FORSCHUNGSZENTRUM LEIPZIG-HALLE GMBH

UFZ-Bericht

Nr. 15/2001 Dissertation

Wechselwirkungen industrieller organischer Schadstoffe mit Rhizosphärenkomponenten und Bilanzierung von Stoffströmen in Pflanzenkläranlagen – Laborversuche

Jörg Plugge

RS
01
1338 MA

ISSN 0948-9452

Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung (UFZ)
00409018

Wechselwirkungen industrieller organischer Schadstoffe mit Rhizosphärenkomponenten und Bilanzierung von Stoffströmen in Pflanzenkläranlagen - Laborversuche

Von der Fakultät für Chemie und Mineralogie
der Universität Leipzig
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

Archiv

vorgelegt

von Dipl. Chem. Jörg Plugge

geboren am 3.1.1970 in Hameln

Angenommen aufgrund der Gutachten von:

Prof. Dr. G. Werner
Prof. Dr. U. Stottmeister
Prof. Dr. W. Merbach

Tag der Verleihung: 16. Juli 2001

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von November 1996 bis September 2000 am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH (UFZ) unter der Leitung von Herrn Dr. habil. Jürgen Pörschmann sowie unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. G. Werner vom Institut für Analytische Chemie der Fakultät Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig angefertigt. Das Projekt wurde im Rahmen des Stipendiatenprogramms der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) gefördert.

UFZ-Umweltforschungszentrum
Leipzig-Halle GmbH
Zentralbibliothek
Permoserstraße 15
04318 Leipzig

01-1335

Jörg Plugge

Wechselwirkungen industrieller organischer Schadstoffe mit Rhizosphärenkomponenten und Bilanzierung von Stoffströmen in Pflanzenkläranlagen - Laborversuche

Universität Leipzig, Dissertation, 2000

135 Seiten, 32 Abbildungen, 24 Tabellen, 158 Literaturangaben

Referat:

In der vorliegenden Arbeit wurde die Eignung von Pflanze/Boden-Systemen zur Reinigung carbochemisch belasteter Abwässer untersucht und der Einfluß eines Pflanzenbewuchses sowie gelöster Huminstoffe auf die Prozesse, die zur Entfernung organischer Schadstoffe führen, bewertet. Die Bearbeitung dieses Themas umfasste Untersuchungen zu Sorptionswechselwirkungen ausgewählter Schadstoffe mit Sand- und Wurzelmaterial, die Anwendung vertikal durchströmter, bepflanzter Sandsäulen zur Nachbildung realer Pflanzenkläranlagen, die Erfassung der Reinigungseffizienz dieser Systeme für die Modellschadstoffe sowie die Bestimmung der Schadstoffkontamination des Filtermaterials und der Pflanzen. Unter Anwendung der Radiotracertechnik erfolgte darüber hinaus die Bestimmung der Schadstoffpfade von Phenanthren einschließlich des mikrobiellen Abbaus im Modellsystem.

In bepflanzten Systemen (*Phalaris arundinacea)* wurden aromatische Verbindungen (2- bis 3-Ring-PAK, Fluoren-2-amin sowie Dimethylderivate des Phenols, Pyridins und Chinolins) nahezu vollständig aus Modellabwässern entfernt. Dies beruhte sowohl auf einem mikrobiellen Abbau als auch für diejenigen Verbindungen, die zu starken spezifischen Wechselwirkungen (z. B. ionische Wechselwirkungen) befähigt sind, auf der Sorption an der Sandmatrix oder an den Wurzeln. Hingegen existierten keine wirkungsvollen Mechanismen zur Eliminierung aliphatischer, zyklischer Verbindungen (Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon) innerhalb einer hydraulischen Verweilzeit von ca. 2 Tagen.

Unter Verwendung der Radiotracertechnik konnte gezeigt werden, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Bodenatmung und der Phenanthrenmineralisation besteht. Ferner zeigen die Ergebnisse eine irreversible Bindung von Phenanthrenabbauprodukten und daraus resultierenden Stoffwechselprodukten an der Sandoberfläche, in assoziierten Mikroorganismen sowie in Pflanzen. Die Phytovolatisation des Phenanthrens war nicht nachweisbar. Das Einbringen von gelösten Huminstoffen (C = 100 mg/l) führte zu einer verstärkten Phenanthrenmineralisation sowie einer verringerten planzlichen Schadstoffaufnahme.

INHALTSVERZEICHNIS

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG 1

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN 4

2.1 Die Phytosanierung: Ein naturnahes Sanierungsverfahren für Altlasten ... 4

2.2 Die Anwendung von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung organischer Schadstoffe 6

2.2.1 Entwicklung und Verfahrensvarianten 6

2.2.2 Stoffströme, Wechselwirkungen und Prozesse zur Eliminierung organischer Schadstoffe 8

2.2.2.1 Schadstoffaufnahme und -transport durch die Pflanze 9

2.2.2.2 Der mikrobielle Schadstoffabbau 13

2.2.2.3 Der Einfluß der Pflanze auf den mikrobiellen Schadstoffabbau: Der Rhizosphäreneffekt 18

2.2.3 Bewertung und Leistungsvermögen von Pflanzenkläranlagen 21

2.3 Huminstoffe und ihre Bedeutung in Pflanzenkläranlagen 22

2.3.1 Vorkommen von Huminstoffen im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen . 23

2.3.2 Das Verteilungskonzept zur Beschreibung der Schadstoffsorption an organischen Polymeren 23

2.3.3 Bioverfügbarkeit und mikrobieller Abbau organischer Schadstoffe in Gegenwart von Huminstoffen 25

2.4 Die Anwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten und partikulären Sorbentien 26

2.5 Methoden zur Untersuchung von Transport-, Verteilungs- und Abbauprozessen in Modellsystemen 28

2.5.1 Säulenexperimente im Labormaßstab zur Bestimmung des Durchbruchsverhaltens von Schadstoffen 28

2.5.2 Die Anwendung der Beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) zur Bestimmung der Schadstoffkontamination von Feststoffen 30

2.5.3 Die Radiotracertechnik zur Bestimmung von Schadstoffpfaden 31

3 MATERIALIEN UND METHODEN 33

3.1 Auswahl, Anzucht und Anwendung der Pflanzen 33

3.2 Verwendete organische Schadstoffe 34

3.3 Analysenmethoden zur Bestimmung organischer Schadstoffe in festen und flüssigen Matrizes 35

3.3.1 Chemikalien, Standardlösungen und statistische Methoden 35

3.3.2 Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) 35

3.3.3 Flüssig/flüssig-Extraktion 36

3.3.4 Festphasenmikroextraktion (SPME) ... 37
3.3.5 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS) ... 38
3.3.6 Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC) ... 39
3.4 Bestimmung mikrobieller Zellzahlen ... 39
3.5 Die Anwendung von Sandfiltersäulen zur Nachbildung vertikal durchströmter Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab (radiotracerfreie Versuche) ... 40
3.5.1 Chemikalien, Sand und Pflanzen ... 40
3.5.2 Aufbau und Betrieb der Modellsysteme ... 41
3.5.3 Probennahme und -aufarbeitung sowie Schadstoffbilanzierung ... 44
3.6 Die Anwendung von 9-^{14}C-Phenanthren in Modellsystemen (Radiotracerversuche) ... 46
3.6.1 Chemikalien, Sand und Pflanzen ... 47
3.6.2 Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage ... 47
3.6.3 Probennahme und -aufarbeitung ... 50
3.6.4 ^{14}C-Aktivitätsbestimmung und -bilanzierung ... 53

