



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?