adsorption luftgetragener Chemikalien an Aerosole bzw. Partikel soll hier nicht berücksichtigt werden.

Zunächst soll die Verteilung einer in den Boden eingebrachten organischen Chemikalie betrachtet werden. Die Adsorption organischer Stoffe an die mineralischen Bodenbestandteile ist bei überfluteten Böden, wie sie in der Regel bei Helophytenstandorten anzutreffen sind, zu vernachlässigen. Sie ist aber insbesondere bei trockenen Böden von Bedeutung (GOSS & EISENREICH 1997, GOSS 1997). PETERSEN und Mitarbeiter (1995) unterscheiden zwischen einem adsorptionsbeeinflussten nicht-HENRY- und einem verteilungsbeeinflussten HENRY-Gebiet. Bei einer Wasserbelegung der Bodenpartikeloberfläche bis zu 4 Molekül-Lagen sinkt die adsorbierte Menge flüchtiger Stoffe exponentiell. Bei einer weiteren Wasserbelegung steigt die absorbierte Stoffmenge in Abhängigkeit vom Verhältnis der Verteilungskoeffizienten Wasser/Boden ( $K_{WB}$ ) und Luft/Wasser ( $K_{AW}$ ) linear mit dem Wassergehalt des Bodens.

Zur Beschreibung der Verteilung eines Stoffes zwischen Bodenwasser ( $W$ ), Bodenluft ( $A$ ) und organischer Bodenmatrix ( $OM$ ) kann man zwei Verteilungskoeffizienten bzw. Konzentrationsfaktoren definieren. Da die organische Bodenmatrix keine definierte chemische Phase ist, wird die Schadstoffkonzentration auf die enthaltene Masse organischen Kohlenstoffs ( $OC$ ) in der Bodentrockenmasse bezogen. Der

üblicherweise mit  $K_{OC}$  bezeichnete Konzentrationsfaktor wird hier zur Unterscheidung zu den Verteilungskoeffizienten als organischer Kohlenstoffkonzentrationsfaktor  $OCF$  bezeichnet, da er sich auf die Kompartimentmassen bezieht.

$$OCF = \frac{c_{oC}^{eq}}{c_w^{eq}} \left[ \frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{cm^3}} \text{ bzw. } \frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{g}} \right]$$

Gl. 3.28

$c_{oC}$  Gramm Schadstoff pro Gramm Kohlenstoff in organischem Sorbens

$c_w$  Gramm Schadstoff pro Kubikzentimeter wäßrige Lösung

Das Verhältnis der Stoffverteilung zwischen Bodenluft und Bodenwasser kann man dem Verteilungskoeffizienten  $K_{AW}$  gleichsetzen. Die Verteilung zwischen organischem Kohlenstoff und Bodenwasser kann man mit Hilfe einer linearen Regressionsgleichung auf die Verteilung zwischen n-Oktanol und Wasser zurückführen (Gl. 3.29). Für diese Korrelation wurden in Abhängigkeit von der untersuchten Stoffklasse unterschiedliche Parameter ermittelt (Tab. 3-6).

$$\lg OCF = a \cdot \lg K_{OW} + c$$

Gl. 3.29

**Tab. 3-6: Parameter für den Konzentrationsfaktor zwischen dem Kohlenstoffanteil der organischen Bodenmatrix und Wasser ( $OCF$ )**

Quelle	a	c	Stoffklasse
SCHWARZENBACH & WESTALL 1981	0,72	0,49	13 chlorierte bzw. methylierte Benzole u. Tetrachlorethylen $2,6 < \lg K_{OW} < 4,7$
BAKER et al. 1997	$0,903 \pm 0,034$	$0,094 \pm 0,142$	72 Stoffe mit $1,7 < \lg K_{OW} < 7$

Der Konzentrationsfaktor  $MCF$  zwischen Bodenmatrix und Bodenwasser (auch als  $K_d$  bezeichnet) ist entsprechend Gl. 3.13 (s. S. 51) als Produkt des Masseanteils  $f_{OC}$  des organischen Kohlenstoffs in der Bodenmatrix und dem Kohlenstoffkonzentrationsfaktor zu berechnen (Gl. 3.30).

$$MCF = f_{oc} \cdot OCF$$

Gl. 3.30

$f_{oC}$  Gramm organischer Kohlenstoff pro Gramm trockenem Boden

$$V_S = V_P + V_{Ma} = V_A + V_W + V_{Ma}$$

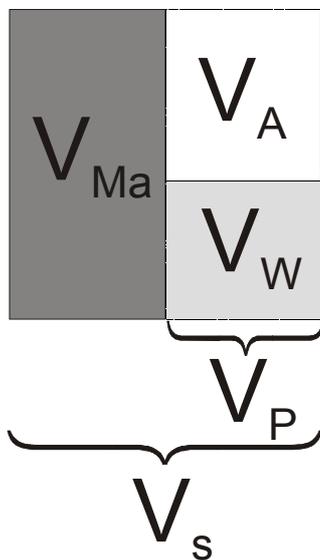
Gl. 3.31

$$v_P = \frac{V_P}{V_S} \cdot v_W = \frac{V_W}{V_S}$$

Gl. 3.32

$$\delta_B = \frac{m_{Ma}}{V_S}$$

Gl. 3.33



- $\delta_{Ma}$  Dichte der festen Matrix
- $\delta_S$  Lagerungsdichte des getrockneten Bodens
- $V_W$  Wasservolumen ( $m^3$ )
- $m_{Ma}$  Feststoffmatrixmasse (kg)
- $V_P$  Gesamtporenvolumen [ $m^3$ ]
- $V_S$  Volumen des getrockneten Bodens [ $m^3$ ]
- $V_{Ma}$  Feststoffmatrixvolumen [ $m^3$ ]
- $v_P$  Porosität [ $m^3$  Poren/ $m^3$  Boden]

**Abb. 3-1: Modellhafte Aufteilung des Bodens in die Volumenanteile Bodenluft, Bodenwasser, Bodenmatrix, Porenraum und Bodenvolumen**

Zur Abschätzung der Schadstoffverteilung im Boden ist die Kenntnis des Wasservolumenanteils im Boden notwendig, der als volumetrischer Wasseranteil  $v_W$  angegeben wird.

Der Anteil wasser- bzw. luftgefüllter Poren ist aus der Porengrößenverteilung abschätzbar. Meist sind nur die Grobporen (10 - 50  $\mu m$ ) luftgefüllt. Eine Übersicht der Porenverteilung in typischen Mineralböden ist in (Tab. 3-7) gegeben.

**Tab. 3-7: Porosität  $v_P$  typischer Mineralböden**

Mineralboden	Gesamtporosität $v_p$	Grobporen	Mittelporen	Feinporen
Sand	0,46 ± 0,10	0,3 ± 0,10	0,07 ± 0,05	0,05 ± 0,03
Schluff	0,47 ± 0,09	0,15 ± 0,10	0,15 ± 0,07	0,15 ± 0,05
Ton	0,50 ± 0,15	0,08 ± 0,50	0,10 ± 0,05	0,35 ± 0,10

(nach SCHACHTSCHABEL et al. 1992)

Die Verteilung der Chemikalie zwischen Bodentrockensubstanz und Bodenwasser kann entsprechend Gl. 3.13 (s. S. 51) als Summe der Anteile der Subkompartimente beschrieben werden (TRAPP & MATTHIES 1996B). Die Abschätzfunktion für den Verteilungsfunktion zwischen Boden und Bodenlösung  $K_{BW}$  wird in der entlogarithmierten Form verwendet (Gl. 3.34, Parameter nach SCHWARZENBACH & WESTALL 1981).

$$K_{BW} = \frac{c_B^{eq}}{c_W^{eq}} = \frac{\delta_B}{\delta_W} f_{OC} \cdot 3.09 \cdot K_{OW}^{0.72} + v_W + v_A \cdot K_{AW}$$

**Gl. 3.34**

- $c_B^{eq}$  Gleichgewichtskonzentration des sorbierten Schadstoffes bezogen auf das gesamte Bodenvolumen (kg/m<sup>3</sup>)
- $c_W^{eq}$  Gleichgewichtskonzentration der im Wasser gelösten Chemikalie bezogen auf das Wasservolumen (kg/m<sup>3</sup>)

Um den Einfluß des organischen Kohlenstoffgehalts im Boden auf die Verteilung der Chemikalie im Boden und letztendlich in der Pflanze abschätzen zu können, gibt man günstigerweise eine konstante Gesamtkonzentration  $c_T$  vor. Sind die Schadstoffkonzentrationen und die Bodendichte entsprechend Gl. 3.35 definiert, kann nach mit Hilfe von Gl. 3.34 die Gleichgewichtskonzentration  $c_W$  im Bodenwasser berechnet werden (Gl. 3.36).

$$c_W^{eq} = \frac{m_W}{V_W} \quad c_S^{eq} = \frac{m_M}{V_S} = \frac{m_T - m_W}{V_S} \quad c_T = \frac{m_T}{V_S} \quad \delta_S = \frac{m_{Ma}}{V_S}$$

Gl. 3.35

$$K_{BW} = \frac{c_S^{eq}}{c_W^{eq}} = \frac{V_W \cdot (m_T - m_W)}{V_S \cdot m_W} = \frac{V_W \cdot m_T}{V_S \cdot m_W} - \frac{V_W}{V_S} = \frac{c_T}{c_W^{eq}} - v_W$$

$$c_W^{eq} = \frac{c_T}{K_{BW} + v_W}$$

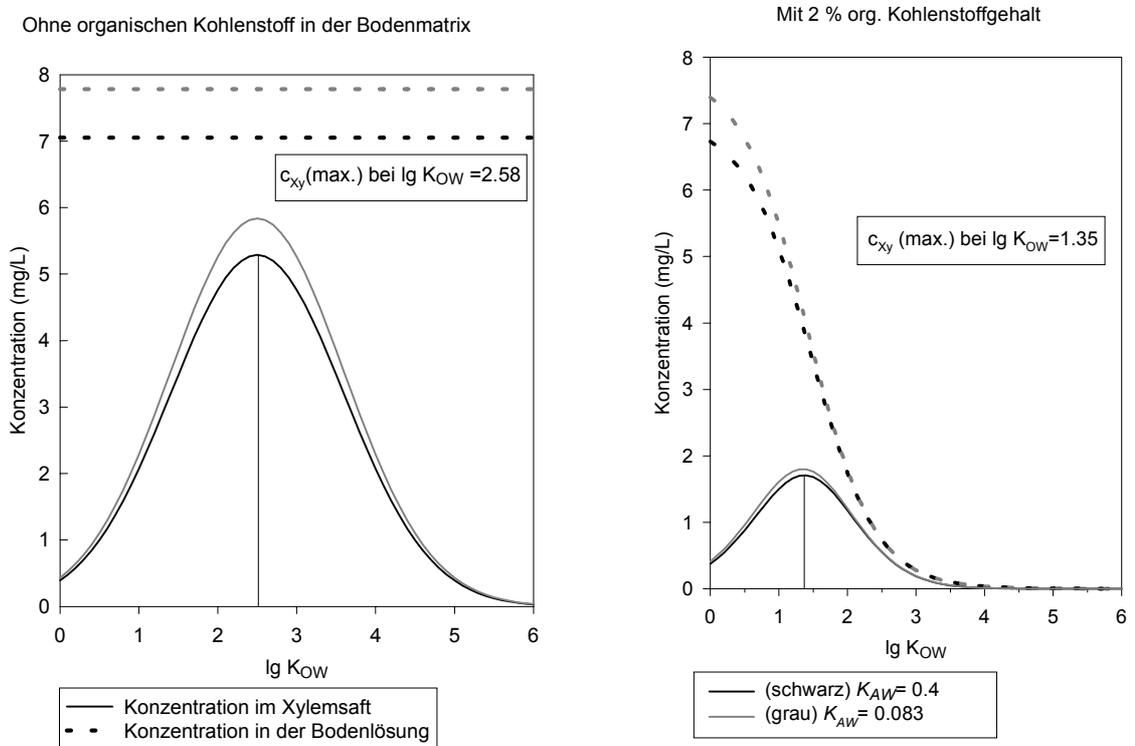
Gl. 3.36

Da der Verteilungskoeffizient  $K_{AW}$  in die Abschätzung des Verteilungskoeffizienten  $K_{BW}$  eingeht, wurde die Berechnung beispielhaft für zwei Werte von  $K_{AW}$  durchgeführt. In der Kombination mit einem  $\lg K_{OW}$ -Wert von 2,6 bzw. 3,4 und einem  $K_{AW}$ -Wert von 0,4 bzw. 0,083 entspricht dies den Stoffparametern für Trichlorethylen und 1,2-Dichlorbenzol (s. Abb. 3-2). Der  $TSCF$  wurde mit dem Parametersatz nach BURKEN & SCHNOOR 1998 (s. Tab. 3-12, S. 74) berechnet.

Der Übergang von einem Boden mit einem Kohlenstoffgehalt von "Null" zu einem Boden mit 2 Ma% Kohlenstoff stellt ein Gedankenexperiment dar, welches die dynamischen Verhältnisse bei der Verteilung der Schadstoffe im Boden verdeutlichen soll. Die organische Bodenmatrix unterliegt einem permanenten Abbau bzw. einer Neubildung. Auch der Stoffeintrag in den Boden erfolgt z. B. bei einem schwer wasserlöslichen Schadstoffpool und einer Grundwasserströmung kontinuierlich. Damit sind theoretisch die Voraussetzungen für eine Fließgleichgewichtsverteilung gegeben, wie sie in Abb. 3-2 veranschaulicht ist.

Mit zunehmenden Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden sinkt die Konzentration lipophiler Stoffe in der Bodenlösung. Damit sinkt die Xylemsaftkonzentration generell. Die Xylemsaftzusammensetzung verschiebt sich durch die Sorption im Boden zugunsten hydrophiler Stoffe. Ohne die Sorption an die organische Bodenmatrix werden die höchsten Xylemsaftkonzentration für Stoffe mit einem  $\lg K_{OW}$  von 2,58 ( $TSCF= 0,75$ ) berechnet, bei einem Kohlenstoffgehalt von 2 Ma% im Boden sollte die höchsten Xylemsaftkonzentration für Stoffe mit einem  $\lg K_{OW}$  von 1,35 ( $TSCF= 0,41$ ) vorliegen. Damit gelangen Stoffe, die von der Pflanze effektiv (hoher  $TSCF$ -Wert) in den Sproß transportiert werden, nur zu einem geringen Teil in

die Wurzel. Stoffe mit einem  $\lg K_{OW} > 4$  sollten auf Grund ihrer geringen Gleichgewichtskonzentration in der Bodenlösung und dem niedrigen  $TSCF$  kaum noch in den Sproß verlagert werden (s. a. Tab. 3-8).



**Abb. 3-2. Nach Gl. 3.36 und Gl. 3.48 berechnete Gleichgewichtskonzentrationen im Bodenwasser und Xylemsaft**

Die Gleichgewichtskonzentrationen wurden in Abhängigkeit von Lipophilie der Chemikalie und dem C-Gehalt der organischen Bodenmatrix nach Aufgabe von 10 mg Chemikalie pro kg Boden berechnet (s. Text S. 63).

verwendete Bodenparameter:

$$v_p = 0,5$$

$$\delta_B = 1300 \text{ kg/m}^3$$

$$v_W = 0,3$$

$$\delta_w = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$f_{oC} = 0,02$$

**Tab. 3-8: Berechnete Bodenwasser- und Xylemsaftkonzentration nach Kontamination mit 10 mg/kg Trichlorethylen bzw. 1.2-Dichlorbenzol**

Stoff	$f_{oC}$ [Ma%]	$TSCF$	$OCF$ [g/g]	$MCF$ [g/g]	$c_w^{eq}$ [mg/L]	$c_{xy}^{eq}$ [mg/L]
Trichlorethylen	0	0,75	276	0	7,05	5,26
Trichlorethylen	2	0,75	276	5,5	0,61	0,45
1.2-Dichlorbenzol	0	0,54	1459	0	7,78	4,20
1.2-Dichlorbenzol	2	0,54	1459	29	0,12	0,06

Der Einfluß der Volatilität auf die Verteilung im Boden wird bei einer ausschließlichen Gleichgewichtsbetrachtung für einen geschlossenen Bodenkörper zu einem geringeren Teil deutlich, da der diffusive Austausch mit der freien Atmosphäre nicht zu vernachlässigen ist.

Welche Chemikalienkonzentration in dem für die Pflanze verfügbaren Bodenwasseranteil in realen Systemen vorliegt, ist deshalb stark von der Geschwindigkeit von Transportprozessen abhängig.

## 3.2 Transportprozesse im System Boden - Pflanze – Atmosphäre

### 3.2.1 Grundlagen

Der Stofftransport zwischen den Kompartimenten kann sowohl durch Diffusionsprozesse an der Phasengrenzfläche als auch durch Strömungen (Advektion, Konvektion) zwischen den beteiligten Kompartimenten erfolgen. Erfolgt der Stofftransport über Phasengrenzen, können die dort stattfindenden Diffusionsprozesse geschwindigkeitsbestimmend sein. Auch bei vollständiger turbulenter Durchmischung der Kompartimente bildet sich in jedem angrenzenden Kompartiment eine sogenannte Grenzschicht aus, in der nur ein diffusiver Stofftransport stattfindet.

Notwendige Voraussetzung für den diffusiven Stofftransport ist ein Gradient des chemischen Potentials.

$$d\mu = RT \cdot d \ln a$$

Gl. 3.37

Das chemische Potential eines Stoffes in einer Phase  $i$  ist damit abhängig von der Aktivität  $a$  des Stoffes (Gl. 3.37). Die Diffusion eines gelösten Stoffes innerhalb einer Phase führt deshalb zum Aktivitäts- bzw. Konzentrationsausgleich. Dabei findet ein Nettostofffluß von Bereichen höherer zu Bereichen niedriger Konzentration statt (bei einem angenommenen Aktivitätskoeffizienten  $f = 1$ ). Der Nettodiffusionsfluß des Stoffes  $i$  in einem Kompartiment  $j$  an einer Austauschfläche  $A$  in  $x$ -Richtung ist proportional zum Konzentrationsgradienten. Der Proportionalitätsfaktor ist der Diffusionskoeffizient  $D$ .

$$N_i^{diff} = -A \cdot D_i^j \cdot \frac{dc_i}{dx}$$

Gl. 3.38

Das negative Vorzeichen in Gl. 3.38 ergibt sich aus der Konvention, daß ein Nettodiffusionsfluß in Richtung des fallenden Konzentrationsgradienten ein positives Vorzeichen haben muß.

Der Diffusionskoeffizient ist abhängig von der Art und dem Aggregatzustand (Dichte) des Transportmediums, vom Molekulargewicht des diffundierenden Stoffes und der Temperatur. Überlagern sich diffusive und konvektive Stoffströme, kann man auf Grund der Diskriminierung schwererer Isotope den Anteil des Diffusionsprozesses abschätzen (CHANTON & WHITING 1996). Den Diffusionskoeffizienten  $D_i$  einer Komponente  $i$  kann man aus dem bekannten Diffusionskoeffizienten  $D_j$  der Komponente  $j$  und dem Verhältnis der Molekulargewichte  $M$  berechnen (Gl. 3.39).

$$D_i = D_j \cdot \sqrt{\frac{M_j}{M_i}}$$

Gl. 3.39

Werden die beteiligten Phasen vollständig durchmischt und ändert sich die Konzentration des Stoffes in den Phasen durch die Diffusion praktisch nicht (stationärer Zustand), kann man einen konstanten Leitwert  $g$  definieren, der experimentell aus dem gemessenen Stoffstrom  $N$ , der Konzentrationsdifferenz  $\Delta c$  über die Diffusions-

strecke  $\Delta x$  und der Austauschfläche  $A$  bestimmt werden kann (Gl. 3.40).

$$\begin{aligned} N_i &= -A \cdot \frac{D_i^j}{\Delta x_i^j} \cdot \Delta c_i \\ &= -A \cdot g_i^j \cdot \Delta c_i \end{aligned}$$

**Gl. 3.40**

$\Delta x_i^j$  Diffusionsweg des Stoffes  $i$  in der Phase  $j$  [m]

$g_i^j$  Leitwert des Stoffes  $i$  in der Phase  $j$  [m/s]

Der Kehrwert des Leitwertes wird als Widerstand  $r$  bezeichnet.

$$r = \frac{1}{g}$$

**Gl. 3.41**

In Analogie zur elektrischen Leitung kann man parallele ( $r^=$ ) und serielle ( $r^+$ ) Widerstände definieren, je nachdem, ob die Transportwiderstände nacheinander oder gleichzeitig wirksam werden. Sind die Einzelwiderstände bekannt, kann ein Gesamtwiderstand  $r$  definiert werden.

$$r = \frac{1}{\sum_i \frac{1}{r_i^=}} + \sum_j r_j^+$$

**Gl. 3.42**

Betrachtet man den Nettodiffusionsstrom über eine Kompartimentgrenze vom Kompartiment  $k$  zum Kompartiment  $j$ , muß berücksichtigt werden, daß sich an der Kompartimentgrenze jeweils eine Diffusionsgrenzschicht ausbildet. Zwischen diesen gedachten ruhenden Grenzschichten findet der Stoffaustausch als molekulare Diffusion statt (Zweifilmtheorie WHITMAN 1923, LISS & SLATER 1974, s. a. TRAPP & HARLAND 1995, ISNARD 1993). Die jeweils wirksame Konzentrationsdifferenz für die Diffusion innerhalb der Phasen bildet sich zwischen der vollständig durchmischten Volumenphase und der Grenzschicht aus. An der Kontaktfläche zwischen den beiden Grenzschichten stellt sich ein lokales Verteilungsgleichgewicht ein. Damit ist der für den Gesamtdiffusionsstrom wirksame Konzentrationsgradient mit der lokalen

Gleichgewichtseinstellung an dieser Grenzfläche gekoppelt. Der Diffusionsstrom vom Kompartiment  $k$  in das Kompartiment  $j$  wird als  $N^{jk}$  und der Diffusionsstrom vom Kompartiment  $j$  in das Kompartiment  $k$  wird als  $N^{kj}$  bezeichnet (Gl. 3.43):

$$N^{jk} = -A \cdot g^{jk} \cdot \left( c^j - \frac{c^k}{K^{kj}} \right)$$

$$N^{kj} = -A \cdot g^{kj} \cdot (K^{kj} \cdot c^j - c^k)$$

Gl. 3.43

Bei der Indizierung steht immer der Index der Phase zuerst, deren Stoffgewinn betrachtet wird. Befinden sich die Kompartimente im Gleichgewicht, sind die Beträge der Nettodiffusionsströme in beiden Richtungen gleich. Daraus läßt sich ableiten, daß die Beträge der richtungsabhängigen Leitwerte mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten ineinander umzurechnen sind (Gl. 3.44).

$$N^{jk} = N^{kj}$$

$$g^{jk} \cdot \left( c^j - \frac{c^k}{K^{kj}} \right) = g^{kj} \cdot (K^{kj} \cdot c^j - c^k)$$

$$\frac{g^{jk}}{K^{kj}} \cdot (K^{kj} \cdot c^j - c^k) = g^{kj} \cdot (K^{kj} \cdot c^j - c^k)$$

$$g^{jk} = g^{kj} \cdot K^{kj}$$

Gl. 3.44

### 3.2.2 Verlagerung, Aufnahme und Emission wasserlöslicher Stoffe

Der wassergelöste Teil der Chemikalien kann dispersiv mit dem mobilen Bodenwasseranteil in den Grundwasserleiter (engl. *leaching*) oder mit dem Evapotranspirationsstrom an die Bodenoberfläche bzw. in die oberirdischen Pflanzenteile transportiert werden. Die Grundwasserneubildung (Versickerung) kann aus der Wasserbilanz ermittelt werden, die sich bei Pflanzenbeständen jahreszeitlich und mit der Bestandsentwicklung ändert (Gl. 3.45, LARCHER 1994).

$$N_{\text{Niederschlag}} = N_{\text{Boden}} + N_{\text{Biomasse}} + N_{\text{Evaporation}} + N_{\text{Versickerung}} + N_{\text{Abfluß}}$$

Gl. 3.45

Nach Untersuchungen von SCHNOCK (1971, zitiert in LARCHER 1984) an einem Eichenwaldbestand in der gemäßigten Zone (incl. Krautschicht) verdunsten im

Jahresdurchschnitt 52.5% des Niederschlags in die Atmosphäre, während 47 % in den Boden versickern. Der Transpirationsanteil in der Vegetationsperiode ist nicht explizit ausgewiesen (Tab. 3-9).

**Tab. 3-9: Wasserbilanz eines Eichenwaldbestandes in der gemäßigten Zone**

	<b>belaubte Periode</b>	<b>winterkahle Periode</b>	<b>Jahressumme</b>
<b>Niederschlag [mm]</b>	491	475	966
<b>Evapotranspiration [mm]</b>	400	107	507
<b>Versickerung [mm]</b>	90	365	454

nach LARCHER (1994)

Ausgehend von der Beispielbilanz in Tab. 3-9 würde bei einer Baumbepflanzung im Jahresdurchschnitt nur etwa die Hälfte eines durch den Boden kontaminierten Niederschlagswassers potentiell in den Grundwasserleiter gelangen. Aus der Wasserbilanz aber eine Sicherung des Grundwassers mit Hilfe von Baumbepflanzungen abzuleiten, ist m. E. unbegründet. Maßgeblich ist die Schadstoffbilanz, die z. B. bei einer variablen Schadstoffkonzentration im Bodenwasser relativ unabhängig von der Wasserbilanz ist. Vollkommen unberücksichtigt bleibt bei der Beispielbilanz der Einfluß des Schadstoffes auf die Lebensfunktion des Baumbestandes, hier insbesondere der Transpiration.

Während beim Leaching die Kontaminanten aus dem Bodenkörper in das Grundwasser ausgetragen werden, können flüchtige Stoffe auch aus dem Bodenkörper in die Atmosphäre diffundieren.

JURY und Mitarbeiter (1990) simulierten auf der Basis eines von ihnen entwickelten Transport- und Reaktionsmodells (JURY et al. 1983, 1984A, 1984B, 1984C) die Verteilung und Volatilisation flüchtiger Chemikalien aus einer gleichmäßig kontaminierten Bodenschicht in 1 m Tiefe. Im Modell ist die Chemikalie sowohl an der Bodenmatrix sorbiert, im Bodenwasser und in der Bodenluft gelöst und gelangt durch Diffusionsprozesse des Dampfes und der Flüssigkeit an die Bodenoberfläche. Dabei wurde neben dem Einfluß der Bodenstruktur auch der Abbau der Chemikalie nach einem Zeitgesetz erster Ordnung berücksichtigt. An der Bodenoberfläche diffundiert die Chemikalie durch eine Diffusionsgrenzschicht in eine Atmosphäre mit

einer angenommenen Chemikalienkonzentration gleich Null. Der Anteil der Stoffmasse  $m$ , die innerhalb des ersten Jahres nach Simulationsstart von der Bodenoberfläche volatilisiert, ist neben den Stoffeigenschaften von der Struktur des Bodens (s. Tab. 3-11), aber auch von aufstrebenden Wassermenge durch Evaporation und der Abbaugeschwindigkeit im Boden abhängig (s. Tab. 3-10).

**Tab. 3-10: Verflüchtigter kumulativer Stoffanteil [Ma%]<sup>1)</sup> und mittlere Emissionsraten<sup>2)</sup> innerhalb des 1. Jahres aus einem kontaminierten Boden**

Evaporation	TCE				Benzol			
	t <sub>50</sub> = 730 d				t <sub>50</sub> = 365 d			
	Sand		Ton		Sand		Ton	
mm/d	$m$ Ma%	$r_V$ nmol/h m <sup>2</sup>	$m$ Ma%	$r_V$ nmol/h m <sup>2</sup>	$m$ Ma%	$r_V$ nmol/h m <sup>2</sup>	$m$ Ma%	$r_V$ nmol/h m <sup>2</sup>
0	41,2	2700	0,1	7	34,3	3800	0,01	1
1	60	4000	6,1	400	54,9	6000	6,4	700

<sup>1)</sup> Simulationsergebnisse von JURY et al. (1990)

<sup>2)</sup> aus den Ergebnissen abgeleitete, gerundete Emissionsrate bezogen auf die Bodenoberfläche

Der Masseprozentanteil  $m$  bezieht sich auf die pro Bodenflächeneinheit in einer 30 cm mächtigen Bodenschicht zu Simulationsbeginn enthaltenen Chemikalienmenge

$c_T = 25 \text{ g/m}^3$ ; Gesamtkonzentration TCE bzw. Benzol zu Simulationsbeginn im kontaminierten Boden

$V_{\text{spez.}} = 0,3 \text{ m}^3/\text{m}^2$ ; Kontaminiertes Bodenvolumen pro Quadratmeter Bodenoberfläche

$t_{50}$  Angenommene Halbwertszeit bei biologisch-chemischem Abbau im Boden

$r_V$  spez. Emissionsrate pro Quadratmeter Bodenoberfläche

$$r_V = \frac{V_{\text{spez.}} \cdot c_T \cdot m}{M \cdot t}$$

$$t = 8760 \text{ h}$$

**Tab. 3-11: Für die Simulation verwendete Bodenparameter**

<b>Parameter</b>	<b>Sand</b>	<b>Ton</b>
Porosität	0,4	0,5
Trockenlagerungsdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	1,59	1,32
Wasserporenanteil	0,18	0,375
Luftporenanteil	0,22	0,125
org. Kohlenstoffanteil [Ma %]	0,75	2,5
Diffusionskoeffizient Luft [cm <sup>2</sup> /d]	4320	4320
Diffusionskoeffizient Wasser [cm <sup>2</sup> /d]	0,432	0,432
Grenzschichtdicke Boden/Atmosphäre [cm]	0,5	0,5
Tiefe bis zur kontaminierten Bodenschicht [m]	1	1
Schichtdicke kontaminierter Boden [m]	0,3	0,3

aus JURY et al. (1990)

Die Simulation wurde zur Abschätzung der benötigten Bodenschichtdicke zur Abdeckung VOC-haltiger Deponieböden durchgeführt. Tonige Böden können demnach effektiv eine Ausgasung flüchtiger Stoffe behindern. Die erhöhte Volatilisation durch den Einfluß der Evaporation ist durch den Transport der gelösten Chemikalie mit dem Evaporationswasserstrom begründet.

In der Simulation bleibt der Einfluß einer tiefwurzelnden Bepflanzung beispielsweise durch Bäume unberücksichtigt. Durch eine Bepflanzung erhöht sich die in Richtung Bodenoberfläche transportierte Wassermenge mit der einsetzenden Transpiration, so daß man annehmen sollte, daß die Emissionsrate flüchtiger Stoffe durch eine Bepflanzung weiter ansteigen muß. Jedoch gelangt der mit dem Transpirationswasser durch die Pflanze aufgenommene Chemikalienanteil prinzipiell nicht vollständig in die Atmosphäre, da die Chemikalie von der Wurzel nicht ungehindert in den Sproß verlagert wird. Der direkte Weg der Bodenlösung von der Endodermis zum Zentralzylinder im Apoplasten ist durch den CASPARY-Streifen, einer bandartigen Zellwandverdickung aus Lignin und lipophilen Substanzen (Suberin), versperrt und führt in jedem Fall durch den Symplasten (Abb. 3-3). Dies ist u. a. ein Grund dafür, daß der Transpirationsstrom im Xylem an organischen Bestandteilen gegenüber der Bodenlösung meist abgereichert ist. Nach diesen Modellvorstellungen sollte die Anreicherung in den lipophilen Wurzelkompartimenten keinen unmittelbaren Einfluß auf pflanzliche Chemikalienemission in die Atmosphäre haben.

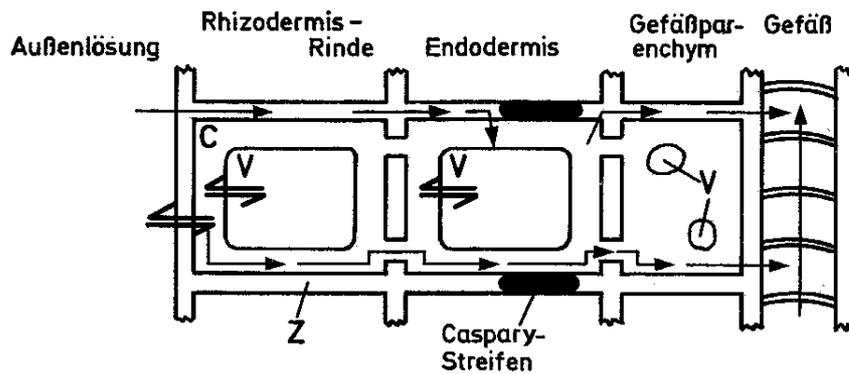


Abb. 3-3: Weg des Wassers von der Bodenlösung zu den Leitungsbahnen, Funktion des CASPARY-Streifens aus STRASBURGER 1991, S. 345 (nach LÜTTGE 1983, ergänzt)

- C Cytoplasma
- V Vakuole
- Z Zellwand

Die Effektivität der Verlagerung wird mit dem Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor, kurz  $TSCF$ , ausgedrückt (Gl. 3.46, RUSSELL & SHORROCKS 1959).

$$TSCF = \frac{c_{Xy}}{c_w}$$

Gl. 3.46

- $c_{Xy}$  Schadstoffkonzentration im Xylemsaft ( $\text{kg/m}^3$ )
- $c_w$  Schadstoffkonzentration in der Bodenlösung ( $\text{kg/m}^3$ )

Gemessen wird der  $TSCF$  meist in Expositionsversuchen mit Radiotracern. MC FARLANE u. Mitarbeiter (1989) berechneten den  $TSCF$  aus der Differenz zwischen der gesamten aufgenommenen Chemikalienmenge und der in der Wurzel verbliebenen Chemikalienmenge bezogen auf die mittlere Konzentration in der Bodenlösung.

$$TSCF = \frac{\left(\frac{\Delta s}{\Delta t} - \frac{\Delta r}{\Delta t}\right) / N_T}{c_w}$$

Gl. 3.47

- $\Delta s / \Delta t$  zeitl. Abnahme der Radioaktivität in der Nährlösung (dpm/h)
- $\Delta r / \Delta t$  zeitl. Zunahme der Radioaktivität in der Wurzel (dpm/h)

$N_T$	Transpirationsrate (L/h)
$c_W$	Mittlere Konzentration in der Nährlösung (dpm/L)

Alternativ wurden zu Versuchsende Xylemsaftproben entnommen und ebenfalls der *TSCF* bestimmt. Beide Methoden ergaben für 5 verschiedene Pflanzen ähnliche *TSCF*-Werte für Nitrobenzol von  $0,72 \pm 0,07$ . Die Spannweite reicht aber von 0,6 - 0,8. Werden die Verbindungen im Untersuchungszeitraum schnell abgebaut, extrapolierten BRIGGS und Mitarbeiter (BRIGGS et al. 1982) den *TSCF* zum Zeitpunkt = 0 nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung.

Zur Beschreibung der Aufnahme von organischen Stoffen durch den *TSCF* wird meist auf die Arbeiten von SHONE & WOOD (1974) und BRIGGS et al. (1982) verwiesen. Ursprünglich wurde der *TSCF* aber schon vor 40 Jahren von RUSSELL & SHORROCKS (1959) als ein Versuchsparameter zur Untersuchung der pflanzlichen Aufnahme von Ionen eingeführt. Mit dem *TSCF* sollte eine aktive (mit dem pflanzlichen Metabolismus verknüpft,  $TSCF > 1$ ) von einer passiven Aufnahme ( $TSCF < 1$ ) von Ionen eindeutig zu unterscheiden sein. Das Verhalten schwach dissoziierender Stoffe wurde damit nicht erfaßt.

Auf Grund der Metabolisierung/Immobilisierung ist der *TSCF* auf organische Stoffe angewendet ein besonders unsicherer Parameter. Der *TSCF* beschreibt den Transportprozess einer Chemikalie von der Bodenlösung in den Xylemsaft nur phänomenologisch und es überrascht, daß dieses einfache Konzept stoffspezifische Faktoren liefern soll, die relativ unabhängig von der Struktur und dem Wachstum der Wurzel mit dem  $\lg K_{OW}$  korrelieren. Der *TSCF* wird als Stoffparameter überinterpretiert.

Für nichtdissoziierende Stoffe fanden BRIGGS und Mitarbeiter (1982) folgende empirische lineare Feldbeziehung zwischen dem Oktanol/Wasser-Koeffizienten und dem *TSCF*:

$$TSCF = A \cdot 10^{-\frac{(\lg K_{OW} - B)^2}{C}}$$

**Gl. 3.48**

Die Parameter A, B und C variieren je nach verwendeten Stoffen, Pflanzen und Untersuchungsmethoden (Tab. 3-12).

**Tab. 3-12: Vergleich der Modellparameter für den Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor verschiedener Autoren**

Quelle	A	B	C	Spezies	lg $K_{OW}$ untersuchter Stoffe
BRIGGS et al. 1982	0,784	1,78	2,44	Gerste	- 0,57 - 3,7
HSU et al. 1990	0,7	3,07	2,78	Sojabohne	0,96 - 5,3
BURKEN & SCHNOOR 1998	0,756	2,50	2,58	Pappel	0,87 - 4,27

An Hand dieser empirischen Beziehung ist abzulesen, daß die Aufnahme von Chemikalien mit dem Transpirationsstrom am effektivsten für Stoffe mit einem mittleren lg  $K_{OW}$  (zwischen 1 und 3) ist und daß die Schadstoffkonzentration im Xylemsaft wegen der passiven Aufnahme durch die Wurzel immer kleiner als die Konzentration in der Bodenlösung ist.

Der Sproßkonzentrationsfaktor  $SCF$  (vgl. Gl. 3.21) nach der Schadstoffaufnahme durch die Wurzel kann jetzt als Produkt aus  $TSCF$  (Gl. 3.48) und  $SXCF$  (Gl. 3.22) beschrieben werden (BRIGGS et al. 1983).

$$SCF = TSCF \cdot SXCF$$

**Gl. 3.49**

In Abb. 3-4 ist der Verlauf der modellierten Verteilungsfunktionen in Abhängigkeit vom Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten dargestellt.

Die Akkumulation lipophiler Stoffe in Wurzel und Sproß, ausgedrückt mit den Konzentrationsfaktoren  $RCF$  und  $SCF$ , hat für den  $TSCF$  des Xylemsaftes dann keine Auswirkung, wenn alle lokalen Gleichgewichte eingestellt sind. Es ist aber anzunehmen, daß sich die Gleichgewichtseinstellung bei stark lipophilen Stoffen und bei verholztem, langem Sproß, wie z. B. bei Bäumen, verzögert. Findet zusätzlich eine rasche Metabolisierung (Festlegung oder Mineralisation) statt, sinkt die tatsächliche Chemikalienkonzentration im Xylemsaft weit unter den berechneten Wert.

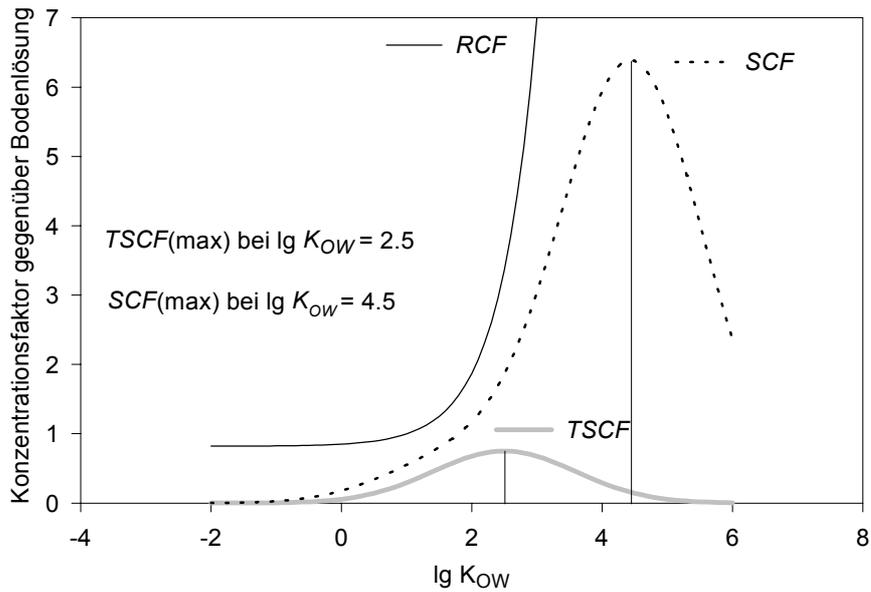


Abb. 3-4: Vergleich der Modellkorrelation des *RCF*, *TSCF* und des *SCF* mit dem  $\lg K_{OW}$

Die Anwendung des *TSCF* zur Abschätzung des Transports in den Sproß setzt eine Gleichgewichtseinstellung der Stoffverteilung zwischen Bodenmatrix, Bodenlösung und Wurzel voraus. Abgesehen von diesen Einschränkungen bei der Anwendung des modellierten *TSCF* kann man aus der Konzentration in der Bodenlösung und dem Transpirationsstrom die in den Sproß verlagerten Chemikalienstrom berechnen (TRAPP & MATTHIES 1996B).

$$N_{xy}^i = N_{xy} c_{xy}^i = N_{xy} c_w^i \cdot TSCF$$

Gl. 3.50

$N_{xy}^i$  Chemikalienstrom im Xylem [kg/h]

$N_{xy}$  Xylemsaftstrom [kg/h]

$c_{xy}^i$  Chemikalienkonzentration im Xylem [kg/m<sup>3</sup>]

$c_w^i$  Chemikalienkonzentration in der Bodenlösung [kg/m<sup>3</sup>]

Meist wird der Xylemsaftstrom nicht direkt, sondern als Wasseraufnahme bzw. Wasserabgabe (Transpiration) bestimmt. Die Wasseraufnahme wird durch das Wasserpotentialgefälle zwischen Wurzelgewebe und Boden angetrieben (Gl. 3.51,

SITTE et al. 1991).

$$N_R = A_R \cdot g_{RS} \cdot \Delta\Psi_{RS}$$

**Gl. 3.51**

$N_R$	Wasseraufnahmestrom durch Wurzel
$A_R$	Oberfläche der Wurzelhaare
$g_{R,S}$	Gesamttransportleitwert von Boden und Wurzel
$\Delta\Psi_{R,S}$	Wasserpotentialgefälle zwischen Boden und Wurzel

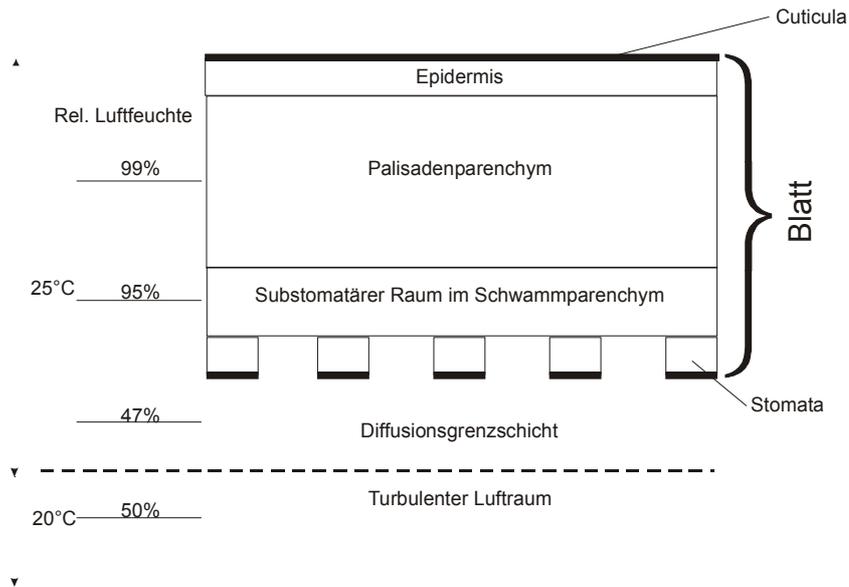
Das Wasserpotentialgefälle zwischen Wurzel und Boden wird durch den physiologischen Wasserverbrauch in der Pflanze und in stärkerem Maß durch die Transpiration aufrecht erhalten (Gl. 3.52).

$$N_T = A_L \cdot g_{LA} \cdot \Delta c_{LA}$$

**Gl. 3.52**

$N_T$	Transpirationsstrom
$A_L$	Blattfläche
$g_{LA}$	Gesamttransportleitwert Blatt - Atmosphäre
$\Delta c_{LA}$	Wasserdampfkonzentrationsgefälle zwischen Blatt und Atmosphäre

Die Bilanz zwischen aufgenommenen und abgegebenen Wasserstrom ( $N_R$  bzw.  $N_T$ ) ist nicht zu jedem Zeitpunkt ausgeglichen. Vor allem bei geschlossenen Stomata (nachts) sollte mehr Wasser aufgenommen als transpiriert werden. Daraus kann in der Nacht eine erhöhte Wasserkonzentration in den oberirdischen Pflanzenteilen resultieren. Unbeachtet tageszeitlicher Unterschiede muß die Wasserbilanz jedoch ausgeglichen sein, so daß man in Gl. 3.50 für  $N_{xy}$  den Transpirationsstrom  $N_T$  einsetzen kann. Zur Abschätzung der Konzentrationsdifferenz  $\Delta c_{LA}$  in Gl. 3.52 kann im Blattinneren eine relative Luftfeuchte zwischen 95 - 99 % angenommen werden (s. Abb. 3-5). Die Blattemperatur ist abhängig von der absorbierten Strahlungsenergie, dem konvektiven Wärmetransport durch die Luftströmung und der Transpirationsrate. Unter moderaten Bedingungen (Windgeschwindigkeit 0.1 m/s, 25 cm<sup>2</sup> Blattfläche, Strahlungsabsorption 698 W/m<sup>2</sup>, Transpirationsleitwert 0,02 - 0,5 cm/s) liegt die Blattemperatur geringfügig über der Lufttemperatur (GATES 1980).



**Abb. 3-5: Beispiel relativer Luftfeuchten im Blattgewebe**

(verändert aus LARCHER 1994, S. 194)

Über den Sproß gelangen die im Xylemsaft gelösten Chemikalien zu den Mesophyllzellen (Palisadenparenchym, Schwammparenchym) im Blatt (Abb. 3-6). Von dort aus volatilisieren die Chemikalien in die Interzellularluft des Schwammparenchyms oder diffundieren durch die angrenzenden Zellen des Palisadenparenchyms zur Epidermis. Da die meisten organischen Chemikalien lipophile Eigenschaften haben, ist die kutikuläre Diffusion nicht zu vernachlässigen. Chemikalien, die die Blattoberfläche erreicht haben, gelangen in eine nichtturbulente Luftschicht (Diffusionsgrenzschicht, laminare Grenzschicht), in der eine Diffusion in die Atmosphäre stattfindet.

Der substomatäre Widerstand des Stoffübergangs von den Mesophyllzellen in die Interzellularluft ist vernachlässigbar (GATES 1980, S.335), so daß von einem eingestellten Verteilungsgleichgewicht ausgegangen werden kann. Entsprechend Gl. 3.42 berechnet sich der Gesamtwiderstand des Blattes aus dem stomatären  $r_s$  und kutikulären  $r_c$  Widerstand und dem Grenzschichtwiderstand  $r_a$  (Gl. 3.53).

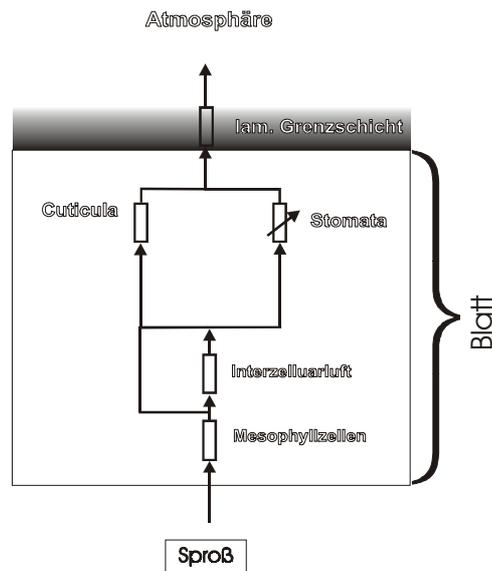


Abb. 3-6: Transportwiderstände für den Stofftransport vom Blatt zur Atmosphäre

$$r = \frac{r_c r_s}{r_c + r_s} + r_a$$

Gl. 3.53

Der stomatäre Widerstand ist durch die physiologisch kontrollierte Öffnung der Stomata veränderlich.

Bei einer bevorzugten Windrichtung zur Blattlängsachse kann der Grenzschichtwiderstand abgeschätzt werden (GATES 80, S. 335, Gl. 3.54).

$$r_a = k \cdot W^{0,20} \cdot \frac{D^{0,35}}{u_A^{0,55}}$$

$$k = 180 \frac{s^{0,45}}{m}$$

Gl. 3.54

$D$  Blattlänge in Windrichtung [m]

$W$  Blattlänge quer [m]

$u_A$  Windgeschwindigkeit [m/s]

$r_a$  Laminarer Grenzschichtwiderstand [s/m]

$k$  Korrekturfaktor mit der Einheit [s<sup>0,45</sup>/m]

### 3.3 Das Einkompartiment-Modell PLANT von TRAPP/MATTHIES

Das Modell ist bei TRAPP & MATTHIES (1995) beschrieben und stellt eine Vereinfachung eines vorhandenen Vierkompartiment-Modells (TRAPP et al. 1994) dar. Das Programm PLANT ist in dem Programmpaket CemoS (Chemical Exposure Model System) enthalten (TRAPP & MATTHIES 1996B). In die Berechnungen gehen physikalisch-chemische Stoffparameter sowie physiologische Parameter der Pflanze wie Biomassen, Transpirations- und Abbauraten ein.

Die oberirdischen Pflanzenteile werden in PLANT vereinfachend als ein Kompartiment angenommen, so daß eine analytische Lösung für die Massenbilanzgleichung existiert. In dem numerischen Programm wird die zeitliche Änderung der Schadstoffmenge in den oberirdischen Teilen der Pflanze auf der Grundlage einer Differentialgleichung berechnet (Gl. 3.55).

$$\begin{aligned}
 V_L \cdot \frac{dc_L}{dt} &= N_T \cdot TSCF \cdot c_w + A_L \cdot g \cdot \left( c_A - \frac{c_L}{K_{LA}} \right) - \lambda_\Sigma \cdot c_L \cdot V_L \\
 &= \quad A \quad + \quad B \quad - \quad C
 \end{aligned}$$

**Gl. 3.55**

$N_T$ [m <sup>3</sup> /s]	Transpirationsstrom
$c_w$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Konzentration in der Bodenlösung
$A_L$ [m <sup>2</sup> ]	Blattfläche, einseitig
$g$ [m/s]	Gesamtleitwert
$\lambda_\Sigma$ [1/s]	Summe der Geschwindigkeitskonstanten der Metabolisierung und des Blattvolumenwachstums
$V_L$ [m <sup>3</sup> ]	Blattvolumen für $t = 0$

Die einzelnen Summanden der Gl. 3.55 entsprechen der Stoffaufnahme über die Wurzel (A), der Absorption bzw. der Emission luftgetragener Stoffe über das Blatt (B) und der Stoffwandlung durch Metabolisierung bzw. der Verdünnung durch Wachstum (C).