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION ... 55
4.1 Sorptionsuntersuchungen an einer aquatischen Fulvosäure sowie Sand- und Wurzelproben ... 55
4.1.1 Validierung der verwendeten SPME-Methode ... 55
4.1.2 Bestimmung der Schadstoffsorption an einer Modell-Fulvosäure ... 57
4.1.3 Bestimmung der Schadstoffsorption an Matrizes in Pflanzenkläranlagen (Filtersand und Pflanzenwurzeln) ... 59
4.1.4 Interpretation der Sorptionsdaten an Fulvosäure und an Wurzeln mittels eines neuen Löslichkeitsparameter-Konzeptes ... 63
4.2 Methodische Vorversuche zur Erprobung der Modellpflanzenkläranlagen 66
4.2.1 Validierung der Bilanzierbarkeit nichtmarkierter organischer Schadstoffe in den Modellsystemen ... 66
4.2.1.1 Quantifizierung von Sorptions- und Abdampfverlusten ... 67
4.2.1.2 Schadstoffbilanzierung im Modellsystem ... 68
4.2.2 Validierung der Modellsysteme und Analysenmethoden zur Bilanzierung ^{14}C-markierter Analyten ... 69
4.3 Charakterisierung des Umsetzungsverhaltens organischer Schadstoffe in Modellpflanzenkläranlagen ... 70
4.3.1 Meßgrößen zur Überwachung der Modellsysteme ... 71
4.3.2 Die Reinigungseffizienz der Modellsysteme für ausgesuchte industrielle Schadstoffe ... 72
4.3.3 Der Einfluß von Helophyten auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme ... 76
4.3.3.1 Der Rhizosphäreneffekt ... 76

4.3.3.2 Die Schadstoffaufnahme durch Pflanzen ... 80
4.3.4 Die Schadstoffsorption am Sand ... 84
4.3.5 Der Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme ... 87
4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der radiotracerfreien Versuche ... 90
4.4 Umsetzung und Verbleib von 9-^{14}C-Phenanthren in Modellpflanzenkläranlagen ... 93
4.4.1 Die Reinigungseffizienz der Modellsysteme für Phenanthren und dessen Abbauprodukte ... 94
4.4.2 Art der ^{14}C-Pfade und Intensität des ^{14}C-Austrags aus dem Modellsystem ... 97
4.4.3 Umsatz sowie Sorption des Phenanthrens und dessen Abbauprodukte in der Sandfiltersäule ... 99
4.4.3.1 Die Phenanthrenmineralisation ... 99
4.4.3.2 Sorption und Bindung der ^{14}C-Verbindungen in der Sandfiltersäule ... 108
4.4.4 Aufnahme und Transfer der ^{14}C-Verbindungen durch die Pflanze ... 113
4.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Radiotracerversuche ... 116

5 ZUSAMMENFASSUNG ... 121

6 LITERATURVERZEICHNIS ... 126

7 VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE ... 136

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS ... 139

9 TABELLENVERZEICHNIS ... 141

Anhang A: Daten zu den radiotracerfreien Säulenversuchen

Anhang B: Daten zu den Radiotracerversuchen mit 9-^{14}C-Phenanthren

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Derzeit existieren in Deutschland ca. 90.000 Altlasten-Verdachtsflächen, von denen in mindestens 5.000 Fällen dringender Sanierungsbedarf besteht. Neben anorganischen Kontaminanten, die überwiegend aus dem historischen und neuzeitlichen Bergbau resultieren, sind organische Schadstoffe ein zentrales Problem der Sanierungsforschung [Kerndorff, 1997].

Die Vielzahl und die Dimension der Altlastenstandorte erfordert die Entwicklung effektiver und kostengünstiger Sanierungsverfahren. Ein vielversprechender Ansatz, um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist die Nutzung der Reinigungswirkung von Pflanze/Boden-Systemen, die sogenannte Phytosanierung. Ziel der Phytosanierung ist die Verwendung und gezielte Förderung des Selbstreinigungspotentials natürlicher Systeme [Siciliano und Greer, 2000]. Pflanze/Boden-Systeme weisen vielfach eine hohe Reinigungseffizienz für organische Schadstoffe auf und sind im Vergleich zu etablierten Verfahren (z. B. Bodenwäsche, Verbrennung, Extraktionsverfahren) durch einen geringen technischen und energetischen Aufwand gekennzeichnet [Schnoor et al., 1995].

Im Rahmen der Phytosanierung gewinnt die Reinigung industrieller Abwässer mittels Pflanzenkläranlagen („Wuzelraumanlagen") zunehmend an Bedeutung. Hierbei wird ein mit Sumpfpflanzen (Helophyten) bepflanztes Filterbeet von dem zu reinigenden Wasser durchströmt [Thofern, 1994]. Voruntersuchungen mit Anlagen im kleintechnischen und Pilotmaßstab belegen grundsätzlich die Eignung von Pflanzenkläranlagen auch zur Reinigung carbochemisch belasteter Oberflächengewässer [Stottmeister et al., 1997b] sowie Grundwässer [Machate et al., 1999]. Pflanzenkläranlagen stellen somit ein erfolgversprechendes Verfahren zur Behandlung organisch kontaminierter Abwässer bzw. Altlasten dar.

Die derzeitigen Kenntnisse über die Mechanismen in Pflanzenkläranlagen resultieren weitgehend aus deren Anwendung zur Reinigung kommunaler Abwässer. Die dazu vorliegenden Untersuchungen zeigen, daß für den Abbau der Organika im wesentlichen die im Wurzelraum vorhandenen Mikroorganismen verantwortlich sind. Die Pflanzen tragen in der Regel weder durch eine metabolische Aktivität noch durch eine Stoffakkumulation signifikant zur Abreicherung der Organika im Abwasser bei [Thofern, 1994; Vymazal et al., 1998]. Vielmehr fördern die Helophyten durch den Eintrag von organischen, als Kohlenstoffquelle nutzbaren Verbindungen und von Sauerstoff in den Wurzelraum den mikrobiellen Schadstoffabbau [Brix, 1994; Vymazal et al., 1998; Wissing, 1995]. Die Erfahrungen belegen ferner eine nur geringfügige Akkumulation der Organika im Filterbeet durch Filter- oder Sorptionswechselwirkungen [FGU, 1997; Geller, 1998].

Kenntnisse über die genannten Prozesse im Filterbeet, die zur Detoxifikation organischer Umweltchemikalien führen können, sind auch für die Entwicklung von Pflanzenkläranlagen zur Sanierung industriell belasteter Oberflächen- und Grundwässer von großer Bedeutung.

