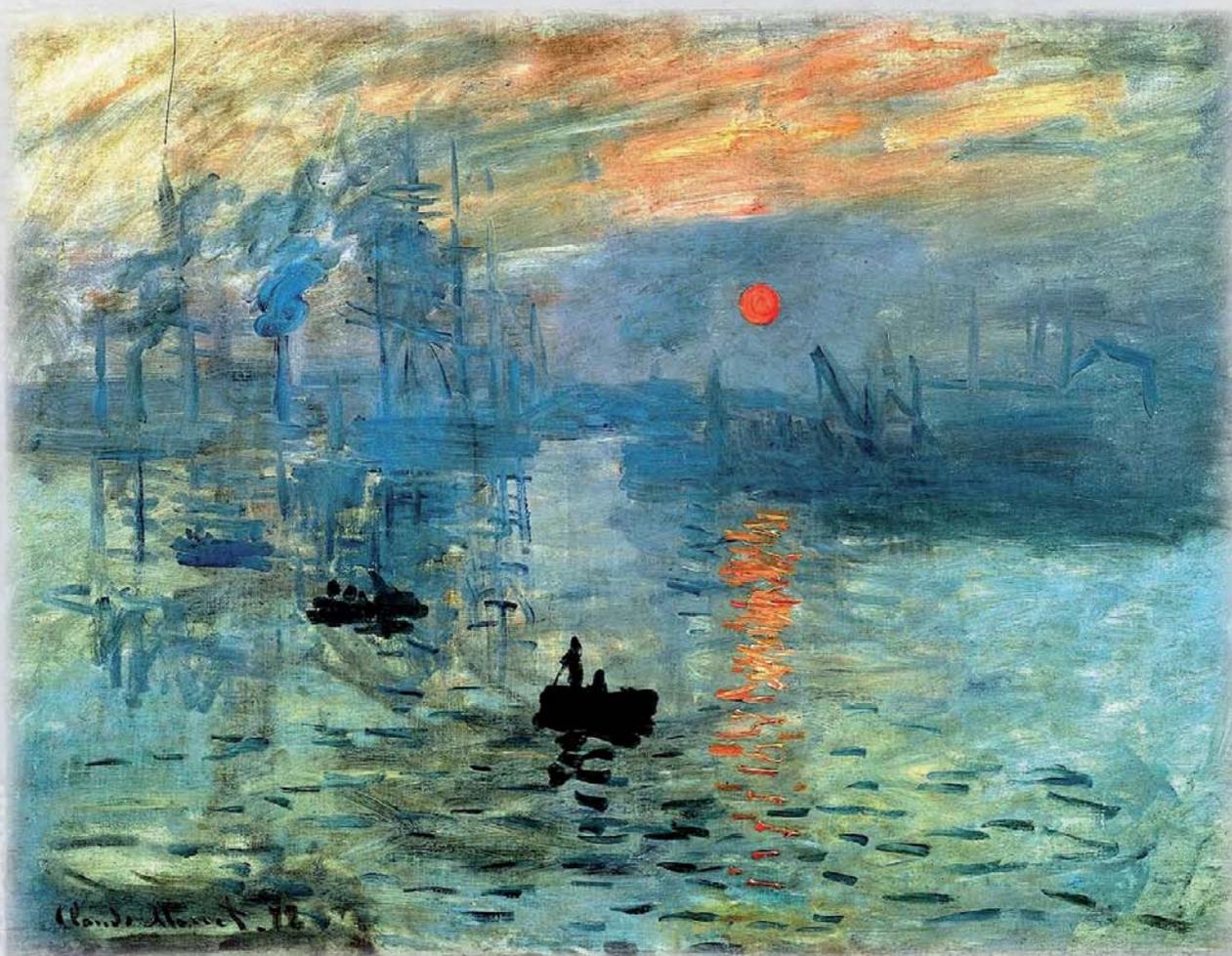


Jan Priegnitz

**Untersuchung der Ausgasung
organischer Chemikalien
in einer Fließgewässersimulationsanlage**



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag







***Untersuchung der Ausgasung
organischer Chemikalien
in einer Fließgewässersimulationsanlage***

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)
am Fachbereich Mathematik/Informatik der Universität Osnabrück
vorgelegt von Jan Priegnitz, Diplom-Systemwissenschaftler, im April 2011



Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2011

Zugl.: Osnabrück, Univ., Diss., 2011

978-3-86955-975-9

Titelbild: Claude Monet, *Impression, soleil levant* (1872)

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2011

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2011

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86955-975-9



*"Erst die natürlichen Betrachtungen gemacht, ehe die subtilen kommen,
und immer vor allen Dingen erst versucht,
ob etwas ganz simpel und natürlich erklärt werden könne."*

Georg Christoph Lichtenberg





Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	7
Abbildungsverzeichnis	8
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen.....	10
Verzeichnis der verwendeten Symbole.....	11
1. Zusammenfassung	13
1.b) <i>Abstract: Experimental study on the volatilization of organic chemicals in an artificial stream system</i>	15
1.c) <i>Résumé: Etude expérimentale sur la volatilisation des substances organiques dans un simulateur de cours d'eau</i>	17
2. Einführung	19
3. Stand der Forschung zur Volatilisierung von Chemikalien.....	24
3.1. Experimentelle Untersuchungen.....	24
3.2. Mathematische Beschreibungen	27
3.2.1. Zwei-Filme-Modell	29
3.2.2. Oberflächenerneuerungsmodell	29
3.2.3. Grenzschichtmodell.....	29
3.2.4. Volatilisierungs-Wiederbelüftungs-Ansatz	31
3.2.5. Volatilisierung bei Luftbewegung	32
3.2.6. Volatilisierung in Fließgewässern	34
3.2.7. Diffusionskoeffizienten	36
4. Auswahl der Referenz-Chemikalien.....	39
4.1. Substanzparameter	41
4.2. Kontrollversuch.....	43
5. Übersicht über die durchgeführten experimentellen Untersuchungen	45
5.1. Beschreibung der Mesokosmenanlage	46
5.1.1. Variation der Wassertemperatur.....	47
5.1.2. Variation der Fließgeschwindigkeit.....	47
5.1.3. Variation weiterer hydraulischer Bedingungen	48



6.	Vorgehensweise und Methoden	53
6.1.	Tracer-Experimente zur Messung der hydraulischen Bedingungen	53
6.2.	Messtechnik zur Aufzeichnung der Umweltbedingungen	56
6.3.	Dotierung der Rinnen mit Referenz-Chemikalien	57
6.4.	Präzision und Genauigkeit der Probenahme	58
6.5.	Interner Standard.....	59
6.6.	Headspace-Analytik.....	60
6.7.	Solid Phase Micro Extraction-Analytik	63
6.8.	Bestimmungsgrenze und Reproduzierbarkeit der Analytik	66
6.9.	Qualitätskriterien bei der Datenauswertung.....	70
6.10.	Statistische Auswertung zur Bestimmung der Volatilisierungsraten.....	71
6.11.	Auswertung aufeinander folgender Experimente für die zyklischen Alkohole ..	74
7.	Ergebnisse.....	75
7.1.	Dispersion in den Fließrinnen.....	75
7.2.	Übersicht über die Umweltbedingungen.....	77
7.3.	Messergebnisse	81
7.3.1.	Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen.....	81
7.3.2.	Ausgasungsgeschwindigkeiten der Alkohole.....	87
8.	Diskussion	97
8.1.	Vergleich mit bisherigen experimentellen Untersuchungen.....	97
8.2.	Anpassung mathematischer Modelle.....	97
8.2.1.	Temperaturkorrekturen.....	99
8.2.2.	Anpassung der Regressoren.....	101
8.3.	Unsicherheits- und Szenarioanalyse	105
8.4.	Übertragbarkeit des Modells.....	110
8.5.	Synopse der Ergebnisse	111
8.6.	Ausblick	112
9.	Literaturverzeichnis.....	113
10.	Anhang.....	118
10.1.	exemplarische Ergebnisse der Tracer-Experimente mit Uranin.....	119
10.2.	Zugabemengen und Startkonzentrationen der Referenz-Chemikalien.....	121
10.3.	Probenahmen und Ausgasungsgeschwindigkeiten	123
10.4.	in den Rinnen gemessene Online-Daten.....	128
10.5.	an der FSA in Berlin-Marienfelde gemessene Wetterdaten.....	137



Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Gemessene Gesamt-Austauschgeschwindigkeiten (v_{aw}) von gelösten organischen Verbindungen.....	26
Tabelle 2: Vergleich der charakteristischen Atomvolumina V_j in cm^3/mol	37
Tabelle 3: Wichtige Substanzparameter der leichtflüchtigen Referenz-Chemikalien.	42
Tabelle 4: Wichtige Substanzparameter der alkoholischen Referenz-Chemikalien.	42
Tabelle 5: Konzentration im Kolben bzw. Vial im Kontrollversuch	43
Tabelle 6: Überblick über die ausgewerteten Experimente.....	45
Tabelle 7: Vergleich der Kennzahlen Pumppassagen bzw. Kurvensegmente pro Kilometer Fließstrecke	52
Tabelle 8: Konzentrationen in den internen Standards IS1, IS3, IS4a, IS4b, IS4c und IS5b in methanolischer Lösung.....	60
Tabelle 9: Retentionszeiten (RT) und Fragmente (amu) für Quantifizierung (q) und Verifizierung (v).....	62
Tabelle 10: Standardkonzentrationen und Kennwerte der HS-Methode.....	67
Tabelle 11: in den Tracer-Experimenten ermittelte Dispersivität für verschiedene Fließrinnen.....	76
Tabelle 12: Bestimmtheitsmaße R^2 der Scatterplots.....	94
Tabelle 13: Modellgüte der Gleichung (15) für verschiedene Alkohole ohne Anpassung von Regressoren (siehe auch Abbildung 34).....	96
Tabelle 14: Bandbreite der in dieser Arbeit gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} und der resultierenden Halbwertszeiten in h bzw. d. Bei den Alkoholen mit Aufschlag bzw. Abzug der Standardfehler (siehe Seite 88).....	97
Tabelle 15: Notation der ‚solute descriptors‘ für pp-LFER-Gleichungen	100
Tabelle 16: Parameter für die Flussbetrauhigkeit α für die fünf verschiedenen Aufbauten	101
Tabelle 17: Regressoren und Modellgüte für die Anpassung der Gleichungen (23) und (43)	102
Tabelle 18: Parameterwahl für die Szenarioanalyse für die luftseitige Kontrolle der Ausgasung.....	107
Tabelle 19: Parameterwahl für die Szenarioanalyse für die wasserseitige Kontrolle der Ausgasung.....	108



Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Vergleich der K_{aw} der eingesetzten Substanzen im Temperaturbereich 5-20 °C.....	40
Abbildung 2: Querschnitt der Rinnensegmente (links) und Draufsicht auf zwei Kurvensegmente (rechts)	46
Abbildung 3: Gleichrichterrohre hinter der Schneckenpumpe. Links die Online-Messtechnik, die durch ein verschiebbares Blechdach vor der Witterung geschützt werden kann (Foto von Michael Feibicke, UBA)	48
Abbildung 4: Überblick über die modifizierte Freiland-Meskosmenanlage der FSA (Quelle: UBA 2009)	49
Abbildung 5: Kombi-Rinne 1-2. Links unter dem Blechdach die Online-Messtechnik (eigenes Foto)	50
Abbildung 6: langer Bogen der Kombi-Rinne. In einer Reihe die ebenfalls grünen Vorlagebehälter und rechts daneben in Gitterkäfigen die Schneckenpumpen (eigenes Foto)	51
Abbildung 7: grober Kies in Rinne 6 (Foto UBA).....	52
Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit und Frequenz der Schneckenpumpe	53
Abbildung 9: Zugabe der Uranin-Verdünnung in die Kombi-Rinne (eigenes Foto)	54
Abbildung 10: von zwei Fluorimetern gemessene Durchbruchskurven in Rinne 3	55
Abbildung 11: Probenahme aus der Rinne (Foto von Stefan Meinecke, UBA)	58
Abbildung 12: Overlay der Chromatogramme zu den Probenahmezeitpunkten 2-16 aus E 9, Rinne 4. Links MTBE, rechts der dazugehörige interne Standard ETBE.	63
Abbildung 13: Vergleich der Wiederfindungsraten für die Headspace-Methode (HS) und die SPME-Methode mit den Fasern PEG bzw. PDMS-DVB, logarithmische Skalierung, x: keine Wiederfindung.	64
Abbildung 14: Peakflächen nach der 1., 2., 3. und 4. Extraktion mit einer PDMS-DVB-Faser aus demselben Vial	66
Abbildung 15: log-log-Plot der Detektorlinearität bei der Headspace-Analytik für ausgewählte Alkohole. Die Linien für 1-Hexanol, 1-Heptanol und 1-Octanol liegen nah beieinander und sind schwer zu unterscheiden.	69
Abbildung 16: Ausgasung von MTBE in Rinne 4 von Experiment 9 anhand der Flächeneinheiten relativ zum IS. Blaue Linie: lineare Skala; rote Linie: logarithmische Skala.....	73
Abbildung 17: ermittelte Dispersionskoeffizienten über die Fließgeschwindigkeit für verschiedene Fließrinnen	75
Abbildung 18: Wasserstände in den Rinnen während Experiment E6 (Juni-Juli 2008)	77
Abbildung 19: Lufttemperatur und Wassertemperaturen in den Rinnen während Experiment E6 (Juni-Juli 2008).....	78
Abbildung 20: Stundenmittelwerte der gemessenen Windgeschwindigkeiten auf einer logarithmischen Skala seit dem 22.04.08	79
Abbildung 21: Relative Häufigkeiten der Windrichtung in 6 m Höhe	80
Abbildung 22: mittlere Windgeschwindigkeiten in m/s aus verschiedenen Windrichtungen in 6 m Höhe	80
Abbildung 23: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen über die Fließgeschwindigkeit	83
Abbildung 24: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen über die Wassertemperatur	84
Abbildung 25: Quotient der Ausgasungsgeschwindigkeiten von MTBE und Ethylbenzol über die Fließgeschwindigkeit	85



Abbildung 26: Quotient der Ausgasungsgeschwindigkeiten von MTBE und Ethylbenzol über die Wassertemperatur	86
Abbildung 27: relative Abnahme der Cyclohexanol-Konzentrationen in den Experimenten E4 und E6 (Rückstellproben), logarithmische Skalierung	87
Abbildung 28: Standardfehler über die beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeit	88
Abbildung 29: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten über den temperaturkorrigierten K_{aw}	89
Abbildung 30: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Wassertemperatur.	90
Abbildung 31: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über der extrapolierten Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe.	91
Abbildung 32: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Fließgeschwindigkeit.	92
Abbildung 33: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Summe aus der extrapolierten Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe und der Fließgeschwindigkeit.	93
Abbildung 34: Vergleich der berechneten (v_{aw} calc.) und beobachteten (v_{aw} obs.) Ausgasungsgeschwindigkeiten der verzweigten und zyklischen Alkohole	95
Abbildung 35: Vergleich der gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} der leichtflüchtigen Substanzen mit den vorhergesagten wasserseitigen Austauschgeschwindigkeiten v_w	103
Abbildung 36: Vergleich der gemessenen und vorhergesagten Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} der leichtflüchtigen Substanzen	104
Abbildung 37: Ergebnis der Szenarioanalyse	109
Abbildung 38: Temperatureffekt auf die luft- bzw. wasserseitige Kontrolle der Ausgasung	109



Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

CAS	Chemical Abstract Service
ETBE, MTBE	Ethyl- bzw. Methyl-tertiär-butylether
FSA	Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage in Berlin
GC, MS	Gaschromatographie, Massenspektrometer
HS	Headspace-Methode
IS	interner Standard
LOQ	Bestimmungsgrenze
pp-LFER	poly-parameter Linear Free Energy Relationships
RF	Responsefaktor
SD	Standardabweichung
SIM	Selected Ion Monitoring mode
SN	Signal-to-Noise ratio (Signal-Rausch-Verhältnis)
SPME	Solid-Phase-Micro-Extraction-Methode
SSR, RSR, BWR	Smooth Surface, Rough Surface u. Breaking Wave Regime
SVOC, VOC, VVOC	Semi-Volatile, Volatile, Very Volatile Organic Compound
UBA	Umweltbundesamt in Deutschland
USF	Institut für Umweltsystemforschung in Osnabrück
VK	Variationskoeffizient



Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Bezeichnung	Einheit ¹
a, w	Phasen Luft und Wasser	
i, j	Substanzen	
α	Flussbetrauhigkeit	-
C	hier Massenkonzentration	g/l
d^*	Rauhigkeits-Parameter	-
d_s	äquivalenter Sand-Korn-Durchmesser	mm
D	Diffusionskoeffizient	cm ² /s
η	dynamische Viskosität	10 ⁻² g/(cm s)
F	Massenfluss	mol/m ² /s
h	Wassertiefe	m
k	dimensionslose Konstanten	-
k_{vol}	Volatilisierungsrate	1/d
K	Verteilungskoeffizient zwischen zwei Phasen	-
M	Molgewicht	g/mol
ν	kinematische Viskosität ²	m ² /s
ρ	Dichte	g/cm ³
Re^*	Schergeschwindigkeits-Reynolds-Zahl	-
r_h	hydraulischer Radius	m
S_0	Fließgefälle	m/m
Sc	Schmidt-Zahl	-
t	Zeit	s
T	absolute Temperatur	K
u	Fließ- bzw. Windgeschwindigkeit ³	m/s
u^*	Schergeschwindigkeit	1/s
v_a, v_w	⁴ phaseninterne Geschwindigkeiten	m/s
v_{aw}	Ausgasungsgeschwindigkeit	m/s
V	Molekularvolumen	cm ³ /mol
z	Filmdicke	mm

¹ z.T. mit SI-Präfix, um Größenordnung anzudeuten

² von Wasser, wenn ohne Subskript

³ letzteres mit der Höhe über der Oberfläche in m als Subskript

⁴ im Text nicht kursiv gesetzt, um einer Verwechslung mit dem griechischen ν der kinematischen Viskosität vorzubeugen





1. Zusammenfassung

Hintergrund: In Fließgewässern ist Ausgasung aus der Wasserphase der wichtigste Verlustprozess für einige organische Chemikalien. Die Kinetik der Ausgasung hängt von Substanzeigenschaften (Diffusivität, Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{aw}) und Umweltbedingungen (Fließgeschwindigkeit, Temperatur, Windgeschwindigkeit, Geometrie des Flussbettes, Rauigkeit des Gewässergrundes) ab. Experimentelle Untersuchungen der Ausgasung liegen bislang nur im Labormaßstab vor.

Ziel und Fragestellung: Eine systematische Untersuchung der Ausgasung von Referenz-Chemikalien aus fließenden Wasserkörpern.

Welchen Einfluss haben Wassertemperatur, Fließgeschwindigkeit und weitere hydraulische Bedingungen auf die Ausgasung?

Material und Methoden: Die Ausgasung wurde an der Fließ- und Stillgewässersimulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes (UBA) in Berlin-Marienfelde untersucht. Dabei wurden einzelne Umweltbedingungen separat und möglichst kontrolliert variiert. Die Experimente wurden in umlaufenden Rinnen (Länge 104 bzw. 154 m, Breite 1 m) durchgeführt. Mit Hilfe einer Schneckenpumpe wurden konstante Fließgeschwindigkeiten im Bereich 0,15-0,45 m/s eingestellt. Die Wassertemperatur war nicht regelbar, wurde aber kontinuierlich aufgezeichnet. In einigen Rinnen wurden die hydraulischen Bedingungen variiert, z.B. durch die Befüllung mit Sediment. Über Vorlagebehälter wurden vier leichtflüchtige Substanzen (MTBE, Ethylbenzol, 1,2- und 1,3-Dichlorpropan) und vier weniger flüchtige Substanzen (2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-1-Butanol, Cyclopentanol, Cyclohexanol) homogen in den Wasserkörper (30 bzw. 45 m³) eingemischt und dann in regelmäßigen Abständen Wasserproben genommen. Die Analyse erfolgte mittels Headspace-GC/MS nach Zugabe von internen Standards. Durch exponentielle Regression wurde die Ratenkonstante der Ausgasung ermittelt, aus der sich nach Multiplikation mit der Wassertiefe die spezifische Ausgasungsgeschwindigkeit (v_{aw} in m/s) ergibt.

Ergebnisse: Für die leichtflüchtigen Substanzen wurden relativ kurze Halbwertszeiten zwischen 4 und 32 Stunden beobachtet. Die Ausgasung der Methyl-Alkohole sowie der zyklischen Alkohole war wesentlich langsamer mit Halbwertszeiten zwischen 2 und 40 Tagen.

Die **Modellierung** erfolgte mit einem erweiterten Grenzschichtmodell von Deacon (1977):

$$1/v_{aw} = 1/v_w + 1/(v_a \cdot K_{aw})$$

wobei v_w und v_a die phaseninternen Geschwindigkeiten in Wasser bzw. Luft sind.



Der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizient K_{aw} wurde temperaturabhängig mittels pp-LFER-Gleichungen (poly-parameter Linear Free Energy Relationships) abgeschätzt (Goss, 2006). Der wasserseitige Widerstand $1/v_w$ steht in Abhängigkeit vom Diffusionskoeffizienten in Wasser, Viskosität von Wasser, Fließgeschwindigkeit, hydraulischem Radius und Flussbetrauigkeit. Der luftseitige Widerstand $1/v_a$ steht in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit (in 10 m Höhe), der Fließgeschwindigkeit und dem Diffusionskoeffizienten in Luft.

Mittels nicht-linearer Optimierung wurde das Modell gefittet, wobei nur zwei Regressionskonstanten und fünf verschiedene Flussbetrauigkeiten angepasst wurden. Die beste Anpassung des Modells ergab sich bei 0,157 für die erste Regressionskonstante - dies ist nur geringfügig niedriger als der von Moog & Jirka (1999) angegebene Wert von 0,161.

Diskussion: Für die leichtflüchtigen Substanzen wurde ein deutlicher Effekt der Fließgeschwindigkeit beobachtet, was vermutlich auf die Beeinflussung des wasserseitigen Widerstands durch die Turbulenz an der Grenzschicht zwischen Luft und Wasser zurückzuführen ist. Besonders für MTBE verlangsamte sich beim Minimum der Wassertemperatur von 5°C die Ausgasung, der Effekt war aber deutlich geringer ausgeprägt. Wegen der Temperaturabhängigkeit des K_{aw} kommt hier bei niedrigen Temperaturen zusätzlich der luftseitige Widerstand zum Tragen.

Für die Ausgasungsgeschwindigkeit der Alkohole ist vor allem der K_{aw} von Bedeutung. Der luftseitige Widerstand wird nicht nur durch den eigentlichen Wind, sondern auch durch den „relativen Wind“ der Wasserströmung indirekt vermindert.

Schlussfolgerungen: Insgesamt lässt sich sagen, dass mit Ausnahme des K_{aw} die Variabilität der Umweltbedingungen eine größere Rolle für die Ausgasung organischer Chemikalien spielt als die Variabilität der Substanzparameter.

In Fließgewässern unterliegen deutlich mehr Substanzen einer luftseitigen Kontrolle als dies in stehenden Gewässern der Fall ist. Somit liegt in Fließgewässern der kritische K_{aw} bei etwa 0,03 statt bei 0,001.

Die FSA ist zur Untersuchung der Ausgasung von leichtflüchtigen Substanzen gut geeignet. Für schwerer flüchtige Substanzen wie zyklische Alkohole sind die Ausgasungsgeschwindigkeiten zu langsam, so dass eine Verfälschung durch langfristige Temperaturänderungen möglich ist.



1.b) Abstract: Experimental study on the volatilization of organic chemicals in an artificial stream system

Background: In rivers, volatilization from the water phase is the dominant removal pathway for some organic chemicals. The kinetics of volatilization depends on substance properties (diffusivity, air-water partitioning coefficient K_{aw}) and environmental parameters (flow velocity, temperature, wind speed, geometry and roughness of the river bed). Experimental studies on volatilization have been conducted only at laboratory scale so far.

Goal and objective: A systematic study on the volatilization of reference chemicals from running waters.

Which impact do water temperature, flow velocity and other hydraulic conditions have on volatilization?

Material and methods: The volatilization has been studied in the artificial stream system (FSA) of the German Federal Environmental Agency (UBA) in Berlin-Marienfelde. Specific environmental conditions were varied separately and controlled as much as possible. The experiments were conducted in recirculating channels (length 104 or 154 m, width 1 m). Constant flow velocities in a range of 0.15 to 0.45 m s⁻¹ were adjusted with a spiral pump. The water temperature could not be controlled but was recorded continuously. In some channels, the hydraulic conditions were varied, e.g. by the filling with sediment. Using a storage tank four very volatile organic compounds (VVOCs) (MTBE, ethylbenzene, 1,2- and 1,3-dichloropropane) and four semi-volatile organic compounds (SVOCs) (2-methyl-1-propanol, 2-methyl-1-butanol, cyclopentanol, cyclohexanol) were mixed homogeneously into the water body (30 or 45 m³), then water samples were taken in regular intervals. The analysis was performed by headspace-GC/MS after addition of internal standard. The rate constant was determined by exponential regression and the air-water exchange velocity (v_{aw} in m s⁻¹) after multiplication with the corresponding water depth.

Results: Relatively short half-lives between 4 and 32 hours were observed for the VVOCs. The volatilization of the methyl and cyclic alcohols was much slower with half-lives between 2 and 40 days.

Modeling was performed with an expanded boundary layer model by Deacon (1977):

$$1/v_{aw} = 1/v_w + 1/(v_a \cdot K_{aw})$$

with v_w and v_a being the air-phase and water-phase exchange velocities respectively.

The temperature-dependent air-water partitioning coefficient K_{aw} was estimated with pp-LFER equations (poly-parameter Linear Free Energy Relationships) (Goss, 2006).



The water-phase resistance $1/v_w$ is a function of the diffusion coefficient in water, viscosity of water, flow velocity, hydraulic radius and riverbed roughness. The air-phase resistance $1/v_w$ is a function of wind speed (in 10 m height), flow velocity and the diffusion coefficient in air.

The model was fitted with non-linear optimization, adjusting only two regression constants and five different parameters for riverbed roughness. The best fit of the model gave a value of 0.157 for the first regression constant which is only slightly lower than the value of 0.161 by Moog & Jirka (1999).

Discussion: For the VVOCs, a significant effect of the flow velocity was observed, presumably due to turbulence at the boundary layer which affects the water-phase resistance. Especially for MTBE volatilization diminished at the minimum of the water temperature (5°C), but this effect was much less pronounced. Due to the temperature dependence of the K_{aw} , the air-phase resistance can play an increasing role at lower temperatures.

For the alcohols, the K_{aw} is most important for the air-water exchange velocities.

The air-phase resistance is not only reduced by the actual wind, but also indirectly by the 'relative wind' of the running water.

Conclusions: Overall, it can be said that with the exception of the K_{aw} , the variability of environmental parameters plays a greater role on the volatilization of organic chemicals than the variability of substance properties.

In running waters significantly more chemicals are subject to an air-phase control than in stagnant waters. Thus the critical K_{aw} in running waters is about 0.03 instead of 0.001.

The FSA proved to be suitable for studying the volatilization of VVOCs. For SVOCs such as cyclic alcohols, the air-water exchange velocities are too slow so that a distortion by long-term changes in temperature is possible.



1.c) Résumé: Etude expérimentale sur la volatilisation des substances organiques dans un simulateur de cours d'eau

Contexte: Pour certaines substances organiques présentes dans les rivières, la volatilisation de la phase aqueuse est la voie d'élimination la plus importante. La cinétique de volatilisation dépend des propriétés de la substance (diffusivité, coefficient K_{aw} de partition air-eau) et des conditions environnementales (vitesse d'écoulement, température, vitesse du vent, géométrie et rugosité de la rivière). Des études expérimentales sur la volatilisation ont été réalisées pour l'instant à l'échelle du laboratoire.

Objectif et problématique: Une étude systématique sur la volatilisation des substances de référence dans des eaux courantes. Quels impacts ont la température de l'eau, la vitesse d'écoulement ainsi que d'autres conditions hydrauliques sur la volatilisation?

Matériel et méthodes: La volatilisation a été étudiée dans le simulateur de cours d'eau (FSA) de l'Agence fédérale allemande de l'environnement (UBA) à Berlin-Marienfelde. Les conditions environnementales ont été modifiées séparément et contrôlées lorsqu'il était possible de le faire. Les expériences ont été réalisées dans les canaux de recirculation (longueur 104 ou 154 m, largeur de 1 m). La vitesse d'écoulement, constante, a été ajustée avec une pompe à vis sans fin dans une gamme de 0,15 à 0,45 m/s. La température de l'eau ne pouvait pas être ajustée. Elle a cependant été enregistrée en continu. Dans certains canaux, les conditions hydrauliques ont été modifiées, par exemple en déposant des sédiments au fond.

Avant le commencement de chaque expérience, l'eau (volume de 30m³ ou 45 m³) a été préparée à l'aide d'un mélangeur dans lequel ont été incorporées quatre substances très volatiles (MTBE, éthylbenzène, 1,2 - et 1,3-dichloropropane) et quatre substances moins volatiles (2-méthyl-1-propanol, 2-méthyl-1-butanol, cyclopentanol, cyclohexanol). Après avoir versé le mélange dans le canal, des échantillons d'eau ont été pris à intervalles réguliers. L'analyse a été réalisée par headspace-GC/MS après l'addition de l'étalon interne. La constante de vitesse a été déterminée par régression exponentielle, et la vitesse d'échange air-eau (v_{aw} en m/s) après multiplication avec la profondeur d'eau correspondante.

Résultats: De relatives courtes demi-vies entre 4 et 32 heures ont été observés pour les substances très volatiles. En revanche, la volatilisation des alcools a été beaucoup plus lente avec des demi-vies entre 2 et 40 jours.

La **modélisation** a été effectuée avec un modèle élargi par Deacon (1977):



$$1/v_{aw} = 1/v_w + 1/(v_a \cdot K_{aw})$$

où v_w et v_a sont les vitesses en phases aqueuse et gazeuse, respectivement.

Le coefficient de partition air-eau K_{aw} dépend de la température et a été estimé avec des équations pp-LFER (Goss, 2006). Dans l'eau la résistance à la volatilisation $1/v_w$ dépend du coefficient de diffusion dans l'eau, de la viscosité de l'eau, de la vitesse d'écoulement, du diamètre hydraulique ainsi que de la rugosité de la rivière. Dans l'air la résistance à la volatilisation $1/v_a$ dépend de la vitesse du vent (mesurée sur 10 m de hauteur), de la vitesse d'écoulement ainsi que du coefficient de diffusion dans l'air. Le modèle a été ajusté avec optimisation non-linéaire, ne dépendant que de deux constantes de régression et de cinq différents paramètres de rugosité de la rivière. Le meilleur ajustement du modèle a donné une valeur de 0,157 pour la première régression constante - ce n'est que légèrement inférieure à celui de 0,161 obtenu par Moog et Jirka (1999).

Discussion: Pour les substances très volatiles un effet évident de la vitesse d'écoulement a été observé, probablement en raison de la turbulence à l'interface entre l'air et l'eau qui affecte la résistance à la volatilisation dans l'eau. Avec la baisse de température ambiante (5°C) la volatilisation se ralentit en particulier pour le MTBE. L'effet de la température est moins prononcé que celui précédemment évoqué. Étant donné que la résistance à la volatilisation dans l'air augmente lorsque la température diminue, elle peut jouer un rôle croissant à des températures inférieures, en raison de la dépendance du K_{aw} à la température.

Pour les alcools, le K_{aw} est particulièrement important pour les vitesses d'échange air-eau. La résistance à la volatilisation dans l'air n'est pas seulement influencée par le vent réel, mais aussi indirectement par le 'vent relatif' de l'eau courante.

Conclusions: Dans l'ensemble, on peut dire qu'à l'exception du K_{aw} , la variation des conditions environnementales joue un rôle plus important sur la volatilisation des substances organiques que la variation des paramètres de la substance elle-même.

Dans les eaux courantes les substances sont majoritairement plus soumises à la résistance à la volatilisation dans l'air que dans les eaux stagnantes. Ainsi dans les eaux courantes la limite critique du K_{aw} est d'environ 0,03 au lieu de 0,001.

La FSA est adaptée à l'étude de la volatilisation des substances très volatiles. En revanche inapte pour les substances moins volatiles. En effet, dans ce cas, les vitesses d'échange air-eau sont trop lentes, de sorte que les changements à long terme de la température peuvent entraîner une distorsion des résultats.



2. Einführung

Die Verunreinigung natürlicher Gewässer mit Schadstoffen anthropogenen Ursprungs stellt trotz legislativer Einschränkungen von Herstellung, Verwendung und Entsorgung seit den 1970er Jahren ein großes Problem dar. Damit verbunden ist auch eine Gefährdung des Grund- und Trinkwassers, z.B. bei der Trinkwassergewinnung durch Uferfiltration. Die EU-Wasserrahmenrichtlinie (WRRL)⁵ stellt dazu unter anderem fest: "Wasser ist keine übliche Handelsware, sondern ein ererbtes Gut, das geschützt, verteidigt und entsprechend behandelt werden muss."

Da es sich bei vielen Chemikalien um potentiell wassergefährdende Schadstoffe handelt (siehe Verwaltungsvorschrift wassergefährdende Stoffe (VwVwS)⁶ und Lühr & Diesel (2011)), wurden in Annex X der WRRL auf der prioritären Liste 33 Stoffe identifiziert, deren Gebrauch besonderen Regelungen unterworfen ist oder gänzlich verboten ist, falls eine Verschmutzung von Oberflächengewässern sonst unvermeidlich ist. Weiterhin wurde mit der EU-Chemikalienverordnung (REACH)⁷ die Beurteilung der möglichen Umweltgefährdung im Hinblick auf Persistenz, Bioakkumulation und Toxizität vorgeschrieben.

Ein Beispiel für eine Kontamination der aquatischen Umwelt sind Methyl-tertiär-butylether (MTBE) und seit 2006, nach der Einführung von Bio-Quoten für Kraftstoffe in der EU, in Deutschland zunehmend „Bio“-Ethyl-tert-butylether (ETBE). Diese Substanzen werden Benzin zugesetzt (bei Super Plus bis zu einem Volumenanteil von 10%) (Stupp et al., 2008), um dessen Klopfestigkeit (siehe Oktanzahl an der Zapfsäule) zu erhöhen. Eine höhere Klopfestigkeit gewährleistet eine bessere Verbrennung des Kraftstoffes. Früher wurde Kraftstoffen Blei beigemischt, welches jedoch eine karzinogene Wirkung aufweist. Aber auch MTBE und ETBE sind nicht unproblematisch: In den USA kam es infolge von Leckagen und Unfällen vielerorts zu einer Kontaminierung des Grundwassers durch das sehr gut wasserlösliche und im Boden mobile MTBE, unter anderem auch im Bereich von Trinkwassergewinnungsanlagen. Um diese Altlasten zu beseitigen, wären laut einer Studie von Soil/Water/Air Protection Enterprise (SWAPE) im Auftrag der Association of Metropolitan Water Agencies (AMWA) Geldmittel in Höhe von mind. 33,2 Mrd. US-\$

⁵ 2000/60/EG des Europäischen Parlaments und des Rates vom 23. Oktober 2000 zur Schaffung eines Ordnungsrahmens für Maßnahmen der Gemeinschaft im Bereich der Wasserpolitik.

⁶ letzte Fassung vom 27. Juli 2005 <http://www.umweltbundesamt.de/wgs/wgs-down.htm>

⁷ Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 des Europäischen Parlaments und des Rates vom 18. Dezember 2006 zur Registrierung, Bewertung, Zulassung und Beschränkung chemischer Stoffe [...]



nötig⁸. 26 Bundesstaaten der USA zogen die Konsequenz, den Einsatz von MTBE (und später z.T. auch den von ETBE) stark einzuschränken (< 1 Volumen-%) (Weaver et al., 2010). In Deutschland ist die Lage weniger prekär, da hier eine Risikominderungsstrategie, die technische Anforderungen an Tankstellen enthält, erfolgreich umgesetzt wurde., Jedoch wurden beide Substanzen auch schon im Rhein nachgewiesen (Baus et al., 2008).

Neben kontinuierlichen Einträgen kommt es auch immer wieder zu Unfällen, die zu einer Gewässerverunreinigung führen können. Ein Beispiel hierfür ist die Freisetzung von etwa 100 t Benzol und Nitrobenzol in den Songhua-Fluss bei einer Explosion in einem chinesischen Industriekomplex am 13.11.05 (Fu et al., 2008). Die Berichterstattung⁹ setzte erst über eine Woche später ein, so dass sich die 4 Mio. Bewohner der flussabwärts liegenden Stadt Harbin kaum auf die plötzlich abgestellte Wasserversorgung einstellen konnten. In der FAZ wird ein Bürger, der am Ufer des Songhua gerade Gymnastik betreibt, mit folgenden Worten zitiert: "Es macht uns Angst, weil man das Gift offenbar weder sehen noch riechen kann [wenn die Luftkonzentration unterhalb des Geruchsschwellenwertes von 4,9 mg/m³ liegt]. Also wissen wir nicht, wann es vorbei ist". Hiermit spricht er einen wichtigen Punkt an: Den räumlichen und zeitlichen Verbleib des Schadstoffs in der Umwelt. Wenn er wüsste, dass Benzol leicht ausgast, würde er seine Gymnastik aus gesundheitlichen Gründen bestimmt an einen anderen Ort verlegen.

Jede Substanz zeichnet sich durch verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften wie Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und Verteilungskoeffizienten aus, die sehr unterschiedliche Werte annehmen können (siehe Kapitel 4.1). Diese Eigenschaften bestimmen zusammen mit den Umweltbedingungen (siehe Kapitel 7.2) den Verbleib der Substanz in der Umwelt. Dabei hat sich eine Sichtweise etabliert, die die Umwelt in Kompartimente wie Luft, Wasser und Boden gliedert. Mit Multimedia-Modellen können gezielt Eliminations- (z.B. Photo-Oxidation, Hydrolyse, mikrobieller Abbau) und Transportprozesse (z.B. Luft- und Wasserströmungen) innerhalb eines Kompartiments und Austauschprozesse zwischen verschiedenen Kompartimenten (z.B. Sedimentation) untersucht werden. Die Kompartimente können dabei durch Parameter wie Temperatur,

⁸ Dr. Stupp Consulting GmbH <http://www.mtbe.de/> am 04.12.08

⁹ Artikel von <http://www.faz.net>

23.11.05: "Umweltkatastrophe in chinesischer Millionenstadt"

24.11.05: "Giftteppich erreicht Millionen-Stadt im Nordosten Chinas"

24.11.05: "Zweite Stadt ohne Wasser durch Umweltkatastrophe"

25.11.05: "Chemieunfälle in China setzen die Regierung unter Druck"



Fließgeschwindigkeit oder Windgeschwindigkeit beeinflusst werden. Für die Expositionsabschätzung kommen z.B. die Modelle EUSES¹⁰ und GREAT-ER¹¹ (speziell in Flüssen; Feijtel et al., 1996) zur Anwendung.

Für Verunreinigungen von Flüssen kann die Ausgasung aus der Wasser- in die Luftphase der wichtigste Verlustprozess sein, da andere Eliminationsprozesse im Wasser wie Bioabbau und Photoabbau bei vielen Substanzen relativ langsam verlaufen. Ein Beispiel soll das verdeutlichen: Das Wasser des Rheins braucht von der schweizerischen zur niederländischen Grenze ca. 8 Tage. Die Halbwertszeit des biologischen Abbaus in Oberflächengewässern ist für die meisten organischen Substanzen deutlich höher, so dass nur mit einer geringen Elimination durch Bioabbau zu rechnen ist. Demgegenüber können die Halbwertszeiten der Ausgasung von Kohlenwasserstoffen aus Flüssen bei weniger als einem Tag liegen. In der Luft könnte Photoabbau dann eine größere Rolle spielen als zuvor im Wasser.

¹⁰ EUSES - the European Union System for the Evaluation of Substances.
erstellt vom Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu (RIVM) in Bilthoven
und 1996 vom ehemaligen European Chemicals Bureau (ECB) in Ispra zur Verfügung gestellt

¹¹ GREAT-ER - Geo-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers



In der vorliegenden Arbeit wurde dieser Austauschprozess, der auch als Volatilisierung bezeichnet wird, für organische Schadstoffe anhand von systematischen Experimenten in einer Fließgewässer-Simulationsanlage genauer untersucht. Dabei wurden Substanzparameter und einzelne Umweltbedingungen separat und möglichst kontrolliert variiert. Aufgrund der substanzspezifischen Eigenschaften läuft die Volatilisierung bei gleichen Umweltbedingungen für einzelne Substanzen unterschiedlich schnell ab. Auf den ersten Blick würde man dem Verteilungskoeffizienten Luft-Wasser K_{aw} dabei in jedem Fall eine besondere Rolle zusprechen¹². Daneben hängt das Ausmaß der Volatilisierung aber auch von Umweltbedingungen ab, wobei folgende Parameter als möglicherweise wichtig identifiziert wurden:

- Luft- und Wassertemperatur
- Fließgeschwindigkeit des Gewässers
- hydraulische Bedingungen wie
 - o Geometrie des Flussbettes
 - o Rauigkeit des Gewässergrundes
 - o Anteil des Wasser in (kaum durchströmten) Totzonen
- Windgeschwindigkeit

Die Luft- und Wassertemperatur kann indirekt temperaturabhängige Parameter wie die kinematische Viskosität, den Diffusionskoeffizienten und den K_{aw} beeinflussen, was gerade Untersuchungen im Freiland erschweren kann.

Wegen der natürlichen Variabilität der Umweltparameter ist die Abschätzung der Volatilisierung aus natürlichen Gewässern bislang mit großen Unsicherheiten behaftet. In Laborexperimenten oder in Mesokosmenversuchen können die Parameter kontrolliert und ihr Einfluss in separaten Experimenten untersucht werden. Eine Mesokosmenanlage ist ein mittelgroßer Versuchsaufbau im Labor oder im Freiland, dessen Dimension für die zu beobachtenden Umweltprozesse optimiert ist. Hier ist auch der Einsatz wassergefährdender Stoffe realisierbar, der sich in situ (d.h. in natürlichen Gewässern) verbietet. Beim experimentellen Aufbau muss eine Abwägung zwischen Handhabbarkeit und Vergleichbarkeit mit der Umwelt erfolgen.

Für die Versuche wurden verschiedene Aufbauten verwendet, die in Kapitel 5 näher beschrieben werden. Die während der Versuche entnommenen Wasserproben wurde mittels direkter Headspace-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (GC-MS) analysiert (Kapitel 6.5 ff.). Nach der Auswertung der Daten wurde das gewonnene Wissen

¹² So ist schon abzusehen, dass MTBE und 2-Methyl-1-Butanol trotz derselben Summenformel $C_5H_{12}O$ unterschiedlich schnell ausgasen.



in einem mathematischen Modell verfügbar gemacht. Dabei wurde auf bestehende Modellvorstellungen für den Gasaustausch wie das Grenzschichtmodell (siehe Kapitel 3.2.3) zurückgegriffen. Schließlich erfolgten eine Unsicherheits- und eine Szenarioanalyse der Substanzeigenschaften und Umweltparameter.

Das Ziel dieser Arbeiten war es, durch systematische Untersuchungen den Einfluss von Substanz- und Umweltparametern auf die Volatilisierung organischer Chemikalien aus natürlichen Gewässern mechanistisch zu verstehen und quantitativ so weit wie möglich zu beschreiben. Aus den Ergebnissen mit ausgewählten Referenz-Chemikalien unterschiedlicher chemischer Struktur und Eigenschaften sollen Beziehungen zur Volatilisierung erarbeitet werden. Dies dient der Übertragung auf andere, nicht untersuchte Substanzen und eröffnet einen breiten Anwendungsrahmen der erarbeiteten Methodik für verschiedene Stoffklassen.

Eine bessere Kenntnis der Volatilisierung kann dazu beitragen, raumzeitliche Prognosen für den Verbleib von Chemikalien in Fließ- und Stillgewässern zu verbessern und so dabei helfen, z.B. die Gefährdung nach einem Chemieunfall oder einem dauerhaften Eintrag besser abzuschätzen und rechtzeitig passende Gegenmaßnahmen einzuleiten.

In dieser Arbeit wurde der Schwerpunkt auf die folgenden drei Fragestellungen gelegt:

- 1) Wie wirkt sich die Variation der Wassertemperatur aus?
- 2) Welchen Effekt hat die Fließgeschwindigkeit auf die Ausgasung?
- 3) Kann man den Effekt der Gewässer-Geometrie identifizieren und anhand hydraulischer Parameter beschreiben?



3. Stand der Forschung zur Volatilisierung von Chemikalien

3.1. Experimentelle Untersuchungen

Die experimentelle Bestimmung der Austauschgeschwindigkeiten in natürlichen Seen und Flüssen ist schwierig, da zahlreiche Einflussfaktoren in der Umwelt zeitlich und räumlich variabel sind (z.B. Temperatur, Wind). Es liegen nur wenige Studien vor (davon die meisten zu Gasen wie O₂, CO₂, SF₆), die die beobachteten Konzentrationsabnahmen in Gewässern mit vorhergesagten Werten für die Austauschgeschwindigkeit vergleichen. Zum Beispiel stellten Stocking et al. (2000) fest, dass der Rückgang von MTBE in einem See mit einer empirischen Regression zwischen Windgeschwindigkeit und Austauschgeschwindigkeit gut vorhergesagt werden kann. Jedoch beruht die Ableitung der empirischen Regressionsgleichungen fast ausschließlich auf Ergebnissen aus Laborversuchen.

Seit den frühen '70er Jahren wurde die Verflüchtigung von Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen experimentell unter Laborbedingungen untersucht. Diese Studien wurden entweder in Wind-Wellen-Tanks mit Fokus auf den Effekt der Luftbewegung (z. B. Cohen et al., 1978; Yeun und Mackay, 1983) oder in einem Wasserbad mit Temperaturkontrolle und Einstellung der Wasserbewegung mit einem Magnetrührer (z.B. Rathbun & Tai, 1982; Chao et al., 2005) durchgeführt. Die Übertragbarkeit von einer Rühr- auf eine Fließgeschwindigkeit muss in diesem Zusammenhang stark angezweifelt werden.

Auch die folgenden Arbeiten benutzten kleine Aufbauten im Labor:

Peng et al. (1994) untersuchten die Volatilisierung ausgesuchter volatiler organischer Verbindungen unter ruhenden Bedingungen und konnten einen deutlich stärkeren Konzentrationsrückgang beobachten, als es ihr Ausgasungsmodell nahe legte.

Lau et al. (1994) untersuchten die Volatilisierung des Pestizides Metolachlor im Labor, aber auch im Freiland mit kleinen, offenen Rinnen. Obwohl Metolachlor aufgrund des niedrigen K_{aw} von $3,7 \cdot 10^{-7}$ bei 20 °C (vergleiche Einteilung auf Seite 28) als kaum volatilisiert angesehen wird, konnten die Autoren bei erhöhten Temperaturen (30 °C und 40 °C) Ausgasungsverluste feststellen.

Hamelink et al. (1996) konnten in einem Laborversuch die starke Flüchtigkeit des Silikonöls Octamethyl-Cyclotetrasiloxan ($K_{aw} = 3,4$) aus wässriger Lösung bestätigen.



Lee et al. (2004a) bestimmten die Volatilisierung von 13 'very volatile organic compounds' (VVOCs) ($K_{aw} > 0,04$) und drei schwer flüchtigen aliphatischen Alkoholen aus Wasser, das unterschiedlich stark gerührt wurde. Unabhängig von der Rührgeschwindigkeit blieb das Verhältnis der Ausgasungsgeschwindigkeiten der einzelnen Substanzen gleich. Darum befürworten sie das Konzept einer Referenzsubstanz, für die es schon eine ausreichende Datenbasis gibt, so dass mit entsprechenden Experimenten auch für andere Substanzen die Ausgasungsgeschwindigkeiten leicht bestimmt werden können. Diese Methode ähnelt dem Sauerstoff-Wiederbelüftungsansatz mit Sauerstoff als Referenzsubstanz (siehe Kapitel 3.2.4) und könnte dabei helfen, das im Labor beobachtete Ausgasungsverhalten ins Freiland zu übertragen.

Pant et al. (2007) untersuchten die Volatilisierung von Tetrachloroethen (TCE) ($K_{aw} = 0,39$) und konnten den von Lyman et al. (1990) veröffentlichten "Wiederbelüftungs-Faktor" von 0,57 bestätigen. Ferner zeigten sie eine deutliche, positive Korrelation der Ausgasungsgeschwindigkeit mit der Windgeschwindigkeit und mit der durch eine Schüttelvorrichtung induzierten Wasserturbulenz. Die Ausgasungsgeschwindigkeit von TCE lag in derselben Größenordnung wie die von Benzen und Methylbenzen (siehe Tabelle 1). Mit einer kleinen Mesokosmos-Anlage konnten Pant et al. (2008) eine Verdopplung der Ausgasungsgeschwindigkeit von TCE bei doppelter Fließgeschwindigkeit feststellen. Trotz der geringen Fließgeschwindigkeiten von 0,47 bzw. 0,94 cm/s kamen sie im kleinen Maßstab (Wassertiefe 4,3 cm, Breite der Rinnen 12,4 cm) angeblich auf Reynolds-Zahlen von 44859 bzw. 89718¹³, was eine turbulente Strömung bedeuten müsste.

Ein verstärkender Effekt der Turbulenz im Wasser sowie der Luftbewegung auf die Ausgasung von organischen Chemikalien aus Wasser steht also außer Frage.

Die in diesen Experimenten eingesetzten Referenz-Chemikalien waren hauptsächlich kurzkettige Kohlenwasserstoffe und ihre chlorierten Entsprechungen. Tabelle 1 fasst die Gesamt-Austauschgeschwindigkeiten von ausgesuchten, gelösten organischen Verbindungen aus den oben genannten Quellen zusammen. Diese Werte können später für den Vergleich mit experimentellen Daten aus dieser Arbeit benutzt werden.