Gl. 3.55 ist für  $c_w, c_A = \text{const.}$  eine Differentialgleichung 1. Grades (Gl. 3.56).

$$\begin{aligned}
 \frac{dc_L}{dt} &= -a \cdot c_L + b \\
 a &= \frac{A_L \cdot g}{K_{LA} \cdot V_L} + \lambda_\Sigma \\
 b &= N_T \cdot TSCF \cdot \frac{c_w}{V_L} + A_L \cdot g \cdot \frac{c_A}{V_L}
 \end{aligned}$$

**Gl. 3.56**

Die analytische Lösung von Gl. 3.56 lautet:

$$c_L(t) = c_L(0) \cdot e^{-at} + \frac{b}{a} \cdot (1 - e^{-at})$$

**Gl. 3.57**

$c_L(t)$  Konzentration im Blatt zur Zeit  $t$

$c_L(0)$  Konzentration im Blatt zur Zeit  $t = 0$

Der Gesamtleitwert kann im Programm aus der Transpirationsrate, der Blattfläche, der Temperatur und der relativen Luftfeuchte unter Berücksichtigung des kutikulären Leitwertes für den interessierenden organischen Stoff berechnet werden (Gl. 3.58).

$$g_k = \frac{10^{0,704 \cdot \lg K_{OW} - 11,2}}{K_{AW}} \quad g_a = 0,005 \cdot \sqrt{\frac{300}{M}} \quad g_c = \frac{1}{1/g_k + 1/g_a}$$

$$p^{sat} = 610,7 \cdot 10^{\frac{7,5 \cdot (T - 273,15)}{237 + (T - 273,15)}} \quad \delta_A = \frac{p^{sat}}{461 \cdot T} \quad g_w = \frac{1000 \cdot N_T}{(\delta^{sat} - \delta^{sat} \cdot rF) \cdot 86400}$$

$$g_s = g_w \cdot \sqrt{\frac{18}{M}} \quad g = g_c + g_s$$

**Gl. 3.58**

		1000	Wasserdichte [kg/m <sup>3</sup> ]
$g_k$ [m/s]	kutikulärer Leitwert	86400	Umrechnungsfaktor von [d] in [s]
$g_a$ [m/s]	Grenzschichtleitwert	18	Molmasse Wasser [g/mol]
$g_c$ [m/s]	kutikulärer Gesamtleitwert inkl. Grenzschichtleitwert	$g_s$	stomatärer Leitwert bei Aufnahme über Stomata [m/s]
$g_w$ [m/s]	Gesamtleitwert für Wasser beim Übergang vom Blattvolumen zur Atmosphäre	$A_L$	Blattfläche [m <sup>2</sup> ]
$N_T$ [m <sup>3</sup> /d]	Transpirationsrate	$g$	Gesamtleitwert für organischen Stoff [m/s]
$p^{sat}$ [Pa]	Sättigungsdampfdruck Wasser	$M$	Molmasse [g/mol]
$\delta^{sat}$ [kg/m <sup>3</sup> ]	Wasserdampfdichte	$T$	Blattemperatur [K]
$rF$	relative Luftfeuchte [100% = 1]		

Durch das Wachstum der Pflanze sinkt die Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen (Gl. 3.59). Ebenso verringert sich die Kontaminant-Konzentration durch Metabolisierungsvorgänge. Setzt man ein Zeitgesetz 1. Ordnung voraus, setzen sich die Geschwindigkeitskonstanten beider Prozesse additiv zu einer Geschwindigkeitskonstante  $\lambda_{\Sigma}$  der Gesamtelimination zusammen, die aus der Konzentrationsänderung im Blattvolumen bei einmaliger Kontaminant-Applikation meßbar ist (Gl. 3.60).

$$c_L(t) = c_L(0) \cdot \frac{V_L(0)}{V_L(t)} \quad \lambda_W = -\frac{\ln\left(\frac{V_L(t)}{V_L(0)}\right)}{t}$$

**Gl. 3.59**

$V_L(t)$  Blattfrischvolumen zur Zeit  $t$

$V_L(0)$  Blattfrischvolumen zur Zeit  $t = 0$

$c_L(t)$  Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen zur Zeit  $t$

$c_L(0)$  Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen zur Zeit  $t = 0$

$\lambda_W$  Geschwindigkeitskonstante des Blattvolumenwachstums 1. Ordnung [ $d^{-1}$ ]

$$\lambda_{\Sigma} = -\frac{\ln\left(\frac{c_L(0)}{c_L(t)}\right)}{t}$$

**Gl. 3.60**

Die Geschwindigkeitskonstante der Metabolisierung kann dann aus der Differenz der Geschwindigkeitskonstante der Gesamtelimination und des Wachstums bestimmt werden.

$$\lambda_M = \lambda_\Sigma - \lambda_W$$

**Gl. 3.61**

$\lambda_M$  Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Metabolisierung [ $d^{-1}$ ]

Das vorhandene Transportmodell sollte in erster Linie zur Planung, Abschätzung und Interpretation der experimentellen Arbeit dienen. Durch die Anwendung auf ein Hydroponik-System mit vollständig durchmischter Nährlösung im Wurzelraum und durchmischter Luft im Blattraum kann trotz der getroffenen Vereinfachungen das Modell bezüglich der Emission nichtdissozierender organischer Stoffe realistische Aussagen liefern.

## 4 Material und Methoden

### 4.1 Die dynamische Gasaustauschkammer zur Bestimmung von Emissionsraten; Grundsätzlicher Aufbau

Die Emissionsmessungen wurden in Gasaustauschkammern aus Glas vorgenommen, in denen die Pflanzen von der Umgebungsluft abgeschlossen sind und als Hydrokultur in einer Nährlösung kultiviert wurden. Um das freie Wurzelraumvolumen für eine bessere Durchmischung zu verringern und die Pflanze zu fixieren, ist der Wurzelraum mit 5-mm-Glaskugeln aufgefüllt.

Die Kammer besteht aus einem Glasoberteil mit Frischlufteinlaß zum Einschluß der Phyllosphäre und einem Bodengefäß zur Aufnahme der Wurzeln. Die Glasinnenflächen wurden zur Verminderung von Adsorptionseffekten nach einer Vorschrift der Fa. Restek syliliert (Vorschrift s. Anlage 3). Für die Frischluft wird adsorptiv und katalytisch von organischen Inhaltsstoffen gereinigte Druckluft aus dem Hausnetz verwendet. In verschiedenen Höhen der Kammer ist eine Luftprobenahme vorgesehen.

Ein Problem bei der Gestaltung der Gasaustauschkammern war die Trennung von Blatt- und Wurzelraum. Bei krautigen Pflanzen bereitet die luftdichte Trennung zwischen Phyllosphäre und Boden Schwierigkeiten, da der Sproß nicht verholzt ist und die Dichtung nicht durch mechanischen Druck vorgenommen werden kann. In den Arbeiten von SCHLIMME 1966 und SCHROLL & SCHEUNERT 1992 wurden Kammern mit einer modifizierten Gasführung verwendet. Ähnlich sollte auch die für die Versuche zu konstruierende Kammer gestaltet sein.

Der Wurzelraum ist durch eine Paraffinschicht abgedeckt, die auf der Glaskugelschüttung aufsitzt und keinen direkten Kontakt mit der kontaminierten Nährlösung hat. Das verwendete Paraffingemisch aus 80 Ma% festem Paraffin (Fa. Merck, Schmelzbereich 42 - 44 °C) und 20 Ma% dickflüssigem Paraffin (Fa. Merck, dyn. Visk. 20°C, 110 - 230 mPa s) schädigte die Pflanzen nach Vergießen der auf 40 °C temperierten Schmelze nicht. Der Zusatz von dickflüssigem Paraffin senkt die

Schmelztemperatur, so daß man bei 40°C eine sehr dünnflüssige Schmelze erhält, die auch in schmale Zwischenräume eindringen kann. Die Verwendung dieser niedrigschmelzenden Paraffinmischung war zudem notwendig, da höhere Vergußtemperaturen nach etwa einer Woche Blatteinschnürungen infolge Nekrosen oberhalb der Paraffinschicht bewirkten. Eingebettet in einer niedrigschmelzenden Paraffinmischung traten bei den Pflanzen keinerlei sichtbare Schädigungen auf. Da Paraffin selbst flüchtige organische Verbindungen emittieren bzw. absorbieren kann, ist diese Trennschicht nicht ideal. Ein optimaler Werkstoff mit ausreichender Plastizität, geringer Permeabilität und geringem Absorptionsvermögen für organische Stoffe und ohne toxische Eigenschaften gegenüber Pflanzen ist in der Literatur noch nicht benannt.

Die Nährlösung im Wurzelraum wurde im Kreislauf gepumpt.

Zur Analyse der organischen Spuren in der Blattraumlufte stand von August '97 bis September '98 mit Unterbrechungen ein GC/MS-System (HP 9860+ HP 5973, Fa. Hewlett Packard, Kalifornien) zur Verfügung.

Die Versuchsapparatur wurde mehrfach umgebaut. Die Modifikationen sind im Abschnitt 4.4 (S. 96) beschrieben.

## **4.2 Pflanzenmaterial und Nährlösungszusammensetzung**

Für die Versuche wurden Helophyten unter dem Gesichtspunkt einer möglichst großen Blattfläche pro Einzelpflanze ausgewählt. Dazu zählen insbesondere die Sumpfschwertlilie (*Iris pseudacorus*) und der Kalmus (*Acorus calamus*). Da Kalmus jedoch oberirdische Sproßausläufer bildet, können größere Pflanzen ohne starken Verschnitt nicht in die Kammer eingepaßt werden. Wegen der typischen Terpenoid-Emission wurde zur Überprüfung der Meßeinrichtung für Spurengase auch ein Versuch mit der Wasserminze (*Mentha aquatica*) durchgeführt.

Die Sumpfschwertlilie gehört zur Familie der Schwertliliengewächse (*Iridaceae*). Sie ist in Europa und Vorderasien verbreitet und wächst an Gräben, Ufern und auf feuchten, überschwemmten Wiesen. Die lineal-schwertförmigen Blätter wachsen grundständig um den unteren Teil des Sproßansatzes und werden bis 1 m lang. Eine Besonderheit bei der Schwertlilie sind amphistomatische Blätter, bei denen die Stomata auf beiden Blattseiten vorkommen. Der besondere Blattwuchs bei Irispflanzen weist auf die sogenannte Phyllodium-Theorie hin, nach der sich das

Blatt als morphologische Variante des Blattstiels entwickelt hat (ARBER 1963, S. 340).

Die Wasserminze (*Mentha aquatica*) gehört zur Gattung der Lippenblütler und ist in Röhricht- und Großseggenesellschaften anzutreffen. Sie ist ausdauernd und bildet Ausläufer. Im Unterschied zur Pfefferminze bildet die Wasserminze nicht 1-Menthol, sondern Menthofuran. Die Pfefferminze (*Mentha piperita*) ist als Kulturpflanze ein steriler Bastard der Wasser- und der Ährenminze (*Mentha spicata*).

Die Pflanzen wurden aus Gärtnereien bezogen und vegetativ durch Teilung des Rhizoms nach der Blüte vermehrt. Die Aufzucht aus Samen ist nur teilweise gelungen. Da *Iris*-Samen zum Keimen ein Wechsel von Warm- zu Kaltperiode benötigen (Aussaathinweise Fa. Jelitto Staudensamen) erbrachte eine Feldlagerung unter mäßig feuchten Bedingungen in einem Kiesbett von Herbst bis Frühjahr ein befriedigendes Ergebnis. Viele so gezogene Pflanzen waren aber auch nach einem Jahr für die Versuche noch zu schwach entwickelt (schmale Blätter mit geringer Blattfläche).

Bei der Kultivierung der Pflanzen in Hydrokultur ohne zusätzliche Belüftung ist die Überflutungstoleranz der Helophyten von Bedeutung. Helophyten passen sich in unterschiedlicher Weise und Ausmaß an anaerobe Verhältnisse im Wurzelraum an (WEBER & BRÄNDLE 1994, MOOG & BRÜGGEMANN 1998, MONK et al. 1987). Im Unterschied zu *Phragmites* wird der Wurzelraum durch *Iris*-Wurzeln nur wenig belüftet. STENGEL konnte an abgeschnittenen Blatteilen keinen Druckaufbau nachweisen (STENGEL 1993). Nach eigenen Beobachtungen treten anaerobe Bedingungen und beginnende Fäulnis vor allem bei zu dichter Packung des Wurzelballens auf, wie es oft bei der künstlichen Aufzucht in zu kleinen Gefäßen vorkommt. In solchen Fällen hilft eine aktive Belüftung des Wurzelraumes. Begünstigt wird diese Situation durch mangelnden Austausch der Nährlösung, beständig zu hohe Temperaturen (> 25°C, kein Tag/Nacht-Wechsel) und eventuell zu geringe Lichteinstrahlung. Unter guten Bedingungen und bei kräftigem Rhizom werden Wuchshöhen bis 1.20 m und 5 cm Blattbreite erreicht. Prinzipiell ist die Sumpfschwertlilie in der Lage, sich wechselnden Redoxverhältnissen im Wurzelraum anzupassen (HARBORNE 1995). Vor allem das Rhizom ist längere Zeit unter anaeroben Bedingungen überlebensfähig. Es wird vermutet, daß sich der Stoff-

wechsel bei Sauerstoffmangel verändert. Dabei wird Pyruvat<sup>9</sup> in Acetaldehyd umgewandelt, aus dem mit Hilfe von Alkoholdehydrogenase Ethanol bildet wird. Der überschüssige Alkohol wird entweder nach Wurzelepidermisdurchtritt mit dem fließenden Wasser ausgespült, oder es wird alternativ Malat, Lactat oder Alanin gebildet. Diese Hypothese konnte jedoch nicht allgemein bestätigt werden. Umgekehrt kann der Wechsel von anaeroben zu aeroben Verhältnissen für die Pflanzen durch Umwandlung des gebildeten Alkohols zu Acetaldehyd schädigend wirken.

Für die Versuche mit *Mentha aquatica* wurde eine Hoagland-Nährlösung verwendet, die mit 2/3 der Originalkonzentration angesetzt wurde (Tab. 4-1). Die Leitfähigkeit der frischen Nährlösung betrug 1060  $\mu\text{S}/\text{cm}$  (25°C, pH 5,8).

**Tab. 4-1: Zusammensetzung der 2/3 Hoagland-Nährlösung (aus MOHR & SCHOPFER 1992)**

	Konzentration [g/L]
<b>KNO<sub>3</sub></b>	0,404
<b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O</b>	0,438
<b>NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></b>	0,077
<b>MgSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O</b>	0,160
<b>H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	1,9E-3
<b>MnCl<sub>2</sub> · 4 H<sub>2</sub>O</b>	1,2E-3
<b>CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O</b>	5,3E-5
<b>ZnSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O</b>	1,46E-4
<b>NaMoO<sub>3</sub></b>	1,07E-5
<b>FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O</b>	1E-4
<b>EDTA-Na<sub>2</sub></b>	1E-4

mit HCl auf pH 5,8 eingestellt

Für die Versuche mit *Iris pseudacorus* wurde ein kristalliner Mineraldünger "Hekaphos spezial" für Hydroponik-Kulturen (Fa. Compo) verwendet (Tab. 4-2). Bei einer Dosierung entsprechend durchschnittlich bedürftigen Kulturen gedeihen die *Iris*-Pflanzen im Vergleich zu Kulturen in Hoagland-Lösung außerordentlich gut. Die Nährlösung wurde mit Leitungswasser angesetzt, da so ein breitgefächertes Spurenelementangebot gewährleistet war.

Bei einer Konzentration von 780 mg Nährsalz/L weist die frisch angesetzte Nährlösung eine Leitfähigkeit von 1313  $\mu\text{S}/\text{cm}$  und einen pH-Wert von 6,85 (26,6°C) auf.

<sup>9</sup> Brenztraubensäure CH<sub>3</sub>COCOOH

Der Gehalt an löslichem Kohlenstoff der frisch angesetzten Nährlösung liegt bei 9,5 mg/L (Analysenwerte<sup>10</sup> s. Anlage 10).

**Tab. 4-2: Zusammensetzung des Nährsalzes "Hekaphos spezial" (nach Herstellerangaben)**

		<b>Mol %</b>
<b>Gesamtstickstoff</b>		16
	N-NO <sup>3-</sup>	10,5
	N-NH <sup>4+</sup>	5,5
<b>Phosphat, wasserlöslich P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-</b>		8
<b>Kaliumoxid, wasserlöslich</b>		22
<b>Magnesiumoxid, wasserlöslich</b>		3
<b>Spurenelemente</b>	B	0,03
	Cu	0,002
	Fe	0,15
	Mn	0,05
	Zn	0,01

#### **4.3 Einflußgrößen bei der experimentellen Bestimmung von Emissionsraten**

Meist werden zur Bestimmung von Emissionen aus Blattoberflächen Glaskammern oder lichtdurchlässige inerte Kunststoffbeutel verwendet. Einzelne Blätter oder Äste werden luftdicht eingeschlossen und Umgebungsluft mit einer Pumpe durch das Behältnis gesaugt (ISIDOROV et al. 1985). Vor der Pumpe befindet sich meist ein Adsorptionsröhrchen, in dem die organischen Inhaltsstoffe der Kammerluft angereichert werden. Die nach einer Desorption erhaltenen Stoffmengen werden auf die Probenahmezeit und wahlweise auf die Blatttrockensubstanz bzw. Blattfläche bezogen (GOLDAN et al. 1987). Bei diesen Meßkammern ist das zur Analyse der emittierten Stoffe verwendete Probenvolumen gleich dem zugeführten Frischluftvolumen.

Bei Pflanzen mit hohen Transpirationsraten, wie z. B. bei Sumpfpflanzen, ist dieses Verfahren jedoch nur eingeschränkt anwendbar. Die maximal mögliche Probenblattfläche bei gegebenen Kammervolumen ist in dieser Versuchsanordnung wegen der Störung der Messung durch Kondensation des Transpirationswassers vom Probenahmefluß abhängig. Zur Sicherstellung einer hohen Wiederfindungsrate bei der adsorptiven Anreicherungs-methode ist der Probenahmefluß z. B. bei Tenax<sup>®</sup>-

<sup>10</sup> Messungen von Dipl.-Biol. Moorman, UFZ, Sanierungsforschung

Adsorptionsröhrchen mit einem Innendurchmesser von 4 mm auf etwa 10 mL/min limitiert. Bei einer Versuchstemperatur von 25°C und einer für Sumpfpflanzen typischen Transpirationsrate von 1,8 mol/h m<sup>2</sup> könnte eine Blattfläche von maximal 4 cm<sup>2</sup> beprobt werden. Diese Fläche ist bei der zu erwartenden ungleichmäßigen Kontaminantverteilung in den oberirdischen Pflanzenteilen nicht mehr repräsentativ.

Um ganze Pflanzen relativ ungestört beproben zu können, wurde die Frischluftzufuhr unabhängig vom Probenahmefluß gestaltet, in dem die zugeführte Frischluft kontinuierlich über einen gesonderten Ausgang aus der Kammer geführt wird. Ist die zugeführte Frischluft praktisch kohlenwasserstofffrei, kann die spezifische Phytovolatilisationsrate  $r_{Ph}$  direkt aus der Konzentration des emittierten Stoffes in der Kammerluft bestimmt werden (Gl. 4.1).

$$r_{Ph} = \frac{c_A \cdot F_{in}}{A_L}$$

**Gl. 4.1**

$r_{Ph}$	spezifische Emissionsrate [nmol/s m <sup>2</sup> ]
$c_A$	Konzentration des emittierten Stoffes in der Kammerluft [nmol/m <sup>3</sup> ]
$F_{in}$	Volumenstrom eingespeister Frischluft in Normlitern [m <sup>3</sup> /s]
$A_L$	Gesamtblattfläche, beidseitig [m <sup>2</sup> ]

In der Literatur sind beispielsweise die Emissionsraten von Sekundärstoffen (s. Tab. 2-7, S. 44) auf das leicht zugängliche Blatt- bzw. Pflanzentrockengewicht bezogen. Sinnvoller ist ein direkter Bezug zur Blattfläche als Austauschfläche. Allerdings besteht eine gewisse Unsicherheit, ob mit der einseitigen Blattfläche die gesamte Austauschfläche erfaßt wird, da lipophile Stoffe sehr gut durch die Kutikula permeieren können. Andere Stoffe, wie z. B. Phenole, sollten vorwiegend über die geöffneten Stomata abgegeben werden. Bei einem Vergleich spezifischer Emissionsraten verschiedener Stoffe ist dies zu berücksichtigen.

In Tab. 4-3 sind die unmittelbaren Einflußgrößen der Phytovolatilisation in Abhängigkeit von den einstellbaren Versuchsparametern gegenübergestellt.

**Tab. 4-3: Einflußgrößen der Phytovolatilisation und die entsprechenden Versuchsparameter**

Einflußgröße	Versuchsparameter	Abschnitt
Chemikalienkonz. im Blatt	Chemikalienkonz. in der Nährlösung u. a.	4.3.1
Chemikalienkonz. in der Kammerluft	Frischluftdosierung	4.3.2
Transpiration	Temperatur, Luftfeuchte, Lichteinstrahlung u.a.	4.3.3
Transportwiderstände	Windgeschwindigkeit, Lichteinstrahlung	4.3.4
Blattemperatur	Lichteinstrahlung, Windgeschwindigkeit, Kammerlufttemperatur	4.3.5

Aus Abschn. 3.2 (S. 65) geht hervor, daß die Nettoemission einer Pflanze im Wesentlichen durch die Chemikalienkonzentration im Blatt bzw. Atmosphäre und durch den Gesamtleitwert des Blattes und der Transpirationsrate bestimmt werden sollte. Zusätzlich wurde die Blattemperatur als Einflußgröße aufgenommen. In der Regel sind die einzelnen Einflußgrößen voneinander abhängig.

#### **4.3.1 Einfluß der Chemikalienkonzentration im Blattvolumen**

Die Chemikalienkonzentration im Blatt bestimmt den Konzentrationsgradienten zwischen Atmosphäre und Blattvolumen und hat damit unmittelbaren Einfluß auf die Emissionsrate. Sie resultiert aus der Massenbilanz zwischen Aufnahme, Abgabe und Metabolisierung der Chemikalie. Die Chemikalie kann sowohl mit dem Xylemsaft aus dem Sproß als auch direkt aus der Luft über das Blatt aufgenommen werden. Die Aufnahmerate über die Wurzel ist abhängig von der Wasseraufnahmerate und der Chemikalienkonzentration der Nährlösung im Wurzelraum. Die Wasseraufnahme kann der Transpirationsrate gleichgesetzt werden. Die Metabolisierung in der Pflanze sollte neben physiologischen Parametern (Enzymaktivität) auch von der Chemikalienkonzentration im Blattgewebe und der Blattemperatur abhängig sein.

#### **4.3.2 Einfluß der Chemikalienkonzentration in der Kammerluft**

Die Chemikalienkonzentration in der Kammerluft stellt sich in einer dynamischen Gasaustauschkammer entsprechend Gl. 4.1 in Abhängigkeit von der Emissionsrate  $r_{Ph}$  und die Frischluftdosierung  $v_{in}$  ein. Die Emissionsrate sollte mit steigender Chemikalienkonzentration in der Kammerluft abnehmen. Dieser Zusammenhang ist vor allem dann zu beachten, wenn zur Bestimmung der Emissionsrate die emittierten Stoffe durch eine niedrige Luftwechselrate in der Kammer angereichert werden. Bei

Stoffen mit hohem Blatt/Luft-Verteilungskoeffizienten wird schon bei geringsten Chemikalienkonzentrationen in der Atmosphäre ein Gleichgewichtszustand erreicht, in dem praktisch keine Nettoemission stattfindet.

### 4.3.3 Einfluß der Transpiration

Die Wasseraufnahme der Pflanze (gemessen als Transpirationsrate, s. Abschn. 3.3, S. 79) bestimmt maßgeblich die Aufnahme der Chemikalie aus der Nährlösung. Bleibt die Chemikalienkonzentration im Blatt unverändert, sollte sich entsprechend den Modellvorstellungen die Emissionsrate der Chemikalie mit der Transpirationsrate erhöhen. Die Transpirationsrate wird bei einer uneingeschränkten Wasserversorgung der Hydrokulturen im Wesentlichen durch die Lichteinstrahlung, die Temperatur und die Luftfeuchte an der Diffusionsgrenzschicht in unmittelbarer Blattnähe beeinflusst. Die Luftfeuchte in der Diffusionsgrenzschicht (s. Abb. 3-5, S. 77) ist neben der Feuchte in der turbulenten Luft auch vom Verhältnis des stomatären Leitwertes zum Grenzschichtleitwert abhängig (MCNAUGHTON & JARVIS 1991).

Die Luftfeuchte und der Grenzschichtleitwert in einer dynamischen Gasaustauschkammer werden durch die Frischluftdosierung beeinflusst. Die Höhe der zur Vermeidung von Kondensationen minimalen Frischluftdosierung  $F_{ein}$  wird durch die spezifische Transpirationsrate  $r_T$  und der Sättigungskonzentration  $c_A^{sat}$  für Wasser bei der aktuellen Lufttemperatur bestimmt (Gl. 4.2).

$$F_{ein}^{min} = \frac{A_L \cdot r_T}{c_A^{sat}(T)}$$

Gl. 4.2

Bei einer maximalen Transpirationsrate von ca. 1 mmol/s m<sup>2</sup> (*Phragmites communis*, 45 % rel. Luftfeuchte, 23 - 26°C, BURIAN 1973 zitiert in LARCHER 1994) müßten bei einer Blattfläche von etwa 0,4 m<sup>2</sup> ca. 100 L/min gereinigte Frischluft dosiert werden. Bei einer so hohen Frischluftdosierung sinkt die analytisch nachzuweisende Chemikalienkonzentration beträchtlich. DAVIS et al. 1997 benutzen deshalb Kühlschlangen innerhalb der Kammer zur kontrollierten Kondensation des Transpirationswassers. Möchte man jedoch die Emissionsraten hydrophiler Stoffe, wie z. B. von Phenolen bestimmen, kann man davon ausgehen, daß sich durch die

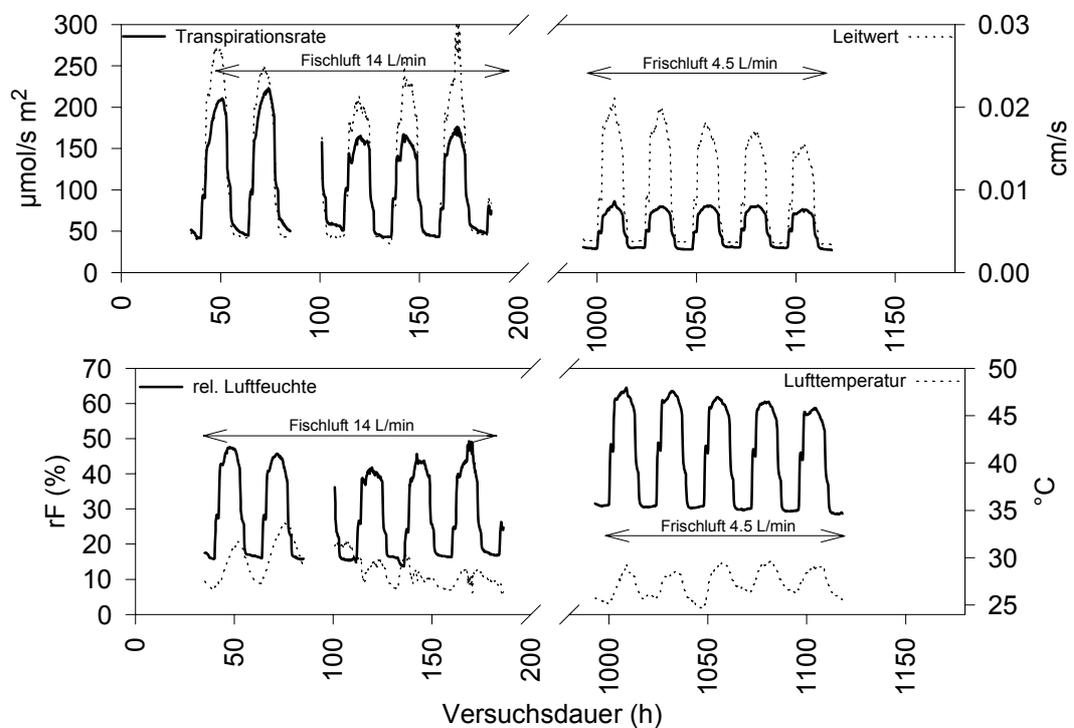
ausbildende Wasserphase die Konzentrationen im Spurenbereich verändern. Die Messungen der Transpirationsraten (Abb. 4-1) zeigen, daß die Frischluftdosierung unmittelbar den Grenzschichtleitwert beeinflussen muß. Bei den größtmöglichen Frischluftstraten von 14 L/min wurde 25% und bei 4,5 L/min nur 12% der in Feldversuchen ermittelten Transpirationsraten erreicht.

Die spezifische Transpirationsrate wurde aus der Differenz der gemessenen Luftfeuchte zwischen Frischluft und Kammerausgang und dem Frischluftvolumenstrom berechnet (Gl. 4.3).

$$r_T = \frac{(c_{aus} - c_{ein}) \cdot F_{ein}}{A_{L,st}}$$

Gl. 4.3

$r_T$	spezifische Transpirationsrate [ $\mu\text{mol/s m}^2$ ]
$c_{ein, aus}$	Wassergehalt der Frischluft bzw. Kammerluft [ $\text{mol/m}^3$ ]
$F_{ein}$	Frischluftvolumenstrom [ $\text{m}^3\text{N/s}$ ]
$A_{L,st}$	mit Stomata besetzte Blattfläche [ $\text{m}^2$ ]



**Abb. 4-1 Einfluß der Frischluftdosierung auf die Transpirationsrate und den Gesamtleitwert für Wasser einer Wassermilch (*Iris pseudacorus*)**

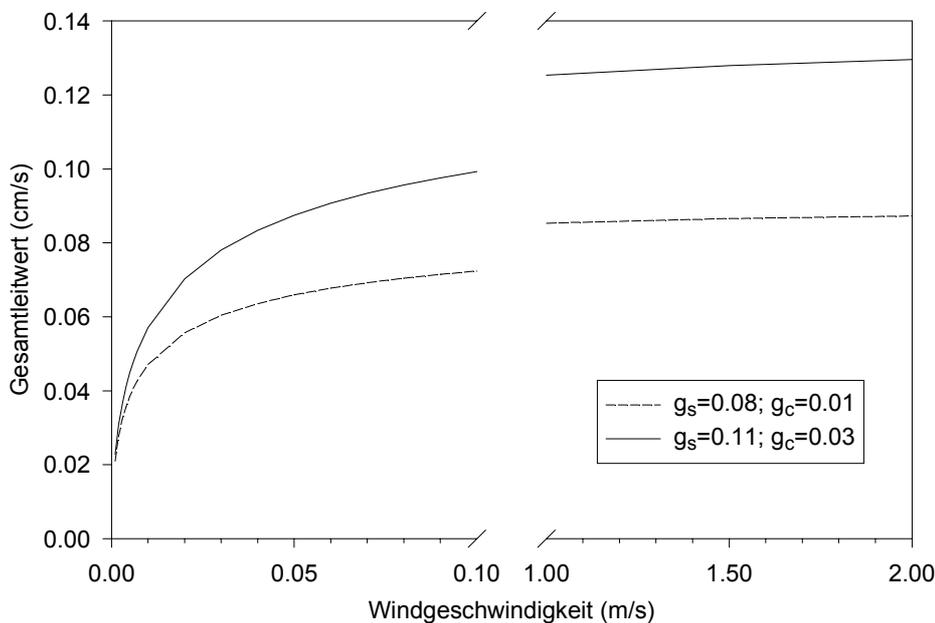
Die Transpirationsrate und der Gesamtleitwert sind auf die beidseitige Irisblattfläche bezogen.

Prinzipiell muß man davon ausgehen, daß die gleichen Zusammenhänge zwischen Frischluftdosierung (Windgeschwindigkeit, Konzentration im Blattraum) auch für die Emission organischer Stoffe gültig sind.

#### 4.3.4 Einfluß des Grenzschicht- und stomatären Widerstandes

Von den Transportwiderständen soll hier nur der durch die Versuchsparameter veränderliche Grenzschicht- und der stomatäre Widerstand erörtert werden.

Der Grenzschichtleitwert wird durch die Windgeschwindigkeit beeinflusst (s. Gl. 3.54). Die Windgeschwindigkeit sollte in der Kammer so hoch sein, daß der Grenzschichtwiderstand einen geringen Einfluß auf den Gesamtwiderstand des Blattes hat (Abb. 4-2). Ansonsten wird die Phytovolatilisationsrate stärker von den Versuchsbedingungen als durch pflanzenspezifische Unterschiede beeinflusst.



**Abb. 4-2: Einfluß der Windgeschwindigkeit auf den Gesamtleitwert eines Blattes bei konstanten stomatären und kutikulären Widerstand**

$g_s$  stomatärer Leitwert  
ber. nach Gl. 3.54, S. 78

$g_c$

kutikulärer Leitwert

Die stomatären und kutikulären Leitwerte sind aus HOLMGREN et al. 1965 (s. Tab. 4-4) für Hexenkraut und Taubnessel als Beispiele krautiger Pflanzen entnommen. Zur Berechnung des Grenzschiichtwiderstandes ist eine Blattlänge von 1 m und eine Blattbreite von 2 cm (ähnlich einem Irisblatt) angenommen worden.

**Tab. 4-4: Mittelwerte minimaler Leitwerte hypostomatischer Blätter**  
(aus HOLMGREN et al. 1965)

	stomatärer Leitwert	kutikulärer Leitwert	Grenzschiichtleitwert	Gesamtleitwert
Leitwerte [cm/s]	$g_s$	$g_c$	$g_a$	$g$
<i>Betula verrucosa</i> (Birke)	0,83	0,014	1,25	0,51
<i>Quercus robur</i> (Eiche)	0,09	0,003	1,11	0,08
<i>Acer platanooides</i> (Ahorn)	0,13	0,01	1,25	0,12
<i>Circaea lutetiana</i> (Hexenkraut)	0,08	0,01	2,00	0,09
<i>Lamium galeobdolon</i> (Taubnessel)	0,11	0,03	1,25	0,13

Der Gesamtleitwert  $g$  wurde nach Gl. 3.53, S. 78 berechnet

Der Erzeugung von Windgeschwindigkeiten bis 2 m/s durch externe Pumpen sind Grenzen gesetzt, da schon bei einem Kammerdurchmesser von 20 cm über 1000 L Luft pro Minute durch die Kammer gepumpt werden müßten. Aus diesem Grund konnte bei den Versuchen nur eine Windgeschwindigkeit bis 0,06 m/s eingestellt werden, die bedingt zur Bestimmung pflanzenspezifischer Emissionraten ausreichen sollte. Diese Windgeschwindigkeit wurde durch eine Kreislaufführung der Kammerluft ohne zusätzlichen Aufwand zur Erzeugung kohlenwasserstofffreier Luft erreicht. Experimentell kann man den Gesamtleitwert für Wasser aus der gemessenen Transpirationsrate und der Konzentrationsdifferenz zwischen substomatären Raum und Kammerluft berechnen (Gl. 4.4).

$$g_T = -\frac{r_T}{c_A - c_L}$$

**Gl. 4.4**

$$p^{sat} = 610,7 \cdot 10^{\frac{7,5 \cdot T_L}{T_L + 237,2}} \quad T_L > 0^\circ C$$

$$c_L = rF \cdot \frac{M_W \cdot p^{sat}}{R \cdot (T_L + 273,15)}$$

Gl. 4.5

- $g_T$  Gesamtblatteleitwert für Wassertranspiration (für die Stomata besetzte Blattfläche)
- $p^{sat}$  Sättigungsdampfdruck [Pa]
- $T_L$  Blattemperatur [ $^\circ C$ ]
- $c_L$  Wasserkonzentration im substomatären Raum  $rF=0,95$  [ $g/m^3$ ]
- $rF$  Relative Feuchte im substomatären Raum,  $0 < rF < 1$
- $M_W$  Molare Masse des Wassers  $M_W=18,016$  g/mol
- $R$  Gaskonstante  $R=8,31441$  [ $Pa \cdot m^3/mol \cdot K$ ]

Zur Berechnung der Wasserkonzentration  $c_L$  im substomatären Raum wurde eine relative Luftfeuchte  $rF$  von 95 % angenommen und die Absolutfeuchte bei Blattemperatur nach der empirischen Magnus-Formel (MALBERG 1997) für den Sättigungsdampfdruck von Wasser in Luft bestimmt (Gl. 4.5). Für die Blattemperatur  $T_L$  wurde die Kammerlufttemperatur eingesetzt.

Der stomatäre Leitwert ändert sich mit der Stomataöffnung, die u. a. durch die Lichtintensität beeinflusst wird. In der Literatur (FLETCHER et al. 1990 u.a.) werden für pflanzenphysiologische Versuche Beleuchtungsstärken von  $350 \mu mol/m^2 \cdot s$  angewendet. Eigene Messungen ergaben auf dem Institutsgelände an einem wolkenlosen Junitag, 15:00 Uhr die in Tab. 4-5 aufgeführten Meßwerte.

**Tab. 4-5: Beleuchtungsstärken auf bebautem Gelände**

Meßrichtung	$\mu mol/m^2 \cdot s$
Sonne, Horizontlinie	1064
Sonne, direkt	1100
sonnenabgewandt	168
Reflexion von sonnenbeschieener Mauer	193

Tageszeit: Juni, 15:00 Uhr

Meßgerät: Li-Cor Modell LI-189, Sensor Quantum

Die unter Laborbedingungen einzubringende maximale Lichtleistung wird meist durch die zunehmende Infrarotstrahlung begrenzt, durch die die Kammertemperatur

ansteigt. Abhilfe können Wasserfilter zur Strahlungsabsorption schaffen. Eine weitere Verminderung der Infrarotstrahlung wird durch die Positionierung der Lichtreflektoren senkrecht zur bevorzugten Blättflächenrichtung erreicht. Damit können schwächere Lichtquellen, wie z. B. Leuchtstoffröhren, verwendet werden. In dieser Arbeit wurden Leuchtstoffröhren (Biolum L, 36 W/72, Osram) eingesetzt, von denen 3 Stück mit Reflektor in einem Abstand zur Kammer von 30 cm angebracht wurden. Damit wurde eine homogene Ausleuchtung der Blättflächen mit  $94 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$  möglich. Da für Helophyten diese Beleuchtung allein nicht ausreicht, wurde zusätzlich eine Metaldampfampe mit tageslichtähnlichem Spektrum (OSRAM HQI-TS, 150 W) eingesetzt, die ebenfalls senkrecht zur bevorzugten Blättflächenrichtung strahlte. Damit wurde eine Beleuchtungsstärke von durchschnittlich  $304 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$  auf einer Länge von 1 m in einem Abstand von 30 cm zur Kammer erreicht, die allerdings stark inhomogen verteilt ist (Tab. 4-6).

**Tab. 4-6: Beleuchtungsstärken der künstlichen Pflanzenbeleuchtung in der Kammer (Höhen ab Kammerfuß)**

<b>Richtung</b>	<b>offener Laborraum</b>	<b>Metaldampfampe</b>	<b>Biolumlampe</b>	<b>reflektierende Wand</b>
Höhe (cm)	$\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$	$\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$	$\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$	$\mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$
40	39	45	79	46
50	45	149	90	64
60	46	311	96	81
70	48	627	99	83
80	48	547	100	99
90	49	309	99	89
100	49	137	95	75
<b>Mittelwert</b>	<b>46</b>	<b>304</b>	<b>94</b>	<b>77</b>

Meßgerät: Li-Cor Modell LI-189, Sensor Quantum ( $1 \mu\text{mol}/\text{m}^2 \text{ s}$  entspr. ca. 63 Lux)

Sensor 30 cm von der Lichtquelle entfernt

Die Emissionsraten sollten mit zunehmender Beleuchtungsstärke ansteigen, wenn der Gesamtblattwiderstand hauptsächlich durch den Grad der Stomataöffnung bestimmt wird. Die Transpirationsrate erhöhte sich nach Zuschalten der Metaldampfampe zu den Leuchtstoffröhren um ca. 20 %.

#### **4.3.5 Einfluß der Blattemperatur auf die Emissionsrate**

Die Blattemperatur sollte einen Einfluß sowohl auf die Metabolisierungsrate als

auch auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Kontaminanten im Blatt haben. Die Diffusion von Stoffen aus dem Blatt nimmt mit steigender Temperatur zu.

Für eine Abschätzung des Einflusses der Blattemperatur ist für eine gegebene Substanz der Temperatureinfluß auf den jeweiligen geschwindigkeitsbestimmenden Prozeß ausschlaggebend. Bei den untersuchten Stoffen konnte der Temperatureinfluß auf die Emissionsrate durch die geringe Regelbarkeit der Kammerlufttemperatur (s. Abschn. 4.4.2, S. 101) experimentell nicht untersucht werden.

Die Blattemperatur unterscheidet sich in der Regel von der Umgebungstemperatur. Das Blatt erwärmt sich gegenüber der Luft, wenn die durch Lichteinstrahlung absorbierte Energie größer als die durch Wärmekonvektion und Wasserverdunstung abgeführte Energie ist. Damit kann sich bei relativ starker Transpiration das Blatt aber auch merklich abkühlen. Einflußgrößen für die Blattemperatur bei gegebener Lufttemperatur sind demnach die Lichteinstrahlung, die Windgeschwindigkeit und die Transpirationsrate. Da die Windgeschwindigkeit, die Blattgeometrie und die Lichteinstrahlung (u. a. Faktoren wie z. B. Luftfeuchte, CO<sub>2</sub>-Gehalt) selbst Einfluß auf die Transpirationsrate haben, gestaltet sich die Vorhersage der Blattemperatur äußerst schwierig (GATES 1980). Die Blattemperatur ist experimentell nur durch trägheitsarme empfindliche Temperaturmessungen zugänglich.

#### **4.4 Modifizierte Versuchsapparatur und Versuchsdurchführung**

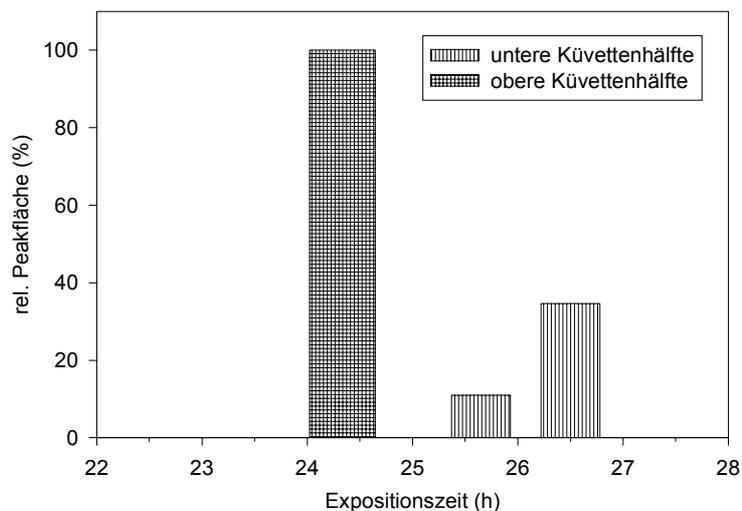
##### **4.4.1 Messungen mit 2,6-Dimethylphenol**

Der schematische Aufbau der für diese Versuche verwendeten dynamischen Gasaustauschkammer ist in Abb. 4-4 dargestellt. Bei der Konstruktion der Kammer mußte wegen der Größe der Pflanzen auf eine gleichmäßige Vermischung der Blattraumlufte zur Vermeidung von vertikalen Konzentrationsunterschieden an Kontaminanten geachtet werden.

In Testversuchen mit 2,6-Dimethylphenol-exponierten Kalmus-Pflanzen konnte bei einer nahezu laminaren Luftströmung in der Kammer nachgewiesen werden, daß Luftproben aus der unteren Kammerhälfte eine etwa 10fach höhere 2,6-Dimethylphenolkonzentration aufwiesen als Luftproben aus der oberen Kammerhälfte (Abb.

4-3).

Die daraufhin eingerichtete Kreislaufführung zur Durchmischung der Kammerluft beeinflusst jedoch auch die Kontaminant-Konzentration im Blattraum durch die Absorption lipophiler Stoffe aus der Luft in der Paraffinschicht. Das Paraffin selbst hat jedoch keinen Kontakt zur kontaminierten Nährlösung. Eine Quarzsandschicht über dem erstarrten Paraffin sollte den unmittelbaren Kontakt mit der turbulenten Luftschicht vermindern.



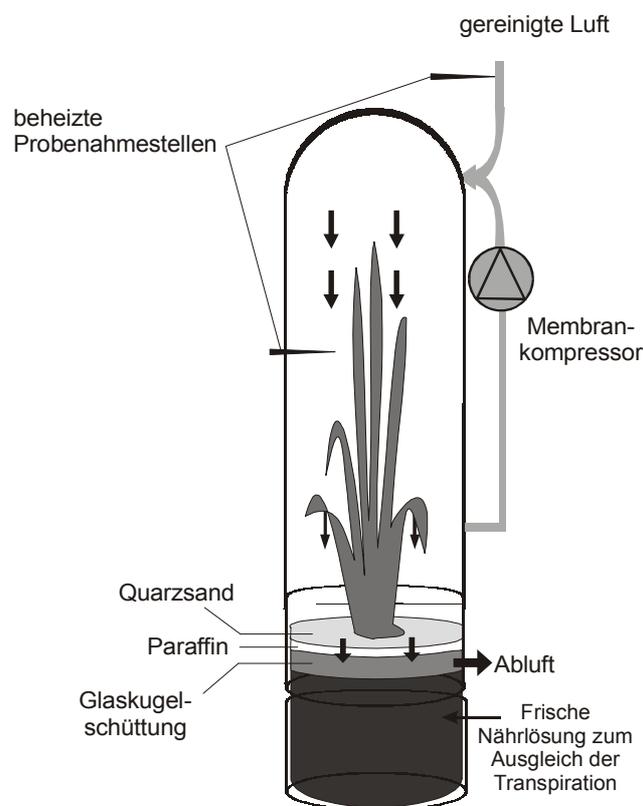
**Abb. 4-3: Axiale Konzentrationsunterschiede von 2,6-Dimethylphenol in einer mit Kalmus besetzten Kammer ohne Kreislaufgasführung**

Versuchsbedingungen:

- Kontamination mit 41 mg 2,6-Dimethylphenol/L Nährlösung
- Meßstellen im Abstand von 80 cm
- Frischluftzufuhr 3 L<sub>N</sub>/min
- Windgeschwindigkeit 0,004 m/s
- GC: HP 5890
- Detektor: FID

Durch die Volumenkontraktion des erstarrenden Paraffins bilden sich an den Rändern des Paraffinblocks schmale Spalten, durch die die dosierte Frischluft strömen kann. Die abströmende Luft streicht somit über die kontaminierte Nährlösungsoberfläche. Zur Kontrolle der einströmenden Frischluft befindet sich am Kammerkopf eine Probenahmestelle und im unteren Teil eine weitere Probenahmestelle für die Phyllosphärenluft (Abb. 4-5, E und D). Die Frischluft

wurde aus der hauseigenen Druckluftversorgung gespeist. Die in der Druckluft enthaltenen Kohlenwasserstoffe wurden durch katalytische Oxidation an einem Kupfermanganat-Katalysator (Abb. 4-5, II) entfernt. Die Nährlösung im Wurzelraum wurde durch eine Schlauchpumpe mit 240 mL/min im Umlauf gepumpt. In diesem Kreislaufstrom wurden Sonden zur Kontrolle des pH-Wertes, des Sauerstoffgehalts, der Leitfähigkeit und des Redoxpotentials eingesetzt. Auf die Messung des Sauerstoffgehaltes wurde bei späteren Versuchen verzichtet, da der Sauerstoffgehalt meist unter 1% der Sättigung lag und von der Sonde (CLARK-Elektrode Typ EO 96, WTW GmbH, Weilheim) nicht mit ausreichender Genauigkeit erfaßt wurde.



**Abb. 4-4: Dynamische Gasaustauschkammer mit einmaliger Chemikalienapplikation und diskontinuierlichem Ausgleich der transpirierten Nährlösung**

Die Mantelfläche des Glasoberteils dieser Kammer (100 cm hoch x 12 cm Innendurchmesser) beträgt 3770 cm<sup>2</sup>. Zur Verminderung der Adsorption emittierter Stoffe an der Glasoberfläche wurden die Glasoberflächen silyliert (Vorschrift s. Anlage 3).

Im unmittelbaren Wurzelraum der Kammer befinden sich 600 mL Nährlösung. Aus vorhergehenden Versuchen war bekannt, daß die in diesem Volumen gelöste Kontaminantmenge wegen der mikrobiellen Metabolisierung nicht für mehrere Ver-

suchstage ausreicht. Die in 600 mL enthaltene Menge an 26DMPH (Konzentration 10 mg/L) wird innerhalb weniger Stunden eliminiert, so daß nach Analyse der aktuellen 26DMPH-Konzentration in der Nährlösung eine definierte 26DMPH-Menge zugeführt werden müßte, um die Konzentration wieder auf 10 mg/L anzuheben. Damit werden aber die Versuchsbedingungen und die spätere Bilanzierung der Stoffströme unübersichtlich. Aus diesem Grund wurde ein größerer externer Behälter (Abb. 4-5, VII) in den Nährlösungskreislauf integriert. Damit ist die dem System zugeführte Chemikalienmenge bei einer nur langsam abnehmenden niedrigen Konzentration für mehrere Tage ausreichend. Vor jeder Konzentrationsmessung wird der Wasserverlust durch Transpiration mit destilliertem Wasser mit Hilfe eines Schauglases (Abb. 4-5, XI), welches den Flüssigkeitsstand im Wurzelraum anzeigt, ausgeglichen.

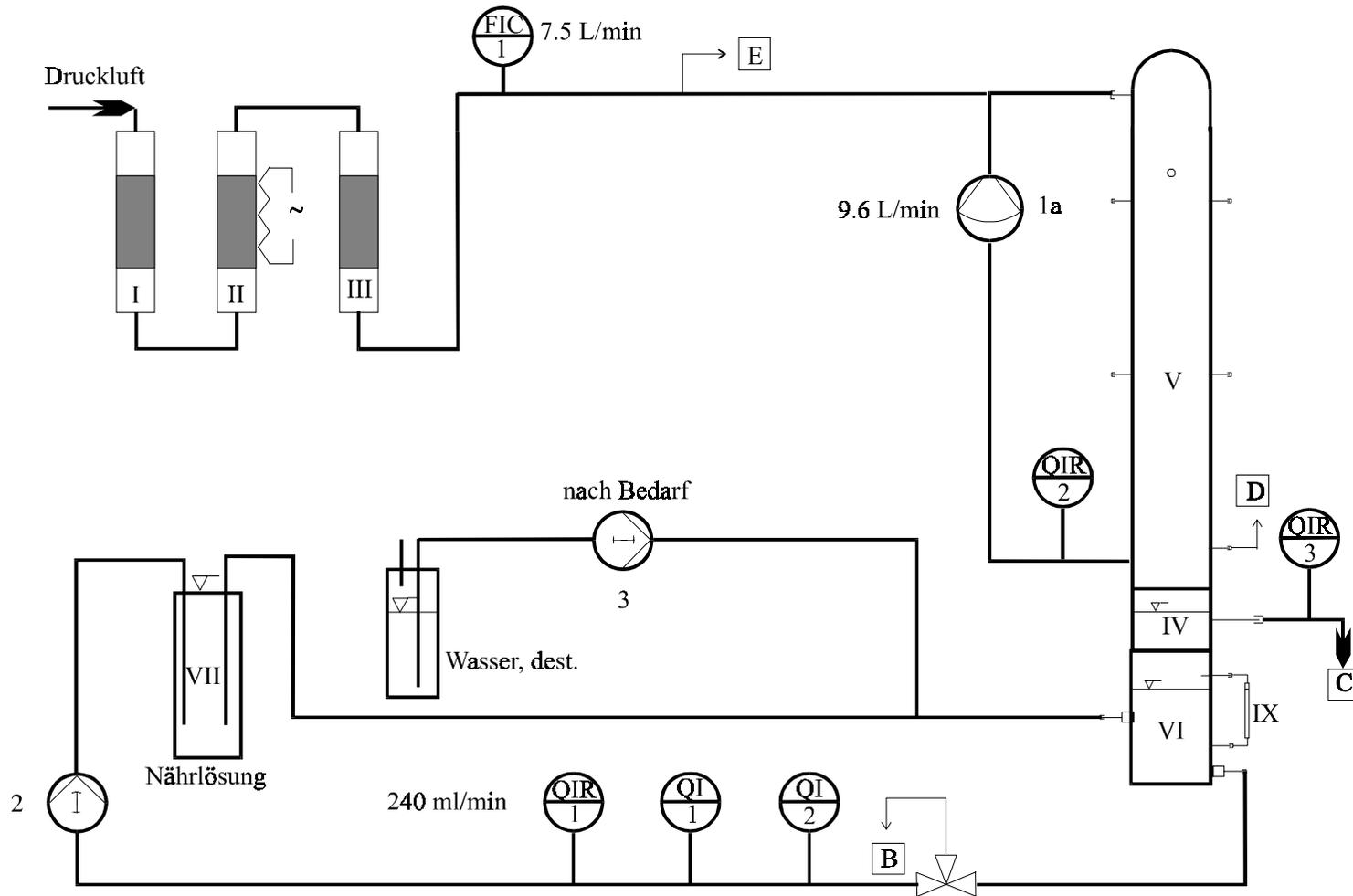


Abb. 4-5: Fließschema der Versuchsanlage für Versuche mit 2,6-Dimethylphenol

**Tab. 4-7: Geräteliste für Versuche mit 26DMPH (s. Abb. 4-5)**

	<b>Bezeichnung</b>	<b>Funktion</b>	<b>Hersteller/Typ</b>
1	Membrankompressor	Gasdurchmischung und Erhöhung Windgeschwindigkeit in der Phyllosphäre	KNF Neuberger N010AT.11E
2	Schlauchpumpe 3x Tygenschlauch	Durchmischung der Nährlösung im Wurzelraum	Ismatec Norton PharMed BVP ISM736-0097 NSF-51
3	Schlauchpumpe 1x Tygenschlauch	Dosieren dest. Wassers zum Transpirations-ausgleich	Ismatec Norton PharMed MCP V5.10 ISM 726B-0380 NSF-51
B	Probenahmestelle	Nährlösung Umlauf	
C	Luftaustritt	Ausgang für dosierte Fischluft	
D	Probenahmestelle	Phyllosphärenluft	
E	Probenahmestelle	Frischlufte	
FIC1	Massendurchflußmesser Steuergerät	Frischlufte dosierung	Bronkhorst Bronkhorst F-201C-FA-33V; 15 L <sub>N</sub> /min E-5514-FA
I, III	Aktivkohlefilter 500 mL	Adsorptive Vor- und Nachreinigung der Druckluft	CRS Model 300
II	Nullluftgenerator	katalytische Druckluftreinigung	Peak Scientific ZA150, 18 L/min
IV	Kammerzwischenenteil	gleichmäßiger Luftaustritt	UFZ-Werkstatt Glasinnenfläche silyliert
V	Kammeroberteil	Einschluß der Phyllosphäre	UFZ-Werkstatt Glasinnenfläche silyliert
VI	Kammerunterteil	Einschluß des Wurzelraums	UFZ-Werkstatt
VII	Vorratsbehälter Nährlösung		32 L; Braunglas
IX	Schauglas	Kontrolle des Flüssigkeitsstandes	
QI 1	pH-Meßgerät pH-Einstabmeßkette	pH-Messung Nährlösungsumlauf	WTW pH 96 Sentix 97T
QI 2	Meßgerät Leitfähigkeitsmeßzelle	Leitfähigkeitsmessung Nährlösungsumlauf	WTW LF 95 TetraCon
QIR1	pH-Microprocessor Redoxelektrode	Redoxmessung Nährlösungsumlauf	WTW pH196 Sensolyt PtA Gel-Polymer- Elektrode
QIR2	kombinierter Temperatur- Luftfeuchtemesser mit RS 232 Schnittstelle (Standard Raumklimasonde)	Temperatur- Feuchtemessung der Phyllosphärenluft	Testo testo 400
QIR3	kombinierter Temperatur- Luftfeuchtemesser mit RS 232 Schnittstelle (Standard Raumklimasonde)	Temperatur- Feuchtemessung der Luftstromes über der Wasseroberfläche	Testo testo 400

#### 4.4.2 Messungen mit Chlorkohlenwasserstoffen

Für diese Versuche wurde eine größere Kammer mit einem Inhalt von ca. 33,5 L (Volumenmessung s. Anlage 4) und einem Innendurchmesser von 20 cm verwendet, um auch 3-jährige Irispflanzen aufnehmen zu können.