Jedoch sind die zur Reinigung industriell kontaminierter Wässer führenden abiotischen und biotischen Prozesse im Filterkörper von Pflanzenkläranlagen derzeit noch nicht ausreichend bekannt. Ein Grund dafür ist das Fehlen von Bilanzierungen der Schadstoffe im System, das sich in Anlagen des technischen Maßstabes nicht durchführen läßt. Statt dessen erfolgt die Bewertung der Effizienz von Pflanzenkläranlagen anhand der Schadstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Systeme. Die Prozesse im Filterbeet wurden bisher nur in ausgewählten Arbeiten untersucht (siehe dazu Machate et al., 1997; Salmon et al., 1998). Es besteht die Notwendigkeit, diese Prozesse z. B. zur Dimensionierung der Pflanzenkläranlagen zu berücksichtigen. Dies wird durch zahlreiche Untersuchungen, die im Rahmen der Sanierung belasteter Böden durchgeführt wurden, belegt. Sie zeigen, daß Abbau, Sorption und Transport von Kontaminanten in Pflanze/Boden-Systemen stark von den Eigenschaften der Schadstoffe, Böden und Pflanzen abhängig sind [Anderson et al., 1993; Burken und Schnoor, 1998; Cunningham et al., 1995; Shimp et al., 1993]. Einen weiteren wichtigen Einflußfaktor stellen die in Abwässern enthaltenen gelösten Huminstoffe (DOM, dissolved organic matter) dar. Diese Makromoleküle beeinflussen durch ihr ausgeprägtes Sorptionsvermögen für hydrophobe organische Schadstoffe deren Bioverfügbarkeit und Transportverhalten [Kile und Chiou, 1989; Pörschmann et al., 1999; Rebhun et al., 1996]. Der Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz von Pflanzenkläranlagen und die Prozesse im Filterkörper ist bisher wenig bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollen die Prozesse, die zur Eliminierung organischer Schadstoffe im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen führen, näher untersucht werden. Folgende Fragestellungen stehen dabei im Mittelpunkt:

- Welche Reinigungseffizienz zeigen mit Helophyten bepflanzte Sandfiltersäulen für ausgewählte industrielle Kontaminanten?
- Welche Prozesse sind maßgeblich für die Abreicherung der Schadstoffe aus dem Abwasser verantwortlich? Wie wirkt sich ein Bewuchs des Filterbeets mit Helophyten auf diese Prozesse aus?
- Welchen Einfluß haben im Abwasser enthaltene, gelöste Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz von Pflanzenkläranlagen? Wie wirken diese Huminstoffe auf die zur Schadstoffelemination führenden Prozesse im Filterbeet?

Zur Bearbeitung dieser Fragestellungen waren die folgenden Arbeitsschritte notwendig:

- Bestimmung der Sorption industrieller organischer Schadstoffe an Sandmaterial und Pflanzenwurzeln sowie an gelösten Huminstoffen in statischen Experimenten unter Verwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME). Diese ist zur Untersuchung des Sorptionsverhaltens von Analyten sowohl an gelösten als auch an partikulären Sorbentien geeignet.
- Konzeption, Aufbau und Erprobung von Modellsystemen zur Simulation realer Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab unter Anwendung helophytenbepflanzter Sandfiltersäulen, die mit einem Modellabwasser belastet werden ("Modellpflanzenkläranlagen").
- Bilanzierung der eingesetzten organischen Schadstoffe zwischen dem Zu- und Ablauf der Säulen unter Verwendung klassischer Analyseverfahren, um die Reinigungseffizienz der Modellsysteme zu bestimmen.
- Untersuchung des Einflusses von Helophyten auf die Reinigungseffizienz mittels eines Vergleichs unbepflanzter und bepflanzter Sandfiltersäulen.
- Quantifizierung der Schadstoffsorption in den Sandfiltersäulen und Vergleich der Ergebnisse mit den Daten der statischen Sorptionsexperimente sowie die Bestimmung der Schadstoffaufnahme durch Pflanzen. Zur Lösung dieser Themenkomplexe wurde die Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE) eingesetzt.
- Ermittlung des Einflusses von gelösten Huminstoffen im Modellabwasser auf die Reinigungseffizienz der Systeme unter Verwendung einer aquatischen Fulvosäure.
- Vollständige Bilanzierung eines Kontaminanten einschließlich seiner Abbauprodukte zur Bestimmung der Schadstoffabbau-, Transport- und Verteilungsprozesse sowie deren Beeinflussung durch Helophyten und gelöste Huminstoffe. Hierfür kam die ^{14}C-Radiotracertechnik in geschlossenen, mit helophytenbepflanzten Sandfiltersäulen versehenen Laborsystemen zum Einsatz.

Als Analyten wurden organische Kontaminanten verwendet, deren Vorkommen in Altlastenstandorten der Carbochemie von Bedeutung ist.

2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Die Phytosanierung: Ein naturnahes Sanierungsverfahren für Altlasten

Sanierungsmethoden zur Dekontamination organisch belasteter Kompartimente (Böden, Sedimente, Wässer) schließen sowohl biologische als auch physiko-chemische Verfahren ein. Letztere erfordern häufig einen hohen technischen und finanziellen Aufwand. Dagegen gewinnen die biologischen Sanierungsmethoden aufgrund naturnaher Umsetzungsprozesse sowie niedriger Kosten eine immer größere Bedeutung [Obst und Seibel, 1996] (siehe eine Übersicht in Reichert et al., 1997).

Die Phytosanierung ist ein Teilgebiet der biologischen Sanierungsverfahren und verspricht bei hoher Reinigungswirkung einen besonders geringen technologischen Aufwand [Anderson und Coats, 1994; Watanabe, 1997]. Die Anwendung von Pflanzen kann als zentrales Verfahren oder auch als abschließender Sanierungschritt für bereits mit anderen Technologien vorbehandelte Böden bzw. Sedimente sowie Abwässer erfolgen [Cunningham et al., 1995; Schnoor et al., 1995]. Voraussetzung für den Einsatz von Pflanzensystemen ist prinzipiell das Vorliegen von Schadstoffkonzentrationen, die weder auf die verwendeten Pflanzen noch die assoziierten Mikroorganismen toxisch wirken. Beispielsweise kann Nitrobenzen im Wurzelraum in Abhängigkeit von der Pflanzenart einerseits wirkungslos sein oder andererseits zur vollständigen Einstellung der Photosynthese führen [McFarlane und Pfleeger, 1990]. Daraus ergibt sich für die Entwicklung eines Phytosanierungsverfahrens die Notwendigkeit, die Toleranz der eingesetzten Pflanzen bzw. der Mikroorganismen für jeden Kontaminanten zu testen.

Die Phytosanierung basiert auf drei grundlegenden Strategien zur Dekontamination belasteter Kompartimente [Cunningham et al., 1995] (siehe Abbildung 2.1 a - c):

Phytoextraktion: Ziel dieser Strategie ist die Reduktion der Schadstoffkonzentrationen durch die pflanzliche Aufnahme und Akkumulation der Kontaminanten. Möglich sind passive Verteilungsprozesse an bzw. in der Wurzel und der Transfer der Schadstoffe mit dem Transpirationsstrom in den Sproß. Phytoextrahierte Schadstoffe können anschließend unverändert gespeichert, an Pflanzenstruktureinheiten gebunden, metabolisiert oder nach einem Transport durch die Pflanze an die Atmosphäre abgegeben werden. Voraussetzung für die Phytoextraktion ist die Bioverfügbarkeit der Kontaminanten. Durch eine Ernte der Pflanzen werden anschließend die Kontaminanten aus dem System entfernt (siehe Abb. 2.1 a).