¹³ (sieben signifikante Stellen!). Eine eigene Berechnung der Reynolds-Zahlen für die Versuchsbedingungen bei (Pant et al., 2008) gemäß der Formel $Re = u \cdot h / \nu$ ($\nu = 10^{-6}$ m²/s für Wasser bei 20°C; siehe Verzeichnis der verwendeten Symbole) ergibt Werte von 200-500. Zum Vergleich: Für die Rinnen in Berlin werden Werte von 50000-130000 geschätzt.



Tabelle 1: Gemessene Gesamt-Austauschgeschwindigkeiten (v_{aw}) von gelösten organischen Verbindungen

Substanz	Bereich des v_{aw} (m/d)	Quelle
Benzol	0,5 – 5,0	(a), (b)
Toluol	0,5 – 5,0	(a), (b), (f)
Tetrachloroethen	0,2 – 3,4	(e), (f)
1,2-Dichlorpropan	2,0 – 8,0	(d)
Ethylbenzol	0,5 – 5,0	(b), (f)
Propylbenzol	0,2 – 2,0	(f)
2-Butanon	0,3 – 0,6	(c)
2-Pentanon	0,4 – 0,9	(a), (c)
1-Hexanol	0,04 – 0,25	(b), (f)
1-Heptanol	0,05 – 0,3	(b), (f)
1-Octanol	0,06 – 0,35	(b), (f)

- (a) Cohen et al., 1978 Windkanal, Länge der überströmten Wasserfläche 2,4 m
(b) Chao et al., 2005 Wasserbad mit Temperaturkontrolle und Magnetrührer
(c) Rathbun & Tai, 1982 Wasserbad mit Temperaturkontrolle und Magnetrührer
(d) Yeun & Mackay, 1983 Windkanal, Länge der überströmten Wasserfläche 6 m
(e) Pant et al., 2007 Fließrinne, Länge 8,53 m, Breite 12,4 cm, Wassertiefe 4,3 cm,
Fließgeschwindigkeiten < 0,01 m/s
(f) Lee et al., 2004a Wasserbad mit Temperaturkontrolle und Magnetrührer

Die Literaturrecherche zeigt, dass bisher nur wenige Arbeiten zur Volatilisierung organischer Chemikalien aus Fließgewässern im Mesokosmos-Maßstab oder im Freiland durchgeführt wurden. Für Modellansätze zur Ausgasung aus *Fließgewässern* ist in der Literatur keine ausreichende Datengrundlage unter kontrollierten Bedingungen vorhanden. Mesokosmen-Experimente bieten eine gute Alternative zu Feldstudien, um ein besseres Verständnis der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Ausgasung von gelösten organischen Verbindungen aus Fließgewässern zu gewinnen. Der Einfluss der Wassertemperatur auf die Volatilisierung kann z.B. theoretisch durch die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der kinematischen Viskosität beschrieben werden, wenn der Verteilungskoeffizient groß genug ist, um eine vollständige wasserseitige Kontrolle des Prozesses zu gewährleisten. Diese Abhängigkeiten können durch systematische Untersuchungen überprüft und bestätigt werden. Experimentelle Daten unter kontrollierten



Bedingungen für Referenz-Chemikalien mit unterschiedlichen K_{aw} -Werten können dazu verwendet werden, den Einfluss der Temperaturabhängigkeit des K_{aw} zu überprüfen.

3.2. Mathematische Beschreibungen

Die ersten Ansätze, um Volatilisierung besser zu verstehen, waren nicht experimenteller (siehe Kapitel 3.1), sondern theoretischer Art: Mackay & Wolkoff (1973) benutzten einen Fließgleichgewichtsansatz basierend auf dem Film-Modell (Whitman, 1923), um Ausgasungsgeschwindigkeiten schwer löslicher und chlorierter Kohlenwasserstoffe zu berechnen. Für die Massenflussbestimmung von Gasen benutzten Liss & Slater (1974) das Zwei-Filme-Modell (siehe Kapitel 3.2.1).

Allgemein kann der Massenfluss F (in mol/m²/s) über die Grenzschicht Wasser/Luft mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$F = v_{aw} \cdot \left(C_w - \frac{C_a}{K_{aw}} \right) \quad (1)$$

v_{aw} sei hier die gesamte Ausgasungsgeschwindigkeit (in m/s), K_{aw} der dimensionslose Verteilungskoeffizient zwischen den beiden Phasen im Gleichgewicht, C_w und C_a die Wasser- bzw. Luftkonzentration.

Gemäß dieser Gleichung bedeutet ein positiver Massenfluss einen Netto-Massenfluss vom Wasser in die Luft. Der Term C_a / K_{aw} stellt die (theoretische) Wasserkonzentration C_w^{eq} im Fließgleichgewicht mit der Luftkonzentration dar. In der Umwelt kann davon ausgegangen werden, dass der Abtransport von ausgegasteten Molekülen aus der wassernahen Luftschicht recht schnell ist. Aufgrund des großen Volumens der Troposphäre ist die Luftkonzentration über der Wasseroberfläche dann relativ gering und kann in Gleichung (1) vernachlässigt werden. Für den Massenfluss folgt daraus:

$$F = v_{aw} \cdot C_w \quad (2)$$

Gleichung (2) kann auch als Konzentrationsänderung über die Zeit (in mol/m³/s) ausgedrückt werden, wenn mit der mittleren Wassertiefe h normalisiert wird:

$$\frac{dC}{dt} = \frac{v_{aw}}{h} \cdot C_w \quad (3)$$

Bei konstanten Umweltbedingungen hängt v_{aw} nur von den Substanzeigenschaften ab. Aus der Gleichung wird ersichtlich, dass der Konzentrationsrückgang durch Volatilisierung in diesem Fall einer Kinetik erster Ordnung folgen sollte. Die Geschwindigkeitskonstanten



k ($= v_{aw}/d$) kann mittels einer exponentiellen Regression ermittelt werden und v_{aw} ergibt sich nach Multiplikation mit der mittleren Wassertiefe d .

Es ist noch nicht gänzlich geklärt, ob die Grenzschicht zwischen den Phasen als eine Art Engpass, diffusive Grenzschicht oder etwas anderes fungiert (Schwarzenbach, 2003). Wenn der totale Massenfluss als das Passieren zweier Phasen mit Phasenübergang verstanden wird, kann die Gesamtgeschwindigkeit wie folgt durch die phaseninternen Geschwindigkeiten ausgedrückt werden.

$$\frac{1}{v_{aw}} = \frac{1}{v_w} + \frac{1}{v_a \cdot K_{aw}} \quad (4)$$

Die Kehrwerte können hier als Widerstand aufgefasst werden. Beide Geschwindigkeiten v_a (luftseitige Grenzschicht) und v_w (wasserseitige Grenzschicht) sind substanzspezifisch. Typische Werte für v_a sind unter den stagnanten Bedingungen eines stehenden Gewässers etwa 1000-mal größer als solche für v_w und liegen bei etwa 1 cm/s (Schwarzenbach, 2003). Aus diesen Werten lässt sich ein kritischer K_{aw} (siehe auch Arp & Schmidt, 2004) von 0,001 abschätzen, für den der Einfluss beider Widerstände auf die Gesamtgeschwindigkeit gerade gleich sein sollte. Somit überwiegt der luftseitige Widerstand, wenn der K_{aw} deutlich niedriger als dieser kritische Wert ist; die Gesamtgeschwindigkeit entspricht dann etwa $v_a \cdot K_{aw}$. Bei deutlich höheren K_{aw} Werten überwiegt hingegen der wasserseitige Widerstand, also ist $v_{aw} \approx v_w$. Folgende Einteilung für organische Substanzen gemäß dem K_{aw} ist möglich (Lyman et al., 1990) (vergleiche Abbildung 1):

- $K_{aw} < 4 \cdot 10^{-6}$: Substanzen sind weniger flüchtig als Wasser und werden somit bei Verdunstung in der Wasserphase aufkonzentriert.
- $4 \cdot 10^{-6} < K_{aw} < 4 \cdot 10^{-4}$: 'semi-volatile organic compounds' (SVOC) verbleiben eher in der Wasserphase und die Ausgasung wird durch Diffusion in der Luft gebremst
- $4 \cdot 10^{-4} < K_{aw} < 4 \cdot 10^{-2}$: 'volatile organic compounds' (VOC) sind Substanzen, deren Ausgasungsgeschwindigkeit durch beide Widerstände beeinflusst wird (siehe Erklärung oben)
- $4 \cdot 10^{-2} < K_{aw}$: 'very volatile organic compounds' (VVOC) sind Substanzen, deren Ausgasungsgeschwindigkeit fast nur wasserseitig gebremst wird

Für Fließgewässer wird jedoch ein deutlich niedrigerer Faktor als 1000 erwartet, so dass sich diese Einteilung entsprechend verschieben kann.

Gleichung (4) legt nahe, die Quantifizierung der Ausgasungsgeschwindigkeit v_{aw} getrennt für die phaseninternen Geschwindigkeiten v_a und v_w zu bewerkstelligen. Es wurden viele Modelle entwickelt, welche die phaseninternen Geschwindigkeiten mit



Substanzparametern und Umweltbedingungen verknüpften, aber keinem kann eine universelle Gültigkeit zugesprochen werden. Im Folgenden werden die gängigsten Modelle samt ihrer Einschränkungen vorgestellt.

3.2.1. Zwei-Filme-Modell

Das Zwei-Filme-Modell von Whitman (1923) beschreibt die Grenzschicht als zweilagigen Engpass, wobei der luft- und der wasserseitige Film gewisse Filmdicken z_a und z_w aufweisen. Zur Abschätzung der phaseninternen Geschwindigkeiten v_a und v_w werden die Diffusionskoeffizienten D_a und D_w einer Substanz herangezogen:

$$v_a = \frac{D_a}{z_a} \quad ; \quad v_w = \frac{D_w}{z_w} \quad (5)$$

Das Modell geht von einer stagnanten Grenzschicht zwischen Atmosphäre und Wasserkörper aus, welche beide homogen durchmischt sind. Dieses ungestörte Nebeneinander von stabiler Schichtung und Turbulenz wird man in der Natur aber kaum antreffen. Weil die Filmdicken substanzunabhängig sind, sind die Verhältnisse der phaseninternen Geschwindigkeiten zweier Substanzen hier identisch mit denen der Diffusionskoeffizienten (vergleiche Gleichung (8) mit $n = 1$).

3.2.2. Oberflächenerneuerungsmodell

Das Oberflächenerneuerungsmodell (englisch 'surface renewal model') geht auf Higbie (1935) und Danckwerts (1951) zurück und geht von der Vorstellung aus, dass Wasserpakete durch Turbulenz nacheinander an die Oberfläche befördert werden, wo vorübergehend ein Phasenübertritt gelöster Substanzen möglich ist.

$$v_a = \sqrt{\frac{D_a}{\pi \cdot t_a^{exp}}} \quad ; \quad v_w = \sqrt{\frac{D_w}{\pi \cdot t_w^{exp}}} \quad (6)$$

Die Expositionszeiten t^{exp} sind substanzunabhängig. Also verhalten sich die Verhältnisse der phaseninternen Geschwindigkeiten zweier Substanzen hier wie die Wurzel des Verhältnisses der jeweiligen Diffusionskoeffizienten (vergleiche Gleichung (8) mit $n = 1/2$).

3.2.3. Grenzschichtmodell

Das Grenzschichtmodell (englisch 'boundary layer model') von Deacon (1977) ähnelt dem Zwei-Filme-Modell, ersetzt aber den stufenweisen Abfall der Diffusivität zum Wasser hin durch ein kontinuierliches Profil. Zudem berücksichtigt es die Viskosität als maßgeblichen



Faktor für die turbulente Struktur nahe der Grenzschicht. Es wird angenommen, dass der Massenstrom durch zwei temperaturabhängige Prozesse bedingt wird:

1. Transport von Chemikalien durch Diffusion mit einem substanzspezifischen Diffusionskoeffizienten D (siehe Kapitel 3.2.7)
2. Transport durch turbulente Durchmischung, beschrieben durch die kinematische Viskosität ν des Mediums¹⁴ in m^2/s (entspricht der dynamischen Viskosität geteilt durch die Dichte des Mediums).

Der Quotient dieser beiden Werte ist auch als substanzspezifische dimensionslose Schmidt-Zahl Sc bekannt (m steht für das Medium Luft a bzw. Wasser w):

$$Sc_m = \frac{\nu_m}{D_m} \quad ; \quad m \in \{a, w\} \quad (7)$$

In der Luft wie auch im Wasser variieren Schmidt-Zahlen für organische Schadstoffe typischerweise um weniger als eine Größenordnung.

In der Luft sind Schmidt-Zahlen relativ niedrig (~ 1) und nahezu temperaturunabhängig, weil die kinematische¹⁵ Viskosität und die jeweiligen Diffusionskoeffizienten ähnlich positiv mit der Temperatur korreliert sind. Um für zwei Substanzen i und j das Verhältnis der luftseitigen Geschwindigkeiten v_a abzuschätzen, wird auf das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten bei 20 °C zurückgegriffen:

$$\frac{v_{i,a}}{v_{j,a}} = \left(\frac{D_{i,a}}{D_{j,a}} \right)^n \quad (8)$$

wobei beim Grenzschichtmodell der Exponent n mit $2/3$ angesetzt wird (beim Zwei-Filme-Modell war $n = 1$ und beim Oberflächenerneuerungsmodell $n = 1/2$).

Im Wasser ist die kinematische Viskosität negativ mit der Temperatur korreliert. Darum fallen Schmidt-Zahlen für Wasser bei niedrigen Temperaturen am höchsten aus (z.B. ist für MTBE bei 5 °C $Sc_w = 3000$ und bei 30 °C $Sc_w = 780$).

Für Wasseroberflächen ohne brechende Wellen (siehe Seite 33) wurde folgender, nicht linearer Zusammenhang zwischen einer wasserseitig kontrollierten Ausgasungsgeschwindigkeit v_w und der Schmidt-Zahl postuliert:

$$v_w \sim (Sc_w)^{-n} \quad (9)$$

Der Exponent n variiert in Abhängigkeit von den Bedingungen: Für glatte Wasseroberflächen $2/3$, bei Wellenbildung infolge hoher Windgeschwindigkeiten ($u_{10} > 5$

¹⁴ Das Formelzeichen für die kinematische Viskosität ist ein griechisches ν , nicht zu verwechseln mit dem v der phaseninternen Geschwindigkeiten v_a und v_w !

¹⁵ im Gegensatz zur dynamischen Viskosität, die negativ mit der Lufttemperatur korreliert ist



m/s) 1/2 (Jähne et al., 1987)¹⁶. Das Verhältnis der wasserseitigen Geschwindigkeiten v_w zweier Substanzen i und j wurde wie folgt beschrieben mit einem Exponenten n zwischen 0,5 und 1:

$$\frac{v_{i,w}}{v_{j,w}} = \left(\frac{Sc_{i,w}}{Sc_{j,w}} \right)^n \quad (10)$$

3.2.4. Volatilierungs-Wiederbelüftungs-Ansatz

Der Volatilierungs-Wiederbelüftungs-Ansatz beruht auf der Annahme, dass die Volatilisierung von leichtflüchtigen Substanzen mit kleinem Molgewicht denselben Regeln gehorchen sollte wie der Austausch von Sauerstoff und anderen Gasen über die Grenzfläche. Smith et al. (1980) konnten beobachten, dass unabhängig von den gewählten Umweltbedingungen (Temperatur, Wind- und Fließgeschwindigkeit) das Verhältnis aus der O₂-Wiederbelüftungsrate k_{vol,O_2} und der Volatilisierungsrate $k_{vol,i}$ einer leichtflüchtigen Substanz i konstant war. Somit bietet es sich an, dieses Verhältnis $k_{vol,i}^{lab} / k_{vol,O_2}^{lab}$ z.B. im Labor für ein VVOC einmal zu bestimmen und die Volatilisierungsrate bei bestimmten Umweltbedingungen $k_{vol,i}^{env}$ aus der entsprechenden, gemessenen O₂-Wiederbelüftungsrate k_{vol,O_2}^{env} folgendermaßen zu berechnen:

$$k_{vol,i}^{env} = k_{vol,O_2}^{env} \cdot \left(\frac{k_{vol,i}^{lab}}{k_{vol,O_2}^{lab}} \right) \quad (11)$$

Schon vorher hatte Southworth (1979) auf dieser Basis eine empirische Abschätzung für die wasserseitig kontrollierte Ausgasungsgeschwindigkeit in Flüssen entwickelt. Die Wurzel des Verhältnisses der Molgewichte M wurde als das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten in Wasser D_w angesetzt (siehe Gleichung (30)) und damit die berechnete Ausgasungsgeschwindigkeit v_w korrigiert. Für niedrige und mittlere Windgeschwindigkeiten hatte die Abschätzung folgende Form:

$$v_w = 0,2351 \cdot \bar{u}^{0,969} \cdot h^{-0,673} \cdot \sqrt{\frac{32}{M}} \quad (\text{in m/s}) \quad (12)$$

Die Zahl 32 steht hier für das Molgewicht von Sauerstoff, \bar{u} ist die mittlere Fließgeschwindigkeit (m/s) und h die mittlere Wassertiefe (m). Diese Gleichung (genauso wie Gleichung (25)) impliziert einen Exponenten von 1,0 für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten wie schon beim Zwei-Filme-Modell.

¹⁶ Für die luftseitige Geschwindigkeit v_a wurden ähnliche Zusammenhänge mit einem empirisch abgeleiteten Exponenten von 2/3 vorgeschlagen (Mackay & Yeun, 1983).



3.2.5. Volatilisierung bei Luftbewegung

Die Abhängigkeit von der Luftbewegung ist vor allem für größere, stehende Gewässer (Seen) und für Ozeane von Bedeutung. Sie wird hier nur kurz abgehandelt, weil die Experimente sich auf die Variabilität der Umweltbedingungen in Fließgewässern konzentrierten. Eine Zusammenstellung und Überprüfung bestehender Modelle liefert (Gualtieri, 2004).

Um Windgeschwindigkeiten u aus unterschiedlichen Höhen h besser vergleichen zu können, wird das logarithmische Windprofil (Mackay & Yeun, 1983) herangezogen und auf eine Standardhöhe von 10 m umgerechnet:

$$u_{10} = u_h \cdot \frac{10,4}{\ln(h) + 8,1} \quad (13)$$

Hier wird von einer Rauigkeitshöhe von 0,3 mm ausgegangen.

Um **luftseitige Ausgasungsgeschwindigkeiten** für SVOCs abzuschätzen, wird oft Wasser als Referenzsubstanz verwendet. Der Wasser-Luft-Verteilungskoeffizient K_{aw} von Wasser selbst wird mit $2,3 \cdot 10^{-5}$ angegeben, seine Ausgasung bzw. Verdunstung wird also ausschließlich luftseitig kontrolliert (siehe Einteilung auf Seite 28). (Schwarzenbach et al., 2003) haben für den Zusammenhang Windgeschwindigkeit-Ausgasungsgeschwindigkeit von Wasser sechs verschiedene lineare Korrelationen zusammengestellt, die in Feld- wie auch Laborexperimenten ermittelt wurden, und folgende Korrelation als Kompromiss vorgeschlagen:

$$v_{a,H_2O} \approx 0,2 \cdot u_{10} + 0,3 \quad (\text{in cm/s}) \quad (14)$$

Werden nun die Gleichungen (8) und (14) miteinander verknüpft, erhält man die folgende Abschätzung für die luftseitige Ausgasungsgeschwindigkeit einer Substanz unter Windeinfluss:

$$v_a = v_{a,H_2O} \cdot \left(\frac{D_a}{D_{a,H_2O}} \right)^{2/3} = (0,2 \cdot u_{10} + 0,3) \cdot \left(\frac{D_a}{0,26} \right)^{2/3} \quad (\text{in cm/s}) \quad (15)$$

Der Diffusionskoeffizient von Wasserdampf in Luft D_{a,H_2O} beträgt $0,26 \text{ cm}^2/\text{s}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zur Abschätzung der **wasserseitigen Ausgasungsgeschwindigkeit** von VVOCs ($K_{aw} > 0,04$) werden oft Gase wie CO_2 als Referenzsubstanz herangezogen. Wind führt zu Turbulenzen an der Wasseroberfläche und kann bei höheren Windgeschwindigkeiten ($> 10 \text{ m/s}$) zum Verspritzen von Aerosolen und sich brechenden Wellen führen. Liss &



Merlivat (1986) nahmen folgende Einteilung der Prozesse an der Wasseroberfläche anhand der Windgeschwindigkeit u_{10} vor:

- 'Smooth Surface Regime' (SSR): $u_{10} \leq 4,2 \text{ m/s}$
- 'Rough Surface Regime' (RSR): $4,2 \text{ m/s} < u_{10} \leq 13 \text{ m/s}$
- 'Breaking Wave Regime' (BWR): $u_{10} > 13 \text{ m/s}$

Die genannten Zahlenwerte gelten für die Bedingungen im offenen Ozean, bei Windabschattung an einem Ufer (z.B. durch Relief, Bewuchs oder Verbauung) sind entsprechend höhere Werte anzusetzen. Aus diesem Grund ist das Smooth Surface Regime für Ausgasung aus Flüssen am bedeutendsten, auch wenn die Windgeschwindigkeit über Land in Westeuropa im Mittel 4 m/s beträgt.

Für jedes Regime wurden eigene Korrelationen in Feld- wie auch Laborexperimenten mit verschiedenen Substanzen aufgestellt (z.B. Livingstone & Imboden, 1993). Kanwisher (1963) ermittelte die Ausgasungsgeschwindigkeiten von CO_2 in einem Wind-Wasser-Tunnel und stellte folgenden Zusammenhang bei niedrigen und mittleren Windgeschwindigkeiten (SSR, RSR) auf:

$$v_{\text{CO}_2,w} = 4 \cdot 10^{-4} + 4 \cdot 10^{-5} \cdot (u_{10})^2 \quad (\text{in cm/s}) \quad (16)$$

Wie schon bei der luftseitigen Ausgasungsgeschwindigkeit können auch hier die Gleichungen (9) und (16) miteinander verknüpft werden:

$$v_w = v_{\text{CO}_2,w} \cdot \left(\frac{Sc_w}{600} \right)^{-n} \quad (17)$$

600 steht hier für die Schmidt-Zahl Sc_w von CO_2 bei 20 °C.

Der Exponent n variiert hier anders als bei Gleichung (7): Er wird mit 1/2 für das SSR und mit 2/3 für das RSR angegeben. Das BWR spielt in Fließgewässern so gut wie keine Rolle.



3.2.6. Volatilisierung in Fließgewässern

In Fließgewässern wird die Grenzschicht nicht nur durch windgetriebene Bewegungen, sondern vor allem durch den Wasserstrom beeinflusst. Turbulenzen in Flüssen rühren vor allem von der Reibung am Gewässergrund her, welche durch die Schergeschwindigkeit u^* beschrieben werden kann. Diese kann einmal aus der Erdbeschleunigung g , dem Fließgefälle S_0 und dem hydraulischen Radius r_h oder aber aus der mittleren Fließgeschwindigkeit \bar{u} abgeschätzt werden (Schwarzenbach, 2003):

$$u^* = (g \cdot S_0 \cdot r_h)^{1/2} \quad (18a)$$

$$u^* = \frac{\bar{u}}{\alpha} \quad (18b)$$

Hier stellt α einen dimensionslosen Parameter für die Flussbettrauhigkeit dar und kann zwischen 10 (raues Flussbett) und 20 (ebenes Flussbett) variieren¹⁷.

Die turbulente kinetische Energie hängt unter anderem von der Größe der Turbulenz-Strukturen ab, was zu zwei verschiedenen Modell-Ansätzen führt: Das 'small-eddy'-Modell (Lamont & Scott, 1970) und das 'large-eddy'-Modell (O'Connor & Dobbins, 1958). Beide Modelle können durch die folgende allgemeine Gleichung für die **wasserseitige Ausgasungsgeschwindigkeit** ausgedrückt werden:

$$v_w = k \cdot u^* \cdot (Sc_w)^{-1/2} \cdot (Re^*)^n \quad (19)$$

wobei k eine Proportionalitätskonstante und Re^* die dimensionslose Schergeschwindigkeits-Reynolds-Zahl ist:

$$Re^* = \frac{u^* \cdot r_h}{\nu} \quad (20)$$

mit r_h dem hydraulischen Radius und ν der kinematischen Viskosität von Wasser (1,002 cm²/s bei 20 °C). Das 'small-eddy'-Modell beschreibt Situationen mit relativ geringen Rauigkeiten (kein Sediment oder kleine Korngrößen), während das 'large-eddy'-Modell für hohe Flussbettrauhigkeiten angewendet wird, bei denen sich große Wirbel über die gesamte Wassersäule erstrecken können. Welches Modell zur Anwendung kommt, wird anhand des dimensionslosen Rauigkeits-Parameters d^* entschieden. d_s ist der äquivalente Sandkorn-Durchmesser.

$$d^* = \frac{d_s \cdot u^*}{\nu} \quad (21)$$

¹⁷ siehe eines der beiden k 's in der Veröffentlichung von (Clauser, 1956) und (Schwarzenbach et al., 2003)



Bei Werten für $d^* < 136$ ist es das small-eddy-Modell, das in der allgemeinen Form so notiert wird:

$$v_w = k \cdot (Sc_w)^{-1/2} \cdot u^* \cdot (Re^*)^{-1/4} \quad (22)$$

Einsetzen von (7) und (20) in (22) und anschließende Vereinfachung führt zu:

$$v_w = k \cdot (D_w)^{1/2} \cdot (u^*)^{3/4} \cdot (v \cdot r_h)^{-1/4} \quad (23)$$

Beide Gleichungen sind von den Dimensionen her korrekt. Moog & Jirka (1999) geben für k einen Wert von 0,161 an.

Im Gegensatz dazu eignet sich das large-eddy-Modell für hohe Flussbetrauigkeiten und beschreibt Situationen, in denen sich große Wirbel über die gesamte Wassersäule erstrecken. Auch dieses lässt sich aus Gleichung (19) ableiten:

$$v_w \approx \left(\frac{D_w \cdot \bar{u}}{r_h} \right)^{1/2} \quad (24)$$

mit \bar{u} der mittleren Fließgeschwindigkeit.

Neben der wasserseitigen wird auch die luftseitige Ausgasungsgeschwindigkeit durch Turbulenzen beeinflusst, die sich vom Wasser auf die luftseitige Grenzschicht übertragen. Auch hierzu lieferte Southworth (1979) eine Abschätzung, die neben der Windgeschwindigkeit in 10 cm Höhe $u_{0,1}$ (siehe Gleichung (13)) die mittlere Fließgeschwindigkeit \bar{u} enthält:

$$v_a = 0,00316 \cdot (u_{0,1} + \bar{u}) \cdot \sqrt{\frac{18}{M}} \quad (\text{in m/s}) \quad (25)$$

Als Referenzsubstanz wurde wieder Wasser genutzt, dessen Molgewicht von 18 im Zähler steht.



3.2.7. Diffusionskoeffizienten

Zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gibt es physikalische Ansätze wie auch einfachere Abschätzungen, in die oft nur die Temperatur und das Molgewicht bzw. das Molekülvolumen eingehen. Dem Molekülvolumen sei folgend ein eigener Abschnitt gewidmet.

Molekülvolumen

Beim Molekülvolumen muss prinzipiell zwischen dem *intrinsic molecular volume* und dem *bulk volume* unterschieden werden.

Das *bulk volume* V_i einer Substanz i erhält man einfach über den Quotienten aus molarer Masse M_i und der flüssigen Dichte ρ_{iL} :

$$V_i = M_i / \rho_{iL} \quad (26)$$

Dem *intrinsic molecular volume* kommt man näher, indem man die Zusammensetzung des Moleküls aus einzelnen Atomen sowie grundlegende Strukturelemente wie Zahl der Ringstrukturen (Fuller et al., 1966 und 1969) und Bindungen (Abraham & McGowan, 1987) berücksichtigt. Beide Ansätze werden hier kurz vorgestellt.

Fuller et al. (1966 und 1969) listen für die einzelnen Elemente j charakteristische Atomvolumen V_j auf (siehe Tabelle 2) und subtrahieren für jede Ringstruktur R ein V_R von 20,2 bzw. 18,3 cm³/mol:

$$V_D = \sum_j (N(j) \cdot V_j) - N(R) \cdot V_R \quad \text{mit } N: \text{Anzahl} \quad (27)$$

Abraham & McGowan (1987) benutzen zur Berechnung des Molekülvolumens V_{ix} etwas andere Atomvolumen V_j (siehe Tabelle 2) und ziehen für jede kovalente Bindung b pauschal (egal ob Einfach-, Doppel- oder Dreifachbindung) $V_b = 6,56$ cm³/mol ab:

$$V_{ix} = \sum_j (N(j) \cdot V_j) - N(b) \cdot V_b \quad \text{mit } N: \text{Anzahl} \quad (28)$$

Isomere Strukturen werden in beiden Ansätzen nicht differenziert.



Tabelle 2: Vergleich der charakteristischen Atomvolumina V_j in cm^3/mol .

k.A.: keine Angabe

Element bzw. Charakteristikum	charakteristisches Atomvolumen V_j		
	(Fuller et al., 1966)	(Fuller et al., 1969)	(Abraham & McGowan, 1987)
C	16,5	15,9	16,35
H	2,0	2,31	8,71
O	5,5	6,11	12,43
N	5,7	4,54	14,39
Cl	19,5	21	20,95
S	17,0	22,9	22,91
P	k.A.	k.A.	24,87
F	k.A.	14,7	10,48
Br	k.A.	21,9	26,21
I	k.A.	29,8	34,53
Si	k.A.	k.A.	26,83
Ring	-20,2	-18,3	0
Bindung	0	0	-6,56

Diffusionskoeffizienten in Luft

Luft stellt ein Multikomponenten-Gas dar. Fuller et al. (1966) schlugen folgende Abschätzung für den Diffusionskoeffizienten in Luft vor:

$$D_{ia} = 10^{-3} \cdot \frac{T^{1,75} \cdot [(1/M_{air}) + (1/M_i)]^{1/2}}{p \cdot [\bar{V}_{air}^{1/3} + \bar{V}_i^{1/3}]^2} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (29)$$

mit:

T absolute Temperatur (K)

M_{air} durchschnittliches Molgewicht von Luft (28,97 g/mol)

M_i Molgewicht der Chemikalie (g/mol)

p Gasphasendruck (1 atm unter Standardbedingungen)

\bar{V}_{air} durchschnittliches Molekülvolumen der Luftgase ($\sim 20,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$)

\bar{V}_i Molekülvolumen der Chemikalie (cm^3/mol) (siehe oben)

Die Autoren geben einen mittleren Fehler von 4% an. Poling et al. (2007) kamen in einer eigenen Erhebung auf 5,4% und empfahlen die Anwendung dieser Abschätzung, weil andere Abschätzungen einen höheren mittleren Fehler aufwiesen (so z.B. 9,6% bei Wilke & Lee (1955)).

Marrero & Mason (1972) konnten zeigen, dass der Exponent für die Temperaturabhängigkeit je nach Temperaturänderung zwischen 1,5 und 2 liegt. Insofern ist der Exponent von 1,75 bei Fuller et al. (1966) ein Kompromiss.



Ferner erweist sich folgende Abschätzung als hilfreich, die den Diffusionskoeffizienten einer möglichst ähnlichen Referenzsubstanz D_{ref} benötigt (Schwarzenbach et al., 2003):

$$D_i \approx D_{ref} \cdot \left(\frac{M_i}{M_{ref}} \right)^{-1/2} \quad (30)$$

Sie wird entsprechend zur Abschätzung der Diffusionskoeffizienten in Wasser benutzt.

Diffusionskoeffizienten in Wasser

Die hier vorgestellten Ansätze gehen von einer quasi unendlichen Verdünnung aus.

Die Stokes-Einstein-Beziehung hat folgende Form:

$$D_{iw} = \frac{k \cdot T}{6\pi \cdot \eta \cdot r_i} \quad \text{mit } r_i = \left(\frac{3 \cdot \bar{V}_i}{4\pi \cdot N_A} \right)^{1/3} \quad (31)$$

- k Boltzmann-Konstante = $1,381 \cdot 10^{-23}$ kg m²/(s² K)
- η dynamische Viskosität in kg/(m s)
- r_i Molekülradius in m
- N_A Avogadro-Konstante = $6,022 \cdot 10^{23}$ /mol

Hayduk & Laudie (1974) adaptierten einen Ansatz von Othmer & Thakar (1953)

$$D_{iw} = \frac{13,26 \cdot 10^{-5}}{\eta^{1,14} \cdot \bar{V}_i^{0,589}} \quad (\text{cm}^2/\text{s}) \quad (32)$$

η dynamische Viskosität in centipoise (10^{-2} g/(cm s)) bei der betreffenden Temperatur

Der Exponent der Viskosität ist etwas größer als in der Stokes-Einstein-Beziehung¹⁸. Auch der Einfluss des Molekülvolumens ist hier etwas größer (denn es gilt $r_i = a \cdot \bar{V}_i^{1/3}$). Die Werte aus dieser Gleichung weichen um max. 10% vom tatsächlichen Wert ab (Schwarzenbach et al., 2003).

¹⁸ In die Original-Publikation hatte sich ein falscher Exponent von 1,4 statt 1,14 eingeschlichen.



4. Auswahl der Referenz-Chemikalien

Um den Einfluss der Substanzparameter auf das Ausgasungsverhalten zu untersuchen, sollten die Chemikalien ein möglichst breites Eigenschaftsspektrum abdecken, wobei der K_{aw} und die Diffusionskoeffizienten D_a und D_w die größte Rolle spielen.

Laborexperimente (Chiou et al., 1980; Lee et al., 2004b) legen nahe, dass die Volatilisierung von Chemikalien aus einem Multikomponenten-System unabhängig voneinander abläuft, so dass ein Experiment praktischerweise mit mehreren Chemikalien gleichzeitig durchgeführt werden kann.

Die Auswahlkriterien waren folgende:

- der Luft-Wasser-Verteilungskoeffizient K_{aw} der Substanzen soll von Werten $< 4 \cdot 10^{-4}$ (ausschließlich luftseitige Kontrolle) bis zu Werten > 0.04 (vorwiegend oder ausschließlich wasserseitige Kontrolle) reichen (siehe Abbildung 1)
- kleiner Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}), damit Sorption an den Wänden der Versuchsgefäße und am Sediment vernachlässigt werden kann
- ausreichende Haltbarkeit in Wasser gegenüber Abbauvorgängen wie Hydrolyse, direkter Photolyse und biologischen Abbau, so dass die Ausgasung der dominierende Verlustprozess ist
- ausreichende Wasserlöslichkeit > 100 mg/l, um eine ausreichend hohe Startkonzentration gewährleisten zu können
- andererseits eine ausreichend geringe analytische Bestimmungsgrenze, um den Bedarf an Chemikalien gering zu halten
- möglichst einfach analysierbar ohne Aufbereitung des Probenmaterials
- Verfügbarkeit eines preislich günstigen, deuterierten internen Standards (IS) (siehe Tabelle 8)
- geringe Wassergefährdung durch die SVOC¹⁹ und geringe Toxizität²⁰

Für den Bereich der luftseitigen Kontrolle wurden zyklische Alkohole eingesetzt. Substanzen mit einem niedrigeren K_{aw} wären nicht praktikabel gewesen, weil deren vermutete Halbwertszeiten für die Dauer eines Experiments zu lang sind.

Für den mittleren K_{aw} -Bereich sollten aliphatische Alkohole eingesetzt werden. Bei diesen traten in einem Kontrollversuch (siehe Kapitel 4.2) Verluste auf, die die Volatilisierungsraten verfälschen könnten. Die Auswertung der experimentellen Daten

¹⁹ Bei den VOC kann angenommen werden, dass sie im Versuchszeitraum nahezu vollständig ausgasen.

²⁰ Ein Vorteil von Laborversuchen ist in diesem Zusammenhang, dass bei Durchführung der Versuche unter kontrollierten Bedingungen (Abzug) eine größere Palette an möglichen Substanzen zur Verfügung steht.



zeigte aber, dass zumindest die Daten der verzweigten Alkohole brauchbar waren (siehe Seite 96). Letztlich weist das im Kontrollversuch benutzte Teichwasser auch eine höhere biologische Aktivität als das in den Fließrinnen benutzte Brauchwasser auf.

Die Startkonzentrationen sollten so hoch angesetzt werden, dass mindestens 3 Halbwertszeiten analytisch zu erfassen sind (siehe Kapitel 6.8). Andererseits sollten sie eine Größenordnung unter der Wasserlöslichkeit bleiben. Im Zweifelsfall wurde eine höhere Startkonzentration gegenüber einer zeitaufwendigen Optimierung der Bestimmungsgrenze vorgezogen.

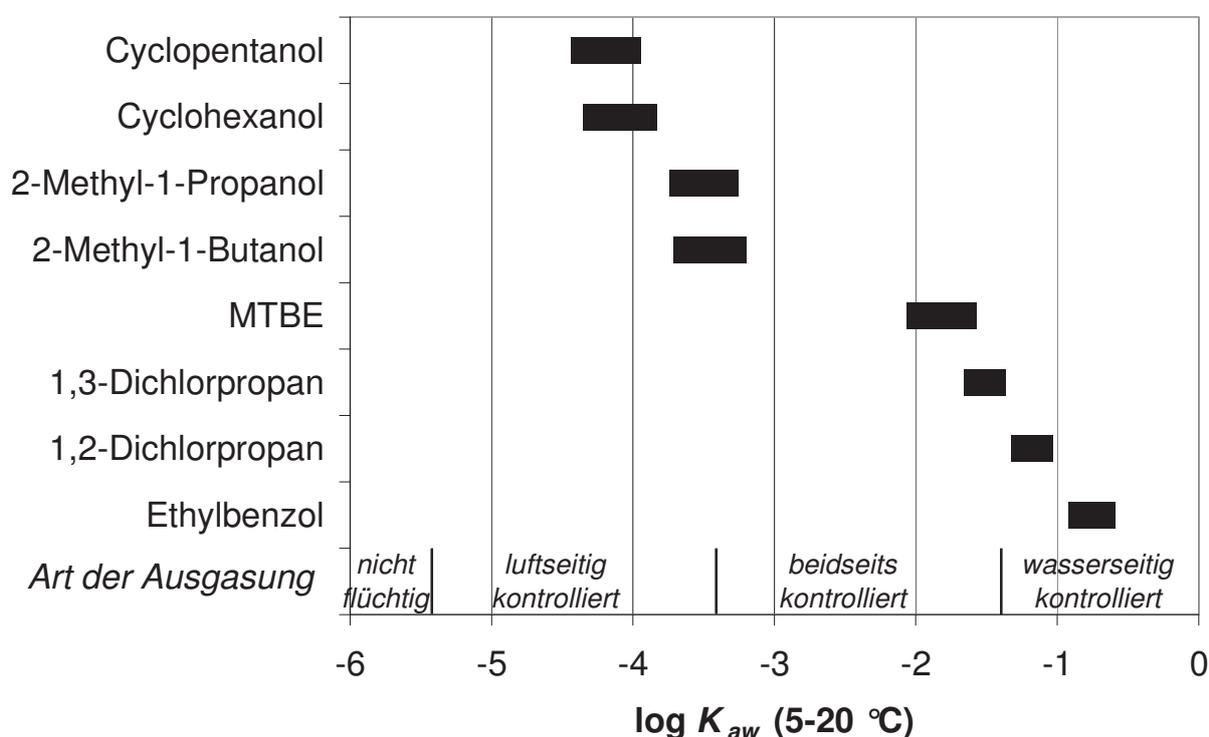


Abbildung 1: Vergleich der K_{ow} der eingesetzten Substanzen im Temperaturbereich 5-20 °C. Zur Temperaturkorrektur mittels pp-LFER siehe Kapitel 8.2.1. Einteilung der Art der Ausgasung nach Lyman et al. (1990) (siehe Seite 28).



4.1. Substanzparameter

Die in den Tabelle 3 und Tabelle 4 wiedergegebenen Substanzparameter der ausgewählten Chemikalien wurden aus verschiedenen Datenbanken²¹ zusammengetragen. Experimentelle Werte für die Diffusionskoeffizienten sind nur für wenige Substanzen zu finden. Um die für die Modellierung verwendeten Diffusionskoeffizienten untereinander konsistent zu halten, wurden sie aus Moleküleigenschaften abgeschätzt. Einige dieser Parameter wie der K_{aw} und die Diffusionskoeffizienten sind temperaturabhängig, gleichwohl sind Angaben dieser Parameter bei unterschiedlichen Temperaturen rar, so dass auch hier für die Modellierung etablierte Abschätzungen zum Einsatz kamen (siehe Kapitel 8.2.1).

²¹ maßgebliche Quellen waren:

- SRC PhysChem Database <http://www.syrres.com>
- The Chemical Database. The Department of Chemistry at the University of Akron <http://ull.chemistry.uakron.edu/erd/>
- GESTIS-Stoffdatenbank. Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften <http://www.dguv.de/bgia/de/gestis/stoffdb/index.jsp>
- Gerd Rippen: Umweltchemikalien. auf CD-ROM

für die Diffusionskoeffizienten

- Chemical Properties for Calculation of Impact to Ground Water Soil Remediation Standards <http://www.nj.gov/dep/srp/guidance/rs/chemproperties.pdf>
- CRC Handbook of Chemistry and Physics. Taylor & Francis.

Tabelle 3: Wichtige Substanzparameter der leichtflüchtigen Referenz-Chemikalien. k.A.: keine Angabe

	Ethylbenzol	1,2-Dichlorpropan	1,3-Dichlorpropan	MTBE
CAS-Nummer	100-41-4	78-87-5	142-28-9	1634-04-4
Summenformel	C ₈ H ₁₀	C ₃ H ₆ Cl ₂	C ₃ H ₆ Cl ₂	C ₅ H ₁₂ O
Molgewicht	106,21	112,99	112,99	88,15
Dichte	0,87	1,158	1,1717	0,741
Schmelzpunkt	-95	-100	-99,5	-109
Siedepunkt	136	95 - 96	120,4	55
Diffusionskoeffizient, Wasser	8,1·10 ⁻¹⁰	8,7·10 ⁻¹⁰	k.A.	8,6·10 ⁻¹⁰
Diffusionskoeffizient, Luft	6,9·10 ⁻⁶	7,8·10 ⁻⁶	k.A.	7,6·10 ⁻⁶
Wasserlöslichkeit	169	2700	800	35260
Dampfdruck (25°C)	930	5500	2400	33400
log K _{ow}	3,15	2,28	2	0,94
K _{aw} (25°C)	0,32	0,11	0,09	0,03

Tabelle 4: Wichtige Substanzparameter der alkoholischen Referenz-Chemikalien. k.A.: keine Angabe

	2-Methyl-1-Butanol	2-Methyl-1-Propanol	Cyclohexanol	Cyclopentanol
CAS-Nummer	137-32-6	78-83-1	108-93-0	96-41-3
Summenformel	C ₅ H ₁₂ O	C ₄ H ₁₀ O	C ₆ H ₁₂ O	C ₅ H ₁₀ O
Molgewicht	88,15	74,12	100,16	86,13
Dichte	0,82	0,802	0,948	0,949
Schmelzpunkt	-70	-108	20 - 22	-19
Siedepunkt	129	107,9	160 - 161	139 - 140
Diffusionskoeffizient, Wasser	k.A.	1,27·10 ⁻⁹	k.A.	k.A.
Diffusionskoeffizient, Luft	k.A.	9,4·10 ⁻⁶	k.A.	k.A.
Wasserlöslichkeit	30000	93000	37000	130000
Dampfdruck (25°C)	300	1230	127	332
log K _{ow}	1,29	0,76	1,23	0,71
K _{aw} (25°C)	5,6·10 ⁻⁴	4,4·10 ⁻⁴	9,8·10 ⁻⁵	9,3·10 ⁻⁵



4.2. Kontrollversuch

Je 10 µl der Mischung von E7 (siehe Tabelle 10.2.6 im Anhang) wurden in zwei 250-ml-Messkolben verdünnt (1:25000). Dabei enthielt Kolben A frisches Wasser aus einem Teich auf dem Gelände der Universität Osnabrück auf dem Westerberg mit einem geringen Schwebstoffanteil und Kolben ‚B‘ destilliertes Wasser. Diese Verdünnungen wurden als 10-ml-Aliquots auf 20-ml-Vials verteilt. Diese Verdünnungsstufe entspricht etwa der Startkonzentration in den Rinnen (siehe Tabelle 5).

Tabelle 5: Konzentration im Kolben bzw. Vial im Kontrollversuch

Substanz	Konzentration [mg/l]
MTBE	2,15
Ethylbenzol	1,07
1,2-Dichlorpropan	0,23
1,3-Dichlorpropan	0,23
1-Propanol	4,35
2-Methyl-1-Propanol	4,33
1-Pentanol	4,33
2-Methyl-1-Butanol	4,35
Cyclopentanol	4,32
1-Hexanol	2,16
Cyclohexanol	4,35
1-Octanol	2,15

Die Lagerung erfolgte bei Raumtemperatur in einem sonnenexponierten Fenster des Labors des Instituts. Da die mittleren Wassertemperaturen der einzelnen Freiluftexperimente niedriger ausfallen als die Wassertemperatur im Kontrollversuch, kann der Kontrollversuch als obere Abschätzung der Abbaubarkeit in den Freiluftexperimenten angesehen werden.

Eine ausreichende Stabilität der Substanzen gegenüber mikrobiologischem Abbau über die Versuchszeit in den Rinnen (maximal 21 Tage) kann als gegeben angesehen werden, wenn innerhalb dieser Zeit kein signifikanter Unterschied zwischen den beiden Ansätzen zu beobachten ist.

Nach folgendem Plan wurden sukzessive je zwei Duplikate der Verdünnungen ‚A‘ und ‚B‘ eingefroren: sofort, nach 2, 5, 9, 16 und 23 Tagen. Vor der IS-Zugabe wurde folgendes abgewägt: Beim kurzfristigen Öffnen der Vials für die IS-Zugabe könnten nicht reproduzierbare Verluste auftreten. Andererseits könnte man bei einer Messung ohne IS-



Abgleich Schwankungen der Empfindlichkeit des Messgeräts unterliegen. Um beide Fallstricke zu berücksichtigen, wurde vor der Analyse nur je ein Duplikat mit IS versehen.

Ergebnis

Für MTBE, 1,2-Dichlorpropan, 1,3-Dichlorpropan, Cyclopentanol und Cyclohexanol sind im Verlauf von 23 Tagen nur Schwankungen, aber keine Verluste zu beobachten.

Für Ethylbenzol können auch in destilliertem Wasser Verluste nachgewiesen werden. Dort wie auch im Teichwasser geht die Konzentration im Versuchszeitraum ungefähr auf die Hälfte zurück. Hierfür kann mikrobiologischer Abbau nicht verantwortlich sein. Auch Photolyse und Hydrolyse wären lt. Literatur (Mabey et al., 1982; Howard, 1989; Howard et al., 1991; Crookes & Howe, 1992) zu vernachlässigen, so dass es für die vorgefundenen Verluste vorerst keine Erklärung gibt. Die Ratenkonstanten und damit auch die Ausgasungsgeschwindigkeiten von Ethylbenzol werden durch die im Kontrollversuch gezeigten Effekte schlimmstenfalls um 8%, typischerweise nur um 3% verfälscht.

Alle aliphatischen Alkohole zeigen im Teichwasser signifikante Verluste, sind aber in destilliertem Wasser stabil. Dabei fallen die verzweigten Alkohole (2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-1-Butanol) nach ungefähr 16 Tagen unter die Bestimmungsgrenze, die unverzweigten Alkohole (1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Octanol) schon nach 5 Tagen. Da bei den unverzweigten Alkoholen selbst das Maximum der vorgefundenen Ratenkonstanten um mehr als 50% durch andere Effekte als Volatilisierung verfälscht worden sein könnte, waren sie für die vorliegende Arbeit ungeeignet.



5. Übersicht über die durchgeführten experimentellen Untersuchungen

Alle Experimente wurden an der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes am Standort Berlin-Marienfelde (siehe Kapitel 5.1) durchgeführt. Dabei wurden folgende Umweltbedingungen einzeln variiert:

- Wassertemperatur (siehe Kapitel 5.1.1)
- Fließgeschwindigkeit (siehe Kapitel 5.1.2)
- hydraulische Bedingungen (siehe Kapitel 5.1.3)
 - o Geometrie des Flussbettes
 - o Rauigkeit des Gewässergrundes

Die Wassertemperatur änderte sich mit den Jahreszeiten, alle anderen Parameter wurden simultan in bis zu fünf Rinnen bzw. drei Teichen variiert. Folglich können nur solche Rinnen hinsichtlich eines Temperatureffektes miteinander verglichen werden, die in Bezug auf die anderen Umweltbedingungen identisch waren.

Tabelle 6: Überblick über die ausgewerteten Experimente

Bezeichnung	Laufzeit	kurze Beschreibung
E 1	24.10. – 14.11.07	4 Rinnen mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten
E 3	23.04. – 09.05.08	
E 4	21.05. – 30.05.08	4 Rinnen mit unterschiedlichen Fließgeschwindigkeiten + Kombi-Rinne
E 6	04.06. – 23.06.08	
E 7	07.10. – 20.10.08	2 Rinnen mit bzw. ohne Gleichrichterrohre + Kombi-Rinne
E 8	21.10. – 29.10.08	2 Rinnen mit bzw. ohne Gleichrichterrohre + Kombi-Rinne + 2 Rinnen mit Sediment unterschiedlicher Korngröße
E 9	30.10. – 14.11.08	2 Rinnen mit bzw. ohne Gleichrichterrohre + 2 Rinnen mit Sediment unterschiedlicher Korngröße
E10	18.11. – 21.11.08	
E12	15.04. – 27.04.09	1 Rinne ohne Gleichrichterrohre + 2 Rinnen mit Sediment unterschiedlicher Korngröße

Die Arbeit konzentrierte sich auf flüchtige Verbindungen mit einer überwiegend wasserseitigen Kontrolle der Volatilisierung (siehe Kapitel 4.1). Für diese Substanzen ist die Ausgasung schnell genug, um innerhalb einer Versuchszeit von einer Woche einen Rückgang der Konzentrationen auf höchstens 12,5% der Ausgangskonzentration (mindestens 3 Halbwertszeiten) zu erreichen. Mit länger werdenden Versuchszeiträumen wird es schwierig, die Umweltbedingungen wie z.B. Temperatur durch den jeweiligen

Mittelwert während des Beobachtungszeitraumes abzubilden, weil eventuell abnehmende oder zunehmende Trends auftreten können.