Wesentlicher Nachteil der Apparatur für Versuche mit 26DMPH war, daß die Chemikalie nur einmalig appliziert werden konnte und sich so instationäre Konzen-

trationen im Wurzelraum einstellten. Um eine kontinuierliche Dosierung kontaminierter Nährlösung zu ermöglichen, wurde ein gewinkeltes Glasrohr als Heber im Wurzelraumgefäß auf Höhe der Nährlösungsoberfläche angebracht (s. Abb. 4-6). Wie in den Versuchen mit 26DMPH wurde die Abluft durch die Paraffinschicht in den Wurzelraum geleitet. Durch den damit erzeugten leichten Überdruck im Wurzelraum gelangt jetzt über den Heber überschüssige Nährlösung zusammen mit der Abluft nach außen. Durch die kontinuierliche Dosierung kontaminierter Nährlösung kann sich eine stationäre Chemikalienkonzentration im Wurzelraum ausbilden. Die Nährlösung wird aus einem Vorratsbehälter (VII, Abb. 4-7) über eine Schlauchpumpe quasikontinuierlich dosiert. Durch die eine intermittierende Betriebsweise der Pumpe im Sekundentakt wurde eine stabile Dosiergeschwindigkeit im niedrigen Bereich von 60 - 70 mL/h erreicht. Für die hier ausgewerteten Versuche wurden kleinere Mengen Nährlösung (ausreichend für 24 h) mit einem Chlorkohlenwasserstoffgemisch kontaminiert und im Ultraschallbad homogenisiert. Die Chlorkohlenwasserstoffe (Trichlorethylen, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol) lösen sich auch weit unterhalb der Sättigungskonzentration im Ultraschallbad innerhalb einer Stunde nur unvollständig. Es bildet sich eine kaum sichtbare Mikroemulsion, die bei der chemischen Analyse die Ergebnisse verfälschen kann. Der Einsatz von Lösungsvermittlern (Aceton, Methanol) verändert dagegen die Chemie des mikrobiellen Abbaus in der Rhizosphäre (cometabolischer Abbau) und kann die Pflanze zusätzlich schädigen. Alternativ wurde eine andere Kontaminationsmethode realisiert, die jedoch wegen Ausfall des Anreicherungsgerätes und vorzeitigen Abbruch der Versuche nicht mehr zum Einsatz kam. In dem in Abb. 4-7 dargestellten Fließschema gelangt der Nährlösungsstrom in einen 20 mL-Glasbehälter und streicht dort langsam über eine bodenbedeckende Schicht eines Chlorkohlenwasserstoffgemisches. Diese Kontaminationsmethode stellt eine Verbesserung gegenüber einer chargenweisen Kontamination der Nährlösung dar. Durch die diffusive Kontamination der Nährlösung an einer Grenzfläche wird

- der Emulsionsbildung vorgebeugt,
- die Nährlösung in situ kontaminiert und durch Abbauprozesse während einer Lagerung nicht verändert,
- auch ohne Lösungsvermittler kontinuierlich ein stabiles Gemisch dosiert.

Um abzuschätzen, wann sich eine stationäre Konzentration in der Rhizosphäre

ausbildet, wurde von einer Dosierung der kontaminierten Nährlösung in einen idealen Rührkessel ausgegangen.

$$\tau = \frac{V_K c_a}{F_W c_e} = 1 - e^{-\frac{t_0-t}{\tau}} \quad 0.95 = 1 - e^{-\frac{-t_{95} \cdot V}{V_{Kr}}} \quad t_{95} \approx 3 \cdot \frac{V_{Kr}}{F_W}$$

**Gl. 4.6**

- $\tau$  hydrodynamische Verweilzeit
- $V_K$  Kesselvolumen (Nährlösungsvolumen)
- $F_W$  Dosiergeschwindigkeit
- $t$  Versuchsdauer mit  $t_0 = 0$
- $t_{95}$  Dosierungszeit zum Erreichen einer 95%igen stationären Konzentration
- $c_a; c_e$  Schadstoffkonzentration im Kessel bzw. am Kesseleingang

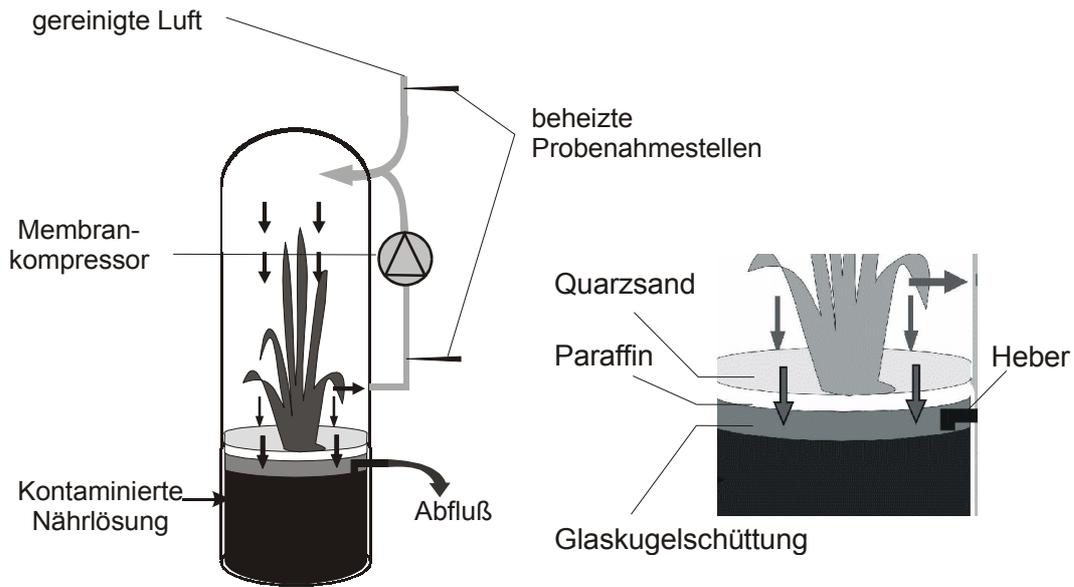
Bei einer Dosiergeschwindigkeit von 65-73 mL/h und einem Nährlösungsvolumen im Wurzelraum von 2180 mL (Wurzelvolumen 150 cm<sup>3</sup>) würden ohne chemisch-physikalische Reaktionen im Wurzelraum nach etwa 100 h (ca. 4 Tagen) stationäre Konzentrationsverhältnisse vorliegen.

Das Kreislaufgas wurde mit einem 0,5 kW Membrankompressor (Abb. 4-7, 1) auf 100 L/min erhöht. Mit den eingespeisten 14 L/min Frischluft wird bei einer Kammerquerschnittsfläche von 314 cm<sup>2</sup> eine lineare Windgeschwindigkeit von rechnerisch 0,06 m/s erreicht. Dies entspricht ungefähr 20% der in Pflanzenbeständen in einer Höhe von 20 cm über dem Boden gemessenen Windgeschwindigkeit bei einer Referenzwindgeschwindigkeit von 1,05 m/s im Windkanal (OPHOFF 1998).

Zur Trocknung der gereinigten Luft ist zusätzlich ein Zeolithfilter (IV, Abb. 4-7) eingebaut. Diese Anordnung hat sich auch über mehrere 1000 Betriebsstunden bei gleichbleibender Reinigungsleistung bewährt.

Die Kammerluft wird durch die intensive Lichteinstrahlung und bei Verwendung eines Kompressors durch die Kompressionswärme ohne Kühlung bis zu 60 °C erwärmt. Das Kreislaufgas wurde deshalb auf der Druckseite des Kompressors auf 1,5 m Länge gekühlt. Im Gegenstrom wird Kühlwasser mit 20°C Eintrittstemperatur in eine Doppelrohrleitung eingespeist. Dabei war zu beachten, daß der Taupunkt an den Kühlflächen nicht unterschritten wird. Um eine entsprechende Kühlleistung zu erreichen, ist eine große die Kühlfläche maximal vergrößert werden. Andererseits sollte

die Kühlfläche selbst klein gegenüber den sonstigen Blatt- und Reaktoroberflächen sein, da dort bevorzugt Luftinhaltsstoffe im Spurenbereich adsorbiert werden können. Durch diese Randbedingungen konnte die Kammerluft nicht effektiv gekühlt werden, so daß die Kammerlufttemperatur etwa 2 K oberhalb der umgebenden Raumtemperatur lag, die mit der Beleuchtung tagsüber um weitere 2 K anstieg. Die Frisch- und Umluft wurden am Kammerkopf zugeführt.



**Abb. 4-6: Dynamische Gasaustauschkammer mit kontinuierlicher Dosierung kontaminierter Nährlösung**

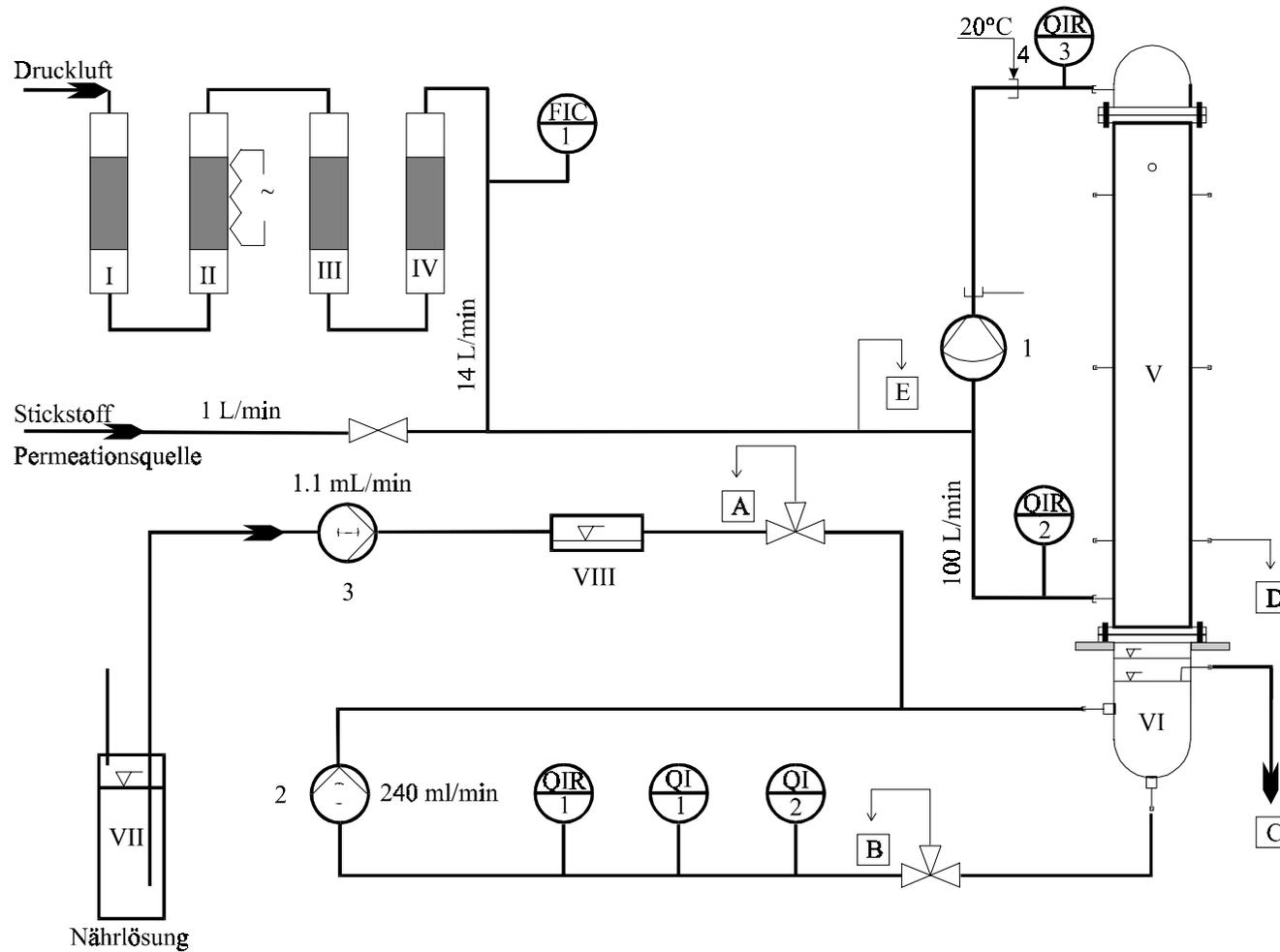


Abb. 4-7: Fließschema der Versuchsanlage für Versuche mit Chlorkohlenwasserstoffen

**Tab. 4-8: Geräteliste der Versuchsanlage (s. Abb. 4-7)**

	<b>Bezeichnung</b>	<b>Funktion</b>	<b>Hersteller Typ</b>
1	Membrankompressor	Durchmischen der Phyllospärenluft und Erhöhen der Windgeschwindigkeit	KNF Neuberger N 0135 ANE D
2	Schlauchpumpe 3x Tygonschlauch	Durchmischen der Nährlösung im Wurzelraum	Ismatec Norton PharMed BVP ISM736-0097 NSF-51
3	Schlauchpumpe 1x Tygonschlauch	Dosieren kontaminierter frischer Nährlösung	Ismatec Norton PharMed MCP V5.10 ISM 726B-0380 NSF-51
4	Kühlwasseranschluß Kühlmobil	Kühlen des Kreislaufgases auf der Druckseite des Kompressors	van der Heiden 001S
A	Probenahmestelle	Kontrolle der Chemikalienkonzentration im Nährlösungszulauf	
B	Probenahmestelle	Kontrolle der Chemikalienkonzentration im Nährlösungsumlauf	
C	Heber	Überlauf f. Nährlösung und Luftaustritt	
D	Probenahmestelle	Phyllospärenluft	
E	Probenahmestelle	Frischluf	
FIC1	Massendurchflußmesser Steuergerät	Frischlufdosierung	Bronkhorst F-201C-FA-33V; 15 L <sub>N</sub> /min E-5514-FA
I, III	Aktivkohlefilter 500 mL	Adsorptive Vor- und Nachreinigung der Druckluft	CRS Model 300
II	Nullluftgenerator	Katalytische Reinigung der Druckluft	Peak Scientific ZA150, 18 L/min
IV	Zeolithfilter	Trocknung der katalytisch gereinigten Druckluft	SGE
V	Kammeroberteil	Phyllospäre	QVF Glasinnenfläche silyliert
VI	Kammerunterteil	Wurzelraum	QVF
VII	Vorratsbehälter	für frische Nährlösung	32 L; Braunglas
VIII	Mischbehälter CKW	Kontamination der Nährlösung	20 mL; Glas
QI 1	pH Meßgerät pH-Einstabmeßkette	pH-Messung Nährlösungsumlauf	WTW pH 96 Sentix 97T
QI 2	Meßgerät Leitfähigkeitsmeßzelle	Leitfähigkeitsmessung Nährlösungsumlauf	WTW LF 95 TetraCon
QIR 1	pH Mikroprozessor Redoxelektrode	Redoxmessung Nährlösungsumlauf	WTW pH196 Sensolyt PtA Gel-Polymer-Elektrode
QIR 2	kombinierter Temperatur- Luftfeuchtemesser mit RS 232 Schnittstelle (Standard Raumklimasonde)	Temperatur- Feuchtemessung der Phyllospärenluft am Kammerausgang	Testo Meßgerät testo 400
QIR 3	kombinierter Temperatur- Luftfeuchtemesser mit RS 232 Schnittstelle (Standard Raumklimasonde)	Temperatur- Feuchtemessung der Phyllospärenluft am Kammereingang	Testo Meßgerät testo 400

#### 4.5 Anreicherung organischer Luftinhaltsstoffe

Durch die Verdünnung der Phyllosphärenluft mit Frischluft waren äußerst geringe Analyt-Konzentrationen zu erwarten, die einen Anreicherungsschritt notwendig machen. Die Blattraumlufte hatte eine durchschnittliche relative Luftfeuchte von 40 - 80%, so daß Wasser als Hauptkomponente von den Spuren organischer Stoffe abzutrennen war. Da das pflanzliche Kompartiment sehr reaktiv sein kann, können auch Metabolite emittiert werden. Um ein möglichst breites Spektrum an Inhaltsstoffen und Konzentrationen erfassen zu können, ist eine Anreicherung an unspezifischen, festen Adsorbentien die Methode der Wahl. Zur Analyse können die Luftinhaltsstoffe thermisch oder mit Lösungsmitteln desorbiert werden. Um nachzuweisen, daß sich die Emissionsrate im Tag/Nacht-Rhythmus ändert, war ein automatisierter Betrieb der Analytik vorgesehen. Ein thermisches Desorptionsverfahren ist für diese Zwecke geeignet. Die klassische Thermodesorption hat aber auch einige Nachteile:

- Möglichkeit des Auftretens von Artefakten durch die katalytische Restaktivität der Sorbentien
- Durch die Sättigungsbeladung mit Hauptkomponenten hervorgerufene Verdrängung von Spurenkomponenten
- Verluste an Analyt durch eine zu langsame bzw. irreversible Desorption von einer großen inneren Oberfläche der Adsorbentien bei begrenzter Desorptionszeit

Vor allem bei polaren Verbindungen ist mit einer geringen Wiederfindungsrate zu rechnen. Alternativ wurde eine Anreicherung an Dickfilmkapillaren mit 50 - 80 µm Filmdicke erwogen, wie sie BICCHI und Mitarbeiter (1989) beschreiben. Die Herstellung solcher Dickfilmkapillaren erfordert eine spezielle Vorrichtung und experimentelle Erfahrung (BLOMBERG & ROERADE 1988). Die Durchbruchvolumina kommerziell erhältlicher Kapillaren bis 15 µm Filmdicke liegen an der Grenze des zur Detektion notwendigen Probenahmevolumens, wenn man eine hypothetische Emissionsrate von 10 pmol Heptan/min und eine Verdünnung mit 14 L/min Luft annimmt (s. Tab. 4-9). Dies würde etwa der TCE-

Untergrundimmissionsrate des Versuches mit Chlorkohlenwasserstoffen entsprechen (Tab. 5-3, S. 147). Zur Detektion würden dann maximal 0,07 pmol Analyt gelangen, die zum Nachweis der zu untersuchenden Emissionen aus Pflanzen ausgereicht hätten.

**Tab. 4-9: Durchbruchvolumina ausgewählter Stoffe auf einer Dickfilmkapillare**  
(aus BICCHI et al. 1989)

Komponente	Durchbruchvolumen
	[mL]
Pentan-2-on	30
n-Butylacetat	60
n-Heptan	100

Kapillare:	Fa. Petrarch, USA
Film:	PS-255 (niedrigmolekulares Methylsilikon)
Filmdicke	15 µm
Innendurchmesser	0,53 mm
Länge:	3 m
Ansaugstrom	10 mL/min
Temperatur	30°C

Von einer Anwendung von Dickfilmkapillaren wurde zum Zeitpunkt der Versuchsplanung auf Grund der damals noch fehlenden Angaben zur Art und Größenordnung der zu erwartenden Konzentrationen abgesehen. Prinzipiell sollte der Einsatz von Dickfilmkapillaren auch zur Anreicherung emittierter Stoffe bei Anwendung dynamischer Gasaustauschkammern erfolgreich sein.

Es existiert eine Vielzahl von Adsorbentien für luftanalytische Untersuchungen. Durch Kombination der verschiedenen Adsorbentien in sogenannten Sandwichpackungen kann ein weiter Siede- und Konzentrationsbereich erfaßt werden. Jedoch stellte sich heraus, daß durch die Temperaturbegrenzung der Desorptionsheizung im Anreicherungsgerät (Preconcentrator 7000, Fa. Entech Instruments Inc., Kalifornien) auf 250°C beispielsweise Kohlenstoffadsorbentien nicht verwendet werden können.

Damit kam nur Tenax<sup>®</sup>, ein poröses Polymer auf der Basis von 2,6 – Diphenylphenol als Adsorbens in Frage. Vorteil von Tenax<sup>®</sup> ist neben seinem guten Adsorptions- und Desorptionseigenschaften eine ausgeprägte Hydrophobie, welche

besonders für die stark wasserhaltigen Emissionsproben der Pflanzen von Bedeutung ist. Tenax<sup>®</sup> weist im Vergleich zu graphitierten Rußen eine etwas erhöhte Adsorptionsaffinität für Verbindungen mit aciden Gruppen auf.

**Tab. 4-10: Eigenschaften von Tenax-TA<sup>®</sup>**

<b>Körnung</b>	60 - 80 mesh
<b>Temperaturobergrenze</b>	350°C (unterschiedliche Angaben)
<b>BET-Oberfläche</b>	35 m <sup>2</sup> /g (SUPELCO 91)
<b>Bereich adsorbierbarer Komponenten bei Raumtemperatur</b>	n-Hexan bis Naphthalin als Beispielsubstanzen (DULSON 1989)
<b>Artefaktbildung bei Desorptionstemperaturen größer 200 °C</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Benzol/Toluol-Spuren durch Zersetzung</li> <li>• in Gegenwart von Feuchtigkeit und Stickoxiden Bildung von Benzaldehyd und Acetophenon (DULSON 1989)</li> </ul>
<b>Lösungsmittelaffinität</b>	gering für Methanol und Wasser

**Tab. 4-11: Durchbruchsvolumina gebräuchlicher Adsorptionsröhrchen mit Innendurchmessern von 4 mm und 10 cm Packungslänge bei 20°C**

Adsorbensmenge pro Röhrchen	Durchbruchsvolumen bei 20°C [L]	
	400 mg Carbotrap <sup>®</sup> b)	150 mg Tenax TA <sup>®</sup>
Ethan	0,01	0,004 <sup>a</sup>
n-Propan	0,02	0,034 <sup>a</sup>
n-Butan	0,180	0,225 <sup>a</sup>
Ameisensäure	-	0,17 <sup>a</sup>
Essigsäure	0,27	2,7 <sup>b</sup>
Isopren	-	1,9 <sup>a</sup>
n-Pentan	2,31	1,2 <sup>a</sup>
2-Methyl-2-propanol	2,67	0,1 <sup>b</sup>
Benzol	4,62	14 <sup>a</sup>
n-Hexan	32,00	7,4 <sup>a</sup>
n-Pentansäure	172,44	146 <sup>b</sup>
Phenol	246,22	--
Chlorbenzol	632,00	22 <sup>b</sup>
Cyclohexanon	816,00	159 <sup>b</sup>
p-Cresol	8240,00	2250 <sup>b</sup>
Benzylamin	8920,00	535 <sup>b</sup>
p-Xylen	16960,00	58 <sup>b</sup>
n-Dekan	1916000,00	2340 <sup>b</sup>
Wasser	-	0,014 <sup>a</sup>

a) berechnet nach experimentellen Werten von MAIER & FIEBER (1988)

b) aus SUPELCO (1986)

Es werden kommerziell eine Reihe von Thermodesorptionsgeräten angeboten, die insbesondere für eine mobile Probenahme zur Immissionsmessung vorgesehen sind. Bei diesen Geräten erfolgt die Probenahme und Anreicherung gleichzeitig und in einer Stufe. Um eine hohe Probenahmefrequenz zu erreichen ist bei einigen mobilen Modellen die anschließende Thermodesorption zusätzlich gerätetechnisch von der Anreicherung getrennt. Die Adsorptionsröhrchen mit einem Innendurchmesser von etwa 4 mm (Tekmar, AMA-Systems, Perkin Elmer u.a.) werden am Probenahmeort beladen und danach zur Analyse in eine Thermodesorptionseinheit überführt. Bei der Anwendung einer einstufigen anreichernden Probenahme zur Anreicherung und Analyse zeitlich schnell veränderlichen Spurenkonzentrationen in Luft ergeben sich meist folgende Probleme:

- Die Probe muß aus Rücksicht auf eine optimale Anreicherung langsam genommen werden (bei einem Innendurchmesser von 4 mm etwa 10 mL/min). Wenn die Dynamik der Konzentrationsänderung erfaßt werden soll, muß die Halbwertszeit der Probenahme wesentlich kleiner als die Halbwertszeit der Konzentrationsänderung sein.
- Die Probe auf dem Adsorbensröhrchen stellt im Allgemeinen ein Unikat dar.
- Die Probe kann durch die nachfolgende Analyse eine hohe Untergrundkontamination erhalten. Beim Transfer des Adsorptionsröhrchens (Konditionieren - Probenahme - Desorption) muß das Röhrchen zumindest kurzzeitig in geöffnetem Zustand der Laborluft ausgesetzt werden. Septenverschlüsse bzw. Trommelanordnungen der Probenahmeröhrchen, die dieser Kontamination vorbeugen sollen (AMA-Systems), sind bei der thermischen Desorption selbst eine Kontaminationsquelle. Flexibel gestaltete Verbindungen neigen oft zu Leckagen. Damit besteht immer die Gefahr der Kontamination der Probe während des Transports bzw. der Analyse durch Undichtigkeiten.
- Bei einer einstufigen anreichernden Probenahme kann das Probenahmeröhrchen zur Erhöhung des Durchbruchsvolumens der flüchtigsten Komponente wegen der Gefahr der Bildung von Kondenswasser in der Regel nicht gekühlt werden.

- Vor allem bei der Anwendung thermisch labilerer Adsorbentien (z. B. gegenüber graphitiertem Ruß) wirkt sich der permanente Kontakt mit Sauerstoff, Wasser und Stickoxiden nachteilig auf die Stabilität und Reinheit des Adsorbens aus. In Blindproben können trotz Spülen des Adsorbens mit Inertgasen vor der Thermodesorption zahlreiche Artefakte nachgewiesen werden.
- Die Adsorbensmenge ist entsprechend dem Probenahmevervolumen zur Erfassung von Luftbestandteilen mit geringem Durchbruchsvolumen großzügig dimensioniert. Liegt ein breites Spektrum an Analyten vor, ist die Adsorbensmenge für stärker adsorbierte Verbindungen meist überdimensioniert (s. Tab. 4-11). Mit zunehmender Adsorbensmenge steigt aber die Restbelastung (Verslechterung der Wiederfindungsrate, weitere Erhöhung des Probenahmevervolumens) und die notwendige Desorptionszeit verlängert sich (Gefahr der Artefaktbildung, s. MANGANI & MASTROGIACOMO 1982). Abhilfe schafft dann meist eine Sandwichpackung mit Adsorbentien gestaffelter Adsorptionsstärke. Vor allem störende Hauptkomponenten wie Wasser und Kohlendioxid erfordern eine Minimierung des Probenahme- und Adsorbensvolumens. Das nachträgliche Splitten der Probe zur Verringerung der in den Gaschromatographen injizierten Wassermenge, wie sie die Fa. Perkin Elmer vorschlägt, zeigt eigentlich nur, daß die adsorbierte Probemenge für die verwendeten empfindlichen Detektoren viel zu hoch ist und die einstufige anreichernde Probenahme ein echtes Hindernis bei der Methodenentwicklung darstellt.

Führt eine mehrstufige Anreicherung ein, können die Adsorptionsbedingungen weitestgehend unabhängig von den Erfordernissen der anreichernden Probenahme gestaltet werden. Eine echte Trennung der adsorptiven Anreicherung von der Probenahme kann durch die Verwendung von Luftprobekanismen erreicht werden.

Ein entsprechendes Gerät der Fa. Entech Instruments (Kalifornien, USA; Abb. s. Anlage 1) wurde für die Versuche verwendet und direkt an die Gasaustauschkammer angeschlossen. Da allein durch die Anwendung einer mehrstufigen Anreicherung ein Probenahmestrom von 150 mL/min und damit eine ausreichend kurze Probenahmezeit von max. 7 min für 1 L Probeluft möglich ist, konnte auf die Verwendung von Probekanismen verzichtet werden.

Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 4-8 dargestellt. Alle Leitungen einschließlich der Adsorptionsröhrchen sind aus silizium-beschichteten Edelstahl (SilcoSteel®, Fa. Restek), die Verbindungen sind totvolumenfrei. Alle Leitungen können zur Reinigung evakuiert, beheizt bzw. mit Stickstoff bei erhöhtem Druck gespült werden. Die Adsorptionsröhrchen sind mit Valco®-Verbindungen fest mit dem Leitungssystem verbunden. Die Gaswege werden durch beheizte Valco®-Ventile geschaltet ( $T_{\max} = 150^{\circ}\text{C}$ ).

Als "Module" werden vom Hersteller austauschbare Kammern bezeichnet, die mit Flüssigstickstoff bzw. einer elektrischen Heizung oder erhitzter Luft thermostatisiert werden. In die Module sind 1/8" Röhrchen als Adsorptionsröhrchen eingesetzt, die hier als "Trap" bezeichnet werden. Mit Hilfe des Gerätes können die Inhaltsstoffe einer Luftprobe mit 3 prinzipiell unterschiedlichen Methoden anreichert werden, die nachfolgend beschrieben werden. Während für die Methodenentwicklung der anreichernden Probenahme auf umfangreiche Literatur zurückgegriffen werden kann, lagen keine Erfahrungen zur Anwendung dieses erstmalig in Deutschland eingeführten Gerätes vor.

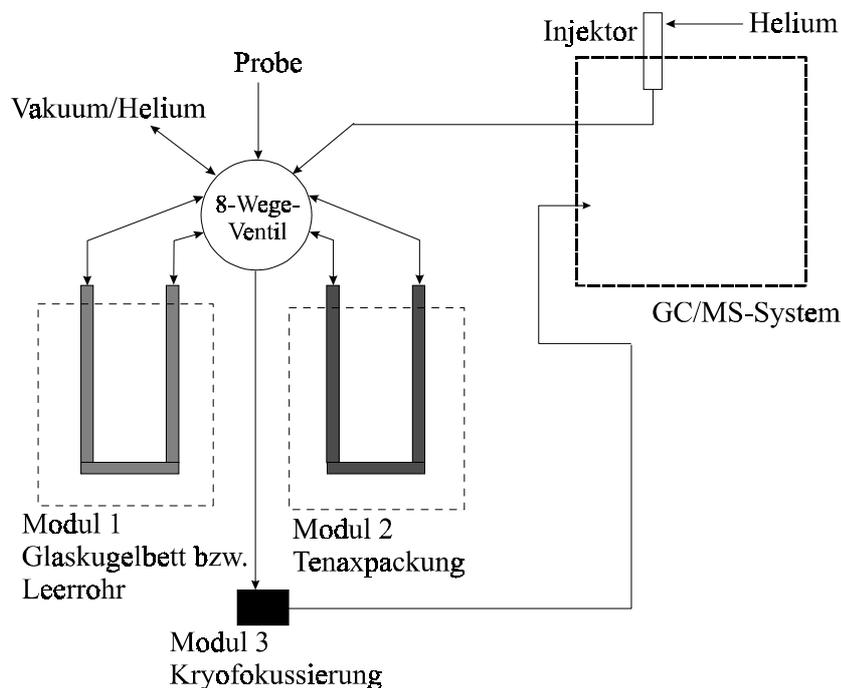
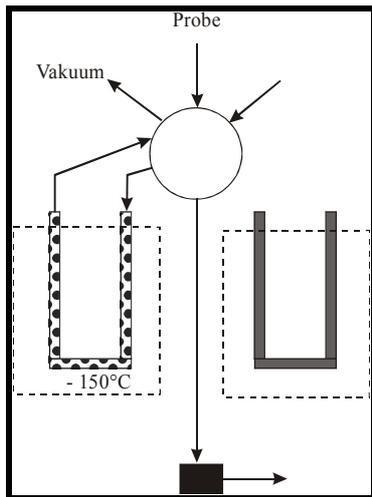
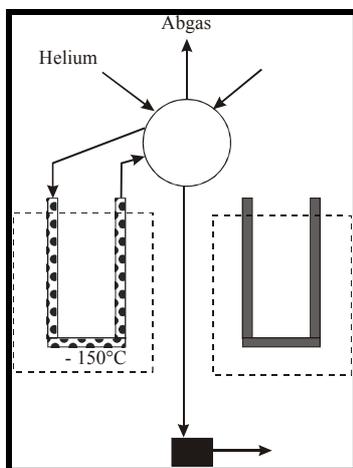


Abb. 4-8: Blockscheema des Anreicherungsgerätes mit angeschlossenem Gaschromatographen

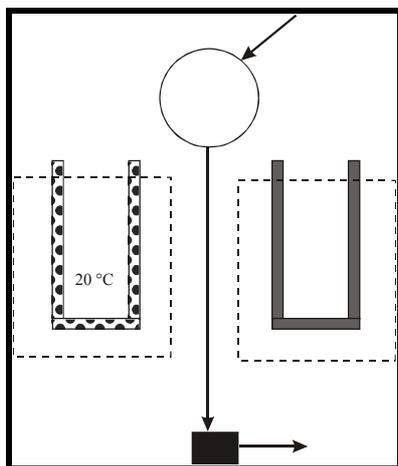
#### 4.5.1 Probenanreicherung durch "Microscale Purge & Trap"



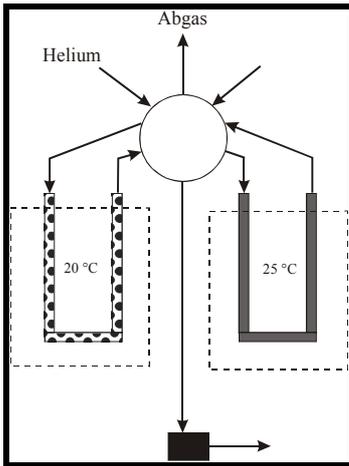
Die Probeluft wird mit einer Pumpe über einen Massendurchflußregler und Volumenintegrator durch das glaskugelgefüllte Trap 1 in Modul 1 angesaugt. Dabei ist das Modul mit Flüssigstickstoff auf  $-150^{\circ}\text{C}$  gekühlt, so daß bis auf Stickstoff, Sauerstoff und die Edelgase alle Komponenten ausfrieren.



Nach diesem Schritt wird Trap 1 bei  $-150^{\circ}\text{C}$  mit Helium gespült, um vor allem Sauerstoff zu entfernen.



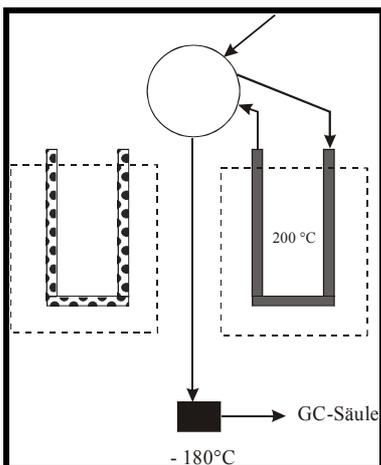
Bei geschlossenem Trap 1 wird die Temperatur in Modul 1 über  $0^{\circ}\text{C}$  (z. B.  $20^{\circ}\text{C}$ ) angehoben, so daß der Hauptbestandteil Wasser flüssig vorliegt.



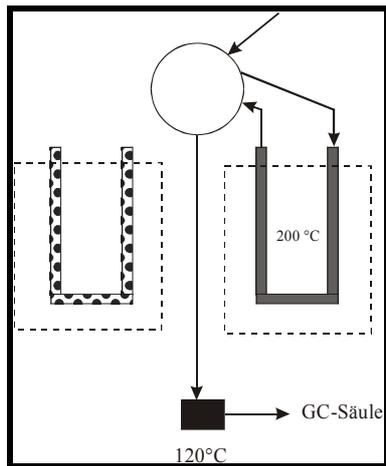
Die bei dieser Temperatur flüchtigen Komponenten werden mit einem definierten Heliumstrom gestrippt und in den adsorbensgefüllten Trap 2 transferiert.

Je nach gewählter Desorptionstemperatur und Dauer des Transfervorgangs bleibt ein großer Teil des Wassers in Modul 1 zurück. Durch die der adsorptiven Anreicherung vorgelagerte kryogene Anreicherung ergeben sich folgende Vorteile:

- Das Adsorbens hat zu keinem Zeitpunkt Kontakt mit den reaktiven Gasen Sauerstoff, Ozon bzw. Stickoxiden.
- Unabhängig von der Feuchte der Originalluftprobe wird das Adsorbens mit einer gleichbleibenden Wassermenge beladen. Verdrängungseffekte durch die Wassermatrix sollten reproduzierbar ausfallen.
- Wasser wird als Hauptkomponente effektiv vor der adsorptiven Anreicherung eliminiert.

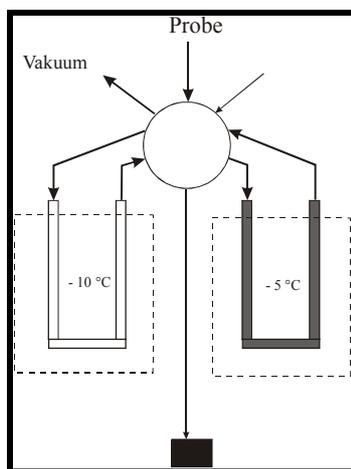


Nach Adsorption in Trap 2 werden die Komponenten bei erhöhter Temperatur (z. B. 200°C) aus Trap 2 desorbiert und mit dem Helium-Trägergasstrom des GC's auf dem zuvor gekühlten Trap 3 (z. B. -180°C) kryofokussiert.



Zur Injektion der Probe auf die Trennkapillare wird Trap 3 mit heißer Luft innerhalb weniger Sekunden auf etwa 80 - 120 °C aufgeheizt. Dazu strömt über ein Magnetventil im Ventilblock aufgeheizter Stickstoff in das Modul 3.

#### 4.5.2 Probenanreicherung durch "Cold Trap Dehydration"

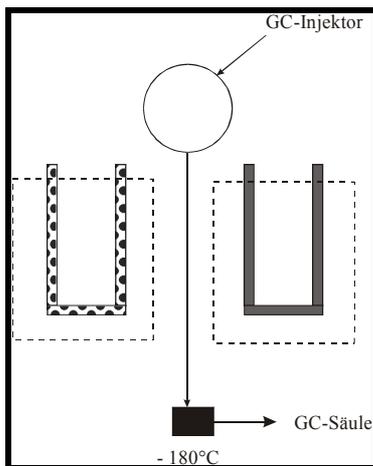


Bei dieser Methode wird vor der adsorptiven Anreicherung im Trap 2 die Probeluft zur Wasser-Elimination in Trap 1 unter den Taupunkt abgekühlt. Trap 1 und Trap 2 sind dazu über das Valco<sup>®</sup>-Ventil in Reihe geschaltet. Die Vakuumpumpe ist mit Trap 2 verbunden. Dabei geht man davon aus, daß auf Grund der hohen Konzentrationsunterschiede zwischen Wasserdampf und Spurenstoffen die Hauptkomponente Wasser selektiv eliminiert wird.

Dadurch, daß bei dieser Methode zum Transfer der Probe von Trap 1 zu Trap 2 Wasser nicht mehr in flüssiger Phase vorhanden sein muß, kann man bei Trap-Temperaturen unter 0°C arbeiten. Damit erreicht man gegenüber einer Anreicherung mit Microscale Purge & Trap eine weitere Absenkung der von Trap 1 zu Trap 2 transferierten Wassermenge. Jedoch ist dabei zu berücksichtigen, daß im Unterschied zu Microscale Purge & Trap das gesamte Probevolumen und nicht nur das geringe Helium-Transferolumen über den Trap geleitet wird. Bei niedrigen Temperaturen sollte die Sorption der Spurenstoffe an den gekühlten Oberflächen eine immer größere Rolle spielen. Deshalb empfiehlt der Hersteller zur Verringerung der Oberfläche statt der Glaskugelfüllung in Trap 1 ein Leerrohr.

Desorption und Injektion der Probe werden wie bei der Anreicherung mit Microscale Purge & Trap gehandhabt.

### 4.5.3 Probenanreicherung durch "Focus only"



Geringe Gasmengen mit höherer Analytkonzentration können über eine Probe-schleife oder mit einer Spritze direkt in das gekühlte Trap 3 dosiert werden.

Diese Methode wurde genutzt, um parallel ohne Änderung der Gerätekonfiguration SPME-Proben (Solid Phase Microextraction) aus der kontaminierten Nährlösung zu vermessen.

## 4.6 Kalibrationen

Für die quantitative Auswertung der Versuche sind sowohl für die Chemikalienkonzentrationen in der Phyllosphärenluft als auch in der Nährlösung Kalibrationen durchzuführen. Während bei einer Kalibration der Konzentrationsmessungen in der Nährlösung der maximale Konzentrationsbereich durch die frisch kontaminierte Nährlösung vorgegeben ist, gab es keinen Anhaltspunkt für den zu erwartenden Konzentrationsbereich der Phyllosphärenproben. Aus diesem Grund war vorgesehen, die Kalibration der Phenol- und CKW-Messungen in Phyllosphärenproben erst nach einem Vorversuch mit den Pflanzen zu kalibrieren. Auf Grund massiver technischer Probleme an dem Anreicherungsgerät von Entech Instruments (fehlerhafte Platinen, instabile Steuerstoftware, Service ohne ausreichende technische Dokumentation) konnte eine exakte Kalibration am massenspektrometrischen Detektor nicht durchgeführt werden. Grundlage der Quantifizierung sind deshalb Einpunktkalibrationen kurz vor Beginn bzw. nach Beendigung der Exposition der Pflanzen.

Die Kalibration wurde mit Hilfe eines Kalibriergases definierter Konzentration durchgeführt. Das Kalibriergas wurde in einer Permeationsquelle erzeugt.

Als Permeationsröhrchen wurden 1,8-mL-Schraubgläser mit teflonbeschichteter Dichtung verwendet. Eine doppelwandige Waschflasche auf einem beheizbaren Magnetrührer wurde als Permeationskammer verwendet (s. Abb. 4-9). Als

Thermostatflüssigkeit wurde Silikonöl eingesetzt, welches mit einem Rührmagneten am Boden bewegt wurde. Die auf Höhe der Permeationsröhrchen im Silikonöl gemessene Temperatur diente zur Steuerung der Heizplatte des Magnetrührers. Mit einer zusätzlichen Mantelheizung aus Heizmanschetten wurde eine gleichmäßige Temperierung des Silikonöls erreicht. Über einen Massendurchflußregler wurde Stickstoff (Hausnetz, Reinheit 5.0) dosiert. Der Stickstoff wurde vor Eintritt in die Permeationskammer mit einer Bypass-Schaltung definiert befeuchtet. Die Kalibriergasfeuchte wird über ein Feinreguliertventil V1 (Abb. 4-9) eingestellt. Eine Abbildung der Permeationsquelle befindet sich in der Anlage 2.

Die Permeationsrate wird im wesentlichen durch den temperaturabhängigen Dampfdruck und den Permeationskoeffizienten beeinflusst und aus einer Differenzwägung der Permeationsröhrchen innerhalb eines Zeitabschnittes bestimmt. (Gl. 4.7).

Mit jedem Permeationsröhrchen wurde ein äquivalentes Leerröhrchen ohne Inhalt in die Permeationskammer gestellt. Zur Wägung (Analysenwaage Sartorius MC 210P) wurden beide Röhrchen 1 h bei Wägeraumtemperatur und Luftfeuchte äquilibriert. Bei der Berechnung der Gewichts-differenz der Permeationsröhrchen wurde die Gewichts-differenz des Leerröhrchen berücksichtigt (Gl. 4.8). Damit sollten vor allem Unterschiede in der Wasserbelegung der Röhrchenoberfläche, die Nullpunktsdrift der Waage und Fehler durch Ausgasungen der verwendeten Kunststoffe ausgeglichen werden.

$$N_P = \frac{A \cdot P \cdot (p^0 - p^M)}{x} = \frac{\Delta m}{\Delta t}$$

**Gl. 4.7**

$N_P$	Permeationsrate [g/s]	$p_M$	Partialdruck in der Mischkammer [Pa]
$x$	Wandstärke der Dichtung [m]	$p_0$	Partialdruck der reinen Komponente [Pa]
$P$	Permeationskoeffizient [g/ Pa s m]	$\Delta m$	Gewichtsdifferenz zwischen zwei Wägungen im Zeitabstand $\Delta t$
$A$	innere Oberfläche der Dichtung [m <sup>2</sup> ]		

$$\Delta m = (m_p^1 - m_p^2) - (m_L^1 - m_L^2)$$

Gl. 4.8

$m_p^1$  Gewicht des Permeationsröhrchens zum Zeitpunkt  $t_1$

$m_L^2$  Gewicht des Leerröhrchens zum Zeitpunkt  $t_2$

$t_2 > t_1$

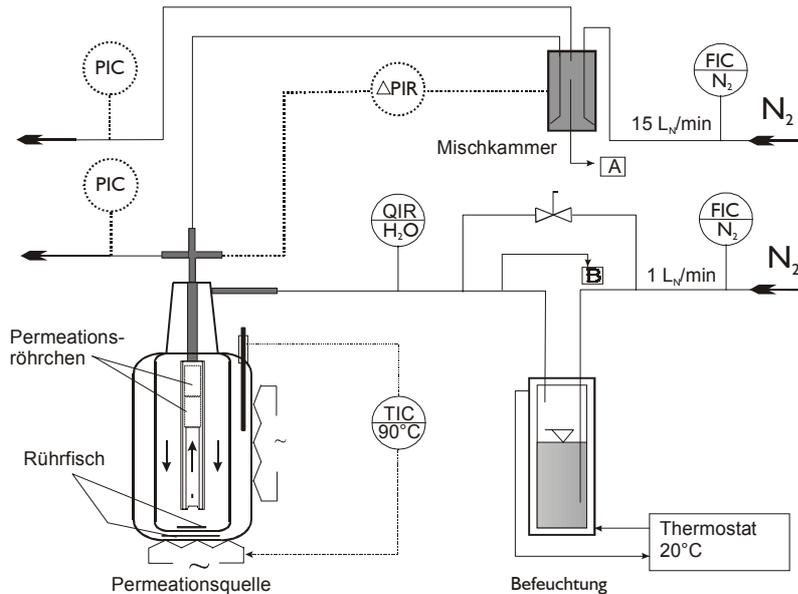


Abb. 4-9: Fließschema der Kalibriereinrichtung

A Probenahmestelle für Kalibriergas (s. Text)

B Probenahmestelle für Befeuchtung Trap 1 (s. Text)

.....Alternativvorschlag (s. Text)

Die Permeationsrate kann in gewissen Grenzen durch die Wahl der Temperatur in der Permeationskammer beeinflusst werden. Sind die Permeationsraten bei mindestens zwei verschiedenen Temperaturen experimentell bestimmt worden, kann man nach Gl. 4.10 die Temperatur  $T^2$  für eine gewünschte Permeationsrate  $N_p^2$  ermitteln.

$$\lg N_p^1 = \lg N_p^0 + a \cdot (T^1 - T^0)$$

Gl. 4.9

$$T^2 = \frac{\lg \frac{N_p^2}{N_p^0}}{a} + T^0$$

- $T$  Temperatur in der Permeationskammer  
 $a$  Röhrenspezifische Konstante

Die Anpassung der Permeationstemperatur zur Erzeugung eines definierten Kalibriergases ist allerdings nur eingeschränkt möglich. Die Permeationsraten können in Abhängigkeit von der Genauigkeit der Analysenwaage nur in einem ausreichendem zeitlichen Abstand von etwa 14 Tagen bestimmt werden. Eine Änderung der Permeationstemperatur und anschließende Bestimmung der sich einstellenden Permeationsrate und spezifischen Konstante  $a$  beansprucht damit mehrere Monate und wurde nur im Ausnahmefall vorgenommen. Somit mußte eine Temperatur gefunden werden, bei der die Permeationsrate der am langsamsten permeierenden Verbindung (26DMPh) gerade noch für die Kalibration der Messungen ausreicht. Die auf 90 °C festgelegte Permeationstemperatur ergab aber bei den CKW's, wie die späteren durchgeführten Messungen zeigten, zu hohe Permeationsraten.

Die von den Röhren emittierten Stoffmengen werden mit dem Stickstoffstrom zur Probenahmestelle des Anreicherungsgerätes transportiert. Die Schadstoffkonzentration des Kalibriergases wird nach Gl. 4.11 berechnet.

$$c_A = \frac{N_P}{F_{N_2}}$$

- $c_A$  Chemikalienkonzentration im Kalibriergas [ng/L<sub>N</sub>]  
 $F_{N_2}$  Stickstoffvolumenstrom aus der Permeationsquelle [L<sub>N</sub>/min]

Um ein Kalibriergas mit der gewünschten niedrigen Analytkonzentration zu generieren, wird der Stickstoffstrom durch die Permeationskammer variiert oder ein konstanter Stickstoffstrom aus der Permeationskammer in einer Mischkammer mit einem zweiten definierten Stickstoffstrom verdünnt (s. Abb. 4-9). Oft sind die Permeationsraten zur Erzeugung geeigneter Kalibriergase für Spurenmessungen so hoch, daß mit sehr großen Reinstickstoffströmen zur Verdünnung gearbeitet werden muß.

In Abb. 4-9 ist auf eine Lösung dieses Problems verwiesen, die jedoch in dieser Form nicht mehr realisiert werden konnte. Wird der Druck in der Permeations- und in der Mischkammer durch Hinterdruckregler im Abstrom konstant gehalten, kann

man über eine deaktivierte fused-silica-Kapillare den Abstrom der Permeationskammer mit einem hohen Splitverhältnis teilen. Der Volumenstrom aus der fused-silica-Kapillare berechnet sich aus der Kapillarlänge, dem Kapillardurchmesser und der Druckdifferenz nach dem HAGEN-POISEUILLESchen Gesetz (Gl. 4.12).

$$F = \frac{\Delta p \cdot \pi \cdot r^4}{8 \cdot L \cdot \eta}$$

Gl. 4.12

$F$	Volumenstrom des Trägergases
$\Delta p$	Druckdifferenz
$r$	Kapillarinne Durchmesser
$L$	Kapillarlänge
$\eta$	dyn. Viskosität des Trägergases

#### 4.6.1 Methodenentwicklung und Kalibration zur 2,6-Dimethylphenol-Messung in der Phyllosphärenluft

26DMPh wurde mit der Microscal Purge & Trap-Methode angereichert (s. Abschn. 4.5.1, S.112). Um das Potential dieser Methode auszuloten, wurde zunächst eine Abschätzung der Ausbeuten verschiedener Stoffe beim Transfer von Trap 1 zu Trap 2 (Purge-Schritt) vorgenommen. Die Ausbeute ist hier als Verhältnis der nach Trap 2 transferierten zur im Probevolumen enthaltenen Stoffmenge definiert. Bei der Berechnung der Ausbeute  $Y$  kann man auf Modelle der konventionellen Purge & Trap-Methode (DROZD & NOVÁK 1979) zurückgreifen (Gl. 4.13).

$$Y = \frac{n_i^t}{n_i^0} = 1 - e^{-\frac{F \cdot t}{V_g + K_{WA} \cdot V_L}}$$

$$V_g = \pi \cdot r^2 \cdot L$$

$$V_L = V_P \cdot c_W^A \cdot \frac{M_W}{\delta_W}$$

$$V_{95} = 3 \cdot (V_g + K_{WA} \cdot V_L)$$

Gl. 4.13

$Y$	Purgeausbeute [mol/mol]
$n_i^t$	Nach Trap 1 transferierte Stoffmenge des Analyten $i$
$n_i^0$	In der Luftprobe enthaltene Stoffmenge des Analyten $i$
$F$	Heliumvolumenstrom [L/min]

- $t$  Purge-Zeit [min]  
 $K_{WA}$  Verteilungskoeffizient Wasser/Luft (wird auch für die Verteilung Helium/Wasser angenommen)  
 $V_g$  Freier Gasraum in Trap 1 [L]  
 $L$  Freie Weite im Trap 1 [dm]  
 $r$  Innenradius von Trap 1  
 $V_l$  Kondensiertes Wasservolumen der Probe [L]  
 $V_p$  Volumen der Luftprobe [L]  
 $c_w^A$  Wasserkonzentration in der Luftprobe [mol/L]  
 $V_{95}$  Purge-Volumen für eine Purge-Ausbeute von 95 Mol%

Die Wasserkonzentration der Luftprobe wurde nach der Magnus-Formel (Gl. 4.5, S. 93) berechnet

In Tab. 4-12 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Die stärker flüchtigen CKW werden schon bei einem Purge-Gasvolumen von wenigen Millilitern nahezu vollständig in den mit Adsorbens gefüllten Trap übertragen, während das Purge-Volumen für eine 95 %ige Purge-Ausbeute des 26DMPH 450 mL beträgt. Dabei wird gleichzeitig etwa die Hälfte des in Trap 1 kondensierten Wassers transferiert, jedoch sollten auf Grund des geringen Durchbruchsvolumens von Wasser auf Tenax (s. Tab. 4-11, S. 109) nur 2 Mol% auf dem Adsorbens in Trap 2 verbleiben. Die Ausbeuten für Wasser sind deshalb für höhere Purge-Volumina als das Durchbruchsvolumen von Wasser auf Tenax bei 20°C Adsorbenstemperatur in Klammern gesetzt. Geht man davon aus, daß die in Trap 1 transferierten Stoffmengen flüchtiger organischer Stoffe nahezu vollständig adsorbiert werden, kann die Anreicherung durch eine Kombination aus einem Purge- und einem anschließenden Trap-Schritt auch für polare Stoffe aus feuchter Luft effektiv sein.