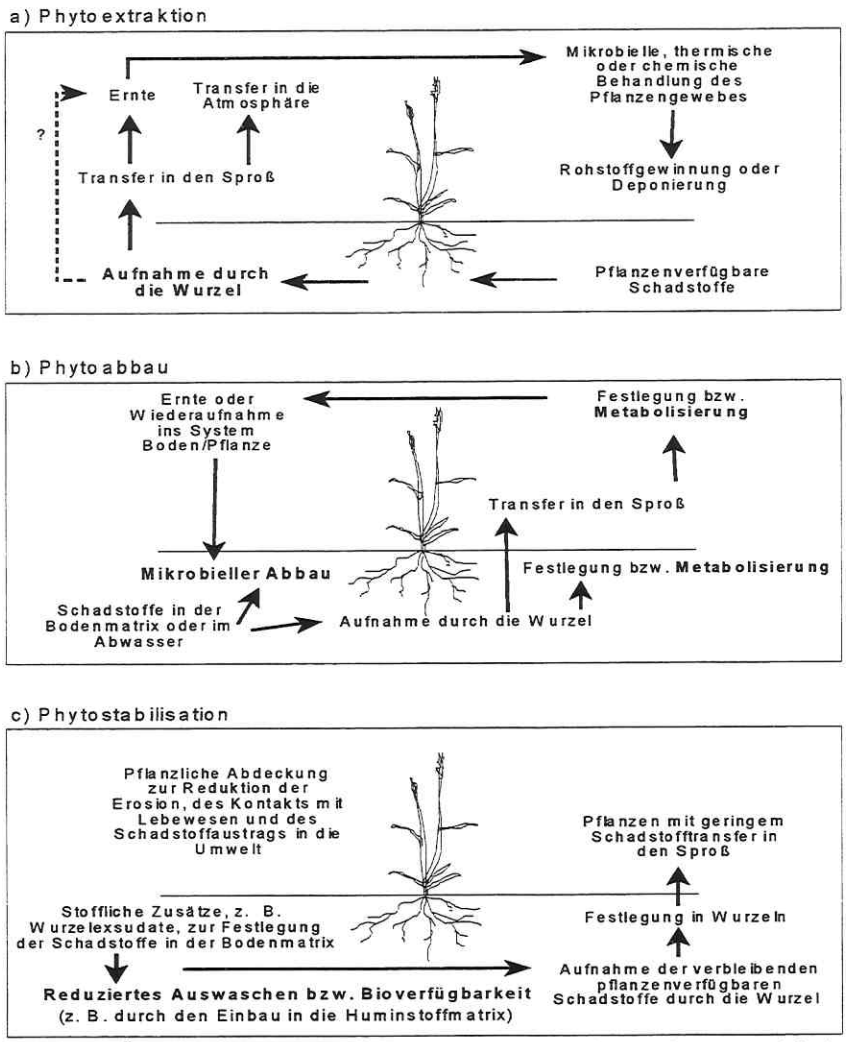


Abb. 2.1: Übersicht zu den zentralen Strategien der Phytosanierung und darin ablaufender Prozesse (aus Cunningham et al., 1995, verändert)

Phytoabbau: Ziel dieser Strategie ist die Metabolisierung der Schadstoffe in nichttoxische Verbindungen durch die pflanzenassoziierte Mikroflora oder in selteneren Fällen durch die Pflanzen direkt. Auch für den Phytoabbau ist eine ausreichende Bioverfügbarkeit der Schadstoffe für die Mikroflora bzw. die Pflanzen Grundvoraussetzung. Kontaminanten, die an der Oberfläche der Bodenmatrix oder an partikulären Huminstoffen gebunden sind, können der Phytoextraktion und dem mikrobiellen Abbau nur eingeschränkt unterliegen (vgl. Abb. 2.1 b).

Phytostabilisation: Ziel dieser Strategie ist eine irreversible Bindung der Kontaminanten an die Bodenmatrix. Die Phytostabilisation beruht auf der Tatsache, daß ein Pflanzenbewuchs kontaminierter Böden und Sedimente zu einem reduzierten Schadstoffaustrag in die Umwelt, einer verminderten Bioverfügbarkeit sowie einer geringeren Auswaschung der Schadstoffe in tiefere Bodenschichten führen kann. Bei diesen Prozessen ist das pflanzliche Ausscheiden von reaktiven nieder- bis hochmolekularen organischen Verbindungen (Rhizodeposition) von wesentlicher Bedeutung (siehe Abb. 2.1 c).

Neben Anpflanzungen von z. B. Ackerpflanzen oder schnellwachsenden Bäumen zur Sanierung kontaminierter Böden und Sedimente gehören zu den Phytosanierungsverfahren die Pflanzenkläranlagen. Diese dienen insbesondere dem Abbau organischer Abwasserinhaltsstoffe und sind damit der Strategie des Phytoabbaus zuzuordnen.

Die folgenden Kapitel geben einen Überblick zu den Möglichkeiten und Grenzen des Einsatzes von Pflanzenkläranlagen zur Abreicherung organischer Schadstoffe aus dem Abwasser sowie zu den damit verbundenen Prozessen im Filterbeet.

2.2 Die Anwendung von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung organischer Schadstoffe

2.2.1 Entwicklung und Verfahrensvarianten

Der Einsatz von Pflanzenkläranlagen zur Behandlung von Abwässern (engl. „constructed wetlands“) geht auf das von Seidel in den sechziger und frühen siebziger Jahren entwickelte „Schilf-Binsen-Verfahren“ zurück [Seidel, 1966]. In diesem wird ein mit Röhrichtpflanzen bewachsener Kies- und Sandfilter von kommunalem Abwasser durchströmt. Dieses Prinzip wurde später zum ‚Krefelder System‘ mit kombinierten vertikal und horizontal durchströmten Filtern erweitert. Sehr feinkörnige Filtermaterialien führten aufgrund mangelnder Permeabilität in einigen Verfahrensvarianten zu ungenügender Reinigungswirkung, so daß die Verwendung von Kies und Sand für das Filterbeet allgemein Anwendung fand. Seit den achtziger Jahren dienen Pflanzenkläranlagen der dezentralen Entsorgung von Siedlungsschmutzwasser [Vymazal et al., 1998; Wissing, 1995]. Aufgrund der positiven Erfahrungen mit Pflanzenkläranlagen im kommunalen Bereich [FGU, 1997; Geller, 1998; Thofern, 1994] wurden die Wurzelraumanlagen auch zu Sanierungszwecken erprobt (siehe z. B. in Stottmeister et al., 1997b).

In Abhängigkeit von den Abwassercharakteristika und regionalen Gegebenheiten wurde eine Vielzahl technischer Varianten von Pflanzenkläranlagen entwickelt. Diese lassen sich in drei

Hauptgruppen unterteilen [Vymazal et al., 1998]: Aquakultursysteme mit Schwimmpflanzen, Systeme mit Unterwasserpflanzen und Systeme mit auftauchenden Wasserpflanzen. In den letztgenannten Systemen wachsen Helophyten auf einem Filterbeet auf und bilden oberirdisch Sprosse aus. Die in Europa am häufigsten eingesetzten Pflanzen sind Schilf (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steud.) und Teichsimse (*Schoenoplectus lacustris*). Darüber hinaus finden Rohrkolben (*Typha latifolia* L.), verschiedene Seggenarten (*Carex* sp.), Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea* L.) u. a. Verwendung [Thofern, 1994; Wissing, 1995].