Um mit den unterschiedlichen experimentellen Ansätzen (Rinnen mit bzw. ohne Gleichrichterrohre, mit bzw. ohne Sediment, Standard- bzw. Kombi-Rinne) möglichst viele Experimente mit unterschiedlicher Fließgeschwindigkeit durchführen zu können, wurden einige Experimente (E4, E8) absichtlich kurz gehalten. Bei der Planung von Experiment E10 war der Wintereinbruch absehbar und es wurde darum auf die Nachdotierung der weniger flüchtigen Verbindungen verzichtet (siehe Tabelle 10.2.9 im Anhang). Experiment E1 hatte schon eine ausreichende Laufzeit, bevor es am 14.11.07 aufgrund einer plötzlich einsetzenden Frostperiode beendet werden musste²².

5.1. Beschreibung der Mesokosmenanlage

In dieser Arbeit wurden vor allem Experimente im Mesokosmos-Maßstab durchgeführt, der dem natürlicher Bäche ähnelt (Mohr et al., 2005). Es kamen 104 m lange, umlaufende Rinnen aus grünem Kunststoff mit einer Breite von etwa 1 m zum Einsatz, die dem natürlichen Wettergeschehen ausgesetzt waren (siehe Abbildung 11). Bei einem Wasserstand (siehe Abbildung 2) von 0,4 m betrug das Wasservolumen etwa 30 m³. Das Wasser wurde von einer Schneckenpumpe ständig im Kreislauf geführt, deren Frequenz so eingestellt wurde, dass Fließgeschwindigkeiten im Bereich 0,15-0,45 m/s zustande kamen (siehe Kapitel 5.1.2). Die Rinnen sind aus jeweils 3 m langen geraden Segmenten und vier Kurvensegmenten zusammengesetzt (siehe Abbildung 2).

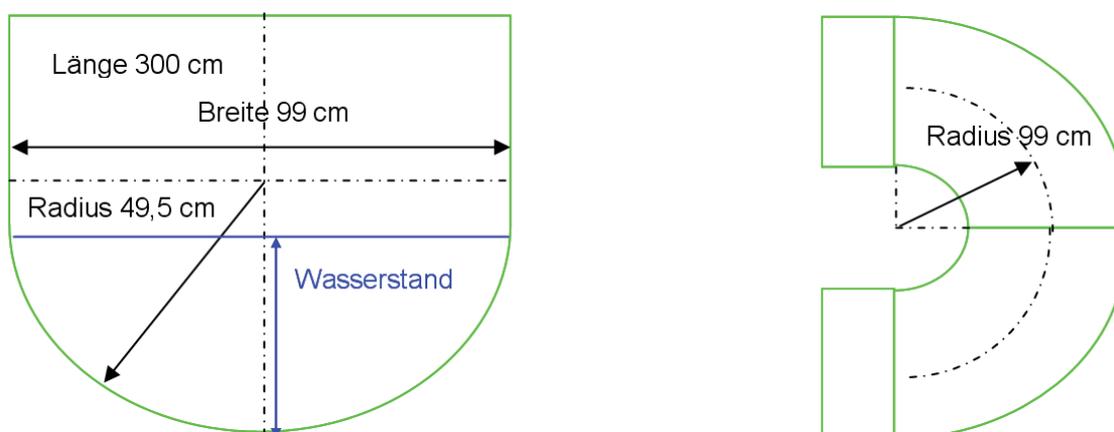


Abbildung 2: Querschnitt der Rinnensegmente (links) und Draufsicht auf zwei Kurvensegmente (rechts)

²² Eisschollen hatten sich vor den Gleichrichterrohren gestapelt und das Wasser gestaut, bis es überlief. Es kam zu einer Notabschaltung der Schneckenpumpe.



5.1.1. Variation der Wassertemperatur

Die Versuche wurden zu verschiedenen Jahreszeiten wiederholt, um den Einfluss der Wassertemperatur untersuchen zu können. Diese kann nicht direkt kontrolliert werden, sondern stellt sich in Abhängigkeit der äußeren Bedingungen ein (Lufttemperatur).

5.1.2. Variation der Fließgeschwindigkeit

Der Einfluss der Fließgeschwindigkeit wurde in den Experimenten 1-4 und 6 in mehreren parallel betriebenen Rinnen untersucht:

Rinne 3: 0,43 m/s, Rinne 4: 0,35 m/s, Rinne 5: 0,25 m/s, Rinne 6: 0,17 m/s

Für die Kombi-Rinne (siehe Seite 49) wurde in Experiment 4 annähernd die gleiche Fließgeschwindigkeit wie in Rinne 4 und in Experiment 6 etwa die von Rinne 6 eingestellt, so dass diese Rinnen jeweils die Kontrolle darstellen.

Zur Untersuchung des Einflusses der übrigen Parameter wurde in den Experimenten 7-10 und 12 in allen Rinnen die gleiche Fließgeschwindigkeit eingestellt.

Da die Auswertung des Einflusses der Fließgeschwindigkeit (siehe Kapitel 7.3.1) den Schluss nahe legte, dass zwischen 0,25 und 0,35 m/s eine markante Erhöhung der Ausgasungsgeschwindigkeiten auftritt, wurde zur genaueren Untersuchung dieses Bereiches für Experiment 7 in allen Rinnen eine Fließgeschwindigkeit von 0,3 m/s gewählt. Die höchste Fließgeschwindigkeit von 0,45 m/s konnte bei Mitbenutzung der mit Sediment gefüllten Rinnen (siehe Seite 52) nicht eingestellt werden, da das Wasser sonst dort übergeschwappt wäre.

Eine Übersicht der eingestellten Fließgeschwindigkeiten findet sich in Tabelle 10.1 im Anhang.

Die Fließgeschwindigkeiten wurden zuerst provisorisch mit Hilfe eines kleinen Flügelrads (Ahlborn Almemo 2690-8) kalibriert, welches in der Mitte des Wasserquerschnitts platziert wurde. Danach erfolgte eine genauere Messung mit Tracer-Experimenten (siehe Kapitel 6.1).

5.1.3. Variation weiterer hydraulischer Bedingungen

Mittels dreier Maßnahmen wurden die hydraulischen Bedingungen verändert:

- Entfernen der Gleichrichterrohre
- Bau und Nutzung einer verlängerten Kombi-Rinne
- Füllung zweier Rinnen mit Sediment unterschiedlicher Korngröße

Entfernen der Gleichrichterrohre

In einem Segment hinter der Schneckenpumpe sind standardmäßig sogenannte Gleichrichterrohre (Länge 1 m, Durchmesser 6 cm) gestapelt (siehe Abbildung 3), die den Drall des Wassers vermindern sollen. Andererseits konnte bei höheren Fließgeschwindigkeiten ($\geq 0,35$ m/s) hinter den Gleichrichterrohren ein feinmaschiges Wellenfeld beobachtet werden. Um zu überprüfen, ob die Gleichrichterrohre einen Einfluss auf die Ausgasung haben, wurden sie in der Rinne 4 ab Experiment 7 entfernt.



Abbildung 3: Gleichrichterrohre hinter der Schneckenpumpe. Links die Online-Messtechnik, die durch ein verschiebbares Blechdach vor der Witterung geschützt werden kann (Foto von Michael Feibicke, UBA)



Bau und Nutzung einer verlängerten Kombi-Rinne

Um einen möglichen Einfluss der Geometrie des Flussbettes zu untersuchen, wurde für die Experimente 4 und 6-8 eine um etwa 50% verlängerte Rinne benutzt, die aus den Rinnen 1 und 2 zusammengesetzt wurde (siehe **Abbildung 4**-**Abbildung 5**Abbildung 6).

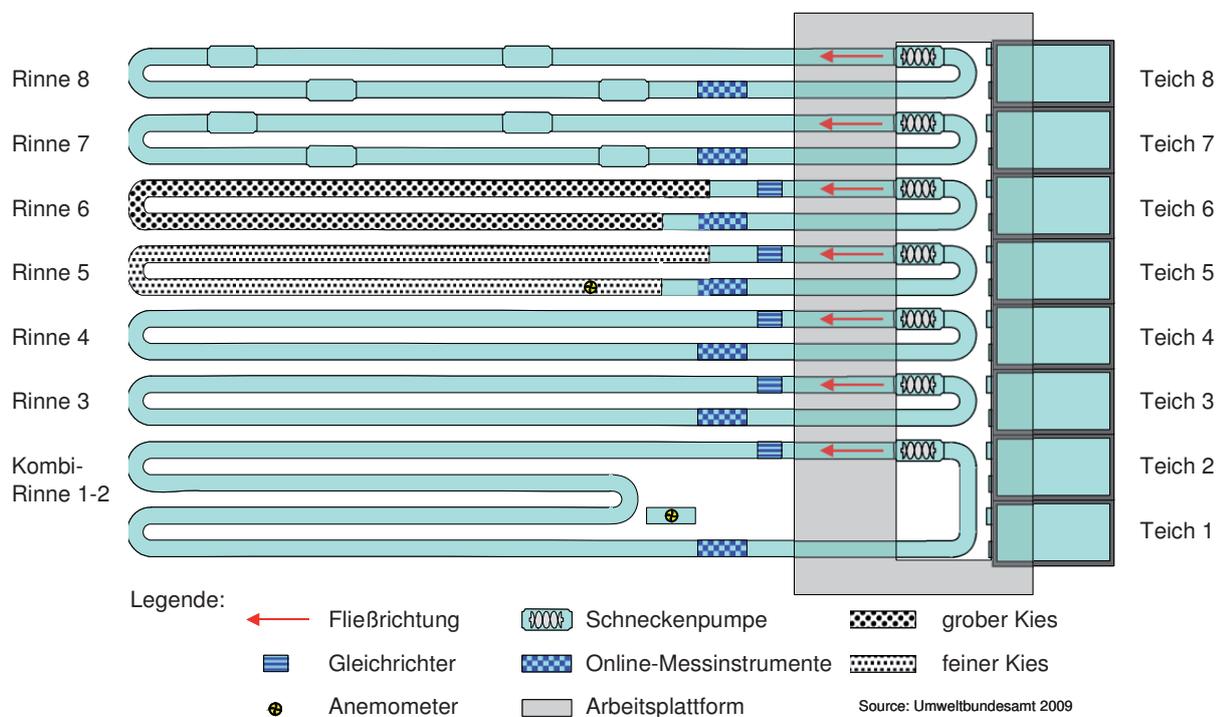


Abbildung 4: Überblick über die modifizierte Freiland-Meskosmenanlage der FSA (Quelle: UBA 2009)



Abbildung 5: Kombi-Rinne 1-2. Links unter dem Blechdach die Online-Messtechnik (eigenes Foto)



Abbildung 6: langer Bogen der Kombi-Rinne. In einer Reihe die ebenfalls grünen Vorlagebehälter und rechts daneben in Gitterkäfigen die Schneckenpumpen (eigenes Foto)

Die Schneckenpumpe stellt ein artifizielles Bauteil dar, das eventuell zu mehr Turbulenz in einem begrenzten Bereich der Rinne führt. Die Kurven repräsentieren dagegen mäandrierende Flussläufe in der Natur. Durch den Umbau fällt der Turbulenz-Effekt der Schneckenpumpe über die nun längere Fließlänge weniger ins Gewicht, während mehr (relativ enge) Kurven über die Fließlänge die Turbulenz und somit die Ausgasung in diesen Bereichen erhöhen²³. Tabelle 7 zeigt einen Vergleich längennormalisierter Kennzahlen der beiden Aufbauten²⁴. Somit hat sich in der Kombi-Rinne die Zahl der Pumppassagen pro Kilometer um etwa 1/3 verringert und die der Kurvensegmente um etwa 1/3 vergrößert.

²³ Aus finanziellen Gründen waren keine weiteren, aufwendigen Umbauten und somit keine getrennte Untersuchung dieser beiden vermuteten Effekte möglich.

²⁴ Sollten sich beide Effekte zufällig gegenseitig aufheben, wäre der Effekt einer Schneckenpumpe s äquivalent zum Effekt von 3,2 Kurvensegmenten k : $38,4 k + 9,6 s = 49,4 k + 6,2 s \rightarrow s = 3,2 k$

Tabelle 7: Vergleich der Kennzahlen Pumppassagen bzw. Kurvensegmente pro Kilometer Fließstrecke

Rinne	Länge	Pumppassagen	Kurvensegmente
3 - 6	104 m	9,6/km	4 pro Umlauf bzw. 38,4/km
Kombi 1-2	156 m	6,2/km	8 pro Umlauf bzw. 49,4/km

Füllung zweier Rinnen mit Sediment unterschiedlicher Korngröße

Der Einfluss der Rauigkeit des Gewässergrundes auf die Volatilisierung wurde in den Experimenten 8-10 und 12 untersucht. Dazu wurden etwa 70 m²⁵ der Rinnen 5 und 6 bis zu einer Höhe von 12 cm mit 8,25 t feinem (2-8 mm)²⁶ bzw. 9,0 t groben (32-64 mm) Kies gefüllt (siehe Abbildung 7).



Abbildung 7: grober Kies in Rinne 6 (Foto UBA)

²⁵ Eine Befüllung der Rinnen im Bereich der Schneckenpumpe und unter der Arbeitsbühne ist nicht möglich.

²⁶ Noch feineres Material wäre bei höheren Fließgeschwindigkeiten davongetragen worden und hätte zu Problemen in der Schneckenpumpe geführt.



6. Vorgehensweise und Methoden

6.1. Tracer-Experimente zur Messung der hydraulischen Bedingungen

Um die Linearität der Fließgeschwindigkeit über die Frequenz der Schneckenpumpe zu testen, wurde für die einzelnen hydraulischen Bedingungen (Standard- bzw. Kombi-Rinne, Rinne mit feinem bzw. grobem Kies) eine Reihe von Tracer-Experimenten (siehe unten) durchgeführt. Die Regressionen waren dazu geeignet, die gewünschten Fließgeschwindigkeiten grob einzustellen. Die genauen Fließgeschwindigkeiten wurden dann in weiteren Tracer-Experimenten ermittelt, auch diese sind in Abbildung 8 eingegangen. Bei der Kombi-Rinne ist zu erkennen, dass die Kurve bei höheren Frequenzen geringfügig abflacht.

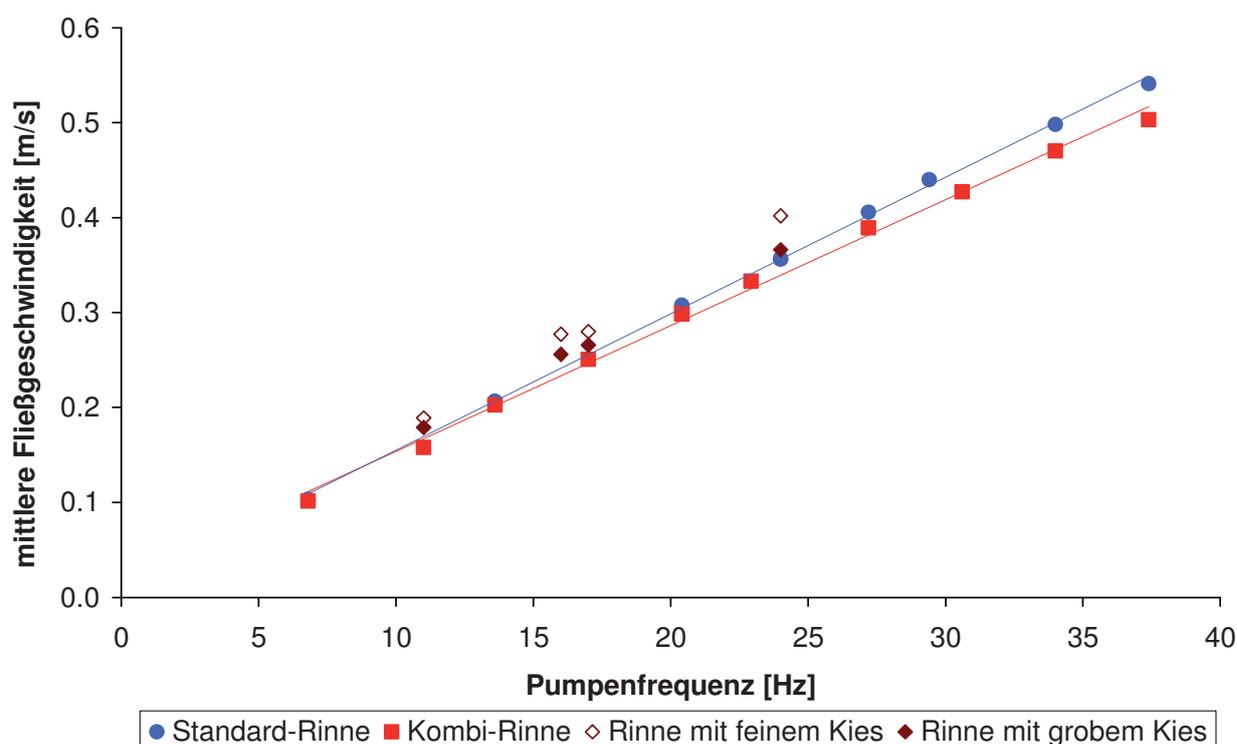


Abbildung 8: Zusammenhang zwischen Fließgeschwindigkeit und Frequenz der Schneckenpumpe

Die Tracer-Experimente wurden mit dem fluoreszierenden und gut wasserlöslichen Farbstoff Uranin (Na-Fluorescein, CAS-Nr. 518-47-8) durchgeführt. Es wurde die Umlaufzeit anhand des 50-Perzentils der Durchbruchkurven ermittelt. Um einen möglichst schmalen

Anfangspeak zu erzeugen, wurden 5 Liter einer Uranin-Verdünnung (80 mg/l) aus einem Eimer möglichst schnell an einer Stelle in die Rinne gegossen (siehe Abbildung 9).



Abbildung 9: Zugabe der Uranin-Verdünnung in die Kombi-Rinne (eigenes Foto)

Zu Beginn des Projekts wurden die Durchbruchskurven mit zwei Fluorimetern (Turner Designs, Model 10 series und Model 10 series R, USA) aufgenommen. Sie wurden am dem der Schneckenpumpe gegenüberliegenden Ende vor bzw. hinter den Kurvensegmenten in einem Abstand von 4,12 m platziert (siehe Versatz in Abbildung 10).

Vor jedem Experiment wurde eine Kalibrierung mit Standardlösungen mit Konzentrationen von 0 µg/l, 25 µg/l, 50 µg/l, 75 µg/l, und 100 µg/l vorgenommen.

Für die späteren Tracer-Experimente wurde eine Fluoreszenz-Sonde (SCUFA, Turner Designs, USA) mit deutlich kürzerer Ansprechzeit benutzt. Sie wurde etwa 30 m hinter der Schneckenpumpe platziert. Die Kalibrierung erfolgte mit reinem Wasser und einer Verdünnung von 50 µg/l. Bei einer Messrate von 6/min wurden 6-12 Rinnenumläufe aufgenommen.

Die Durchbruchkurven haben in Abbildung 10 die Form einer Normalverteilung; vorübergehende Wasserrückhaltung, wie sie in Totzonen und lockerem Sediment natürlicher Gewässer auftritt, spielt in den künstlichen Rinnen ohne Kies keine Rolle. Das mit der Zeit abnehmende Integral der Durchbruchkurven ist auf Photoabbau von Uranin unter Sonnenlicht zurückzuführen, wodurch die Auswertung zur Bestimmung der Fließgeschwindigkeit auf die ersten 10-12 Rinnenumläufe beschränkt ist, aber sonst nicht weiter beeinträchtigt wird. Für die Auswertung wurden die Mittelwerte der Zeitdifferenzen zwischen den Medianen gebildet und durch die Länge der jeweiligen Rinne (104 bzw. 156 m) dividiert.

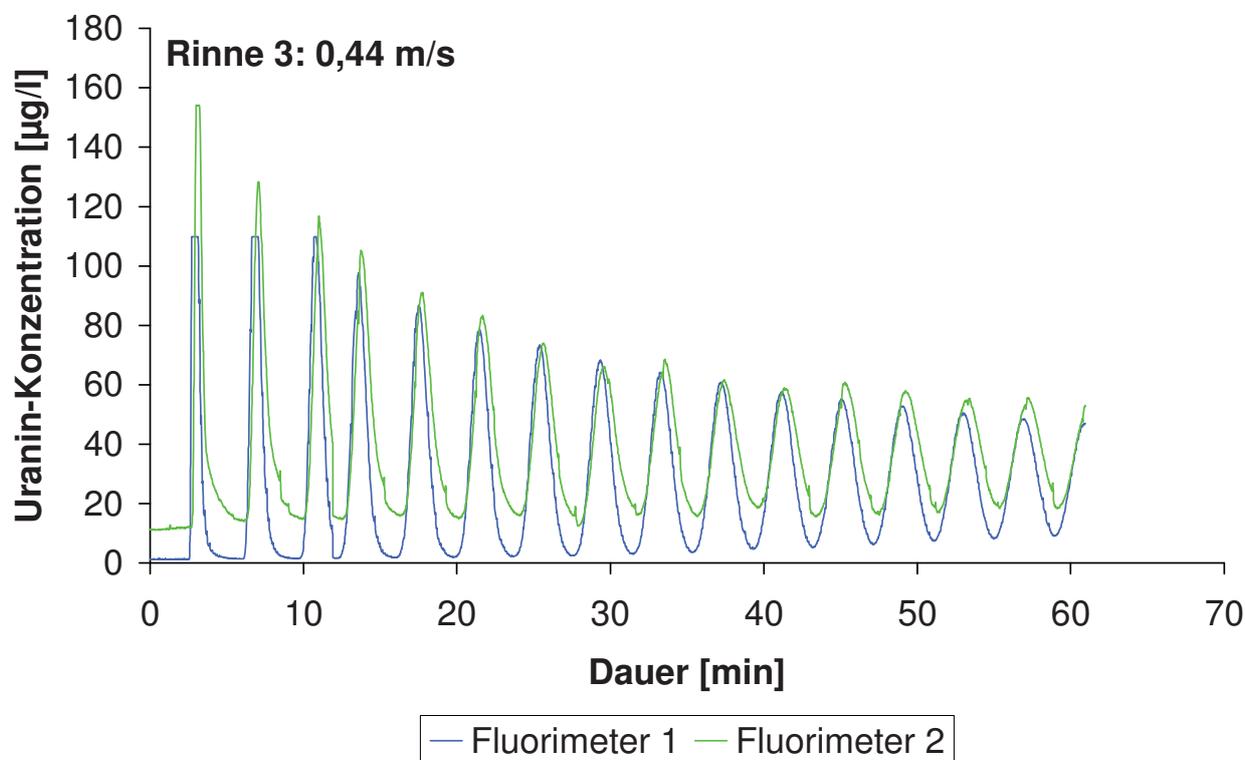


Abbildung 10: von zwei Fluorimetern gemessene Durchbruchkurven in Rinne 3



Zusätzlich wurden die Daten dazu benutzt, die longitudinalen Dispersionskoeffizienten D_{disp} [m^2/s] gemäß Gleichung (33) zu berechnen, die unabhängig von Einstein (1905) und Smoluchowsky (1906) aufgestellt wurde:

$$D_{disp} = \frac{\sigma_2^2 - \sigma_1^2}{2 \cdot \Delta t} \quad (33)$$

σ_2^2 und σ_1^2 stellen die Varianz zweier aufeinander folgender Peaks dar [m], Δt die durchschnittliche Rundenzeit [s]. Zur Bestimmung von σ^2 wurde die Standardabweichung σ mit folgender empirischen Gleichung von Folk und Ward (1957) abgeschätzt, die auf annähernd normalverteilte Daten anwendbar ist:

$$\sigma = 0,5 \cdot \left(\frac{Q_{84} - Q_{16}}{2} + \frac{Q_{95} - Q_5}{3,3} \right) \quad (34)$$

Q_{84} , Q_{16} , Q_{95} , und Q_5 sind hier Perzentile der betrachteten Durchbruchkurve. Die Benutzung der Standardabweichung kann mit der geringen Schiefe der einzelnen Peaks gerechtfertigt werden. In Anhang 10.1 befinden sich exemplarische Ergebnisse der Tracer-Experimente.

6.2. Messtechnik zur Aufzeichnung der Umweltbedingungen

In jeder Rinne ist Online-Messtechnik (siehe links auf Abbildung 3) zur Aufzeichnung der folgenden Parameter installiert:

- Wassertemperatur [$^{\circ}C$] bei einer Frequenz von 4/h
- gesamter Kohlenstoffgehalt im Wasser (TC) [mg/l] bei einer Frequenz von 2/h
- Wasserstand [cm] bei einer Frequenz von 12/d
- Leitfähigkeit [μS] und pH-Wert [-] bei einer Frequenz von 12/d

Direkt neben der Anlage befindet sich eine meteorologische Station, die u.a. folgende Wetterdaten permanent aufzeichnet:

- Lufttemperatur [$^{\circ}C$] bei einer Frequenz von 1/h
- Niederschlag [mm] bei einer Frequenz von 1/d
- Windgeschwindigkeit [m/s] und Windrichtung in einer Höhe von 6 m bei einer Frequenz von 3/h



Neben dem Schalensternanemometer der meteorologischen Station standen zwei kleinere Schalensternanemometer (jeweils bei einer Frequenz von 4/h) zur Verfügung, die folgendermaßen eingebaut wurden:

- Windsensor 1 [m/s] wurde in einem leeren Rinnensegment 40 cm über dem Boden fixiert, also in der Höhe des Wasserstands der benutzten Rinnen (siehe Mitte von Abbildung 5)
- Windsensor 2 [m/s] wurde 15 cm über der Wasseroberfläche von Rinne 5 fixiert, so dass der Windsensor etwas über den Rinnenrand hervorlugt

6.3. Dotierung der Rinnen mit Referenz-Chemikalien

Zur Bestimmung der Ausgasungsgeschwindigkeiten der Referenz-Chemikalien aus den Fließrinnen, wird eine gleichmäßige Ausgasung über die gesamte Oberfläche aus dem gesamten Wasserkörper angenommen. Dazu muss sichergestellt sein, dass die Referenz-Chemikalien vor der ersten Probenahme (siehe folgendes Kapitel) homogen in den gesamten Wasserkörper eingemischt sind.

Alle Referenz-Chemikalien für ein Experiment wurden für die Dotierung in den benötigten Mengen (siehe Anhang 10.2) zusammengemischt und dann auf Aliquots von etwa einem Liter für jede Rinne verteilt (für die Kombi-Rinne entsprechend mehr). Die Zudotierung des Aliquots erfolgte über einen Vorlagebehälter mit Rührereinheit (siehe Abbildung 6) mit einem Volumen von ungefähr 1000 Litern, der etwa zur Hälfte mit Brauchwasser gefüllt wurde. Das Auslassventil des Vorlagebehälters wurde so eingestellt, dass sich die Lösung möglichst genau über ein oder zwei Rinnenumläufe verteilte. Wegen des nachlassenden Wasserdrucks bei der Entleerung des Behälters war der Ausfluss aber ungleichmäßig.

Um die Qualität der Homogenität einschätzen zu können, wurde in den Experimenten 4 und 6 der Lösung im Vorlagebehälter zusätzlich Uranin zugegeben (siehe Abbildung 10.1.2 im Anhang). Auch bei einer relativ ungleichmäßigen Einmischung kommt nach einigen Stunden infolge der Dispersion eine nahezu homogene Durchmischung zustande. Trotz der getroffenen Vorkehrungen (Mischproben über die Fließstrecke) waren bei den ersten Proben die Abweichungen von der Regression üblicherweise höher als bei späteren Proben (siehe Kapitel 6.10).

Nach der Zudotierung wurde der Vorlagebehälter zwei Mal mit je 200 Litern gewaschen.

6.4. Präzision und Genauigkeit der Probenahme

Die Probenahmepläne für die einzelnen Experimente wurden so angelegt, dass mit einer anfangs stündlichen Frequenz die relativ schnelle Kinetik der leichtflüchtigen Substanzen abgedeckt und für die schwerflüchtigen Substanzen die Frequenz auf mehrere Tage verlängert wurde (siehe Tabelle 10.3.1 im Anhang).

Das verschließbare Gefäß für die Probenahme wurde vorher mit Rinnenwasser ausgespült, randvoll gefüllt (siehe Abbildung 11) und ins Labor der FSA gebracht.



Abbildung 11: Probenahme aus der Rinne (Foto von Stefan Meinecke, UBA)

Dort wurden die Proben folgendermaßen aufgeteilt:

- Zwei Replikate von je 10 ml wurden in Vials mit Schraubkappe pipettiert und mit je 100 µl eines internen Standards in methanolischer Lösung versetzt (siehe folgendes Kapitel). Diese Proben wurden bei 5-8 °C im Kühlschrank gelagert und schnellstmöglich gemessen.
- Polyethylen-Flaschen (100 ml) und –Röhrchen (35 ml, Sarstedt) wurden mit der Wasserprobe gefüllt und unmittelbar eingefroren. Um ein Platzen der Flaschen durch die Ausdehnung beim Gefrieren zu vermeiden, wurden die Probengefäße nicht ganz bis zum Rand mit der Probe befüllt. Die Schraubdeckel wurden locker aufgesetzt und



erst nach dem Einfrieren fest angezogen. Diese Rückstellproben wurden bei -20 °C im Tiefkühlschrank aufbewahrt. Es wurden bei den Experimenten jeweils Duplikate an solchen Rückstellproben genommen und eingefroren.

Für den Transport der Proben von der FSA in Berlin zum Labor des USF in Osnabrück wurden Styropor-Boxen mit Trockeneis (festes CO₂) benutzt. Die Kühlschrankproben für sofortige Analyse wurden in Kühlboxen mit Kühlelementen transportiert.

Zum Befüllen der Vials mit der Wasserprobe und dem IS wurden zwei Pipetten (Eppendorf) mit unterschiedlichem Maximalvolumen benutzt. Die Präzision und Genauigkeit beider Pipetten wurde gravimetrisch getestet. Für die 5-ml-Pipette wurde eine mittlere Abweichung vom Sollwert von -2,3% und ein Variationskoeffizient von 0,9% ermittelt, für die 100- μ l-Pipette eine mittlere Abweichung von -4.4% und ein Variationskoeffizient von 1.8%. Da es in der Auswertung (siehe Kapitel 6.10) nicht um absolute Konzentrationen, sondern um den relativen Verlauf geht, ist die Präzision der Pipetten weniger wichtig als die Genauigkeit und die eher hohe mittlere Abweichung der 100- μ l-Pipette konnte toleriert werden.

Die Auswertung stützt sich fast ausschließlich auf die Analysen der Rückstellproben (mit Ausnahme von Experiment 3). Diese wurden in einem Wasserbad bei Raumtemperatur aufgetaut, zwei Aliquots von je 10 ml in ein Vial überführt, danach mit 100 μ l IS versehen und sofort wieder verschlossen.

6.5. Interner Standard

Als Problem bei der Quantifizierung der nicht eingefrorenen Wasserproben stellte sich ein Deuterium-Wasserstoff-Austausch des deuterierten Standards mit dem Wasser heraus, so dass die Konzentration des vollständig deuterierten Standards, der zur Quantifizierung benutzt wurde, mit der Zeit abnahm. In Extremfällen bei zu langer Lagerung kam es sogar teilweise zu einem vollständigen Ersatz aller Deuterium-Atome durch Wasserstoff mit der Folge, dass die Konzentration des Analyten künstlich erhöht war.

Wegen dieser Problematik wurde ab Experiment 4 vorsichtshalber zu nicht deuterierten Strukturanaloga als Standards gewechselt. Tabelle 8 enthält die Konzentrationen der internen Standards, dabei bezeichnet die Nummer des IS die Nummer des Experiments, ab welchem dieser IS zum Einsatz kam.



Tabelle 8: Konzentrationen in den internen Standards IS1, IS3, IS4a, IS4b, IS4c und IS5b in methanolischer²⁷ Lösung

Substanz	C_{Std} in mg/l					
	IS1	IS3	IS4a	IS4b	IS4c	IS5b
d ₃ -MTBE	72,16	36,08				
d ₁₀ -Ethylbenzol	40	20				
d ₁₂ -Cyclohexanol	104,72	104,72				100
d ₄ -1,1,2,2-Tetrachlorethan		5				
ETBE			36,08	35,72	36,08	35,48
Propylbenzol			20	19,8	20	19,67
1,1-Dichlorpropan			5	4,95	5	4,92
2-Pentanol				97,8	97,8	96,17

6.6. Headspace-Analytik

Für die Analyse der Proben wurde eine direkte Headspace-Methode (HS) eingesetzt, die ohne aufwendige Probenvorbereitung auskommt.

Für schwerer flüchtige Komponenten liefert die Solid-phase-micro-extraction-Methode (SPME) aus der Wasserphase (siehe Kapitel 6.7) zwar bessere Bestimmungsgrenzen, sie unterliegt aber Einschränkungen, die sich bei der gleichzeitigen Analyse aller Referenz-Chemikalien als so gravierend herausstellten, dass diese Methode nicht verwendet werden konnte.

Bei der Methodenentwicklung wurden mehrere Teilziele verfolgt:

- ein einfaches Verfahren ohne Notwendigkeit einer Vorreinigung oder Aufkonzentrierung
- die Vermeidung von hohen Blindwerten
- möglichst gleichzeitige Analyse aller Referenz-Chemikalien in einem GC-Lauf
- eine möglichst kurze Dauer einer Serie, die sich idealerweise auf die reine Analysenzeit beschränkt ²⁸

Eine HS-Methode konnte die genannten Teilziele letztlich erfüllen.

²⁷ Sogenannte Kosolventen wie Methanol können sich auf den wässrigen Aktivitätskoeffizienten auswirken. In Konzentrationen von weniger als 1% Methanol wäre dieser Effekt aber zu vernachlässigen (Schwarzenbach, 2003).

²⁸ Da der Agitator 6 Stellplätze hat, können die Läufe so verschachtelt werden, dass die Inkubationszeit von 60 min nur einmal am Anfang einer Sequenz zu Buche schlägt.



Das Analytik-Labor des USF ist mit zwei Gaschromatograph-Massenspektrometern (Agilent 6890N bzw. 7890A Network GC und Agilent 5973 bzw. 5975C MS), jeweils mit einem Autosampler (Gerstel MPS 2XL) ausgestattet. Die Massenspektrometer arbeiten im Elektronenstoßionisation-Verfahren (EI mode). Der Autosampler erlaubt die Programmierung von Sequenzen, in denen bis zu 32 20-ml-Vials automatisch analysiert werden können.

Die HS-Methode weist folgende Parameter auf: Inkubationszeit²⁹ 60 min bei einer Temperatur von 60 °C und einer Agitatorgeschwindigkeit von 500 Umdrehungen/min. Mit einer bei 65 °C temperierten 2,5-ml-Spritze wird 1 ml aus dem Gasraum in den 250 °C heißen Injektor gegeben, bei einem Split-Verhältnis von 1:5³⁰. Dabei beträgt die Füllgeschwindigkeit 200 µl/s und die Einspritzgeschwindigkeit 250 µl/s. Die Verzögerung nach der Einspritzung wurde auf 10 s gesetzt, um die Druckbedingungen im Injektor nicht zu stören. Danach wurde 60 s mit Helium gespült bei einem konstanten Fluss von 1.9 ml/min.

Im GC ist eine DB-624-Säule installiert (J&W Scientific; Länge von 30 m, Innendurchmesser 0,32 mm, Filmdicke 1,8 µm) mit Helium als Trägergas. Das Ofenprogramm hat folgenden Verlauf: 40 °C [2 min] --> 5 °C/min --> 50 °C --> 10 °C/min --> 80 °C --> 20 °C/min --> 190 °C; im Post-Run 240 °C [2 min]. Die Verbindung zum MS weist eine Temperatur von 260 °C auf. Der Detektor arbeitet im 'selected ion monitoring'-Modus (SIM) in geringer Auflösung mit je einem Fragment für die Quantifizierung und Verifizierung.

Tabelle 9 listet die Fragmente und Retentionszeiten für alle Substanzen auf. Dabei stehen die Referenz-Chemikalien auf der linken Seite und die entsprechenden internen Standards auf der rechten Seite.

²⁹ Bei (Arp & Schmidt, 2004) stellte sich das Fließgleichgewicht zwischen Luft- und Wasserphase für MTBE schon nach weniger als 15 min ein und das in einem größeren Vial (60 ml) und langsamerer Diffusion (bei 25 °C).

³⁰ Das bedeutet zwar einen Empfindlichkeitsverlust, hilft aber bei der Vermeidung von hohen Blindwerten und kann die Peakform verbessern.



Tabelle 9: Retentionszeiten (RT)³¹ und Fragmente (amu) für Quantifizierung (q) und Verifizierung (v)

Referenz-Chemikalie	RT [min]	(q) [amu]	(v) [amu]	interner Standard	RT [min]	(q) [amu]	(v) [amu]
MTBE	3,5	73	57	ETBE	4,6	59	87
1,2-Dichlorpropan	7,0	63	62	1,1-Dichlorpropan	6,5	77	41
1,3-Dichlorpropan	8,8	76	41				
Ethylbenzol	9,7	91	106	Propylbenzol	10,8	91	120
2-Methyl-1-Propanol	5,8	43	41	2-Pentanol	7,3	45	43
2-Methyl-1-Butanol	8,2	57	56				
Cyclopentanol	9,0	57	44	d ₁₂ -Cyclohexanol	10,3	61	92
Cyclohexanol	10,4	57	82				

Mit Ausnahme von d₁₂-Cyclohexanol und Cyclohexanol waren die Abstände der Retentionszeiten aller Substanzen ausreichend groß, so dass sie in separaten Zeitfenstern analysiert werden konnten³². Die Verweilzeit pro Ion wurde auf 100 ms gesetzt, außer im Zeitfenster für die beiden Cyclohexanole, wo sie auf 50 ms halbiert wurde, um die gleiche zeitliche Auflösung der Peakform zu erhalten.

Die Empfindlichkeit der Geräte wurde um etwa 10% verbessert, indem statt des Autotunes ein Low-Mass-Autotune durchgeführt wurde. Bei diesem werden von der Testsubstanz PFTBA die Spuren m/z = 69, 131 und 219 statt der Spuren 69, 219 und 502 optimiert. Da das größte analysierte Fragment 120 amu (Propylbenzol) aufweist, ist die Empfindlichkeit bei höheren Massen (über 219 amu) nebensächlich.

Das Abkühlen des GC-Ofens von 240 °C auf 40 °C erwies sich als zeitintensiv. Besonders im Sommer bei hohen Raumtemperaturen dauerte eine Analyse bis zu 30 Minuten anstatt der normalen Analysenzeit von 20 Minuten.

Insgesamt wurden über 1000 GC/MS-Analysen durchgeführt. Auf die Messung von Replikaten wurde weitgehend verzichtet, da die Reproduzierbarkeit der Methode zufriedenstellend war (siehe Kapitel 6.8).

Die Auswertung der Chromatogramme (siehe Abbildung 12) konnte durch die mit der Software Chemstation (Agilent) erstellbaren Custom Reports automatisiert werden, wodurch Übertragungsfehler bei den Peakflächen ausgeschlossen werden konnten.

³¹ Am rechten Gerät. Am linken Gerät (7890A GC / 5975C MS) waren sie um bis zu 0,2 min kürzer.

³² Dies ist ein Vorteil: Umso weniger Ionen in einem Zeitfenster erfasst werden, umso höher ist die Empfindlichkeit pro Ion.

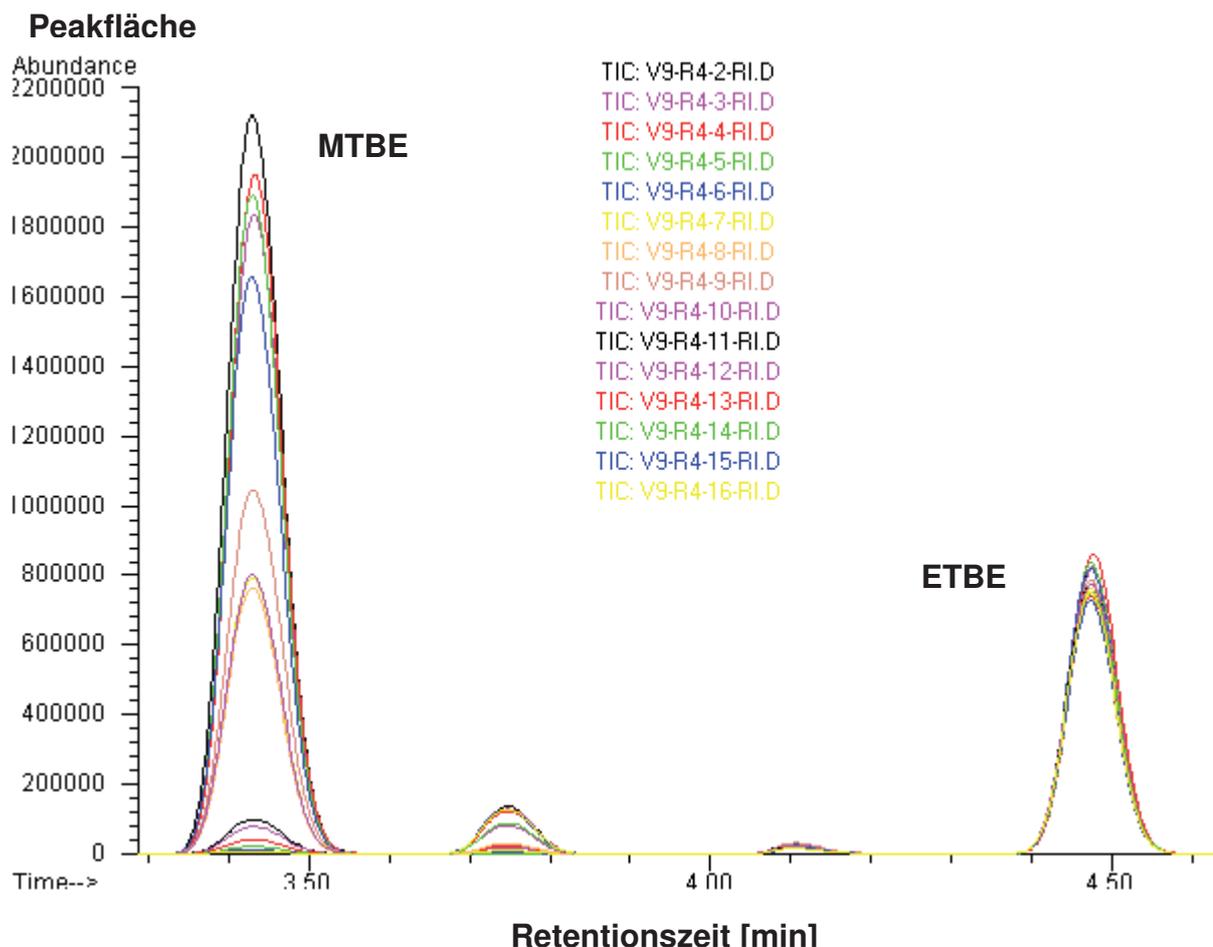


Abbildung 12: Overlay der Chromatogramme zu den Probenahmezeitpunkten 2-16 aus E 9, Rinne 4. Links MTBE, rechts der dazugehörige interne Standard ETBE.

6.7. Solid Phase Micro Extraction-Analytik

Neben der Headspace-Methode wurde eine SPME-Methode entwickelt, bei der mit einer spezifischen Faser die Substanzen extrahiert werden. Da eine Extraktion aus der Wasserphase gewählt wurde, ist der geringe K_{aw} der Alkohole nicht nachteilig und es konnten um ein bis zwei Größenordnungen bessere Wiederfindungsraten erzielt werden (siehe Abbildung 13).

Wiederfindungsraten

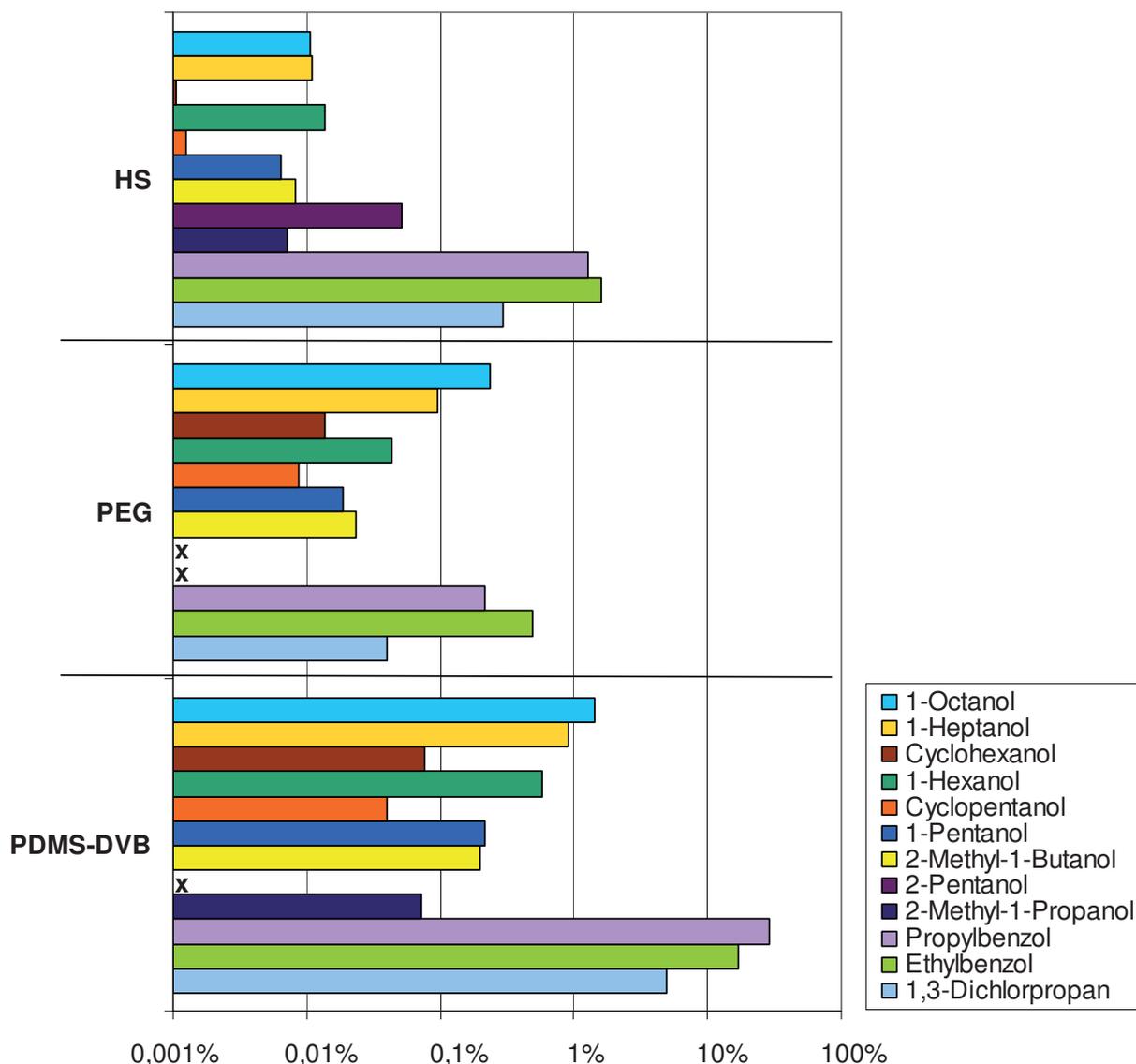


Abbildung 13: Vergleich der Wiederfindungsraten für die Headspace-Methode (HS)³³ und die SPME-Methode mit den Fasern PEG bzw. PDMS-DVB, logarithmische Skalierung, x: keine Wiederfindung.³⁴

Auch wenn für Alkohole in der Literatur (Shirey, 1995; Nilsson, 1995; Matich, 1996; Zhang, 1996; Song, 1997) oft eine PDMS-Faser (Polydimethylsiloxan) empfohlen wurde, zeigte sich, dass eine 85 µm Carboxen/PDMS-Faser jener Faser überlegen ist, allerdings mit einer schlechten Peakform für Ethylbenzol. Eine PDMS-DVB-Faser (Divinylbenzol) hatte

³³ Auch bei fast vollständigem Übergang der Substanzen in die Gasphase besteht bei Headspace eine theoretische maximale Grenze der Wiederfindung von 10%, da lediglich 1 ml von 10 ml Headspace analysiert wird.

³⁴ Für MTBE, 1,1-Dichlorpropan und 1,2-Dichlorpropan konnten keine Wiederfindungsraten ermittelt werden, da bei der Flüssigeinspritzung des methanologischen Standards in die damals verwendete DB-Wax-Säule der Methanol-Peak diese Substanzen überdeckte.



diesen Nachteil nicht, zeigte aber ähnlich hohe Wiederfindungsraten. Da sich die hohe Wiederfindung der Benzole als Problem herausstellte (siehe unten), wurde auch eine PEG-Faser (Polyethylenglykol) getestet, die relativ unempfindlich gegenüber Benzolen ist (siehe Abbildung 13).