**Tab. 4-12: Berechnete Purge-Ausbeuten  $Y$  beim Transfer von Trap 1 zu Trap 2 (Methode "Microscale-Purge & Trap")**

	<b>Wasser</b>	<b>TCE</b>	<b>CB</b>	<b>12DCB</b>	<b>26DMPH</b>
$K_{WA}$ (25°C)	43478	2,47	6,71	12,04	8928
$V_{95}$ [mL]	2145	1,6	1,8	2,1	442
$V_{He}$ [mL]	<b>Purgeausbeute [Mol %]</b>				
14	1,9	100	100	100	9,0
20	(2,7)	100	100	100	12,7
40	(5,4)	100	100	100	23,8
100	(13,0)	100	100	100	49,3
450	(46,1)	100	100	100	95,0

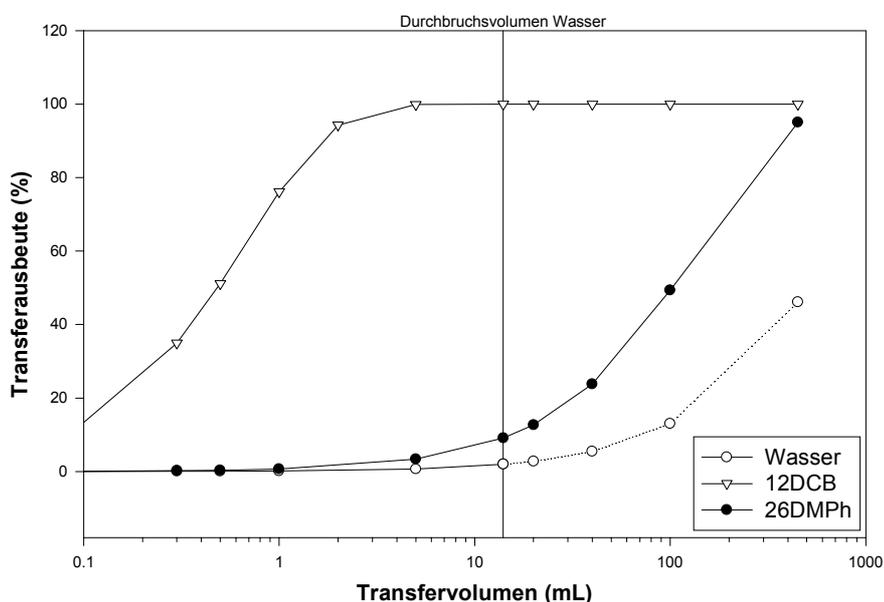
Bei den Ausbeuten in Klammern ist das Durchbruchsvolumen des Trap 2 (Tenax) bereits überschritten

Probenahmevolumen: 1 L  
 Desorptionstemperatur Modul 1: 25°C  
 rel. Luftfeuchte der Luftprobe (s. a. Tab. 5-2, S. 143) 73,4 % (24,5°C)  
 Wassermenge in 1 Liter Probe 16,4 mg

Dimensionen Trap 1

Gesamtlänge 36 cm, Packungslänge 20 cm, Innendurchmesser 2 mm, Glaskugelfüllung  
 Leervolumen  $V_g$  ca.  $5,0 \text{ E}^{-4} \text{ L}$

Neben der Desorptionstemperatur von Trap 1 und dem Purge-Volumen an Helium, das individuell hinsichtlich der Wasser-Elimination und der zu untersuchenden Komponenten angepaßt werden kann, ist auch die Adsorptionstemperatur in Modul 2 entscheidend für Effektivität und Selektivität der Anreicherung (s. Abb. 4-11).

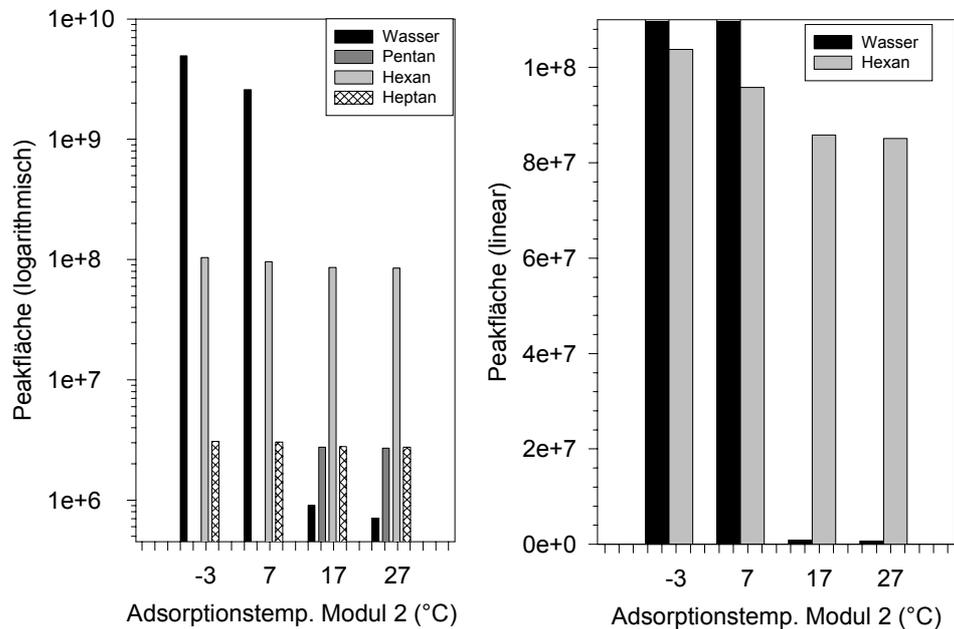


**Abb. 4-10: Berechnete Purge-Ausbeuten in Abhängigkeit vom Purge-Volumen**

Durchbruchsvolumen Wasser: für 150 mg Tenax in Trap 2 bei 20°C Adsorptionstemperatur

Bei 20 °C Adsorptionstemperatur würde mit dem Originaltrap (154 mg Tenax-TA®) Wasser schon bei einem Heliumtransfervolumen von 14 mL durchbrechen. Das bedeutet, daß bei einer Desorptionstemperatur von 25°C in Trap 1 und einer Adsorptionstemperatur von 20°C in Trap 2 von ursprünglich 16 mg Wasser in der Probe (Beispielrechnung Tab. 4-12) nur noch 0,3 mg adsorbiert wären. Diese Wassermenge sollte für eine GC/MS-Analyse noch weiter verringert werden. Hier wäre eine zusätzliche Spülung mit trockenem Helium in Adsorptionsrichtung angebracht, was durch die Steuersoftware des Herstellers allerdings nicht vorgesehen

ist.



**Abb. 4-11: Einfluß der Adsorptionstemperatur im Modul 2 auf die detektierte Substanzkonzentration**

Anreicherungsbedingungen:

- Desorptionstemperatur in Modul 1: +2°C
- Transfervolumen 40 mL He, 10 mL/min
- Desorptionstemperatur Modul 2: 200°C
- GC: HP 6890
- Detektor: TCD

Die Temperatur in Modul 1 muß immer unter der Adsorptionstemperatur in Modul 2 liegen, da sonst das Wasser kondensiert (Abb. 4-11, Trap 2 bei -3°C). Die weiterhin hohen Wassermengen bei einer höheren Adsorptionstemperatur von 7°C in Trap 2 (Trap 1 bei +2°C) deuten darauf hin, daß trotzdem Wasser kondensierte. Dies konnte auf eine Aerosolbildung bei der Desorption in Trap 1 infolge einer fehlerhaften Temperaturmessung zurückgeführt werden. Die Temperaturen werden an der Rohrwandung des Traps und nicht im Adsorberbett selbst gemessen. Unglücklicherweise stellte sich erst nach mehreren Versuchen heraus, daß wahrscheinlich durch einen fehlerhaften analog/digital-Meßwertumwandler alle

Temperaturen grundsätzlich um 7 - 12 K niedrigerer angezeigt wurden. Weder der amerikanische Hersteller noch der Händler in Deutschland sah sich in der Lage, diesen Fehler zu beheben. So mußte die Anzeigedifferenz nach Äquilibration des gesamten Gerätes auf Raumtemperatur bei jeder Messung berücksichtigt werden.

Da dieser Fehler erst nach Abschluß der Versuche mit *Mentha aquatica* entdeckt wurde, wurde das Gerät zur Anreicherung von 26DMPH mit der Microscale Purge & Trap-Methode nicht optimal eingestellt (Parameter s. Anlage 5).

Unberücksichtigt blieb bisher die Situation bei der Desorption der Probe nach einer Kryofokussierung in Modul 3.

In Vorversuchen mit 26DMPH-exponierten Kalmus (*Acorus calamus*) konnte beobachtet werden, daß die 26DMPH-Konzentration in der Phyllosphärenluft nachts (ohne Beleuchtung) auf nahe Null sank. Ein Teil der gemessenen Konzentrationsunterschiede muß auf einen Matrixeffekt zurückgeführt werden. Durch die Änderung der Transpirationsrate hat die Phyllosphärenluft einen schwankenden Feuchtegehalt zwischen 9 bis 16 mg/L. Ist das Kalibriergas absolut trocken, konnte 26DMPH nur bei hohen Konzentrationen nachgewiesen werden.

Die Adsorption organischer Spuren an Behälter- und Leitungsoberflächen verringert sich mit der Befeuchtung des Trägergases. Es ist auch anzunehmen, daß die Wasserbenetzung der Glaskugeloberfläche in Trap 1 Einfluß auf die Effektivität des Purgeschrittes hat. Der Matrixeinfluß der Feuchtigkeit in der Luftprobe verringerte sich, wenn vor der Anreicherung der Probe aus der Probenahmestelle B (s. Abb. 4-9) 10 mL feuchten Stickstoffs (24 mg Wasser/L) über Trap 1 geleitet wurde. Der Einfluß einer geringen zusätzlichen Wasserdosierung konnte jedoch wegen Ausfall des Gerätes nicht weiter systematisch untersucht werden.

Um zu prüfen, ob mit dieser modifizierten Anreicherungs-methode prinzipiell 26DMPH-Konzentrationen in der Phyllosphäre unter realen Bedingungen erfaßt werden, wurden die Kalibriergase und die Phyllosphärenluft über den auf - 88°C gekühlten Trap 1 in folgender Reihenfolge geleitet:

- 1) 10 mL befeuchteter Stickstoff (24 mg Wasser/L)
- 2) 10 mL Kalibriergas (9 mg Wasser/L), interner Standard mit 26DMPH und 25DMPH aus Permeationsquelle
- 3) 150 mL Phyllosphärenluft (8,8 - 16,5 mg Wasser/L) einer mit *Mentha aquatica* besetzten Kammer

Das Kalibriergas wurde direkt von der Permeationsquelle ohne zusätzliche Verdünnung in das Anreicherungsgerät geführt. Der Stickstoffstrom in der Permeationskammer wurde auf 920 mL<sub>N</sub>/min eingestellt. Damit ergibt sich bei einer Permeationsrate von 83 ng/min (s. Tab. 4-13) eine 26DMPH-Konzentration des Kalibriergases zu 92 ng/L.

**Tab. 4-13: Durch Differenzmessungen ermittelte 26DMPH-Permeationsraten**

Meßtag	Permeationsrate [ng/min]
200	85
214	74
228	101
242	94
256	77
270	79
284	75
298	99
312	61
326	87
Mittelwert	83 ± 12

Die Meßtage sind ab der Einrichtung des Permeationskammer am 13.6.97 gerechnet

Über 24 Stunden wurden stündlich Proben genommen und das Ionenstrom-Signal am Massenspektrometer aufgezeichnet (Abb. 4-12). Das Massenspektrometer wurde im "multiple ion mode" betrieben. Zur quantitativen Auswertung des 26DMPH-Peaks wurde die Ionenspur m/z= 122 verwendet. Die weiteren Methodenparameter sind in Anlage 6 tabellarisch aufgelistet.

Bei einer gleichbleibenden 26DMPH-Menge von 920 pg in Trap 1 ändert sich das Detektorsignal in Abhängigkeit von der Luftfeuchte der mit dem Standard dosierten Phyllosphärenluft. Um diesen Matrixeffekt mathematisch auszugleichen, wurde für den gemessenen Bereich ein linearer Zusammenhang zwischen Luftfeuchte der Probe und dem 26DMPH-Signal angenommen. Da die Versuche wegen Ausfall des Meßgerätes nicht mit weiteren 26DMPH-Konzentrationen im Kalibriergas fortgesetzt werden konnten, mußte eine Einpunktkalibration vorgenommen werden. Die in Abb. 4-13 dargestellten Kalibrationsfaktoren wurden für jeden einzelnen Meßwert nach Gl. 4.14 berechnet und eine lineare Regression mit der zur Meßzeit aktuellen Probenluftfeuchte vorgenommen.

$$a = \frac{m_{26DMPH}}{A_{Ion122}}$$

Gl. 4.14

$m_{26DMPH}$  Masse der im internen Standard enthaltenen Phenolmenge (pg)

$A_{Ion122}$  Peakflächenäquivalent der Ionenspur m/z 122

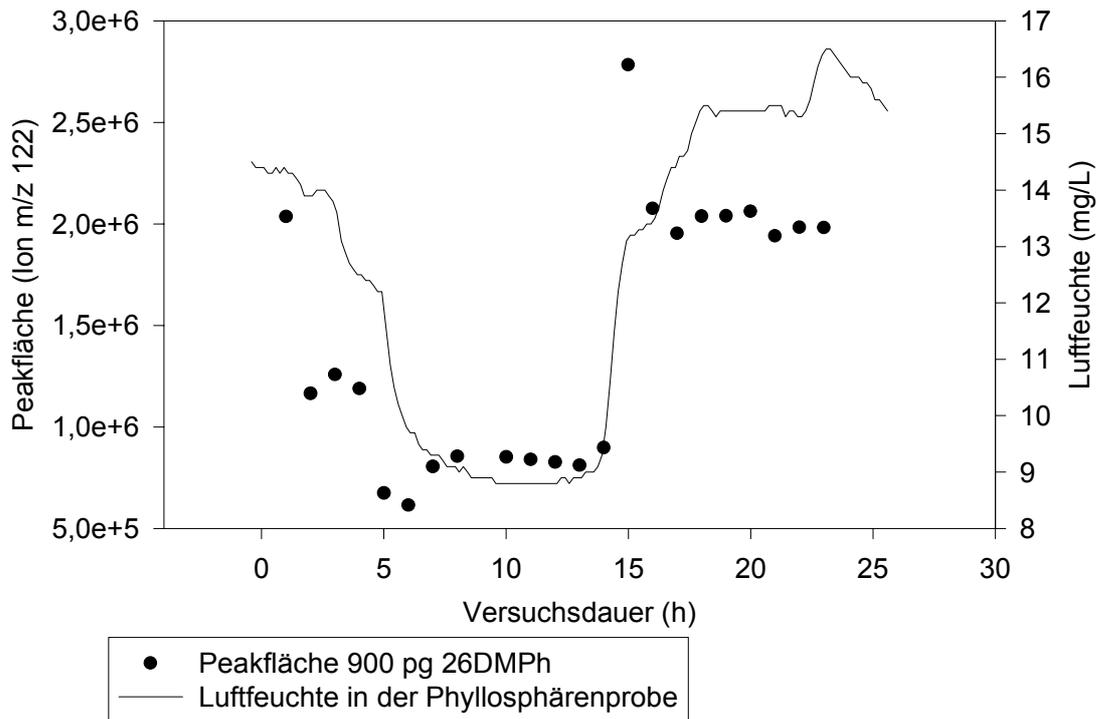


Abb. 4-12: Peakflächen und Luftfeuchten der Phyllosphärenluft während der 26DMPH-Kalibration

Somit berechnet sich die 26DMPH-Probenmenge zu:

$$m_{26DMPH} = (a \cdot c_{H_2O} + b) \cdot A_{Ion122}$$

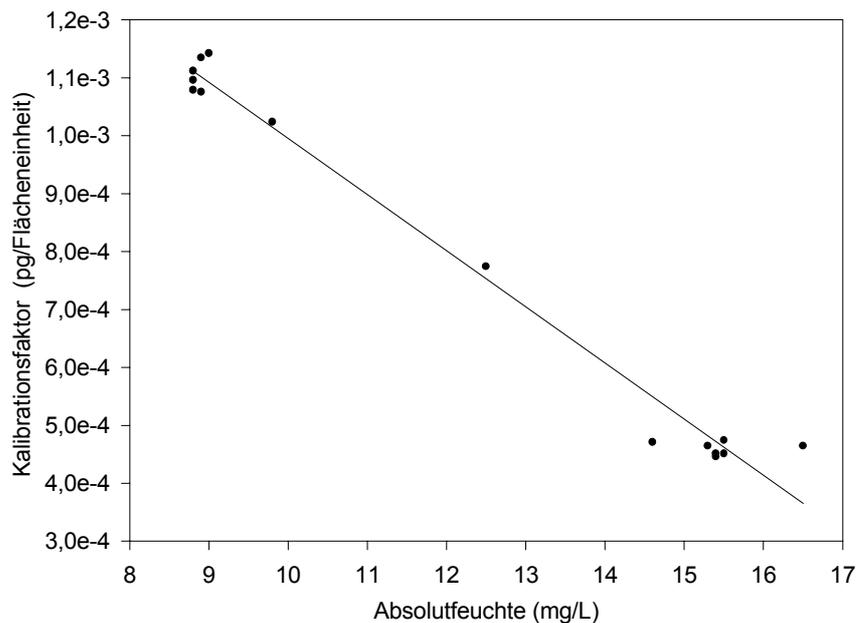
Gl. 4.15

$a = -9,7 \text{ E-}5 \text{ [ng L/mg]}$

$b = 1,964 \text{ E-}3 \text{ [ng]}$

Einschränkend muß an dieser Stelle gesagt werden, daß eine Korrelation des Kalibrierfaktor mit der Luftfeuchte der Probe nur eine "Notlösung" sein kann. Eine Äquilibration der Leitungen vor der Probenahme durch Spülen mit Probegas führte nicht zum Erfolg. Die Ursache des Matrixeinflusses ist nicht vollständig geklärt. Eine nachträgliche Analyse der Chromatogramme (s. Abb. 4-14, S. 128) und

Methodenparameter ergab, daß die Desorptionstemperatur in Trap 3 mit ca. 80°C auf Grund eines Fehlers in der Meßelektronik zu niedrig war. Je niedriger die Desorptionstemperatur ist, desto langsamer werden die Stoffe in Abhängigkeit von ihren Verdampfungsenthalpien in die Gasphase übergehen. 26DMPH hat von allen untersuchten Stoffen die höchste Verdampfungsenthalpie (s. Tab. 4-14). Im Unterschied zu den Gleichgewichtsbetrachtungen in Abschn. 4.5 (S. 107) werden bei den realen Messungen mit höherer Luftfeuchte der Probenluft zunehmend Wasser zu Trap 3 transferiert. Dieses Wasser kann insofern einen günstigen Einfluß auf die Desorption des 26DMPH nehmen, da durch Azeotropbildung (Phenole) die Verdampfungsenthalpie des Gemisches niedriger als die der reinen Komponente ist. Vor allem werden aber adsorptionsaktive Stellen in der Transferleitung durch das schneller verdampfende Wasser besetzt. Bei geringer Wassermenge und niedriger Desorptionstemperatur kann der Peak ein Tailing aufweisen, wie es in Abb. 4-14 (rechts) zu erkennen ist.



**Abb. 4-13: Abhängigkeit des Kalibrationsfaktors von der aktuellen Luftfeuchte der Phyllophärenprobe (Einpunktkalibration)**

Tab. 4-14: Verdampfungsenthalpien ausgewählter Stoffe (aus LIDE & KEHIAIAN 1994)

Komponente	Siedetemperatur (K)	Verdampfungsenthalpie (298.15K) kJ/mol
Benzol	353	34
TCE	394	34
CB	405	41
Wasser	373	44
12DCB	453	50
Phenol	455	58
26DMPH	474	75

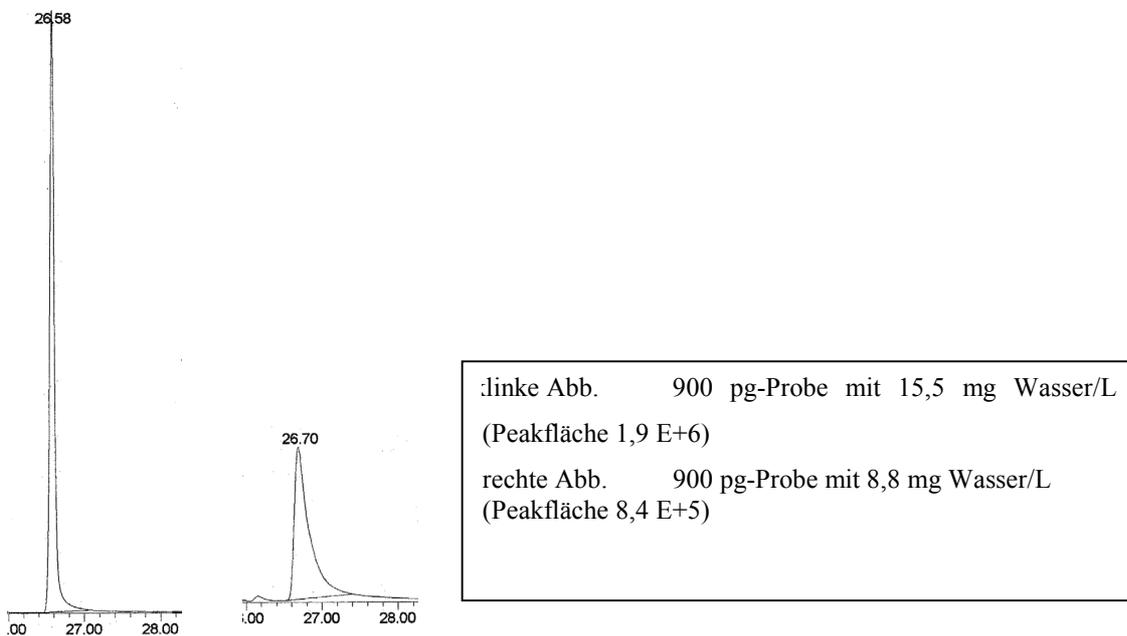


Abb. 4-14: 26DMPH-Peak (TIC) der Kalibrationsmessungen bei hohem und niedrigem Wassergehalt der Probe

Die Messungen an der exponierten Pflanze (*Mentha aquatica*) wurden mit identischen Methodenparametern und dem gleichen Probenvolumen (150 mL) durchgeführt (s. Abschn. 5.1, S. 138).

#### 4.6.2 Chlororganika in der Phyllosphärenluft

Die Anreicherung der gegenüber 26DMPh geringer polaren Chlorkohlenwasserstoffe bereitete weniger Probleme. Zur Anreicherung der CKW's wurde die Methode "Cold

Trap Dehydration” angewendet.

Da die Turbomolekularpumpe des Massenspektrometers 4 Tage nach Beginn der CKW-Emissionsversuche für Monate ausfiel, konnte nicht wie vorgesehen eine Kalibration nach Abschluß der Versuchsreihe durchgeführt werden. Um dennoch zu einer quantitativen Aussage zu gelangen, wurden die Meßwerte eines zuvor durchgeführten Versuches zur CKW-Absorption in Blättern ausgewertet, der nachfolgend beschrieben wird.

Die Permeationsraten der CKW wurden 4 Monate vor dem Versuch kontrolliert (s. Tab. 4-18). Die Permeationskammer wurde mit einem befeuchteten Stickstoffstrom von 1015 mL/min durchströmt. Dieser Gasstrom wurde in den Frischluftstrom von 14 L/min dosiert und gelangte so direkt in die mit einer Iris-Pflanze besetzte Kammer. Es wurde sowohl die kontaminierte Frisch- als auch die Phyllosphärenluft über 40 h beprobt. Die Parameter der Anreicherung, gaschromatographischen Trennung und MS-Detektion sind in der Anlage 6 aufgeführt. Das Probevolumen entsprach mit 3 L den späteren Messungen zur Phytovolatilisation.

**Tab. 4-15: Durch Differenzmessungen ermittelte CKW-Permeationsraten**

Meßtag	TCE	CB	12DCB
361	1797	2230	4551
375	1794	2229	4555
389	1777	2257	4565
403	1800	2240	4567
417	1815	2238	4563
431	1795	2251	4566
445	1794	2253	4554
459	1800	2226	4554
473	1817	2236	4540
487	1812	2254	4557
Mittelwert [ng/min]	1800 ± 12	2241 ± 11	4557 ± 8

Das ursprüngliche Ziel dieser Messungen war herauszufinden, ob durch die Pflanze in nennenswertem Umfang die CKW aus der Luft absorbiert werden. Bei den Messungen in der kontaminierten Frischluft kann man davon ausgehen, daß die aus der Permeationsquelle emittierten Stoffe ohne Verluste (Reaktion, Adsorption) auf Grund der direkten Zuführung in beschichteten Edelstahlrohren (SilcoSteel<sup>®</sup>, Fa. Restek) an die Probenahmestelle *E* (s. Abb. 4-9) gelangen. Die CKW-Mengen im

Probenvolumen sollten aus den Permeationsraten und den dosierten Stickstoff- und Luftvolumenströmen berechenbaren Mengen entsprechen (Tab. 4-16). Die CKW-Menge in der kontaminierten Phyllosphärenluft kann sich durch Adsorption auf der Glas- und Blattoberfläche und durch Absorption in der Paraffin-Trennschicht in der Kammer verringern.

**Tab. 4-16: CKW-Konzentrationen und -mengen in der Probeluft**

	$c_{\text{CKW}}$ [ng/L]	$m_{\text{CKW}}$ [ng]
Trichlorethylen (TCE)	120	360
Chlorbenzol (CB)	149	448
1.2-Dichlorbenzol (12DCB)	304	911

$c_{\text{CKW}}$  CKW-Konzentration in der Blattraumluf

$m_{\text{CKW}}$  CKW-Menge in 3L Probeluft

Werden die lipophilen Chlorkohlenwasserstoffe an der Paraffinschicht sorbiert, sollte die Konzentration im Kreislaufgas geringer als in der Frischluft sein. Wie aus Tab. 4-17 und Abb. 4-15 hervorgeht, sind die Meßwerte der Frischluft- und Kreislaufgasproben nahezu gleich. Es sind weder Adsorptionsverluste feststellbar, noch hat der im Tagesrhythmus wechselnde Wassergehalt der Phyllosphärenproben (5 - 13 mg/L) einen Einfluß. Diese Meßwerte wurden für eine Einpunktkalibration verwendet (Gl. 4.16).

$$a = \frac{m}{A_{SI}}$$

**Gl. 4.16**

$A_{SI}$  Peakfläche des charakteristischen Ionenspursignals am Massenspektrometer

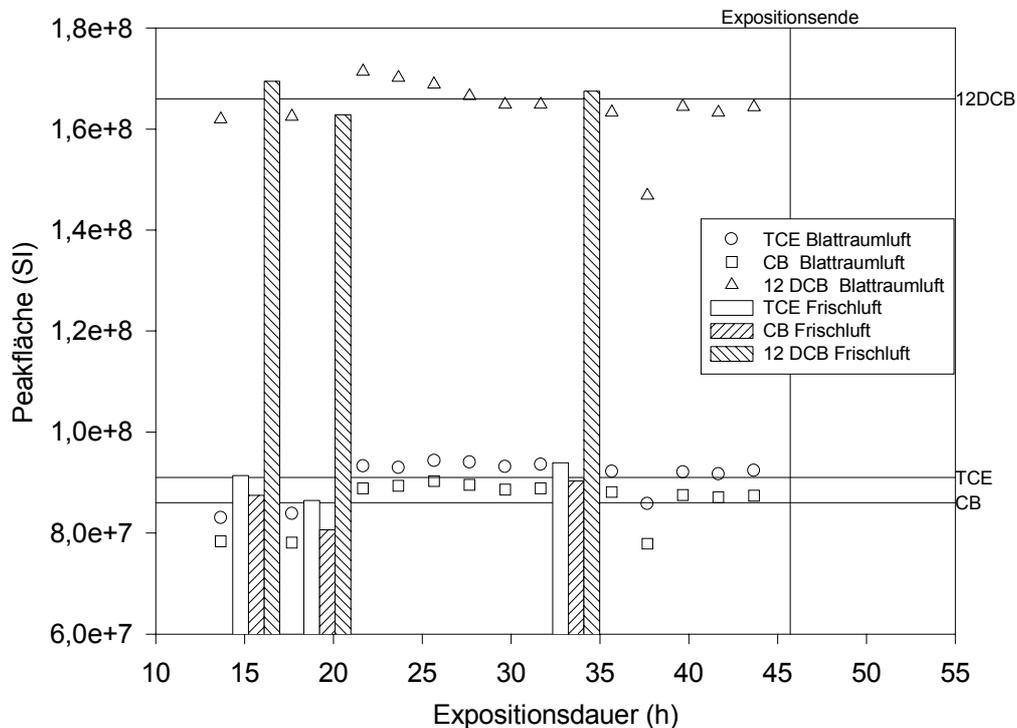
$m$  dem Anreicherungsgerät zugeführte Analytmenge (ng)

$a$  Kalibrierfaktor

Einschränkend muß aber darauf hingewiesen werden, daß in den späteren Versuchen zur Phytovolatilisation Emissionsraten im Bereich von wenigen ng/min gemessen wurden, so daß dieser Test nicht ausreicht, um einen Einfluß der Absorption in der Paraffinschicht auf die Messungen vollständig auszuschließen.

**Tab. 4-17: Mittelwerte und Standardabweichungen der Peakflächen aus der Frisch- und Phyllospärenluft und daraus abgeleitete Kalibrierfaktoren**

Komponente	TCE	CB	12DCB	
Ion m/z	130	112	146	Zahl der Meßwerte
Frischluft	9,0 E+7 ± 3,8 E+6	8,6 E+7 ± 5,0 E+6	1,66 E+8 ± 3,4 E+7	3
Phyllospärenluft	9,3 E+7 ± 8,8 E+5	8,8 E+7 ± 1,0 E+6	1,66 E+8 ± 2,9 E+6	10
Mittelwert	9,2 E+7 ± 2,0 E+6	8,8 E+7 ± 2,5 E+6	1,66 E+8 ± 2,9 E+6	13
Kalibrierfaktor (ng/Flächeneinheit)	3,9 E-6 ± 9,0 E-8	5,1 E-6 ± 1,5 E-7	5,5 E-6 ± 9,5 E-8	13



**Abb. 4-15: Peakflächen der CKW aus den Frischluft- bzw. Blatttraumproben (Kreislaufgas) nach Dosierung kontaminierter Frischluft**

Versuchsbedingungen:

- Frischluftdosierung 14 L/min
- Stickstoffstrom aus der Permeationsquelle 1,015 L/min

Die gerundeten Kalibrierfaktoren wurden für alle weiteren Messungen am Massenspektrometer verwendet.

Um den laufenden Versuch nach Ausfall der Turbomolekularpumpe des Massenspektrometers fortführen zu können, wurden die Luftproben mit einem bereits mit dem Gerätesystem gekoppelten Mikrowärmeleitfähigkeitsdetektor (TCD) vermessen. Da die CKW-Konzentrationen im Blattraum einer kontaminierten Pflanze (s. Abschn. 5.2, S. 145) nach Messungen mit dem Massenspektrometer äußerst gering ausfielen, wurde zur Kalibration des TCD der Stickstoffstrom aus der Permeationsquelle über ein T-Stück mit Reinluft aus dem Nullluftgenerator von maximal 15 L/min verdünnt. Alle Leitungen wurden auf ca. 40°C erwärmt. Aus dieser verdünnten Kalibrierluft wurden jeweils 5, 10 und 25 Milliliter in das Anreicherungsgerät überführt. Um die reale Probenahme mit 3 L Probeluft zu simulieren, wurden anschließend das zu 3 L fehlende Volumen als Reinluft über den Trap geleitet. Damit soll sich der Analyt wie bei einer 3-L-Luftprobe mit dem gleichen Analytgehalt über die Tenax<sup>®</sup>-Schüttung verteilen. Für diese Kalibration wurde die Permeationsrate einmalig vermessen (Tab. 4-18).

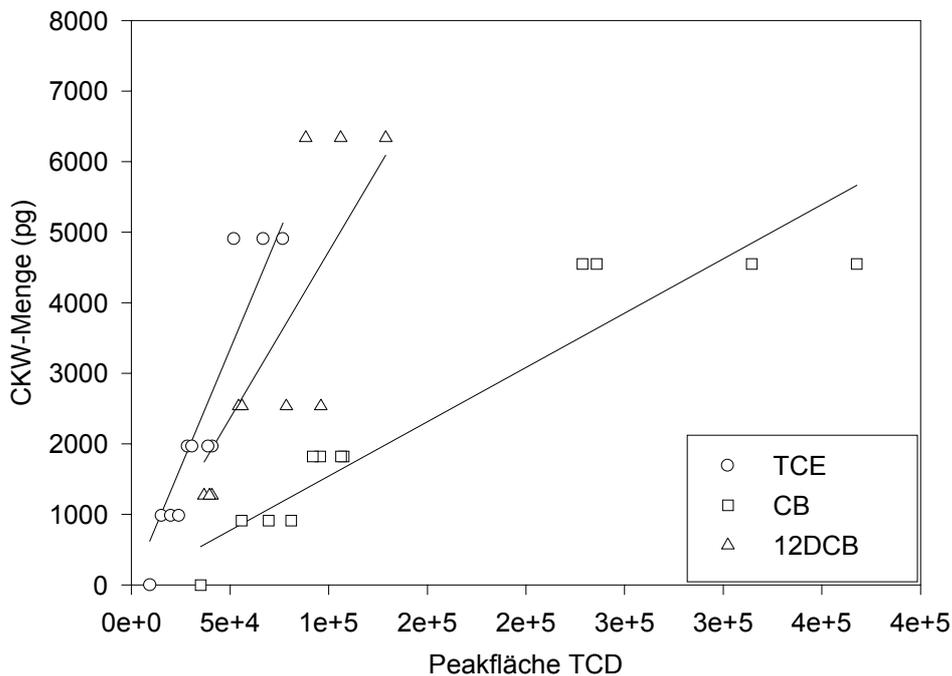


Abb. 4-16: Kalibration des Wärmeleitfähigkeitsdetektors

**Tab. 4-18: Durch Differenzmessungen ermittelte CKW-Permeationsraten (für GC/TCD-Messungen)**

Komponente	TCE	CB	12DCB
Permeationsrate [ng/min]	2800	3020	3900
Konz. in Kalibrierluft [ng/L]	182	196	253

Permeationsstrom: 251 mL/min angefeuchteter Stickstoff 5.0

Verdünnungsstrom: 15171 mL/min Reinluft

Die Kalibrationsgeraden wurden durch den Koordinatenursprung gelegt. Der Kalibrationsfaktor entspricht dem Geradenanstieg entsprechend Gl. 4.16 (s. Tab. 4-19).

**Tab. 4-19: Kalibrationsfaktoren für den TCD**

	TCE	CB	12DCB
Kalibrationsfaktor (pg/Fläche)	0,0154	0,0667	0,0473

#### 4.6.3 Kalibration der 2,6-Dimethylphenol-Messungen in der Nährlösung

Phenole zeigen im nahen UV-Bereich (200 - 400 nm) eine gut detektierbare Absorption, so daß sich die UV-Absorption zur schnellen Kontrolle der aktuellen 26DMPH-Konzentration in der Nährlösung eignet. Als Referenzlösung diene unkontaminierte Nährlösung. Die Methodenparameter sind in Tab. 4-20 aufgeführt. Zur Kalibration wurde die Absorption bei 269 nm verwendet. Um möglichst sicherzustellen, daß in der Nährlösung nur 26DMPH detektiert wird, wurde im Bereich von 240 - 290 nm gescannt.

**Tab. 4-20: Methodenparameter zur Konzentrationsbestimmung von 26DMPH in der Nährlösung**

UV/Vis-Spektrometer:	Unicam UV4-100 Fa. Nicolet Instrument GmbH
Bandbreite:	1 nm
Datenintervall:	1 nm
Scangeschwindigkeit:	10 nm/min
Scanbereich:	240-290 nm
Referenzprobe:	frische Nährlösung
Schichtdicke:	1 cm

Es wurden die Extinktionen der Kalibrierlösungen von 0 - 15 mg/L vermessen. Die 26DMPH-Konzentration  $c_{26DMPH}$  ergibt sich aus der Extinktion  $E_{269}$  bei 269 nm zu:

$$c_{26DMPH} = a \cdot E_{269} - b$$

$$c_{26DMPH} \quad [\text{mg/L}]$$

$$a = 115,9$$

$$b = 0,8$$

#### 4.6.4 Kalibration der CKW-Konzentrationsmessung in der Nährlösung

Auch hier war eine schnelle Analyse zur Kontrolle der Konzentration und Bilanzierung der CKW's im Wurzelraum notwendig. Mit der Solid-Phase-Microextraction (CHAI et al. 1993) ist es möglich, praktisch lösungsmittelfrei Organika aus wäßrigen Lösungen zu extrahieren. Die von der festen Phase desorbierten Probenmengen sind dementsprechend gering, so daß eine direkte Injektion ohne Kontamination des für die Spurenanalytik konfigurierten Analysensystem möglich ist. Am Anreicherungsgerät wurde die in Abschn. 4.5.3 (S. 116) beschriebene Methode "Focus only" angewendet. Damit konnte die Gerätekonfiguration sowohl zur Analyse der Luft- als auch der Nährlösungsproben unverändert genutzt werden.

Die Nährlösungsproben werden über Septenverschlüsse mit einer Spritze an den Probenahmestellen A und B entnommen (s. Abb. 4-7, S. 105). Mit einem Spritzenvorsatz (Minisart-SRP, SM17558K, 0,2  $\mu\text{m}$ ,  $\varnothing$  15 mm, PTFE-Membran) wird die Lösung filtriert und in eine 4-mL-Probeflasche mit Schraubverschluß und Teflon-dichtung gegeben. Die Flasche wird randvoll gefüllt und mit einem 2 x 2 mm glasummantelten Rührstäbchen versehen. Das Probefläschchen wird auf einem Magnetrührer (200 UpM) positioniert und die SPME-Faser eingeführt. Die Faser verbleibt 40 min in der gerührten Lösung (entspricht der Analysendauer) und wird danach für 30 Sekunden in einem mit bidestilliertem Wasser gefüllten 4 mL-Probefläschchen gespült. Anschließend wird die Faser in den auf 250°C temperierten Injektor des Gaschromatographen eingebracht. Die desorbierten Verbindungen werden in dem auf -180°C gekühlten Trap 3 auf einer 320  $\mu\text{m}$  deaktivierten Kapillare fokussiert (Fa. Restek, Hydroguard,  $\varnothing$  530  $\mu\text{m}$ ). Nach einer Desorptionszeit von 5

min wird das Analysenprogramm des GC über ein Start/Stop-Kabel zeitgleich mit Aufheizen des Trap 3 begonnen. Die Methodenparameter der Anreicherung und Analyse der CKW sind in den Anlagen 7 und 8 aufgeführt.

Zur Kalibration wurde frische Nährlösung (24 g Hekaphos spezial auf 30,8 L Leitungswasser) mit einer aus gleichen Volumenanteilen bestehenden CKW-Mischung versetzt und im Ultraschallbad gelöst (Tab. 4-21). Anschließend wurde die Lösung über einen 0,2 µm PTFE-Filter in ein 4-mL-Probefläschchen überführt.

**Tab. 4-21: Zusammensetzung der Kalibrierlösungen**

CKW gesamt mg/L	TCE mg/L	CB mg/L	12DCB mg/L
5	1,9	1,7	1,4
10	3,8	3,4	2,8
15	5,7	5,1	4,2
20	7,6	6,8	5,7

Zur quantitativen Auswertung der Chromatogramme wurden die Ionenspuren der Molekülonen verwendet und entsprechend Gl. 4.17 die Meßwerte einer linearen Regression unterzogen (s. Abb. 4-17 und Tab. 4-22).

$$c = a \cdot A_{SI}$$

**Gl. 4.17**

- $c$  CKW-Konzentration [mg/L]
- $A_{SI}$  Peakfläche des Ionenspursignals
- $a$  Kalibrationsfaktor [mg/L]

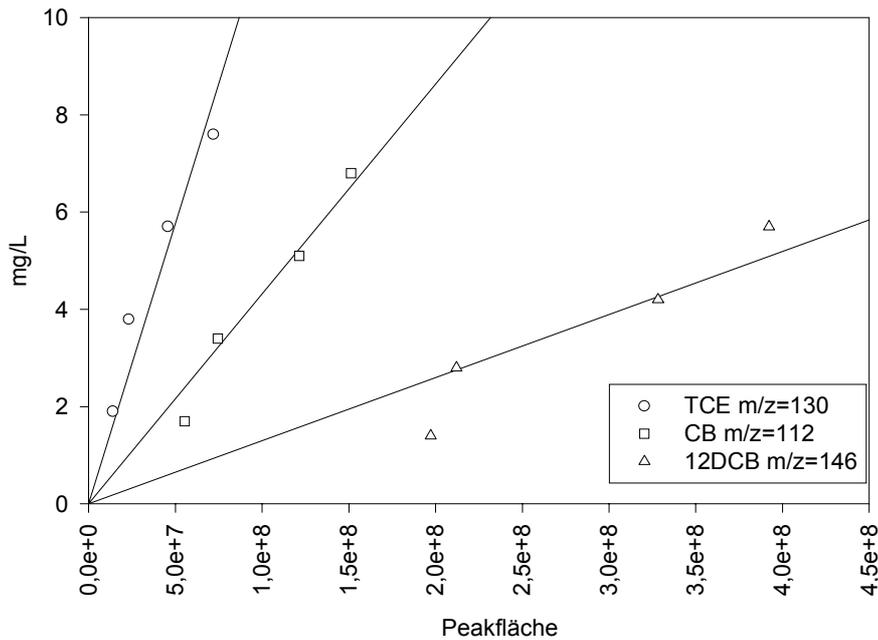


Abb. 4-17: Kalibration der SPME-Analysen für die CKW in der Nährlösung

Werte für Faser 2

Tab. 4-22: Kalibrierfaktoren verwendeter SPME-Polyacrylat-Fasern (85 µm) für Nährlösungsproben

	Kalibrierfaktor		
	TCE	CB	12DCB
Ion m/z	130	112	146
Faser 1	1,9200E-7	7,8000E-8	2,7000E-8
Faser 2	1,1500E-7	4,3000E-8	1,3000E-8
Faser 3	8,0510E-6	2,9840E-6	1,0770E-6

Über den gesamten Versuchszeitraum wurde mit 3 Fasern gearbeitet. Die Kalibrationen zeigen ein deutlich unterschiedliches Verhalten der einzelnen Fasern. Trotz Filtration der Lösungen setzten sich an der Oberfläche der Faser mikroskopisch kleine organische Partikel ab, die nach Pyrolyse im Injektor wahrscheinlich daß Sorptionverhalten der Fasern beeinflussten. Die Partikel stammen wahrscheinlich aus der Umgebungsluft im Technikum. Die Kalibrationen sind deshalb nur für diese Faser und für wenige Analysen verwendbar. Die Verwendbarkeit der Kalibrationen war auch dadurch stark eingeschränkt, da sich der Glasfaserträger der Fasern 1 und 3 vom Metallstempel chargenbedingt nach kurzer Zeit ablöste. Für die Versuche kam deshalb nur die Kalibration für Faser 2 zur Anwendung.

Die weitere Kalibration mußte wegen Ausfall des Massenspektrometers abgebrochen werden. Die späteren Analysen der Nährlösung im Wurzelraum ergaben Konzentrationen kleiner 2 mg/L je Einzelkomponente. Hier hätte eine zusätzliche Verdünnungsreihe für den unteren Konzentrationsbereich aufgenommen werden müssen.

## 5 Versuchsergebnisse und Diskussion

### 5.1 Exposition einer Wasserröhrichtpflanze mit 2,6-Dimethylphenol

Ausgangspunkt der Untersuchungen war eine Publikation über die Phenol-Emission von *Scirpus lacustris L.* (SEIDEL & KICKUTH 1965). 2,6-Dimethylphenol wurde auf Grund seiner effektiveren Aufnahme durch die Pflanze gegenüber Phenol als Modellsubstanz aus der Gruppe der phenolischen Verbindungen ausgewählt (ausgewählte Stoffdaten s. Anlage 12). Die Versuchsbedingungen sind tabellarisch in der Anlage 13 zusammengefaßt.

Da der Versuchsstand noch nicht für eine kontinuierliche Dosierung kontaminierter Nährlösung eingerichtet war, sollte zunächst mit einer einmaligen Applikation von 26DMPH ein batch-Versuch durchgeführt werden. Bei der Durchführung von batch-Versuchen ist zu beachten, daß die Halbwertszeit der Konzentrationsänderung im Wurzelraum größer als die Halbwertszeit der Konzentrationsänderung in der Pflanze sein sollte, möchte man eine Emissionsrate in Abhängigkeit von der Chemikalienkonzentration im Wurzelraum bestimmen. In Vorversuchen mit einer Konzentration von 10 mg/L in der Nährlösung im Wurzelraum (600 mL) wurde 26DMPH mit einer Halbwertszeit von ca. 4 h aus der Nährlösung eliminiert. Nach Modellrechnungen (s. Abschn. 6.2, S. 169) sollte sich eine stationäre 26DMPH-Konzentration in der Pflanze mit einer Halbwertszeit von 1,5 Stunden einstellen. Um diese Konzentrationsabhängigkeit messen zu können, muß die Halbwertszeit der durch vorwiegend mikrobielle Umsetzungen verursachte Konzentrationsänderung im Wurzelraum wesentlich länger sein.

Nimmt man einen mikrobiellen Abbau des 26DMPH überwiegend im Wurzelraum an, sollte sich die Halbwertszeit der Konzentrationsänderung in der Nährlösung durch eine Vergrößerung des Nährlösungsvolumens außerhalb des Wurzelraumes erhöhen. Diese Annahme konnte nach Einbau eines Zwischenbehälters mit einem Fassungsvermögen von 30,8 L in den Nährlösungskreislauf bestätigt werden. Spätere

Berechnungen der 26DMPH-Konzentrationsabnahme im Wurzelraum ergaben für diese Versuchsanordnung eine Halbwertszeit von etwa 52 Stunden (s. S. 165).

Zu Beginn des Versuches wurden 317 mg 26DMPH im Vorratsbehälter gelöst und ein Nährlösungsumlauf von ca. 200 mL/min eingestellt. Ab diesem Zeitpunkt (21:00 Uhr) wurde die Pflanze noch 1 h mit ca. 90  $\mu\text{mol/s m}^2$  beleuchtet, danach schloß sich eine 9-stündige Nachtphase an. Ein Anstieg der 26DMPH-Konzentration im Blattraum der Kammer ist erst mit dem Einschalten der künstlichen Beleuchtung zu beobachten. Die Emissionsrate in der Dunkelphase nach Expositionsbeginn liegt zwischen 0 - 3  $\text{nmol/h m}^2$ . Es ist erkennbar, daß diese Emissionsrate innerhalb von 10 Stunden leicht ansteigt (s. Abb. 5-1). Die Meßwerte der Emissionsrate bei eingeschalteter Beleuchtung streuen im Vergleich zu den Dunkelemissionsraten wahrscheinlich auf Grund der Matrixeffekte bei der Analyse stärker (s. Abschn. 4.6.1, S. 120). Die durchschnittlichen Emissionsraten ändern sich mit der Schadstoffkonzentration im Wurzelraum und in der Blattraumluft (s. Abb. 5-1 und Tab. 5-1).

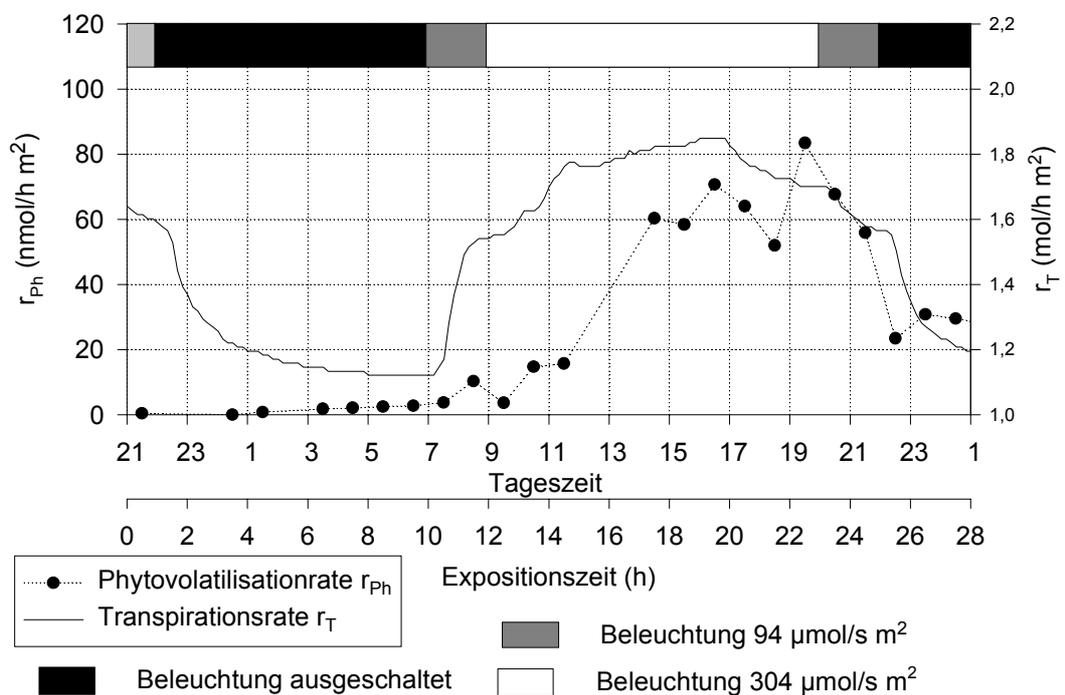
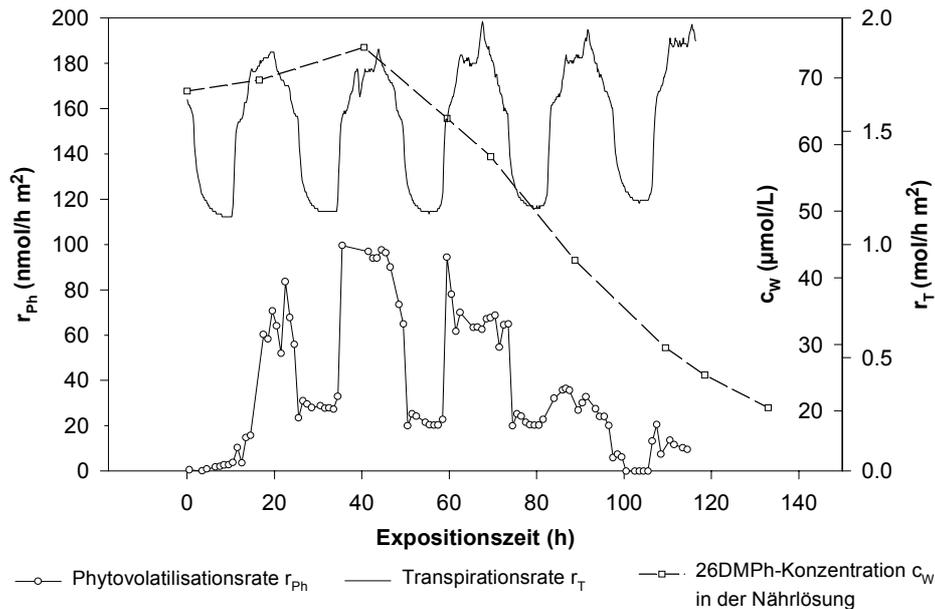


Abb. 5-1: Beginn der 26DMPH-Emission nach Kontamination des Wurzelraumes



**Abb. 5-2: Phytovolatilisation von 26DMPH einer exponierten Wasserrminze**

Die leicht ansteigende 26DMPH-Konzentration in der Nährlösung ist möglicherweise auf eine schnellere Wasseraufnahme durch die Pflanze gegenüber 26DMPH und auf eine lag-Phase des mikrobiellen Abbaus zurückzuführen.