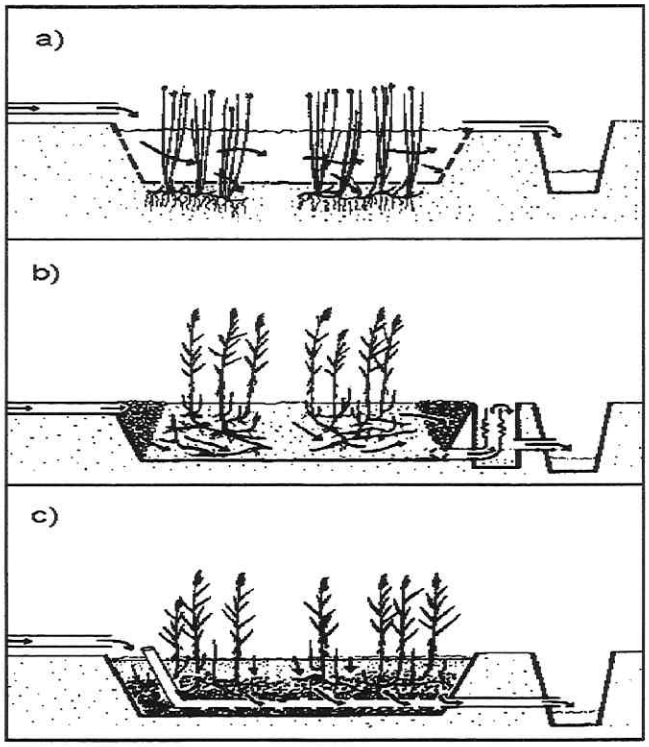


Abb. 2.2: Pflanzenklärsysteme mit auftauchenden Pflanzenarten; a) freier Wasserkörper, b) horizontal und c) vertikal durchströmtes Filterbeet [Vymazal et al., 1998]

Pflanzenkläranlagen mit auftauchenden Wasserpflanzen lassen sich in zwei Systeme unterteilen: Während in Systemen mit freiem Wasserkörper die Gefahr besteht, daß das Abwasser ungeklärt abfließt (siehe Abb. 2.2 a), muß das Abwasser in Systemen ohne freien Wasserkörper den Filterkörper durchströmen. Dadurch werden hohe Reinigungsleistungen erzeilt. Von letzteren existieren zwei grundlegende technische Verfahrensvarianten, der Horizontal- und der Vertikalfilter [Wissing, 1995] (siehe Abb. 2.2 b und c). Der Vertikalfilter ist insbesondere für

sequentielle aerobe und anaerobe Prozesse geeigneter, da im System hohe Sauerstoffkonzentrationsgradienten zwischen dem Wurzelraum und tieferen Regionen vorhanden sind [Vymazal et al., 1998]. Sie bilden daher die Grundlage der vorliegenden Arbeit.

2.2.2 Stoffströme, Wechselwirkungen und Prozesse zur Eliminierung organischer Schadstoffe

Eine Besonderheit von Pflanzenkläranlagen zur Sanierung von Abwässern im Vergleich zur Bepflanzung kontaminierter Böden und Sedimente ist der kontinuierliche bzw. semikontinuierliche Zustrom von Schadstoffen in das System. Die Abwasserinhaltsstoffe werden anschließend direkt in die Atmosphäre oder in das Filterbeet sowie die pflanzliche und mikrobielle Biomasse transferiert (siehe Abb. 2.3). Bei Letzterem kann abschließend der Abstrom gelöster Metabolite und nicht abgebauter Verbindungen aus dem System erfolgen. Die Erfahrungen zeigen, daß die Kontaktzeit zwischen den Wurzeln bzw. Mikroorganismen und den Schadstoffen einen wesentlichen Einfluß auf die Reinigungswirkung von biologischen Abwasserbehandlungsanlagen hat. Daher ist der Volumenstrom im Zulauf der Anlage (hydraulische Beladung) ein wichtiger Parameter für die Planung und den Betrieb von Pflanzenkläranlagen. Als Maß für die Kontaktzeit dient die hydraulische Verweilzeit τ. Sie ist definiert als der Quotient aus dem Zwischenkornvolumen (oder auch Porenvolumen, V_p, in m^3) des Filterbeetes und dem Volumenstrom (V' in m^3/d) im Zulauf. Häufig eingestellte Verweilzeiten in Pflanzenkläranlagen betragen 2 - 10 Tage [Portier und Palmer, 1989; Vymazal et al., 1998; Wissing, 1995; Wood, 1990].

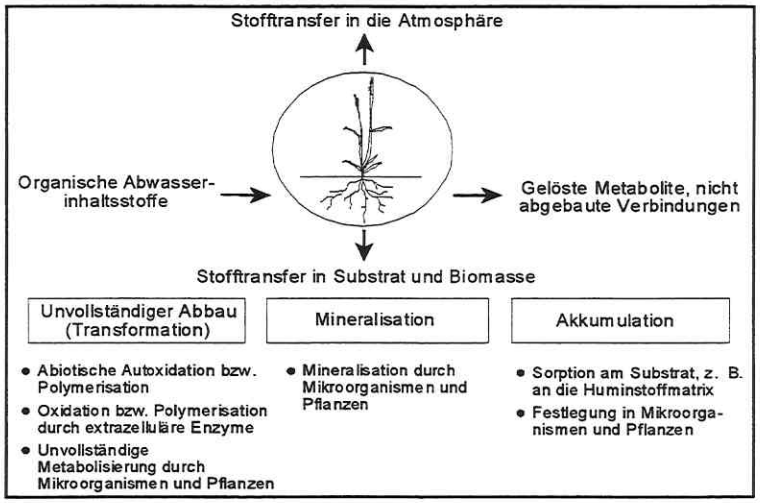


Abb. 2.3: Stoffströme und Umsetzungsprozesse organischer Verbindungen in Pflanzenkläranlagen

Im Wurzelraum der Filterbeete existiert eine Vielzahl an Prozessen (Transformation, Mineralisation, Akkumulation usw.), die auf die vielfältigen organischen und anorganischen Komponenten sowie unterschiedliche Pflanzenarten, Mikroorganismen und Filterbeetmaterialien zurückzuführen ist [Shimp et al., 1993]. Das wesentliche Ziel von Pflanzenkläranlagen zur Reinigung organisch belasteter Abwässer ist ein Schadstofftransfer in die mikrobielle Biomasse, gefolgt von der Mineralisation oder einer zur Detoxifizierung der Schadstoffe führenden Transformation. Letzteres kann im Filterbeet auch abiotisch sowie durch extrazelluläre Enzyme erfolgen (siehe Abb. 2.3). Dagegen ist die Phytoextraktion organischer Schadstoffe in der Regel unerwünscht, da vielfach nicht geklärt ist, ob eine pflanzliche Metabolisierung der betreffenden organischen Schadstoffe stattfindet. Jedoch mehren sich in den letzten Jahren Untersuchungsergebnisse, die für einige Schadstoffe, z. B. Trichlorethylen [Newman et al., 1997] oder Trinitrotoluol [Hughes et al., 1997; Thompson et al., 1998] einen pflanzlichen Metabolismus zweifelsfrei nachweisen. Liegt kein pflanzlicher Metabolismus für den betreffenden Schadstoff vor, so kann eine Phytoextraktion zur Schadstoffakkumulation in den Helophyten oder zu einem verstärkten Stofftransfer über die Pflanze in die Atmosphäre führen (vgl. Kap. 2.2.2.1). Analog zur Phytoextraktion kann die Phytostabilisation, für Pflanzenkläranlagen gleichbedeutend mit der Schadstoffakkumulation im Filterbeet (siehe Abb. 2.3), langfristig zur Kontamination der Wurzelraumanlage führen und sollte daher vermieden werden.