Eingeschränkte Verwendbarkeit der SPME-Methode

Die Suche nach einer optimalen Extraktionsdauer ließ vermuten, dass es zwischen den Substanzen eine Konkurrenz um die begrenzten Ad- und Absorptionsplätze auf den Fasern gibt. Dies wurde durch einen Versuch mit vierfacher Extraktion eines Vials mit einer PDMS-DVB-Faser bestätigt. Die extrahierte Menge einer Substanz (und des zugehörigen internen Standards) ausgedrückt durch die Peakfläche in Abbildung 14 müsste mit jeder Extraktion mehr oder weniger stark zurückgehen, wenn man davon ausgeht, dass alle Verbindungen nach der Extraktionszeit im Gleichgewicht mit der Faser waren. Während dies für die beiden Alkylbenzole eindeutig der Fall ist, ist für 1-Hexanol und 1-Octanol sogar ein stetiger Anstieg zu beobachten. Wahrscheinlich wird die Extraktionsausbeute dadurch besser, dass Sorptionsplätze, die bei der vorherigen Extraktion noch durch die dominierenden Benzole besetzt waren, nach deren deutlichem Konzentrationsrückgang vermehrt für die Alkohole zur Verfügung standen. Trotz geringerer absoluter Konzentrationen lassen sich so die höheren Peakflächen bei den späteren Extraktionen durch die Konkurrenz erklären.

Die Alkylbenzol-Konzentration hat somit bei dieser Methode einen großen Einfluss auf die Wiederfindung der anderen Substanzen. Im Fall von Propylbenzol mag das zu vernachlässigen sein, da immer dieselbe IS-Menge zugegeben wird. Da die Ethylbenzol-Konzentration jedoch im Lauf der Experimente durch Ausgasung stark abnimmt, sind die Proben vom Beginn des Experiments bezüglich der Wiederfindung der Alkohole nicht mit Proben vom Ende vergleichbar.

Für zukünftige Untersuchungen bleibt festzuhalten, dass die SPME-Methode für aliphatische und alicyclische Alkohole wegen der weitaus besseren Wiederfindung gegenüber der HS-Methode zu bevorzugen ist, wenn die Proben nicht gleichzeitig Alkylbenzole oder ähnliche Verbindungen enthalten.

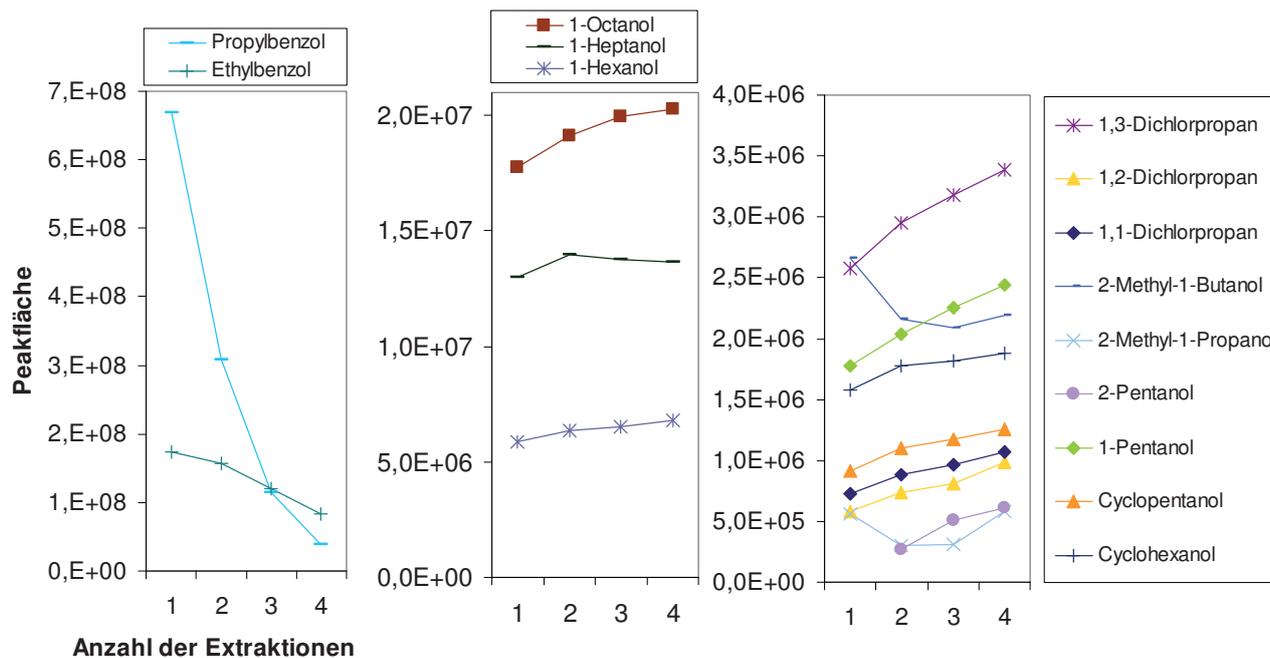


Abbildung 14: Peakflächen nach der 1., 2., 3. und 4. Extraktion mit einer PDMS-DVB-Faser aus demselben Vial

6.8. Bestimmungsgrenze und Reproduzierbarkeit der Analytik

In einer Sequenz wurden stets auch Vials mit den beiden Standardlösungen (zur Zusammensetzung siehe Tabelle 8 und Tabelle 10 Spalte a)) zur Bestimmung der Responsefaktoren und leere Vials zur Bestimmung der Blindwerte gemessen³⁵.

Die Responsefaktoren können sich durch die Geräteeinstellungen (Tuning) geringfügig ändern, aber auch sonstigen Schwankungen unterliegen, die die Vergleichbarkeit einzelner Analysen beeinträchtigen. Um diesen Schwankungen zuvorzukommen, wurden Proben aus einer Rinne und aus einem Experiment direkt hintereinander mit denselben Geräteeinstellungen gemessen.

Dabei wurden die Vials auf dem Autosampler so angeordnet, dass Proben vom Anfang des Experiments mit hohen Konzentrationen zuletzt gemessen wurden und so der potentielle Blindwert bei der darauf folgenden Messung relativ niedrig ausfällt.

Bestimmungsgrenzen

Ursprünglich wurden die Bestimmungsgrenzen mit der Blindwert-Methode nach DIN 32645 ermittelt. Bei der Auswertung der Experimente stellte sich heraus, dass diese Bestimmungsgrenzen zu optimistisch sind und dass auch noch bei einer deutlichen

³⁵ bei einer langen Sequenz drei paarweise Messungen am Anfang, in der Mitte und am Ende der Sequenz



Überschreitung der Grenzen eine nicht akzeptable Verfälschung des Messergebnisses möglich ist. Darum wurde als Qualitätsmaßstab für die Bestimmungsgrenzen festgelegt, dass das Messergebnis durch den größten Blindwert maximal um 5% verfälscht werden darf³⁶:

$$LOQ = C_{Std} \cdot \frac{Max(A_{Blind})}{0,05 \cdot A_{Std}} \quad (35)$$

mit

C_{Std} der spezifischen Konzentration in der Standardlösung (Spalte a) in Tabelle 10)

A_{Blind} die Peakfläche des jeweils größten Blindwerts (Spalte c) in Tabelle 10)

A_{Std} die Peakfläche aus der folgenden³⁷ Standardlösung (Spalte b) in Tabelle 10)

Die Blindwerte fielen für die einzelnen Substanzen sehr unterschiedlich aus: Für Ethylbenzol war er relativ hoch, für andere wie die Dichlorpropane hingegen kaum messbar.

Tabelle 10: Standardkonzentrationen und Kennwerte der HS-Methode

	C_{Std}	A_{Std}	A_{Blind}	LOQ	C_0	$n_{1/2}$	VK_{RF}
	a)	b)	c)	d)	e)	f)	g)
<u>Substanz</u>	mg/l			µg/l	mg/l		
MTBE	36,21	7960206	4897	4,5	1,9	8,7	1,6%
1,2-Dichlorpropan	5,12	674686	335	0,5	0,2	8,6	3,9%
1,3-Dichlorpropan	5,18	673002	328	0,5	0,2	8,6	5,9%
Ethylbenzol	19,96	17309004	12726	2,9	0,9	8,3	2,0%
2-Methyl-1-Propanol	97,97	446189	1152	51	3,7	6,2	3,2%
2-Methyl-1-Butanol	103,06	493286	2861	120	3,8	5,0	1,0%
Cyclopentanol	104,4	183442	4357	496	3,7	2,9	1,5%
Cyclohexanol	107,5	675468	8128	952	3,8	2,0	1,1%

- a) Zusammensetzung der Standardlösung 'NS4'
- b) Peakflächen der auf einen hohen Blindwert folgenden Standardlösung
- c) Peakflächen eines hohen Blindwerts
- d) Bestimmungsgrenze ermittelt mit dem 5%-Kriterium (Gleichung (35))
- e) repräsentative Startkonzentration
- f) Anzahl der so zu messenden Halbwertszeiten
- g) Variationskoeffizient der Responsefaktoren von 10 Analysen einer Standardlösung

³⁶ Das bedeutet also, dass das LOQ das 20-fache des größten Blindwerts beträgt.

³⁷ gewährleistet vergleichbare Empfindlichkeit



Eine **weitere Methode** zur Ermittlung der Bestimmungsgrenzen wird von der Geräte-Software ChemStation (Agilent) zur Verfügung gestellt und nutzt das **Signal-Rausch-Verhältnis**, welches sich aus dem Quotienten der rauschbereinigten Peakhöhe (s.u.) und dem durchschnittlichen Rauschen um diesen Peak ergibt. Dazu kennzeichnet man im Chromatogramm den Peak und eine benachbarte Basislinie und folgende Berechnungen³⁸ werden ausgeführt:

durchschnittliches Rauschen = Summe der Rauschhöhen / Anzahl der Rauschpunkte

rauschbereinigte Peakhöhe = Höhe des Signals - durchschnittliches Rauschen

Bandbreite des Rauschens = maximale Rauschhöhe - minimale Rauschhöhe

Signal-Rausch-Verhältnis = rauschbereinigte Peakhöhe / Bandbreite des Rauschens

Der LOQ_{SN} wird dabei als jene Substanzkonzentration definiert, bei der sich ein Signal-Rausch-Verhältnis von etwa 10 ergibt (ggf. interpoliert). Dafür wird eine Reihe verschiedener Verdünnungsstufen gemessen (1%, 2%, 5%, 10%; 100%). Die Substanzkonzentrationen in der Stammlösung (100%) sind in Spalte a) von Tabelle 10 wiedergegeben. Die so bestimmten Bestimmungsgrenzen sind deutlich niedriger als jene aus Gleichung (35), weil sie etwaige Blindwerte vernachlässigen.

Die Ergebnisse können auch benutzt werden, um die Detektorlinearität in diesem Konzentrationsbereich zu überprüfen (siehe Abbildung 15). Aus dem y-Achsenabschnitt der linearen Regression kann der Blindwert für eine Substanz abgeschätzt werden.

³⁸ Die Angabe der Formeln im "Signal to Noise Report" der Software ist falsch, die Berechnung selbst aber richtig. In der zweiten und dritten Formel ist fälschlicherweise eine Division notiert.

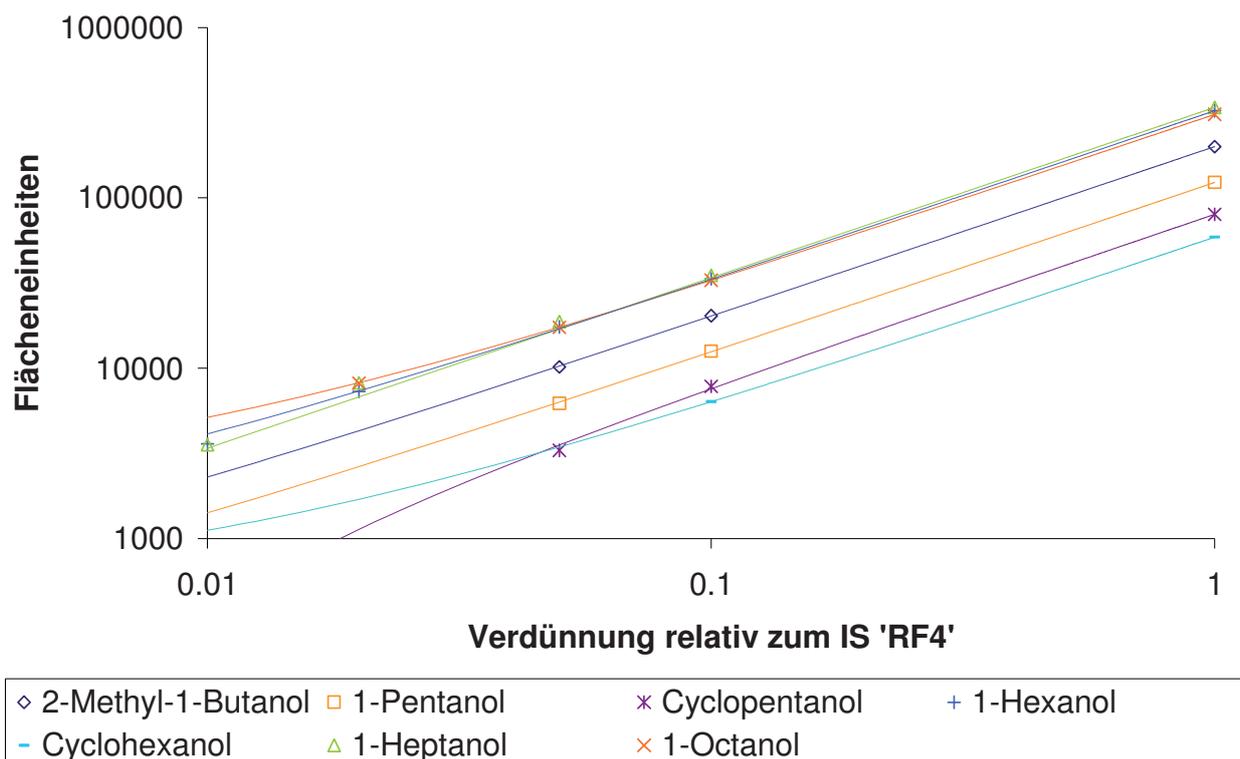


Abbildung 15: log-log-Plot der Detektorlinearität bei der Headspace-Analytik für ausgewählte Alkohole. Die Linien für 1-Hexanol, 1-Heptanol und 1-Octanol liegen nah beieinander und sind schwer zu unterscheiden.

Die Startkonzentrationen (siehe Spalte e) von Tabelle 10) sollten 10% der Wasserlöslichkeit (siehe Tabelle 3 und Tabelle 4) nicht überschreiten. Aufgrund der Toxizität der Dichlorpropane wurden deren Startkonzentrationen geringer angesetzt. Für die Alkohole wurden sie höher angesetzt, weil sie wegen des geringeren K_{aw} höhere Bestimmungsgrenzen bei der Headspace-Analytik haben.

Um vertrauenswürdige Ratenkonstanten abzuleiten, war es wünschenswert mindestens drei Halbwertszeiten (also bis auf 12,5% der Startkonzentration) messen zu können. Die Anzahl der messbaren Halbwertszeiten $n_{1/2}$ lässt sich mit folgender Formel abschätzen:

$$n_{1/2} = \log_2 \left(\frac{C_0}{LOQ} \right) \quad (36)$$

Nach Anwendung dieser Formel ergeben sich die Werte in Spalte f) von Tabelle 10. Cyclopentanol und Cyclohexanol weisen relativ hohe LOQ's auf, weswegen Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Ratenkonstanten zu befürchten waren (siehe Kapitel 6.10). Durch Auswertung aufeinander folgender Experimente (siehe Kapitel 6.11) konnten die Regressionen verbessert werden (siehe Kapitel 7.3.2).



Reproduzierbarkeit

Eine hohe Reproduzierbarkeit ist wichtig, um Proben aus einer Rinne eines Experiments miteinander vergleichen zu können. Um die Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurden mehrmals in einer Sequenz Standardlösungen analysiert und die Responsefaktoren bestimmt. Der Responsefaktor für eine Substanz ist der Quotient aus der Peakfläche und der Konzentration einer Standardlösung. In dieser Arbeit wird als Responsefaktor der relative Responsefaktor der Referenz-Chemikalien gegen den dazugehörigen internen Standard betrachtet (siehe Tabelle 9). Für aufeinander folgende Messungen wurden die Variationskoeffizienten der einzelnen Responsefaktoren bestimmt (Spalte g) in Tabelle 10).

Mit Ausnahme eines Ausreißers für Ethylbenzol waren die Responsefaktoren stabil mit Variationskoeffizienten unter 6%. Die schlechteste Reproduzierbarkeit wurde für 1,3-Dichlorpropan mit 5,9% beobachtet, so dass auch hier entsprechende Unsicherheiten bei der Bestimmung der Ratenkonstanten anzunehmen sind.

6.9. Qualitätskriterien bei der Datenauswertung

Die Messdaten wurden einem fünfstufigen Ausleseprozess unterzogen, bevor sie in die Modellierung eingehen konnten. Die folgenden fünf Kriterien mussten alle erfüllt sein:

1. Weicht die Retentionszeit des detektierten Peaks um weniger als 0,2 min von der erwarteten Retentionszeit ab (siehe Tabelle 9)?

Nein: Wahrscheinlich handelt es sich um eine andere Substanz.

2. Liegt der Variationskoeffizient der Quotienten aus Quantifier- und Verifier-Ion einer Substanz (siehe Tabelle 9) innerhalb eines Experiments unter 5%?

Nein: Bei Messwerten nahe dem LOQ kann der Quotient manchmal durch manuelle Integration korrigiert werden. Andernfalls müssen Messwerte mit extremen Quotienten verworfen werden.

3. Liegt der Variationskoeffizient der Responsefaktoren aus den Messungen der Standardlösungen (siehe Spalte g) in Tabelle 10) unter 5%?

Nein: Messwerte im Umfeld einer auffälligen RF-Messung müssen kritisch hinterfragt werden.

4. Sind alle verbleibenden Messwerte mindestens 20 mal so hoch wie der höchste vorkommende Blindwert in diesem Experiment (siehe Kapitel 6.8)?

Nein: Entsprechende Messwerte könnten durch den Blindwert zu stark verfälscht sein.



5. Liegt das Bestimmtheitsmaß der exponentiellen Regression bei über 90%?

Nein: Ausreißer müssen eindeutig identifiziert und verworfen werden, so dass sich das Bestimmtheitsmaß deutlich verbessert.

Wenn das Bestimmtheitsmaß auch nach Bereinigung offensichtlicher Ausreißer weniger als 90% beträgt, ist die entsprechende Ratenkonstante mit einer erhöhten Unsicherheit behaftet, was bei der späteren Modellierung berücksichtigt werden muss.

Wenn das Bestimmtheitsmaß auch nach Bereinigung um die Ausreißer weniger als 50% beträgt, wird die entsprechende Ratenkonstante bei der Auswertung nicht näher berücksichtigt und geht nicht in die Modellierung ein.

6.10. Statistische Auswertung zur Bestimmung der Volatilisierungsraten

Zum theoretischen Hintergrund der Austauschgeschwindigkeit v_{aw} (in m/d) sei auf Kapitel 3.2 verwiesen. Wird die Massenfluss-Gleichung (2) mit dem Verhältnis von Wasseroberfläche zu Wasservolumen A/V multipliziert (was dem Kehrwert der mittleren Wassertiefe h entspricht), entspricht dies einer Normalisierung zum Wasservolumen. Die Konzentrationsänderung in der Wasserphase wird durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{\partial C_w}{\partial t} = \frac{v_{aw}(t)}{h} \cdot C_w \quad (37)$$

Die Austauschgeschwindigkeit ist eine Funktion vieler Umweltbedingungen (z.B. der Wassertemperatur, siehe Seite 22) und kann darum Schwankungen unterworfen sein. Im Rahmen hinreichend kurzer Zeitintervalle ist diese Variabilität klein und ein über die Zeit gemittelter Wert kann zur Beschreibung der Konzentrationsänderung benutzt werden:

$$\frac{dC_w}{dt} = \frac{v_{aw}}{h} \cdot C_w \quad (3)$$

Der Konzentrationsabfall folgt also einer Kinetik erster Ordnung mit der Ratenkonstante $k_{vol} = v_{aw}/d$. Integration der Gleichung (4) führt zu diesem exponentiellen Term:

$$C(t) = C_0 \cdot e^{-k_{vol} \cdot t} \quad (38)$$

Während der Experimente wurden Proben in bestimmten Zeitintervallen genommen (siehe Tabelle 10.3.1 im Anhang), um den schnellen Verlauf der leichtflüchtigen Substanzen als auch den langsameren Verlauf der weniger flüchtigen Substanzen registrieren zu können. Die Fließgeschwindigkeit (siehe Kapitel 5.1.2) war innerhalb eines Experiments konstant. Windgeschwindigkeit, Luft- und Wassertemperatur sowie die Wasserstände wurden kontinuierlich gemessen (siehe Kapitel 6.2). Aus den Wasserständen wurden nach



Anwendung trigonometrischer Funktionen die mittleren Wassertiefen d im Rinnenquerschnitt berechnet. Die Variabilität bzw. die Größenordnung³⁹ dieser Parameter waren klein genug, um von einer Kinetik erster Ordnung auszugehen.

Auswertung der Daten

Die Volatilisierungsraten sind abhängig vom oben erwähnten Verhältnis von Wasseroberfläche zu Wasservolumen des betreffenden Wasserkörpers und müssen durch Multiplikation mit dem zeitlichen Mittel der Wassertiefe in die Austauschgeschwindigkeit v_{aw} umgerechnet werden.

Zur Bestimmung der Volatilisierungsraten ist es nicht nötig, die absoluten Konzentrationen der Referenz-Chemikalien zu bestimmen, sondern nur den relativen Verlauf im Vergleich zum jeweiligen internen Standard (siehe Kapitel 6.5). In den exponentiellen Regressionen (siehe Beispiel in Abbildung 16, die entsprechenden Peakflächen in Abbildung 12) wurde mit dem Gauss-Newton-Algorithmus (Methode der kleinsten Quadrate) die Ratenkonstante k_{vol} ermittelt, indem die Summe der Quadrate der Residuen ($RMSE$) zwischen den experimentell bestimmten (O_i) und den vom Modell vorhergesagten relativen Konzentrationen (P_i) durch schrittweise Anpassung der Regressionskonstanten minimiert wird:

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n (O_i - P_i)^2} \quad (39)$$

n ist hierbei die Anzahl der Datenpunkte.

Die Trendlinien-Funktion in der Tabellenkalkulations-Software Excel (Microsoft, USA) kommt dabei zu den gleichen Resultaten wie die Regressionsroutine RKP. Trotz nahezu identischer berechneter Startkonzentrationen (siehe Tabellen 10.2.2-10 im Anhang) wurden manchmal Abweichungen bei den extrapolierten Startkonzentrationen festgestellt. Diese Abweichungen gehen weit über die Schwankungsbreite der Responsefaktoren (siehe Kapitel 6.8) hinaus und könnten durch unkontrollierte Ausgasung während des Anrührens der Kontaminationslösung im Vorlagebehälter (siehe Kapitel 6.3) verursacht sein. Für die Auswertung sind unterschiedliche Startkonzentrationen aber unerheblich, weil die Volatilisierungsraten davon unabhängig sind.

³⁹ gilt für die Windgeschwindigkeit. Die Variabilität war hier recht hoch mit Variationskoeffizienten von 57% in 6 m Höhe und 197% bzw. 176% in Rinnenhöhe.

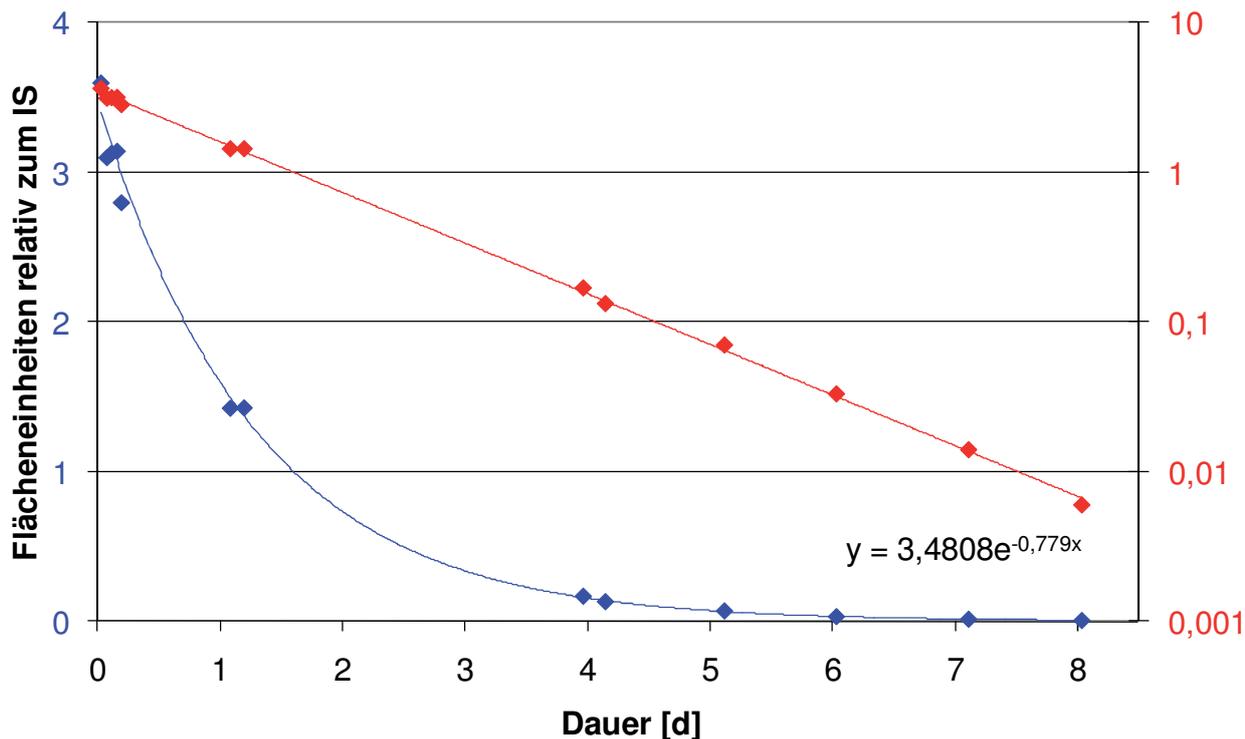


Abbildung 16: Ausgasung von MTBE in Rinne 4 von Experiment 9 anhand der Flächeneinheiten relativ zum IS. Blaue Linie: lineare Skala; rote Linie: logarithmische Skala

Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen einzelnen Rinnen zu gewährleisten, wurde der RMSE mit dem Mittelwert aller beobachteten Werte (\bar{O}) normalisiert und in Prozent angegeben.

Um systematische Fehler zu erkennen, wurde der systematische Fehler („Bias“) des Modells (mittlere Abweichung zwischen O_i und P_i) berechnet:

$$Bias_{rel} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \frac{O_i - P_i}{O_i} \quad (40)$$

Bei Annahme von Normalverteilungen für die Unsicherheiten bei Beobachtung (d.h. Messfehler) und Modellierung, sollte der Mittelwert der systematischen Fehler nahe Null sein. Große positive oder negative Werte deuten auf einen systematischen Fehler bei Beobachtung und/oder Modellierung.



6.11. Auswertung aufeinander folgender Experimente für die zyklischen Alkohole

Die Halbwertszeiten der zyklischen Alkohole sind im Vergleich zur Dauer eines einzelnen Experiments zu lang, so dass die Regressionen nur von geringer Qualität waren ($R^2 < 90\%$). Darum wurden Messdaten aus zeitlich aufeinander folgenden Experimenten kombiniert, um verlässlichere Ratenkonstanten zu erhalten. Jedoch ist die Aussagekraft der so ermittelten Ratenkonstanten durch die höhere Varianz der Umweltbedingungen über einen längeren Zeitraum eingeschränkt, z.B. können Temperatur und Wasserstand stärker schwanken. Da der Einfluss der Fließgeschwindigkeit sich als relativ stark herausstellte, konnte nur die Kombination der Versuche E4-E6 (21.05.-23.06.2008)⁴⁰ mit identischen Fließgeschwindigkeiten in den Rinnen 3-6 herangezogen werden. Zusätzlich wurde die Messreihe von Experiment E9 um den ersten Messwert von E10 erweitert, da in der Zwischenzeit keine weitere Zugabe der Substanzen erfolgte. Wegen der Änderung der Fließgeschwindigkeit für E10 konnten die nachfolgenden Messwerte nicht in die Regression einbezogen werden.

Bei dieser Betrachtung müssen Wasserzugaben zum Ausgleich von Verdunstungsverlusten berücksichtigt werden, da sie zu einer Verdünnung der Konzentrationen führen. Diese lassen sich indirekt aus den Online-Daten ablesen. Da immer nur begrenzt Umkehrosmose-Wasser zur Verfügung steht, werden die Rinnen meist nacheinander befüllt. Eine Änderung der Leitfähigkeit ist typisch.

Voraussetzung für eine solche Auswertung ist, dass die Responsefaktoren während der umfangreichen Messungen der Rückstellproben halbwegs stabil sind (siehe Kapitel 6.8). Zu den Ergebnissen siehe Seite 87.

⁴⁰ für E3 lagen leider keine Rückstellproben vor

7. Ergebnisse

7.1. Dispersion in den Fließrinnen

Wie in Kapitel 6.1 beschrieben, wurden Tracer-Versuche mit Uranin zur Bestimmung der Dispersionskoeffizienten durchgeführt (Schulz et al., 2011). Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Abbildung 17 dargestellt. Es ergaben sich für beide Geometrien und die Sediment-Füllungen gute lineare Korrelationen mit der Fließgeschwindigkeit. Dies stimmt überein mit theoretischen Überlegungen und früher veröffentlichten empirischen Abschätzformeln für die longitudinalen Dispersionskoeffizienten in offenen Rinnen (Kashefipour & Falconer, 2002), in denen die Fließgeschwindigkeit auch linear eingeht. Um diesen linearen Zusammenhang zu berücksichtigen, wurde die Dispersivität in [m] als das Verhältnis von Dispersion zu Fließgeschwindigkeit eingeführt. Dieses Verhältnis dient als Maß für den Beitrag der Rinnegeometrie und -rauigkeit zur longitudinalen Dispersion in Fließgewässern (Singh, 1995).

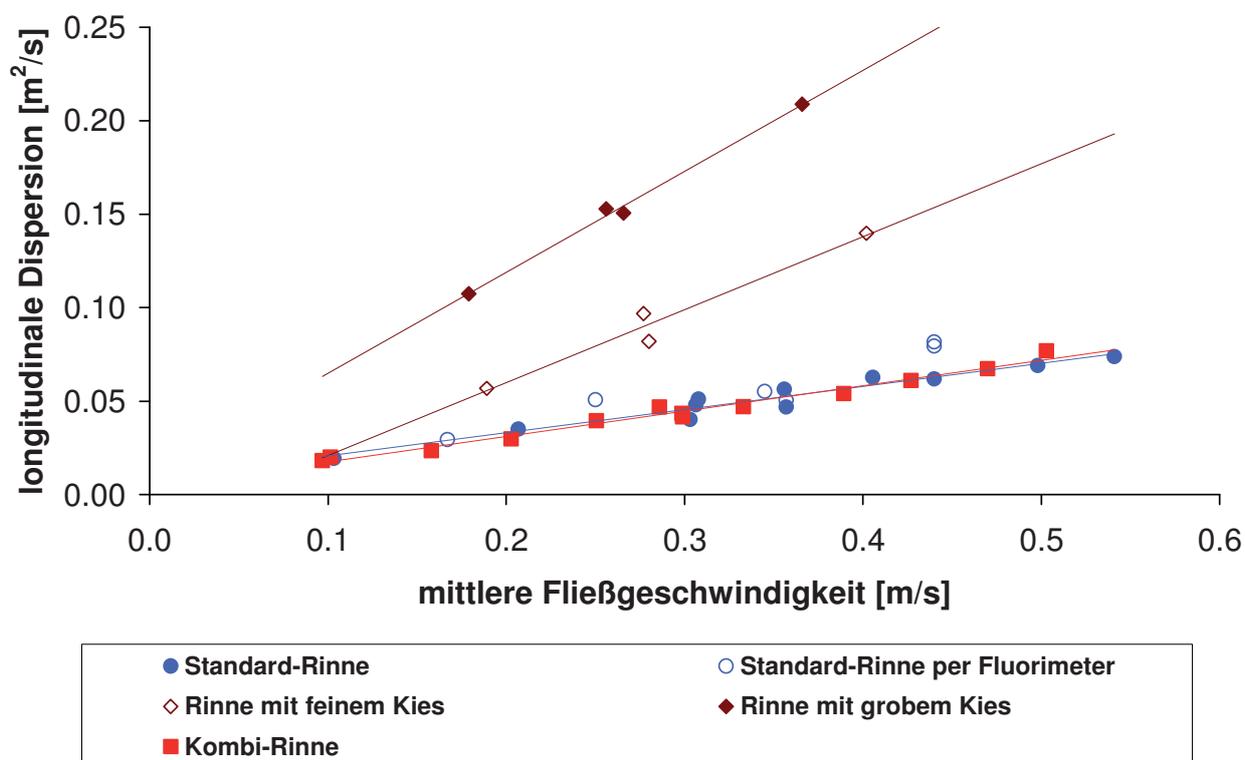


Abbildung 17: ermittelte Dispersionskoeffizienten über die Fließgeschwindigkeit für verschiedene Fließrinnen



Nach Entfernen der Gleichrichterrohre in Rinne 4 änderte sich die gemessene Dispersion nicht. In der Standard-Rinne wie auch in der Kombi-Rinne reichten die Dispersionskoeffizienten von 0,018 bis 0,076 m²/s. Dies deutet darauf, dass der Einfluss der Rinnengeometrie auf die longitudinale Dispersion vernachlässigt werden kann. Entsprechend stimmten die Dispersivitäten beider Geometrien sehr gut überein (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: in den Tracer-Experimenten ermittelte Dispersivität für verschiedene Fließrinnen

Aufbau	Rinne	Dispersivität
Standard-Rinne	3-6	0,15 ± 0,02 m
Kombi-Rinne	1+2	0,15 ± 0,02 m
Rinne mit feinem Kies	5	0,32 ± 0,03 m
Rinne mit grobem Kies	6	0,58 ± 0,02 m

Die Effekte von höherer Kurvendichte und geringerer Pumpendichte auf der Fließstrecke der Kombi-Rinne könnten sich also gegenseitig aufgehoben haben. Longitudinale Dispersion wird als Folge von Inhomogenitäten im Strömungsfeld in Fließrichtung angesehen. In Kurvenelementen sollte sie sich erhöhen, weil ein Wasserpaket auf der Innenseite der Kurve (dem Gleithang) einen kürzeren Weg zurückzulegen hat als auf der Außenseite (dem Prallhang). Ein bedeutender Effekt der Schneckenpumpe auf die longitudinale Dispersion wurde eigentlich nicht erwartet, da sie relativ sacht Wasserpakete separiert und vorwärts schiebt.

In den mit Sediment gefüllten Rinnen waren die Dispersionskoeffizienten deutlich höher: In der Rinne mit feinem Kies lagen die Werte in einem Intervall von 0,051 bis 0,097 m²/s⁻¹, in der Rinne mit groben Kies in einem Intervall von 0,107 bis 0,209 m²/s⁻¹. Die mittlere Dispersivität betrug 0,32 ± 0,03 m bzw. 0,58 ± 0,02 m, also etwa doppelt bzw. viermal so hoch wie in der Standard-Rinne.

Die longitudinale Dispersion wird bisher nicht als relevanter Parameter bei der Ausgasung angesehen, weil sie den vertikalen Stofftransport im Wasser wie auch an der Grenzschicht nicht direkt beeinflusst. Die in den künstlichen Rinnen gemessenen longitudinalen Dispersionskoeffizienten waren deutlich kleiner als in natürlichen Fließgewässern (Kashefipour & Falconer, 2002; Toprak & Savci, 2007). Toprak & Savci erstellten eine Übersicht, die Werte von 1,9 m²/s in kleinen Bächen bis 1486 m²/s in großen Flüssen

beinhaltet. Dies liegt wahrscheinlich an der vergleichsweise geringen Rauigkeit (Berghahn et al., 1999) und der gleichmäßigen Geometrie der Rinnen. Allerdings sind die über alle Experimente konstanten Dispersivitäten ein Beleg dafür, dass keine unkontrollierten Effekte durch z.B. zu hohe Fließgeschwindigkeiten und daraus resultierende Turbulenzen aufgetreten sind.

7.2. Übersicht über die Umweltbedingungen

Online-Daten bei den Rinnen-Experimenten

Die relevanten Parameter der Online-Messtechnik und der beiden zusätzlichen Windsensoren sind im Anhang 10.4 grafisch und tabellarisch wiedergegeben.

Die **Wasserstände** zeigten meist negative Trends (siehe Abbildung 18), da die Niederschläge (siehe Abbildung 10.5 im Anhang) die Verdunstung nicht ausgleichen konnten. Zwischen den Experimenten waren darum oft Auffüllungen notwendig. Anhand des mittleren Wasserstandes wurde das zeitliche Mittel der Wassertiefe im Rinnenquerschnitt mit trigonometrischen Funktionen geschätzt.

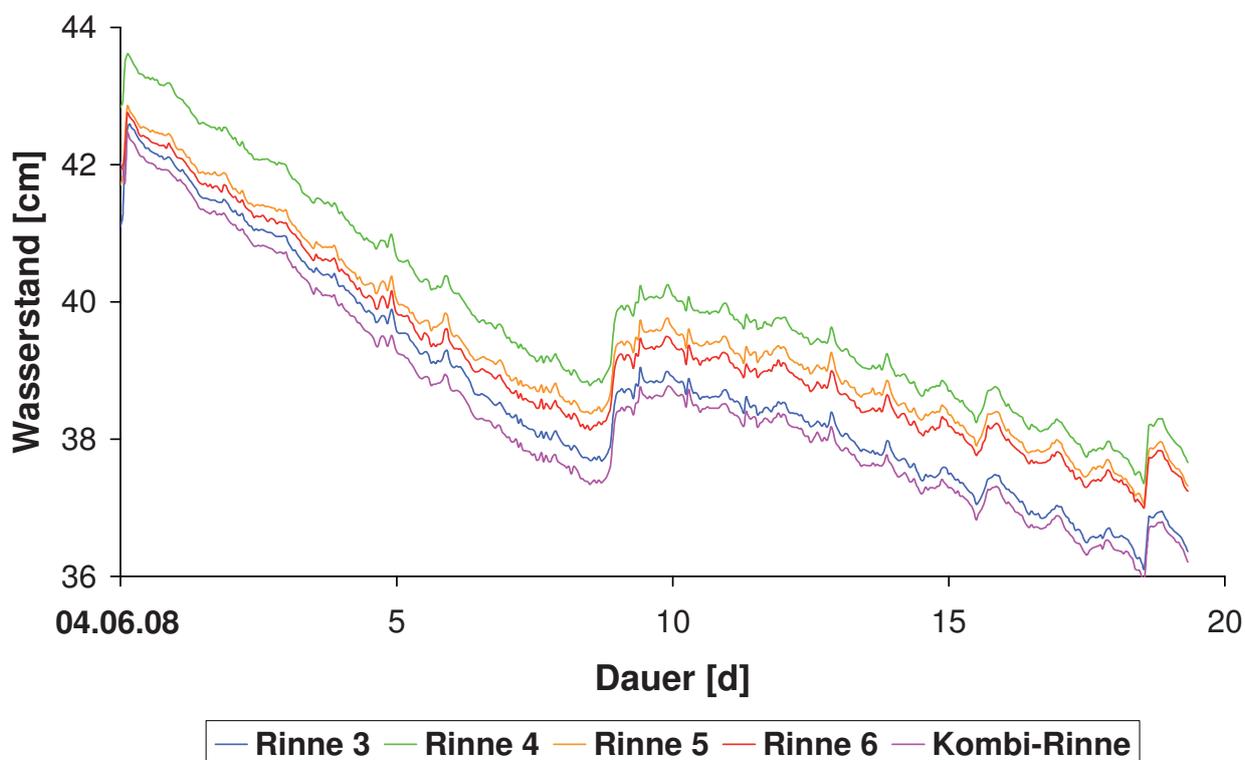


Abbildung 18: Wasserstände in den Rinnen während Experiment E6 (Juni-Juli 2008)

Die **Leitfähigkeit** änderte sich nur bei Auffüllungen der Rinnen deutlich, innerhalb eines Experiments unterlag sie nur geringen Schwankungen. Auch die **pH-Werte** zeigten nur geringe Schwankungen. Weil die Ausgasung der Referenz-Chemikalien nicht von diesen Parametern abhängt, werden sie hier nicht im Detail diskutiert.

Die **Wassertemperatur** folgte einer sinusförmigen Funktion mit geringerer Amplitude als die Lufttemperatur (siehe Abbildung 19). Abhängig von Lufttemperatur und Sonneneinstrahlung treten über längere Zeiträume Trends auf. Es wurden die Mittelwerte ermittelt.

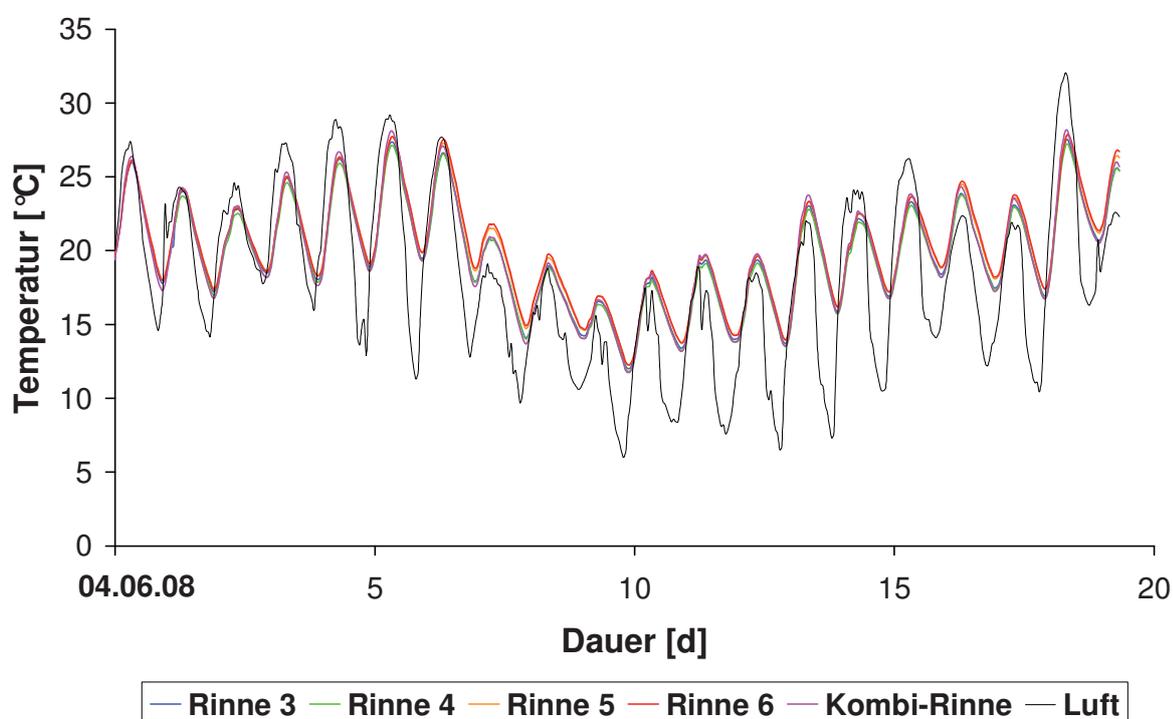


Abbildung 19: Lufttemperatur und Wassertemperaturen in den Rinnen während Experiment E6 (Juni-Juli 2008)

Wetterdaten

Einige Parameter der meteorologischen Station sind in Anhang 10.5 wiedergegeben. Luftbewegung direkt über der Wasseroberfläche kann einen Einfluss auf die Ausgasung von Chemikalien haben: Durch Wind herbeigeführte Turbulenzen können die wasserseitige wie auch die luftseitige Austauschgeschwindigkeit beeinflussen. Darum werden im Folgenden die gemessenen **Windgeschwindigkeiten** und **Windrichtungen** näher erörtert.

Abbildung 20 zeigt die Windgeschwindigkeiten in drei verschiedenen Höhen während der Experimente E3, E4 und E6. Wie erwartet ist der Wind in den Rinnen deutlich niedriger als in 6 m Höhe. Die mittlere Windgeschwindigkeit in 6 m Höhe betrug im Zeitraum der Auswertung 2,0 m/s mit einem Maximum bei 6,5 m/s und einem Variationskoeffizienten von 56%. Die mittlere Windgeschwindigkeit von Windsensor 1 (Beschreibung auf Seite 57) betrug 0,18 m/s (VK = 104%), die von Windsensor 2 0,27 m/s (VK = 88%). Mit Ausnahme weniger Werte lag die Windgeschwindigkeit in den Rinnen deutlich unter 1 m/s⁴¹.

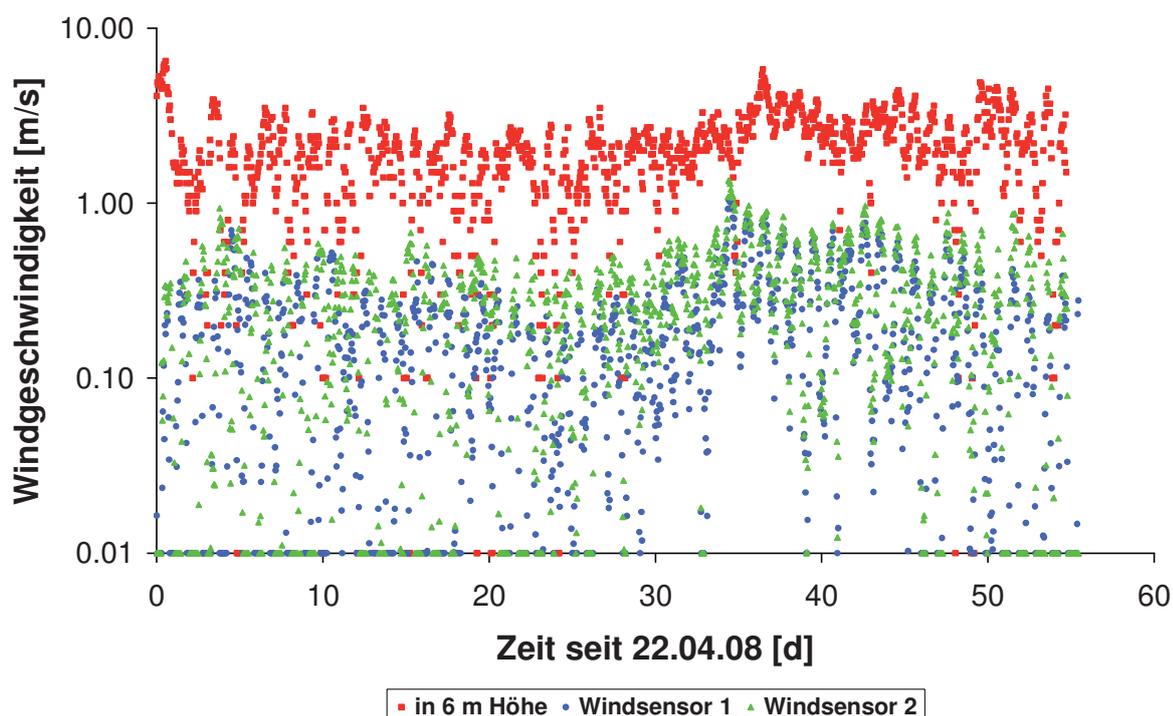


Abbildung 20: Stundenmittelwerte der gemessenen Windgeschwindigkeiten auf einer logarithmischen Skala seit dem 22.04.08

Die Kompassrose wurde in zwölf Klassen zu je 30° unterteilt (346°-15°, 16°-45°, 46°-75°, ..., 316°-345°) und die relativen Häufigkeiten der vorherrschenden Windrichtungen ausgewertet. Abbildung 21 zeigt, dass Westwinde dominierten, also orthogonal zur Ausrichtung der Rinnen. Diese Windrichtung wies auch die höchsten mittleren Windgeschwindigkeiten auf (siehe Abbildung 22).

⁴¹ Auch bei Windstille führt die Fließgeschwindigkeit (bis zu 0,43 m/s) zu einer relativen Luftbewegung und wird darum in das Modell für den luftseitigen Widerstand eingehen.