**Tab. 5-1: Spezifische 26DMPH-Emissionsraten  $r_{ph}$  über Tag- und Nachtstunden gemittelt**

	Zeitraum	$r_{ph}$	$c_w$	$c_A$
	h	nmol/h m <sup>2</sup>	µmol/L	pmol/L
<b>Nacht</b>	0-10	2 ± 1	68	0,9
<b>Tag</b>	17-25	64 ± 10	69	28,9
<b>Nacht</b>	25-34	28 ± 0,5	74	12,6
<b>Tag</b>	35-46	95 ± 3	74	42,8
<b>Nacht</b>	51-58	21 ± 1,1	67	9,5
<b>Tag</b>	59-70	64 ± 4	58	28,9
<b>Nacht</b>	73-82	20 ± 0,5	50	9,0
<b>Tag</b>	86-90	32 ± 4	42	14,4

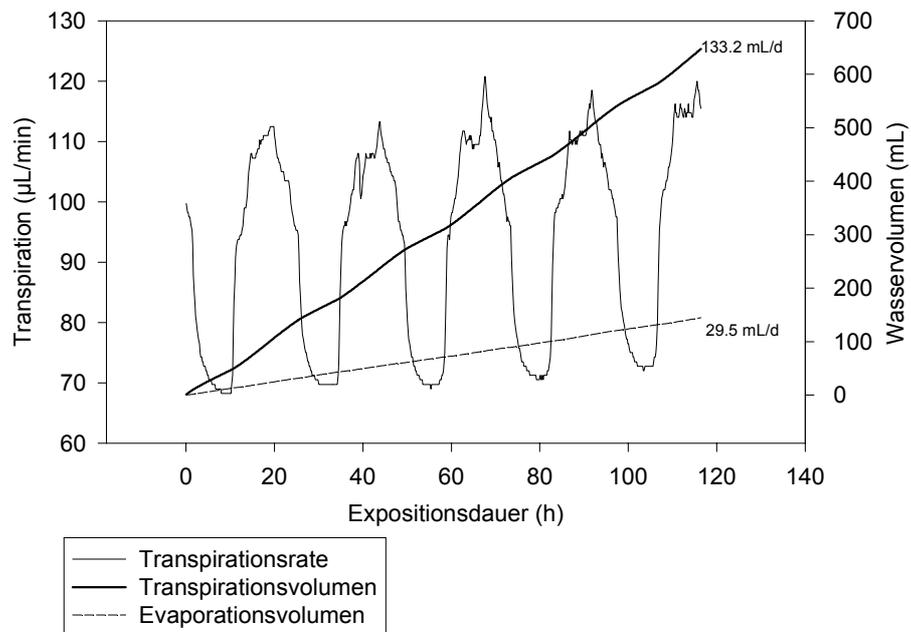
$r_{ph}$  ist auf eine einseitige Blattfläche von 0,203 m<sup>2</sup> bezogen

$c_w$  26DMPH-Konzentration in der Nährlösung

$c_A$  26DMPH-Konzentration in der Blattraumluft

Zur Berechnung der durchschnittlichen Transpirationsrate wurde über alle im

Versuchszeitraum gemessenen Transpirationsraten integriert und der Anstieg der kumulativen Transpiration bestimmt (s. Abb. 5-3). Daraus ergibt sich eine durchschnittliche spezifische Transpirationsrate von  $1,5 \text{ mol/h m}^2$  ( $133 \text{ mL/d}$ ) bei einer Beleuchtungsdauer von 15 h mit ca.  $300 \text{ } \mu\text{mol/s m}^2$ .



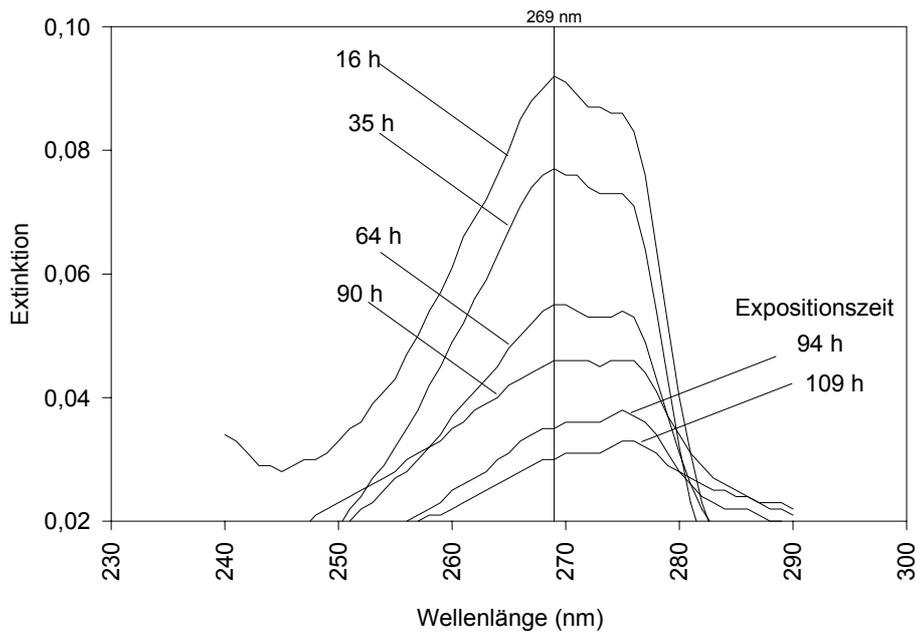
**Abb. 5-3: Aus den Luftfeuchtemessungen bestimmtes kumulatives Transpirations- und Evaporationsvolumen**

Mit beiden Analysenmethoden konnten keine Metabolite detektiert werden.

Durch die Trennung von Blatt- und Wurzelraum konnte durch Messung der Luftfeuchte in der Abluft die spezifische Evaporationsrate bestimmt werden. Setzt man eine Austauschfläche von  $0,0113 \text{ m}^2$  bei einem Kammerdurchmesser von 12 cm voraus, werden ca.  $6 \text{ mol/h m}^2$  bei einer Windgeschwindigkeit von  $0,026 \text{ m/s}$  und einer durchschnittlichen Temperatur von  $27^\circ\text{C}$  evaporiert. Durch den hohen Blattflächenindex von ca.  $18 \text{ m}^2/\text{m}^2$  im Experiment (in natürlichen Feuchtgebieten  $7 - 11 \text{ m}^2/\text{m}^2$ ) würde die 4,5fache Wassermenge durch die Pflanzen im Vergleich zur offenen Wasseroberfläche verdunsten ( $27 \text{ mol/h m}^2$  bepflanztter Fläche).

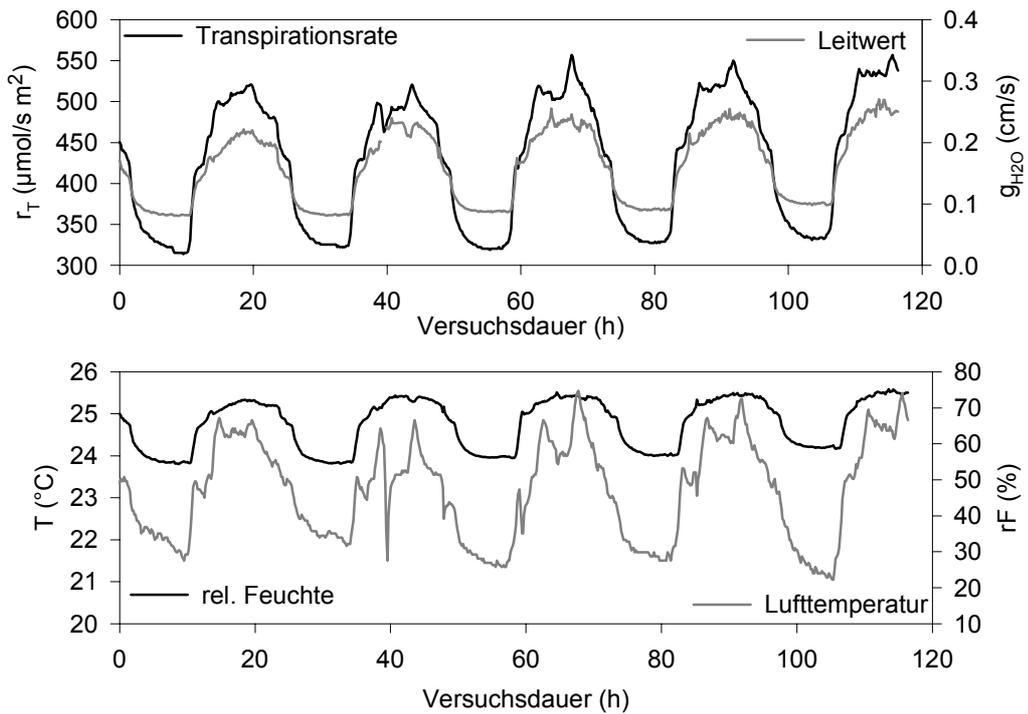
Die Konzentrationsabnahme an 26DMPh in der Nährlösung wurde spektroskopisch unmittelbar nach der Probenahme verfolgt (s. Abb. 5-4). Um eventuell

auftretende Metabolite zu erfassen, wurden in Vorversuchen Nährlösungsproben flüssigchromatographisch untersucht (Methodenbeschreibung s. Anlage 11). Bei 277 nm wurde 26DMPH detektiert, während bei 325 nm Hydrochinone detektiert werden sollten. Hydrochinone werden intermediär bei der Oxidation von Phenolen in Pflanzen (HARBORNE 1995, S. 33) als auch mikrobiell (EWERS et al. 1989) gebildet.



**Abb. 5-4:Spektrogramme der Nährlösungsproben in Abhängigkeit von der Expositionszeit von *Mentha aquatica* mit 26DMPH**

Zum Vergleich mit dem Versuch an einer kontaminierten Iris-Pflanze wurden die Gesamtleitwerte für Wasser nach Gl. 4.4 berechnet (Abb. 5-5). Die Gesamtleitwerte für Wasser (Tab. 5-2) liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte (Tab. 4-4, S. 93).



**Abb. 5-5: Transpirationsrate und Gesamtleitwert für Wasser von *Mentha aquatica***

Die Transpirationsrate und der Gesamtleitwert sind auf die einseitige Blattfläche bezogen (Frischluftdosierung 7,5 L<sub>N</sub>/min)

**Tab. 5-2: Experimentell bestimmte Wasser-Gesamtleitwerte *g* für *Mentha aquatica***

<b>Beobachtungszeitraum</b>	20.2.- 25.2.98	
<b>Frischluftzufuhr</b>	7,5 L <sub>N</sub> /min	
	Tageswerte von 13:00-17:00	Nachtwerte von 03:00-07:00
<b>Gesamtleitwert für Wasser [cm/s], Mittelwert</b>	0,239±0,013	0,090 ± 0,006
<b>relative Luftfeuchte [%]</b>	73,4 ± 0,7	56,7 ± 1,5
<b>Kammertemperatur [°C]</b>	24,5 ± 0,6	21,6 ± 0,3
<b>Transpirationsrate μmol/s m<sup>2</sup></b>	522 ± 20	328 ± 6

## 5.2 Exposition einer Sumpfschwertlilie mit Chlorkohlenwasserstoffen

Im Zusammenhang mit der Altlastenproblematik auf dem ehemaligen Industriestandort "Chemiekombinat Bitterfeld" wurden mit Unterbrechungen von Mai '98 bis September '98 Messungen mit den dort auftretenden Kontaminanten Trichlorethylen, Chlorbenzol und 1.2-Dichlorbenzol durchgeführt. In der Anlage 13 sind alle wesentlichen Versuchsbedingungen und Parameter der verwendeten Pflanze zusammengefaßt. Alle drei Stoffe werden als wassergefährdend entsprechend dem Wasserhaushaltsgesetz eingestuft (§7 WHG). Die Analyse einer Sickerwasserprobe aus der Deponie Antonie vom 3.11.97 (Analyse UFZ, Sektion Analytik) ergibt CKW-Konzentrationen von:

9,53 mg/L Trichlorethylen  
4,73 mg/L Chlorbenzol  
2,79 mg/L. 1.2-Dichlorbenzol.

Für die Versuche wurde die Nährlösung mit diesen Hauptkomponenten kontaminiert und kontinuierlich in den Wurzelraum dosiert.

Diese Chlorkohlenwasserstoffe sind im Vergleich zu 26DMPH wesentlich flüchtiger. Eine Auswahl der Stoffdaten der verwendeten CKW sind in der Anlage 12 angegeben. Bei einer Sanierung können diese Stoffe aus dem kontaminierten Wasser gestrippt und mit Aktivkohlefiltern gesammelt werden (STUPP 1998, HOFFMANN & VIEDT 1998). Bei einigen Stoffen, wie z. B. TCE, können sich schwer zu reinigenden Schadstofflinsen im Boden ausbilden (DNAPL, Dense Nonaqueous Phase Liquids), die eine permanente Kontaminationsquelle für das Grundwasser darstellen. Über Jahrzehnte müßten die Anlagen zur Bodenluftabsaugung in Betrieb sein. Mehrere Arbeitsgruppen schlagen deshalb vor, zur Dekontamination oberflächennaher Grundwässer Baumpflanzungen einzusetzen (NEWMAN et al. 1997, GORDON et al. 1998A, B). Dabei wird vorausgesetzt, daß durch die Bepflanzung ohne zusätzlichen Energieaufwand der Wassertransport in Richtung Bodenoberfläche im Vergleich zum unbepflanzten Boden drastisch erhöht wird (bis 200 L/d und Baum) und die Kontaminanten proportional mit dem Wasser in die Atmosphäre transpiriert werden. In einer Zusammenfassung verschiedener Feldstudien (CHAPPELL 1998) wird eine sinkende TCE Konzentration im Grundwasser belegt. Jedoch konnte bislang in

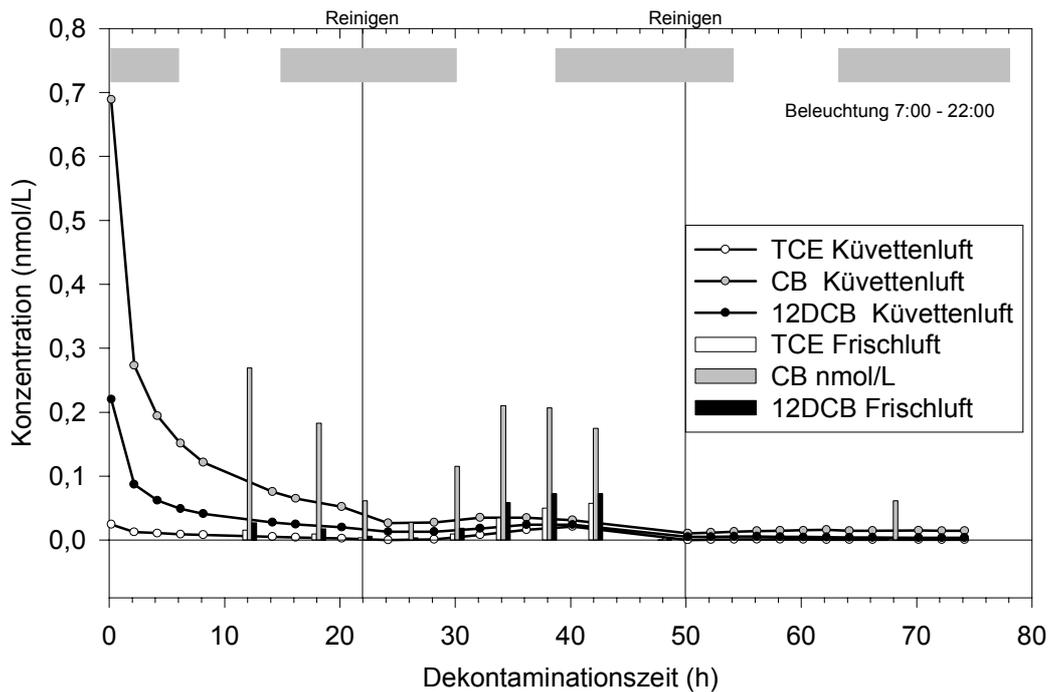
Massenbilanzen nicht nachgewiesen werden, inwieweit TCE im Feldversuch in die Atmosphäre transferiert wird. Bei Feldmessungen mit FT/IR-Spektrometern konnten wahrscheinlich auf Grund ihrer zu hohen Nachweisgrenze keine TCE-Konzentrationen in der Atmosphäre festgestellt werden (GORDON et al. 1998B). Mit einer nachweisstärkeren Meßtechnik sollte deshalb in einem bilanzierbaren Küvettensystem die TCE- und andere CKW-Emissionen aus der Pflanze in Beziehung zur CKW-Konzentration im Wurzelraum gemessen werden.

### **5.2.1 Erste Versuchsphase: GC/MS-Messungen**

Die Exposition der Pflanze sollte im Anschluß an eine Kalibration der CKW-Messung begonnen werden.

Nach 40 h Exposition der Irispflanze in CKW-kontaminierter Luft (s. Abschn. 4.6.2, S. 128) wurde die Permeationsquelle von der Frischluftversorgung getrennt, so daß nur gereinigte Luft in die Kammer strömen sollte. Die CKW-Konzentrationen im Blattraum sanken jedoch im Anschluß nicht auf Null, vielmehr schloß sich eine längere Dekontaminationsphase an (s. Abb. 5-6).

Der Beginn des Expositionsversuchs mußte deshalb verschoben werden. Problematisch war, daß insbesondere Proben aus der gereinigten Frischluft ebenfalls mit CKW kontaminiert waren. Im Vergleich zur Blattraumluft konnten bei TCE und 12DCB gleiche, bei CB höhere Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Kontaminationsquelle in den Frischluftleitungen wurde nicht gefunden und konnte durch Beheizen sämtliche Leitungen nicht vollständig beseitigt werden. Die täglich durchgeführten Reinigungsschritte der Probenahmeleitungen und des Anreicherungsgerätes (s. Abb. 5-6, "Reinigen") führten zunächst zu einem Anstieg der Emissions- bzw. Immissionsraten. Dabei wurden die Probenahmeleitungen auf 85°C erwärmt und jeweils 30 min mit Stickstoff gespült bzw. Kammer-/Frischluft angesaugt. Durch Messen des Geräteblindwertes konnte eine Restbeladung im Anreicherungsgerät ausgeschlossen werden.



**Abb. 5-6: CKW-Konzentrationen in Frischluft und Phyllosphäre nach 40 h Exposition mit CKW-haltiger Luft**

Nach etwa 75 h stabilisierte sich die CKW-Konzentration in der Kammer, so daß die gemessenen Immissions- und Emissionsraten (bis auf CB) auf einem annähernd gleich niedrigen Niveau lagen (s. Abb. 5-7).

Ausgehend von den Ergebnissen der Versuche mit 26DMPh bei ähnlicher Schadstoffkonzentration im Wurzelraum sollte die Emissionrate der exponierten Pflanze in der Größenordnung von 100 nmol/h liegen. Damit wurde die nach der Dekontaminationsphase gemessene Untergrundimmission von 0,7 nmol TCE/h zu diesem Zeitpunkt als geringfügig eingeschätzt (s. Tab. 5-3).

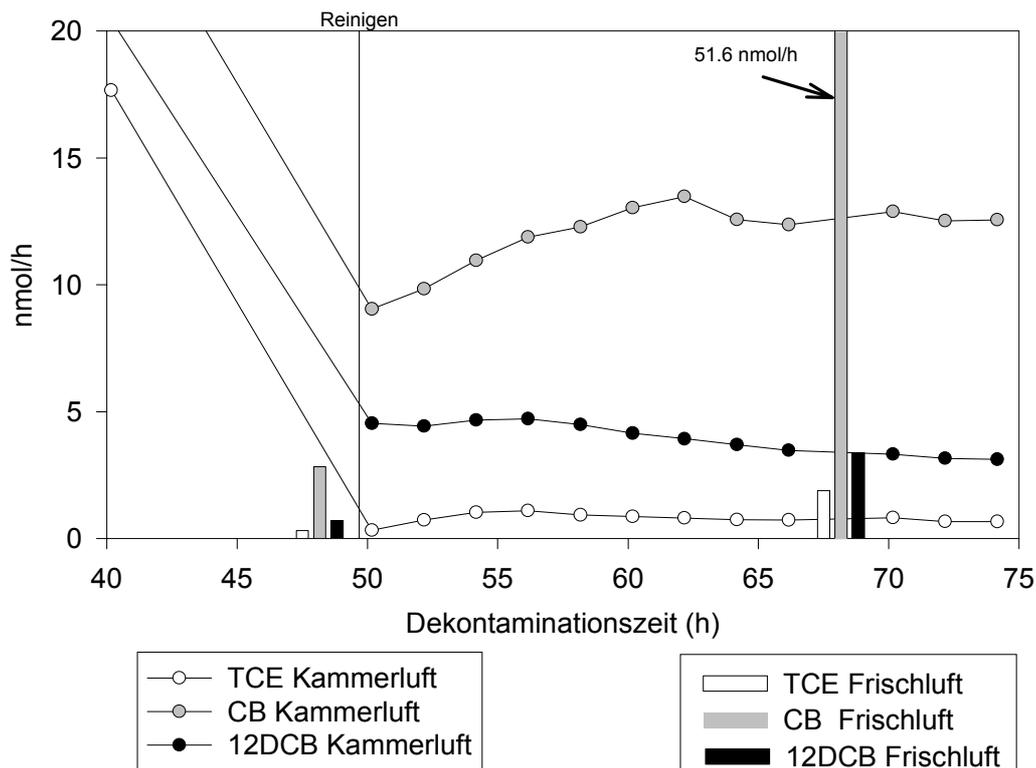


Abb. 5-7: Emissionsraten gemessen in der Kammerluft und Immissionsraten gemessen in der dosierten Frischluft

Tab. 5-3: Untergrundimmission nach 75 h Dekontamination

	TCE	CB	12DCB
gemessene Untergrundimmissionsrate [nmol/h]	0,7	12,6	3,2

Nach vorläufigem Abschluß der Dekontamination der Phyllosphärenluft wurde in den Nährlösungsumlauf kontaminierte Nährlösung dosiert. Da die CKW-Analytik noch keine befriedigende Kontrolle der CKW-Konzentrationen in der dosierten Nährlösung lieferte (s. Abschn. 4.6.4, S. 134), konnte der Nährlösungsumlauf nicht wie vorgesehen über eine Diffusionsquelle kontaminiert werden, bei der eine zuverlässige Kontrolle der Zulaufkonzentration unbedingt erforderlich ist. Zwei Liter einer frischen Nährlösung wurden deshalb mit jeweils 10 µl TCE, CB und 12DCB versetzt und im Ultraschallbad 1 h behandelt. Damit sind die in Tab. 5-4 angegebenen CKW-Mengen in einem Liter Nährlösung enthalten.

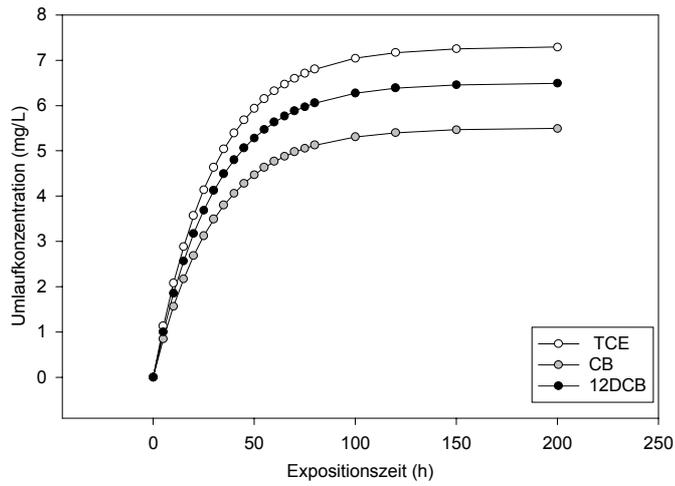
Tab. 5-4: Zugegebene CKW-Mengen pro Liter Nährlösung

TCE	7,3 mg
CB	5,5 mg
12DCB	6,5 mg

Die CKW lösen sich auch im Ultraschallbad nur sehr langsam in der Nährlösung. Es bildeten sich kaum sichtbare Mikroemulsionen, so daß die angesetzte Lösung im mikroskopischen Maßstab nicht homogen ist. Es ist deshalb möglich, daß mit jedem Ansatz unterschiedliche CKW-Mengen in den Nährlösungsumlauf dosiert werden. Nimmt man einen durch den Umlauf der Nährlösung vollständig durchmischten Wurzelraum an, sollten sich bei einer Dosiergeschwindigkeit von ca. 70 mL/h nach etwa 100 h stationäre Konzentrationsverhältnisse einstellen (s. Abb. 5-8).

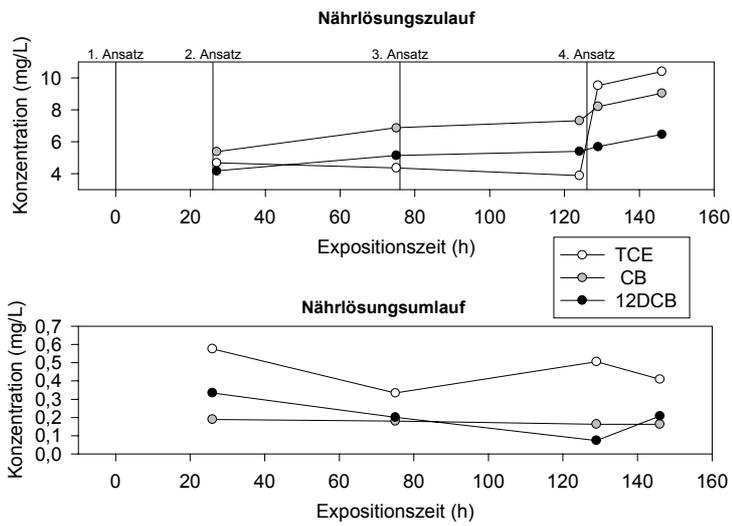
Parallel durchgeführte SPME-Analysen (s. Abschn. 4.6.4, S. 134) zeigen aber einen vollkommen anderen Konzentrationsverlauf. Danach sind die CKW-Konzentrationen im Umlauf schon nach 26 Stunden nach Beginn der Dosierung kontaminierter Nährlösung relativ konstant, liegen aber weit unterhalb der erwarteten Konzentrationen (s. Abb. 5-9).

Obwohl die SPME-Analysen als sehr unsicher einzuschätzen sind, weicht der gemessene und der berechnete Konzentrationsverlauf so stark voneinander ab, daß Schlußfolgerungen bezüglich der tatsächlichen vorliegenden CKW-Konzentrationen im Wurzelraum gezogen werden müssen. Für die weitere Auswertung der Emissionsmessungen wurden deshalb auf der Grundlage der SPME-Messungen mittlere Umlaufkonzentrationen angenommen (Tab. 5-5)



**Abb. 5-8: Berechnete Umlaufkonzentrationen bei Dosierung in einen vollständig durchmischten Wurzelraum**

Dosiergeschwindigkeit Zulauf                      73 mL/h  
 Nährlösungsvolumen im Wurzelraum            2180 mL



**Abb. 5-9: Verlauf der gemessenen CKW-Konzentrationen im Nährlösungszu- und umlauf**

Dosiergeschwindigkeit                               $v_{Zu} = 73 \text{ mL/min}$   
 Nährlösungsvolumen im Wurzelraum:             $V_{NL} = 2180 \text{ mL}$

**Tab. 5-5: Mittlere Umlaufkonzentrationen im 1. Versuchszeitraum von 26 h bis 76 h  
Expositionszeit**

	TCE µg/L	CB µg/L	12DCB µg/L
<b>Umlaufkonzentration</b>	500	200	300

(s. auch Abb. 5-9)

Inwieweit ist die Annahme dieser niedrigen mittleren Umlaufkonzentrationen berechtigt?

Eine schnellere Einstellung stationärer Konzentrationsverhältnisse ist nur möglich, wenn ein anderer Prozeß mit einer wesentlich kürzeren Halbwertszeit parallel wirksam ist. Wenn man eine schnelle Metabolisierung in diesem an die Schadstoffe nicht adaptierten System ausschließt, können hier nur die Sorption bzw. Volatilisierung eine Rolle spielen. Ein Teil der dosierten CKW-Menge wird in der Wurzel sorbiert. Diese Menge ist allerdings im Vergleich zu den im beobachteten Versuchszeitraum von 80 h dosierten CKW-Mengen  $m_{Zu}$  zu vernachlässigen.

**Tab. 5-6: Sorbierte CKW-Mengen in der Wurzel**

	TCE	CB	12DCB
$RCF$ [L/L]	4,1	5,7	14,1
$c_W$ [mg/L]	0,5	0,2	0,3
$c_R$ [mg/L]	2,0	1,1	4,2
$m_R$ [mg]	0,3	0,2	0,6
$m_{Zu}$ [mg]	43	32	38

Wurzelvolumen  $150 \text{ cm}^3$  (s. Anlage 13)

$RCF$  Wurzelkonzentrationsfaktor (Gl. 3.17, S. 53)

$c_W$  Gemessene Gleichgewichtskonzentration in der Nährlösung

$c_R$  Berechnete Gleichgewichtskonzentration in der Wurzel

$m_R$  Sorbierte CKW-Menge in der Wurzel

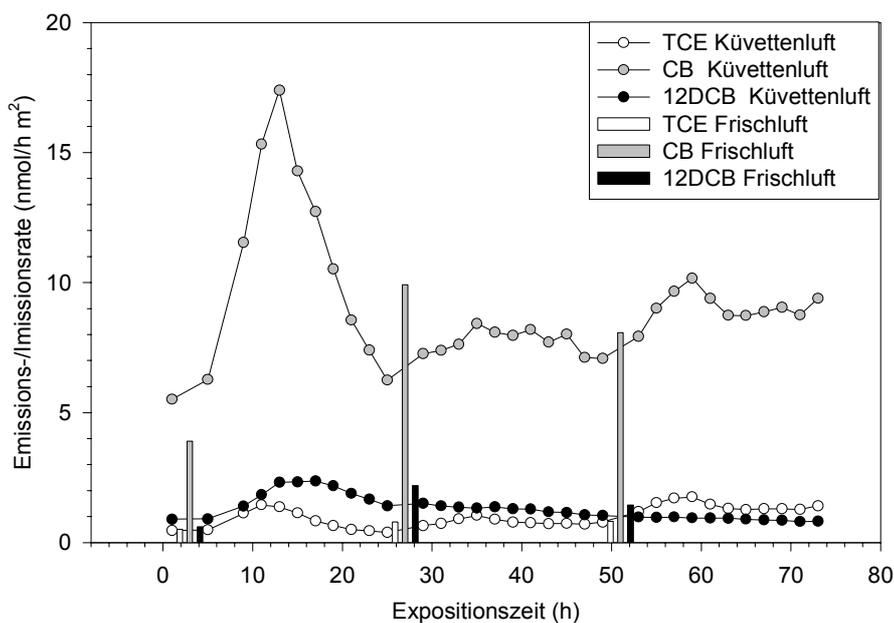
$m_{Zu}$  In den Wurzelraum dosierte CKW-Menge innerhalb 80 h ( $m_{Zu} = c_{Zu} \cdot F_{Zu} \cdot 80 \text{ h}$ )

Die gemessenen geringen Konzentrationen in der Nährlösung können durch eine Ver-

flüchtigung der CKW in die Atmosphäre zu erklären sein. Die in den Blattraum dosierte Frischluft gelangt durch die Paraffinschicht in den Wurzelraum oberhalb der kontaminierten Nährlösung und wird zusammen mit überschüssiger Nährlösung ausgekreist. Auf Grund der hohen Flüchtigkeit der CKW wird ein Teil der dosierten CKW-Menge durch den Abluftstrom aus dem System transportiert. Eine Abschätzung der Volatilitätsrate wurde nach der Zweifilmtheorie von WHITMAN (1923) durchgeführt (s. Anlage 14). Zur Abschätzung der Transferkoeffizienten wurde das Modell von MACKAY & YEUN (1983) angewendet. Eine Abschätzung der Volatilisation ist allerdings nur eingeschränkt möglich, da die vorhandenen Modelle nicht exakt auf die realen Versuchsbedingungen anwendbar sind. Die getroffenen Vereinfachungen führen zu einer relativ hohen Volatilisationsrate, bei der TCE nahezu vollständig mit der Luft aus dem Wurzelraum abgeführt wird und sich eine stationäre CB- bzw. 12DCB- Konzentration im Wurzelraum von 1 mg/L bzw. 0,3 mg/L ergibt. Damit wird deutlich, daß die Verflüchtigung der CKW im Wurzelraum der Gasaustauschkammer eine dominierende Rolle bei der Einstellung der stationären CKW-Konzentrationen spielt und die gemessenen Konzentrationen realistisch sind.

Damit ist auch zu erklären, warum die spezifischen CKW-Emissionsraten im Blattraum der Küvette so niedrig ausfallen (Abb. 5-10). Problematisch waren die unverändert nachweisbaren CKW-Immissionen aus der Frischluft. Nach einem Absinken der Immissionsraten der Frischluft zu Expositionsbeginn (hier zum Vergleich mit den gemessenen Emissionsraten ebenfalls auf die Blattfläche bezogen), stiegen diese wieder im Verlauf der Messungen an. Bei der Interpretation der Emissionsraten ist deshalb eine Immissionsrate in der gleichen Größenordnung zu berücksichtigen. Während diese Immissionsrate durch die kontaminierte Frischluft bei CB und 12DCB sehr unregelmäßig ausfällt, liegt die als blattspezifische Emissionsrate ausgedrückte TCE-Immission über den Versuchszeitraum relativ konstant bei 0,8 nmol/h m<sup>2</sup>.

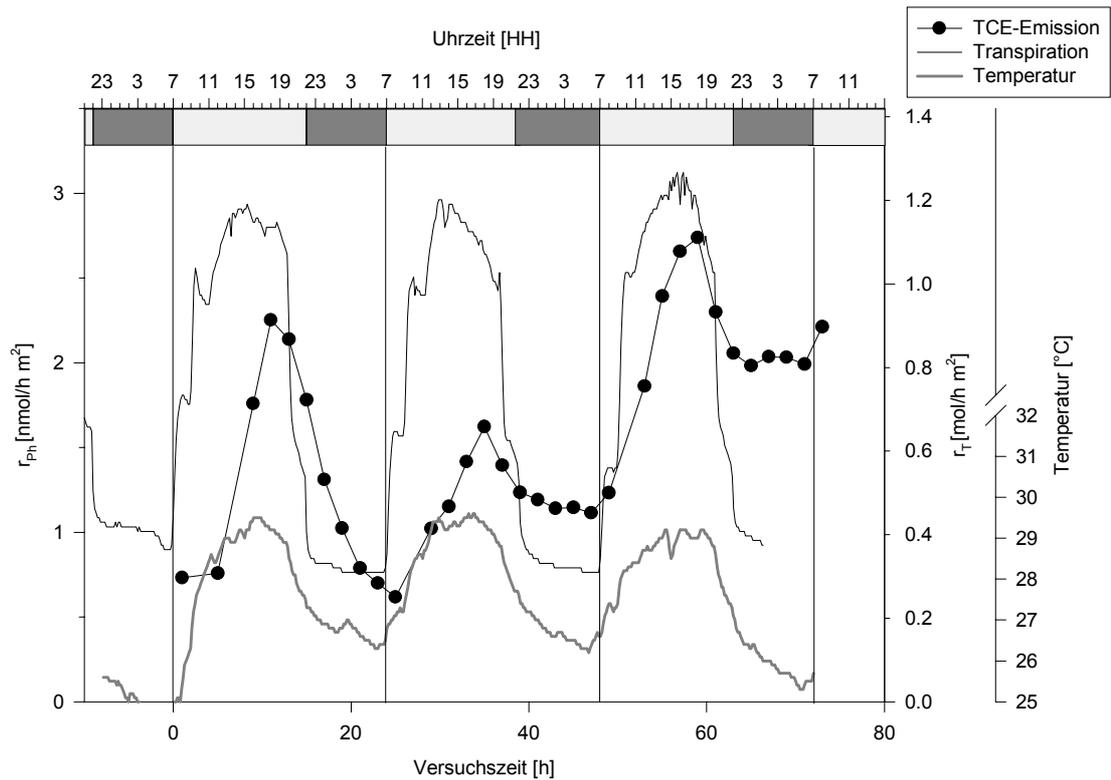
Bei TCE ist eine deutliche periodische Änderung der Emissionsrate im Beleuchtungsrhythmus ähnlich der 26DMPH-Emission bei *Mentha aquatica* zu beobachten (s. Abb. 5-11). Die auffällig hohe CB-Emission zu Beginn des Experiments nach 12 h Exposition ist wahrscheinlich auf einen plötzlichen Anstieg der CKW-Konzentration in der Frischluft zurückzuführen. Die Ursache dieser Kontamination der Frischluft konnte nicht geklärt werden.



**Abb. 5-10: Blattflächenspezifische CKW-Emissionsraten nach Kontamination des Wurzelraumes im Vergleich zu Immissionsraten der kontaminierten Frischluft bezogen auf die Blattfläche**

Die Emissionsmaxima des TCE zeigen eine Periodizität von 24 h synchron mit Beginn der Lichtphase (s. Abb. 5-11). Deutlich ist auch eine verzögerte TCE-Emission zu Beginn der Kontamination des Wurzelraumes zu beobachten. Die durch die Lichteinstrahlung verursachte periodische Temperaturerhöhung fällt zeitlich mit der Erhöhung der TCE-Emission zusammen. Inwieweit die TCE-Emission durch die Stomataöffnung infolge der Lichteinstrahlung oder durch die gleichzeitige Temperaturerhöhung stärker beeinflusst wird, ist in einem folgenden Versuch zu klären (s. Abschn. 5.2.2).

Ab dem zweiten Expositionstag ist ein allmählicher Anstieg der TCE-Emission zu beobachten.



**Abb. 5-11: Zeitliche Änderung der TCE-Emission von *Iris pseudacorus* im Vergleich zur Änderung der Transpirationsrate und Kammertemperatur**

### 5.2.2 Zweite Versuchsphase: GC/TCD-Messungen

Durch einen Ausfall der Turbomolekularpumpe am 4. Tag nach Versuchsbeginn mußte ersatzweise ein vorhandener Wärmeleitfähigkeitsdetektor bei der Analyse der Luftproben eingesetzt werden. Wegen der geringeren Empfindlichkeit dieses Detektors wurde die Frischluftzufuhr auf 1/3 verringert. Setzt man eine unveränderte CKW-Emission voraus, wird damit eine Erhöhung der CKW-Konzentration im Blattraum bewirkt, die den Nachweis dieser Stoffe auch mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor erleichtert.

Durch die verringerte Frischluftzufuhr veränderten sich folgende Versuchsparameter (s. Tab. 5-7).

Tab. 5-7: Veränderte Versuchsparameter zur Detektion mit einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor

<b>Versuchszeitraum</b>		8.8.-13.9.98	14.9.-28.10.98
<b>Detektor</b>		MS	TCD
<b>Frischluftezufuhr</b>	[L <sub>N</sub> /min]	14	4,5
<b>mittl. Temp. , ganztägig</b>	[°C]	28,4 ± 1,4	27,2 ± 1,4
<b>Absolutfeuchte Blattraumluft</b>	[mg/L]	7,6 ± 3,2	12,0 ± 4,3
<b>mittl. Transpirationsrate</b>	[mg/min]	106	54
<b>mittl. spezifische Transpirationsrate</b>	[μmol/s m <sup>2</sup> ]	228	116
<b>mittl. Konzentration TCE Blattraumluft</b>	[pg/L]	149 (ab 30 h Exposition)	700 (von 150 - 250 h Exposition)
<b>mittl. Konzentration CB Blattraumluft</b>	[pg/L]	966 (ab 30 h Exposition)	660 (von 150 - 250 h Exposition)
<b>mittl. Konzentration 12DCB Blattraumluft</b>	[pg/L]	160 (ab 30 h Exposition)	125 (von 150 - 250 h Exposition)
<b>lin. Windgeschwindigkeit</b>	[m/s]	0,06	0,055

MS Massenspektrometer HP 5973

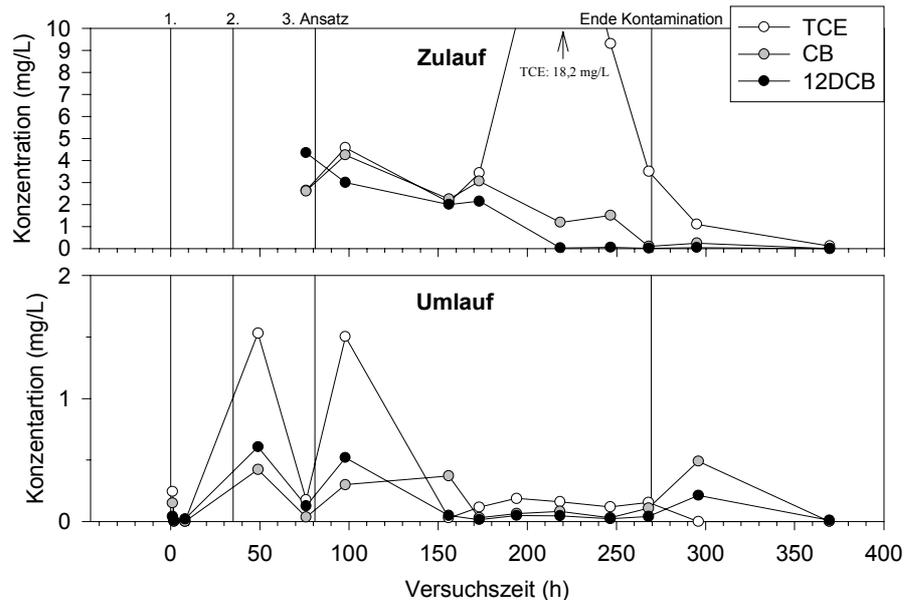
TCD Mikrowärmeleitfähigkeitszelle HP G 1530A-220

Während der Umstellung der Analysentechnik auf einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor wurde die CKW-Exposition der Iris-Pflanze für 94 h ausgesetzt und unkontaminierte Nährlösung dosiert. Danach wurden 2-malig jeweils 2 L und ein dritter Ansatz mit 31,8 L kontaminierter Nährlösung in den Wurzelraum dosiert. Zur Beschleunigung der Lösung der CKW im 3. großvolumigen Ansatz wurde die Lösung 12 h mit 400 mL/min umgewälzt. Die pro Liter Nährlösung zugesetzten CKW-Mengen entsprechen denen im 1. Versuchsabschnitt (s. Tab. 5-4). Der Verlauf der gemessenen Konzentrationen in Zu- und Umlauf ist als Übersicht in Abb. 5-12 und detailliert für den Zeitraum der Emissionsmessungen in Abb. 5-13 dargestellt.

Der Konzentrationsverlauf im Zu- und Umlauf ist im Vergleich zum 1. Versuchsabschnitt (vgl. Abb. 5-9) wahrscheinlich auf Grund einer unzureichenden Lösung der CKW in der Nährlösung sehr unregelmäßig. Auch während der Dosierung des großvolumigen 3. Ansatzes ist eine unstetige Änderung der Konzentrationen im Zu- und Umlauf zu verzeichnen.

Insbesondere durch die Manipulation am Dosiersystem bei Beendigung der Dosierung

der kontaminierten Nährlösung (Dosierung frischer Nährlösung mit 4L/h statt mit 65 mL/h) ist offensichtlich nicht gelöstes CKW aus dem Leitungssystem in die Anlage gelangt, so daß die CKW-Konzentrationen im Umlauf sogar für einige Zeit anstiegen (s. Abb. 5-13). Nach ca. 100 h Dosierung unkontaminierter Nährlösung konnte kein CKW im Wurzelraum nachgewiesen werden.



**Abb. 5-12: CKW-Konzentrationen im Nährlösungszu- und umlauf in der 2. Versuchsphase**  
(Beginn der 2. Versuchsphase bei 0 h)

1. - 3. Ansatz:	jeweiliger Beginn der chargenweisen Dosierung
Ende Kontamination	Abstellen der Dosierung kontaminierter Nährlösung nach 270 h Exposition des Wurzelraumes und Auffüllen des Wurzelraumes mit frischer Nährlösung

Eine relativ stabile Umlaufkonzentration wurde nur im Zeitraum von 170 h bis 250 h nach Beginn der Kontamination des Wurzelraumes erreicht (s. Tab. 5-8). Eine kontinuierliche CKW-Konzentrationsmessung der Luft im Blattraum mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor gelang im Zeitraum von 170 h Exposition bis zum Versuchsende (s. Abb. 5-14). Eine CKW-Untergrundimmission durch die Frischluft, wie sie in der 1. Versuchsphase noch zu beobachten war, konnte nicht mehr festgestellt werden. 12DCB konnte mit dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor in diesem Konzentra-

tionsbereich trotz des Anreicherungsschrittes quantitativ nicht mehr sicher nachgewiesen werden. TCE und CB zeigen auch in der 2. Versuchsphase einen Tagesrhythmus. Während der Exposition des Wurzelraumes ist hier ein leicht ansteigender Trend bei den spezifischen Emissionsraten zu beobachten, wobei der Anfangswert der Tagesemissionsrate von TCE mit ca.  $0,5 \text{ pmol/s m}^2$  etwas unter dem Meßwert aus der 1. Versuchsphase ( $0,8 \text{ pmol/s m}^2$ ) liegt. Dieser Effekt ist in Abschnitt 4.3.2, S. 89 erläutert.

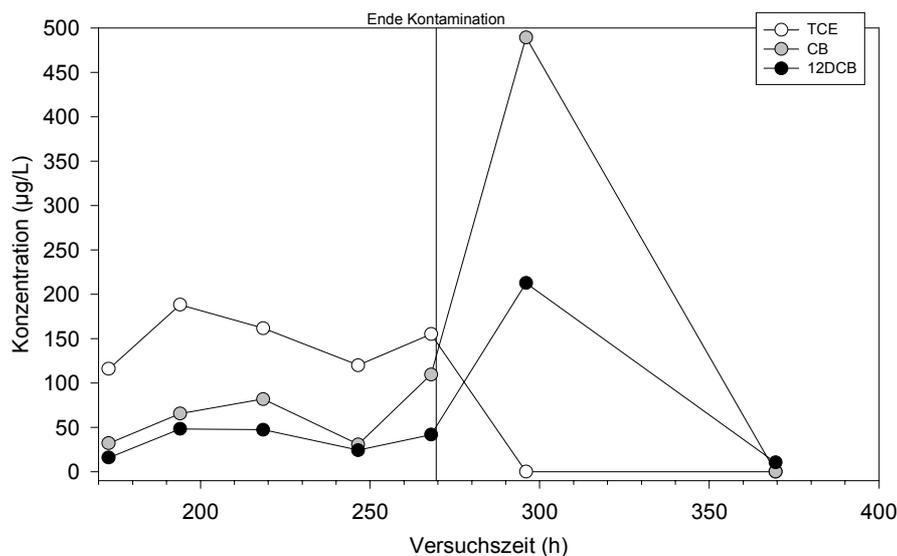


Abb. 5-13: CKW-Konzentration im Nährlösungsumlauf im Versuchszeitraum von 170 h - 400 h

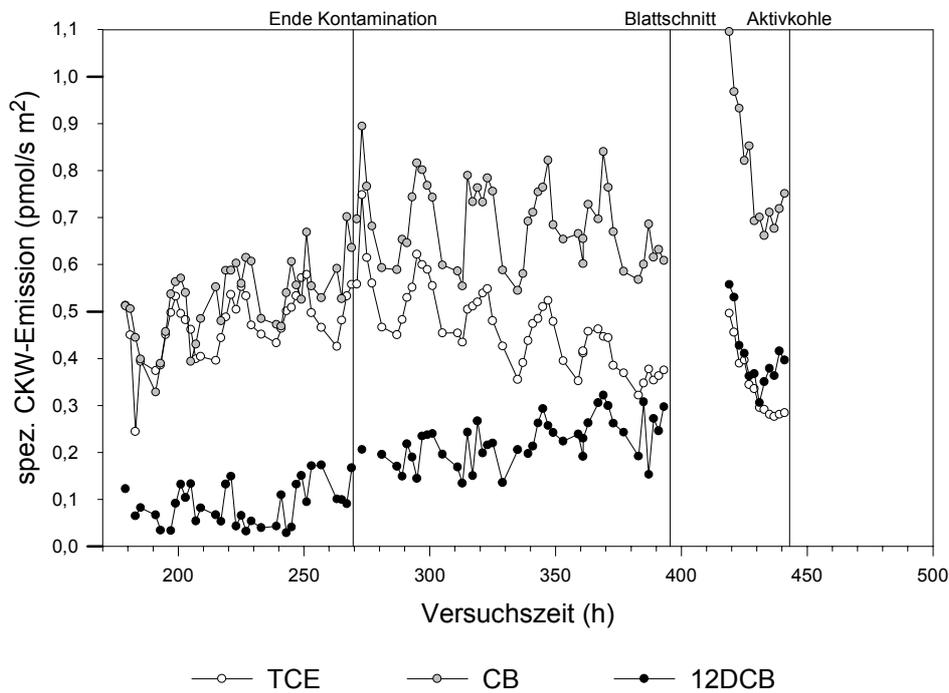
Tab. 5-8: Mittlere Umlaufkonzentrationen im 2. Versuchszeitraum von 170 h bis 250 h

	TCE	CB	12DCB
<b>Umlaufkonzentration [µg/L]</b>	$155 \pm 40$	$50 \pm 25$	$35 \pm 15$

Dosiergeschwindigkeit Zulauf      65 mL/h

Interessant ist der Verlauf der Emissionsraten nach Abstellen der Dosierung kontaminierter Nährlösung. Während die TCE-Emission langsam abnahm, war beim CB eine gleichbleibende und beim 12DCB eine leicht ansteigende Emissionsrate zu beobachten. Dies korreliert mit den im Umlauf gemessenen CKW-Konzentrationen nach Beendigung der Kontamination des Wurzelraumes insofern, als daß TCE nicht mehr, CB und 12DCB mit einer kurzzeitig ansteigenden Konzentration im Wurzelraum

nachgewiesen wurde (s. Abb. 5-13).



**Abb. 5-14: Übersicht zu den Emissionsmessungen in der 2. Versuchsphase**

Ende Kontamination	Dosierung unkontaminierter Nährlösung nach 269 h Exposition
Blattschnitt	Abschneiden der Blätter bis auf Höhe der Paraffindeckschicht
Aktivkohle	Abdecken der Blattstümpfe und der Paraffindeckschicht mit Aktivkohle

Nach 126 h Dosierung unkontaminierter Nährlösung (entspricht einer Versuchszeit von 370 h) war im Umlauf nur noch eine geringe Menge 12DCB (0,07  $\mu\text{mol/L}$ ) nachweisbar, jedoch wurde nach wie vor CKW im Blattraum emittiert. Um die Emissionsquelle schrittweise einzugrenzen, wurden zunächst sämtliche Blätter bis auf Höhe der mit Quarzsand abgedeckten Paraffinschicht abgeschnitten. Etwa 24 Stunden danach wurden erneut Emissionraten gemessen und auf die ursprüngliche Blattfläche bezogen (s. Abb. 5-14). Das Abschneiden der Blätter bewirkte eine drastische Erhöhung der CKW-Konzentration im Blattraum der Küvette. Anschließend wurde die Küvette geöffnet und eine 2 cm starke Aktivkohleschicht (Desorex K47, Fa. Lurgi) auf die Paraffindeckschicht und die überstehenden Blattstümpfe gegeben. Damit sollte überprüft werden, ob die gemessenen CKW-

Konzentrationen tatsächlich von einer Quelle aus dem Blattraum und nicht, wie in der ersten Versuchsphase, aus einer unbekanntem Quelle außerhalb der Küvette stammen. Die Aktivkohle sollte die CKW-Emissionen nur aus dem Blattraum der Küvette vollständig binden. Nach dem Eintrag der Aktivkohle konnten keine CKW's nachgewiesen werden. Damit kommen als Emissionsquelle nach Abschneiden der Blätter

- die Paraffinschicht,
- die Manteloberfläche der Küvette und des Kreislaufgasleitungssystems und
- die Blattstümpfe in Frage.

Der zeitliche Verlauf der gemessenen Emissionswerte nach Abschneiden der Blätter kann unterschiedlich interpretiert werden:

1. Die Paraffinschicht und andere Kammeroberflächen sind die Hauptemissionsquelle in der Endphase des Expositionsversuches. Die CKW-Konzentration in der Kammerluft steigt nach dem Wegfall der Blätter, da dadurch ein großes sorptionsfähiges Volumen dem System entzogen wird.
2. Die Emissionsrate erhöht sich durch das Aufschneiden des Blattgewebes. Kontaminierter Xylemsaft wird durch die noch aktive Wurzel direkt in die Kammer transportiert.

Mit Sicherheit ist die Quarzsand- bzw. Paraffinschicht am Ende der zweiten Versuchsphase durch die kontaminierte Luft aus dem Wurzel- und Blattraum ebenfalls mit CKW's kontaminiert. Warum steigt jedoch die Emissionsrate nach dem Blattschnitt kurzfristig an ? Einen ähnlichen Effekt beschreiben ZAYED & TERRY (1994) bei Selen-Emissionen von Broccoli-Pflanzen. Der von ZAYED & TERRY diskutierte Einfluß einer erhöhten Ezymproduktion oder Wurzelexsudation auf die Selen-Emission nach Abschneiden der Blätter ist hier nicht relevant, da in diesem Experiment kein Metabolisierungsschritt zur Verflüchtigung der Kontaminanten notwendig ist. Rein physikalisch erhöht sich eine Emissionsrate wenn

- sich die Austauschfläche vergrößert,
- die Transportwiderstände verringern bzw. wenn
- sich der Konzentrationsgradient vergrößert.