Nach derzeitigem Kenntnisstand ist im Filterbeet im wesentlichen die mikrobielle Abbauaktivität für die Metabolisierung/Mineralisierung von organischen Verbindungen verantwortlich [Shimp et al., 1993; Vymazal et al., 1998]. Somit ist der Begriff „Pflanzenkläranlage" leicht irreführend. Aus diesem Grund wird auch der Begriff Wurzelraumanlage verwendet. Jedoch wird der mikrobielle Stoffumsatz (vgl. Kap. 2.2.2.2) von der Pflanze positiv beeinflusst, so daß häufig erst das Zusammenspiel von Pflanzen und Mikroorganismen zu einer hohen Reinigungswirkung von Pflanzenkläranlagen (und weiteren Phytosanierungsverfahren) führen kann (siehe Kap. 2.2.2.3).

2.2.2.1 Schadstoffaufnahme und -transport durch die Pflanze

Die Phytoextraktion kann wesentlich zur Eliminierung von Schadstoffen in Böden und Wässern beitragen [Burken und Schnoor, 1998; McFarlane und Pfleeger, 1990; Newman et al., 1997; Thompson et al., 1998]. Im allgemeinen erfolgt die pflanzliche Stoffaufnahme aus dem Wurzelraum zunächst reversibel und nicht selektiv in den apoplastischen Raum, d. h. in die Zellwände der Wurzelhaare und Wurzelrindenzellen. In diesen kann eine Fortbewegung durch Diffusion über mehrere Zellen hinweg erfolgen (apoplastischer Transport, siehe Abb. 2.4). Der in der Endodermis im Apoplasten liegende Caspary-Streifen ist jedoch für wässrige Lösungen nicht passierbar, so daß jeder Stoff, der in das Pflanzeninnere gelangen soll, mindestens einmal die Plasmalemma, die Membran zwischen der Zellwand und dem Cytoplasma, passieren muß.

Eine Ausnahme besteht für einige kleinere Moleküle (z. B. Wasser), die durch die Poren in den Eiweißbereichen der Membranen direkt in das Cytoplasma der Zelle diffundieren können [Ziegler, 1995]. Beim Durchtritt durch die Membranen wird zwischen aktiven, enzymgesteuerten Transportmechanismen unter Aufwendung von Energie (für viele anorganische Ionen, z. B. Phosphat) und passivem Transport durch Diffusion unterschieden, der für einige anorganische Ionen (z. B. Ca^{2+}) sowie viele organische Verbindungen typisch ist [Richter, 1998]. Dieser Übergang durch Membranen einschließlich der intrazellulären Fortbewegung wird als Kurzstreckentransport bezeichnet. Anschließend kann über die Cytoplasmen der Zellen ein (symplastischer) Transport über weitere Strecken erfolgen (Mittelstreckentransport). Abb. 2.4 stellt diese Transportprozesse beispielhaft in einem Wurzelabschnitt da.

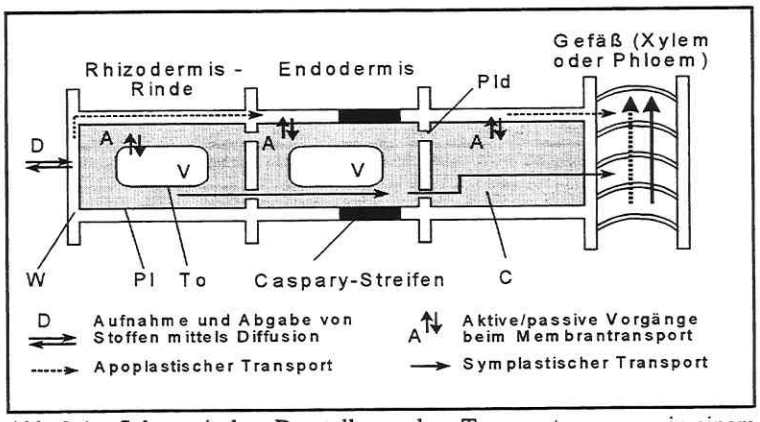


Abb. 2.4: Schematische Darstellung der Transportprozesse in einem Wurzelquerschnitt; C = Cytoplasma, Pl = Plasmalemma, Pld = Plasmodesmen, To = Tonoplast, V = Vakuole, W = Zellwand (aus Ziegler, 1995, modifiziert)

Der Langstreckentransport kann nach einem Übergang der Stoffe aus dem Apoplasten in den in höheren Pflanzen enthaltenen drei Spezialbahnen erfolgen: Gase werden in den Interzellularen weitergeleitet, wäßrige Lösungen entweder in den Wassertransportbahnen des Xylems, das zum Apoplasten gerechnet wird, oder den Assimilatbahnen (Phloem), das zum Symplasten gehört [Ziegler, 1995].

Zur Beschreibung der Verteilungs- und Transportprozesse in der Pflanze wurden der ‚Wurzel-Konzentrationsfaktor' (root concentration factor, RCF) und der ‚Transpirationsstrom-Konzentrationsfaktor' (transpiration stream concentration factor, TSCF) definiert. Diese dienen dem von der Pflanzenmasse und den transpirierten Lösungsvolumina unabhängigen Vergleich von Untersuchungsergebnissen zur Stoffaufnahme durch Pflanzen sowie der Korrelation mit

spezifischen Stoffeigenschaften (z. B. der Löslichkeit von Kontaminanten in Wasser). Der RCF beschreibt die Stoffaufnahme in die Wurzel nach [Briggs et al., 1982]:

$$RCF = \frac{C_{i,Wurzel}}{C_{i,Bodenlösung}} \qquad \text{(Gl. 2.1)}$$

$C_{i,\,Wurzel}$ = Stoffkonzentration in der Wurzel ($\mu g/g_{Frischgewicht}$)

$C_{i,\,Bodenlösung}$ = Stoffkonzentration in der Bodenlösung ($\mu g/ml$).