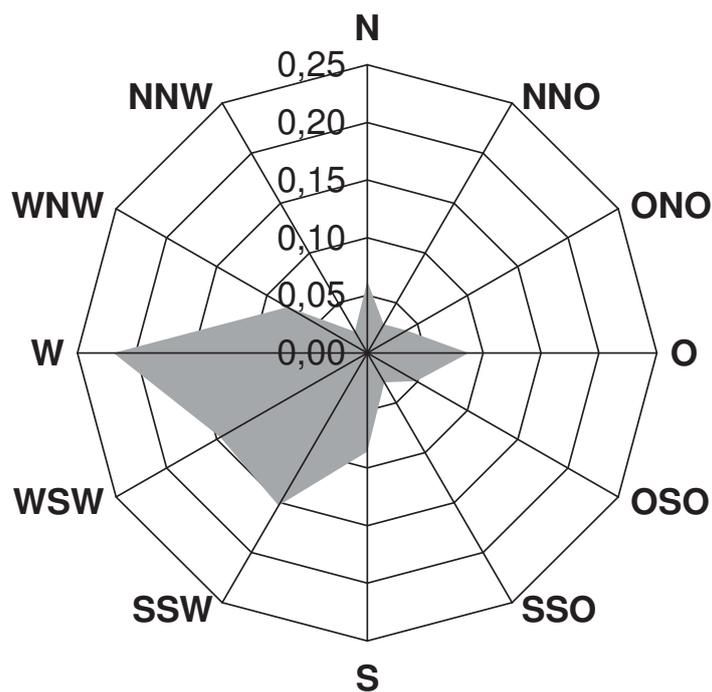


Abbildung 21: Relative Häufigkeiten der Windrichtung in 6 m Höhe

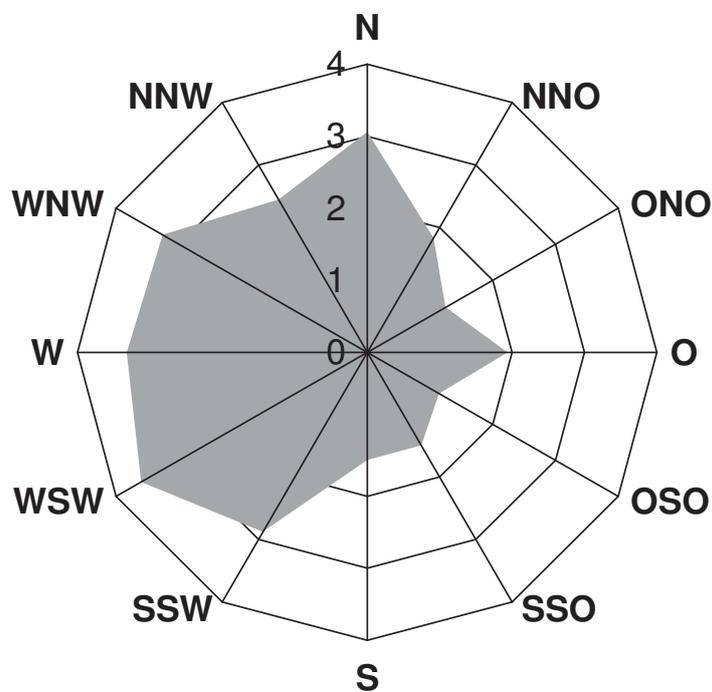


Abbildung 22: mittlere Windgeschwindigkeiten in m/s aus verschiedenen Windrichtungen in 6 m Höhe



Da die Rinnen in den Experimenten nicht komplett gefüllt waren, ist durch die Rinnenwände eine Abschattung des Windes sehr wahrscheinlich. Diese Vermutung wird durch zwei Befunde gestützt: Erstens korreliert die Windgeschwindigkeit in 6 m Höhe nicht mit den Windgeschwindigkeiten in den Rinnen ($R^2 = 0,24$ bzw. $0,13$) und zweitens sind die mittleren Windgeschwindigkeiten auf Rinnenhöhe (etwa $0,15$ m) um den Faktor 5-7 niedriger als man unter Annahme eines logarithmischen Windprofils (siehe Gleichung (13)) errechnen würde (bei Extrapolation des Wertes aus 6 m Höhe auf $0,15$ m Höhe ergeben sich $1,26$ m/s). Werden umgekehrt die mittleren Windgeschwindigkeiten auf Rinnenhöhe auf 10 m Höhe extrapoliert, können diese Werte in den unteren Bereich des SSR (siehe Seite 33) eingeordnet werden.

7.3. Messergebnisse

7.3.1. Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen

Einfluss der Gleichrichterrohre

Etwas Vergleichbares wie Gleichrichterrohre ist in natürlichen Gewässern nicht anzutreffen. Um auszuschließen, dass dieses Konstrukt zu Artefakten bei der Ausgasung führt, wurden die Gleichrichterrohre in Rinne 4 ab Experiment 7 entfernt (siehe Seite 48) und die Ausgasungsgeschwindigkeiten mit denen in Rinne 3 unter ansonsten identischen Bedingungen verglichen. Die Quotienten der Ausgasungsgeschwindigkeiten mit bzw. ohne Gleichrichterrohre aus einem Experiment lagen nahe $1,0$ bei einem Mittelwert von $0,98 \pm 0,20$ ($n=16$). Die Gleichrichterrohre haben also keinen signifikanten Effekt auf die Ausgasung. Darum werden im Folgenden die Rinnen ohne Gleichrichterrohre als analog zu den Standard-Rinnen betrachtet.

Einfluss der Rinnengeometrie

In vier Experimenten (Nr. 4, 6, 7 und 8) wurden die Ausgasungsgeschwindigkeiten in der Kombi-Rinne (siehe Seite 49) mit denen in Rinne 3 bzw. 4 unter ansonsten identischen Bedingungen verglichen. In drei von vier Experimenten (Nr. 6, 7 und 8) war eine deutliche Erhöhung der Ausgasungsgeschwindigkeiten von im Mittel 50% in der Kombi-Rinne festzustellen, die auf die erhöhte Turbulenz und die damit einhergehende Reduzierung des wasserseitigen Widerstands zurückgeführt wurde. Es ist unverständlich, warum diese Erhöhung nicht in Experiment Nr. 4 auftrat (dort im Mittel -4%).



Zumindest in den erstgenannten Experimenten scheint die Zahl der Kurvensegmente pro Kilometer für das Ausmaß an Turbulenz wichtiger zu sein als die Zahl der Pumpassagen. Dies ist eine erfreuliche Erkenntnis, weil die Schneckenpumpe im Hinblick auf die Naturnähe der Versuchsanlage als eher störend angesehen wurde.

Einfluss der Rauigkeit des Gewässergrundes

In vier Experimenten (Nr. 8, 9, 10 und 12) wurden die Ausgasungsgeschwindigkeiten in den mit Sediment gefüllten Rinnen (siehe Seite 52) mit denen in Rinne 3 bzw. 4 unter ansonsten identischen Bedingungen verglichen. Die Ergebnisse (siehe Abbildung 23 und Abbildung 24) zeigen eine deutliche Erhöhung der Ausgasungsgeschwindigkeiten, in der Rinne mit feinem Sediment um im Mittel 80%, in der mit grobem Sediment um im Mittel 90%. Dieser Effekt wird auf die erhöhte Schergeschwindigkeit u^* zurückgeführt, die den wasserseitigen Widerstand reduziert. Mit verschiedenen Werten für den Rauigkeitsparameter α (siehe Seite 98) kann dem Rechnung getragen werden.

In den Experimenten Nr. 9 und 10 war kaum ein Unterschied zwischen den Ausgasungsgeschwindigkeiten in den Rinnen mit feinem und grobem Sediment oder sogar eine tendenziell höhere Ausgasungsgeschwindigkeit in der Rinne mit feinem Sediment festzustellen.

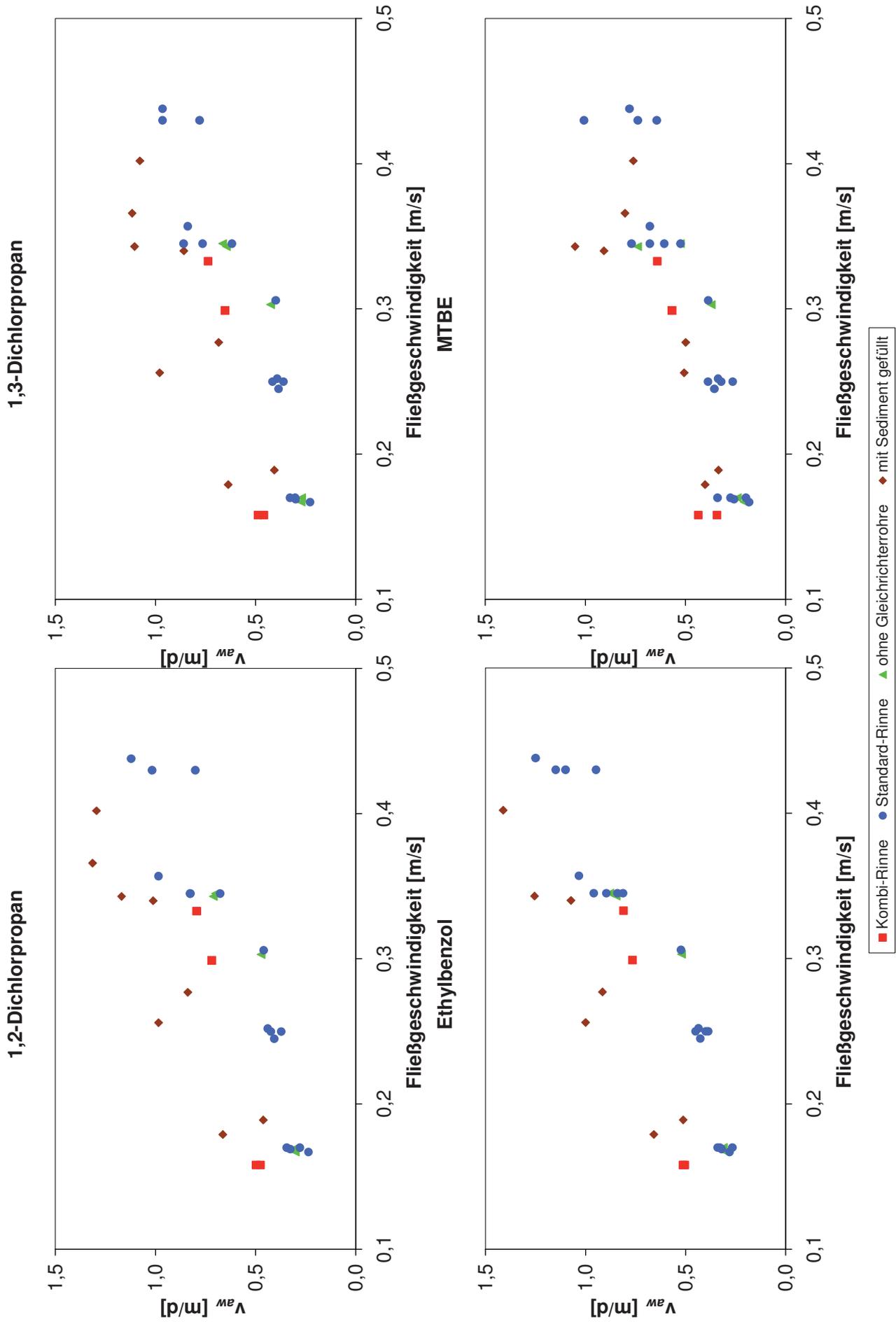


Abbildung 23: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen über die Fließgeschwindigkeit

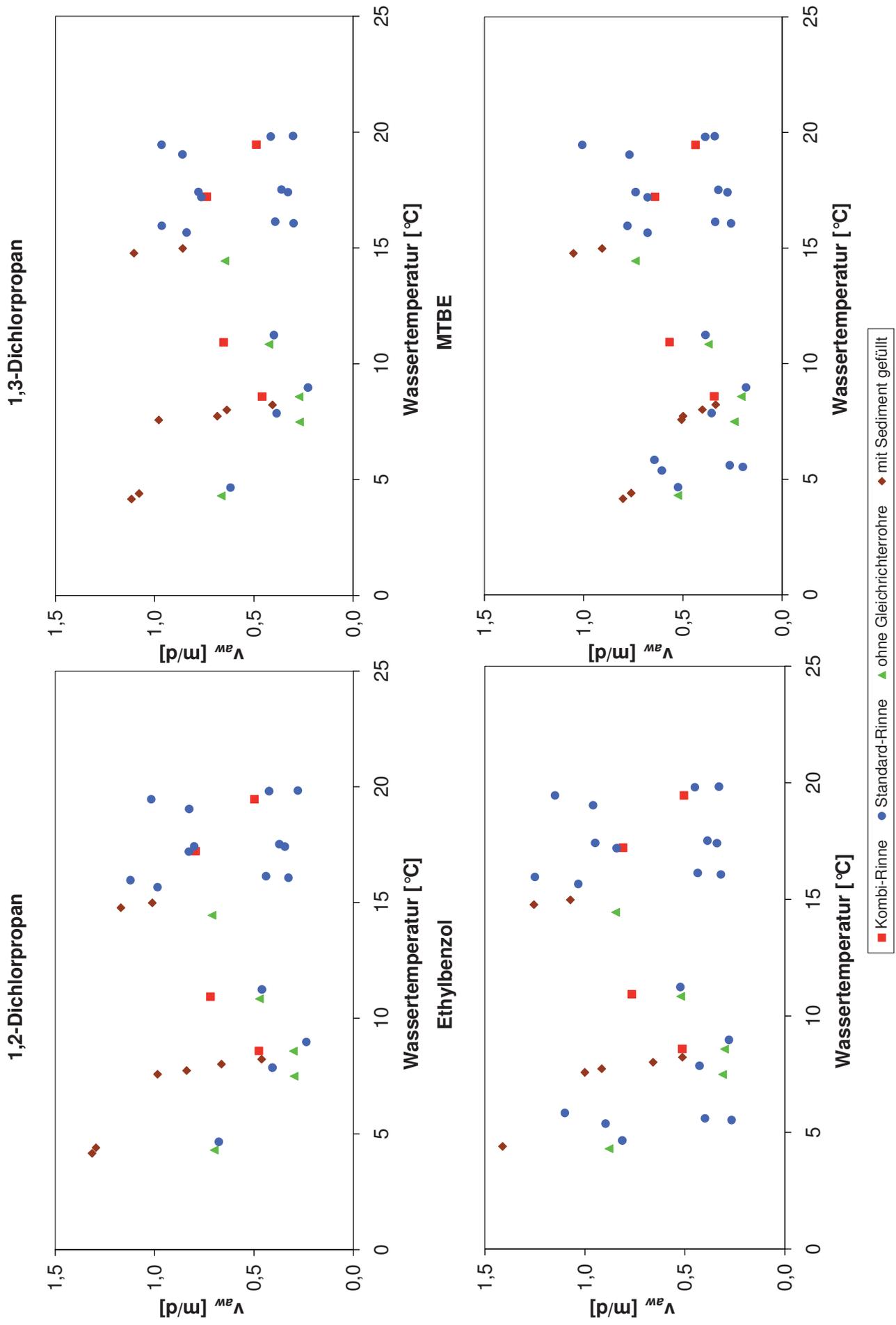


Abbildung 24: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten der leichtflüchtigen Substanzen über die Wassertemperatur

Einfluss der Fließgeschwindigkeit

Die Fließgeschwindigkeit wurde als Größe angesehen, die die Ausgasungsgeschwindigkeit von Substanzen erhöht, deren Ausgasung vorwiegend wasserseitig kontrolliert wird, die also einen $K_{aw} > 0.04$ haben. Die K_{aw} -Werte der untersuchten leichtflüchtigen Substanzen liegen über diesem Wert oder nur knapp darunter (bei MTBE; siehe Tabelle 3). Für alle vier Substanzen zeigen sich entsprechend positive Korrelationen (siehe Abbildung 23).

Für leichtflüchtige Substanzen wurde beobachtet, dass die Quotienten aus den Ausgasungsgeschwindigkeiten und der O_2 -Wiederbelüftung nahezu unabhängig von den Umweltbedingungen sind (siehe Kapitel 3.2.4). In diesem Fall sollten auch die Quotienten zwischen den Ausgasungsgeschwindigkeiten von leichtflüchtigen Substanzen untereinander halbwegs konstant sein. In der Tat weisen die Quotienten der Dichlorpropane gegen Ethylbenzol eine geringe Streuung auf: Für 1,2-Dichlorpropan $0,92 \pm 0,07$ und für 1,3-Dichlorpropan $0,86 \pm 0,09$ ($n=33$). Für MTBE gegen Ethylbenzol schwankt dieser Quotient aber zwischen 0,5 und 1,0 ohne mit der Fließgeschwindigkeit zu korrelieren (siehe Abbildung 25).

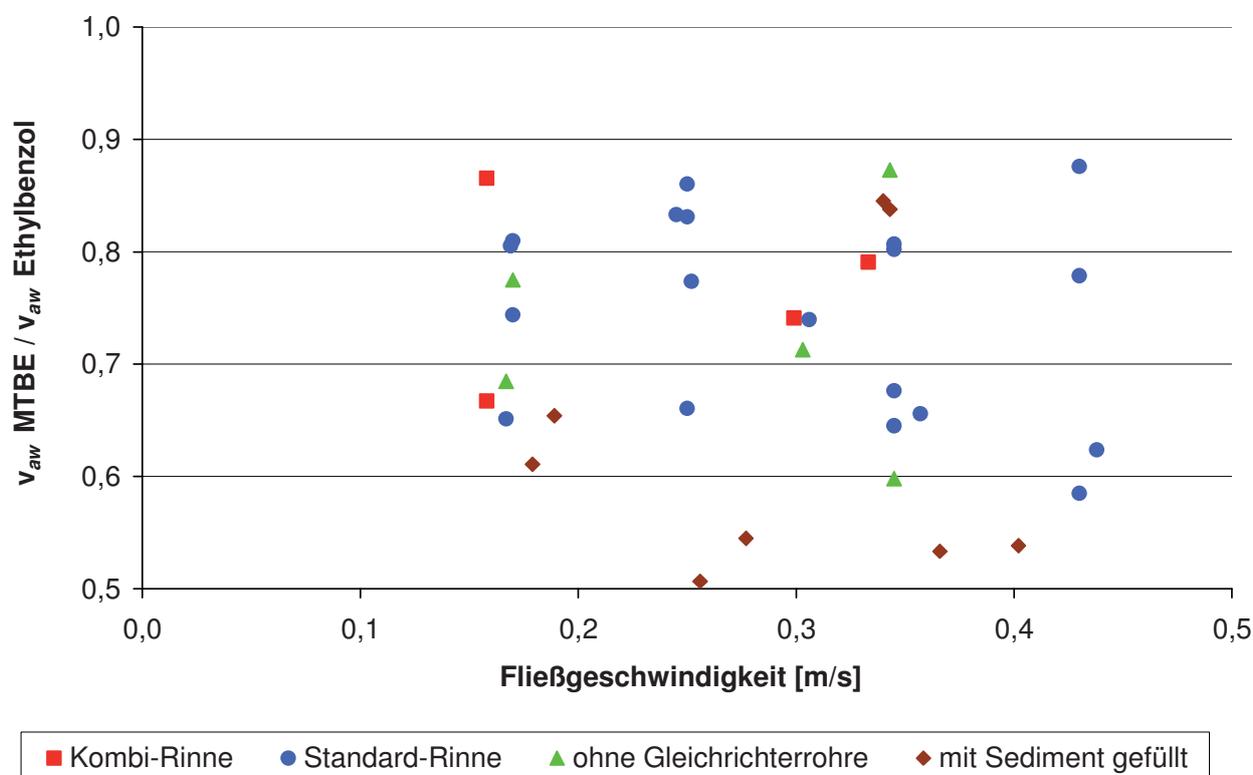


Abbildung 25: Quotient der Ausgasungsgeschwindigkeiten von MTBE und Ethylbenzol über die Fließgeschwindigkeit

Einfluss der Wassertemperatur

Ein Einfluss der Wassertemperatur auf die Ausgasung von wasserseitig kontrollierten Chemikalien ist durch die Temperaturabhängigkeiten der Diffusionskoeffizienten (siehe Kapitel 3.2.7) und der kinematischen Viskosität (siehe Kapitel 3.2.6) denkbar. Ein solcher Einfluss war in den durchgeführten Experimenten aber kaum erkennbar (siehe Abbildung 24). Die Diffusionskoeffizienten der einzelnen Substanzen sind relativ ähnlich. Jedoch zeigt der Quotient von MTBE gegen Ethylbenzol einen mit zunehmender Temperatur ansteigenden und dabei abflachenden Trend (siehe Abbildung 26).

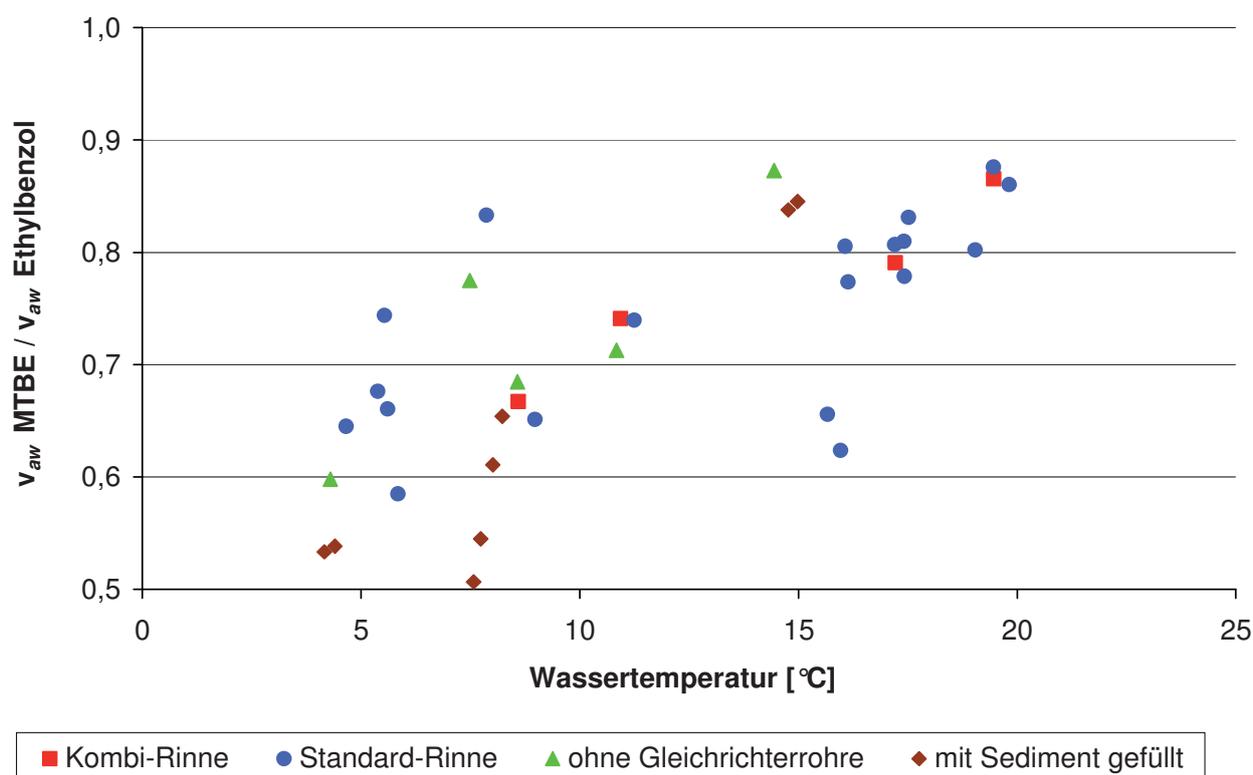


Abbildung 26: Quotient der Ausgasungsgeschwindigkeiten von MTBE und Ethylbenzol über die Wassertemperatur

Dieser Trend besteht ebenso in der veränderten Geometrie der Kombi-Rinne wie auch für Sediment-Füllungen. Die Einflüsse hieraus scheinen beide Substanzen also gleichermaßen zu treffen. Diesen experimentellen Befund haben Arp & Schmidt (2004) vorhergesagt und mit einer veränderten Relevanz der wasserseitigen wie auch luftseitigen Prozesse erklärt. Bei niedrigeren Temperaturen ist der K_{aw} von MTBE so gering, dass neben dem wasserseitigen Widerstand auch der luftseitige Widerstand zum Tragen kommt. Weil der K_{aw} von MTBE mit steigenden Temperaturen von 0,011 (5 °C) auf 0,029 (25 °C) zunimmt, wird umgekehrt der wasserseitige Widerstand wichtiger.



7.3.2. Ausgasungsgeschwindigkeiten der Alkohole

Die Auswertung aufeinander folgender Experimente (siehe Kapitel 6.11) erbrachte folgendes:

- E4-E6: Die Responsefaktoren waren im ersten Versuchsblock E4-E6 ausreichend stabil: Der Quotient aus Cyclopentanol und Cyclohexanol variiert um 5%, die Quotienten aus beiden Substanzen gegenüber dem IS d12-Cyclohexanol variieren nur um 1%. Die Bestimmtheitsmaße der Regressionen aus dieser kombinierten Auswertung waren mit über 95% besser als bei der Auswertung der einzelnen Experimente E4 bzw. E6 (dort stets unter 90%). Abbildung 27 zeigt beispielhaft die relative Abnahme der Cyclohexanol-Konzentrationen.

- E9-E10: Zur Stabilität der Responsefaktoren siehe Tabelle 10: Hierfür wurden die Daten aus E9 und E10 ausgewertet. Das R^2 einiger Regressionen hat sich auf über 90% verbessert.

Die hieraus gewonnenen Ratenkonstanten wurden in die Auswertung der Alkohole übernommen und in den Abbildungen mit (+) gekennzeichnet (Abbildung 29 bis Abbildung 34).

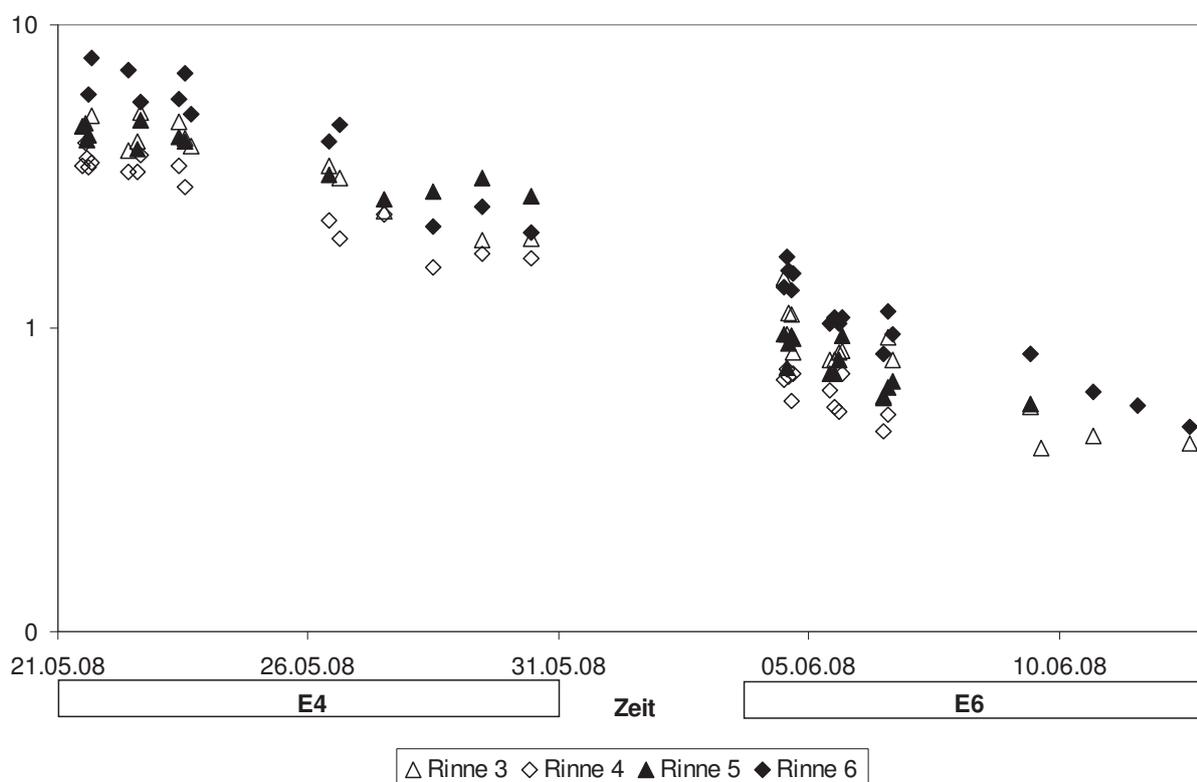


Abbildung 27: relative Abnahme der Cyclohexanol-Konzentrationen in den Experimenten E4 und E6 (Rückstellproben), logarithmische Skalierung

Die Abschätzung der Anzahl der messbaren Halbwertszeiten (siehe Seite 69) hatte bereits ergeben, dass die Bestimmung der Ratenkonstanten der zyklischen Alkohole mit dem



Versuchsaufbau (zu kurze Laufzeit der Versuche) entsprechend unsicher sein würde. Die Auswertung bestätigt dies: Je niedriger die ermittelte Ratenkonstante bzw. Ausgasungsgeschwindigkeit v_{aw} , desto größer ist der Standardfehler (Abbildung 28). Mit Hilfe der Excel-Funktion RKP wurden die Standardfehler⁴² für die Ratenkonstanten bzw. Ausgasungsgeschwindigkeiten ermittelt. Die Unsicherheiten bei der Analytik der Alkohole sind zum Teil größer als die Abnahme der Konzentration von einem zum nächsten Messzeitpunkt.

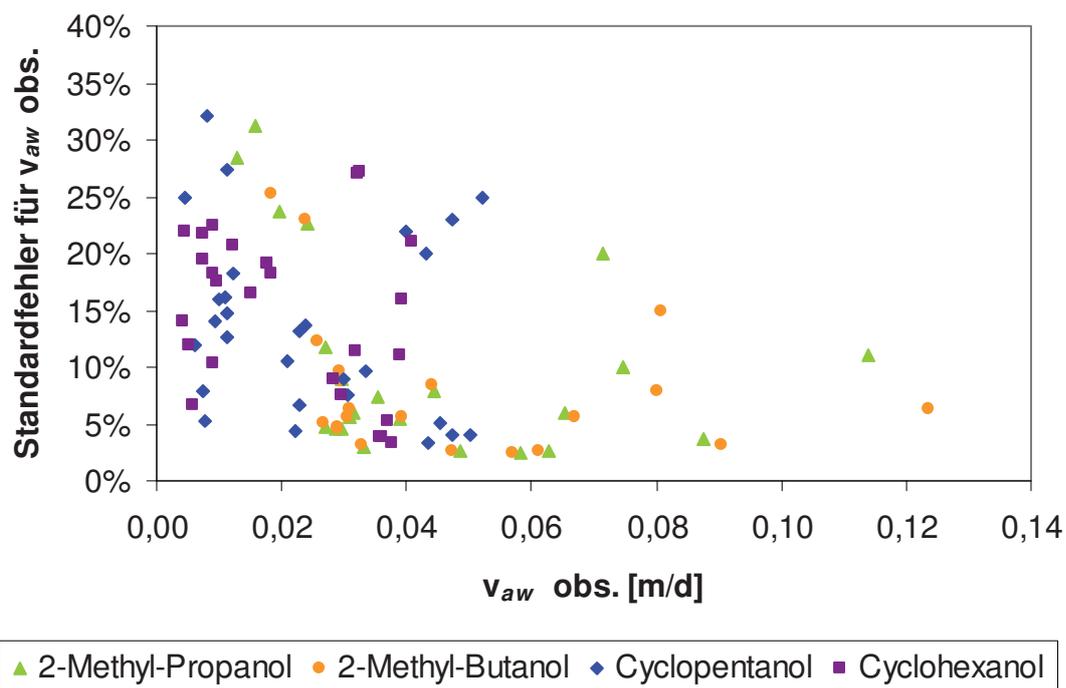


Abbildung 28: Standardfehler über die beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeit

Für die Alkohole konnten hinsichtlich der Einflüsse von Gleichrichterrohren und Kombi-Rinne keine definitiven Aussagen getroffen werden, da der mittlere Standardfehler bei den verzweigten Alkoholen mit 10% und bei den zyklischen Alkoholen mit 16% dafür zu hoch war. Es waren hier aber auch keine großen Unterschiede zu erwarten.

Für die Alkohole wird eine vorwiegend luftseitige Kontrolle der Ausgasung angenommen (siehe Seite 28 und Abbildung 1). Demnach vereinfacht sich Gleichung (4) zu

$$v_{aw} = v_a \cdot K_{aw}$$

⁴² Da nahezu alle Regressionen für die leichtflüchtigen Substanzen ein Bestimmtheitsmaß von über 90% aufwiesen, wurde hier auf die Berechnung der Standardfehler verzichtet. Das höchste R^2 ergab sich für 11 MTBE-Messwerte in Experiment 9, Rinne 5 mit einem Wert von 0,99996. Der Standardfehler für die Ratenkonstante beträgt hier lediglich 0,9%.



Die Temperaturkorrektur des K_{aw} erfolgte für jede Kombination aus Experiment und Substanz mit dem Linear Free Energy Relationships (LFER) –Ansatz (siehe Kapitel 8.2.1). In Abbildung 29 ist der Einfluss des K_{aw} auf die Ausgasungsgeschwindigkeiten qualitativ gut zu erkennen. Allerdings wird ebenso klar, dass weitere Einflussparameter eine Rolle spielen müssen.

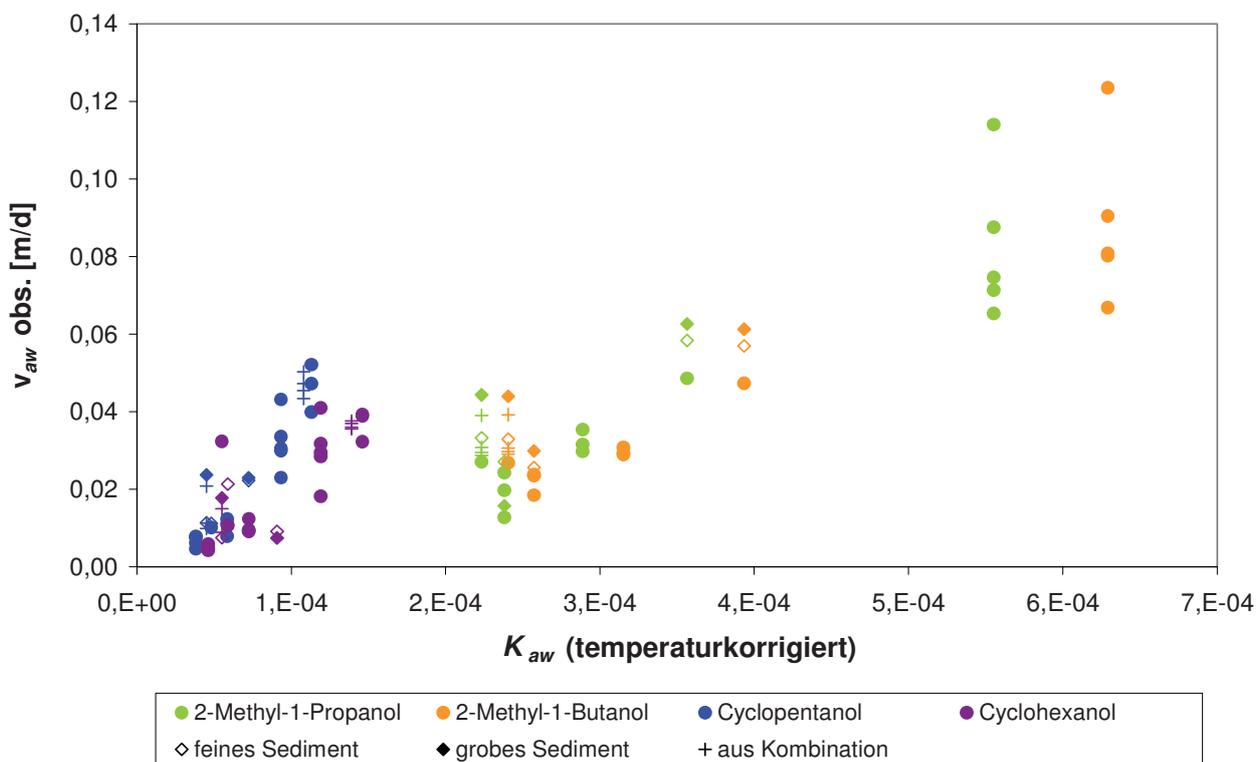


Abbildung 29: beobachtete Ausgasungsgeschwindigkeiten über den temperaturkorrigierten K_{aw}

Um diese Einflüsse herauszurechnen, wurden die Quotienten v_{aw} / K_{aw} gebildet, welche der luftseitigen Austauschgeschwindigkeit $v_{i,a}$ von Substanz i entsprechen müssten. Diese Quotienten wurden über

- die Wassertemperatur (siehe Abbildung 30)
- die Windgeschwindigkeit (siehe Abbildung 31)
- die Fließgeschwindigkeit (siehe Abbildung 32) und
- die Summe aus der extrapolierten Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe und der Fließgeschwindigkeit (siehe Abbildung 33) aufgetragen.

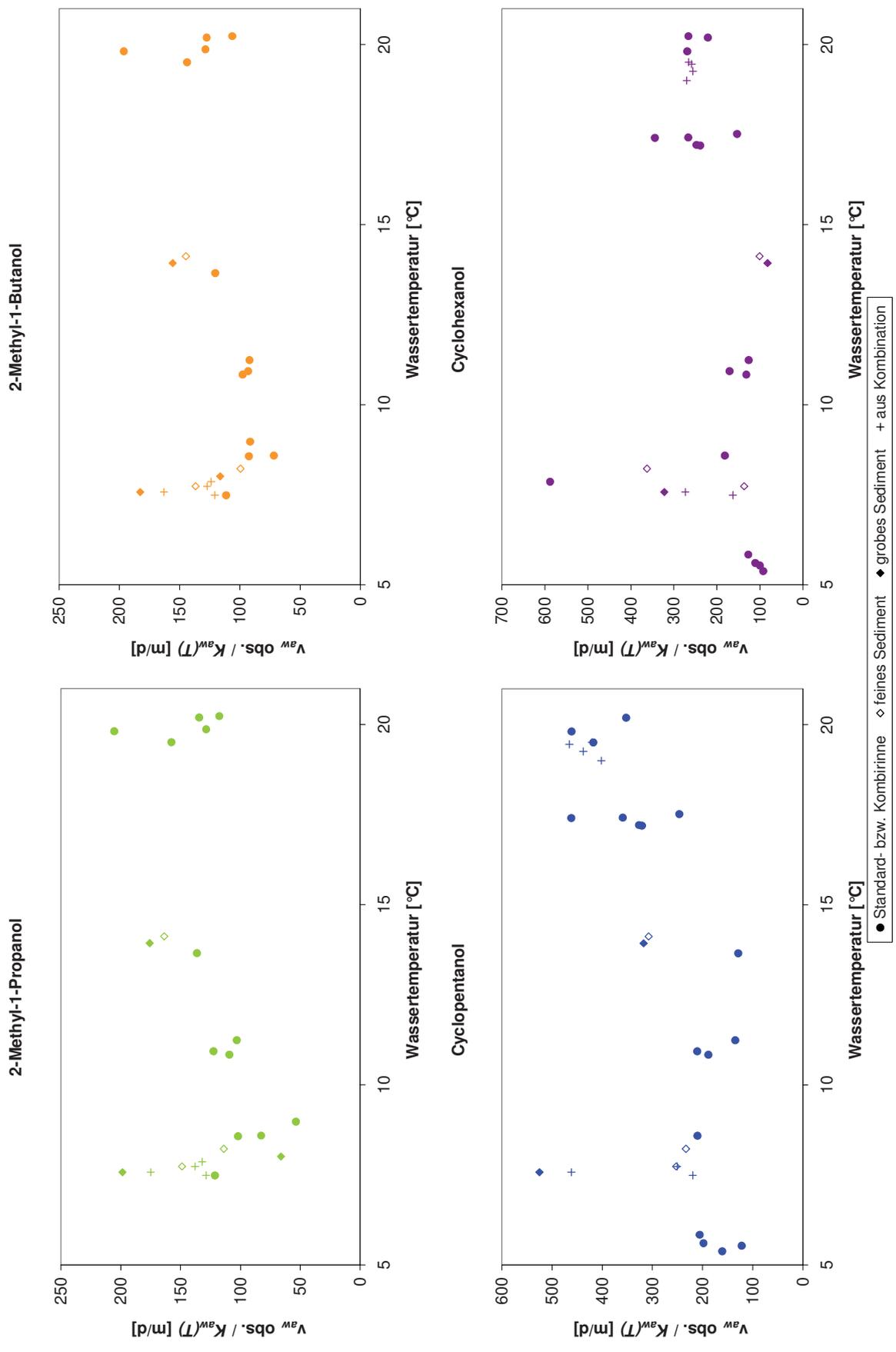


Abbildung 30: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Wassertemperatur.

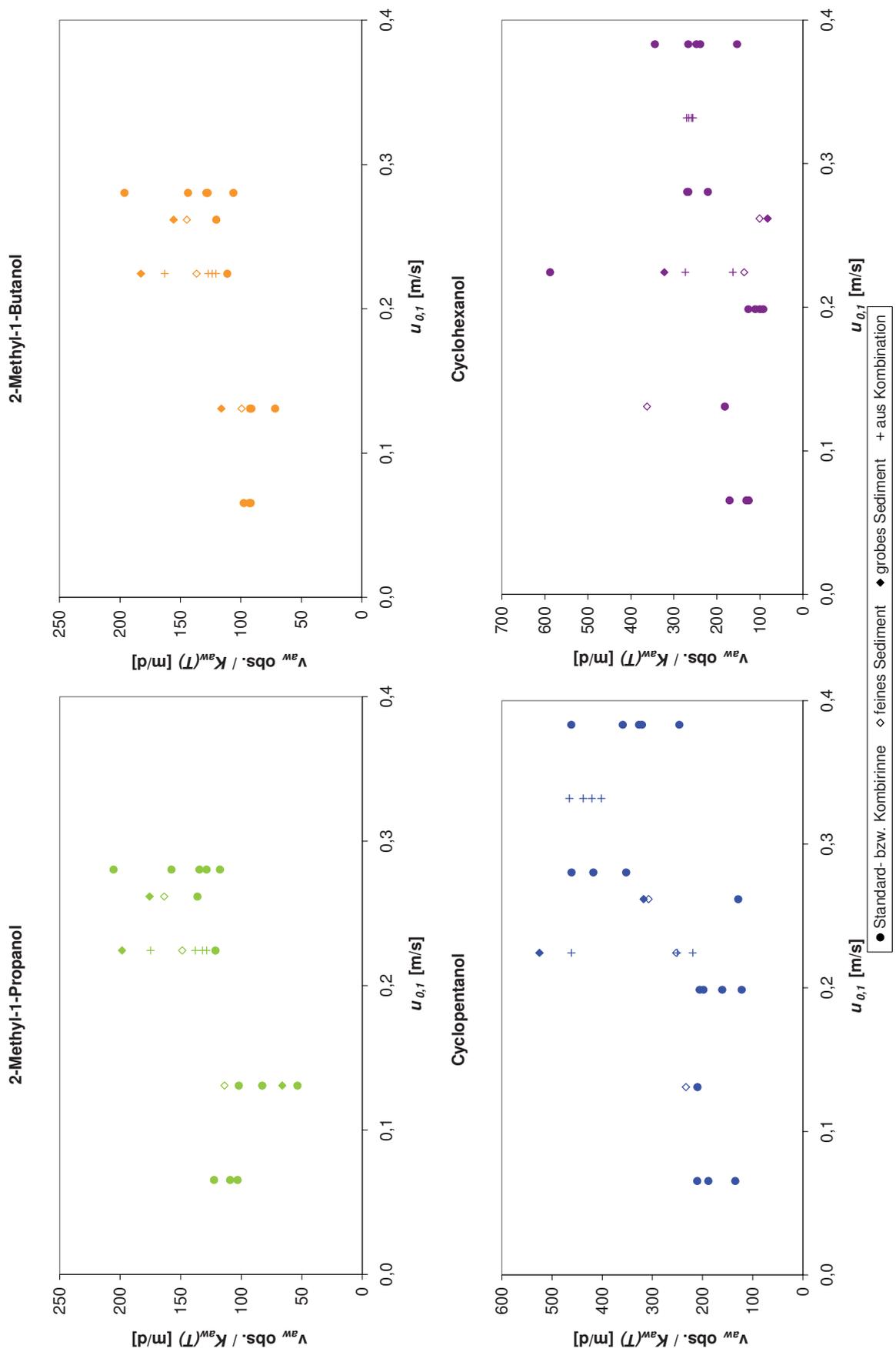


Abbildung 31: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über der extrapolierten Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe.

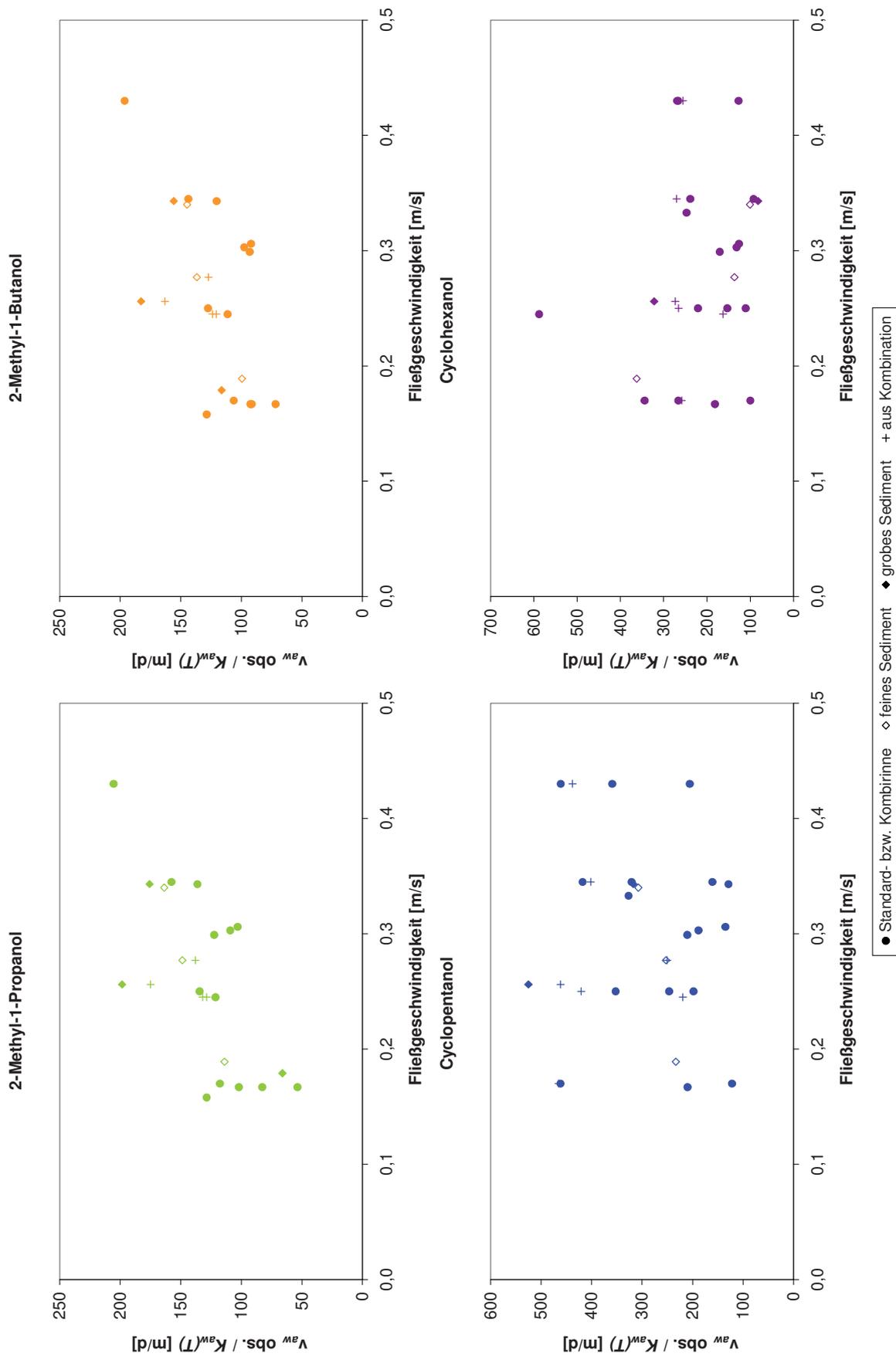


Abbildung 32: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Fließgeschwindigkeit.

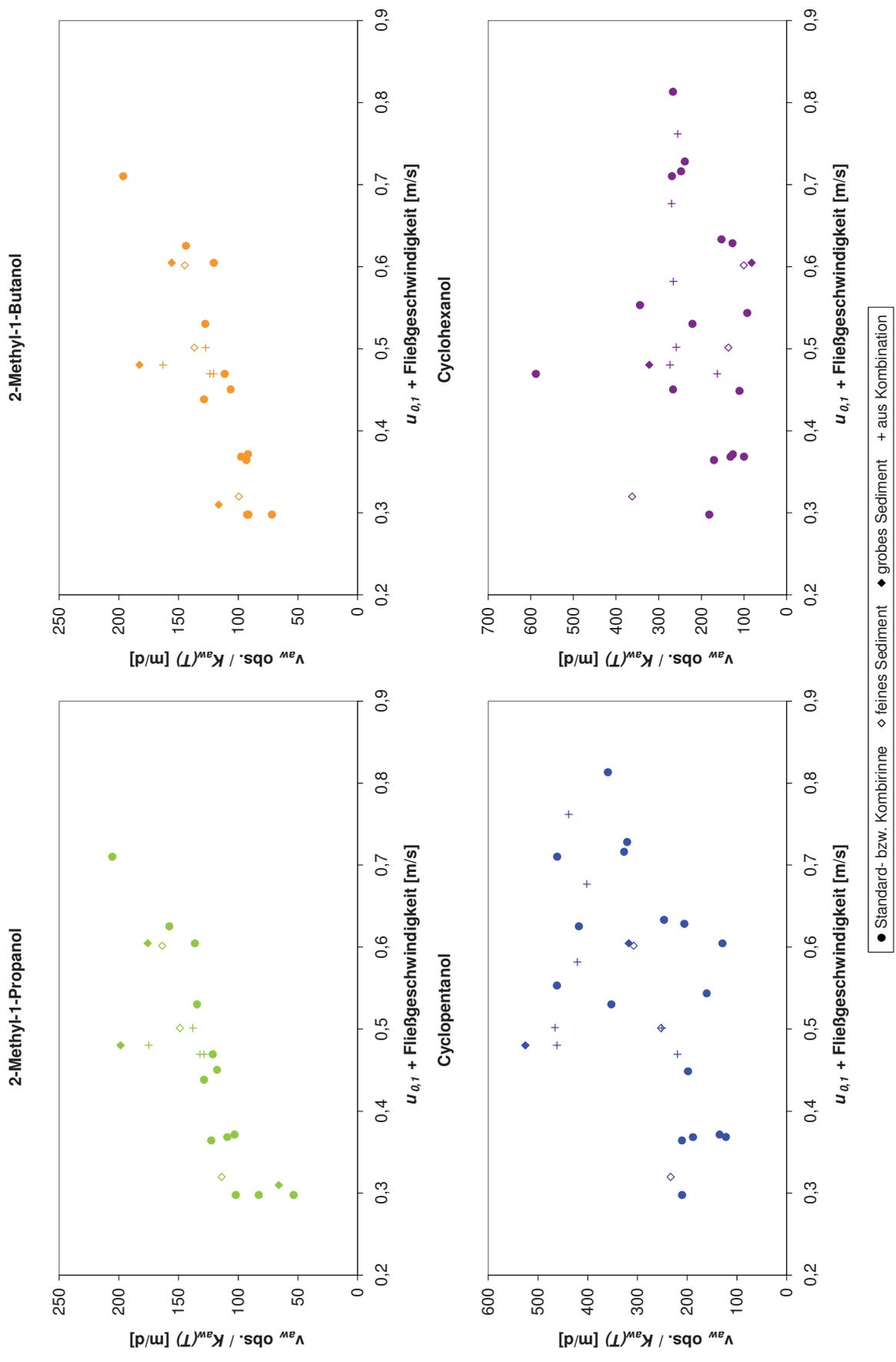


Abbildung 33: beobachtete luftseitige Austauschgeschwindigkeiten der Alkohole über die Summe aus der extrapolierten Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe und der Fließgeschwindigkeit.