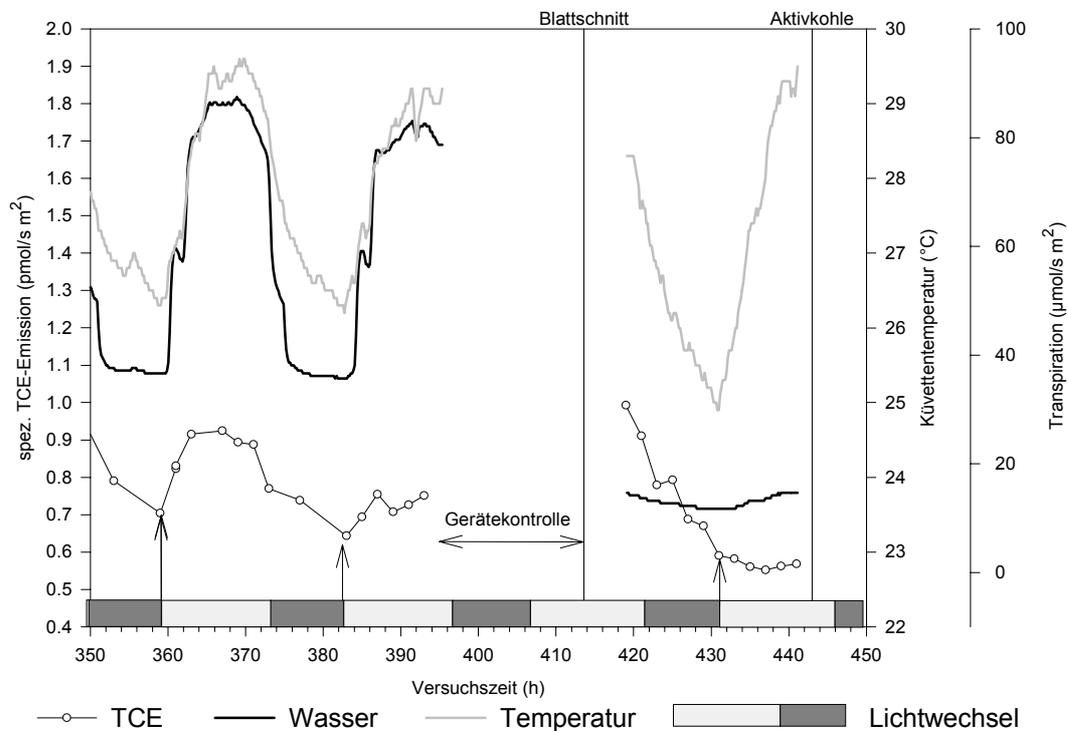
Es ist wahrscheinlich, daß die CKW nach Abschneiden der Blätter direkt von dem an den Blattstümpfen austretenden Xylemsaft emittiert werden. Zwar ist die zur Verfügung stehende Austauschfläche etwa um den Faktor 85 geringer (beidseitige Blattfläche  $8584 \text{ cm}^2$ , geschätzte Blattstumpffläche  $100 \text{ cm}^2$ ), jedoch muß sowohl die CKW-Konzentration im Xylemsaft am Blattstumpf größer und der zu überwindende Transportwiderstand beim Übergang in die Atmosphäre gegenüber intakten Pflanze wesentlich geringer sein. Der Xylemsaft sollte jedoch wegen der äußerst geringen CKW-Konzentration im Wurzelraum nur einen geringen Beitrag zur CKW-Emission liefern. Da die CKW-Emission relativ schnell zum Erliegen kommt, könnte es sich um einen begrenzten CKW-Pool in der Wurzel handeln. An dieser Stelle ist zu diskutieren, inwieweit die beobachteten Emissionen auf Ausgasungen über das durch den Blattschnitt geöffnete Aerenchym zurückzuführen sind.

Im Zusammenhang mit der Methan-Emission von Sumpfpflanzen wurden von NOUCHI und Mitarbeitern (1990) die Ausgasung und Speicherung gasförmigen Methans im Cortex-Gewebe der Wurzel und der Transport im Aerenchym in der Gasphase vermutet.

Es ist sehr wahrscheinlich, daß die lipophilen, flüchtigen CKW das luftgefüllte Aerenchymgewebe erreichen und so zu der beobachteten Steigerung der Emission beigetragen haben.

Die in Abb. 5-15 als blattflächenspezifische Transpirationsrate dargestellte Evaporationsrate des Wassers nach Abschneiden der Blätter ist im Unterschied zur CKW-Emissionsrate nahezu konstant ( $14 \mu\text{mol/s m}^2$ ). Es ist lediglich eine geringfügige temperaturabhängige Änderung zu beobachten. Rechnet man diese spezifische Emissionsrate in Absolutwerte um und bezieht diesen Wert auf die in den Versuchen mit *Mentha aquatica* ermittelte flächenspezifische Evaporationsrate der freien Nährlösungsoberfläche bei einer Windgeschwindigkeit von  $0,026 \text{ m/s}$  von  $6 \text{ mol/h m}^2$  (s. Abschn. 5.1, S. 141), kann man der gemessenen Wasseremissionsrate eine freie Wasseroberfläche von ca.  $100 \text{ cm}^2$  zuordnen. Dies sollte der Schnittfläche der Blattstümpfe entsprechen. Wesentlicher Unterschied der Wasseremission zur CKW-Emission ist die praktisch gleiche Wasserkonzentration im Xylemsaft am Blattstumpf und in den intakten Blättern. Der geschätzte Unterschied im Transportwiderstand zwischen einer Evaporation von der freien Wasseroberfläche und der Transpiration von einer (einseitigen) Blattfläche beträgt nach den

Ergebnissen der Versuche mit *Mentha aquatica* (s. Abschn. 5.1, S. 141) etwa das 4-fache. Damit kann man erklären, warum die CKW-Emissionsrate nach dem Blattschnitt ansteigt, während die Wasseremissionsrate auf etwa 1/6 fällt.



**Abb. 5-15: Vergleich der gemessenen spezifischen TCE-Emissionsrate bei intakter Pflanze und nach dem Blattschnitt**

↑ Beginn der Lichtphase

Typisch für den zeitlichen Emissionsverlauf in der pflanzenbesetzten Küvette ist der Anstieg der Emissionsrate zu Beginn der Lichtphase (s. Pfeile ↑ in Abb. 5-15). Unmittelbar nach Abschneiden der Blätter ist zwar ein steiler Anstieg der CKW-Emissionsrate über die maximalen Tageswerte der pflanzenbesetzten Küvette zu verzeichnen, die Emissionsrate sinkt aber innerhalb von 17 h unter die spezifische Dunkelemissionsrate der pflanzenbesetzten Küvette. Mit Beginn der Lichtphase nach dem Blattschnitt ist in der unbesetzten Küvette kein Anstieg der CKW-Emissionsrate zu beobachten. Der periodische Wechsel der Emissionsrate kann deshalb nicht auf eine temperaturbeeinflusste Desorption der CKW's aus der kontaminierten Paraffinschicht zurückzuführen sein. Quantitativ ist diese Emission in dem Versuchssystem von untergeordneter Bedeutung. Umgekehrt ist aufgrund der Lipophilie der CKW

eine permanente Sorption dieser Stoffe aus der Blattraumluft in die Paraffinschicht sicher. Ein geplantes Experiment konnte nach einem irreparablen Ausfalls des Anreicherungsgerätes wegen eines Softwarefehlers in der Steuerung nicht mehr durchgeführt werden. Dabei sollte die Blattraumluft definiert kontaminiert und die sich einstellende CKW-Konzentration in Anwesenheit der Paraffinschicht gemessen werden sollte. Aus diesen Messungen sollten Rückschlüsse auf den sorptiven Einfluß der Paraffinschicht quantifiziert werden.

Damit sind die gemessenen Emissionen in der pflanzenbesetzten Küvette zumindest qualitativ auf den Einfluß der Pflanze zurückzuführen. Quantitativ sind ohne den Einfluß der Paraffintrennschicht höhere Emission zu erwarten.

Für die Versuche mit *Iris pseudacorus* wurden die Wasser-Gesamtleitwerte aus den Transpirationmessungen bestimmt (Tab. 5-9).

**Tab. 5-9: Experimentell bestimmte Wasser-Gesamtleitwerte  $g$  für *Iris pseudacorus***

Beobachtungszeitraum	10.8-12.8.98		12.8-16.8.98		19.9.-24.9.98	
Frischlufzufuhr [L <sub>N</sub> /min]	14		14		4,5	
Mittelwerte	Tag	Nacht	Tag	Nacht	Tag	Nacht
Gesamtleitwert [cm/s],	0,025 ± 0,002	0,006 ± 0,002	0,014 ± 0,004	0,0005 ± 0,0010	0,018 ± 0,002	0,004 ± 0,0002
relative Luftfeuchte [%]	45,7 ± 1,4	19,0 ± 4,7	32,1 ± 6,7	17,5 ± 2,1	61,0 ± 1,9	30,2 ± 0,7
Kammertemperatur [°C]	32,0 ± 1,0	27,3 ± 0,5	28,41 ± 1,1	28,5 ± 1,7	28,9 ± 0,5	25,8 ± 0,6
Transpirationsrate [µmol/s m <sup>2</sup> ]	214 ± 6	56 ± 20	114 ± 28	55 ± 9	78 ± 2	29 ± 1

Zur Berechnung der Wasserkonzentration im substomatären Raum wurde eine rel. Feuchte von 95% und eine Blattertemperatur entsprechend der aktuellen Lufttemperatur angenommen. Bei der Versuchsvariante mit 4,5 L/min Frischluftdosierung war die Pflanze längere Zeit mit CKW kontaminiert.

Die Wasser-Gesamtleitwerte unterscheiden sich in beiden Versuchsvarianten nur geringfügig. Der stomatäre Leitwert sollte bei höherer Luftfeuchte ansteigen. Es ist jedoch eher eine leichte Abnahme des Leitwertes zu beobachten, die eventuell auf eine beginnende Schädigung der Pflanze durch die Kontamination mit Chlorkohlenwasserstoffen zurückzuführen ist. Insgesamt sind aber die experimentell bestimmten Gesamtleitwerte im Vergleich zu den gemessenen Gesamtleitwerten der Wasser-

minze (s. Tab. 5-2) Literaturwerten von Blättern von Laubbäumen und Kräutern (Tab. 4-4, S. 93) äußerst gering. Messungen von SCHEDLETZKY (1998) an Laborpflanzen von *Iris pseudacorus* mit einem Porometer (AP4, Delta-t Devices Ltd., Cambridge) ergaben jedoch ähnliche Werte zwischen 0,018 - 0,04 cm/s.

Die niedrige Transpirationsrate und der Gesamtleitwert der unkontaminierten Versuchspflanze können aber auch auf eine eingeschränkte Vitalität hindeuten, die äußerlich beispielsweise durch Nekrosen oder andere sichtbare Schädigungen erst bei Versuchsende erkennbar war. Weiterhin war kein Wachstum der Blätter innerhalb von 2 Monaten zu beobachten. Eine gesunde Irispflanze unter gleichen Lichtbedingungen hat nach eigenen Messungen eine tägliche Frischgewichtszunahme von etwa 13 g (s. Anlage 9). Es ist möglich, daß ein anfänglich stark erniedrigtes Redoxpotential von - 113 mV ( $U_H$ ) im Wurzelraum mit beginnender Fäulnis die Wurzel schädigte und damit die Wasseraufnahme nachhaltig verminderte. Nach mehrmaliger Belüftung des Wurzelraumes konnte das Redoxpotential zum Ende der 2. Versuchsphase dauerhaft auf Werte von + 325 mV ( $U_H$ ) angehoben werden (s. Anlage 7).

In der 2. Versuchsphase wurden Nährlösungsproben auf ihren Gehalt an Chlorid-, Phosphat-, Sulfat-, Nitrit- und Nitrationen untersucht (s. Tab. 5-10, Abb. / in Anlage 8).

Aus dem Anstieg der Chlorid-Ionen im Nährlösungsumlauf kann allerdings nicht auf eine Dechlorierung der CKW geschlossen werden. Die Chlorid-Ionenkonzentration kann durch den Einfluß der unterschiedlichen Aufnahmegeschwindigkeit der Pflanze von Wasser und Ionen im Prinzip sowohl zu- als auch abnehmen. Durch den Einsatz von pH-Elektroden diffundieren außerdem permanent Chlorid-Ionen in die umlaufende Nährlösung.

Vor allem zu Beginn der 2. Versuchsphase ist eine geringe Nitrat-Ionenkonzentration zu verzeichnen, die erst nach 100 h Expositionszeit zusammen mit dem Redoxpotential langsam ansteigt (s. Anlagen 9 und 10).

Tab. 5-10: Mittlere Ionenkonzentrationen im Zu- und Umlauf der Nährlösung <sup>(1)</sup>

Ion	Zulaufkonzentration mg/L	Umlaufkonzentration mg/L
Chlorid	45	55
Phosphat	76	60
Sulfat	216	228
Nitrit	0	3
Nitrat	336	von 4 bis 88 mg/L ansteigend

## 6 Modellberechnungen

### 6.1 Anteil der Phytovolatilisation von 2,6-Dimethylphenol an der Dekontamination

Von praktischem Interesse ist die Abschätzung des Anteils der Phytovolatilisation an der Dekontamination im System Boden-Pflanze. Es ist die Frage zu beantworten, ob die Phytovolatilisation praktisch eine Rolle bei der Schadstoffelimination aus Böden spielt bzw. ob eine Bepflanzung kontaminierter Böden potentiell eine Gefahrenquelle durch die Emission von Schadstoffen in die Atmosphäre darstellt. Dazu müssen die Eliminationsraten bestimmt und miteinander verglichen werden.

Im Einzelnen kann man für die Versuchsanordnung mit 26DMPh als Kontaminant folgende Eliminationspfade und Geschwindigkeiten  $r$  definieren:

- a) Mikrobieller Abbau und Transformation in der Nährlösung  $r_{MM}$
- b) Ausgasung aus der Nährlösung  $r_V$
- c) Pflanzliche Aufnahme und Verlagerung in den Sproß (Phytoextraktion)  $r_E$ 
  - Sorption, Metabolisierung  $r_S$
  - Phytovolatilisation  $r_{Ph}$

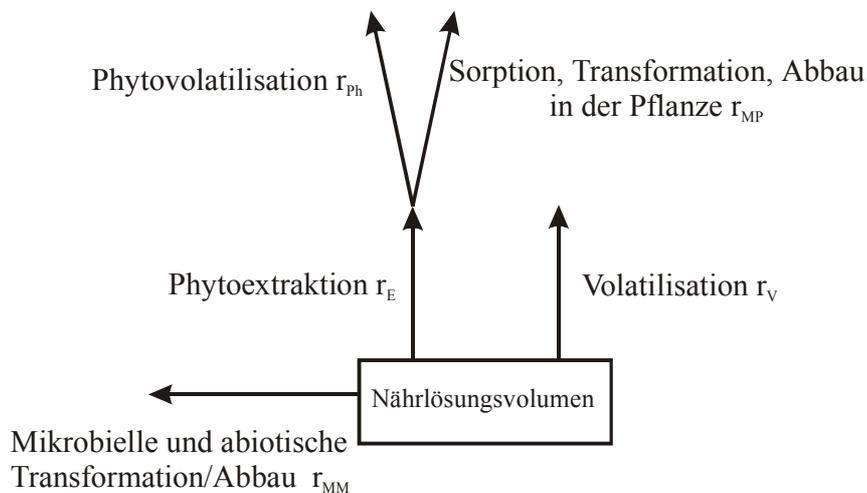
Unter Freilandbedingungen einer Bepflanzung in einem Bodensubstrat müssen beispielsweise folgende Pfade zusätzlich berücksichtigt werden:

<sup>1)</sup> Messungen von Frau Plötze, UFZ, Sanierungsforschung

- a) Leaching
- b) Sorption/Verteilung zwischen Bodenlösung, organischer/anorganischer Bodenmatrix und organischer ungelöster Phase
- c) Ausgasung aus dem Boden in Abhängigkeit von der Bodenstruktur und Bodenfeuchte

Von elementarer Bedeutung bei kinetischen Betrachtungen ist die Wahl des Bilanzraumes. Für die Untersuchung der Phytovolatilisation ist der Blattraum als Bilanzraum sinnvoll, der durch die Kammerwände geometrisch definiert ist und durch die Konzentrations- und Durchflußmessungen in der dosierten Frischluft und der Kreislauf Luft bilanziert wird.

Um die Gesamtelimination des 26DMPH zu erfassen, ist es sinnvoll, den kontaminierten Wurzelraum bzw. das Nährlösungsvolumen als Bilanzraum auszuwählen. Dieser Raum wird durch die Kontrolle des Flüssigkeitsvolumens  $V$  und den Konzentrationsmessungen in der Nährlösung bilanziert (s. Abb. 6-1).



**Abb. 6-1: Schematische Darstellung der Eliminationspfade im Laborversuch mit 26DMPH**

Das Design der Laborversuche ist im Hinblick auf die Untersuchung der Phytovolatilisation und der Gesamtelimination des Kontaminanten konzipiert worden, so daß eine weitere Differenzierung der Eliminationspfade nur bedingt möglich ist.

Die Geschwindigkeit der Gesamtelimination  $r$  setzt sich additiv aus den aktuellen Geschwindigkeiten der einzelnen Pfade zusammen (Gl. 6.1).

$$r = r_{MM} + r_V + r_E$$

$$r_E = r_{MP} + r_{Ph}$$

**Gl. 6.1**

Die Bilanzierung kann sich hier nur auf die Elimination der Ursprungssubstanz beschränken, da der Nachweis von Metaboliten weder in der Nährlösung noch im Kreislaufgas gelungen ist.

Für die batch-Versuche mit 26DMPH (s. Abschn. 5.1, S. 138) wurde für die Geschwindigkeit der Gesamtelimination näherungsweise eine Konzentrationsabhängigkeit 1. Ordnung angenommen (Gl. 6.2). Sie sollte im Wesentlichen auf die Geschwindigkeit der mikrobiellen Transformation bzw. des Abbaus zurückzuführen sein. Die Annahme einer Reaktion 1. Ordnung ist nur dann gerechtfertigt, wenn der Kontaminant als einzige Kohlenstoffquelle verwendet wird und die Kontaminantkonzentration die Biomassekonzentration nicht wesentlich beeinflusst (s. a. VASSEUR et al. 1993). Ist die Biomassekonzentration, der Sauerstoffgehalt und die Substratkonzentration (Kontaminant und Wurzelexsudate) bekannt, wenden andere Autoren eine modifizierte MONOD-Kinetik an (s. DAVIS et al. 1993, YANG et al. 1995).

$$r = -\frac{dn}{dt} = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dc_w}{dt} = k \cdot c_w(t)$$

**Gl. 6.2**

Die kinetischen Parameter der Gesamteliminationsgeschwindigkeit wurden aus den gemessenen Konzentrations/Zeit-Wertepaaren  $c_w/t$  mit einer Regression<sup>12</sup> für eine Reaktion 1. Ordnung bestimmt (Gl. 6.3, Abb. 6-2).

$$c_w = c_w^0 \cdot e^{-k \cdot t}$$

$$k \cdot t = \ln \frac{c_w(0)}{c_w(t)}$$

**Gl. 6.3**

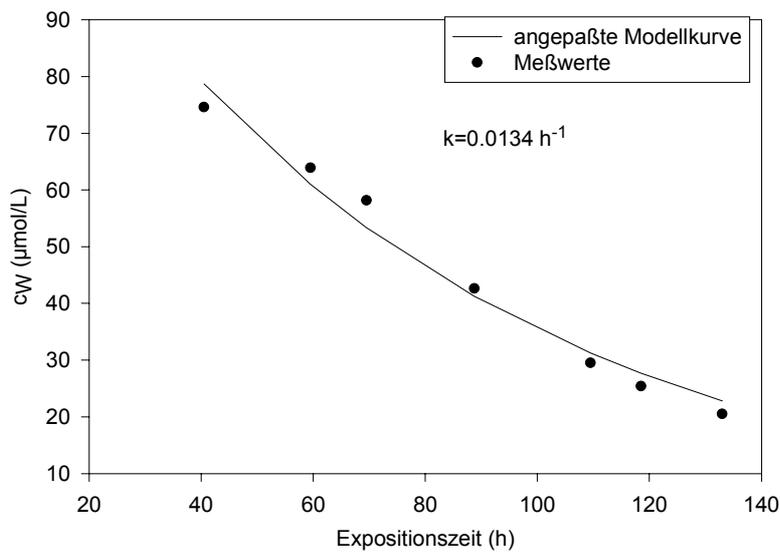
Auf Grund der anfänglich stagnierenden 26DMPH-Konzentration in der Nährlösung (s. Abb. 5-2, S. 140) wurden nur die Meßwerte ab 40 h Expositionszeit ausgewertet. Die

<sup>12</sup> PC-Programm: Sigma Plot v 2.01, Fa. Jandel Scientific

Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung der Gesamtelimination  $k$  beträgt  $0,0134 \text{ h}^{-1}$ , die Halbwertszeit  $t_{50}$  beträgt in diesem batch-Versuch nach Beginn der Konzentrationsabnahme ca. 52 h (Gl. 6.4

).

$$t_{50} = \frac{\ln 2}{k}$$



**Abb. 6-2:** 26DMPH-Konzentrationsabnahme im Wurzelraum von *Mentha aquatica*

Ist die Geschwindigkeitskonstante bekannt, kann die Stoffmengenänderung  $dn/dt$  für jede aktuelle 26DMPH-Konzentration berechnet werden (Gl. 6.5).

$$-\frac{dn}{dt} = r \cdot V = k \cdot c_w(t) \cdot V$$

**Gl. 6.5**

Die Phytovolatilisation ist im Unterschied zu den mikrobiellen Transformationsprozessen ein Transportvorgang. Die Geschwindigkeit der Phytovolatilisation ist proportional zum Leitwert und zum Konzentrationsgradienten zwischen Blattgewebe und Atmosphäre. Um die Phytovolatilisationsgeschwindigkeit mit der Gesamteliminationsgeschwindigkeit vergleichen zu können, muß die

Phytovolatilisation ebenfalls auf die 26DMPH-Konzentration im Wurzelraum bezogen werden. Unter Versuchsbedingungen bei konstanter Windgeschwindigkeit, Luftfeuchte, Temperatur und Beleuchtung ist der Leitwert zu einer bestimmten Tageszeit konstant. Die Phytovolatilisationsrate wird dann im Wesentlichen durch die aktuelle Konzentration  $c_W$  im Wurzelraum bestimmt, da  $c_W \gg c_A$  (vgl. Gl. 6.11, S. 174, Tab. 5-1, S. 140, Tab. 6-3, S. 176).

Die Phytovolatilisationsrate  $r_{Ph}$  sollte nach Gl. 6.8 (S. 171) linear von der 26DMPH-Konzentration im Wurzelraum abhängig sein. Dies konnte auch experimentell aus den Werten des batch-Versuches bei verschiedenen 26DMPH-Konzentrationen bestätigt werden (Abb. 6-3, Gl. 6.6).

$$r_{Ph}(26DMPH) = -g \cdot \left( c_A + \frac{c_L}{K_{LA}} \right) = \frac{g}{K_{LA}} \cdot c_L - g \cdot c_A$$

$$= a \cdot c_W - b \quad ; g = const.; c_A = const.; c_L = f(c_W; TSCF; r_T)$$

**Gl. 6.6**

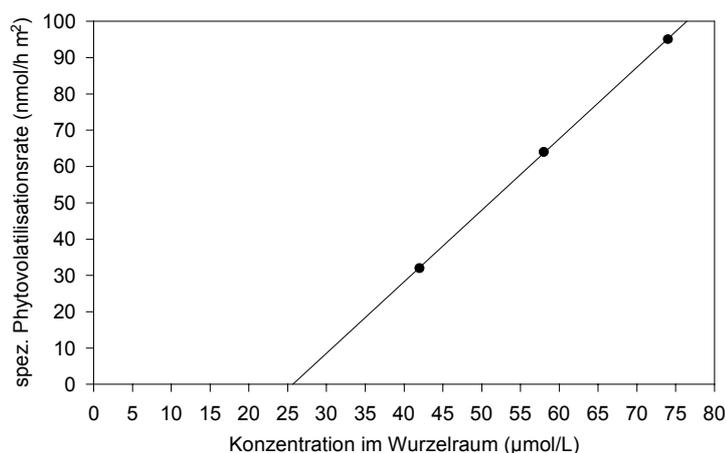
$$4 \text{ E-}2 \text{ mol/m}^3 < c_W < 7,5 \text{ E-}2 \text{ mol/m}^3 \quad 1,4 \text{ E-}5 \text{ mol/m}^3 < c_A < 4,3 \text{ E-}5 \text{ mol/m}^3$$

$$r_{Ph} \quad [\text{mol/h m}^2]$$

$$c_W \quad [\text{mol/m}^3]$$

$$a = 1,97687\text{E-}6 \text{ m/h}$$

$$b = -5,05\text{E-}8 \text{ mol/h m}^2$$



**Abb. 6-3: Abhängigkeit der mittleren Tagesphytovolatilisationsrate von der 26DMPH-Konzentration im Wurzelraum**

Da die spezifischen Eliminationsgeschwindigkeiten der Gesamtelimination und der Phytovolatilisation unterschiedlich dimensioniert sind, kann man nur die zeitliche Stoffmengenänderung  $dn/dt$  im konkreten Versuchssystem bei einer bestimmten 26DMPH-Konzentration im Wurzelraum (z. B. 60  $\mu\text{mol/L}$ ) vergleichen (s. Tab. 6-1).

**Tab. 6-1: Vergleich der Gesamteliminations- und Phytovolatilisationsgeschwindigkeit von 26DMPH**

	<b>Gesamtelimination bei <math>c_W = 60 \mu\text{mol/L}</math></b>	<b>Phytovolatilisation bei <math>c_W = 60 \mu\text{mol/L}</math></b>
	$r_{\Sigma} = k c_W$	$r_{Ph} = a c_L - b$
<b>Geschwindigkeit <math>r</math></b>	$r_{\Sigma} = 0,804 \mu\text{mol/L h}$	$r_{Ph} = 67,7 \text{ nmol/m}^2 \text{ h}$
<b>Bezugsgröße im Versuchssystem</b>	$V_W = 31,4 \text{ L}; V_R = 2,1 \text{ L}$	$A_L = 0,203 \text{ m}^2$
<b>Stoffmengenänderung <math>dn/dt</math></b>	2,69 E-5 mol/h	1,37 E-8 mol/h

$V_W$  Nährlösungsvolumen im Gesamtsystem  $k = 0,0134 \text{ h}^{-1}$

$V_R$  Nährlösungsvolumen im Wurzelgefäß  $a = 1,97\text{E-}6 \text{ m/h}$   $b = -5,05\text{E-}8 \text{ mol/h m}^2$

Damit hat die Phytovolatilisation im konkreten Versuchssystem bei einer 26DMPH-Konzentration von 60  $\mu\text{mol/L}$  in der Nährlösung einen verschwindenden Anteil von ca. 1/2000 an der Gesamtelimination des 26DMPH. Dieser Anteil ist natürlich in starkem Maß von der Geometrie des Versuchssystems abhängig, da z. B. das Volumenverhältnis  $V_R/V_W$  frei wählbar ist. Überträgt man die Versuchsgeometrie auf ein bepflanztes Hydroponik-Modellsystem aus einem Kreiszyylinder von 20 cm Durchmesser (geschätzter Abstand zwischen zwei Pflanzen in natürlichen Systemen), so würde dieses Modellsystem eine Wassertiefe von 1 m und einen Blattflächenindex von ca. 6,5  $\text{m}^2/\text{m}^2$  aufweisen. Unter Vorbehalt ist damit die o. g. Abschätzung des Phytovolatilisationsanteils auch auf natürliche Systeme übertragbar.

Auch aus der gemessenen Phytovolatilisationsrate allein kann man eine grobe Einstufung des Anteils Phytovolatilisation an der Elimination von 26DMPH vornehmen. Nimmt man einen unter Freilandbedingungen gemessenen Blattflächenindex von 7  $\text{m}^2/\text{m}^2$  (für Feuchtgebiete, LARCHER 1994) an, würden in einer 6-monatigen Vegetationsperiode (180 Tage) ca. 250 mg 26DMPH pro  $\text{m}^2$  Bodenfläche durch Phytovolatilisation aus einem Boden mit 7 mg 26DMPH pro Liter Bodenlösung

eliminiert werden. Ebenso sollte die Erhöhung der Schadstoffkonzentration durch Phytovolatilisation von 26DMPH minimal sein. Bei einer Windgeschwindigkeit von 0,2 m/s und einer Durchmischungshöhe über der Bodenoberfläche von 1 m würde bei einer Emissionrate  $dn/dt$  von 470 nmol/h m<sup>2</sup> (bezogen auf die Bodenfläche) eine 26DMPH- Konzentration von ca. 650 pmol/m<sup>3</sup> in der Luft vorliegen (Gl. 6.7).

$$c_A = \frac{N_{Ph}}{F_A} = \frac{470 \text{ nmol}}{720 \text{ m}^3} = 0,65 \text{ nmol/m}^3$$

**Gl. 6.7**

$F_A$  Bodennaher Luftvolumenstrom bei einer Windgeschwindigkeit von 0.2 m/s und 1 m Höhe  
 $N_{Ph}$  26DMPH-Emission durch Phytovolatilisation über einem Quadratmeter Bodenfläche mit  
 einem  
 Blattflächenindex von 7 m<sup>2</sup>/m<sup>2</sup>

Die Phytovolatilisation von 26DMPH ist damit sowohl hinsichtlich der Schadstoffelimination als auch einer potentiellen Luftverschmutzung vernachlässigbar.

## 6.2 Simulation der Phytovolatilisation mit dem Modell PLANT

Simulationsrechnungen führen zunächst qualitativ erhobene Modelle auf ein durch Messungen nachvollziehbares Niveau. Dabei kann erst eine sinnvolle Kombination der Simulations- und Meßergebnisse zu einem tieferen Verständnis des modellierten Prozesses führen. Insbesondere bei dem vielfältigen Einfluß der Pflanzen im System Boden-Pflanze sollten Simulationsrechnungen Bestandteil der Untersuchung sein. Damit sollte es schrittweise möglich sein, auch komplexe Wechselwirkungen, die experimentell kaum isoliert zu untersuchen sind, durch die mathematische Analyse ihrer Teile quantitativ zu erfassen. Die Simulation der Phytovolatilisation in Kombination mit experimentellen Werten soll u. a. zeigen, welche Möglichkeiten der Untersuchung weiterer Wechselwirkungen durch die Messung von Phytovolatilisationsraten an einem intakten Boden-Pflanze-System gegeben sein können.

### 6.2.1 Beispielrechnung: 2,6-Dimethylphenol-Emission

Mit dem Programm PLANT aus dem Programmpaket CemoS (TRAPP & MATTHIES 1996B, v1.10) wurde unter Verwendung experimenteller Werte die 26DMPH-Konzentration im Blattvolumen berechnet. Die Kenntnis der Kontaminant-

Konzentration im Blattvolumen ist zur Simulation der Phytovolatilisationsrate notwendig. Der Bilanzraum in diesem Einkompartiment-Modell ist das Blattvolumen.

Da das Programm keine periodische Änderung der Transpirationsrate und anderer Versuchsparameter vorsieht, wurden die Berechnungen in Tag/Nacht-Zeitscheiben unterteilt und gemittelte Tag- und Nachtwerte verwendet (Tab. 6-2, Abb. 6-4).

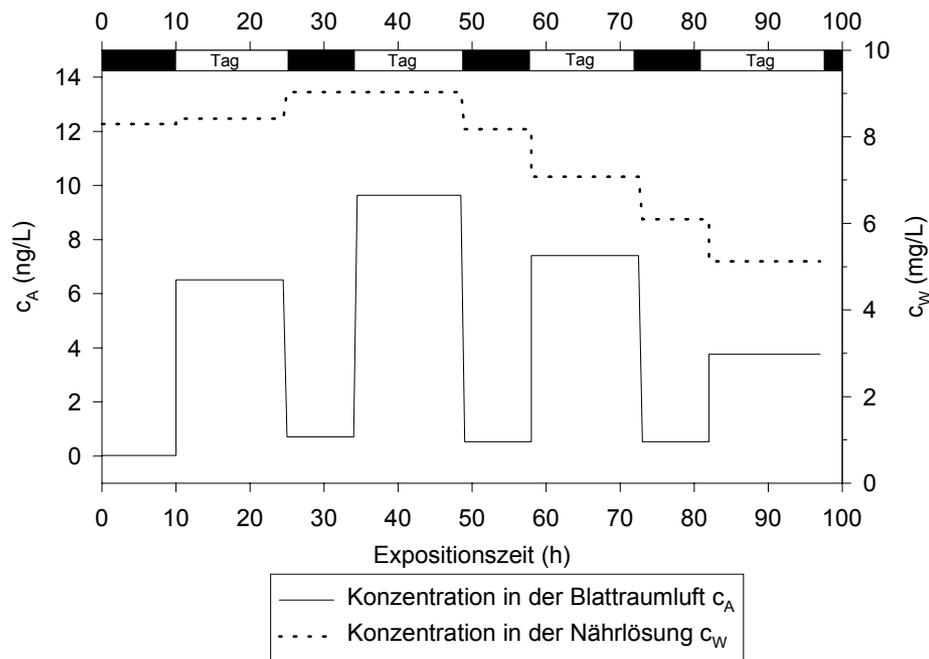


Abb. 6-4: Zeitlicher Verlauf der gemittelten Konzentrationen in der Nährlösung und in der Blattraumluft

	Zeitraum	$N_T^{**}$	$r_{Ph}^*$	$c_W^*$	$c_A^*$	$rF^{**}$	$T^{**}$
	h	$10^{-4} \text{ m}^3/\text{d}$	$\text{nmol}/\text{h m}^2$	$10^{-3} \text{ kg}/\text{m}^3$	$10^{-9} \text{ kg}/\text{m}^3$	%	K
Nacht	0 - 10	1,035	2	8,2960	0,1	56,7	294
Tag	10 - 25	1,647	64	8,4180	3,5	73,4	297
Nacht	25 - 34	1,035	28	9,0280	1,5	56,7	294
Tag	35 - 49	1,647	95	9,0280	5,2	73,4	297
Nacht	49 - 58	1,035	21	8,1740	1,2	56,7	294
Tag	58 - 73	1,647	64	7,0760	3,5	73,4	297
Nacht	73 - 82	1,035	20	6,1000	1,1	56,7	294
Tag	82 - 97	1,647	32	5,1240	1,8	73,4	297

Tab. 6-2: Verwendete gemittelte Meßwerte zur Simulation der Phytovolatilisation

\* entsprechend Tab. 5-2, 143

\*\* entsprechend Tab. 5-1, S. 140

Weiterhin wurden für die Berechnung die Stoffdaten von 26DMPH (s. Anlage 12) und die pflanzlichen Parameter, wie Blattvolumen, Blattdichte, Wassergehalt (s. Anlage 13) verwendet. Zur Abschätzung der Verteilungskoeffizienten Biomasse/Wasser wurden Lipidgehalte für die Wurzel von 0,1 kg/kg und für die oberirdischen Pflanzenteile von 0,3 kg/kg eingesetzt. Für den 1. Teil der Berechnung sollte 26DMPH weder im Wasser, in der Luft noch in der Pflanze abgebaut werden.

Aus den Meßwerten der Transpirationsrate, der relativen Luftfeuchte und der Lufttemperatur wurden die Gesamtleitwerte für 26DMPH zwischen Blatt/Luft im Programm berechnet (s. Abschn. 3.3, S. 80). Die in Tab. 5-2 (S. 143) aufgeführten Wasser-Gesamtleitwerte für Wasser wurden zur Berechnung der Gesamtleitwerte  $g$  für 26DMPH verwendet. Sie betragen am Tag (mit Beleuchtung) 0,0606 cm/s und in der Nacht (ohne Beleuchtung) 0,0278 cm/s.

Die Berechnung der 26DMPH-Konzentration im Blatt wurden schrittweise so durchgeführt, daß beginnend mit einer Konzentration im Blatt von  $c_L = 0$ , die Endkonzentration der vorhergehenden Simulation als Startkonzentration der anschließenden Simulation verwendet wurde. Die Sprünge in den Blattkonzentrationen entstehen durch die unstete Änderung der eingesetzten Versuchsparameter.

Zu Beginn der Exposition der Pflanze (0 - 10 h) steigt die 26DMPH-Konzentration im Blatt mit einer Einstellzeit  $t_{05}$  (1. Ordnung) von etwa 2 Tagen an. Ab dem 2. Expositionstag (34 - 49 h) ist die Blattkonzentration auch nahezu stationär.

Aus den berechneten Blattkonzentrationen kann man nach Gl. 6.8 die spezifischen Emissionsraten  $r_{Ph}$  berechnen.

$$r_{Ph} = -g \cdot \left( c_A - \frac{c_L}{K_{LA}} \right)$$

**Gl. 6.8**

Die höchsten Emissionsraten wurden für den 2. Expositionstag berechnet. Das Emissionsmuster entspricht den experimentell beobachteten Tag-/Nacht-Rhythmus. (vgl. , S. 140 und Abb. 6-5, S. 172). Der Anstieg der 26DMPH-Konzentration im Blattvolumen während der Nachtstunden erklärt den drastischen Anstieg der Emissionsrate im Experiment kurz nach Anschalten der Beleuchtung und Öffnen der

Stomata.

Aus der Differenz der gemessenen ( $r_{exp}$ ) und berechneten ( $r_{calc}$ ) Emissionsraten kann ausgehend von Gl. 3.55 (S. 79) die Geschwindigkeitskonstante der Gesamtelimination im Blattvolumen  $\lambda_{\Sigma}$  berechnet werden (Gl. 6.9).

$$\Delta r_{Ph} = r_{Ph}^{calc} - r_{Ph}^{exp}$$

$$\lambda_{\Sigma} = \frac{\Delta r_{Ph} \cdot A_L}{c_L \cdot V_L}$$

Gl. 6.9

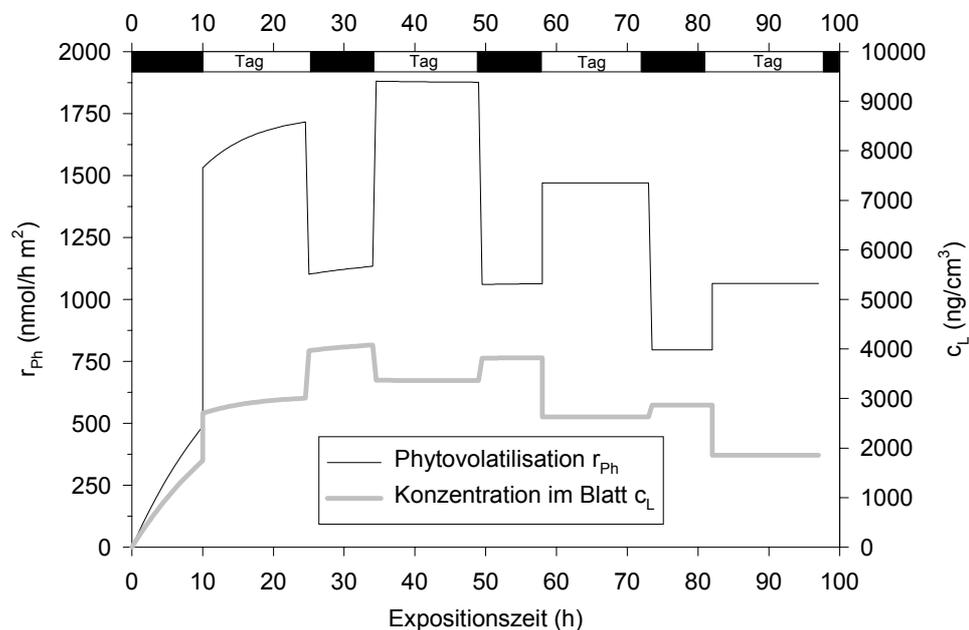
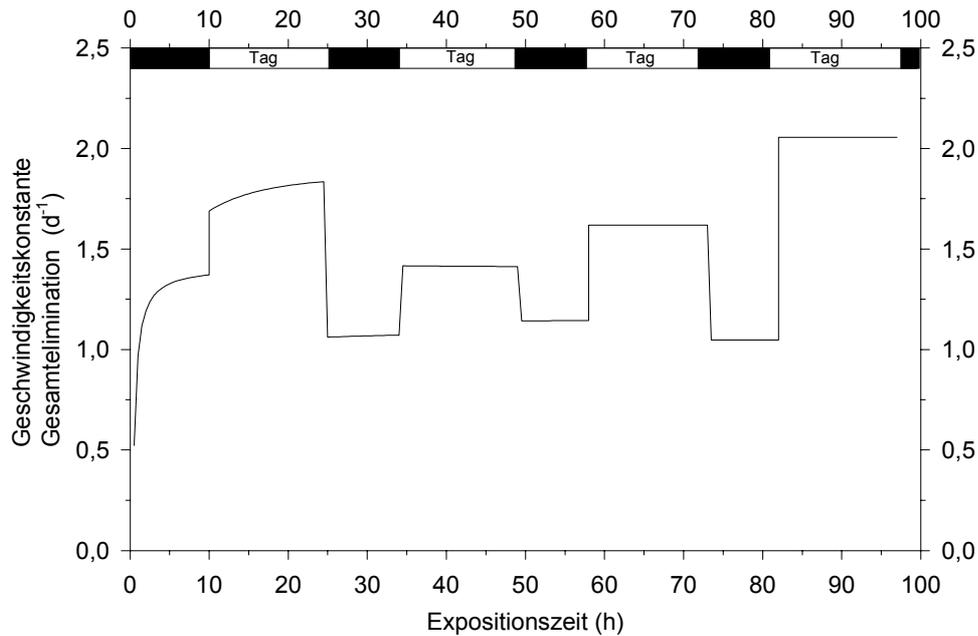


Abb. 6-5: Berechnete 26DMPH-Konzentrationen im Blattvolumen ( $c_L$ ) ohne Berücksichtigung der Metabolisierung und daraus abgeleitete 26DMPH-Emissionsraten ( $r_{Ph}$ )

Der zeitliche Verlauf der berechneten Geschwindigkeitskonstanten ist in Abb. 6-6 dargestellt.

Bei einer 3-jährigen, 1180 g schweren Irispflanze wurde eine Wachstumsgeschwindigkeitskonstante von ca.  $0,01 \text{ d}^{-1}$  berechnet (s. Anlage 9). Bei einer Geschwindigkeitskonstante der Gesamtelimination von  $0,5 - 2,0 \text{ d}^{-1}$  ist die Wachstumsrate relativ zur Metabolisierungsrate vernachlässigbar (s. auch Gl. 3.61, S. 82).



**Abb. 6-6: Zeitlicher Verlauf der berechneten aktuellen Geschwindigkeitskonstanten  $k$  für die Elimination von 26DMPH im Blattvolumen**

Die höheren berechneten Gesamteliminationsraten der 26DMPH-Konzentration im Blatt zu Beginn des Versuches sind wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes in dem angewendeten Einkompartiment-Modell nicht berücksichtigt werden kann. Damit sollte die tatsächliche Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen geringer als berechnet sein. Nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes sollten die berechneten Geschwindigkeitskonstanten der Gesamtelimination im Wesentlichen auf eine Metabolisierung zurückzuführen sein. Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind am Tag größer als in der Nacht. Die Steigerung der berechneten Geschwindigkeitskonstanten im Verlauf der Exposition kann man als Adaption des pflanzlichen Enzymsystems an den Kontaminanten interpretieren. Diese Interpretation ist mit der oft beobachteten Anpassungsfähigkeit phenol-exponierter Pflanzen an steigende Kontaminant-Konzentrationen vergleichbar. Bei Untersuchungen zum Atrazin-Abbau in exponierten Pappeln kommen BURKEN & SCHNOOR (1997) zu einer ähnlichen Schlußfolgerung.

Bei der Interpretation der berechneten Geschwindigkeitskonstanten sind jedoch folgende Aspekte zu berücksichtigen:

- Die berechneten Geschwindigkeitskonstanten stellen die Summe der Metabolisierung in der Wurzel und im Blatt dar. Die Metabolisierung im Blatt sollte langsamer verlaufen.
- Die Geschwindigkeitskonstanten der Metabolisierung nach einem Zeitgesetz 1. Ordnung stellen eine Vereinfachung dar.

Weitgehend komplexe Modelle zur Kinetik der Aufnahme und Metabolisierung von Kontaminanten im System Boden-Pflanze verwenden GAYLER und Mitarbeiter (1995) sowie BURKEN & SCHNOOR (1997) vor. TRAPP (1995) stellt ein Vier-Kompartiment Modell vor. Um diese Modelle in ähnlicher Weise wie hier das Ein-Kompartiment Modell anzuwenden, sind Konzentrationsmessungen in den verschiedenen realen Kompartimenten notwendig.

### 6.2.2 Bei welchen Stoffen sind hohe Phytovolatilisationsraten zu erwarten ?

Auf der Grundlage des Ein-Kompartiment-Modells von TRAPP und MATTHIES wurde eine Abschätzung der Emissionsraten ausgewählter Stoffe vorgenommen. Die Emissionsrate  $r_{ph}$  ist aus der Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen  $c_L$  nach Einstellen des Fließgleichgewichtes ( $dc_L/dt = 0, t \rightarrow \infty$ ) berechnet worden (Gl. 6.10 und Gl. 6.11, s. a. Gl. 3.56 und Gl. 3.57, S. 80).

$$c_L(t \rightarrow \infty) = K_{LA} \cdot \left( \frac{N_T \cdot TSCF \cdot c_W + A_L \cdot g \cdot c_A}{A_L \cdot g + K_{LA} \cdot V_L \cdot (\lambda_W + \lambda_M)} \right)$$

Gl. 6.10

$$r_{ph} = g \cdot \left( c_A - \frac{c_L(t \rightarrow \infty)}{K_{LA}} \right)$$

$$r_{ph} = g \cdot \left( c_A - \frac{r_T \cdot A_L \cdot TSCF \cdot c_W + A_L \cdot g \cdot c_A}{A_L \cdot g + K_{LA} \cdot V_L \cdot (\lambda_W + \lambda_M)} \right)$$

Gl. 6.11

Um den Einfluß der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe auf die zu erwartende Emissionsrate deutlich zu machen, wurde die Berechnung zunächst für eine konstante Chemikalienkonzentration in der Bodenlösung  $c_W$  von  $8,0 \text{ E-5 mol/L}$

und einer spezifischen Transpirationsrate  $r_T$  der Pflanze von  $1,8 \text{ mol/h m}^2$  ohne Berücksichtigung von Metabolisierung/Wachstum ( $\lambda_\Sigma = 0$ ) und bei unkontaminierter Atmosphäre ( $c_A = 0$ ) durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird die Emissionsrate im Modell nur von der Aufnahme der Chemikalie durch die Pflanze beeinflusst. (s. Gl. 6.12). Die Transpirationsrate  $N_T$  muß hier in Volumen pro Zeiteinheit [ $\text{m}^3/\text{h}$ ] dimensioniert sein.

$$r_{Ph} = -N_T \cdot TSCF \cdot c_W \quad ; \text{für } \lambda_\Sigma = 0, c_A = 0$$

$$\frac{N_T}{[\text{m}^3/\text{h}]} = \frac{r_T}{[\text{mol/h m}^2]} \cdot \frac{M_W [\text{g/m}^3]}{\delta_W [\text{g/mol}]}$$

$$r_{Ph} = -r_T \cdot \frac{M_W}{\delta_W} \cdot TSCF \cdot c_W \quad ; \text{für } \lambda_\Sigma = 0, c_A = 0$$

**Gl. 6.12**

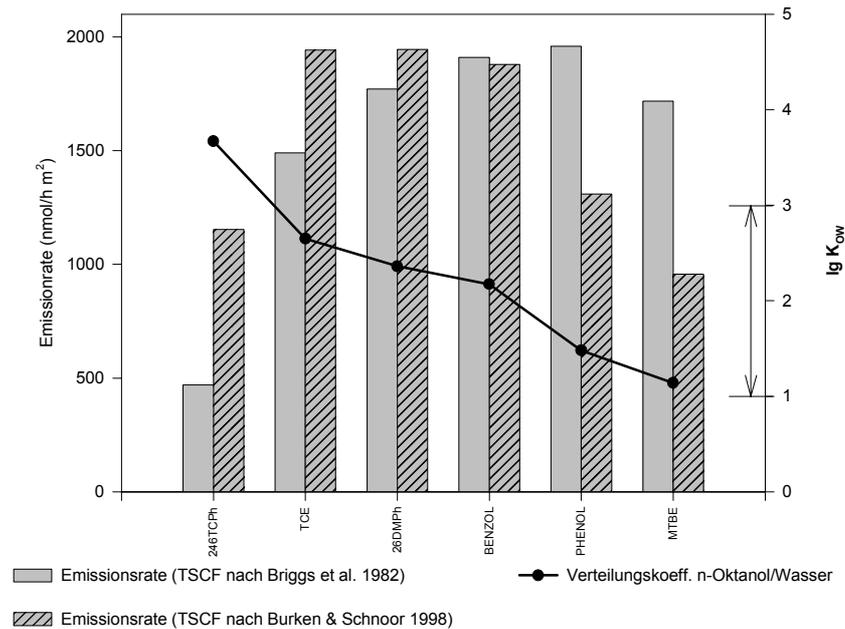
$$M_W = 18 \text{ g/mol}$$

$$\delta_W = 1\text{E-}6 \text{ g/m}^3$$

$$c_W [\text{g/m}^3]$$

Die berechneten Emissionsraten sind in **Abb. 6-7** nach abnehmender Lipophilie (entsprechend  $K_{OW}$ ) der Stoffe geordnet. Stoffe, denen ein hoher  $TSCF$  zugeordnet wird, sollten entsprechend den Modellvorstellungen auch effektiv von der Pflanze emittiert werden. Der  $TSCF$  korreliert nach bisherigem Kenntnisstand mit dem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, so daß bei Stoffen mit einem  $\lg K_{OW}$ -Wert von ca. 2 eine besonders hohe Emissionsrate zu erwarten sein sollte. Durch die Streuung der Parametersätze für den  $TSCF$  sollte dieser Vorhersagebereich auf  $1 < \lg K_{OW} < 3$  erweitert werden (s. Tab. 6-3).





**Abb. 6-7: Berechnete Phytovolatilisationsraten unter Berücksichtigung verschiedener Parametersätze des TSCF**

**Verwendete Parameter (s. Abb. 6-7):**

Konzentration des Stoffes in der Bodenlösung (angenommen):  $c_W = 8,0 \text{ E-}2 \text{ mol/m}^3$

Konzentration des Stoffes in der Atmosphäre (angenommen):  $c_A = 0 \text{ mol/m}^3$

spezifische Transpirationsrate (gemessen, *Mentha aquatica*):  $r_T = 1,8 \text{ mol/h m}^2$

Geschwindigkeitskonstante der Metabolisierung

im Blattvolumen (angenommen):  $\lambda_M = 0 \text{ h}^{-1}$

Geschwindigkeitskonstante des Blattvolumenwachstums (angenommen):  $\lambda_W = 0 \text{ h}^{-1}$

**Szenarium B: Sorption an der org. Bodenmatrix**

Durch die Sorption an der organischen Bodenmatrix verringert sich die Verfügbarkeit der Stoffe für die Pflanze (s. Abschn. 3.1.3, S. 59). Während für das vorhergehende Szenarium ein Kohlenstoffgehalt des Boden von 0 Ma% angenommen wurde, soll er hier 2 Ma% betragen. Die aktuelle Konzentration in der Bodenlösung wird nach Gl. 6.13 berechnet (s. auch Gl. 3.34 und Gl. 3.36, S. 63).

$$c_W(f_{OC}) = \frac{c_W(0) \cdot (v_W + v_A \cdot K_{AW})}{K_{BW} + v_W}$$

**Gl. 6.13**

$c_W(0)$  für  $f_{OC} = 0$

$c_W(f_{OC})$  für  $f_{OC} \neq 0$

$$v_W = 0,3$$

$$v_A = 0,2$$

$$\delta_B = 1300 \text{ kg/m}^3$$

### **Szenarium C: Einfluß von Metabolisierung/ Wachstum**

Hier wird zusätzlich die Metabolisierung in der Pflanze und die Verdünnung des Stoffes durch das Volumenwachstum berücksichtigt. Da keine Literaturdaten für die Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung bekannt sind und eine Vorhersage von Metabolisierungsgeschwindigkeiten aus Stoffdaten noch nicht möglich ist, wird die aus der Modellrechnung ermittelte Metabolisierungsgeschwindigkeit von 26DMPH (s. Abschn. 6.2.1) für alle Stoffe angenommen. Die gleichzeitige stattfindende Metabolisierung dieser Stoffe im Boden bleibt unberücksichtigt.

### **Szenarium D: Einfluß einer kontaminierten Atmosphäre**

Zusätzlich zum Szenarium C wird hier die Kontamination der Phyllosphäre durch die bodenbürtige Emission berücksichtigt ( $c_A \neq 0$ ). Diese Emission ist sowohl von stoffspezifischen Eigenschaften der Stoffe als auch von der Bodenstruktur und dem Grenzschichtwiderstand abhängig (s. JURY et al. 1990, s. a. Abschn. 3.2.2, S. 68). JURY und Mitarbeiter berechneten z. B. eine maximale Benzol-Emission<sup>17</sup> von ca. 5300 nmol/ h m<sup>2</sup> in sandigem Boden und von 5 nmol/h m<sup>2</sup> in tonigem kontaminiertem Boden.