Der RCF wird prinzipiell durch zwei Vorgänge bestimmt: Erstens durch einen Konzentrationsausgleich zwischen der wässrigen Phase in der Wurzel und der externen Lösung sowie zweitens durch die Verteilung der Stoffe zwischen dem lipophilen Wurzelgewebe und der externen Lösung. Beide Vorgänge sind passiv, reversibel und auch in totem Wurzelgewebe nach kurzer Zeit (12 - 24 h) nachweisbar [Briggs et al., 1982]. Der nichtkompetitive Verteilungsvorgang ist analog zur Schadstoffsorption an Huminstoffen (vgl. Kap. 2.3.2) durch einen enthalpischen und einen entropischen Beitrag gekennzeichnet. Der entropische Beitrag beschreibt die Unverträglichkeit des hydrophoben Schadstoffes mit dem Wasser. Somit besteht ein Zusammenhang zwischen der Schadstoffhydrophobie, ausgedrückt durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{OW}, mit RCF [Briggs et al., 1982]. Existieren zwischen dem Wurzelgewebe und den Organika Wechselwirkungen, die sich nicht durch einen reinen Verteilungsmechanismus beschreiben lassen, so läßt sich dieses Konzept nicht zur Berechnung von Schadstoffkonzentrationen in Wurzeln anwenden [Thompson et al., 1998].

Der TSCF beschreibt die Effizienz des Stofftransports in den Sproß. Analog zum RCF ist der TSCF bei ideal verdünnten Lösungen unabhängig von der Stoffkonzentration in der Bodenlösung [Briggs et al., 1982]:

$$TSCF = \frac{C_{i,Xylemsaft}}{C_{i,Bodenlösung}} \qquad \text{(Gl. 2.2)}$$

$C_{i,\,Xylemsaft}$ = Stoffkonzentration im Transpirationsstrom im Xylem ($\mu g/ml$)

$C_{i,\,Bodenlösung}$ = Stoffkonzentration in der Bodenlösung ($\mu g/ml$).

Es gilt:

$TSCF > 1,0$	:	Aktiver Transport von Verbindungen in die oberirdischen Pflanzenteile (typisch für Stickstoff, Phosphor, Kalium)
$TSCF = 1,0$	:	Passiver Transport
$TSCF < 1,0$	:	Ausschluß des Stoffes aus den oberirdischen Pflanzenteilen (gilt z. B. für viele Organika eines weiten Hydrophobiebereiches)

Untersuchungen mit organischen Substanzen unterschiedlicher Lipophilie zeigen eine gute (nichtlineare) Korrelation des RCF sowie des TSCF mit dem Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten. Für Weizen und Pappeln wurde ein Maximum von TSCF ~ 0,8 bei einem log K_{OW}-Bereich von 1,8 - 2,5 nachgewiesen [Briggs et al., 1982; Burken und Schnoor, 1998]. Die genauen Ursachen dafür sind noch nicht geklärt, jedoch deuten die Ergebnisse darauf hin, daß sehr hydrophile Verbindungen die lipophilen Membranen, insbesondere das Plasmalemma in der Wurzel (siehe Abb. 2.4), nicht passieren können. Sehr hydrophobe Verbindungen dagegen werden in lipophilen Bestandteilen der Wurzel stark retardiert und können nicht in den Transpirationsstrom übertreten. Diese Theorie läßt sich mit dem Verteilungskonzept bestätigen (siehe dazu Kap. 2.3.2). Basierend auf diesem Konzept ist eine Begrenzung der pflanzlichen Aufnahme von organischen Schadstoffen bis in den Sproß hinein auf Organika mit niedriger bis mittlerer Hydrophobizität (log K_{OW} ~ 0,5 - 3) gegeben [Schnoor et al., 1995]. Es wird daher angenommen, daß der TSCF mittelbar von den Verteilungsprozessen in der Wurzel abhängig ist. Erwartungsgemäß gelten die Korrelationen des TSCF und RCF mit der Hydrophobie nicht für ionisierte Verbindungen [Burken und Schnoor, 1998; Kure et al., 1999], da diese nicht dem hydrophoben Verteilungsprozeß zugänglich sind.

Verbindungen, die in den Sproß transportiert werden, können über die Blattoberfläche abdampfen (Phytovolatisation). Zur Beschreibung der Phytovolatisation dient der Koeffizient K_{MXA} (Quotient aus der Analytkonzentration in der Pflanzenmatrix und in der Luft). Untersuchungen zeigen eine lineare Korrelation von lg K_{MXA} mit lg K_{OA} (Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizient) [Welke et al., 1998], d. h. bei bekannten Schadstoffkonzentrationen im Sproß sowie Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten ist für geschlossene (Labor-)Systeme eine näherungsweise Berechnung der Phytovolatisation möglich.

Phytoextraktion und -volatisation organischer Verbindungen wurden im Rahmen der Untersuchungen zur Pestizidaufnahme durch Ackerpflanzen oder im Rahmen der Sanierung kontaminierter Böden, z. B. mit Pappeln, zahlreich beschrieben [Briggs et al., 1982; Burken und Schnoor, 1998; Doucette et al., 2000; McFarlane und Pfleeger, 1990; Newman et al., 1997; Schroll et al., 1994; Thompson et al., 1998]. Die Untersuchungen zeigen, daß die Phytoextraktion von der Pflanzenart abhängig sein kann [Kure et al., 1999; Schroll et al., 1994], wodurch die Vorausberechnung dieses Prozesses wesentlich erschwert wird. In Bezug auf industrielle Abwässer fand die quantitative Bestimmung der Phytoextraktion und -volatisation durch Helophyten bisher wenig Beachtung. Im Rahmen der Erprobung neuer Anwendungsgebiete für Pflanzenkläranlagen ist es daher sinnvoll, die pflanzliche Stoffaufnahme durch Helophyten zu untersuchen.

Die Bestimmung der pflanzlichen Schadstoffaufnahme bereitet grundsätzlich analytische Probleme. Unter Verwendung von Pflanze/Boden-Systemen, die in der vorliegen Arbeit erfolgte, ist die Bestimmung der zur Berechnung der RCF und TSCF notwendigen Schadstoffkonzentration in Lösung (vgl. Kap. 2.2.2.1) evtl. fehlerbehaftet, da nur Stichprobenahmen aus dem inhomogenen Zwischenkornvolumen möglich sind. Dagegen entspricht die Anwendung von Hydroponikkulturen, die oftmals erfolgt [Briggs et al., 1982; Burken und Schnoor, 1998; Doucette et al., 2000; Kure et al., 1999], evtl. nicht einem realen System. Beispielsweise wird durch den fehlenden Kontakt der Wurzel zum Boden die Exsudation leichtlöslicher Organika vermindert. Dies hat die Änderung vielfältiger Bedingungen im Wurzelraum zur Folge (vgl. Kap. 2.2.2.3). Aus diesem Grund erscheint die Verwendung von Pflanze/Boden-Systemen eine sinnvolle Ergänzung zu herkömmlichen Untersuchungen zu sein.

2.2.2.2 Der mikrobielle Schadstoffabbau

Die wichtigsten mikrobiellen Abbauer organischer Verbindungen sind Bakterien und Pilze. Der Abbau von Organika erfolgt im wesentlichen intrazellulär über eine Reihe von Enzymsystemen. Er kann aber auch extrazellulär durch die Metabolierungswirkung ausgeschiedener Enzyme stattfinden [Agteren et al., 1998]. Während die Pilze in Phytosanierungsverfahren zur Behandlung belasteter Böden und Sedimente wesentlich zur Detoxifikation beitragen können, spielen sie in Pflanzenkläranlagen eine untergeordnete Rolle. Der Grund dafür ist u. a. die mangelnde Ausbildung von Hyphen, d. h. von langen Auswüchsen zur Nährstoffversorgung, im Wasser und somit in den überstauten Zonen der Pflanzenkläranlagen [Obst und Seibel, 1996].