Es gibt anscheinend keinen systematischen Temperatureffekt, der über die Temperaturabhängigkeit des K_{aw} hinausgeht (siehe Abbildung 30).

Da die Windgeschwindigkeit während Freiland-Experimenten nicht zu kontrollieren ist, war eine dahingehende Untersuchung anfangs nicht vorgesehen (stattdessen separate, überdachte Experimente mit Ventilatoren). Dieser Planung kam zugute, dass die Windgeschwindigkeiten durch die Rinnenwände deutlich vermindert wurden (siehe Seite 81). Auch wenn die Windgeschwindigkeiten naturgemäß eine hohe Schwankungsbreite aufwiesen, konnte letztlich für drei der beobachteten Alkohole ein geringfügiger Einfluss der Windgeschwindigkeit festgestellt werden (siehe Abbildung 31).

Für die verzweigten Alkohole ist zudem ein geringfügiger Einfluss der Fließgeschwindigkeit zu erkennen (siehe Abbildung 32). Für sie verbessern sich die Bestimmtheitsmaße noch, wenn die luftseitige Austauschgeschwindigkeit über die Summe⁴³ der beiden Geschwindigkeiten aufgetragen wird (siehe Abbildung 33 und Tabelle 12).

Tabelle 12: Bestimmtheitsmaße R^2 für lineare Regressionen der Scatterplots in

- Abbildung 31: über die extrapolierte Windgeschwindigkeit in 0,1 m Höhe $u_{0,1}$
- Abbildung 32: über die Fließgeschwindigkeit \bar{u}
- Abbildung 33: über die Summe aus $u_{0,1}$ und \bar{u}

Substanz	$u_{0,1}$	\bar{u}	$u_{0,1} + \bar{u}$	u^*
2-Methyl-1-Propanol	0,40	0,50	0,71	0,49
2-Methyl-1-Butanol	0,46	0,36	0,65	0,48
Cyclopentanol	0,30	0,02	0,22	0,11
Cyclohexanol	0,05	0,05	0,00	⁴⁴

Der luftseitige Widerstand wird also nicht nur durch den eigentlichen Wind, sondern auch durch den relativen Wind der Wasserströmung indirekt vermindert.

Einschränkend muss darauf hingewiesen werden, dass für die verzweigten Alkohole Daten bei hohen Fließgeschwindigkeiten und gleichzeitig niedrigen Temperaturen fehlen, da beide Alkohole erst ab Experiment 6 in das Programm aufgenommen wurden (siehe Tabelle 10.2.1 im Anhang).

⁴³ Wegen der hohen Standardfehler bei den Alkoholen wurde hier auf eine ungenaue Modellanpassung mittels Regressoren wie in Gleichung (42) verzichtet.

⁴⁴ keine sinnvolle Regression, da negative Steigung



Die theoretisch zu erwartende luftseitige Austauschgeschwindigkeit kann mit Gleichung (15) von (Mackay und Yeun, 1983) über das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten mit Wasser als Referenzsubstanz abgeschätzt werden. Die Diffusionskoeffizienten der Referenzsubstanzen wurden über das Verhältnis ihrer Molekulargewichte abgeschätzt (siehe Gleichung (30) in Kapitel 3.2.7) und so justiert, dass der für Ethylbenzol bekannte Wert getroffen wird. Der D_{a,H_2O} beträgt bei 25.1 °C $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ (Fuller und Schettler, 1966). Für jedes Experiment wurde mit Gleichung (14) und der auf 10 m Höhe extrapolierten (Gleichung (13)), mittleren Windgeschwindigkeit in Rinnenhöhe⁴⁵, die luftseitige Austauschgeschwindigkeit von Wasser v_{a,H_2O} berechnet. Nach Multiplikation mit dem K_{aw} ergibt sich wieder die Ausgasungsgeschwindigkeit v_{aw} .

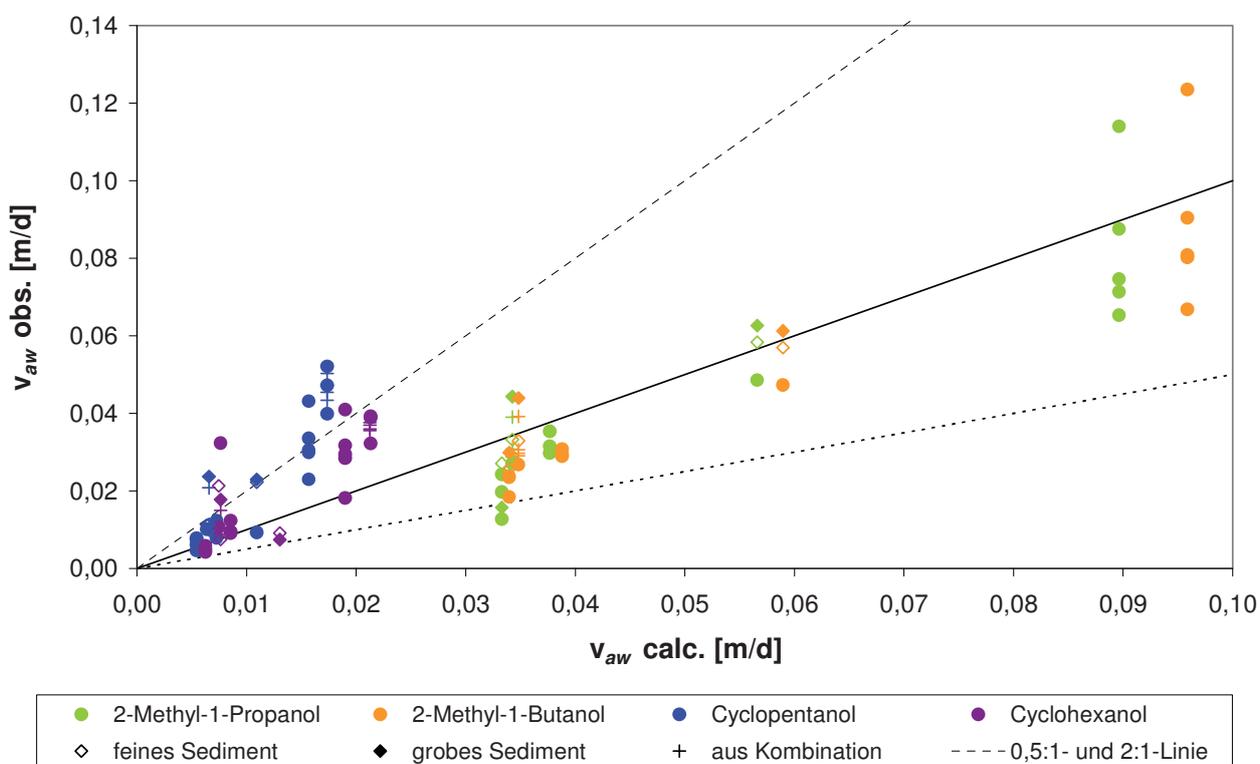


Abbildung 34: Vergleich der berechneten (v_{aw} calc.) und beobachteten (v_{aw} obs.) Ausgasungsgeschwindigkeiten der verzweigten und zyklischen Alkohole

⁴⁵ Für E1 musste dieser Wert mit der schlechten (siehe Seite 81) Regression ($u_{0,15} = 0,084 \cdot u_6$) aus der Windgeschwindigkeit in 6 m Höhe grob geschätzt werden, weil die Windsensoren noch nicht installiert waren.



Abbildung 34 zeigt, dass die beobachteten Ausgasungsgeschwindigkeiten der verzweigten Alkohole mit deren berechneten Ausgasungsgeschwindigkeiten im Rahmen des Faktor-Zwei-Korridors zusammenpassen. Die beobachteten Ausgasungsgeschwindigkeiten der zyklischen Alkohole liegen oft über den berechneten Ausgasungsgeschwindigkeiten (siehe auch den relativen Bias in Tabelle 13). Die Beeinträchtigung der verzweigten Alkohole durch biologischen Abbau scheint geringfügig zu sein, sonst hätten mehr Datenpunkte deutlich über der 1:1-Diagonalen liegen müssen⁴⁶. Bei den verzweigten Alkoholen wurden innerhalb eines Experiments in den mit Sediment gefüllten Rinnen häufig höhere Ausgasungsgeschwindigkeiten gemessen. Es überrascht, dass auch die Ausgasung der luftseitig kontrollierten Alkohole durch die erhöhte Rauigkeit deutlich gefördert wird.

Tabelle 13: Modellgüte⁴⁷ der Gleichung (15) für verschiedene Alkohole ohne Anpassung von Regressoren (siehe auch Abbildung 34)

Modellgüte	CV(RMSE)	Bias _{rel}
2-Methyl-1-Propanol	27%	- 24%
2-Methyl-1-Butanol	26%	- 20%
Cyclopentanol	71%	+ 43%
Cyclohexanol	54%	+ 20%

⁴⁶ Dies konnte für die unverzweigten Alkohole beobachtet werden. Obwohl auch biologischer Abbau temperaturabhängig ist, waren Temperatureffekte über die Temperaturabhängigkeit des K_{aw} hinaus nur undeutlich.

⁴⁷ Der CV(RMSE) ist der RMSE aus Gleichung (39) dividiert durch den Mittelwert der beobachteten Werte O_i . Zum Bias_{rel} siehe Gleichung (40).



8. Diskussion

8.1. Vergleich mit bisherigen experimentellen Untersuchungen

Vergleicht man die v_{aw} -Werte für Ethylbenzol und 1,2-Dichlorpropan aus dieser Arbeit (siehe Tabelle 14) mit denen aus der Literatur (siehe Tabelle 1), fällt auf, dass in dieser Arbeit sehr niedrige Werte zustandekamen.

Die Werte für 1-Hexanol and 1-Octanol lagen zwar in der gleichen Größenordnung, wurden aber wegen dem Verdacht auf biologischen Abbau verworfen (siehe Kapitel 4.2).

Tabelle 14: Bandbreite der in dieser Arbeit gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} und der resultierenden Halbwertszeiten in h bzw. d⁴⁸. Bei den Alkoholen mit Aufschlag bzw. Abzug der Standardfehler (siehe Seite 88)

Substanz	v_{aw} [m/d]	Halbwertszeiten
Ethylbenzol	0,27 – 1,41	4,0 – 21 h
1,2-Dichlorpropan	0,24 – 1,25	4,7 – 24 h
1,3- Dichlorpropan	0,23 – 1,12	5,0 – 25 h
MTBE	0,18 – 0,99	4,9 – 32 h
2-Methyl-1-Propanol	0,017 – 0,10	2,0 – 15 d
2-Methyl-1-Butanol	0,023 – 0,12	1,8 – 10 d
Cyclopentanol	0,006 – 0,048	3,1 – 40 d
Cyclohexanol	0,005 – 0,036	4,9 – 45 d

8.2. Anpassung mathematischer Modelle

Als **Modell für den wasserseitigen Widerstand** wurde Gleichung (23) herangezogen, also das small-eddy-Modell⁴⁹ kombiniert mit dem Grenzschichtmodell:

$$v_w = k_1 \cdot (D_w)^{1/2} \cdot (u^*)^{3/4} \cdot (v \cdot r_h)^{-1/4} \quad (23)$$

Es wurden Regressionen mit v_w als Regressanden durchgeführt. Die Konstante k_1 ist der erste Regressor. Die Diffusionskoeffizienten in Wasser D_w wurden mit der Formel von (Hayduk & Laudie, 1974) (Gleichung (32)) abgeschätzt. Da in den Rinnen ein Fließgefälle fehlt, wird für die Berechnung der Schergeschwindigkeit u^* Gleichung (18b)

⁴⁸ Bei einer Fließgeschwindigkeit von 1 m/s würde dies bei leichtflüchtigen Referenz-Chemikalien einer Fließstrecke oder sogenannten Halbwertslänge von etwa 20-100 km und bei den Alkoholen einer von etwa 200-4000 km entsprechen.

⁴⁹ Auch wenn der für das grobe Sediment geschätzte Wert d^* (siehe Gleichung (21) mit $240-1056 > 136$ ist, hat die Anwendung des large-eddy-Modells keine Verbesserung der Modellgüte gebracht.



herangezogen. Der dimensionslose Parameter für die Flussbettrauhigkeit α geht für fünf verschiedene Aufbauten (Standard-Rinne mit bzw. ohne Gleichrichterrohre, Kombi-Rinne, grobes Sediment, feines Sediment) als weiterer Regressor ein. Die kinematische Viskosität von Wasser ν bei einer bestimmten Temperatur kann aus dem Quotienten aus dynamischer Viskosität und Dichte abgeschätzt werden, für beides liegen in der Literatur für verschiedene Temperaturen Werte vor. In Flüssen, die um ein Vielfaches breiter als tief sind, entspricht der hydraulische Radius r_h etwa der mittleren Wassertiefe. Für den annähernd parabelförmigen Querschnitt der Rinnen mit einer Breite B und Wasserstand h kann r_h folgendermaßen berechnet werden:

$$r_h = \frac{2 \cdot B^2 \cdot h}{3 \cdot B^2 + 8 \cdot h^2} \quad (41)$$

Für die verschiedenen Wasserstände in den einzelnen Experimenten ergeben sich für r_h Werte zwischen 0,19-0,23 m.

Gemäß Gleichung (23) sollten sich die wasserseitigen Geschwindigkeiten zweier ausschließlich wasserseitig begrenzter VVOC's wie die Wurzel ihrer Diffusionskoeffizienten zueinander verhalten. Der Diffusionskoeffizient von 1,2-Dichlorpropan ist um etwa 5% höher als der von dessen Isomer 1,3-Dichlorpropan. Dies müsste demnach bedeuten, dass bei ausschließlich wasserseitiger Kontrolle die Ausgasungsgeschwindigkeit von 1,2-Dichlorpropan um etwa 2,5% höher ist. Die Ergebnisse aus den Experimenten zeigen aber, dass dessen v_{aw} um $8 \pm 7\%$ höher ist. Wie schon bei MTBE scheint auch hier der luftseitige Widerstand eine gewisse Rolle zu spielen.

Diese Annahme soll für MTBE über folgende Abschätzung überprüft werden: Für MTBE gelangt man in der glatten Rinne ($\alpha \approx 20$), mit dem von Moog & Jirka (1999) angegebenen Wert für k von 0,161, bei 20 °C zu wasserseitigen Geschwindigkeiten im Bereich von $(5,7-11,4) \cdot 10^{-4}$ cm/s für den Bereich der eingestellten Fließgeschwindigkeiten. Die luftseitige Geschwindigkeit für MTBE beläuft sich gemäß Gleichung (15) mit einer über alle Experimente gemittelten u_{10} von 0,39 m/s bei 20 °C auf 0,043 cm/s. Zwischen den phaseninternen Geschwindigkeiten liegt also wegen des fließenden Mediums nur ein Faktor von etwa 40-80 und nicht einer von 1000 (siehe Seite 28), wie er für Seen plausibel ist (Schwarzenbach et al., 2003). Somit verschiebt sich auch der kritische K_{aw} , für den der Einfluss beider Widerstände auf die Gesamtgeschwindigkeit gleich ist. In Fließgewässern muss so schon ein K_{aw} von 0,03 wie für MTBE bei 20 °C als kritisch bezeichnet werden



(siehe auch Arp & Schmidt, 2004). Aus diesem Grund wird nun das Regressionsmodell um den luftseitigen Widerstand erweitert.

Als **Modell für den luftseitigen Widerstand** wurde Gleichung (15) um einen Term für die Fließgeschwindigkeit erweitert, wie es schon von Southworth (1979) (Gleichung (25)) vorgeschlagen wurde:

$$v_a = k_2 \cdot (u_{0,1} + \bar{u}) \cdot D_a^{2/3} \quad (42)$$

Diese Gleichung ist von den Dimensionen her nicht korrekt, so dass sich die Wahl der Einheiten auf die Größe der Konstanten k_2 auswirkt, welche hier als weiterer Regressor dient. Die Windgeschwindigkeit $u_{0,1}$ und die mittlere Fließgeschwindigkeit gehen in m/s ein, der Diffusionskoeffizient in m^2/s . Es ist davon auszugehen, dass zum einen die Beiträge von Wind- und Fließgeschwindigkeit auf den luftseitigen Widerstand nicht identisch sind und zum anderen auch bei einer Kombination aus Windstille und ruhendem Wasserkörper ein Mindestmaß an Ausgasung stattfindet. Wegen der schlechteren Datenbasis bei den Alkoholen wurde jedoch auf die Einführung weiterer Regressoren verzichtet.

Das komplette **Regressionsmodell** für die Ausgasungsgeschwindigkeit von organischen Chemikalien aus Fließgewässern hat demnach mit Blick auf Gleichung (4) folgende Form

$$\frac{1}{v_{aw}} = \frac{1}{k_1 \cdot (D_w)^{1/2} \cdot (u^*)^{3/4} \cdot (v \cdot r_h)^{-1/4}} + \frac{1}{K_{aw} \cdot k_2 \cdot (u_{0,1} + \bar{u}) \cdot D_a^{2/3}} \quad (43)$$

K_{aw} , D_a und D_w sind temperaturabhängig, darum muss hier jeweils eine entsprechende Korrektur vorgenommen werden, die im Folgenden beschrieben wird.

8.2.1. Temperaturkorrekturen

Für den **Luft-Wasser-Verteilungskoeffizienten** K_{aw} gestaltet sich die Temperaturkorrektur aufwendiger. Nur für MTBE waren K_{aw} -Daten für unterschiedliche Temperaturen auffindbar (Fischer et al., 2004). Es wurden pp-LFER-Gleichungen (poly-parameter Linear Free Energy Relationships) zur Abschätzung eingesetzt (Goss, 2006), die für eine Substanz x folgende Form haben:

$$\log K_{aw,x} = v \cdot V_x + a \cdot A_x + b \cdot B_x + s \cdot S_x + l \cdot L_x + c \quad (44)$$

Die Großbuchstaben stehen hier für sogenannte ‚solute descriptors‘, welche für eine Substanz die Fähigkeit beschreiben, mit anderen Substanzen (wie dem Lösungsmittel Wasser) Wechselwirkungen einzugehen. Sie wurden für eine große Zahl von Substanzen



in der wissenschaftlichen Literatur veröffentlicht und können entsprechenden Tabellen entnommen werden. Eine Beschreibung der Parameter befindet sich in Tabelle 15.

Tabelle 15: Notation der ‚solute descriptors‘ für pp-LFER-Gleichungen

Deskriptor	Symbol	altes Symbol
Wasserstoffbrückenacidität	<i>A</i>	$\Sigma\alpha_2^H$
Wasserstoffbrückenbasizität	<i>B</i>	$\Sigma\beta_2^H$
Molekülvolumen nach (Abraham & McGowan, 1987) ⁵⁰	<i>V</i>	V_X
Polarisierbarkeit	<i>S</i>	π_2^H
Verteilungskonstante Hexadecan-Luft (logarithmiert)	<i>L</i>	$\log L_{16}$
überschüssige molare Brechung	<i>E</i>	R_2

Die Kleinbuchstaben stehen für ‚phase descriptors‘, die das System (hier: Wasser/Luft) hinsichtlich des Ausmaßes der einzelnen Effekte beschreiben. Sie werden jeweils linear mit den zugehörigen Substanzparametern (‚solute descriptors‘) kombiniert. Die Kombinationen $e \cdot E$ und $l \cdot L$ sind in Gleichung (44) prinzipiell austauschbar, da sie sich auf die gleiche Eigenschaft beziehen. Die Phaseneigenschaften sind zusätzlich temperaturabhängig. Goss (2006) ermittelte für die K_{aw} -Gleichung (44) Werte für verschiedene Temperaturen in Schritten von 5 °C im Intervall 0 °C – 45 °C. Um den K_{aw} an die mittlere Wassertemperatur eines Experiments anzupassen, wurde zwischen den umliegenden Datenpunkten linear interpoliert.

Auch für die **Diffusionskoeffizienten** D_w der Referenz-Chemikalien war die verfügbare Literatur nicht sehr ergiebig. Es wurde die Regression von (Hayduk & Laudie, 1974) (Gleichung (32)) benutzt. Die abgeschätzten Werte stimmten gut mit den verfügbaren, gemessenen Werten überein.

Für die **Diffusionskoeffizienten** D_a wurde die Abschätzung von (Fuller et al., 1966) (Gleichung (29)) benutzt.

Für die Berechnung der hierfür benötigten **Molekülvolumen** wurde der Ansatz von (Abraham & McGowan, 1987) (Gleichung (28)) benutzt.

⁵⁰ siehe Gleichung (28)



8.2.2. Anpassung der Regressoren

Die gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten der VOCs wurden in Beziehung gesetzt zu den vorhergesagten Werten aus Gleichung (23) und dann, nach Hinzunahme des luftseitigen Widerstands, zu den Werten aus Gleichung (43). Die Eingangsparameter für diese Gleichungen wurden entweder gemessen (Mittelwerte von u , T_w und h), abgeschätzt (K_{aw} ⁵¹, D_a und D_w ; ν aus Tabellen) oder als Regressoren angepasst (k_1 , k_2 , fünf Flussbetrauigkeiten α für fünf verschiedene Aufbauten).

Für die Anpassung wurde die Solver-Routine von Excel mit dem linearen Gauss-Newton-Algorithmus eingesetzt (siehe Gleichung (39)). Um eine bessere Vergleichbarkeit zwischen den einzelnen Datensätzen zu gewährleisten, wurde der RMSE mit dem Mittelwert der beobachteten Ausgasungsgeschwindigkeiten normalisiert.

Vorhersage von Austausch- bzw. Ausgasungsgeschwindigkeiten für die VOCs

Weil die Ausgasung von MTBE in Abhängigkeit von der Temperatur mehr oder weniger stark durch den luftseitigen Widerstand beeinflusst sein kann, wurden die MTBE-Daten vorerst nicht zur Anpassung der sechs Regressoren (k_1 und fünf Flussbetrauigkeiten α) verwendet. Für Ethylbenzol, 1,2- und 1,3-Dichlorpropan standen insgesamt 103 Datensätze aus den einzelnen Experimenten zur Verfügung.

Die beste Anpassung von Gleichung (23) konnte mit einem Wert von 0,140 für k_1 erreicht werden – also niedriger als der von Moog & Jirka (1999) angegebene Wert von 0,161. Die fünf Parameter für die Flussbetrauigkeit α passten zu der in der Literatur angegebenen Bandbreite von 10 (rauhes Flussbett) bis 20 (ebenes Flussbett) (siehe zweite Spalte von Tabelle 16). Auch die leicht erhöhte Turbulenz in der Kombi-Rinne spiegelt sich in einem etwas niedrigeren α wieder.

Tabelle 16: Parameter für die Flussbetrauigkeit α für die fünf verschiedenen Aufbauten

Aufbau	α für Gl. (23)	α für Gl. (43)
Rinne ohne Gleichrichterrohre	22,1	22,0
Standard-Rinne	19,8	20,2
Kombi-Rinne	17,1	14,2
Rinne mit feinem Sediment	12,3	11,3
Rinne mit grobem Sediment	10,2	8,7

⁵¹ Als Ausnahme wurden die K_{aw} -Werte für MTBE den Messungen von (Fischer et al., 2004) entnommen.



In Abbildung 35 sind die gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten (v_{aw}) über die vorhergesagten wasserseitigen Austauschgeschwindigkeiten (v_w) aufgetragen. Im Allgemeinen konnte eine gute Übereinstimmung erzielt werden.

Anschließend wurden die MTBE-Daten ohne Neuanpassung der Regressoren hinzugenommen. Aus Abbildung 35 wird ersichtlich, dass die v_w -Werte von MTBE die gemessenen v_{aw} -Werte stets überschätzen, mit einem Bias von -30%. Dies ist nicht verwunderlich, da für MTBE der luftseitige Widerstand eine Rolle spielen sollte. Eine genauere Betrachtung von Abbildung 35 offenbart jedoch, dass auch die v_w -Werte der Dichlorpropane tendenziell überschätzt werden, was sich in einem Bias von -8% bzw. -13% niederschlägt (siehe Tabelle 17). Mit kleiner werdendem K_{aw} nimmt der negative Bias (also die Überschätzung) zu.

Tabelle 17: Regressoren und Modellgüte⁵² für die Anpassung der Gleichungen (23) und (43)

	Gleichung (23) ohne MTBE-Daten (n = 103)		Gleichung (43) mit MTBE-Daten (n = 140)	
beste Anpassung der Regressoren	k_1		k_1	k_2
	0,140		0,157	0,0140
Modellgüte	CV(RMSE)	Bias_{rel}	CV(RMSE)	Bias_{rel}
Ethylbenzol	30%	+ 7%	26%	+ 0,9%
1,2-Dichlorpropan	20%	- 8%	20%	+ 9%
1,3-Dichlorpropan	19%	- 13%	19%	+ 3%
MTBE	29%	- 30%	22%	+ 2%

Dann wurde eine Anpassung des kompletten Modells (Gleichung (43)) inkl. der MTBE-Daten (n = 140) vorgenommen. Hierbei ergab sich für k_1 ein nur geringfügig niedriger Wert als der von Moog & Jirka (1999) (0,157 ggü. 0,161). Die Flussbetrauhigkeiten behielten ihre plausible Reihenfolge (siehe dritte Spalte von Tabelle 16). Für Ethylbenzol und MTBE wurde die Modellgüte besser: Der Bias und der Variationskoeffizient des Fehlers verringerten sich (siehe Tabelle 17). Die Ergebnisse der besten Anpassung des kompletten Modells sind in Abbildung 36 dargestellt.

⁵² Der CV(RMSE) ist der RMSE aus Gleichung (39) dividiert durch den Mittelwert der beobachteten Werte O_i . Zum Bias_{rel} siehe Gleichung (40).

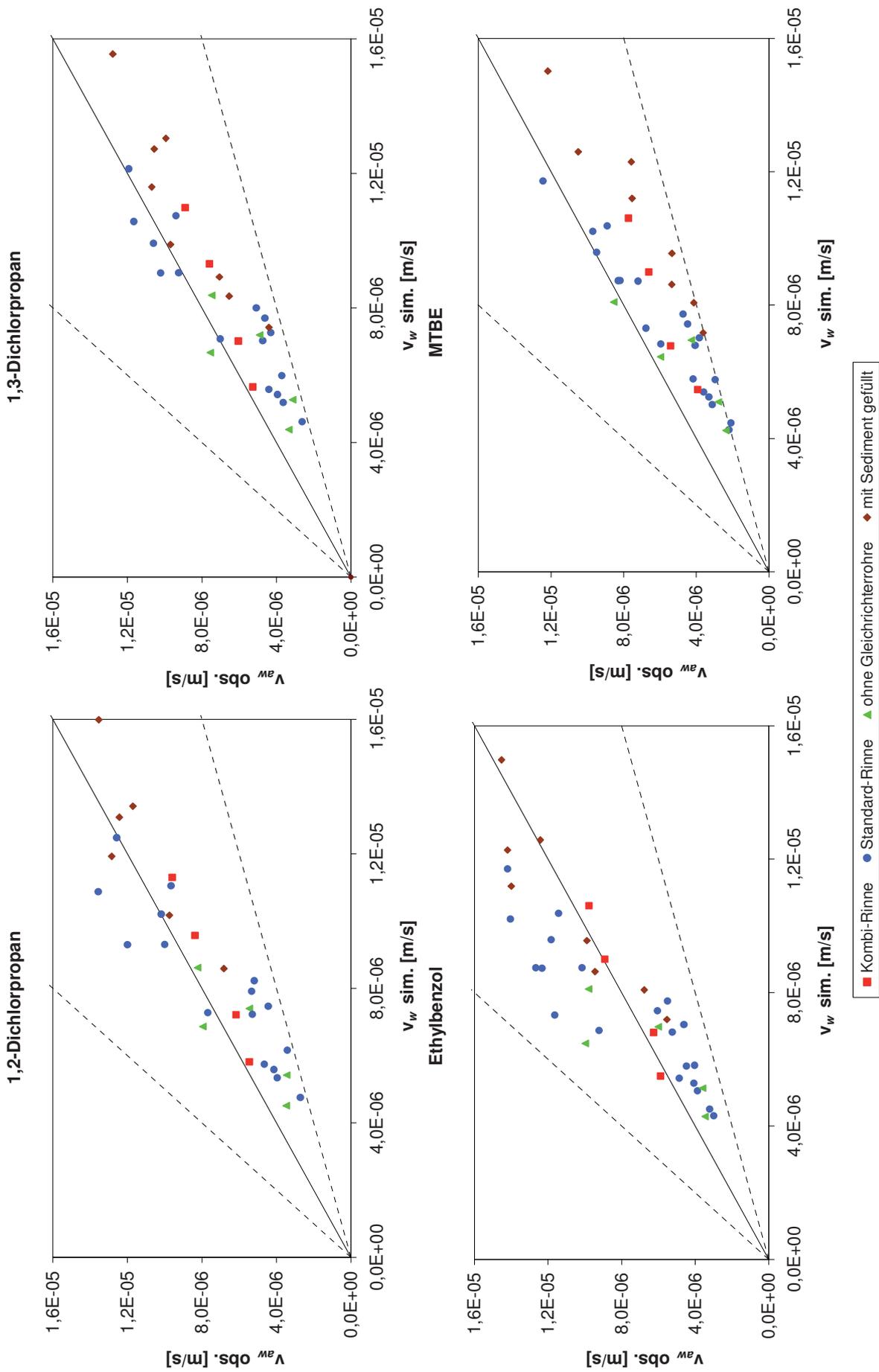


Abbildung 35: Vergleich der gemessenen Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} der leichtflüchtigen Substanzen mit den vorhergesagten wasserseitigen Austauschgeschwindigkeiten v_w

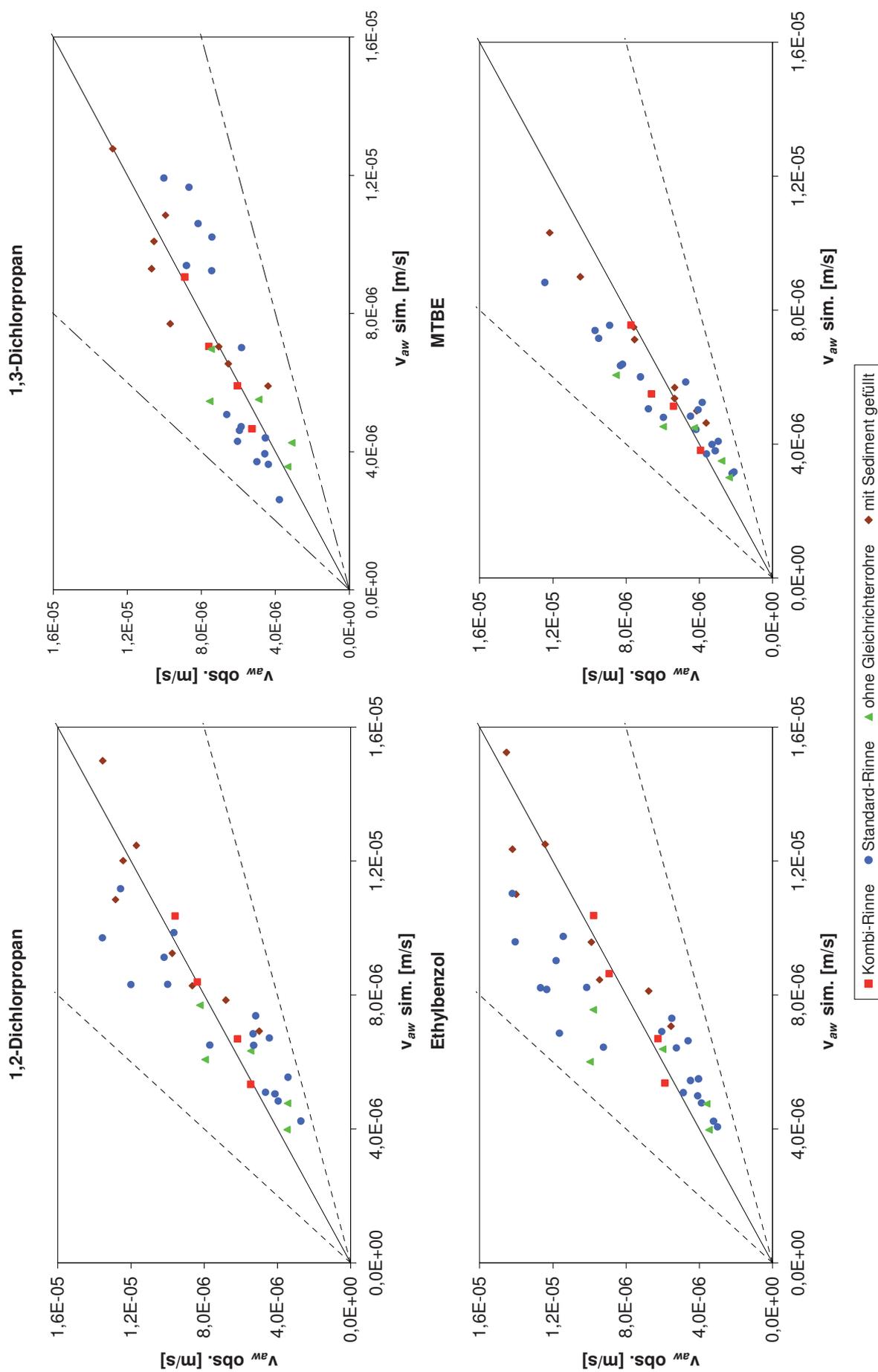


Abbildung 36: Vergleich der gemessenen und vorhergesagten Ausgasungsgeschwindigkeiten v_{aw} der leichtflüchtigen Substanzen



8.3. Unsicherheits- und Szenarioanalyse

Eine **Unsicherheitsanalyse** berücksichtigt Abbildungsfehler des Modells, die Unsicherheit von Parametern sowie deren natürliche Variabilität.

Eine erste Unsicherheit ist besonders beim Modell für den **luftseitigen** Widerstand gegeben, weil dieser bei den leichtflüchtigen Substanzen nur einen geringen Anteil am Gesamtwiderstand ausmacht und bei den Alkoholen die Datenbasis schlechter war. Darum wurde auch auf die Einführung weiterer Regressoren verzichtet (siehe Seite 99). Die additive Verknüpfung von Wind- und Fließgeschwindigkeit ist lediglich als Vorschlag zu verstehen und k_2 ist eher unsicher. Problematisch ist weiterhin die hohe natürliche Variabilität der Windgeschwindigkeit (auf Rinnenhöhe VK 88% bzw. 104%).

Das Modell für den **wasserseitigen** Widerstand hat den Vorteil mechanistisch begründet zu sein. Jedoch führte eine versuchsweise Variation des Exponenten der Schergeschwindigkeit von $3/4$ auf $5/4$ zu einer etwas besseren Anpassung des Modells. Auch auf eine dahingehende Änderung des Modells wurde vorerst verzichtet, weil es dann nicht mehr einheitenkonsistent wäre. Ein unsicherer Parameter ist hier die Flussbetrauigkeit α , weil sie nicht direkt messbar ist und sich erst aus den Regressionen ergibt. Weiterhin gibt es Unsicherheit bei den beiden Diffusionskoeffizienten.

Für die **Szenarioanalyse** wurden die Eingangsparameter einzeln variiert, einmal in einer Bandbreite, wie sie bei den Experimenten auftraten, dann in einer Bandbreite, wie sie global vorstellbar ist (siehe Tabelle 18 und Tabelle 19).

Der weitaus sensitivste Eingangsparameter ist der K_{aw} , der über mehrere Größenordnungen variieren kann. Er entscheidet so auch darüber, ob die Ausgasung einer Substanz mehr einer wasser- oder einer luftseitigen Kontrolle unterliegt. Dies motiviert eine entsprechende Fallunterscheidung für die Szenarioanalyse:

a) **luftseitige** Kontrolle der Ausgasung: Hier hat die substanzspezifische (siehe Abbildung 38) Temperaturabhängigkeit des K_{aw} den größten Einfluss, der deutlich größer ausfällt als alle anderen Temperatureffekte. In den Experimenten hat die Windgeschwindigkeit nur deshalb einen größeren Einfluss als die Fließgeschwindigkeit, weil die Bandbreite der vorkommenden Windgeschwindigkeiten größer als die Bandbreite der eingestellten



Fließgeschwindigkeiten ausfiel. D_a hat über das Molgewicht nur einen geringen Einfluss und seine Temperaturabhängigkeit ist ebenfalls gering.

b) **wasserseitige** Kontrolle der Ausgasung: Auch D_w hat über das Molekylvolumen nur einen geringen Einfluss, seine Temperaturabhängigkeit ist aber größer als für D_a . Weil die Fließgeschwindigkeit hier unabhängig von der Windgeschwindigkeit eingeht, hat sie hier trotz des Exponenten von 0,75 einen größeren Einfluss als bei der luftseitigen Kontrolle der Ausgasung. In den Experimenten wurde schon ein großes Spektrum der Flussbetrauigkeit abgedeckt. In einem natürlichen Gewässer ist sie nicht unabhängig von der Fließgeschwindigkeit, weil einmal die Fließgeschwindigkeit auf die Flussbetrauigkeit einwirkt (siehe Hjulström-Diagramm), und zum anderen die Flussbetrauigkeit dem Fließen einen Widerstand entgegensetzt. Der Einfluss der Wassertemperatur über die kinematische Viskosität ist gering. In den Experimenten spielte der hydraulische Radius kaum eine Rolle, weil der Querschnitt der Rinnen nicht variiert wurde und der Wasserstand nur wenig schwankte (siehe Abbildung 35).

Insgesamt lässt sich sagen, dass mit Ausnahme des K_{aw} die Variabilität der Umweltbedingungen eine größere Rolle für die Ausgasung spielt als die Variabilität der Substanzparameter.

Nebenbei zeigt die Szenarioanalyse, dass die Parameterunsicherheit bei den Diffusionskoeffizienten eher unbedeutend ist.

Tabelle 18: Parameterwahl für die Szenarioanalyse für die luftseitige Kontrolle der Ausgasung

Eingangsparameter	Einheit	Minimum		Maximum		v(Max.)/v(Min.)-1	
		global	in den Experimenten	Global	in den Exp.	global	global
K_{aw} (20 °C)	1	$4,0 \cdot 10^{-6}$ ⁵³	$1,1 \cdot 10^{-4}$ ⁵⁴	0,03 ⁵⁵	0,03 ⁵⁵	26276%	749900%
Temperatur	°C	0 ⁵⁶	4,2	21,4	35 ⁵⁷		
Temp. über K_{aw} ⁵⁸	-	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	$4,2 \cdot 10^{-3}$ ⁵⁹	289%	2371%
$U_{0,1}$	m/s	0	0	1	2 ⁶⁰	⁶¹ 333%	⁶¹ 200%
U	m/s	0	0,17	0,43	2,0 ⁶⁰	⁶¹ 66%	⁶¹ 200%
D_a (20 °C) ⁶²	m ² /s	$5,6 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-6}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$	21%	78%
Temp. über D_a ⁶³		18353	18849	20942	22664	7%	15%
Temp. insg.						317%	2744%

⁵³ Untergrenze für SVOCs. Darunter findet eher eine Aufkonzentrierung der Substanzen statt.

⁵⁴ für Cyclopentanol über pp-LFER

⁵⁵ kritischer Kaw, unterhalb dem der luftseitige Widerstand nicht zu vernachlässigen ist

⁵⁶ bei Eisbildung ist die Ausgasung gestört

⁵⁷ angelehnt an die höchste Jahresmitteltemperatur der Welt mit 34,6 °C, gemessen in Dallol (Äthiopien)

⁵⁸ für 1-Octanol, weil dort eine relativ hohe Temperaturabhängigkeit des K_{aw}

⁵⁹ von 20 °C aus linear interpoliert. Der K_{aw} dürfte eher noch höher liegen, weil die Steigung zunimmt.

⁶⁰ Obergrenze des SSR auf 0,1 m Höhe extrapoliert

⁶¹ für die Berechnung der Änderung wurde die jeweils andere Geschwindigkeit auf den Mittelwert von Minimum und Maximum gesetzt bzw. die Windgeschwindigkeit bei den Experimenten auf den Mittelwert der Mittelwerte der Windsensoren 1 und 2 (0,225 m/s)

⁶² mit Gleichung (30) über das Verhältnis der Molgewichte von Ethylbenzol zu Ethylarsindichlorid (175 g/mol), 1-Octanol (130 g/mol), 2-Methyl-1-Propanol (74 g/mol) bzw. Methylamin (31 g/mol)

⁶³ siehe Gleichung (29): $T^{1,75}$

Tabelle 19: Parameterwahl für die Szenarioanalyse für die wasserseitige Kontrolle der Ausgasung

Eingangsparameter	Einheit	Minimum		Maximum		v(Max.)/v(Min.)-1	
		global	in den Experimenten	Global	in den Exp.	global	global
Temperatur	°C	0 ⁵⁶	4,2	21,4	35 ⁵⁷		
D_w (20 °C) ⁶⁴	m ² /s	$7,3 \cdot 10^{-10}$	$8,8 \cdot 10^{-10}$	$1,0 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$	8%	50%
Temp. über D_w	⁶⁵	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$3,7 \cdot 10^{-4}$	$6,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-4}$	30%	47%
u	m/s	0,17 ⁶⁶	0,17	0,43	2,0 ⁶⁰	101%	537%
α ⁶⁷	-		8,7	22,1		101%	
u^*	m/s	0,008	0,008	0,049	0,231	304%	1181%
η ⁶⁸	kg/(m s)	$8,9 \cdot 10^{-4}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-3}$		
ρ (von Wasser) ⁶⁸	mg/cm ³	994,1	997,89	1000,13	999,84		
Temp. über v ⁶⁸	m ² /s	$9,0 \cdot 10^{-7}$	$9,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	12%	18%
r_h ⁶⁹	m	0,083	0,19	0,23	8,3	5%	216%
Temp. insg.						46%	74%

⁶⁴ mit Gleichung (32) für die mit Gleichung (28) ermittelten Molekülvolumen von 2-Hydroxybiphenyl (138 cm³/mol), Ethylbenzol (100 cm³/mol), 1,2-Dichlorpropan (78 cm³/mol) bzw. Methylamin (35 cm³/mol)

⁶⁵ siehe Gleichung (32): η ^{1,14}

⁶⁶ das small-eddy-Modell ist nur für Fließgewässer anwendbar. Darum wurde das Minimum nicht tiefer angesetzt.

⁶⁷ mit den Werten aus der Modellregression für die Rinne mit grobem Sediment und die Rinne ohne Gleichrichterrohre. Globale Bandbreite unbekannt.

⁶⁸ mit umgekehrter Reihenfolge der Wassertemperatur

⁶⁹ global für einen Bach bzw. einen Fluss, mit rechteckigen Querschnitten, einer Breite von 1 m bzw. 100 m und einer Wassertiefe von 0,1 m bzw. 10 m

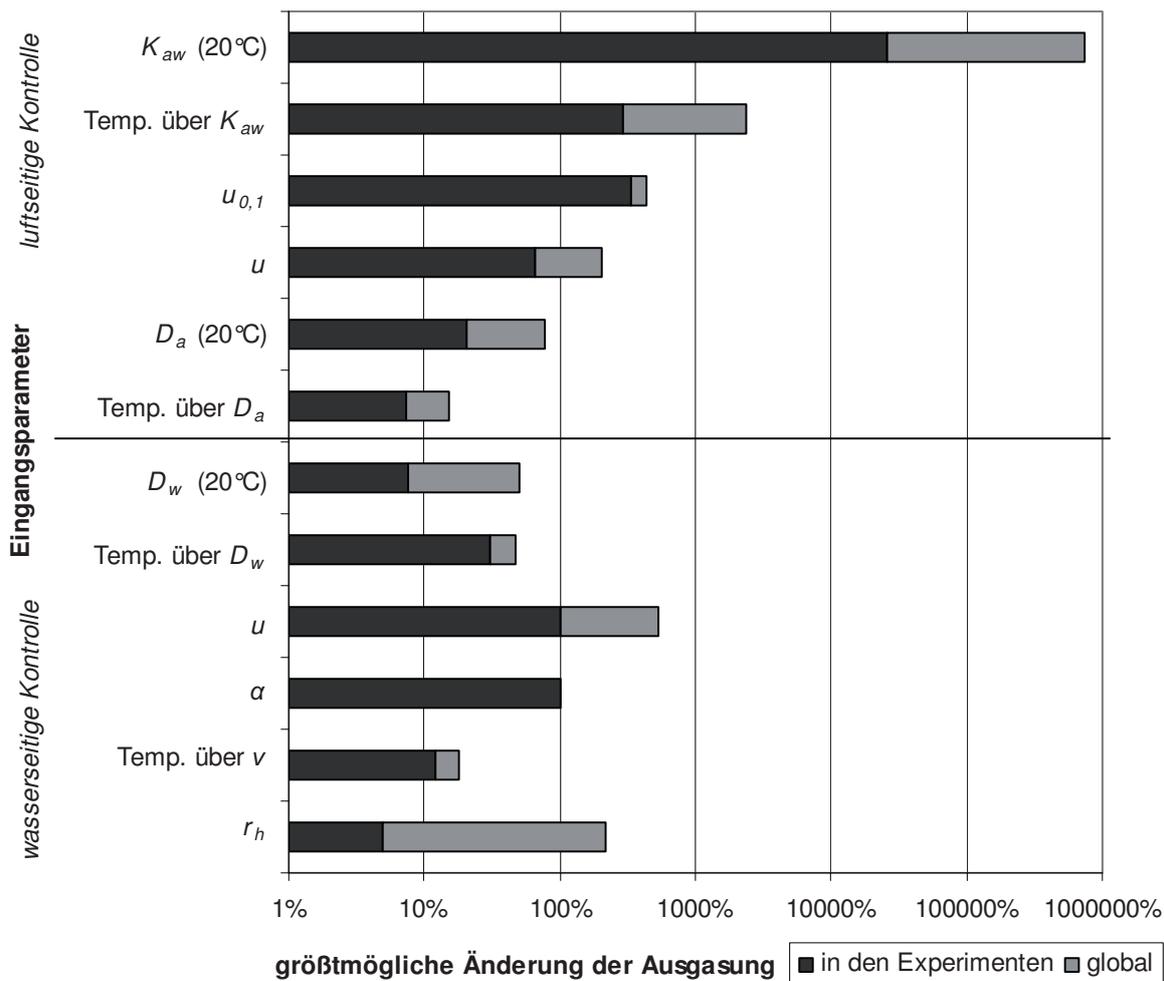


Abbildung 37: Ergebnis der Szenarioanalyse

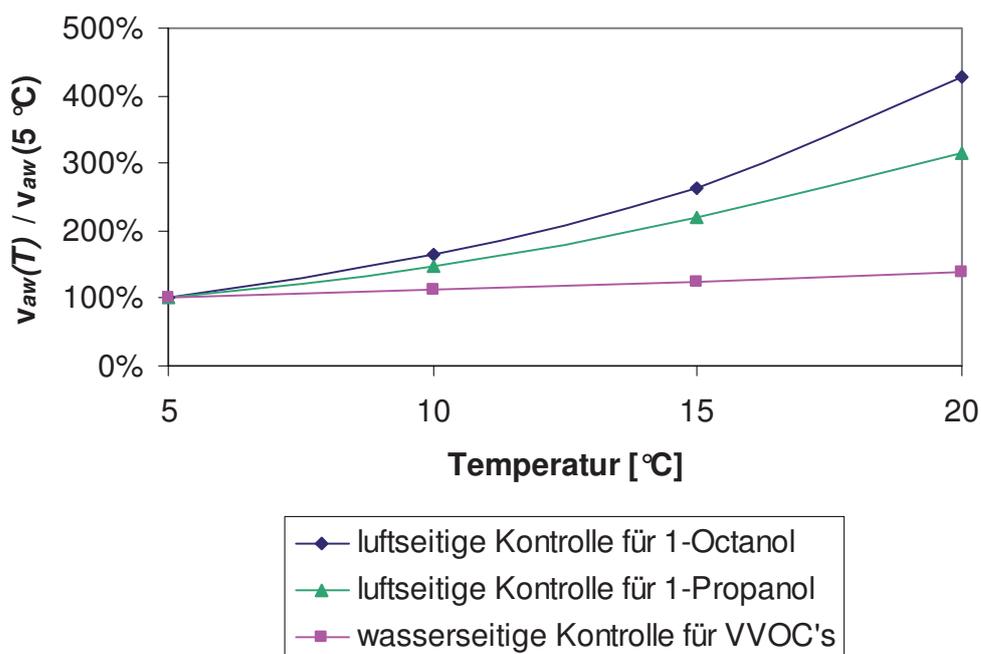


Abbildung 38: Temperatureffekt auf die luft- bzw. wasserseitige Kontrolle der Ausgasung



8.4. Übertragbarkeit des Modells

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt, konnten einige Parameter in den Experimenten nicht kontrolliert ($u_{0,1}$), nur in recht engen Grenzen (u ⁷⁰) oder so gut wie gar nicht variiert (r_h) werden. So ist insbesondere die Übertragbarkeit des Modells auf große Flüsse mit höheren Fließgeschwindigkeiten fraglich. Eine Validierung mit experimentellen Daten erscheint aber schwierig, weil die FSA des UBA schon zu den größten Mesokosmenanlagen weltweit zählt⁷¹ und sich der Einsatz wassergefährdender Substanzen in natürlichen Gewässern verbietet. Zudem ist das hier verwendete small-eddy-Modell nur bei geringeren Schergeschwindigkeiten gültig und sollte auf das SSR beschränkt bleiben. Zuletzt können in einigen Flüssen Staustufen und Wehre einen zwar lokal begrenzten, dafür umso größeren Effekt auf die Ausgasung ausüben ((McLachlan et al., 1990) und (Gulliver et al., 1998)).