Die Konzentration der Kontaminanten in der Phyllosphäre sollte vereinfachend in Abhängigkeit von der Flüchtigkeit der Stoffe aus ihren wäßrigen Lösungen gewählt werden. Ausgehend von einer Benzolkonzentration von 10 µg/m<sup>3</sup> (Durchschnittswert in Stadtluft, RIPPEN 1999, Benzol) wurden die Konzentrationen der anderen Stoffe in Abhängigkeit von ihrer relativen Flüchtigkeit aus der wäßrigen Lösung ( $K_{AW}$ ) gegenüber Benzol berechnet wurde (Gl. 6.14).

$$c_A(K_{AW}) = c_A^{Benzol} \cdot \frac{K_{AW}}{K_{AW}^{Benzol}}$$

Gl. 6.14

**Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 6-8 dargestellt und die in den einzelnen Szenarien verwendeten Parameter in Tab. 6-4 und**

Das Szenarium A stellt die günstigsten, wenngleich unrealistischen Bedingungen bezüglich der Phytovolatilisation. Sobald die Sorption der Stoffe an die organische

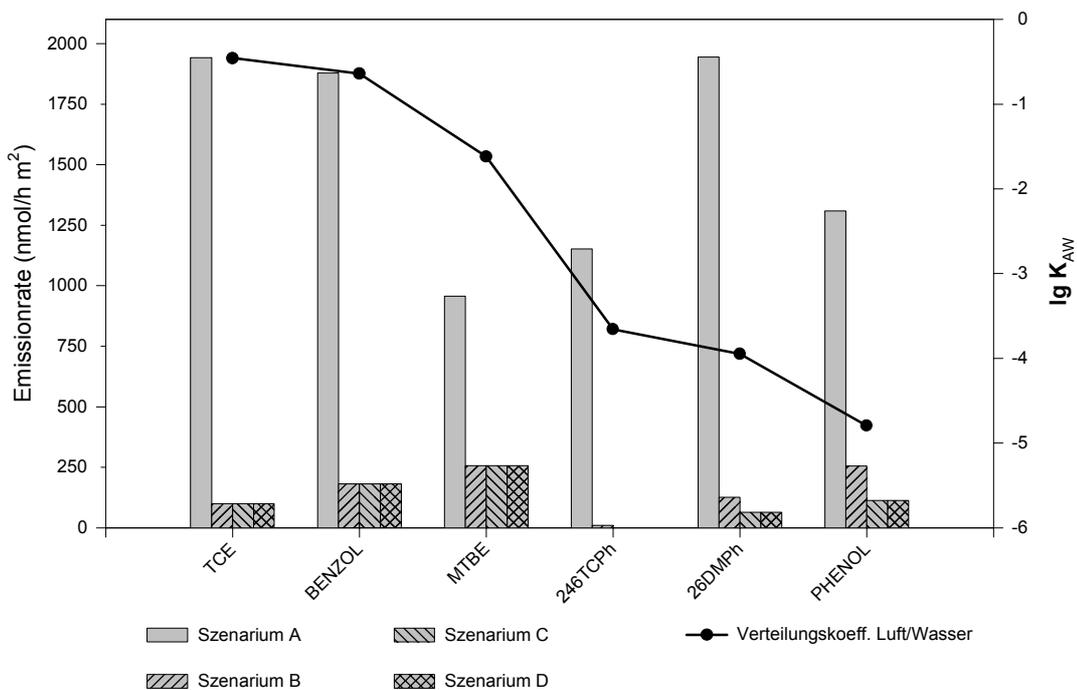
---

<sup>17</sup> bezogen auf Bodenoberfläche aus 1 m Tiefe mit einer Benzolkonzentration von 0,32 mol pro m<sup>3</sup>

Bodenmatrix berücksichtigt wird (Szenarium B), sinkt die Phytovolatilisationsrate wie im Beispiel von 246TCPPh von ca. 1000 nmol/h m<sup>2</sup> auf 10 nmol/h m<sup>2</sup> (s. Tab. 6-6). Unabhängig von ihrer Flüchtigkeit und ihren sonstigen Transporteigenschaften (insbesondere dem *TSCF*) verringert sich die Emissionsrate mit zunehmender Lipophilie. Die weiteren Szenarien haben nur bei weniger flüchtigen Stoffen ( $\lg K_{AW} < -3$ ) Einfluß auf die berechnete Emissionsrate. Sinkt die Konzentration im Blatt durch Metabolisierung (Szenarium C) werden vor allem Stoffe mit hohen Verteilungskoeffizienten Blatt/Luft  $K_{LA}$  in besonders geringem Maß emittiert. Die ungünstigsten Voraussetzungen zur Emission ist bei den gegebenen Randbedingungen für Stoffe mit einem  $\lg K_{OW} > 3$  und einem  $\lg K_{AW} < -3$  gegeben.

Tab. 6-5 zusammengefaßt.

Substanz	Szenarium D $c_A$ [mol/m <sup>3</sup> ]	Szenarien B - D $c_w$ [mol/m <sup>3</sup> ]
TCE	1,9E-7	4,1E-3
BENZOL	1,3E-7	7,7E-3
MTBE	1,3E-8	2,14E-2
246TCPPh	1,2E-10	6,7E-4
26DMPH	6,3E-11	5,2E-3
PHENOL	8,9E-12	1,56E-2



**Abb. 6-8: Berechnete Phytovolatilisationsraten unter Berücksichtigung verschiedener Szenarien (s. Text)**

**Tab. 6-4: In den Szenarien verwendete Parameter**

	Szenarium A	Szenarium B	Szenarium C	Szenarium D
$r_T$	1,8 mol/h m <sup>2</sup>	1,8 mol/h m <sup>2</sup>	1,8 mol/h m <sup>2</sup>	1,8 mol/h m <sup>2</sup>
$V_L$	5,75 E-4 m <sup>3</sup>	5,75 E-4 m <sup>3</sup>	5,75 E-4 m <sup>3</sup>	5,75 E-4 m <sup>3</sup>
$A_L$	0,4292 m <sup>2</sup>	0,4292 m <sup>2</sup>	0,4292 m <sup>2</sup>	0,4292 m <sup>2</sup>
$\lambda_M$	0 h <sup>-1</sup>	0 h <sup>-1</sup>	0,08 h <sup>-1</sup>	0,08 h <sup>-1</sup>
$\lambda_W$	0 h <sup>-1</sup>	0 h <sup>-1</sup>	4 E-4 h <sup>-1</sup>	4 E-4 h <sup>-1</sup>
$c_A$	0 mol/m <sup>3</sup>	0 mol/m <sup>3</sup>	0 mol/m <sup>3</sup>	s. Fehler! Kein gültiges Resultat für Tabelle.
$f_{oc}$	0	0,02	0,02	0,02
$c_w$	0,08 mol/m <sup>3</sup>	s. Fehler! Kein gültiges Resultat für Tabelle.	s. Fehler! Kein gültiges Resultat für Tabelle.	s. Fehler! Kein gültiges Resultat für Tabelle.

$r_T$  gemessene spezifische Transpirationsrate von *Mentha aquatica*, s. Anlage 13

$V_L$  gemessenes Blattvolumen für  $t = 0$  einer *Iris pseudacorus*, s. Anlage 13

$A_L$  Blattfläche einer Wasserrminze, s. Anlage 13

$\lambda_M$  berechnet für 26DMPH in *Mentha aquatica*, s. Abb. 6-6, S. 173

$\lambda_W$  Wachstumsrate einer Sumpfschwertlilie, s. Anlage 9

Das Szenarium A stellt die günstigsten, wenngleich unrealistischen Bedingungen bezüglich der Phytovolatilisation. Sobald die Sorption der Stoffe an die organische Bodenmatrix berücksichtigt wird (Szenarium B), sinkt die Phytovolatilisationsrate wie im Beispiel von 246TCPH von ca. 1000 nmol/h m<sup>2</sup> auf 10 nmol/h m<sup>2</sup> (s. Tab. 6-6). Unabhängig von ihrer Flüchtigkeit und ihren sonstigen Transporteigenschaften (insbesondere dem *TSCF*) verringert sich die Emissionsrate mit zunehmender Lipophilie. Die weiteren Szenarien haben nur bei weniger flüchtigen Stoffen ( $\lg K_{AW} < -3$ ) Einfluß auf die berechnete Emissionsrate. Sinkt die Konzentration im Blatt durch Metabolisierung (Szenarium C) werden vor allem Stoffe mit hohen Verteilungskoeffizienten Blatt/Luft  $K_{LA}$  in besonders geringem Maß emittiert. Die ungünstigsten Voraussetzungen zur Emission ist bei den gegebenen Randbedingungen für Stoffe mit einem  $\lg K_{OW} > 3$  und einem  $\lg K_{AW} < -3$  gegeben.

**Tab. 6-5: Stoffspezifische Phyllosphären- und Wurzelraumkonzentration in den Szenarien B - D**

$c_A$  berechnet nach Gl. 6.14

$c_W$  berechnet nach Gl. 6.13

Der unter Laborbedingungen und geringem Luftwechsel zu berücksichtigende Einfluß der Konzentration  $c_A$  in der Phyllosphäre (Szenarium D) hat unter Freilandbedingungen wahrscheinlich nur bei stark lipophilen, gering flüchtigen Substanzen einen Einfluß auf Emissionsraten.

**Tab. 6-6: Simulierte Phytovolatilisationsraten**

Phytovolatilisationsraten [nmol/h m <sup>2</sup> ]				
Substanz	Szenarium A	Szenarium B	Szenarium C	Szenarium D
TCE	1943	100	100	100
BENZOL	1879	182	182	181
MTBE	957	257	256	256
246TCPh	1153	10	1	1
26DMPH	1309	64	64	64
PHENOL	1309	113	113	113

Substanz	Szenarium D	Szenarien B - D
	$c_A$ [mol/m <sup>3</sup> ]	$c_W$ [mol/m <sup>3</sup> ]
TCE	1,9E-7	4,1E-3
BENZOL	1,3E-7	7,7E-3
MTBE	1,3E-8	2,14E-2
246TCPh	1,2E-10	6,7E-4
26DMPH	6,3E-11	5,2E-3
PHENOL	8,9E-12	1,56E-2

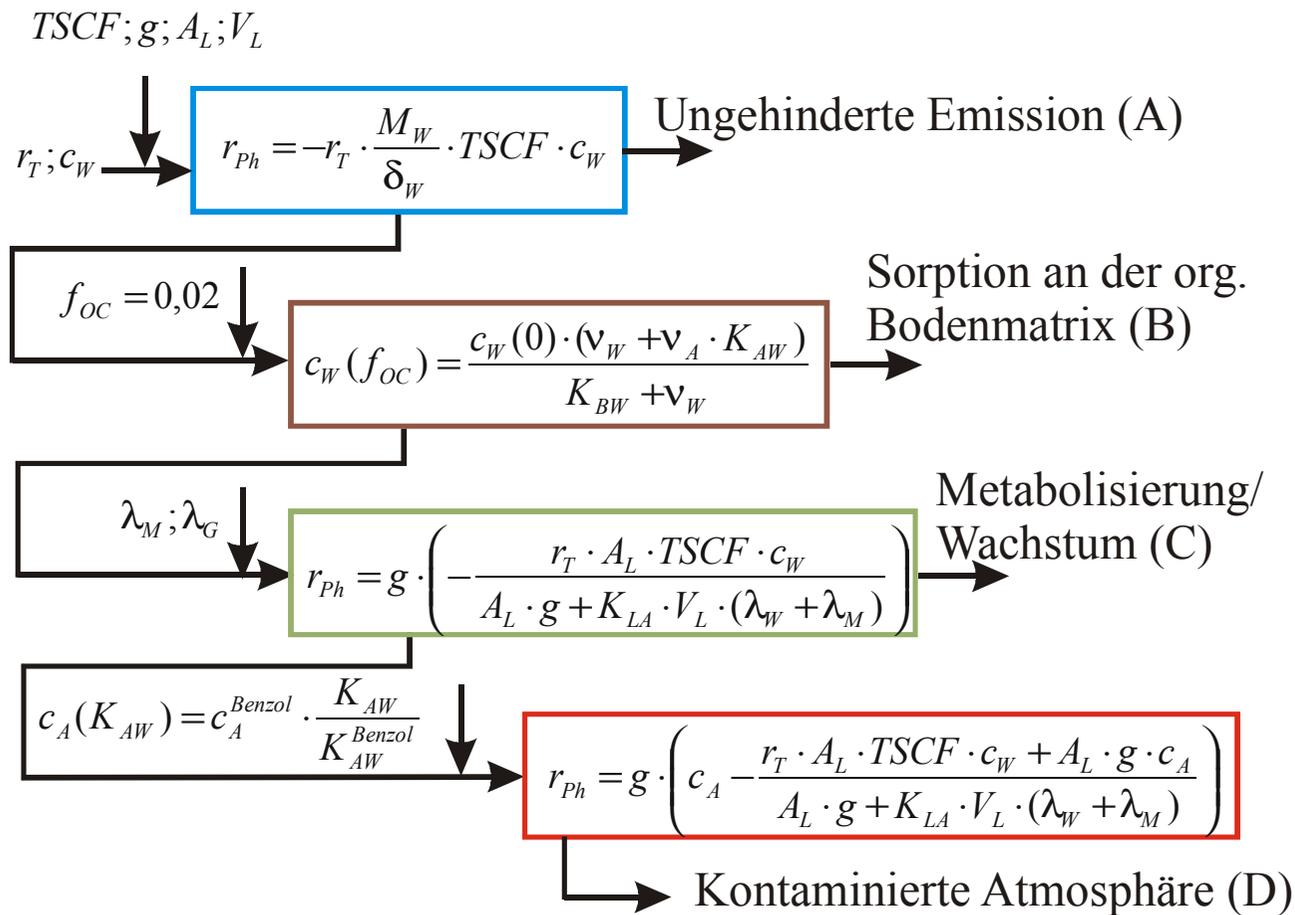


Abb. 6-9: Simulation der Phytovolatilisation unter Berücksichtigung verschiedener Szenarien

## 7 Zusammenfassung

Die Phytovolatilisation umfaßt die Emission flüchtiger Stoffe aus den oberirdischen Pflanzenteilen von im Boden bereits vorhandenen oder in der Pflanze bzw. mikrobiell gebildeten Stoffen. In dieser Arbeit wurde nur die Emission der unveränderten, im Bodenwasser gelösten und passiv aufgenommenen organischen Stoffe untersucht. Für die experimentellen Arbeiten wurde ein Versuchsstand mit einer dynamischen Gasaustauschkammer zur Bestimmung von Phytovolatilisationsraten entwickelt. Dabei wurde durch die konstruktive Gestaltung der Kammer und Wahl der Randbedingungen eine geringe Beeinflussung der Emissionsraten trotz Einschusses der Pflanze in die Kammer erreicht. Es wurden 4 Stoffe mit einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten im Bereich von  $2,4 < \lg K_{OW} < 3,4$  und einem Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten im Bereich von  $-3,9 < \lg K_{AW} < -0,4$  bezüglich ihrer Phytovolatilisation an zwei verschiedenen Helophytenpflanzen in Hydrokultur untersucht. Um bei den Spurengasmessungen an Einzelpflanzen die Emissionen aus der kontaminierten Nährlösung im Wurzelraum auszuschließen, wurde der Wurzelraum vom Blattraum durch eine Paraffinschicht getrennt und zusätzlich ein Luftstrom vom Blatt- in den Wurzelraum geführt. Diese Methode eignete sich besonders für die unregelmäßige Geometrie des Sprosses der Sumpfschwertlilie.

Die Phytovolatilisationsraten wurden direkt aus der aktuellen Kontaminant-Konzentration der Kammerluft bestimmt, so daß die tageszeitliche Änderung der Emissionsraten mit der Beleuchtungsintensität beobachtet werden konnte. Zur Erfassung der organischen Spurenbestandteile der Kammerluft wurden zwei mehrstufige Verfahren auf Basis der adsorptiven Anreicherung und thermischen Desorption angewendet. Mit diesen mehrstufigen Verfahren ist eine effektive Abreicherung der Hauptbestandteile Wasser auch bei polaren Spurenbestandteilen gelungen. Die in der pflanzenbesetzten Gasaustauschkammer gemessenen Emissionsraten sind in ihrer tageszeitlichen Ausprägung auf Emissionen von der Blattoberfläche zurückzuführen. Dies konnte durch Emissionsmessungen nach einem vollständige Blattschnitt sicher festgestellt werden.

An einer exponierten Wasserminze (*Mentha aquatica*) wurde die spezifische

Phytovolatilisationsrate von 2,6-Dimethylphenol in Abhängigkeit von der Kontaminant-Konzentration in der Nährlösung bestimmt.

Mit Hilfe eines Transportmodells wurden die Phytovolatilisationsraten des 2,6-Dimethylphenols ohne Berücksichtigung von Sorptions- und Metabolisierungsvorgängen simuliert. Diese Rechnungen zeigen, daß der beobachtete Tagesrhythmus der Emissionen im Wesentlichen auf die Änderung des stomatären Leitwertes, der aus der aktuellen Transpirationsrate berechnet wurde, zurückgeführt werden kann. Ohne Berücksichtigung der Metabolisierung in der Pflanze liegen die berechneten Emissionsraten für 2,6-Dimethylphenol etwa 20fach über den gemessenen Werten. Die Metabolisierung in der Pflanze muß damit neben den physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften einen wesentlichen Einfluß auf die Emissionsrate haben. Aus den experimentellen Werten wurden mit Hilfe des Modells PLANT von TRAPP/MATTHIES die Geschwindigkeitskonstante 1. Ordnung für die Metabolisierung von 2,6-Dimethylphenol im Blattvolumen berechnet.

Die Meßergebnisse zur Phytovolatilisation aus der 2,6-Dimethylphenol-Exposition einer *Iris*-Pflanze wurden auf einen Bestand mit einem für Feuchtgebiete typischen Blattflächenindex extrapoliert. Daraus ergibt sich, daß die Phytovolatilisation von 2,6-Dimethylphenol gegenüber dem mikrobiellen Abbau einen verschwindend geringen Anteil an der Gesamtelimination hat.

Die Trichlorethylen-Emission einer exponierten Sumpfschwertlilie (*Iris pseudacorus*) betrug auf Grund der schnelleren Verflüchtigung aus der kontaminierten Nährlösung und der damit verbundenen niedrigen Kontaminant-Konzentration im Wurzelraum nur wenige  $\text{nmol/h m}^2$ . Die Phytovolatilisation von Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol war auf Grund einer erhöhten Untergrundimmission und einer unsicheren Bestimmung der Wurzelraumkonzentration nur qualitativ nachweisbar.

Die Phytovolatilisation wird durch eine Reihe vorgelagerter Prozesse beeinflusst. Dazu gehören u. a. :

- die Sorption an der organischen Bodenmatrix,
- der mikrobielle Abbau im Boden,
- die Verlagerung der Kontaminanten in tiefere Bodenschichten durch Auswaschung (Leaching),
- die Absorption und Immobilisation/Metabolisierung in der Wurzel,
- der Transport der Kontaminante von der Wurzel in das Blattgewebe

- und die Absorption und Immobilisation/Metabolisierung im Blattgewebe.

Um den Einfluß einiger dieser Teilprozesse auf die Phytovolatilisationsrate zu simulieren, wurden auf der Grundlage des Transportmodells die Emissionsraten für verschiedene Szenarien berechnet. Berücksichtigt man nur den Transport der Stoffe von der Wurzel in das Blatt als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt, sollten hohe Phytovolatilisationsraten bei Stoffen mit einem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten  $\lg K_{OW}$  zwischen 1 und 3 zu erwarten sein. Bezieht man die Sorption an den organischen Bodenbestandteilen ein, verringert sich die Emissionsrate drastisch und der optimale  $K_{OW}$ -Bereich verschiebt sich zugunsten geringer lipophiler, aber ausreichend flüchtiger Stoffe. Methyltertiärbuthylether mit einem  $\lg K_{OW}$  von ca. 1 und einem  $\lg K_{AW}$  von ca. -2 wird im Vergleich zu Trichlorethylen und Benzol im Ergebnis der Simulation effektiv von der Pflanze emittiert. Andere stärker lipophile aber gering flüchtige Stoffe, wie z. B. 2,4,6-Trichlorphenol, werden unter gleichen Simulationsbedingungen praktisch nicht mehr emittiert. Die meist hohen Verteilungskoeffizienten zwischen Blatt und Atmosphäre und die Metabolisierung aus der Luft aufgenommener organischer Stoffe lassen den Schluß zu, daß sich die Nettoemission gering flüchtiger, lipophiler Verbindungen aus einer kontaminierten Fläche durch eine Bepflanzung verringern sollte.

Berücksichtigt man die verschiedenen limitierenden Faktoren, kann die Phytovolatilisation nur unter speziellen günstigen Standortbedingungen bei der Dekontamination von Böden und Wässern für ausgewählter Verbindungen relevant sein.

## 8 Literaturverzeichnis

- ABRAMS, MM; SHENNAN, C; ZASOSKI, RJ; BURAU, RG (1990): *Agron. J.*, 82, 1127ff
- AMIRO, BD; JOHNSTON, FL (1989): Volatilization of Iodine From Vegetation; *Atmospheric Environment*; 23, 533-538
- ARBER, A (1963): *Water Plants; Historiae Naturalis Classica*; Reprint, Cramer, Weinheim,
- AREY, J; WINER, AM; ATKINSON, R; ASCHMANN, SM; LONG, WD; MORRISON, CL (1991): The Emission Of (Z)-3-Hexen-1-Ol, (Z)-3-Hexenylacetat, and Other Oxygenated Hydrocarbons From Agricultural Species; *Atmospheric Environment*; 25, 1063-1075
- BACCI, E; GAGGI, C (1985): Polychlorinated Biphenyls in Plant Foliage: Translocation or Volatilization From Contaminated Soils; *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*; 35, 673-681
- BACCI, E; CALAMARI, D; GAGGI, C; VIGHI, M (1990): Bioconcentration of Organic Chemical Vapours in Plant Leaves: Experimental Measurements and Correlation; *Environ. Sci. Technol.*; 24, 885-889
- BAKER, JR; MIHELICIC, JR; LUEHRS, DC; HICKEY, JP (1997): Evaluation of Estimation Methods for Organic Carbon Normalized Sorption Coefficients; *Water Environment Research*; 69, 136-145
- BANUELOS, GS; AJWA, HA; TERRY, N; ZAYED, A (1997): Phytoremediation of selenium laden soils: A new technology, *Journal of Soil & Water Conservation*, 52, 6, 426-430
- BEATH, OA; EPPSON, HF; GILLBERT, CS (1935): *Bulletin, University of Wyoming, Agricultural Experiment Station Laramie, Wyo.*, 206, 1-55
- BICCHI, C; DÁMATO, A; DAVID, F; SANDRA, P (1989): Capturing of Volatiles Emitted by Living Plants by Means of Thick Film Open Tubular Traps; *Journal of High Resolution Chromatography*; 12, 5, 316-321
- BIGGER, JW; JAYAWEERA, GR (1993): Measurement of Selenium Volatilization in the Field, *Soil Science*, 155, 31-35
- BILLORE, SK; DASS P; VYAS, H (1994): Ammonia Volatilization Through Plant Species in Domestic Wastewater Applied Agriculture Field and The Wetland; IN: 4th International Conference on Wetland Systems for Water Pollution Control; ICWS'94 China; 171-174
- BLOMBERG, S; ROERADE, J (1988): A Technique for Coating Capillary Columns With a Very Thick Film of Cross-Linked Stationary Phase; *HRC&CC*; 11, 457
- BUBIER, J L; MOORE, TM (1994): An Ecological Perspective on Methane Emissions From Northern Wetlands; *Tree, Elsevier Science*, 9, 12, 460-464

- BRIGGS, GG (1981): Theoretical and Experimental Relationships Between Soil Adsorption, Octanol-Water Partition Coefficients, Water Solubilities, Bioconcentration Factors, and The Parachor; *J. Agric. Food Chem.*, 29, 1050-1059
- BRIGGS, GG; BROMILOV, RH; EVANS, AA (1982): Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-Ionised Chemicals by Barley; *Pestic. Sci.*; 13, 495-504
- BRIGGS, GG; BROMILOV, RH; EVANS, AA; WILLIAMS, M (1983): Relationships Between Lipophilicity and the Distribution of Nonionized Chemicals in Barley Shoots Following Uptake by the Roots, *Pesticide Science*, 14, 492-500
- BRIGGS, G; RIGITANO, R; BROMILOV, R (1987): Physico-Chemical Factors Affecting Uptake by Roots and Translocation to Shoots of Weak Acids in Barley; *Pestic. Sci.*; 19, 492-500
- BROMILOV, R; CHAMBERLAIN, K (1989): Mechanisms and Regulation of Transport Processes; IN: *Designing Molecules for Systemicity*; British Plant Growth Regulatory Group; 18-89, 295-298
- BROOKS, RR (1998): Phytoremediation by Volatilization; IN: BROOKS, RR (Eds.): *Plants That Hyperaccumulate Heavy Metals*; Cab International; 289-312
- BUBIER, J L; MOORE, TM (1994): An Ecological Perspective on Methane Emissions From Northern Wetlands; *Tree Elsevier Science*; 9, 12, 460-464
- BURIAN, K (1973): *Phragmites communis* Trin. Im Röhricht des Neusiedler Sees. Wachstum, Produktion und Wasserverbrauch; IN: ELLENBERG, H (Eds.): *Ökosystemforschung*; Springer Verlag; Berlin, 61-78
- BURKEN, JG; SCHNOOR, JL (1997): Uptake and Metabolism of Atrazine by Poplar Trees, *Environmental Science & Technology* 31, 1399-1406
- BURKEN, JG; SCHNOOR, JL (1998): Predictive Relationships for Uptake of Organic Contaminants by Hybrid Poplar Trees; *Environmental Science & Technology*; 32, 21, 3379-3385
- BUSH, B; SHANE, LA; WILSON, LR; BARNARD, EL; BARNES, D (1986): Uptake of Polychlorobiphenyl Congeners by Purple Loosestrife (*Lythrum salicaria*) on The Banks of The Hudson River; *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 15, 285-290
- BUTTERBACH-BAHL, K (1992): Mechanismen der Produktion und Emission von Methan in Reisfeldern; Dissertation; TU München
- CANSTEIN, HV; LI, Y; WAGNER-DÖBLER, I; TIMMIS, KN; DECKWER, WD (1999): Mikrobielle Quecksilber-Elimination aus Industrieabwässern; Poster: *Biotechnologie im Umweltschutz*; Munster, Germany
- CHAI, M; ARTHUR, CL; PAWLISZYN, J; BELARDI, RP; PRATT, KF (1993): Determination of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Air and Water With Solid-Phase Microextraction; *Analyst*; 118, 1501-1505
- CHALLENGER, F; LISLE, DB; DRANSFIELD, PB (1954): *J. Chem. Soc.*, 1760ff

- CHANTON, JP; WHITING, GJ (1996): Methan Stable Isotopic Distributions as Indicators of Gas Transport Mechanisms in Emergent Aquatic Plants, *Aquatic Botany*, 54, 227-236
- CHAPPELL, J (1998): Phytoremediation of TCE in Groundwater Using Populus; Internet: Status Report for EPA, [Http://Clu-In.Com/Phytotce.Htm](http://Clu-In.Com/Phytotce.Htm)
- CHANTON, JP; DACEY, JWH (1991): Effects of Vegetation on Methane Flux, Reservoirs, and Carbon Isotopic Composition; IN: SHARKEY; DT; HOLLAND, EA; MOONEY, HA (Eds.): *Trace Gas Emissions by Plants*; Academic Press, San Diego; 65-92
- COSSINS, EA; TURNER, ER (1962): Losses of Alcohol and Alcohol Dehydrogenase Activity in Germinating Seeds; *Ann Bot*; 26, 591-597
- COSSINS, EA (1978): Ethanol Metabolism in Plants; IN: HOOK, DD; CRAWFORD, RMM (Eds.): *Plant Life in Anaerobic Environments*; Ann Arbor Science, Michigan
- CRAFTS, AS (1964): IN: AUDUS, LJ (Ed.): *The Physiology and Biochemistry of Herbicides*, Academic Press, London, 75-110
- CRAWFORD, RMM (1992): Oxygen Availability as an Ecological Limit to Plant Distribution; *Adv. Ecol. Res.*; 23, 93-185
- CUNNINGHAM, S.D.; ANDERSON, T.A.; SCHWAB, A.P.; HSU, F.C. (1996): Phytoremediation of Soils Contaminated With Organic Pollutants; *Advances in Agronomy*, 56, 55-114
- DACEY, JWH; KLUG, MJ (1979): Methane Efflux From Lake Sediments Through Water Lilies, *Science*, 203, 1253-1255
- DAVIS, LC; ERICKSON, LE; LEE, E; SHIMP, J; TRACY, JC (1993): Modeling the Effects of Plants on the Bioremediation of Contaminated Soil and Ground Water, *Environmental Progress*, 12, 67-75
- DAVIS, C L; MURALIDHARAN, N; VISSER, V B; CHAFFIN, C; FATELEY, W G; ERICKSON, L E; HAMMACKER, K M (1994): Alfalfa Plants and Associated Microorganisms Promote Biodegradation Rather Than Volatilization of Organic Substances From Ground Water; IN: ANDERSON, T A; COELS, J R (Eds.): *Bioremediation Through Rhizosphere Technology*; ACS Symposium Series; 563, 112-141
- DAVIS, .C.; VANDERHOOF, S.; DANA, J.; SELK, K.; SMITH, K.; GOPLEN, B.; ERICKSON, L.E. (1997): Movement of Chlorinated Solvents and Other Volatile Organics Through Plants Monitored by Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry; [Http://www.Engg.Ksu.Edu/HSRC/JHSR/V1\\_No4.Html](http://www.Engg.Ksu.Edu/HSRC/JHSR/V1_No4.Html)
- DAVIS, LC; BANKS, MK; SCHWAB, AP; MURALIDHARAN, N; ERICKSON, LE (1998): Plant-Based Bioremediation, IN: SIKDAR, SK; IRVINE, RL: *Biodegradation Technology Developments*, Technomic Publishing Company, Inc., Vol. II, 183-219
- DOUCETTE, W.J.; ORCHARD, B.; CHARD, JK (1999A): Uptake of TCE by Hybrid Poplar as a Function of Exposure Concentration, Duration, and Root-Zone Oxygen Status; Poster; 9th Annual Meeting of The Society of Environmental Toxicology and Chemistry Europe Leipzig, Germany

- DOUCETTE, W.J.; ORCHARD, B.J.; PAJAK, C.J.; BUGBEE, B. (1999B): Uptake of Trichloroethylene by Hybrid Poplar Trees Grown Hydroponically in High Rate, Flow Through Plant Growth Chambers. *Environ. Toxicol. Chem.* (in Press)
- DRANSFIELD, PB; CHALLENGER, F (1955): *J. Chem. Soc.*, 1153ff
- DROZD, J; NOVÁK, J (1979): Headspace Gas Analysis by Gas Chromatography, *Journal of Chromatography*, 165, 141-165
- DULSON, W (1989): Anreichernde Probenahme und thermische Desorption; IN: Tagungsband Instrumentalized Analytical Chemistry and Computer Technology, INCOM'89; GIT-Verlag, Darmstadt, 100-112
- EWERS, J; RUBIO, MA; KNACKMUSS, H-J; FREIER-SCHRÖDER, D (1989): Bacterial Metabolism of 2,6-Xylenol; *Applied and Environmental Microbiology*; 55, 11, 2904-2908
- FASQUAR, GD; WETSELAAR, R; WEIR, B (1983): Gaseous Nitrogen Losses From Plants, IN: FRENEY, JR; SIMOPSON, JR (Eds.): *Gaseous Loss of Nitrogen from Plant-Soil Systems*, Martinus Nijhoff/ Dr. W. Junk, The Hague, 159-180
- FELGNER, G; MEIBNER, B; SEEBOTH, H (1967): Untersuchungen zur Frage der Phenolaufnahme durch die Flechtbinse; *Wasserwirtschaft-Wassertechnik*; 17, 8, 279-281
- FLETCHER, JS; MC FARLANE, JC; PFLEEGER, T; WICKLIFF, C (1990): Influence of Root Exposure Concentration on The Fate of Nitrobenzene in Soybean; *Chemosphere*; 20, 5, 513-523
- FRANKENBERGER, WT JR; BENSON, S (1994): *Selenium in the Environment*, Marcel Dekker
- FRANKENBERGER, WT (JR.); KARLSON, U (1990): Environmental Factors Affecting Microbial Production of Dimethylselenide in a Selenium-Contaminated Sediment, *Soil Science Society of America Journal*, 53, 1435-1447
- GATES, DM (1980): *Biophysical Ecology*; WTB92-1544; Springer, New York
- GATLIFF, EG (1994): Vegetative Remediation Process offers Advantages Over Traditional Pump-and-Treat Technologies, IN: *Second Annual Conference on Phytoremediation*, Seattle, International Business Communications
- GAYLER, S; TRAPP, S; MATTHIES, M; SCHROLL, R; BEHRENDT, H (1995): Uptake of Terbutylazine and its Medium Polar Metabolites Into Maize Plants, *Environ. Sci. & Poll. Res.*, 2, 2, 98-103
- GORDON, M; NEWMAN, L; STRAND, ST (1998): Phytoremediation of TCE: Using Trees to Clean up Contaminated Soil and Groundwater at Hazardous Waste Sites; [Http://www.Niehs.Nih.Gov/Sbrp/Newweb/Sbrpdy/Phytorem.Htm](http://www.Niehs.Nih.Gov/Sbrp/Newweb/Sbrpdy/Phytorem.Htm)
- GORDON, M; CHOE, N; DUFFY, J; GORDON, E; HEILMAN, P; MUIZNIEKS, I; RUSZAJ, M; SHURTLEFF, BB; STRAND, ST; WILMOTH, J; NEWMAN, LA (1998): Phytoremediation of Trichloroethylene With Hybrid Poplars; *Environmental Health Perspective*; 106, Suppl. 4, 1001-1004

- GOSS, K-U (1997): Conceptual Model for The Adsorption of Organic Compounds From The Gas Phase to Liquid and Solid Surfaces; Environ. Sci. Technol.; 31, 3600-3605
- GOSS, K-U; EISENREICH, ST J (1997): Adsorption of Voc's From The Gas Phase to Different Minerals and a Mineral Mixture; Environ. Sci. Technol.; 30, 2135-2142
- GRAYSTON, SJ; VAUGHAN, D; JONES, D (1996): Rhizosphere Carbon Flow in Trees in Comparison With Annual Plants: The Importance of Root Exudation and Its Impact on Microbial Activity and Nutrient Availability; Applied Soil Ecology; 5, 29-56
- GROSSE, W; SCHRÖDER, P (1986): Pflanzenleben unter anaeroben Umweltbedingungen, Die physikalischen Grundlagen und anatomischen Voraussetzungen; Ber. Deutsch. Bot. Ges.; 99, 367-381
- GROBE, W; WILHELM, A (1984): Das Experiment: Druckventilation bei Wasserpflanzen; Biologie in unserer Zeit, 14, 1, 28-31
- HANSEN, D; DUDA, PJ; ZAYED, A; TERRY, N (1998): Selenium Removal by Constructed Wetlands: Role of Biological Volatilization; Environ. Sci. Technol. 32, 591-597
- HARBORNE, JB (1995): Ökologische Biochemie; Spektrum Verlag, Heidelberg,
- HARDEN, HS; CHANTON, JP,(1994): Locus of Methane Release and Mass-Dependent Fractionation From Two Wetland Macrophytes, Limnology and Oceanography, Waco, Tex., 39, 148-154
- HOFFMANN, J; VIEDT, H (1998): Biologische Bodenreinigung: Ein Leitfaden für die Praxis; Springer
- HOLZAPFEL-PSCHORN, A; CONRAD, R; SEILER, W (1986): Effects of Vegetation on the Emission of Methane From Submerged Paddy Soil, Plant Soil, 92, 223-233
- HSU, FC; MARXMILLER, RL; YANG, AS (1990): Study of Root Uptake and Xylem Translocation of Cinmethylin and Related Compounds in Detopped Soybean Roots Using a Pressure Chamber Technique, Plant Physiology, Lancaster, Pa., 93, 1573-1578
- ISIDOROV, VA; ZENKEVICH, IG; IOFFE, BV (1985): Volatile Organic Compounds in The Atmosphere of Forests; Atmospheric Environment, 19, 1-8
- ISNARD, P (1993): Volatilization of Chemicals from Bodies of Water IN: CALAMARI, D (ED.): Chemical Exposure Predictions, Lewis Publishers, Chelsea, MI, 63-82
- JANDER, G; BLASIUS, E (1982): Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie; S. Hirzel Verlag, Leipzig
- JENKINS, RO; CRAIG, PJ; GOESSLER, W; MILLER, D; OSTA, N; IRGOLIC, KJ (1998): Biomethylation of Inorganic Antimony Compounds by an Aerobic Fungus. Scopulariopsis brevicaulis, Environmental Science & Technology, 32, 882-885
- JURY, WA; SPENCER, WF; FARMER, WJ (1983): Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil. I.: Model Description, J. Environ. Qual., 12, 558-564

- JURY, WA; SPENCER, WF; FARMER, WJ (1984A): Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil. II.: Chemical Classification Parameter Sensitivity, J. Environ. Qual., 13, 467-572
- JURY, WA; SPENCER, WF; FARMER, WJ (1984B): Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil. III.: Application of Screening Model, J. Environ. Qual., 13, 573-579
- JURY, WA; SPENCER, WF; FARMER, WJ (1984C): Behavior Assessment Model for Trace Organics in Soil. IV.: Review of Experimental Evidence, J. Environ. Qual., 13, 580-586
- JURY, W.A.; RUSSO, D. ; STREILE G.; HESHAM EL ABD (1990): Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below The Soil Surface; Water Resources Research; 26, 1, 13-20
- KERLER, F; SCHÖNHERR, J (1988): Accumulation of Lipophilic Chemicals in Plant Cuticles: Prediction From 1-Octanol/Water Partition Coefficient; Arch. Environ. Sci. Technol.; 17, 1-6
- KICKUTH, R. (1970): Ökochemische Leistungen höherer Pflanzen; Die Naturwissenschaften, 57, 2, 55-61
- KIMMERER, TW; KOZLOWSKI, TT (1982): Ethylen, Ethane, Acetaldehyde, and Ethanol Production by Plants Under Stress; Plant Physiol.; 69 840-847
- KONDO, T; HASEGAWA, K; UCHIDA, R; ONISHI, M; MIZUKAMI, A; OMASA, K (1995): Absorption of Formaldehyde by Oleander (*Nerium indicum*); Environ. Sci. Technol.; 29, 2901-2903
- KONDO, T; HASEGAWA, K; KITAGAWA, C; UCHIDA, R; ONISHI, M (1997): Absorption of Atmospheric Phenol by Evergreen Broad-Leaved Tree Species; Chemistry Letters, 11, 997-998
- KOPINKE, F-D; PÖRSCHMANN, J; STOTTMEISTER, U (1995): Sorption of Organic Pollutants on Anthropogenic Humic Matter; Environmental Science & Technology; 29, 941-950
- KOZUCHOWSKI, J; JOHNSON, DL (1978): Gaseous Emissions of Mercury From an Aquatic Vascular Plant; Nature; 274, 468-469
- KREEB, KH (1990): Methoden zur Pflanzenökologie und Bioindikation; Gustav Fischer Verlag, Stuttgart; 2. Aufl.
- LARCHER, W (1994): Ökophysiologie der Pflanzen; Eugen Ulmer, Stuttgart; 5. Aufl.
- LEWIS, BG; JOHNSON, CM; DELWICHE, CC (1966): Release of Volatile Selenium Compounds by Plants: Collection Procedures and Preliminary Observations; Journal of Agricultural and Food Chemistry; 14, 638-640
- LIDE, DR; KEHIAIAN, HV (1994): CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data; CRC Press, Boca Raton
- LISS, PS; SLATER, PG (1974): Flux of Gases Across the Air-Sea Interface, Nature, 247, 181-184
- LUO, Y; PAWLISZYN, J (1999): Solid Phase Microextraction (SPME) and Membrane Extraction With a Sorbent Interface (MSI) in Organic Analysis; IN: HANDLEY,

- AJ: Extraction Methods in Organic Analysis; Sheffield Academic Press, CRC Press, 75-99
- LÜTTGE, U (1983): Ecophysiology of Carnivorous Plants; IN: *Encycl. Plant Physiol.*; Berlin; 12C, 489-517
- LWANDE, W; MCDOWELL, PG; AMIANI, H; AMOKE, P (1989): Analysis of Airborne Volatiles of Cowpea; *Phytochemistry*; 28, 421-423
- LYMAN, W; REEHL, W; ROSENBLATT, D (1982): *Handbook of Chemical Property Estimation Methods*; McGraw-Hill, New York
- MACDONALD, RC; FALL, R (1993): Acetone Emission From Conifere Buds; *Phytochemistry*; 34, 4, 991-994
- MACKAY, D; YEUN, ATK (1983): Mass Transfer Coefficient Correlations for Organic Solutes from Water, *Environmental Science & Technology*, 17, 211ff
- MAIER, I; FIEBER, M (1988): Retention Characteristics of Volatile Compounds on Tenax TA; *High Resolution Chromatography & Chromatography Communications*; 11, 566-576
- MANGANI, F; MASTROGIACOMO, AR (1982): Evaluation of The Working Conditions of Light Adsorbents and Their Use As Sampling Material for The GC Analysis of Organic Air Pollutants in Work Areas; *Chromatographia*, 15, 712-716
- MASSINI, P (1961): Movement of 2,6-Dichlorobenzontrile in Soils and in Plants in Relation to Its Physical Properties; *Weed Research*; 1, 142-146
- MC FARLANE, JC; NOLT, C; WICKLIFF, C; PFLEEGER, T; SHIMABUKU, R; MC DOWELL, M (1987A): The Uptake Distribution and Metabolism of Four Organic Chemicals by Soybean and Barley Roots; *Environ. Toxicol. Chem.*; 6, 11, 847-856
- MC FARLANE, JC; PFLEEGER, T; FLETCHER, J (1987B): Transpiration Effect on The Uptake and Distribution of Bromacil, Nitrobenzene, and Phenol in Soybean Plants; *J. Environ. Qual.*; 16, 4, 372-376
- MC FARLANE; PFLEEGER, T; FLETCHER, J (1990): Effect of Uptake and Disposition of Nitrobenzene in Several Terrestrial Plants; *Environmental Toxicology and Chemistry*; 9, 513-520
- MCNAUGHTON, KG; JARVIS, PG (1991): Effects of Spatial Scale on Stomatal Control of Transpiration; *Agric.for. Meteorol.*, 54, 279-301
- MEIBNER, B; FRIEDMANN, E (1968): Abwasserreinigung mit Teichsimen in Abwasserteichen; *Wasserwirtschaft Wassertechnik*; 18, 11/12, 420-425
- MALBERG, H (1997): *Meteorologie und Klimatologie*, Springer-Verlag, 3.Aufl.
- MÖBIUS, HH; DÜRSELEN, W (1973): *Chemische Thermodynamik*; Dt. Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig
- MOHR, H; SCHOPFER, P (1992): *Pflanzenphysiologie*; Springer, Berlin; 4.Aufl.
- MOOG, PR; BRÜGGEMANN, W (1998): Flooding Tolerance of Carex Species. II. Root Gas-Exchange Capacity; *Planta*; 207, 199-206

- MUDGE, F; ADGER, WN (1995): Methane Fluxes From Artificial Wetlands: A Global Appraisal; *Environmental Management*; 19, 1, 39-55
- MÜLLER, JF; HAWKER, DW; CONNELL, DW (1994): Calculation of Bioconcentration Factors of Persistent Hydrophobic Compounds in The Air/Vegetation System; *Chemosphere*; 29, 4, 623-640
- MURALIDHARAN, N; DAVIS, LC; ERICKSON, LE (1995a): Fate of Volatile Chlorinated Organic Compounds in a Laboratory Chamber With Alfalfa Plants; *Environ. Sci. Technol.*, 29, 2437-2444
- MURALIDHARAN, N; DAVIS, LC; TRACY, JC; ERICKSON, LE; GREEN, RM (1995b): Experimental and Modeling Studies of the Fate of Organic Contaminants in the Presence of Alfalfa Plants, *Journal of Hazardous Materials*, 41, 229-249
- MURALIDHARAN, N.; TRACY, J.C.; DAVIS, L.C.; ERICKSON, L.E. (1997A): Modeling the Fate of Toluene in a Chamber With Alfalfa Plants: 1. Theory and Modeling Concepts, [http://www.engg.ksu.edu/HSRC/JHSR/v1\\_no5a.html](http://www.engg.ksu.edu/HSRC/JHSR/v1_no5a.html)
- MURALIDHARAN, N.; TRACY, J.C.; DAVIS, L.C.; ERICKSON, L.E. (1997B): Modeling the Fate of Toluene in a Chamber With Alfalfa Plants: 2. Numerical Results and Comparison Study, [http://www.engg.ksu.edu/HSRC/JHSR/v1\\_no5b.html](http://www.engg.ksu.edu/HSRC/JHSR/v1_no5b.html)
- MURAMATSU, Y; YOSHIDA, S (1995): Volatilization of Methyl iodide From the Soil-Plant System Atmospheric Environment, Elsevier Science Ltd.; GB, 29, 1, 21-25
- NAIR, DR; SCHNOOR, JL (1990): Modeling of Alachlor and Atrazine at a Small Plot in Amana, Iowa, IN: ERICKSON, LE: Proceedings of the Conference on Hazardous Waste Research, Kansas State University, Kansas, 89-112
- NERNST, W (1891): ; *Ztschr. Physik. Chem.*; 8, 110ff
- NEWMAN, LA; STRAND, S; CHOE, N; DUFFY, J; EKUAN, G; RUSZAJ, M; SHURTLEFF, BB; WILMOTH, J; HEILMANN, P; GORDON, MP. (1997): Uptake and Biotransformation of Trichloroethylene by Hybrid Poplars; *Environmental Science and Technology*; 31, 1062-1067
- NOUCHI, I; MARIKO, S; AOKI, K (1990): Mechanism of Methane Transport From The Rhizosphere to The Atmosphere Through Rice Plants; *Plant Physiol.*; 94, 59-66
- OHTA, K (1984): Emission of Hexenol From Higher Plants; *Geochem. J.*; 18, 135-141
- OPHOFF, H (1998): Verfluechtigung und Mineralisierung von Fluoranthren, Parathion-methyl und Fenpropimorph unter simulierten Freilandbedingungen, Diss., Univ. Bonn,
- PATERSON, S; MACKAY, D; GLADMAN, A (1991): A Fugacity Model of Chemical Uptake by Plants From Soil and Air; *Chemosphere*; 23, 4, 539-565
- PELEMAN, J; BOERJAN, W; ENGLER, G; SEURINCK, J; BOTTERMANN, J; ALLIOTTE, T; MONTAGU, MV; INZE, D (1989): Strong Cellular Preference in the Expression of a Housekeeping Gene of *Arabidopsis Thaliana* Encoding S-Adenosylmethionine Synthetase, *Plant Cell.*, 1, 81-93

- PETERSEN, LW; MOLDRUP, P; EL-FARHAN YH; JYCOBSON, OH; YAMAGUCHI, T; ROLSTON, DE (1995): The Effect of Moisture and Soil Texture on The Adsorption of Organic Vapors, J. Environ. Qual., 24, 752-759
- QIU, X; SHAH, SI; KENDALL, E W; SORENSEN, D L; SIMS, RC; ENGELKE, MC (1994): Grass-Enhanced Bioremediation for Clay Soils Contaminated with Polynuclear Aromatic Hydrocarbons, IN: Anderson, Todd A; Coels, Joel R (Eds.): Bioremediation through Rhizosphere Technology, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, Series 563, 142-157
- RASMUSSEN, RA; KHALIL, MAK (1981): Atmospheric Methane: Trends and Seasonal Cycles, Journal of Geophysical Research, 86, 9826-9832
- RENNENBERG, H; FILNER, P (1982): Stimulation of H<sub>2</sub>S Emission From Pumpkin Leaves by Inhibition of Glutathion Synthesis; Plant Physiol.; 69, 766-770
- RIPPEN, G (1999): Handbuch der Umwelt-Chemikalien. Band V: Datensammlung über Umweltchemikalien, ecomed
- RUGH, CL; DAYTON-WILDE, H; STACK, N; (1996): Mercuric Ion Reductase and Resistance in Transgenic *Arabidopsis thaliana* Plants Expressing a Modified Bacterial *Mera* Gene; Proceedings of The National Academy of Sciences of The United States; No. 93
- RUSSELL, RS; SHORROCKS, VM (1959): The Relationship between Transpiration and the Absorption of Inorganic Ions by Intact Plants, Journal of experimental botany, Univ. Press, 10, 29, 301-316
- SANDER, R (1996): Compilation of Henry's Law Constants for Inorganic and Organic Species of Potential Importance in Environmental Chemistry; [Http://www.Science.Yorku.Ca/Cac/People/Sander/Res/Henry.Html](http://www.Science.Yorku.Ca/Cac/People/Sander/Res/Henry.Html); Centre for Atmospheric Chemistry, Canada
- SCHACHTSCHABEL, P; BLUME, HP; BRÜMMER, G; HARTGE, KH; SCHWERTMANN, U (1992): Lehrbuch der Bodenkunde; Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart; 13. Aufl.,
- SCHEDLETZKY, M (1998): Untersuchungen zum Phenolabbau durch *Iris pseudacorus* L. unter Berücksichtigung physiologischer Aspekte und Wechselwirkungen mit Mikroorganismen; Dissertation, Uni. Leipzig,
- SCHEUNERT, I; SCHROLL, R; TRAPP, ST (1993): Prediction of Plant Uptake of Organic Xenobiotics by Chemical Substance and Plant Properties; IN: CALAMARI, D (Ed.): Chemical Exposure Predictions; Lewis Publishers, Chelsea, MI,
- SCHLEGEL, HG (1985): Allgemeine Mikrobiologie; Thieme; 6. Aufl.
- SCHLIMME, E (1966): Organische Verbindungen in Rhizosphäre und Phyllosphäre von *Sinapis alba*; Dissertation Uni. Göttingen
- SCHNOCK, G (1971): Le Bilan De L'eau Dans L'écosystème Forêt. Application À Une Chênaie Mélangée De Haute Belgique.; IN: DUVIGNEAUD, P (Ed.): Productivity of Forest Ecosystems; UNESCO, Paris, 41-42

- SCHROLL, R; SCHEUNERT, I (1992): A Laboratory System to Determine Separately The Uptake of Organic Chemicals From Soil by Plant Roots and by Leaves After Vaporization; *Chemosphere*; 24, 97-108
- SCHROLL, R; SCHEUNERT, I (1993): Uptake Pathways of Octachlorodibenzo-p-Dioxin From Soil by Carrots; *Chemosphere*; 26, 9, 1631-1640
- SCHÜTZ, H; SCHRÖDER, P; RENNENBERG, H (1991): Role of Plants in Regulating the Methane Flux to the Atmosphere, IN: SHARKEY, TD; HOLLAND, EA; MOONEY, HA : Trace Gas Emissions by Plants, Academic Press Inc., San Diego, 29-57
- SCHWARZENBACH, R; WESTALL, J (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds From Surface Water to Groundwater: Laboratory Sorption Studies; *Environ. Sci. Technol.*; 15, 1360-1367
- SCHJØERRING, JK (1991): Ammonia Emission From The Foliage of Growing Plants; SHARKEY; DT; HOLLAND, EA; MOONEY, HA (Eds.): Trace Gas Emissions by Plants; Academic Press, San Diego; 267-292
- SEBACHER, DI; HARRISS, RC; BARTLETT, KB (1985): Methan Emissions to The Atmosphere Through Aquatic Plants; *J. Environ. Qual.*; 14, 1, 39-46
- SEIDEL, K.; KICKUTH, R. (1965): Exkretion von Phenol in der Phyllosphäre von *Scirpus lacustris* L.; *Naturwissenschaften*, 50, H. 452, 517
- SEIDEL, K (1967): Mixotropie bei *Scirpus lacustris* L.; *Naturwissenschaften*, 54, 7, 176-177
- SHARKEY, J; KOUADIO, G; CROS, B; DELMAS, R (1991): The Biochemistry of Isoprene Emission From Leaves During Photosynthesis; IN: SHARKEY; DT; HOLLAND, EA; MOONEY, HA (Eds.): Trace Gas Emissions by Plants; Academic Press, San Diego, 93-120
- SHONE, M; WOOD, A (1974): A Comparison of The Uptake and Translocation of Some Organic Herbicides and a Systematic Fungicide by Barley I. Absorption in Relation to Physico-Chemical Properties; *Journal of Experimental Botany*; 25, 390-400
- SHRIFT, A; ULRICH, JM (1969): *Plant Physiol.*, 44, 803ff
- SITTE, P; ZIEGLER, H; EHRENDORFER, F; BRESINSKY, A (1991): *Lehrbuch der Botanik*; begründet von E. Strassburger; Gustav Fischer Verlag, Stuttgart; 33. Aufl.
- STAUDINGER, J; ROBERTS, PVA (1996): A Critical Review of Henry's Law Constants for Environmental Applications, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 26, 205-297
- STENGEL, E (1993): Species-Specific Aeration of Water by Different Vegetation Types in Constructed Wetlands; IN: MOSHIRI, GA (Eds.): *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement*; Lewis Publishers, Boca Raton, 427-434
- STUPP, HD (1998): Bodenluftsanierung- Theoretische Grundlagen und Praxiserfahrungen; *Terratech*, 2, 39-42
- SUPELCO (1986): Carbotrap - An Excellent Adsorbent for Sampling Many Airborne Contaminants; *GC Bulletin 846C*; Supelco Inc.