Die Ähnlichkeit des Regressors k_1 zum Wert bei Moog & Jirka (1999) fiel positiv auf und zeigt, dass eine Übertragbarkeit in gewissen Grenzen möglich ist.

⁷⁰ so waren 0,45 m/s für die Sediment gefüllten Rinnen schon zu viel

⁷¹ <http://www.umweltbundesamt.de/wasser-und-gewaesserschutz/fsa/index.htm> (03.03.2011)



8.5. Synopse der Ergebnisse

Um auf die eingangs gestellten Fragen zurückzukommen (siehe Seite 23), kann zusammenfassend Folgendes für die Auswirkung der Variabilität einzelner Parameter gesagt werden:

- 1) Die Variation der Wassertemperatur spielt bei der wasserseitigen Kontrolle eine zu vernachlässigende Rolle. Wenn jedoch bei niedrigen Wassertemperaturen der K_{aw} unter 0,03 fällt, kann dadurch in Fließgewässern die luftseitige Kontrolle bedeutsamer als die wasserseitige Kontrolle werden.
- 2) Die Fließgeschwindigkeit zeigte einen erkennbaren Effekt bei der wasserseitigen und der luftseitigen⁷² Kontrolle und wurde deshalb in das Modell integriert. Bei der luftseitigen Kontrolle kann die Fließgeschwindigkeit eventuell als „relativer Wind“ aufgefasst werden.
- 3) Bei der wasserseitigen Kontrolle war der Effekt der Gewässer-Geometrie uneinheitlich, der Effekt der Flussbetrauigkeit dafür signifikant. Überraschenderweise war auch bei der luftseitigen Kontrolle häufig ein, wenn auch geringerer Effekt feststellbar.

Insgesamt zeigen die Untersuchungen in dieser Arbeit, dass die Ausgasung organischer Chemikalien aus fließenden Gewässern bei deutlich mehr Substanzen einer luftseitigen Kontrolle unterliegt als dies in stehenden Gewässern der Fall ist. Der wasserseitige Widerstand wird durch die zusätzliche Turbulenz der flüssigen Phase (ausgedrückt durch Fließgeschwindigkeit und Flussbetrauigkeit) gegenüber stehenden Gewässern verringert. Am Beispiel von MTBE konnte gezeigt werden, dass in Fließgewässern bereits bei einem K_{aw} von 0,03 beide Widerstände gleich stark sein können, wohingegen für Seen erst ein K_{aw} von 0,001 kritisch wird (Schwarzenbach et al., 2003).

Die experimentellen Daten konnten erfolgreich verwendet werden, um ein mechanistisch begründetes Modell aus der Literatur zu optimieren und die Regressionsparameter zu fitten.

⁷² zumindest bei den verzweigten Alkoholen



8.6. Ausblick

Um den Bereich der beidseitigen Kontrolle näher zu untersuchen, könnten in den Experimenten Ketone eingesetzt werden. Allerdings greift Butanon (u.U. auch andere Ketone) Kunststoffe an, was bei Experimenten in den Fließbrinnen und bei der weiteren Verarbeitung des Probenmaterials problematisch sein könnte.

Um doch aliphatische Alkohole in den Experimenten einsetzen zu können, könnte versucht werden, ihre Haltbarkeit durch eine Sterilisierung des Wassers (z.B. mit UV-Licht oder chemisch mit NaN_3) zu verbessern.

Um zu untersuchen, ob auch unter stagnanten Bedingungen die Wassertiefe linear in die Berechnung der Ausgasungsgeschwindigkeit eingehen kann (stattdessen wird eine Verarmung im Epilimnion vermutet), könnten im Labor zwei Standzylinder unterschiedlicher Höhe oben und unten beprobt werden. Dann könnte auch eine Rinne ohne Fließgeschwindigkeit als Kontrolle eingesetzt werden.

Um das Verhältnis der Bedeutung von Wind- und Fließgeschwindigkeit auf den luftseitigen Widerstand zu untersuchen, sind Experimente wünschenswert, in denen ein homogenes Windfeld unterschiedlicher Stärke erzeugt werden kann. In überdachten Teichen und Aquarien wurden dazu Vorversuche gemacht. Die Mitarbeiter der FSA haben bereits einen Prototypen eines Windkanals aus zwei überdachten Rinnensegmenten gebaut. Dort ist das Windfeld zwar noch schwächer als über dem Aquarium (0,56 m/s ggü. 1,26 m/s), dafür aber deutlich homogener (VK von 18% ggü. 41%).



9. Literaturverzeichnis

- Abraham M. H., McGowan J. C. (1987): The use of characteristic volumes to measure cavity terms in reversed phase liquid chromatography. *Chromatographia* **23 (4)**, 243-246.
- Arp H. P. H., Schmidt T. C. (2004): Air-water transfer of MTBE, its degradation products, and alternative fuel oxygenates: The role of temperature. *Environ. Sci. Technol.* **38 (20)**, 5405-5412.
- Baus C., Brauch H.-J., Fleig M., Sacher F. (2008): Auswirkungen des Einsatzes von MTBE und ETBE auf Oberflächengewässer und Trinkwasserversorgung im Rheineinzugsgebiet. Eine IAWR-Studie. DVGW-Technologiezentrum Wasser, Karlsruhe.
- Berghahn R., Brandsch J., Piringer O., Pluta H.J., Winkler T. (1999): On the Suitability of Fiberglass Reinforced Polyester as Building Material for Mesocosms. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **43 (3)**, 267-273.
- Chao H.-P., Lee J.-F., Lee C.-K., Huang H.-C. (2005): An alternative method for predicting organic solute volatilization rates under gas and liquid turbulence. *Chemosphere* **59**, 711-720.
- Chiou C. T., Freed V. H., Peters L. J., Kohnert R. L. (1980): Evaporation of Solutes from Water. *Environment International* **3**, 231-236.
- Clauser F. H. (1956): The Turbulent Boundary Layer. *Advances in Applied Mechanics* **4**, 1-51.
- Cohen Y., Cocchio W., Mackay D. (1978): Laboratory Study of Liquid-Phase Controlled Volatilization Rates in Presence of Wind Waves. *Environ. Sci. Technol.* **12 (5)**, 553-558.
- Crookes M. J., Howe P. D. (1992): Environmental hazard assessment: Ethylbenzene. Garston, United Kingdom, Department of the Environment, Directorate for Air, Climate and Toxic Substances.
- Danckwerts P. V. (1951): Significance of liquid film coefficients in gas absorption. *Ind. Chem. Eng.* **43**, 1460-1467.
- Deacon E. L. (1977): Gas transfer to and across an air/water interface. *Tellus* **29**, 363-374.
- Einstein, A. (1905): Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik* **17**, 549-560.



- Feijtel T., Boeije G., Matthies M., Young A., Fox K., Holt M., Koch V., Schröder R., Cassani G., Schowanek D., Rosenblom J., Niessen H. (1997): Development of a Geography-referenced Regional Exposure Assessment Tool for European Rivers - GREAT-ER. *Chemosphere* **34**, 2351-2374.
- Fischer A., Müller M., Klasmeier J. (2004): Determination of Henry's Law Constant for MTBE at Groundwater Temperatures. *Chemosphere* **54** (6), 689-694.
- Folk R. L., Ward W. (1957): Brazos River bar: a study in the significance of grain size parameters. *Journal of Sedimentary Petrology* **27**, 3-26.
- Fu W., Fu H., Skøtt K., Yang M. (2008): Modeling the Spill in the Songhua River after the Explosion in the Petrochemical Plant in Jilin. *Env. Sci. Pollut. Res.* **15** (3), 178-181.
- Fuller E. N., Ensley K., Giddings J. C. (1969): Diffusion of halogenated hydrocarbons in helium. The effect of structure on collision cross sections. *J. Phys. Chem.* **73** (11), 3679-3685.
- Fuller E. N., Schettler P. D., Giddings J. C. (1966): A new method for prediction of binary gas-phase diffusion coefficients. *Ind. Eng. Chem.* **58**, 18-27.
- Goss K.-U. (2006): Prediction of the temperature dependency of Henry's law constant using poly-parameter linear free energy relationships. *Chemosphere* **64**, 1369-1374.
- Gualtieri C. (2006): Verification of Wind-Driven Volatilization Models. *Env. Fluid Mechanics* **6** (1), 1-24.
- Gulliver J. S., Wilhelms S. C., Parkhill K. L. (1998): Predictive capabilities in oxygen transfer at hydraulic structures. *J. Hydraul. Eng.* **124** (7), 664-671.
- Hamelink J. L., Simon P. B., Silberhorn E. M. (1996): Henry's Law Constant, Volatilization Rate and Aquatic Half-Life of Octamethylcyclotetrasiloxane. *Environ. Sci. Technol.* **30** (6), 1946-1952.
- Hayduk W., Laudie H. (1974): Prediction of diffusion coefficients for non-electrolytes in dilute aqueous solutions. *AIChE J* **20**, 611-615.
- Higbie R. (1935): The rate of adsorption of a pure gas into a still liquid during short periods of exposure. *Trans Am. Ins. Chem. Eng.* **35**, 365-389.
- Howard P. H. (1989): Handbook of environmental fate and exposure data for organic chemicals. Vol. I. Priority pollutants. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.



- Howard P. H., Boethling R. S., Jarvis W. F., Meylan W. M., Michalenko W. (1991): Handbook of Environmental Degradation Rates. Lewis Publishers, Chelsea, Michigan.
- Jähne B., Münnich K. O., Bössinger R., Dutzi A., Huber W., Libner P. (1987): On the parameters influencing air-water gas exchange. *J. Geophys. Res* **92**, 1937-1949.
- Kanwisher J. (1963): On the exchange of gases between the atmosphere and the deep sea. *Deep Sea Res.* **10**, 195-207.
- Kashefipour M., Falconer R. A. (2002): Longitudinal dispersion coefficients in natural channels. *Wat. Res.* **36**, 1596-1608.
- Lamont J. C., Scott D. S. (1970): An eddy cell model of mass transfer into the surface of a turbulent liquid. *AIChE J.* **16**, 513-519.
- Lau Y. L., Liu D. L. S., Pacepavicius G. J., Maguire R. J. (1994): Volatilization of Metolachlor from Water. *J. Environ. Sci. Health B* **30 (5)**, 605-620.
- Lee J.-F., Chao H.-P., Lee J.-F. (2004a): Effects of organic solute properties on the volatilization process from water solutions. *Wat. Res.* **38**, 365-374.
- Lee J.-F., Chao H.-P., Chiou C. T., Manes M. (2004b): Turbulence Effects on Volatilization Rates of Liquids and Solutes. *Environ. Sci. Technol.* **38 (16)**, 4327-4333.
- Liss P. S., Merlivat L. (1986): Air-Sea Gas Exchange Rates in: *The Role of Air-Sea Exchange in Geochemical Cycling*. D. Reidel Publishing, Dordrecht.
- Liss P. S., Slater P. G. (1974): Flux of Gases across the Air-Sea Interface. *Nature* **247**, 181-184.
- Livingstone D. M., Imboden D. M. (1993): The non-linear influence of wind speed variability on gas transfer in lakes. *Tellus* **45 B (3)**, 275-295.
- Lühr H.-P., Diesel E.-W. (2011): Lagerung und Transport wassergefährdender Stoffe. Ergänzbare Handbuch der rechtlichen, technischen und naturwissenschaftlichen Grundlagen für Betrieb und Verwaltung. Erich Schmidt Verlag, Berlin-Tiergarten.
- Lyman W. J., Reehl W. F., Rosenblatt D. H. (1990): Handbook of Chemical Property Estimation Methods. American Chemical Society, Washington, DC.
- Mabey W., Smith J. H., Podoll R. T., Johnson H. L., Mill T., Chou T. W., Gate J., Waight-Partridge I., Jaber H., Vandenberg D. (1982): Aquatic fate process for organic priority pollutants. US Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Mackay D., Wolkoff A. W. (1973): Rate of evaporation of low-solubility contaminants from water bodies to atmosphere. *Environ. Sci. Technol.* **7**, 611-614.



- Mackay D., Yeun A. T. K. (1983): Mass transfer coefficients correlations for volatilization of organic solutes from water. *Environ. Sci. Technol.* **17**, 211-233.
- Marrero T. R., Mason E. A. (1972): Gaseous Diffusion Coefficients. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 3-118.
- Matich A. J., Rowan D. D., Banks N. H. (1996): Solid Phase Microextraction for Quantitative Headspace Sampling of Apple Volatiles. *Anal. Chem.* **68**, 4114-4118.
- McLachlan M., MacKay D., Jones P. H. (1990): A conceptual model of organic chemical volatilization at waterfalls. *Environ. Sci. Technol.* **24 (2)**, 252-257.
- Mohr S., Feibicke M., Ottenstroer T., Meinecke S., Berghahn R., Schmidt R. (2005): Enhanced Experimental Flexibility and Control in Ecotoxicological Mesocosm Experiments – A New Outdoor and Indoor Pond and Stream System. *ESPR – Environ. Sci. Pollut. Res.* **12 (1)**, 5-7.
- Moog D. B., Jirka G. H. (1999): Air-water gas transfer in uniform channel flow. *J. Hydraulic Eng.* **125**, 3-10.
- Nilsson T., Pelusio F., Montanarella L., Carsen B., Facchetti S., Madsen J. (1995): An evaluation of solid-phase microextraction for analysis of volatile organic compounds in drinking water. *J. High Resol. Chromatogr.* **18**, 617-624.
- O'Connor D. J., Dobbins W. E. (1958): Mechanisms of reaeration in natural streams. *Trans. Am. Soc. Civ. Eng.* **123**, 641-684.
- Pant P., Allen M., Cai Y., Jayachandran K., Chen Y. (2007): Influence of physical factors on trichloroethylene evaporation from surface water. *Water Air Soil Pollut.* **183**, 153-163.
- Pant P., Allen M., Cai Y., Jayachandram K. (2008): Design and Performance of a Mesocosm Chamber for Trichloroethylene Evaporation study. *Water Air Soil Pollut.* **193**, 3-13.
- Peng J., Bewtra J. K., Biswas N. (1994): Volatilization of selected organic compounds from quiescent water. *J. Environ. Eng.* **120 (3)**, 662-669.
- Poling B. (2007): Properties of Gases and Liquids. McGraw-Hill Professional, New York City.
- Rathbun R. E., Tai D. Y. (1982): Volatilization of ketones from water. *Water Air Soil Pollut.* **17**, 281-293.
- Schulz M., Priegnitz J., Klasmeier J., Heller S., Meinecke S., Feibicke M. (2011): Effect of bed surface roughness on longitudinal dispersion in artificial open channels. *Hydrol. Process.* **25 (25)**, 4064-4072.



- Schwarzenbach R. P., Gschwend P. M., Imboden D. M. (2003): Environmental organic chemistry. 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Shirey R. E. (1995): Rapid Analysis of Environmental Samples Using Solid-Phase Microextraction (SPME) and Narrow Bore Capillary Columns. *J. High Resol. Chromatogr.* **18**, 495-499.
- Singh V. P. (1995): Environmental Hydrology. Springer, Dordrecht.
- Smith J. H., Bomberger Jr. D. C., Haynes D. L. (1980): Prediction of the volatilization rates of high-volatility chemicals from natural water bodies. *Environ. Sci. Technol.* **14 (11)**, 1332-1337.
- Smoluchowski, M. (1906): Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Annalen der Physik* **21**, 756-780.
- Song J., Gardner B. D., Holland J. F., Beaudry R. M. (1997): Rapid Analysis of Volatile Flavor Compounds in Apple Fruit Using SPME and GC/Time-of-Flight Mass Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **45 (5)**, 1801-1807.
- Southworth G. R. (1979): The Role of Volatilization in Removing Polycyclic Aromatic Hydrocarbons from Aquatic Environments. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **21**, 507-514.
- Stocking A. J., Kavanaugh M. C. (2000): Modeling volatilization of MTBE from standing surface waters. *J. Environ. Eng.* **126 (12)**, 1131-1136.
- Stupp H. D., Bakenhus A., Gass M., Mäurer D., Lorenz D. (2008): Grundwasserverunreinigungen durch Oxygenate - Verhalten von MTBE, ETBE, Ethanol, TAME und TAEE im Grundwasser. *altlastenspektrum* **2008/03**, 115-123.
- Toprak Z. F., Savci M. E. (2007): Longitudinal dispersion coefficient modelling in natural channels using fuzzy logics. *Clean* **35**, 626-637.
- Weaver J. W., Exum L. R., Prieto L. M. (2010): Gasoline Composition Regulations Affecting LUST Sites. US Environmental Protection Agency, Athens, Georgia.
- Whitman W. G. (1923): The two-film theory of gas absorption. *Chem. Met. Eng.* **29**, 146-148.
- Wilke C. R., Lee C. Y. (1955): Estimation of Diffusion Coefficients for Gases and Vapors. *Ind. Eng. Chem.* **47 (6)**, 1253-1257.
- Zhang Z., Pawliszyn J. (1996): Sampling Volatile Organic Compounds using a Modified Solid Phase Microextraction Device. *J. High Resol. Chromatogr.* **19**, 155-160.



10. Anhang

exemplarische Ergebnisse der Tracer-Experimente mit Uranin

Abbildung 10.1.1: mit einer Sonde gemessene Uranin-Durchbruchskurven für eine Fließgeschwindigkeit von etwa 0,34 m/s in der Kombi-Rinne, der Standard-Rinne und den mit Sediment gefüllten Rinnen

Abbildung 10.1.2: mit einer Sonde gemessene Uranin-Konzentrationsverläufe, wobei das Uranin über die Vorlagebehälter zudotiert wurde

Tabelle 10.1: eingestellte Fließgeschwindigkeiten [m/s] in den einzelnen Rinnen

Zugabemengen und Startkonzentrationen der Referenzsubstanzen

Tabelle 10.2.1: in den einzelnen Experimenten benutzte Substanzen

Tabellen 10.2.2-10: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für die einzelnen Rinnen in den Experimenten.

Probenahmen und Ausgasungsgeschwindigkeiten

Tabelle 10.3.1: Auflistung der ausgeführten Probenahmen

Tabelle 10.3.2: Übersicht über die ermittelten Ausgasungsgeschwindigkeiten

in den Rinnen gemessene Online-Daten

Abbildungen 10.4.1-9: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während der Experimente

Tabellen 10.4.1-9: Minima, Maxima, Standardabweichungen und Mittelwerte der Online-Daten

an der FSA in Berlin-Marienfelde gemessene Wetterdaten

Abbildung 10.5: Globalstrahlung, Lufttemperatur und Windgeschwindigkeit in 6 m Höhe, Niederschlag, jeweils tägliche Mittelwerte im Zeitraum Oktober 2007 bis April 2009



10.1. exemplarische Ergebnisse der Tracer-Experimente mit Uranin

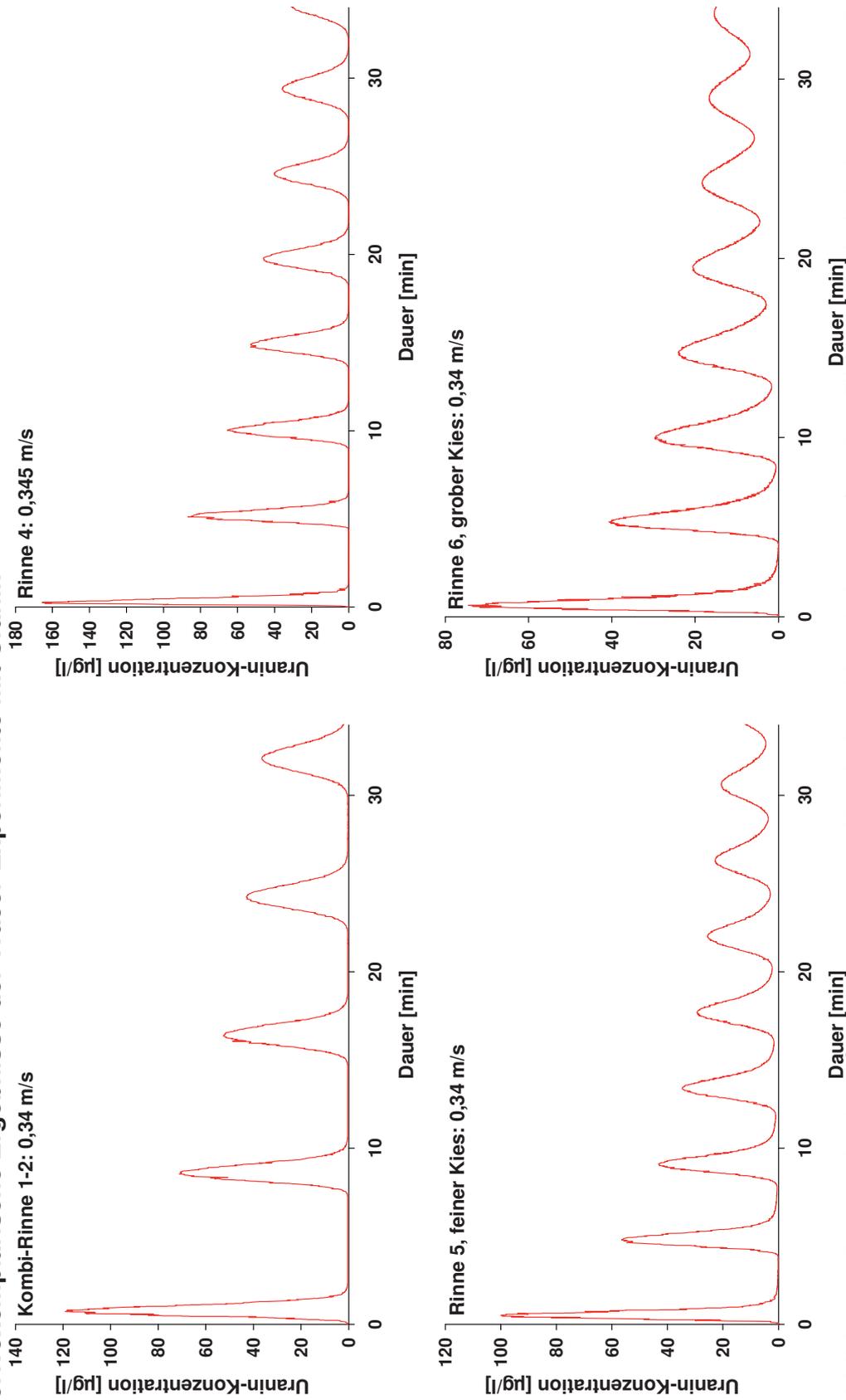


Abbildung 10.1.1: mit einer Sonde gemessene Uranin-Durchbruchskurven für eine Fließgeschwindigkeit von etwa 0,34 m/s in der Kombi-Rinne (dort längere Rinnenumlaufzeit), der Standard-Rinne und den mit Sediment gefüllten Rinnen (dort höhere Dispersivitäten)

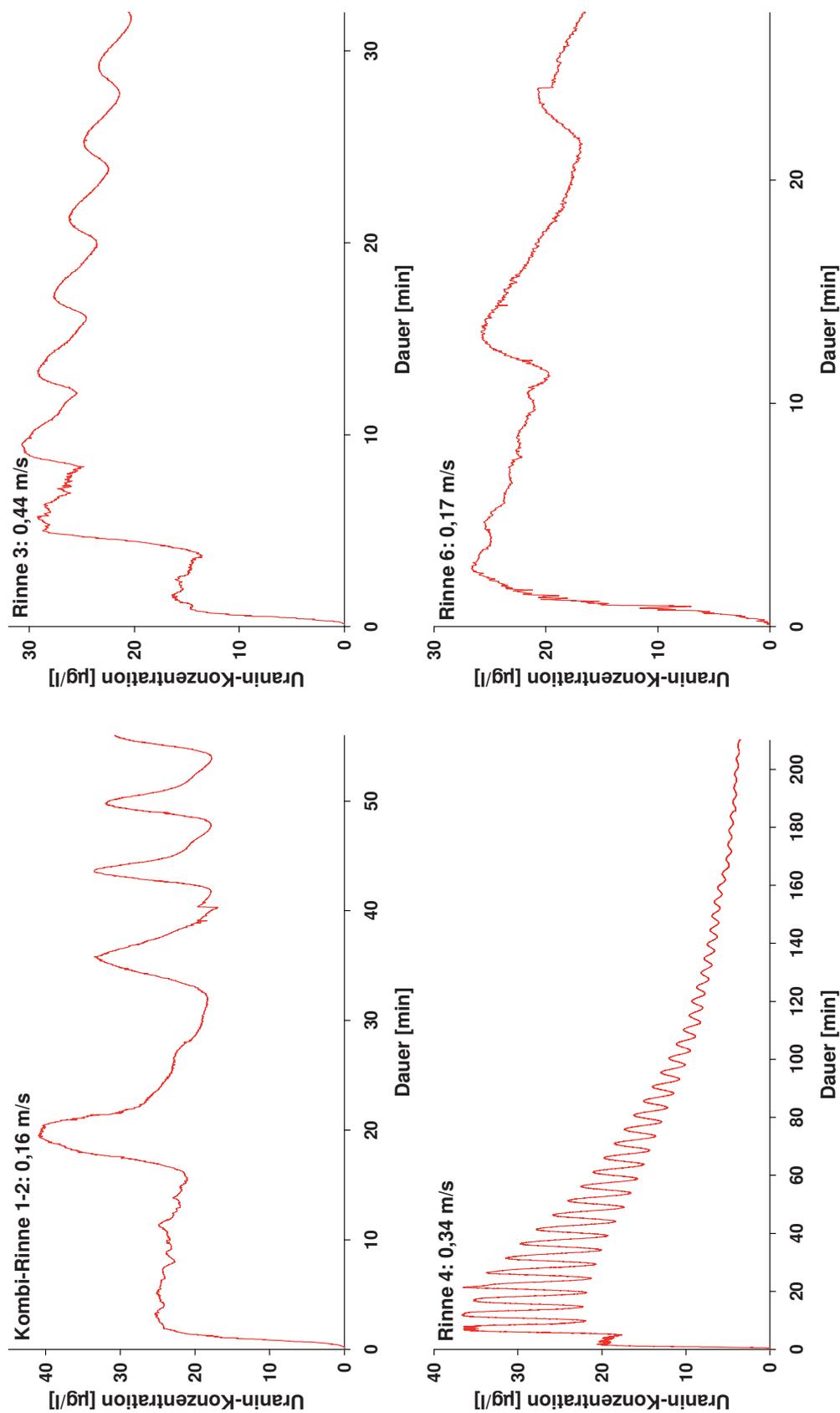


Abbildung 10.1.2: mit einer Sonde gemessene Uranin-Konzentrationsverläufe, wobei das Uranin über die Vorlagebehälter zudosiert wurde. Für eine möglichst homogene Einmischung der Referenz-Chemikalien wurde versucht, die Zugabedauer mit einer (siehe Rinne 6) bzw. zwei Rinnenlaufzeiten zur Deckung zu bringen. In der Kombi-Rinne und in Rinne 4 gelingt das hier nur schlecht. In der Kombi-Rinne wurde darum versucht, mit einer kurzzeitig erhöhten Frequenz der Schneckenpumpe die longitudinale Dispersion zu beschleunigen, daher die Stauchung der Peaks.



Tabelle 10.1: eingestellte Fließgeschwindigkeiten [m/s] in den einzelnen Rinnen

Rinne	1-2	3	4	5	6
Experiment	m/s				
E 1	-	0,43	0,345	0,25	0,17
E 3	-	0,438	0,357	0,252	0,169
E 4	0,333	0,43	0,345	0,25	0,17
E 6	0,158	0,43	0,345	0,25	0,17
E 7	0,299	0,306	0,303	-	-
E 8	0,158	0,167	0,167	0,189	0,179
E 9	-	0,245	0,245	0,277	0,256
E10	-	0,345	0,345	0,402	0,366
E12	-	0,343	0,34	0,343	-

10.2. Zugabemengen und Startkonzentrationen der Referenz-Chemikalien

Tabelle 10.2.1: in den einzelnen Experimenten benutzte Substanzen
(x): Reste vom vorangegangenen Experiment

Substanz	E1	E3	E4	E6	E7	E8	E9	E10	E12
MTBE	x	x	x	x	x	x	x	x	x
1,2-Dichlorpropan		x	x	x	x	x	x	x	x
1,3-Dichlorpropan		x	x	x	x	x	x	x	x
Ethylbenzol	x	x	x	x	x	x	x	x	x
2-Methyl-1-Propanol				x	x	x	x	(x)	x
2-Methyl-1-Butanol				x	x	x	x	(x)	x
Cyclopentanol	x	x	x	(x)	x	x	x	(x)	x
Cyclohexanol	x	x	x	(x)	x	x	x	(x)	x

Tabelle 10.2.2: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #1

Rinne	3		4		5		6	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	64,6	2,1	63,0	2,0	64,5	2,1	62,7	1,9
Ethylbenzol	64,0	2,1	62,4	2,0	63,9	2,1	62,1	1,9
Cyclopentanol	114,8	3,7	112,0	3,6	114,6	3,7	111,4	3,3
Cyclohexanol	158,4	5,1	154,5	5,0	158,2	5,1	153,7	4,6

Tabelle 10.2.3: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #3

Rinne	3		4		5		6	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	80,2	2,6	79,9	2,6	80,0	2,6	83,2	2,7
1,2-Dichlorpropan	10,7	0,3	10,6	0,3	10,7	0,3	11,1	0,4
1,3-Dichlorpropan	10,3	0,3	10,3	0,3	10,3	0,3	10,7	0,3
Ethylbenzol	20,1	0,7	20,1	0,7	20,1	0,7	20,9	0,7
Cyclopentanol	200,4	6,6	199,9	6,5	200,1	6,5	207,9	6,8
Cyclohexanol	197,5	6,5	197,0	6,4	197,2	6,4	204,9	6,7



Tabelle 10.2.4: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #4

Rinne	Kombi 1-2		3		4		5		6	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	89,2	2,0	59,6	2,0	59,6	1,9	59,4	1,9	59,6	2,0
1,2-Dichlorpropan	9,4	0,2	6,3	0,2	6,3	0,2	6,3	0,2	6,3	0,2
1,3-Dichlorpropan	9,2	0,2	6,1	0,2	6,1	0,2	6,1	0,2	6,1	0,2
Ethylbenzol	46,9	1,1	31,4	1,0	31,3	1,0	31,2	1,0	31,4	1,0
Cyclopentanol	161,7	3,7	108,2	3,6	108,0	3,5	107,7	3,4	108,1	3,6
Cyclohexanol	136,0	3,1	90,9	3,0	90,8	2,9	90,5	2,9	90,9	3,0

Tabelle 10.2.5: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #6

Rinne	Kombi 1-2		3		4		5		6	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	91,4	1,9	59,8	1,9	60,0	1,8	59,2	1,9	59,8	1,9
1,2-Dichlorpropan	9,6	0,2	6,3	0,2	6,3	0,2	6,2	0,2	6,3	0,2
1,3-Dichlorpropan	9,5	0,2	6,2	0,2	6,3	0,2	6,2	0,2	6,2	0,2
Ethylbenzol	44,1	0,9	28,9	0,9	29,0	0,9	28,6	0,9	28,9	0,9
2-Methyl-1-Propanol	137,3	2,9	89,8	2,8	90,1	2,8	89,0	2,8	89,8	2,8
2-Methyl-1-Butanol	136,5	2,9	89,3	2,8	89,6	2,8	88,5	2,8	89,3	2,8

Tabelle 10.2.6: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #7

Rinne	Kombi 1-2		3		4	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	89,7	1,9	59,5	1,8	59,3	1,9
1,2-Dichlorpropan	9,4	0,2	6,2	0,2	6,2	0,2
1,3-Dichlorpropan	9,4	0,2	6,3	0,2	6,2	0,2
Ethylbenzol	44,3	0,9	29,4	0,9	29,3	0,9
2-Methyl-1-Propanol	180,2	3,8	119,5	3,6	119,2	3,7
2-Methyl-1-Butanol	180,9	3,8	120,0	3,6	119,6	3,8
Cyclopentanol	179,6	3,8	119,1	3,6	118,8	3,7
Cyclohexanol	181,0	3,8	120,1	3,6	119,7	3,8

Tabelle 10.2.7: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #8

Rinne	Kombi 1-2		3		4		5		6	
	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	96,0	2,0	57,6	1,7	58,0	1,8	57,6	1,8	59,6	1,9
1,2-Dichlorpropan	15,1	0,3	9,1	0,3	9,1	0,3	9,0	0,3	9,4	0,3
1,3-Dichlorpropan	9,6	0,2	5,8	0,2	5,8	0,2	5,8	0,2	6,0	0,2
Ethylbenzol	51,7	1,1	31,0	0,9	31,2	1,0	31,0	1,0	32,1	1,0
2-Methyl-1-Propanol	90,1	1,9	60,2	1,8	61,0	1,9	120,4	3,8	120,1	3,9
2-Methyl-1-Butanol	89,5	1,9	59,8	1,8	60,6	1,9	119,6	3,7	119,3	3,8
Cyclopentanol	65,5	1,4	43,7	1,3	44,3	1,4	87,5	2,7	87,3	2,8
Cyclohexanol	89,8	1,9	60,0	1,8	60,8	1,9	120,0	3,7	119,7	3,9



Tabelle 10.2.8: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #9

Rinne	3		4		5		6	
Substanz	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	61,8	2,0	61,9	2,1	61,6	2,0	59,0	2,0
1,2-Dichlorpropan	14,0	0,5	14,0	0,5	14,0	0,5	13,4	0,4
1,3-Dichlorpropan	12,5	0,4	12,5	0,4	12,4	0,4	11,9	0,4
Ethylbenzol	30,3	1,0	30,3	1,0	30,2	1,0	28,9	1,0
2-Methyl-1-Propanol	39,8	1,3	39,8	1,3	39,6	1,3	38,0	1,3
2-Methyl-1-Butanol	66,9	2,2	67,0	2,2	66,7	2,2	63,9	2,1
Cyclopentanol	61,1	2,0	61,1	2,0	60,9	2,0	58,3	1,9
Cyclohexanol	61,6	2,0	61,6	2,1	61,4	2,0	58,8	2,0

Tabelle 10.2.9: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #10

Rinne	3		4		5		6	
Substanz	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	60,1	2,0	61,7	2,0	61,7	2,1	61,7	2,1
1,2-Dichlorpropan	11,8	0,4	12,2	0,4	12,2	0,4	12,2	0,4
1,3-Dichlorpropan	12,2	0,4	12,5	0,4	12,5	0,4	12,5	0,4
Ethylbenzol	29,3	1,0	30,1	1,0	30,1	1,0	30,1	1,0

Tabelle 10.2.10: Massenzusammensetzung der Substanzmischung [g] und berechnete Startkonzentrationen [mg/l] für Experiment #12

Rinne	4		5		6	
Substanz	g	mg/l	g	mg/l	g	mg/l
MTBE	59,1	1,8	59,1	1,6	59,4	1,7
1,2-Dichlorpropan	12,3	0,4	12,3	0,3	12,3	0,3
1,3-Dichlorpropan	12,2	0,4	12,2	0,3	12,2	0,3
Ethylbenzol	59,2	1,8	59,2	1,6	59,5	1,7
2-Methyl-1-Propanol	120,8	3,7	120,9	3,3	121,4	3,4
2-Methyl-1-Butanol	119,5	3,7	119,6	3,3	120,1	3,4
Cyclopentanol	120,5	3,7	120,6	3,3	121,1	3,4
Cyclohexanol	120,1	3,7	120,2	3,3	120,7	3,4

10.3. Probenahmen und Ausgasungsgeschwindigkeiten

Tabelle 10.3.1: Auflistung der ausgeführten Probenahmen

ist die Nummer der Probe und Δt die vergangene Zeit seit dem Start des Experiments, der als Ende der Zudotierung angesetzt wurde.

Probe Nr. 1 bezeichnet jeweils die Nullprobe zur Ermittlung der Konzentrationen vor der Zudotierung (es gibt evtl. Reste vom vorangegangenen Experiment, siehe Tabelle 10.2.1).

In den Nächten vom 27.10.07 auf den 28.10.07 bzw. vom 25.10.08 auf den 26.10.08 waren Wechsel zur Winterzeit und zum Δt wird entsprechend eine Stunde hinzugerechnet.



E1

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	24.10.07	10:00	
Start		10:34	0:00
2		12:41	2:07
3		13:51	3:17
4		14:41	4:07
5		15:30	4:56
6		17:30	6:56
7	25.10.07	09:30	22:56
8		13:00	26:26
9		16:00	29:26
10	26.10.07	09:30	46:56
11		13:00	50:26
12		16:00	53:26
13	27.10.07	12:00	73:26
14	29.10.07	12:15	122:41
15		16:00	126:26
16	30.10.07	09:30	143:56
17		16:00	150:26
18	31.10.07	09:30	167:56
19		16:00	174:26
20	01.11.07	09:30	191:56
21	02.11.07	09:30	215:56
22	05.11.07	09:30	287:56
23	06.11.07	09:30	311:56
24	07.11.07	09:05	335:31
25	09.11.07	09:30	383:56
26	12.11.07	09:30	455:56
27	14.11.07	09:30	503:56
		13:00	A
28	16.11.07	09:30	551:56
		15:00	B
29	19.11.07	09:30	623:56
30	23.11.07	14:30	724:56

A: Ausfall der Pumpe; B: Neustart der Pumpe

E3

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	23.04.08	09:30	
Start		10:30	0:00
2		11:33	1:03
3		13:00	2:30
4		14:30	4:00
5		15:20	4:50
6		16:20	5:50
7	24.04.08	09:30	23:00
8		11:30	25:00
9		13:30	27:00
10		15:30	29:00
11	25.04.08	09:30	47:00
12		11:30	49:00
13		13:30	51:00
14		15:30	53:00
15	28.04.08	10:45	120:15
16		15:30	125:00
17	29.04.08	13:40	147:10
18	30.04.08	11:30	169:00
19	02.05.08	11:30	217:00
20	05.05.08	11:30	289:00
21	08.05.08	14:15	363:45
22	09.05.08	11:45	385:15

E4

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	21.05.08	09:47	
Start		10:53	0:00
2		11:47	0:54
3		12:53	2:00
4		14:02	3:09
5		15:00	4:07
6		16:00	5:07
7	22.05.08	10:00	23:07
8		12:00	25:07
9		14:00	27:07
10		15:55	29:02
11	23.05.08	10:00	47:07
12		13:00	50:07
13		15:55	53:02
14	26.05.08	10:00	119:07
15		15:15	124:22
16	27.05.08	12:00	145:07
17	28.05.08	11:30	168:37
18	29.05.08	11:00	192:07
19	30.05.08	10:45	215:52

**E6**

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	04.06.08	10:00	
Start		11:45	0:00
2		12:00	0:15
3		13:15	1:30
4		14:20	2:35
5		15:20	3:35
6		16:30	4:45
7	05.06.08	10:00	22:15
8		12:30	24:45
9		14:20	26:35
10		16:00	28:15
11	06.06.08	11:20	47:35
12		13:30	49:45
13		15:45	52:00
14	09.06.08	10:20	118:35
15		15:15	123:30
16	10.06.08	16:00	148:15
17	11.06.08	13:45	170:00
18	12.06.08	14:20	194:35
19	13.06.08	13:05	217:20
20	16.06.08	14:00	290:15
21	19.06.08	12:30	360:45
22	23.06.08	10:45	455:00

E7

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	07.10.08	09:45	
Start		11:30	0:00
2		11:53	0:23
3		13:07	1:37
4		14:01	2:31
5		14:59	3:29
6		15:59	4:29
7		17:20	5:50
8	08.10.08	09:30	22:00
9		11:30	24:00
10		13:30	26:00
11		15:30	28:00
12	09.10.08	09:30	46:00
13		12:45	49:15
14		15:30	52:00
15	10.10.08	09:40	70:10
16		12:40	73:10
17		15:35	76:05
18	13.10.08	10:30	143:00
19		14:00	146:30
20	14.10.08	13:00	169:30
21	15.10.08	13:00	193:30
22	16.10.08	13:30	218:00
23	17.10.08	15:00	243:30
24	20.10.08	11:20	311:50

E8

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	21.10.08	10:00	
Start		11:00	0:00
2		11:50	0:50
3		12:46	1:46
4		13:45	2:45
5		15:20	4:20
6		16:40	5:40
7	22.10.08	09:45	22:45
8		12:00	25:00
9		14:00	27:00
10		16:10	29:10
11	23.10.08	10:10	47:10
12		13:05	50:05
13		16:05	53:05
14	24.10.08	10:05	71:05
15		14:10	75:10
16		16:15	77:15
17	27.10.08	11:50	145:50
18	28.10.08	10:05	168:05
19	29.10.08	10:15	192:15

**E9**

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	30.10.08	10:15	
Start		11:15	0:00
2		12:00	0:45
3		13:10	1:55
4		14:05	2:50
5		15:10	3:55
6		16:00	4:45
7	31.10.08	11:05	23:50
8		13:20	26:05
9		15:10	27:55
10		16:00	28:45
11	03.11.08	10:25	95:10
12		14:45	99:30
13	04.11.08	14:05	122:50
14	05.11.08	12:00	144:45
15	06.11.08	13:50	170:35
16	07.11.08	12:00	192:45
17	10.11.08	12:05	264:50
18	13.11.08	10:00	334:45

E10

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	18.11.08	09:30	
Start		11:15	0:00
2		11:40	0:25
3		12:55	1:40
4		13:55	2:40
5		15:00	3:45
6		16:05	4:50
7	19.11.08	10:00	22:45
8		12:00	24:45
9		14:10	26:55
10		16:05	28:50
11	20.11.08	10:10	46:55
12		13:10	49:55
13		15:35	52:20
14	21.11.08	10:00	70:45
15		14:00	74:45

E12

#	Datum	Zeitpunkt	Δt
1	15.04.09		
Start		10:45	0:00
2		12:00	1:15
3		13:10	2:25
4		14:05	3:20
5		15:15	4:30
6		16:05	5:20
7		17:10	6:25
8	16.04.09	10:00	23:15
9		12:15	25:30
10		14:15	27:30
11		16:30	29:45
12	17.04.09	10:15	47:30
13		13:15	50:30
14		16:15	53:30
15	20.04.09	10:15	119:30
16		15:20	124:35
17	21.04.09	12:00	145:15
18	22.04.09	12:30	169:45
19	23.04.09	12:00	193:15
20	24.04.09	13:00	218:15
21	27.04.09	16:35	293:50



Tabelle 10.3.2: Übersicht über die ermittelten Ausgasungsgeschwindigkeiten
 Zu den eingestellten Fließgeschwindigkeiten siehe Tabelle 10.1
 und zu den mittleren Wassertemperaturen die Tabellen 10.4.1-9

Experiment E und benutzte Rinne R	Laufzeit	hydraulische Bedingungen (Gl.: Gleichrichter)	MTBE	Ethylbenzol	1,2-Dichlorpropan	1,3-Dichlorpropan	2-Methyl-1-Propanol	2-Methyl-1-Butanol	Cyclopentanol	Cyclohexanol
E1_R3	24.10.	Standard	0,639	1,154					0,008	0,006
E1_R4		Standard	0,596	1,008					0,006	0,004
E1_R5	-	Standard	0,271	0,374					0,008	0,005
E1_R6	14.11.07	Standard	0,203	0,246					0,005	0,005
E3_R3	23.04.	Standard	0,779	1,277	1,220	0,946				
E3_R4		Standard	0,678	1,065	1,078	0,839				
E3_R5	-	Standard	0,357	0,435	0,418	0,392				
E3_R6	09.05.08	Standard	0,281	0,319	0,346	0,316				
E4_R12	21.05.	Kombi	0,667	0,771	0,794	0,734			0,031	0,029
E4_R3		Standard	0,736	0,962	0,831	0,771			0,034	0,032
E4_R4	-	Standard	0,678	0,849	0,817	0,765			0,030	0,028
E4_R5	30.05.08	Standard	0,367	0,357	0,372	0,361			0,023	0,018
E4_R6		Standard	0,321	0,332	0,344	0,335			0,043	0,041
E6_R12	04.06.	Kombi	0,436	0,429	0,506	0,523	0,071	0,081		
E6_R3		Standard	1,007	1,092	0,952	1,314	0,114	0,123	0,052	0,039
E6_R4	-	Standard	0,757	0,889	0,826	0,860	0,088	0,090	0,047	
E6_R5	23.06.08	Standard	0,346	0,455	0,424	0,415	0,075	0,080	0,040	0,032
E6_R6		Standard	0,299	0,314	0,302	0,309	0,065	0,067		0,039
E7_R12	07.10.	Kombi	0,567	0,765	0,719	0,652	0,035	0,029	0,012	0,012
E7_R3	-	Standard	0,389	0,513	0,598	0,543	0,030	0,029	0,008	0,009
E7_R4	20.10.08	ohne Gl.	0,371	0,526	0,491	0,444	0,032	0,031	0,011	0,010
E8_R12	21.10.	Kombi	0,323	0,490	0,452	0,408	0,020	0,018	0,010	0,011
E8_R3		Standard	0,182	0,263	0,236	0,225	0,013	0,024		
E8_R4	-	ohne Gl.	0,202	0,298	0,302	0,290	0,024	0,024		
E8_R5	29.10.08	feiner Kies	0,337	0,506	0,458	0,411	0,027	0,026	0,011	0,021
E8_R6		grober Kies	0,398	0,637	0,672	0,518	0,016	0,030		
E9_R3	30.10.	Standard	0,320	0,426	0,411	0,401				0,032
E9_R4		ohne Gl.	0,240	0,311	0,298	0,297	0,027	0,027		
E9_R5	-	feiner Kies	0,502	0,937	0,839	0,639	0,033	0,033	0,011	0,008
E9_R6	14.11.08	grober Kies	0,516	0,892	0,828	0,590	0,044	0,044	0,024	0,018
E10_R3	18.11.	Standard	0,513	0,785	0,737	0,601				
E10_R4		ohne Gl.	0,526	0,879	0,791	0,666				
E10_R5	-	feiner Kies	0,786	1,441	1,218	0,968				
E10_R6	21.11.08	grober Kies	0,761	1,503	1,232	0,962				
E12-R4	15.04.	ohne Gl.	0,701	0,808			0,049	0,047	0,009	
E12-R5	-	feiner Kies	0,902	1,058	0,999	0,804	0,058	0,057	0,022	0,009
E12-R6	27.04.09	grober Kies	1,074	1,308			0,063	0,061	0,023	0,007

10.4. in den Rinnen gemessene Online-Daten

Tabelle 10.4.1: Statistik der Online-Daten von Experiment #1

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
3	5,8	2,8	0,1	12,0
4	5,4	2,8	0,0	11,4
5	5,6	2,8	0,0	11,6
6	5,5	2,7	0,0	11,6
Wasserstand [m]				
3	41,7	1,3	39,7	44,9
4	41,7	1,5	40,0	45,1
5	41,7	1,4	39,8	44,5
6	44,1	1,4	42,3	46,8

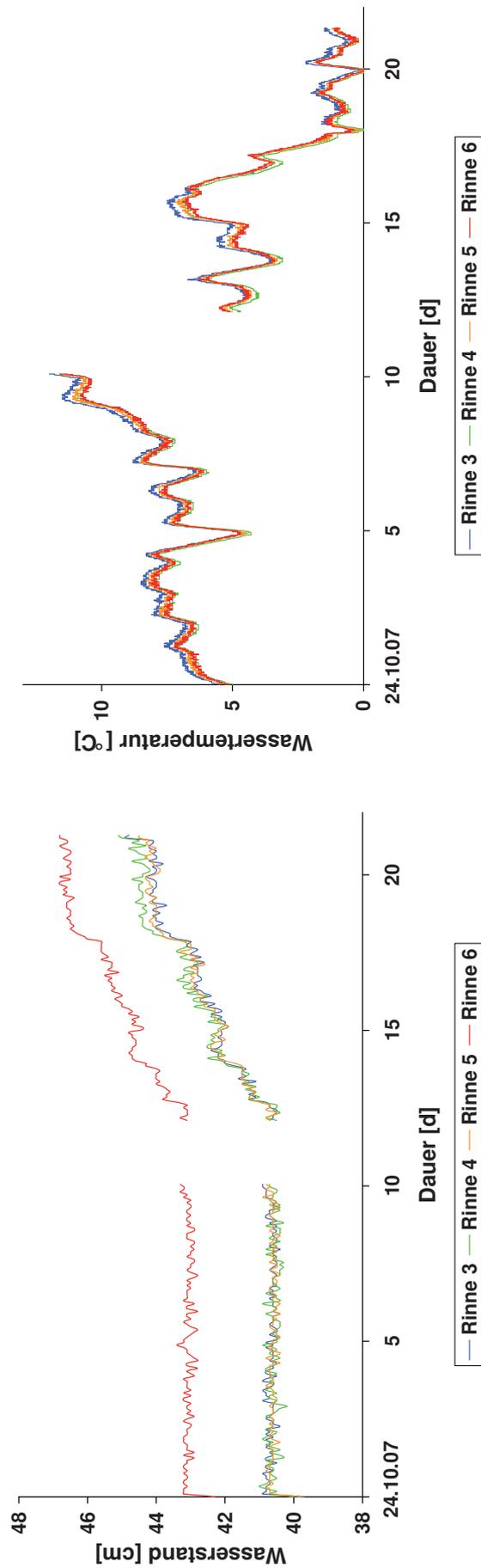


Abbildung 10.4.1: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #1 (mit Lücke bei der Aufzeichnung)



Tabelle 10.4.2: Statistik der Online-Daten von Experiment #3

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
3	16,0	2,7	10,0	22,5
4	15,7	2,8	9,6	23,0
5	16,1	2,7	10,0	23,4
6	16,1	2,7	10,0	23,4
Wasserstand [m]				
3	0,392	0,011	0,369	0,411
4	0,386	0,011	0,363	0,405
5	0,387	0,010	0,364	0,405
6	0,388	0,010	0,367	0,406
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,130	0,145	0,000	0,699
5	0,189	0,193	0,000	0,934

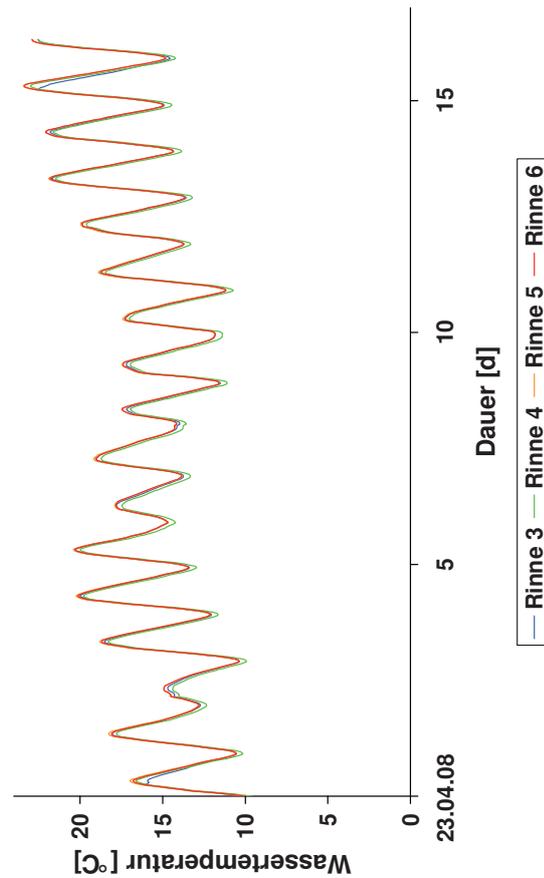
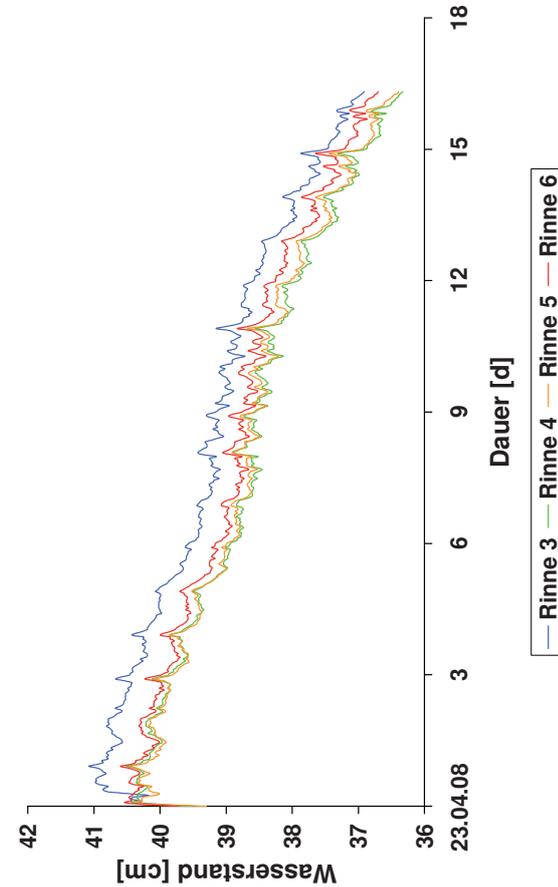
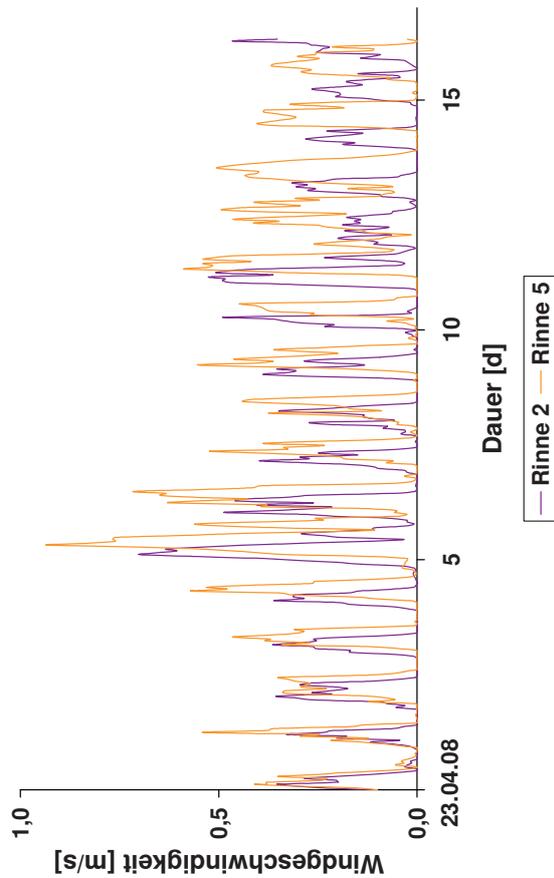


Abbildung 10.4.2: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #3



Tabelle 10.4.3: Statistik der Online-Daten von Experiment #4

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
1-2	17,2	2,7	11,5	25,3
3	17,4	2,4	12,1	25,3
5	17,5	2,4	12,2	25,6
6	17,4	2,4	12,1	25,6
Wasserstand [m]				
1-2	0,382	0,012	0,362	0,420
3	0,387	0,010	0,368	0,403
4	0,396	0,010	0,377	0,412
5	0,398	0,008	0,381	0,411
6	0,391	0,010	0,372	0,406
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,279	0,242	0,000	1,064
5	0,410	0,266	0,000	1,349

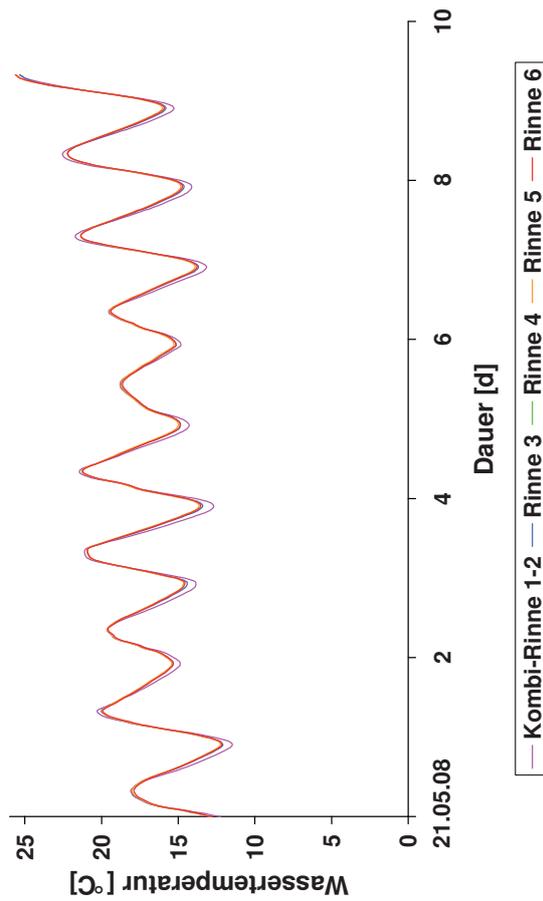
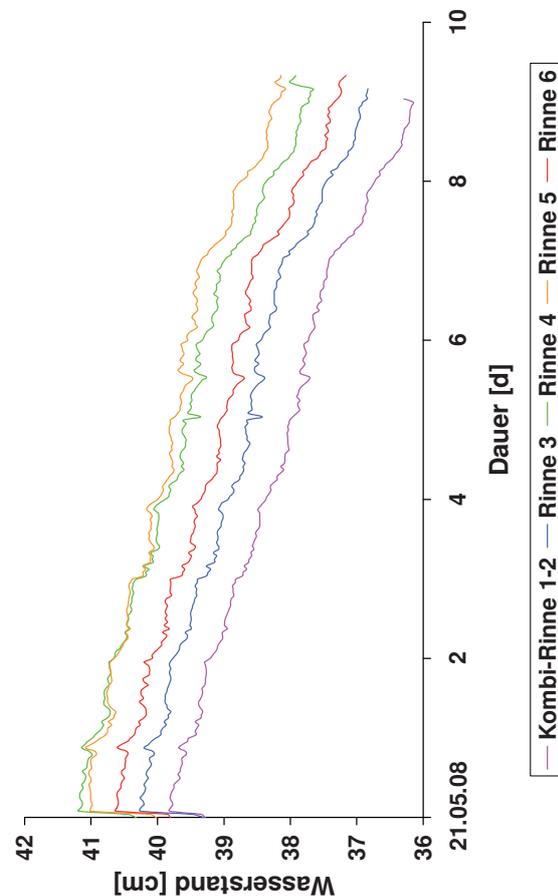
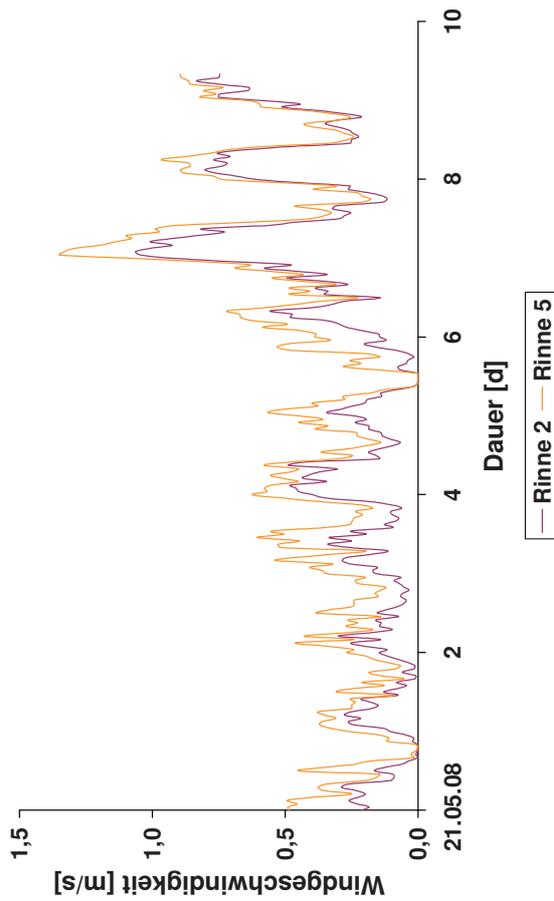


Abbildung 10.4.3: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #4 (für Rinne 4 ohne Wassertemperatur)

Tabelle 10.4.4: Statistik der Online-Daten von Experiment #6

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
1-2	19,9	3,6	11,7	28,2
3	19,8	3,4	12,0	27,5
4	19,5	3,4	11,8	27,2
5	20,2	3,4	12,3	27,8
6	20,2	3,5	12,3	27,9
Wasserstand [m]				
1-2	0,385	0,016	0,359	0,425
3	0,387	0,016	0,361	0,426
4	0,399	0,015	0,374	0,436
5	0,394	0,014	0,371	0,429
6	0,392	0,014	0,370	0,428
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,202	0,206	0,000	0,890
5	0,300	0,290	0,000	1,339

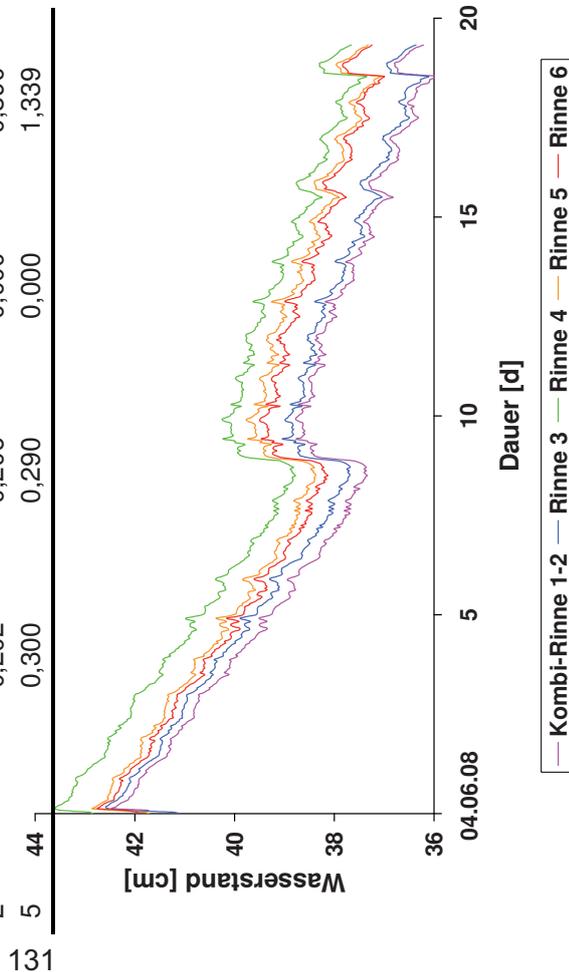
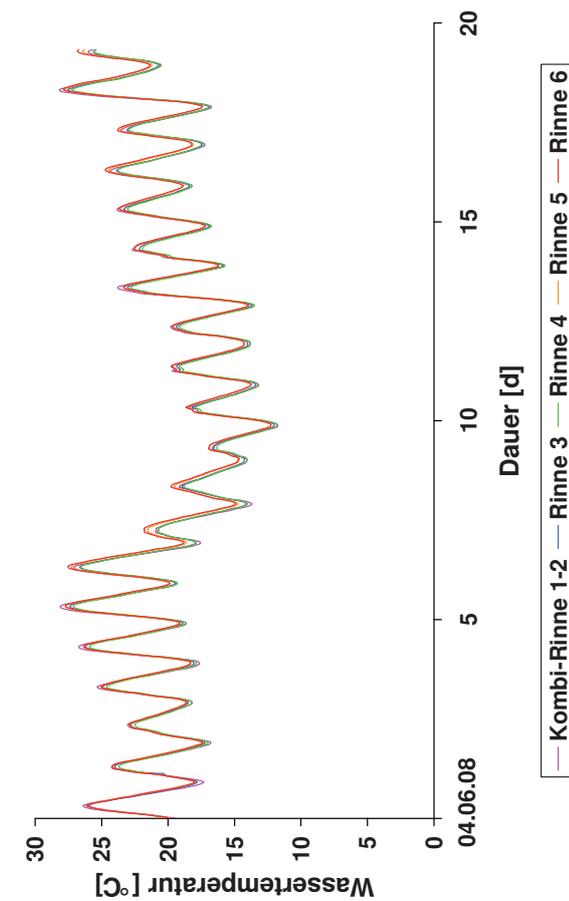
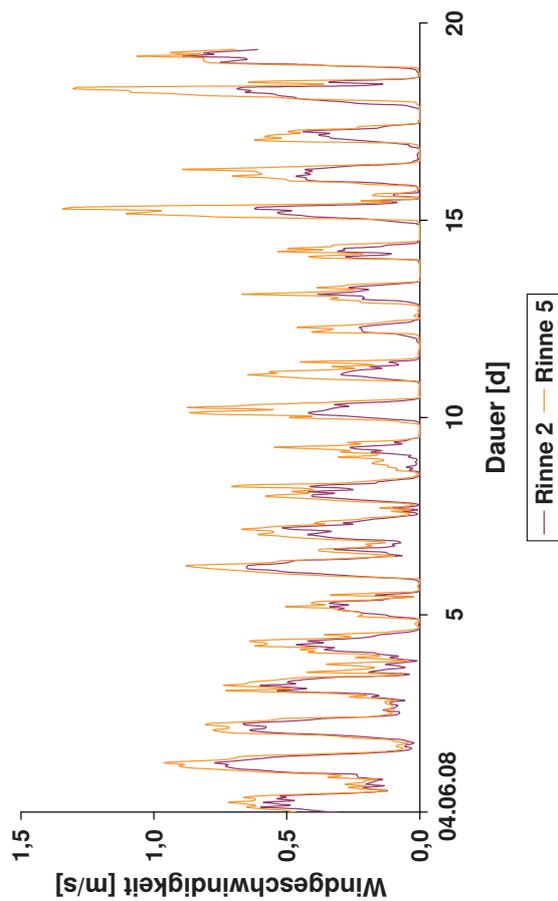


Abbildung 10.4.4: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #6



Tabelle 10.4.5: Statistik der Online-Daten von Experiment #7

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
1-2	10,9	2,1	5,9	14,8
3	11,2	2,0	6,6	14,9
4	10,8	2,0	6,1	14,6
Wasserstand [m]				
1-2	0,417	0,002	0,412	0,420
3	0,433	0,002	0,426	0,437
4	0,417	0,002	0,408	0,421
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,069	0,095	0,000	0,493
5	0,155	0,204	0,000	0,984

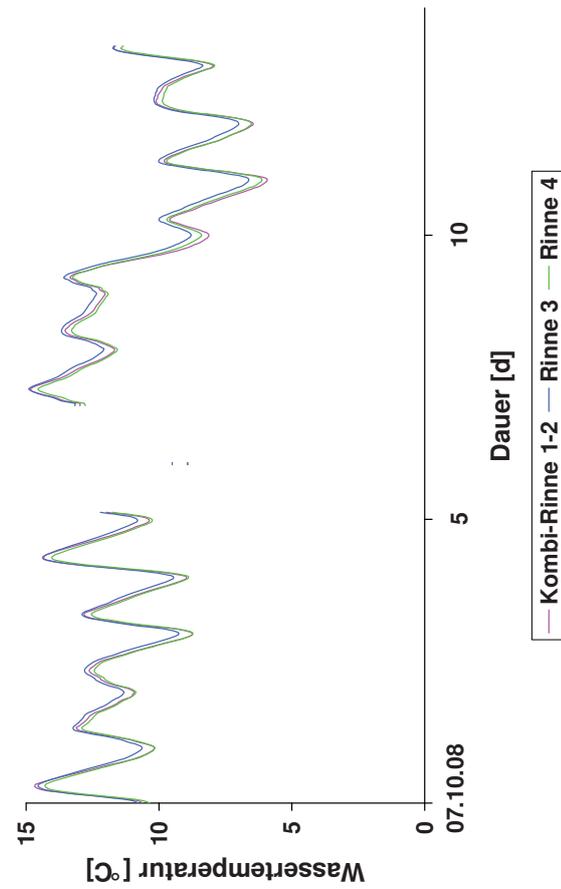
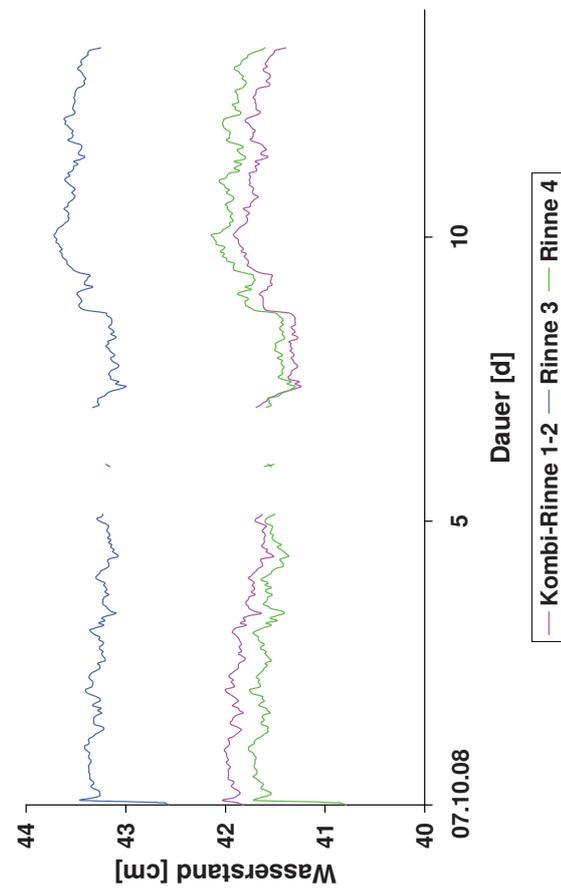
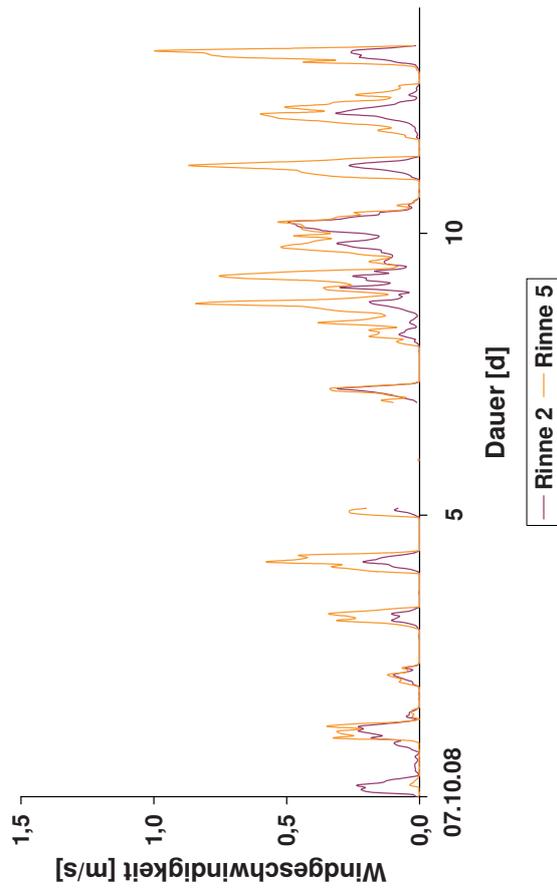


Abbildung 10.4.5: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #7 (mit Lücken bei der Aufzeichnung)



Tabelle 10.4.6: Statistik der Online-Daten von Experiment #8

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
1-2	8,6	2,2	4,8	14,7
3	9,0	2,1	5,6	14,6
4	8,6	2,1	5,1	14,3
5	8,2	1,4	5,6	11,7
6	8,0	1,4	5,4	11,6
Wasserstand [m]				
1-2	0,428	0,005	0,418	0,440
3	0,450	0,005	0,413	0,459
4	0,438	0,005	0,409	0,449
6	0,473	0,006	0,443	0,484

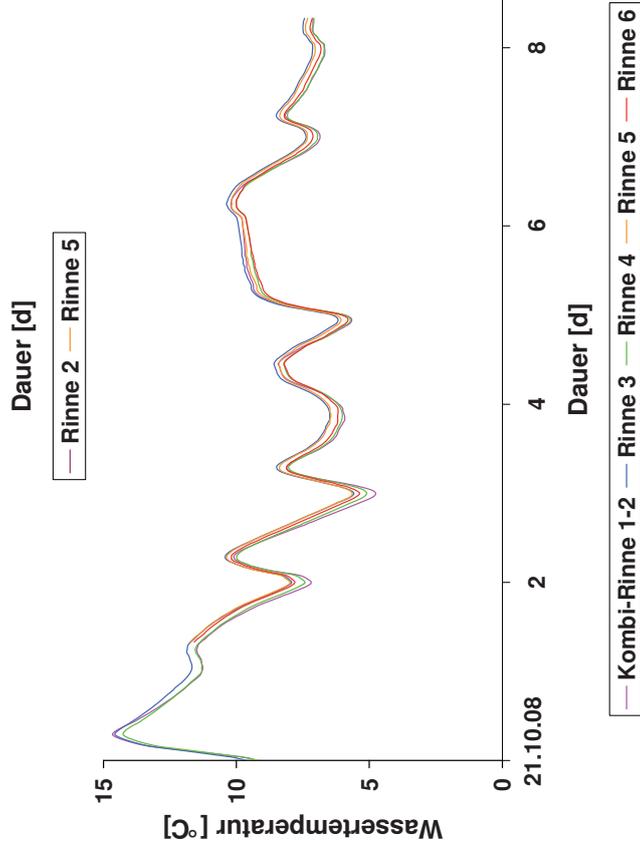
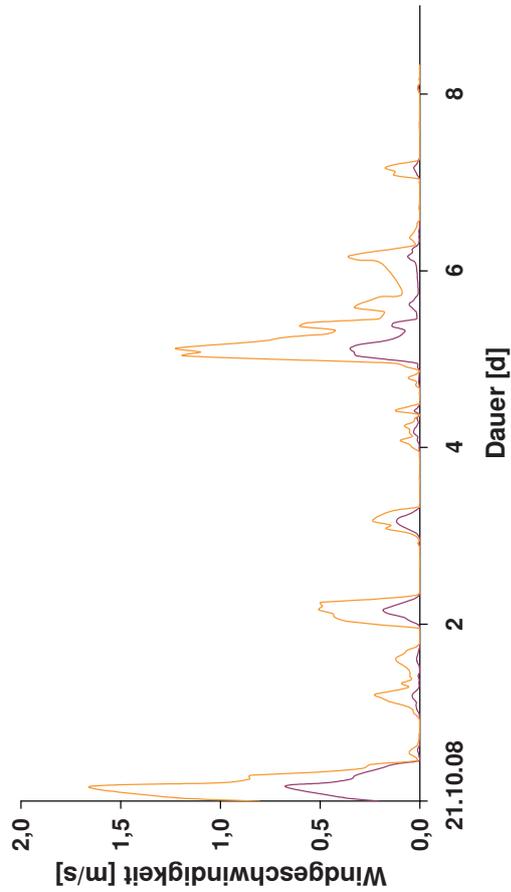
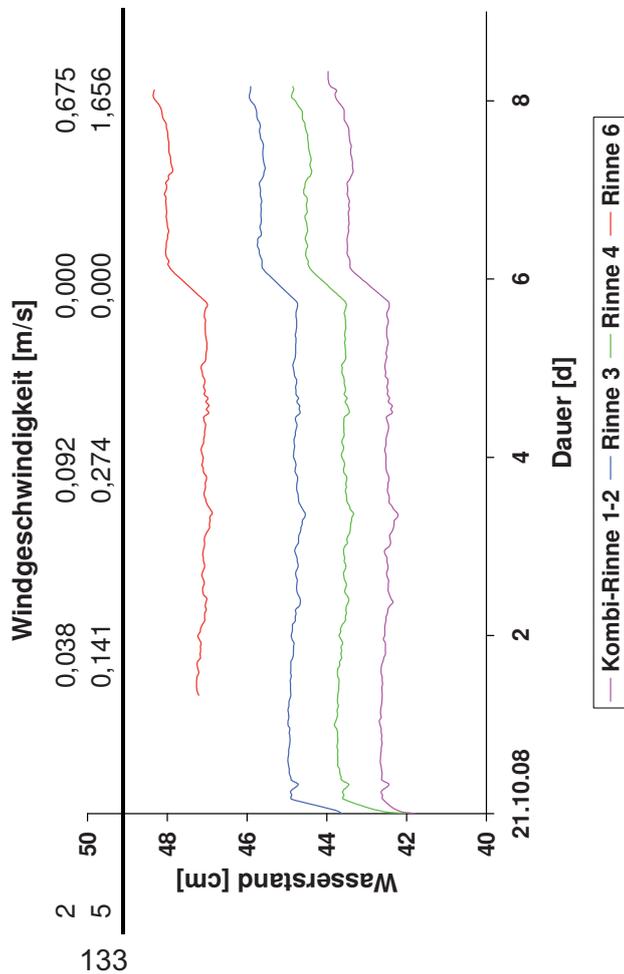


Abbildung 10.4.6: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #8 (für Rinne 5 ohne Wasserstand)



Tabelle 10.4.7: Statistik der Online-Daten von Experiment #9

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
3	7,9	2,3	3,3	11,5
4	7,5	2,3	2,9	11,2
5	7,7	2,3	3,2	11,4
6	7,6	2,3	3,1	11,2
Wasserstand [m]				
3	0,418	0,002	0,410	0,432
4	0,413	0,001	0,405	0,429
5	0,458	0,002	0,454	0,464
6	0,460	0,003	0,450	0,471
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,078	0,104	0,000	0,642
5	0,237	0,336	0,000	1,777

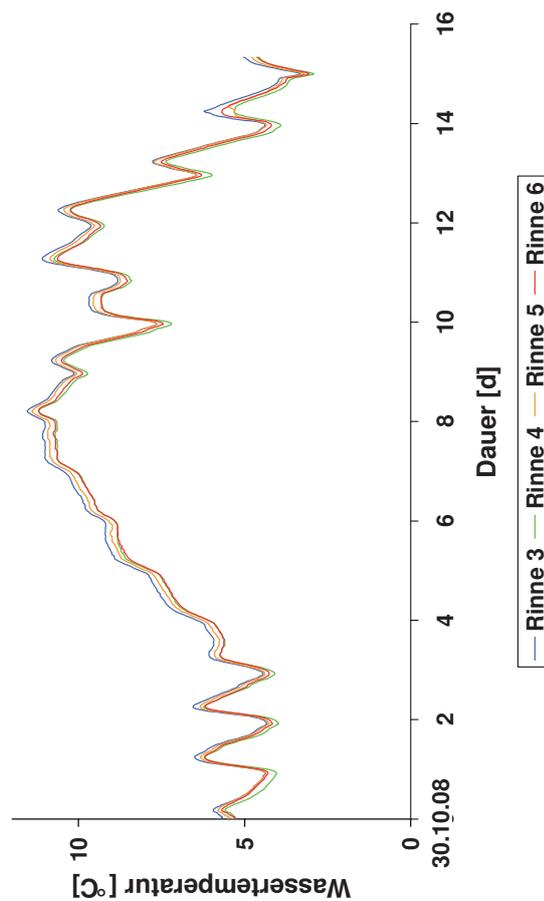
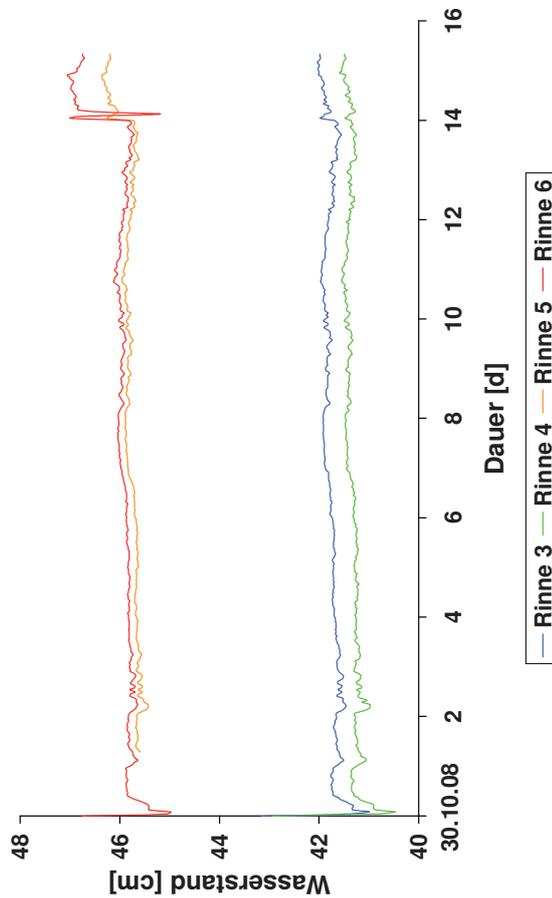
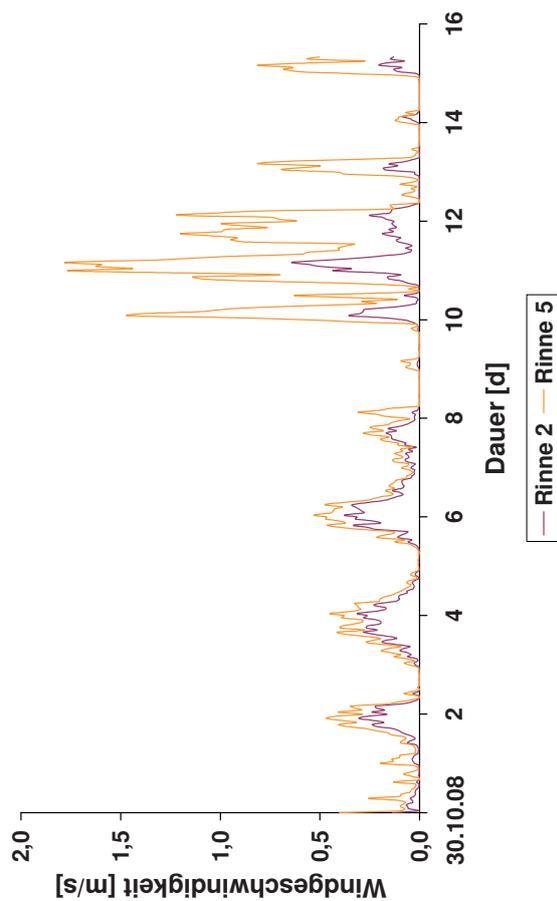


Abbildung 10.4.7: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #9



Tabelle 10.4.8: Statistik der Online-Daten von Experiment #10

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
3	4,8	1,7	1,4	7,8
4	4,5	1,7	1,1	7,4
5	4,6	1,6	1,5	7,4
6	4,4	1,6	1,3	7,2
Wasserstand [m]				
3	0,420	0,007	0,408	0,432
4	0,420	0,008	0,407	0,437
5	0,454	0,007	0,444	0,468
6	0,449	0,009	0,439	0,474
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,210	0,157	0,000	0,685
5	0,304	0,295	0,003	1,406

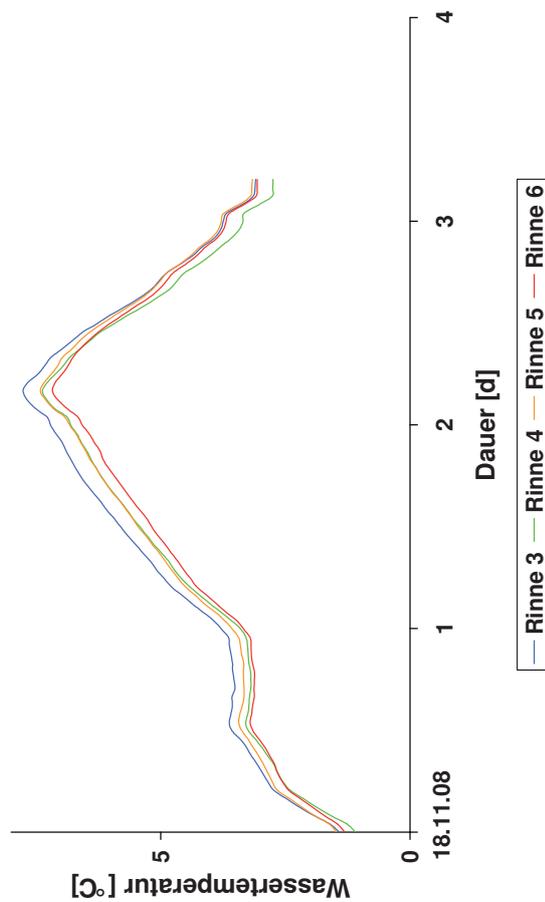
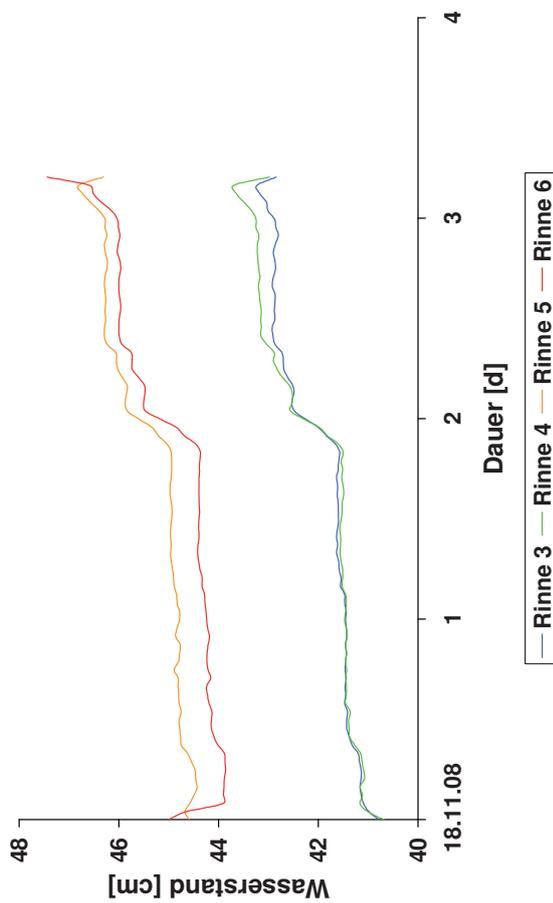
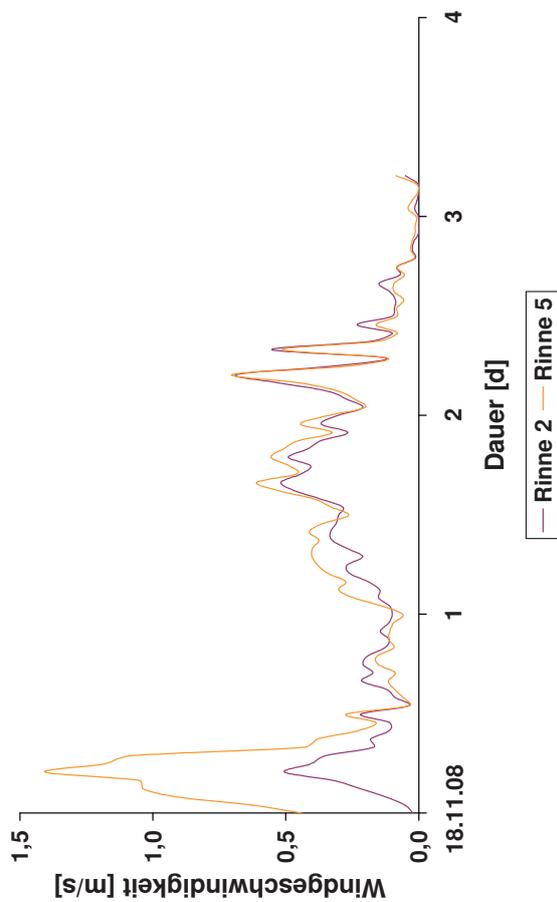


Abbildung 10.4.8: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinne n während Experiment #10



Tabelle 10.4.9: Statistik der Online-Daten von Experiment #12

Rinne #	Mittelwert	SD	Minimum	Maximum
Wassertemperatur [°C]				
4	12,9	2,7	6,3	18,7
5	13,4	2,6	7,0	18,9
6	13,2	2,6	6,9	18,7
Wasserstand [m]				
4	0,403	0,008	0,388	0,419
5	0,434	0,009	0,417	0,452
6	0,415	0,009	0,397	0,440
Windgeschwindigkeit [m/s]				
2	0,219	0,225	0,000	1,160
5	0,335	0,298	0,000	1,255

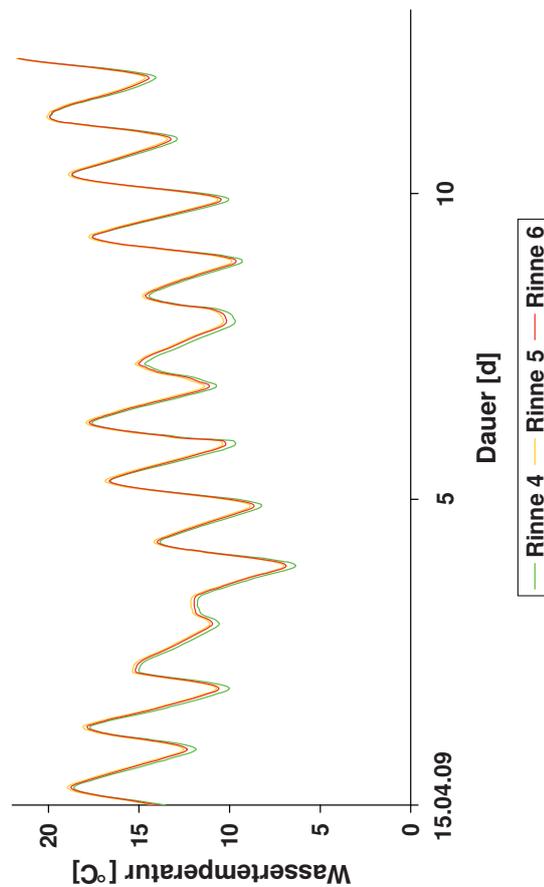
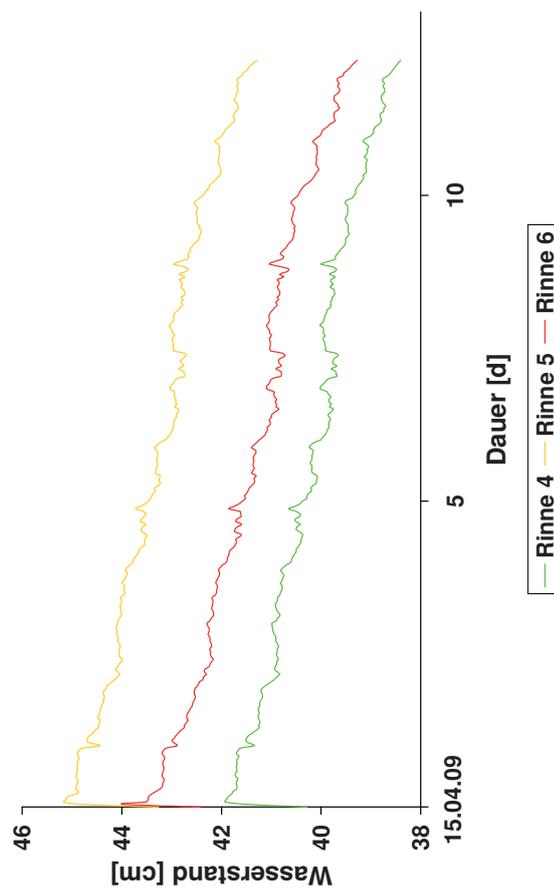
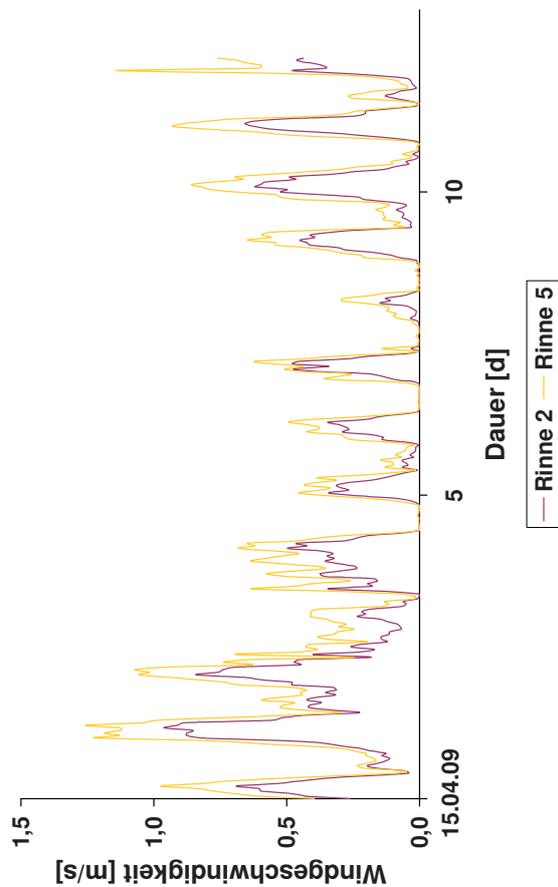


Abbildung 10.4.9: Online-Daten gemessen in den einzelnen Rinnen während Experiment #12



10.5. an der FSA in Berlin-Marienfelde gemessene Wetterdaten

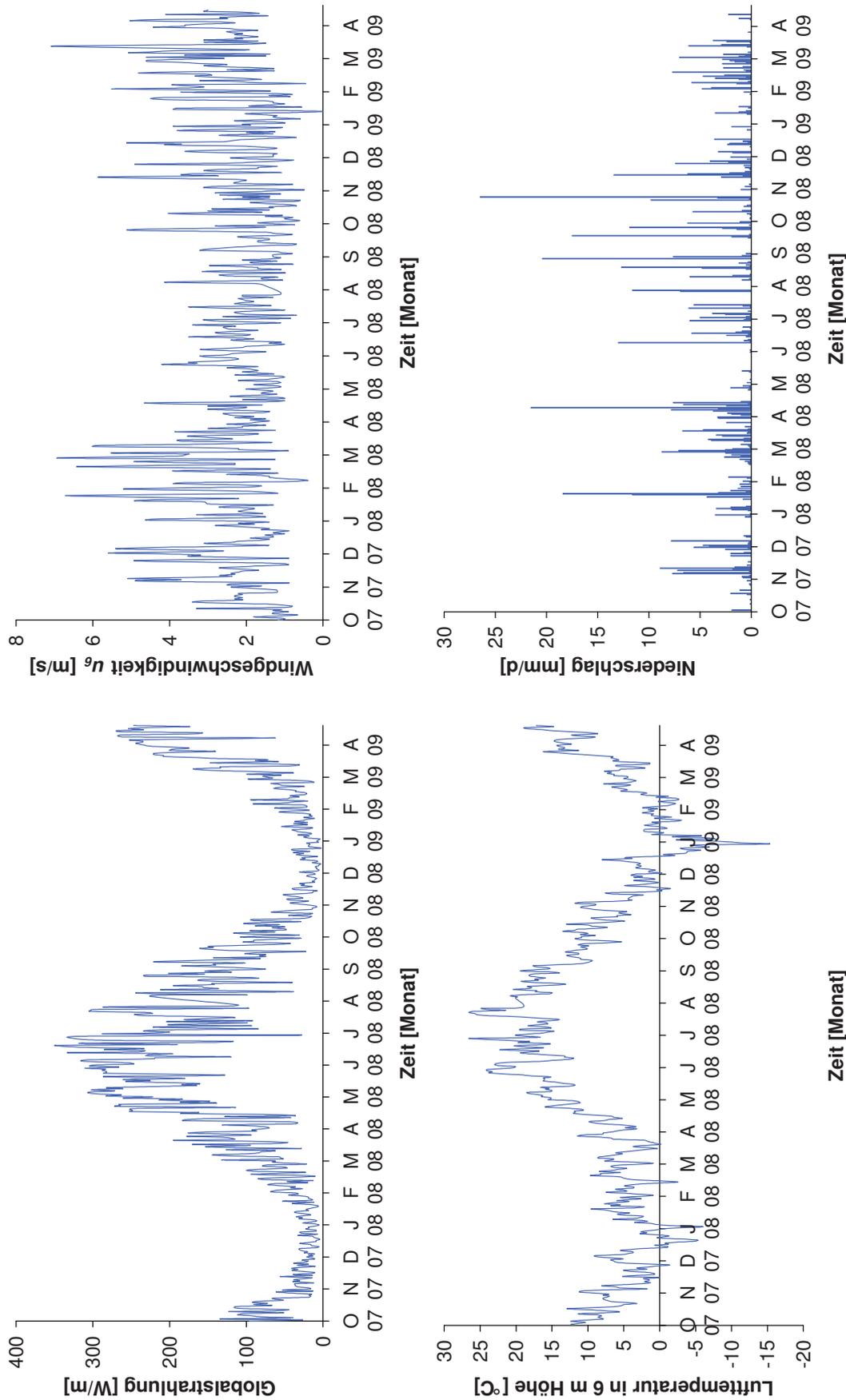


Abbildung 10.5: Globalstrahlung, Lufttemperatur und Windgeschwindigkeit in 6 m Höhe, Niederschlag, jeweils tägliche Mittelwerte im Zeitraum Oktober 2007 bis April 2009





Erklärung über die Eigenständigkeit der erbrachten wissenschaftlichen Leistung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen.

Am Institut für Umweltsystemforschung (USF) der Universität Osnabrück

- Dr. Jörg Klasmeier und Dr. Marcus Schulz: Literaturrecherche zum Stand der Forschung, Diskussion der Ergebnisse, Erstellen der Projektberichte
- Dr. Jörg Klasmeier: Hilfestellung bei der Entwicklung der Analytik
- Dr. Marcus Schulz: Durchführung und Auswertung der Uranin-Versuche und Zusammenstellung der Online-Daten
- Veronika Lötscher: Unterstützung beim Umfüllen des Probenmaterials
- Prof. Dr. Michael Matthies und Dr. Jörg Klasmeier: Durchsicht und Diskussion der Entwurfsfassung

An der Fließ- und Stillgewässer-Simulationsanlage (FSA) des Umweltbundesamtes

- Stefan Meinecke, Dr. Michael Feibicke, Stefan Loth, Thomas Ottenströer, Stefan Heller: Vorbereitung der Experimente (u.a. Bau der Kombi-Rinne, Sedimentfüllungen) und Wartung der Online-Messtechnik
- Stefan Heller: umfangreiche Probenahmen

Am Kompetenzzentrum Wasser Berlin (KWB) und bei Veolia Environnement Recherche et Innovation (VERI)

- Dr. Gesche Grützmaker, Isabelle Baudin-Bizien, Mohammad Mourad und Didier Fangeat: Finanzierung, Koordination und fachliche Betreuung
- Marc-Alexandre Favier, Damien Laferrere und Frauke Priegnitz: idiomatische Verbesserungen der beiden Übersetzungen

Weitere Personen waren an der inhaltlichen materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

(Ort, Datum)

(Unterschrift)



Erstgutachter: Prof. Dr. Michael Matthies,
Institut für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück

Zweitgutachterin: Prof. Dr. Christine Achten,
Institut für Geologie und Paläontologie der Universität Münster

Disputation am 20.07.2011 im
Institut für Umweltsystemforschung der Universität Osnabrück