- SUPELCO (1991): Thermal desorption Applications Guide; Bulletin
- TERRY, N.; C. CARLSON; T.K. RAAB; A. ZAYED (1992): Rates of Se Volatilization Among Crop Species; *J. Environ. Quality*; 21, 341-344
- TERRY, N; ZAYED, AM (1994): Selenium Volatilization by Plants, IN: FRANKENBERGER, WT JR; BENSON, S (Eds.): *Selenium in the Environment*, Marcel Dekker, 343-367
- TOLLSTEN, L; BERGSTRÖM, G (1988): Headspace Volatiles of Whole Plants and Macerated Plant Parts of *Brassica* and *Sinapis*; *Phytochemistry*, 27, 4013-4018
- TOPP, E; SCHEUNERT, I; ATTAR, A; KORTE, F (1986): Factors Affecting The Uptake of <sup>14</sup>C-Labeled Organic Chemicals by Plants From Soil; *Ecotox. Environ. Safety*, 11, 219-228
- TRAPP, ST; HARLAND, B (1995): Field Test of Volatilization Models; *Environ. Sci. & Poll. Res.*; 2, 3, 163-169
- TRAPP, ST (1992): Modellierung der Aufnahme anthropogener organischer Chemikalien in Pflanzen; Dissertation, Technische Universität München
- TRAPP, ST; MC FARLANE, C; MATTHIES, M (1994): Model for Uptake of Xenobiotics Into Plants: Validation With Bromacil Experiments, *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (3), 413-422
- TRAPP, ST; MC FARLANE, JC (1995): *Plant Contamination*; Lewis Publishers
- TRAPP, ST; MATTHIES, M. (1995): Generic One-Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation; *Environ. Sci. Technol*; 29, 2333-2338
- TRAPP, ST; MATTHIES, M (1996A): Rectification to "Generic One-Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation"; *Environ. Sci. Technol.*; 30, 360
- TRAPP, ST; MATTHIES, M (1996B): *Dynamik von Schadstoffen-Umweltmodellierung mit Cemos*; Springer
- TRAVIS, C; HATTEMER-FREY, H (1988): Uptake of Organics by Arial Plant Parts: A Call for Research; *Chemosphere*; 17, 277-283
- TYSON, BJ; DEMENT, WA; MOONEY, HA (1974): Volatilization of Terpenes From *Salvia mellifera*; *Nature*; 252, 119-120
- ULRICH, JM; SHRIFT, A (1968): *Plant Physiol.*, 43, 14ff
- VASSEUR, P; KUENEMANN, P; DEVILLERS, J (1993): Quantitative Structure-Biodegradability Relationships for Predictive Purposes IN: CALAMARI, D (Ed.): *Chemical Predictions Exposure*, Lewis Publishers, Chelsea, MI 47-59
- VERLOOP, A; NIMMO, WB (1969): Absorption, Translocation and Metabolism of Dichlobenil in Bean Seedlings; *Weed Research*, 9, 357-370
- VERLOOP, A; NIMMO, WB (1970): Transport and Metabolism of Dichlobenil in Wheat and Rice; *Weed Research*; 10, 59-64
- WATKINS, JW; SORENSEN, D L; SIMS, R C (1994): Volatilization and Mineralization of Naphthalene in Soil-Grass Microcosms; IN: ANDERSON, T A; COELS, J R

- (Eds.): Bioremediation Through Rhizosphere Technology; ACS Symposium Series; 563, 123-131
- WABMANN, R; RENNENBERG, H (1996): Die Methanemission aus Reisfeldern, *Biologie in unserer Zeit*, 26, 5, 272-281
- WEBER, M; BRÄNDLE, R (1994): Some Aspects of The Extreme Anoxia Tolerance of The Sweet Flag, *Acorus calamus L.*; IN: BRÄNDLE, R; CIZKOVA, H; POKORNY, J: Adaption Strategies in Wetland Plants: Links Between Ecology and Physiology; *Special Features in Vegetation Science*; 10, 43-52
- WHITING, GJ; CHANTON, JP (1993): Primary Production Control of Methane Emission From Wetlands, *Nature, Letters*, 364, 26. Aug.
- WILDT, J; KLEY, D; ROCKEL, A; ROCKEL, P; SEGSCHEIDER, HJ (1997): Emission of NO From Several Higher Plants Species; *Journal of Geophysical Research*; 102, D5, 5919-5927
- WINTER, AG; WILLEKE, L (1951): *Naturwissenschaften*; 38, 262
- WINTER, A G; SCHÖNBECK, F (1959): Untersuchungen über die Aufnahme organischer Substanzen durch die Wurzeln höherer Pflanzen. II. Phenol; *Naturwissenschaften*; 46, 18, 537
- WOLVERTON, B C; MCKOWN, M M (1976): Water Hyacinths for Removal of Phenols From Polluted Waters; *Aquatic Botany*; 2, 191-201
- WU, L; HUANG, Z H (1991): Selenium Tolerance, Salt Tolerance, and Selenium Accumulation in Tall Fescue Lines, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 21, 47-56
- YANG, X; ERICKSON, LE; FAN, LT (1995): Role of Biodegradation in the Attenuation of Ethylbenzoate in Aquifers, *Proceedings of the 10th Annual Conference on Hazardous Waste Research*
- ZAYED, A M; TERRY, N (1994): Selenium Volatilization in Roots and Shoots: Effects of Shoot Removal and Sulfate Level; *J. Plant Physiol.*; 143, 8-14
- ZIEVE, R; PETERSON, PJ (1984): Volatilization of Selenium From Plants and Soils, *The Science of the Total Environment*, 32, 197-202

# LEBENS LAUF

<b>Name:</b>	Oliver Baeder-Bederski-Anteda
<b>Geburtstag:</b>	20. Mai. 1961
<b>Geburtsort:</b>	Leipzig
<b>Schulbildung:</b>	1967-1975 Polytechnische Herder-Oberschule, Leipzig-Connewitz 1975-1979 Erweiterte Oberschule "Rudolf-Hildebrand", Leipzig-Markkleeberg
<b>Wehrdienst:</b>	1979-1981
<b>Studium:</b>	1981-1983 <b>Universität Leipzig</b> Grundstudium Chemie-Diplom 1983-1985 Fachstudium Theoretisch-Physikalische-Chemie 1986 Diplomarbeit am Wissenschaftsbereich "Technische Chemie" zur heterogen katalysierten Oligomerisierung von Buten  1991-1993 <b>Universität Karlsruhe (TH)</b> Aufbaustudium "Chemieingenieurwesen" 1992 Studienarbeit am "Institut für Chemische Verfahrenstechnik, "Aufbau und Inbetriebnahme einer Kreislaufapparatur"  1997-1998 <b>Universität Leipzig</b> Aufbaustudium "Analytik und Spektroskopie" 1998 Abschluß "Fachchemiker für Analytik und Spektroskopie"
<b>Berufspraxis:</b>	Sep.1986- Feb.1990 <b>Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma,</b> Abteilung "Chemische Technologie", Entwicklungsingenieur, Aufbau und Betrieb einer Miniplant-Anlage zur Katalysatorrestung  Nov.1988- Jun. 1989 Rat des Kreises Grimma Abteilung Gesundheits und Sozialwesen nebenberufliche Tätigkeit als Lehrgangleiter der Giftprüfungskommission  Jan. 1992- Mär.1992 <b>Universität Karlsruhe</b> Engler-Bunte-Institut, Bereich Feuerungstechnik, Wissenschaftlicher Angestellter, Durchführung orientierender Versuche zur Vorbereitung eines DFG- Forschungsprojektes "Thermische Kunststoffabfallentsorgung"

- Feb.1993-  
Jun.1993 **Fraunhofer-Institut für Systemtechnik und Innovationsforschung, Karlsruhe,**  
Abteilung "Technischer Wandel",  
Wissenschaftliche Hilfskraft,  
Mitarbeit an einer Literaturlistenbank zur biologischen Sanierung kontaminierter Böden
- Juni 1994-  
Sep. 1994 **Technische Universität Dresden,**  
Institut für Bodenkunde und Standortlehre Tharandt,  
Wissenschaftlicher Angestellter,  
Mitarbeit an der Neuauflage des Buches "Methoden der Bodenbiologie"
- Feb. 1995-  
Jan. 1999 **Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH**  
Sektion Sanierungsforschung  
Wissenschaftliche Hilfskraft mit Hochschulabschluß  
Promotionsarbeit zur "Phytovolatilisation organischer Stoffe"
- Jun. 1999-  
Nov. 2000 **Wissenschaftspark Leipzig/Permoserstr. e. V**  
Ingenieur  
Projekt des Europäischen Sozialfonds „FuE-Qualifizierung für arbeitslose Wissenschaftler und Techniker“
- Vorbereitung des BMBF-Projektes „Keimzahlreduktion in Abwässern durch die Wirkung von Pflanzenkläranlagen“
  - Begleitung der bilateralen Zusammenarbeit Mexiko-Deutschland zur „Hygienisierung von Abwasser“; Aufbau einer gemeinsam genutzten Technikumsanlage
  - Konzeption einer Forschungspilotanlage
- Nov. 2000 **Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH**  
wiss. Mitarbeiter
- Mitarbeit im BMBF-Projekt: „Keimzahlreduktion in Abwässern durch die Wirkung von Pflanzenkläranlagen“

Leipzig, im Januar 2001



# **ANLAGEN**



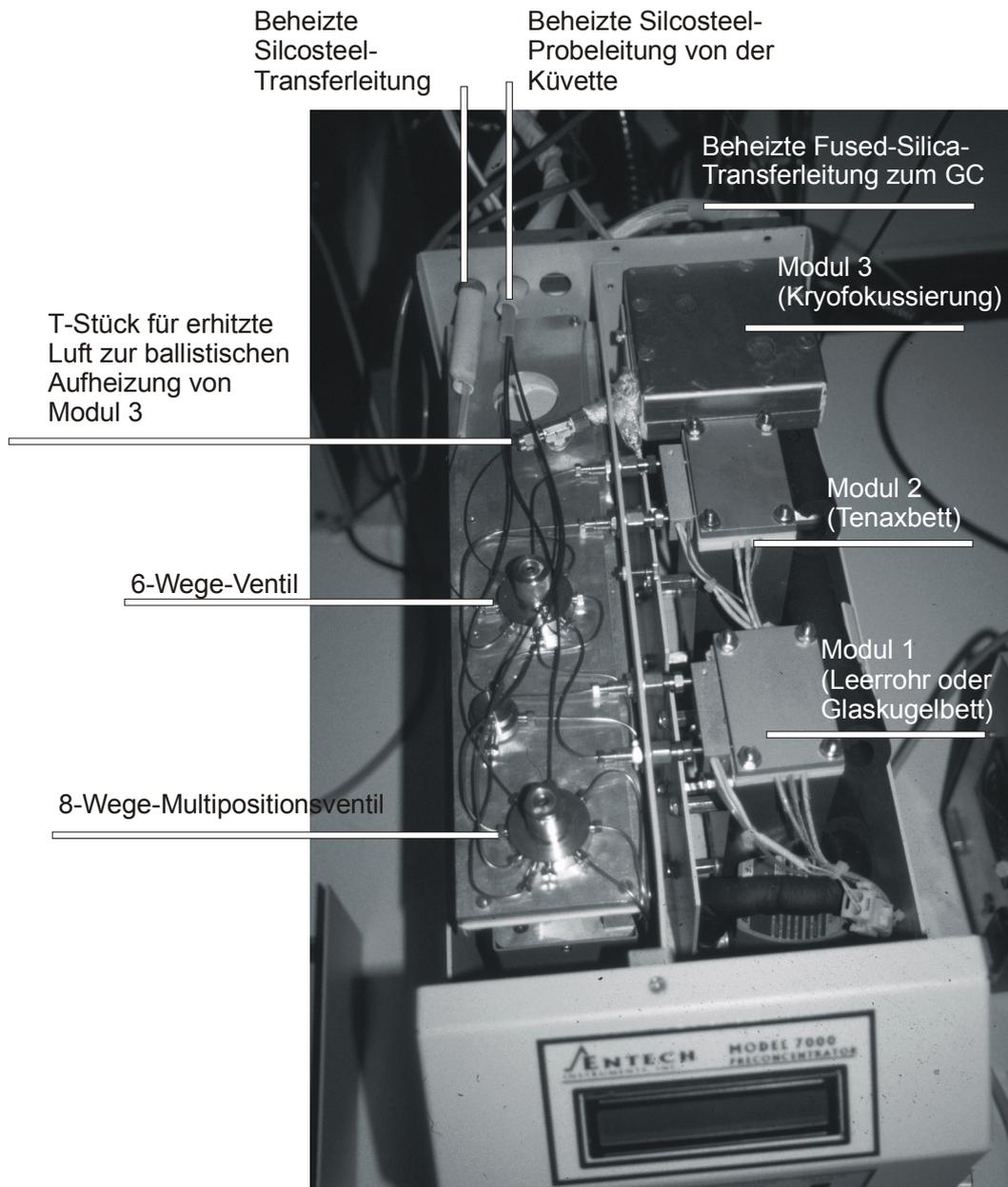
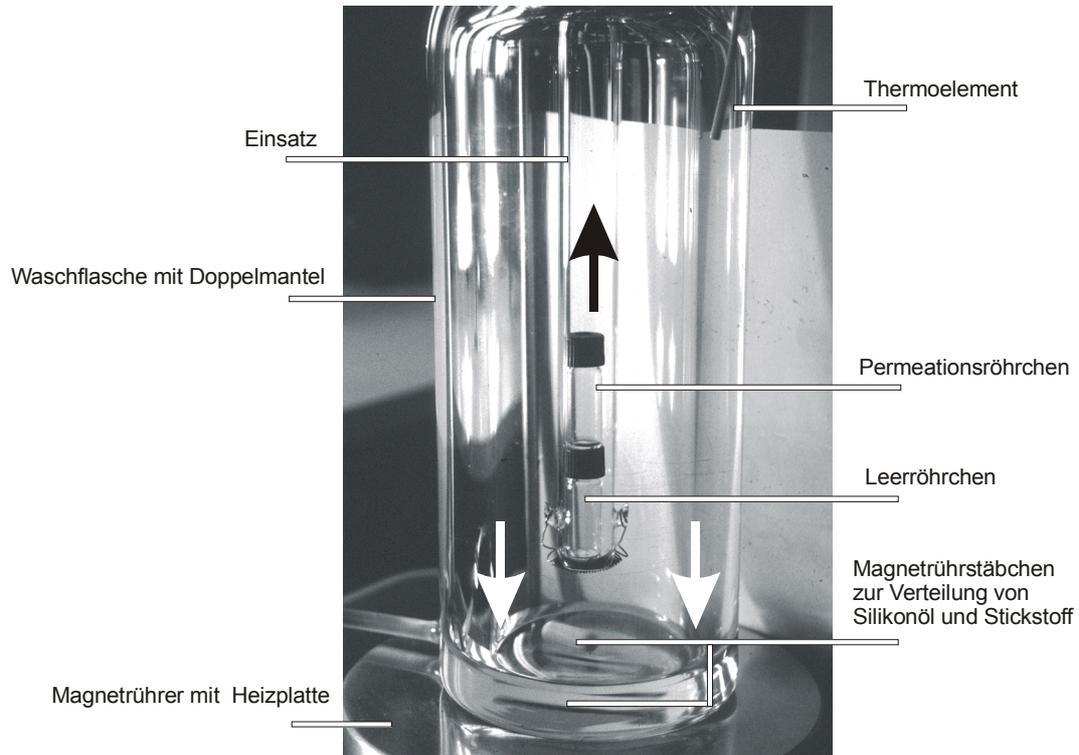


Abbildung 1: Anreicherungsgerät E 7000 von Entech Instruments



**Abbildung 2: Permeationsquelle (ohne Mantelheizung)**

Magnetrührer: Heidolph MR 3001K

Temperaturregler: Heidolph EKT 3001 (fuzzy-logic-Regelung)

## Sylilierungsvorschrift für die Kammerinnenflächen (Fa. Restek)

In einem ersten Schritt wird die Glasoberfläche mit einem Gemisch aus Flourwasserstoff- und Schwefelsäure angeätzt. Anschließend werden die aktiven Hydroxyl-Gruppen (Si-OH) durch Silylether-Gruppen (Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl) mit Dimethyldichlorsilan substituiert. Das mit dem Reagenz (Dimethyldichlorsilan) eingeführte Chlor wird nach einer thermischen Dehydratisierung mit Methanol durch eine Methyl-Gruppe substituiert.

### Benötigte Chemikalien:

- deionisiertes Wasser
- Schwefelsäure
- Flourwasserstoffsäure
- Toluol
- Methanol
- Aceton
- Natriumbicarbonat
- Dimethyldichlorsilan (DMDCS)

### Säurelösung zum Leaching

- 1:1:1= Wasser: Flourwasserstoffsäure: Schwefelsäure
- Kunststoffbecher, Meßzylinder

Komponenten in folgender Reihenfolge mischen:

1. Wasser
2. Schwefelsäure
3. Flourwasserstoffsäure

### Deaktivierungslösung

5 Vol% DMDCS in Toluol

Bsp.: 50 mL Toluol, 5 mL DMDCS, auffüllen auf 100 mL

## **Behandlungsvorschrift**

### 1. Leaching

- Eintauchen des Glasgefäßes in die Säurelösung (vollständiger Kontakt der Lösung mit der Glasoberfläche, keine Luftblasen)
- 15 sec im Säurebad belassen
- 10 sec mit destilliertem Wasser spülen; wiederholt 10 sec mit destilliertem Wasser spülen
- Spülen mit Aceton, Glasoberfläche mit Stickstoff trocknen

Es ist eine restlose Beseitigung des Aceton notwendig, da sonst braune Pyrolyseflecken bei der anschließenden Dehydratation auftreten können.

### 2. Dehydratation

Die Glasoberflächen werden in einem Muffelofen in zwei Temperaturschritten dehydratisiert.

Ofenprogramm:

- 35°C, 1,5 K/min, 60°C
- 60°C, 30 min
- 60°C°C, 4 K/min, 280 °C
- 280°C, 1 h

Gesamtzeit 160 min (2 h 36 min) + Abkühlen

### 3. Desaktivierung

Der Erfolg der Oberflächenbehandlung ist von einer sofortigen Deaktivierung der Silizium-Chlor-Gruppe nach einer angemessenen Abkühlung der Gläser abhängig.

- Eintauchen in DMCDS-Lösung für 10 - 15 min (keine Luftblasen)
- Abgießen der DMCDS-Lösung, spülen mit Toluol (sonst Polymerisation des DMCDS mit Methanol)
- Eintauchen der Teile in Methanol (keine Luftblasen) 10 - 15 min
- Methanol abfließen lassen
- Spülen mit Aceton und Trocknen

## Bestimmung des Kreislaufgasvolumens und der Luftwechselrate

Das Kreislaufgasvolumen schließt das Luftvolumen in der Küvette, das Luftvolumen im oberen Wurzelraum und das Luftvolumen in den Leitungen zum Kompressor und im Kopf des Membrankompressors ein.

Zur Bestimmung des Kreislaufgasvolumens wurde der Abluftausgang der Küvette verschlossen und ein Druckaufnehmer mit elektronischer Druckanzeige an die Küvette angeschlossen (Vacuumcontroller B720, Fa. Büchi). Über einen Massendurchflußregler wurde ein konstanter Normvolumenstrom  $F$  in den Küvettenraum eingespeist und der Druckanstieg aufgezeichnet. Der Anstieg  $a$  (Gleichung 1) erhält man nach einer linearen Regression.

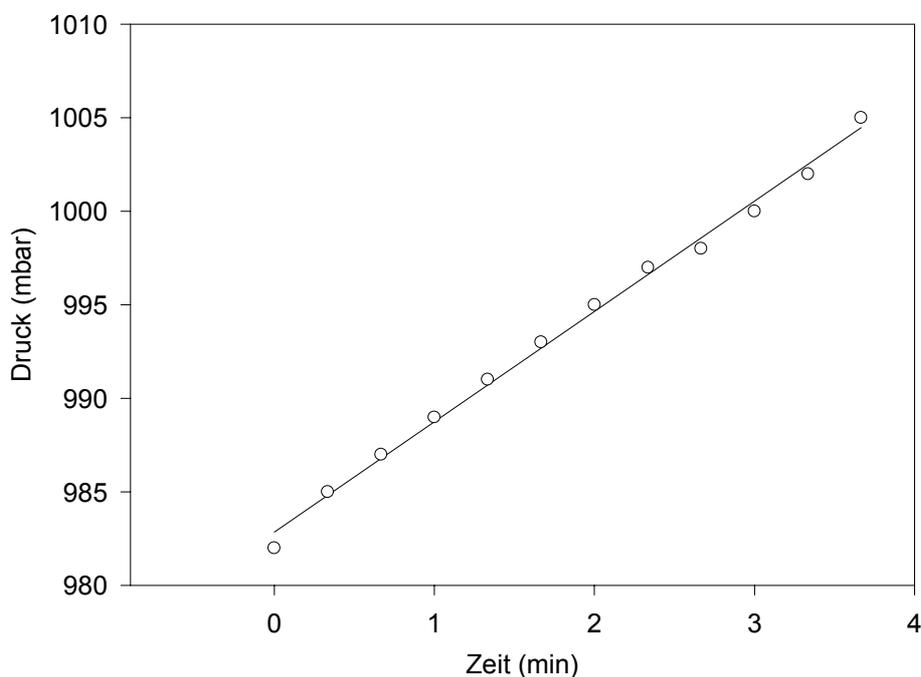


Abbildung 3: Bestimmung des Kreislaufgasvolumens bei Versuchen mit *Iris pseudacorus*

$$p(t) = a \cdot t + p(t = 0)$$

Gleichung 1

$$V_{Kr} = \frac{p(t=0) \cdot F}{a}$$

Gleichung 2

Tabelle 1: Meßwerte zur Bestimmung des Kreislaufgasvolumens

F [mL/min]	200
p (t=0) [mbar]	983
a [mbar/min]	5,895
V <sub>Kr</sub> [L]	33,5

Die Luftwechselrate  $k_A$  ergibt sich aus dem Verhältnis des Frischluftvolumenstroms zum Kammervolumen.

<b>Frischluftzufuhr</b>	7,5 L/min	14 L/min
<b>Luftwechselrate</b>	13,4 h <sup>-1</sup>	26,7 h <sup>-1</sup>

## Methodenparameter der Anreicherung

Tabelle 2: Übersicht der Methodenparameter am Anreicherungsgerät 7000 (Fa. Entech Instruments)

	Methode	A	B	C
Befeuchteter Stickstoff	Vorspülzeit der Leitungswege (s)	30	-	-
	Probenahmegeschwindigkeit (mL/min)	10	-	-
Interner Standard	Vorspülzeit der Leitungswege (s)	30	-	-
	Probenahmegeschwindigkeit (mL/min)	150	-	-
Phyllosphärenluft	Vorspülzeit der Leitungswege (s)	30	10	-
	Probenahmegeschwindigkeit (mL/min)	150	70	-
Spülen Trap 1 mit He bei Adsorptionstemperatur	Vorspülzeit der Leitungswege (s)	2	-	-
	Spülgeschwindigkeit (mL/min)	75	-	-
	Gasvolumen (mL)	40	-	-
Strippen Trap 1 mit He bei Desorptionstemperatur	Volumenstrom (mL/min)	10	70	-
	Gasvolumen (mL)	40	20	-
Trap 1	Adsorptionstemperatur (°C)	-88	-10	-
	Vorheiztemperatur (°C)	32	-	-
	Desorptionstemperatur (°C)	32	-10	-
	Konditioniertemperatur (°C)	192	180	-
	Konditionierzeit (min)	15	30	-
Transferleitung Trap 1/8 Wege-Ventil	Temperatur bei Adsorptionsschritt (°C)	30	-	-
	Temperatur bei Desorptionsschritt (°C)	180	-	-
	Temperatur bei Konditionieren (°C)	-	150	-
Trap 2	Adsorptionstemperatur (°C)	27	-5	-
	Vorheiztemperatur (°C)	-	-	-
	Desorptionstemperatur (°C)	207	200	-
	Desorptionszeit (min)	10	10	25
	Konditioniertemperatur (°C)	217	210	-
Transferleitung Trap 2/8 Wege-Ventil	Temperatur bei Adsorptionsschritt (°C)	30	50	-
	Temperatur bei Desorptionsschritt (°C)	150	150	-
	Temperatur bei Konditionieren (°C)	-	150	-
Trap 3	Temperatur Kryofokussieren (°C)	-68	-180	-180
	Desorptionszeit (min)	5	2	5
	Konditionierzeit (min)	3	3	3
Standby-Temperaturen °C	Transferleitung Trap 1/8 Wege-Ventil	30	40	40
	Transferleitung Trap 2/8 Wege-Ventil	30	40	40
	Ventile	100	150	150
	GC-Transferleitung	150	150	150

- A Anreicherung von 26DMPh aus der Phyllosphäre von *Mentha aquatica* mit „MPT“
- B Anreicherung von TCE, CB und 12DCB aus der Phyllosphäre von *Iris pseudacorus* mit „CTD“
- C Kryofokussierung von TCE, CB und 12DCB aus der Nährlösung von *Iris pseudacorus* mit „Focus only“

Tabelle 3: Trennbedingungen Gaschromatograph HP 6890 (Fa. Hewlett Packard)

	Methode	A	B
<b>Trennsäule</b>	<b>Typ</b>	DB1	HP5
	<b>Länge</b>	J&W 123-1033 30 m	HP 19091M-116 60 m
	<b>Innendurchmesser</b>	320 µm	320 µm
	<b>Filmdicke</b>	1 µm	0,5 µm
<b>Trägergas</b>	<b>Gasart</b>	Helium 5.0	Helium 5.0
	<b>Fluß [mL/min]</b>	1,3	1,5
	<b>Druck [psi]<sup>18</sup></b>	0,4	7,9
<b>Temperaturprogramm</b>	<b>Starttemp.</b>	35 °C	35
	<b>Haltezeit</b>	9 min	10
	<b>Heizrate 1</b>	5,6 K/min	10
	<b>Endtemp. 1</b>	100 °C	85
	<b>Haltezeit 1</b>	0 min	0
	<b>Heizrate 2</b>	2 K/min	2,5
	<b>Endtemp. 2</b>	130 °C	210
<b>Haltezeit 2</b>	0 min	0	
<b>Injektor</b>	<b>250°C</b>	Split 1:10	Split 1:10
	Methode	C	D
<b>Trennsäule</b>	<b>Typ</b>	HP5	HP5
	<b>Länge</b>	HP 19091M-116 60 m	HP 19091M-116 60 m
	<b>Innendurchmesser</b>	320 µm	320 µm
	<b>Filmdicke</b>	0,5 µm	0,5 µm
<b>Trägergas</b>	<b>Gasart</b>	Helium 5.0	Helium 5.0
	<b>Fluß [mL/min]</b>	1,5	1,5
	<b>Druck [psi]<sup>1</sup></b>	7,9	12,2
<b>Temperaturprogramm</b>	<b>Starttemp. [°C]</b>	35	35
	<b>Haltezeit [min]</b>	10	10
	<b>Heizrate 1 [K/min]</b>	10	10
	<b>Endtemp. 1 [°C]</b>	85	85
	<b>Haltezeit 1 [min]</b>	0	0
	<b>Heizrate 2 [K/min]</b>	2,5	2,5
	<b>Endtemp. 2 [°C]</b>	115	210
	<b>Haltezeit 2 [min]</b>	0	0
	<b>Heizrate 3 [K/min]</b>	40	-
	<b>Endtemp. 3 [°C]</b>	220	-
<b>Haltezeit 3 [min]</b>	15	-	
<b>Injektor</b>	<b>Temperatur 250°C</b>	splitlos	Split 1:10
<b>TCD<sup>19</sup></b>	<b>Zelltemperatur</b>		235°C
	<b>Referenzfluß</b>		25 ml/min
	<b>Make up</b>		1,0 mL/min
	<b>Gesamtfluß, konstant</b>		2,5 mL/min

- A Anreicherung von 26DMPH aus der Phyllosphäre von *Mentha aquatica*  
 B Anreicherung von TCE, CB und 12DCB aus der Phyllosphäre von *Iris pseudacorus*  
 C Anreicherung von TCE, CB und 12DCB aus der Nährlösung von *Iris pseudacorus*

<sup>18</sup> automatische Nachregelung bei konstantem Fluß

D Anreicherung von TCE, CB und 12DCB aus der Phyllosphäre von *Iris pseudacorus*

Tabelle 4: Detektionsbedingungen des Massenspektrometers

Methode	A	B	C
Betriebsweise	multiple ion mode	scan	scan
Beschleunigungsspannung	70 V	70	70
Temperatur Quelle	230°C	230	230
Quadrupoltemperatur	150°C	150	150
Multiplierspannung	1435 V	1294 V	1341 V
Transferleitung GC/MS	280°C	280°C	280°C
Detektionsstart (delay)	19 min	9 min	9 min

Tabelle 5: Ionengruppen bei Methode A

Start	Ion	dwell									
0	91 93	100	21	65 94	100	21,6	91,93	100	22,1	105 120	100
22,9	55 57	100	23,85	68 93	100	24,2	77 105	100	24,75	121 136	100
25,30	118 121	100	26,30	107 122	100	28,00	108 150	100			

Start Beginn der Gruppe bezogen auf den Analysenstart entspricht Bruttoretentionszeit [min]

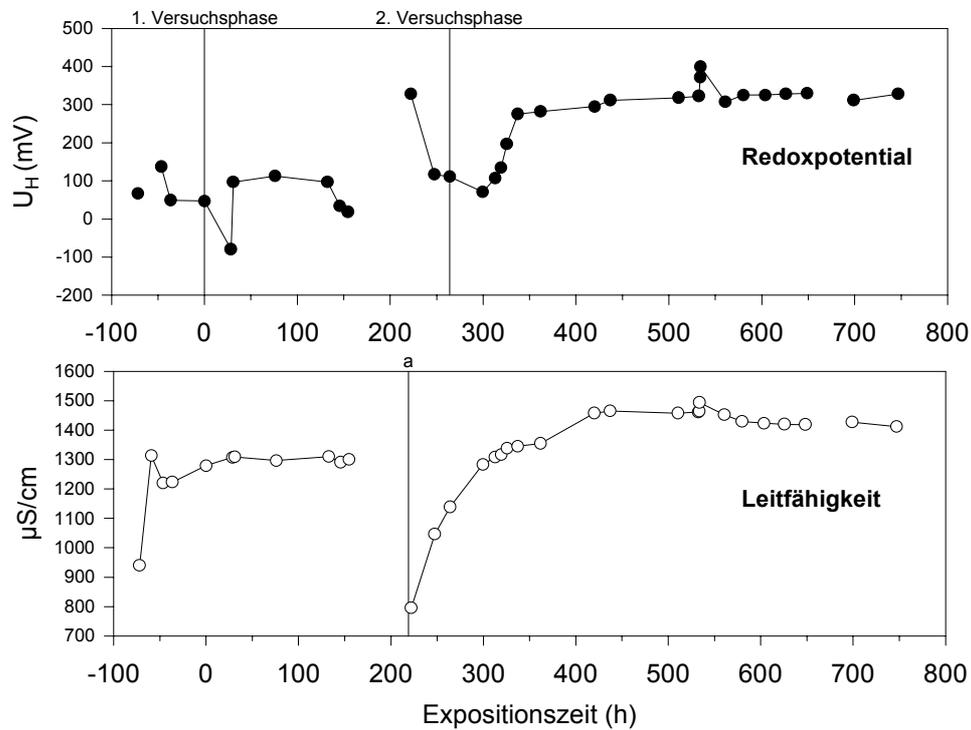
Ion selektierte Ionen [m/z]

dwell Haltezeit je Gruppe [ $\mu$ s]

Tabelle 6: Scanbereiche Methoden B, C

Methode	Startzeit (min)	Beginn (m/z)	Ende (m/z)	Schwellwert (counts)	scan/s
B	9	15	45	100	-
	10	35	300	100	1,43
C	9	15	45	100	-
	10	35	300	100	1,43

<sup>19</sup> Wärmeleitfähigkeitsdetektor

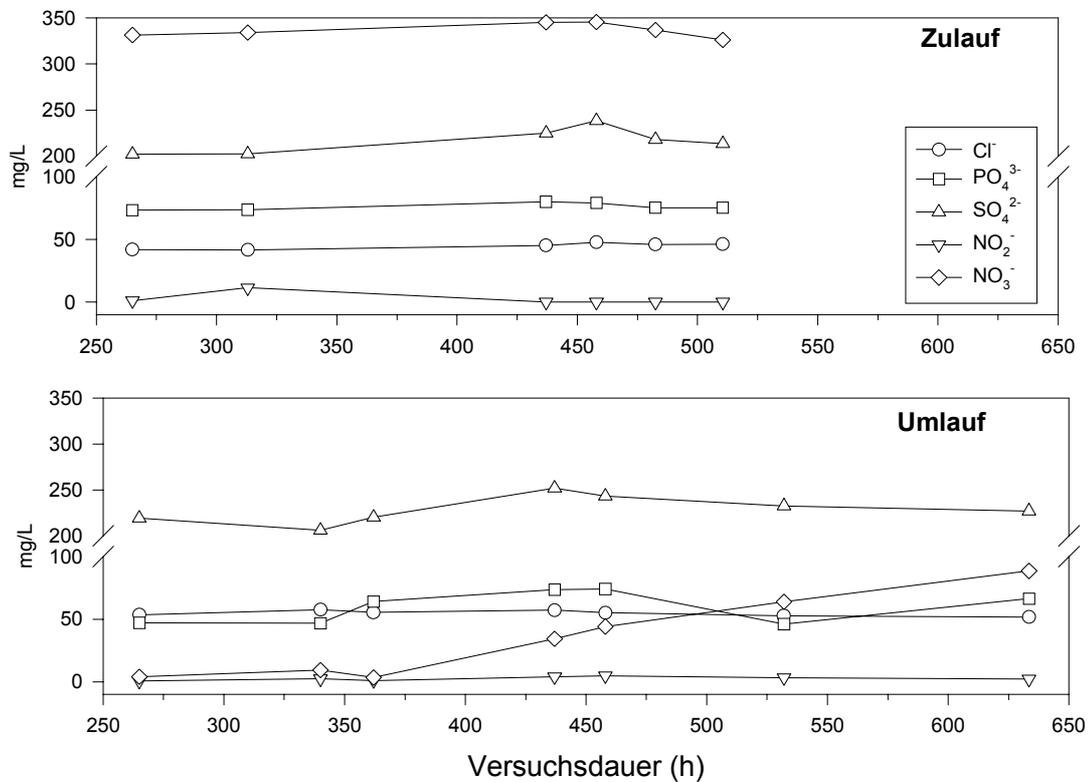


**Abbildung 4: Leitfähigkeit und Redoxpotential der Nährlösung im Wurzelraum von *Iris pseudacorus***

- a Zwischen der 1. und 2. Versuchsphase wurde der Wurzelraum zur Dekontamination mehrere Stunden mit Leitungswasser gespült. Zum Zeitpunkt a war der Wurzelraum mit Leitungswasser gefüllt.

Leitfähigkeitsmessung: Leitfähigkeitsmeßzelle TetraCon LF 95, Fa. WTW

Redoxpotentialmessung: Sensolyt PtA Gel-Polymer-Elektrode



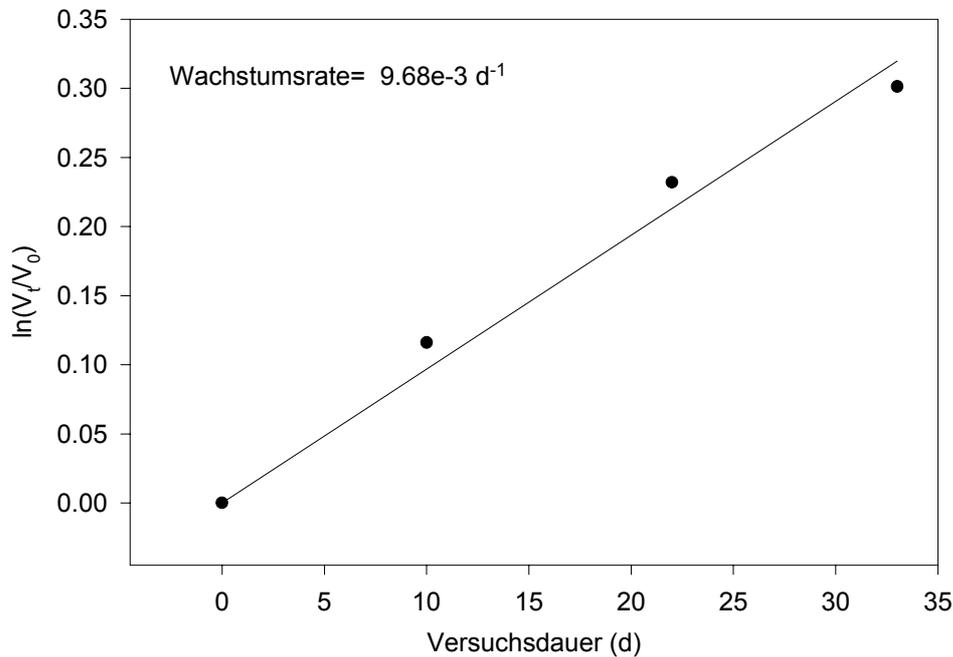
**Abbildung 5: Anionen-Konzentrationen im Zu- und Umlauf der Nährlösung (2. Versuchsphase mit CKW)**

Zulauf 65 mL/h

Umlauf 14,2 L/h

Analysenbedingungen Ionenchromatographie:

- Trennsäule Ionpac AS4A-SC 4 x 25 mm
- Vorsäule Ionpac AG4A-SC 4 x 50 mm
- Probenmenge 10 µL
- Verdünnung 1: 10
- Eluent 1,8 mM Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/1,7 mM NaHCO<sub>3</sub>
- Fluß 2 mL/min
- Detektion Nitrat/Nitrit: UV 215 nm, alle anderen Ionen mit Leitfähigkeitsdetektor



**Abbildung 6: Wachstumsrate einer Irispflanze unter Laborbedingungen**

Beleuchtung 15 h mit  $300 \mu\text{mol/s m}^2$

Nährlösung 760 mg /L („Hekaphos spezial“ Fa. COMP in Leitungswasser)

**Tabelle 7: Meßwerte zur Bestimmung der Blattvolumen-Wachstumsrate**

Tag	Gesamtgewicht Wurzel + Blatt	Blattgewicht <sup>20</sup>	Blattvolumen <sup>21</sup>
t [d]	m(t) [g]	$m_L(t)$ [g]	$V_L(t)$ [cm <sup>3</sup> ]
0	1182,7	807,8	1693,5
10	1328,1	907,1	1901,7
22	1491,6	1018,8	2135,8
33	1598,3	1091,6	2288,6

$$V_L(t) = V_L(0) \cdot e^{\lambda_w \cdot t} \quad \lambda_w = 9,68 \times 10^{-3} \text{ d}^{-1}$$

Zum Wiegen wurde die Wurzel mit Nährlösung bedeckt.

<sup>20</sup> 68 Ma% des Gesamtgewichtes (s. Versuchsbedingungen *Iris pseudacorus*, s. Anlage 16)

<sup>21</sup> berechnet für eine Blattdichte von  $0.477 \text{ g/cm}^3$

**Meßwerte der *DOC*-Bestimmung in der Nährlösung****Tabelle 8: Gehalt an gelöstem organischem und anorganischem Kohlenstoff im Zu- und Umlauf**

	<i>TIC</i> mg/L	<i>DOC</i> mg/L
<b>Zulauf</b>	7,08 ±0,06	9,45 ±0,23
<b>Umlauf</b>	11,82 ±0,09	13,56 ±0,28
<b>Blindwert</b>	0,10 ±0,01	0,72 ±0,06

Mit der umlaufenden Nährlösung wurde eine 3 jährige Irispflanze versorgt.

Meßgerät: highTOC V.2,6 (Elementar GmbH)  
Probenfiltration: 0,2 µm Acetat-Filter  
Probe: Mischprobe aus je 15 mL Tagesproben  
Wiederholungen: 2

**Tabelle 9: Analysenbedingungen HPLC zur Bestimmung von 26DMPH und Metabolite in der Nährlösung**

<b>Probevolumen</b>	20 µL
<b>Säule</b>	RP 18 Prodigy Midbore 5 µ ODS (3), 150 x 3,0 mm + Vorsäule 30 x 3,2 mm
<b>mobile Phase A</b>	Methanol/Wasser= 1: 1, pH 2 (Phosphorsäure)
<b>mobile Phase B</b>	Acetonitril
<b>Gradientenprogramm</b>	Start: 95% Phase A ab 5 min: 60% Phase A innerhalb 5 min ab 10 min : 60 % Phase A konstant bis Analysenende
<b>Fließgeschwindigkeit</b>	1 mL/min
<b>UV-Detektion</b>	Kanal A: 277 nm Kanal B: 325 nm

Jeweils 400 µL Nährlösungsprobe wurden filtriert (Minisart-SRP Spritzenvorsatz, 0,45 µm, Ø 4 mm, PTFE-Membran) und mit 400 µL HgCl<sub>2</sub>-Lösung (35 mg/L) versetzt.

Die Proben wurden bei 8°C gelagert und innerhalb einer Woche vermessen.

Tabelle 10: Vergleich der Stoffdaten von 2,6-Dimethylphenol und Phenol

Verbindung	2,6-Dimethylphenol	Phenol
CAS	576-26-1	108-95-2
Molmasse [g/mol]	122	94
Siedetemperatur [°C]	203	181,4
Schmelztemperatur [°C]	45,7	43
Dampfdruck [Pa], 25 °C	21,1	61
Wasserlöslichkeit [mg/L], 25°C	6047	93000
Säurekonstante $pK_a$ (25°C)	10,69	9,98
Verteilungskoeff. Oktanol/Wasser $\lg K_{OW}$ , 25°C	2,36	1,45
Vertkoeff. Luft/Wasser, dimensionslos $K_{AW}$ , 25°C	1,128E-4	1,6E-5
Volatilität [atm], 25°C	0,153	2,22 E-2
TSCF (Parameter nach BURKEN & SCHNOOR 1998)	0,75	0,50

Tabelle 11: Stoffdaten der verwendeten Chlorkohlenwasserstoffe

Verbindung	Trichlorethylen	Chlorbenzol	1,2-Dichlorbenzol
CAS	79-01-6	108-90-7	95-50-1
Molmasse [g/mol]	131,39	112,56	147
Siedetemperatur [°C]	86,9	131,7	180
Schmelztemperatur [°C]	- 84,8	- 45,0	- 16,7
Dampfdruck, 20°C [Pa]	7705	1170	130
Dampfdruck, 25 °C [Pa]	9499	1596	180
Wasserlöslichkeit, 25°C [mg/L]	1475	498	156
Verteilungskoeff. Oktanol/Wasser $\lg K_{OW}$ (25°C) Literaturmittelwerte	2,64	2,84	3,40
Henrykoeffizient, 25 °C, Literaturmittelwerte, [mol/L atm]	0,1012	0,274	0,49
Vertkoeff. Luft/Wasser, dimensionslos $K_{AW}$ (25°C)	0,404	0,149	0,083
Volatilität, 25°C [atm]	549	203	113
Dichte, 4°C [mg/ $\mu$ L]	1,4642	1,1066	1,306

Tabelle 12: Versuchsbedingungen

Versuchspflanze	<i>Mentha aquatica</i>	<i>Iris pseudacorus</i>
Versuchszeitraum	20.2.-25.2.98	8.8. - 28.10.98
Blattfläche, einseitig [cm <sup>2</sup> ]*	2030	4292
Blatthöhe [cm]	90	90
Blattvolumen [cm <sup>3</sup> ]	n.b.	575
Blattdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	n.b.	0,477
Frischgewicht, gesamt [g]	81	n.b.
Trockengewicht, gesamt [g]	30	n.b.
Frischgewicht, oberirdisch [g]	55,64	274,65
Frischgewicht, Wurzel [g]	25,2	127,5
Wurzelvolumen [cm <sup>3</sup> ]	n.b.	150
Wurzelfrischdichte [g/cm <sup>3</sup> ]	n.b.	0,85
Wassergehalt, oberirdische Teile [Ma%]	56,7	23,4
Wassergehalt, Wurzel [Ma%]	75,8	87,1
Kontaminanten	26DMPH	TCE, CB, 12DCB
Zulauf frischer Nährlösung mit Kontaminanten [mL/min]	keine	65 - 73
Konzentration in der Nährlösung	10 mg/L zu Beginn	s. Text Abschn. 5.2.1
Dosierung kontaminierter Nährlösung	einmalig (batch-Versuch)	kontinuierlich
Umlauf der Nährlösung im Wurzelraum [mL/min]	200	200
Gesamtmenge 26DMPH in der Nährlösung	317 mg	entfällt
Nährlösungsvolumen, gesamt [mL]	31400	2180
Nährlösungsvolumen im Wurzelraum [mL]	600	2180
Frischluftezufuhr [L <sub>N</sub> /min]	7,5	14,0
Feuchte der Frischluft [mg/L]	1,25	1,25
Kreislaufuftstrom [L <sub>N</sub> /min]	9,6	100
Beleuchtungszeit Biolux-Leuchtstoffröhren [94 µmol/s m <sup>2</sup> ]	7:00 - 22:00	7:00-22:00
Beleuchtungszeit Metalldampflampe [304 µmol/s m <sup>2</sup> ]	9:00 - 20:00	9:00-20:00
Beleuchtungsdauer, täglich	15 h	15 h
Konzentration im Zulauf	entfällt	6-7 mg/L je Substanz
Kammerdurchmesser [cm]	12	20

\* Die Blattfläche wurde mit einem Bildauswertesystem Fa. Delta-T Devices Ltd, Cambridge; Flachbettscanner HP Scanjet 4C bestimmt.

### Abschätzung der Volatilitätsrate und des Massentransfers der CKW aus dem Wurzelraum in die Atmosphäre

Die Volatilitätsrate  $\lambda_V$  ist von den Transferkoeffizienten, dem Verteilungskoeffizienten und der Tiefe des Wasserkörpers abhängig (Gleichung 3). Die Transferkoeffizienten werden nach MACKAY & YEUN (1983) mit Hilfe der Schmidtzahl  $SC$  und der Schubspannungsgeschwindigkeit  $u$  abgeschätzt (Gleichung 4)

$$\frac{1}{\lambda_V} = \left[ \frac{1}{k_l} + \frac{1}{k_g \cdot K_{AW}} \right] \cdot d$$

**Gleichung 3**

$$k_g = 3,6 + 166,32 \cdot u_A \cdot SC_g^{-2/3} \quad [m/h]$$

$$k_l = 3,6 \cdot 10^{-3} + 51,84 \cdot u_A^{2,2} \cdot SC_l^{-1/2} \quad [m/h] \quad (u_A < 0,3 \text{ m/s})$$

$$SC_g = \frac{\eta_A}{D_g} \quad D_g = D_g(H_2O) \cdot \sqrt{\frac{18}{M}}$$

$$SC_l = \frac{\eta_W}{D_l} \quad D_l = D_l(O_2) \cdot \sqrt{\frac{32}{M}}$$

**Gleichung 4**

$SC$	Schmidt-Zahl
$\eta$	Dynamische Viskosität (Index A: Luft, Index W: Wasser) [m <sup>2</sup> /s]
$D_g$	Diffusionskoeffizient der gelösten Komponente (Index g: in Luft, Index l: in Wasser)
$u_A$	Schubspannungsgeschwindigkeit der Luft [m/s]

Zur Berechnung der Volatilitätsrate wird ein Wasserkörper mit einer Tiefe von 25 cm entsprechend der Wasserhöhe im Wurzelraum der Küvette angenommen (s. Abbildung 7). In dieser Wasserschicht soll die CKW-Konzentration gleich der Zulaufkonzentration sein, entsprechend der stationären Konzentration ohne Berücksichtigung der Volatilisation. In Wirklichkeit verringert sich aber die CKW-

Konzentration im Wurzelraum durch die Volatilisation, so daß die abgeschätzte Volatilisationsrate als Maximalwert zu verstehen ist.

Ist die Volatilitätsrate bekannt, berechnet sich der CKW-Massenstrom  $N_A$  in der ausgekreisten Luft nach Gleichung 5.

$$N_A = m_W \cdot \lambda_V \quad m_W = V_W \cdot c_{W, \text{ein}}$$

**Gleichung 5**

Aus der Massenbilanz im Wurzelraum zwischen zugeführten CKW und mit dem Wasser und der Luft abgeführten CKW kann die stationäre CKW-Konzentration  $c_{W, \text{aus}}$  unter Berücksichtigung der Volatilisation abgeschätzt werden (Gleichung 6). Die Aufnahme der CKW durch die Pflanze wurde bei dieser Abschätzung nicht berücksichtigt.

$$c_{W, \text{aus}} = \frac{N_{W, \text{aus}}}{V_{W, \text{aus}}}$$

$$N_{W, \text{aus}} = N_{W, \text{ein}} - N_{A, \text{aus}}$$

**Gleichung 6**

Tabelle 13: Berechnung der Volatilitätsraten und der Wurzelraumkonzentration

	TCE	CB	12DCB
<b>Eingabeparameter</b>			
$u_A$ [m/s] <sup>22</sup>	0,06	0,06	0,06
$\eta_A$ (18°C) [m <sup>2</sup> /s] <sup>23</sup>	1,4 E-5	1,4 E-5	1,4 E-5
$\eta_W$ (18°C) [m <sup>2</sup> /s] <sup>2</sup>	1,053 E-6	1,053 E-6	1,053 E-6
$D_g$ (H <sub>2</sub> O) [m <sup>2</sup> /s]	2,57 E-5	2,57 E-5	2,57 E-5
$D_l$ (O <sub>2</sub> ) [m <sup>2</sup> /s]	2,0 E-9	2,0 E-9	2,0 E-9
$K_{AW}$	0,404	0,149	0,083
$V_W$ [L]	2,18	2,18	2,18
$v_{W, aus}$ [L/h]	0,073	0,073	0,073
$d$ [m]	0,25	0,25	0,25
$c_{W, ein}$ [mg/L]	7,3	5,5	6,5
<b>Berechnete Werte</b>			
$D_g$ [m <sup>2</sup> /s]	9,53 E-6	1,03 E-5	9,02 E-6
$SC_g$	1,47	1,36	1,55
$k_g$ [m/h]	11,3	11,7	11,0
$D_l$	9,88 E-9	1,07 E-9	9,36 E-10
$SC_l$	106	984	1125
$k_l$ [m/h]	0,014	7 E-3	8 E-3
$\lambda_V$ [1/h]	0,0526	0,0279	0,0317
$m_W$ [mg]	15,9	12,0	14,2
$N_{A, aus}$ [mg/h]	0,84	0,33	0,45
$N_{W, ein}$ [mg/h]	0,53	0,40	0,47
$N_{W, aus}$ [mg/h]	0 <sup>24</sup>	0,07	0,02
$c_{W, aus}$ berechnet [mg/L]	0	0,96	0,27
$c_{W, aus}$ gemessen [mg/L]	0,5	0,2	0,3

<sup>22</sup> aus der Windgeschwindigkeit geschätzte Schubspannungsgeschwindigkeit im Wurzelraum

<sup>23</sup> aus LIDE 1994

<sup>24</sup> vollständige Elimination durch Volatilisation angenommen

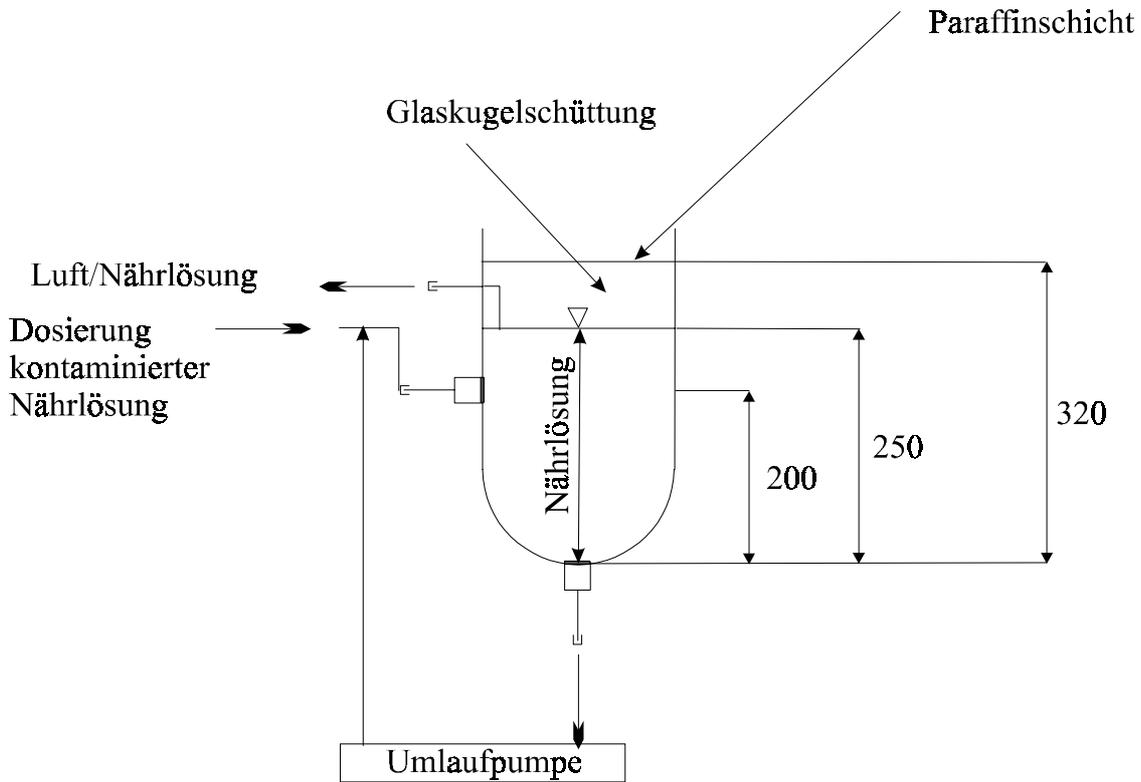


Abbildung 7: Abmessungen des Wurzelraumgefäßes