Die Basis für den mikrobiellen Schadstoffabbau ist der Kohlenstoff- und Energiebedarf der Mikroorganismen zum Wachstum. Von wesentlicher Bedeutung für die Sanierungspraxis sind die C-heterotrophen Organismen. Diese beziehen den Zellkohlenstoff hauptsächlich aus organischen Nährstoffen, zu denen auch die abzubauenden organischen Schadstoffe zählen können. Die vielfältigen mikrobiellen Schadstoffabbauer werden unterschieden in [Agteren et al., 1998]:

- Mikroorganismen, die den Fremdstoff als einzige Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen können (chemoheterotroph). Dieser Metabolismus führt überwiegend zur Mineralisierung.
- Mikroorganismen, die das Schadstoffmolekül chemisch verändern, daraus aber weder Energie noch Kohlenstoff gewinnen. Dadurch benötigen sie zusätzliche Kohlenstoffquellen (Kosubstrate). Dieser Kometabolismus führt oft zu chemischen Verbindungen, die als Endprodukt zurückbleiben oder durch andere Stämme weiter metabolisiert werden (Synergismus, Abbau durch eine Kette von Mikroorganismen).

Es wird davon ausgegangen, daß der Kometabolismus durch die Erweiterung um alternative Abbauwege wesentlich zur mikrobiellen Detoxifizierung organischer Schadstoffe beiträgt [Obst und Seibel, 1996].

Die Energiegewinnung von Mikroorganismen erfolgt generell durch Redoxreaktionen. Dabei werden im wesentlichen drei Arten der Energiegewinnung unterschieden [Obst und Seibel, 1996]: Die aerobe Atmung (Sauerstoff ist der terminale Elektronenakzeptor, Endprodukte der Oxidation organischer Verbindungen sind CO_2 und nicht weiter abbaubare Zwischenprodukte), die anaerobe Atmung (terminaler Elektronenakzeptor ist z. B. Nitrat oder Sulfat) sowie die anaerobe Gärung. Aufgrund der hohen Effizienzen aerober Abbauprozesse werden bei einer Vielzahl biologischer Sanierungsmaßnahmen die zu sanierenden Kompartimente belüftet.

Grundvoraussetzung für die Anwendung von Pflanzenkläranlagen ist die mikrobielle Abbaubarkeit der im Abwasser enthaltenen organischen Schadstoffe. Im Folgenden werden für beispielhaft ausgewählte Schadstoffklassen, von denen Vertreter im Rahmen dieser Arbeit Verwendung finden, einige Abbauwege beschrieben.

Aliphatische Kohlenwasserstoffe

Die Aliphaten werden bis auf wenige Ausnahmen ausschließlich aerob abgebaut. Zu den Ausnahmen gehören z. B. die Alkene oder das Methan, für die auch anaerobe Abbauwege bekannt sind. Die Kohlenwasserstoffe werden durch Monooxygenasen zu Alkoholen oxidiert und diese weiter zu Fettsäuren umgesetzt. Anschließend erfolgt der schrittweise Abbau der Kohlenstoffkette. Die biologische Abbaubarkeit der gesättigten zyklischen Kohlenwasserstoffe, z. B. Cyclopentan, ist im Vergleich zu den nichtzyklischen Aliphaten gering. Grund dafür ist die im allgemeinen erforderliche Synergie von Mikroorganismen, die sich ergänzende, für die Ringspaltung benötigte Enzyme besitzen. Darüber hinaus liefern die ersten beiden Abbauschritte keine Energie, so daß diese ausschließlich kometabolisch erfolgen können [Obst und Seibel, 1996].

Monozyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe

Der aerobe, bakterielle Abbau von aromatischen Verbindungen läuft in der Regel in drei Stufen ab (siehe Abb. 2.5). Zunächst erfolgt eine Oxidation, bei Benzol durch eine Dioxygenase, bei Phenol durch eine Monooxygenase. Eventuell störende Substituenten am Ring können zuvor oxidiert und abgespalten werden, z. B. bei 2,4,6-Trimethylphenol. Das durch die Oxygenasen entstandene Benzoldihydrodiol (cis-Isomer) wird nachfolgend zu Brenzkatechin (Catechol) dehydriert. Im zweiten Schritt wird der Ring durch eine meta- oder ortho-Spaltung aufgetrennt. Die entstandenen Produkte werden im weiteren Verlauf zu Säuren und Aldehyde umgesetzt und in Stoffwechselprozesse eingeschleust.

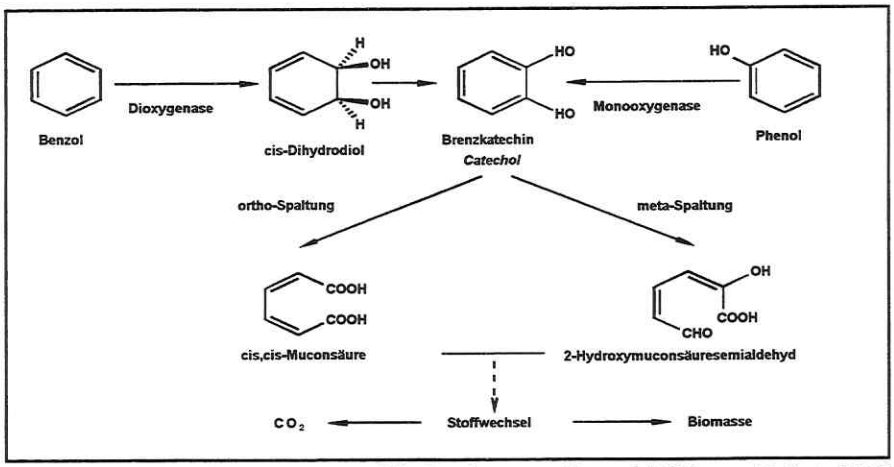


Abb. 2.5: Aerobe Abbauwege monozyklischer Aromaten (Auswahl) [Obst und Seibel, 1996]

Darüber hinaus sind anaerobe Mechanismen mit einleitender Reduktion des aromatischen Rings und anschließender hydrolytischer Ringspaltung bekannt [Agteren et al., 1998].

Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK)

Neben einer Vielzahl von bekannten anaeroben Abbauwegen existieren für die PAK aerobe Abbauwege, die sich im wesentlichen in folgende drei Typen unterscheiden lassen [Obst und Seibel, 1996] (siehe auch Abb. 2.6):

1. Vollständige, intrazelluläre Mineralisierung, d. h. vollständiger Abbau des Ringgerüstes. Dieser PAK-Abbau beginnt oft mit einer Oxidation zum cis-Dihydrodiol. Anschließend erfolgt die Ringspaltung. Die Prozesse sind ähnlich dem Abbau monozyklischer Aromaten. Die Ringspaltung des letzten Ringes ist identisch.

2. Kometabolische Transformation: Diese läuft überwiegend intrazellulär unter partieller Oxidation des Ringgerüstes ab und tritt sowohl in Pilzen als auch bei einigen Bakterienstämmen auf. In der Regel erfolgt eine Akkumulation teiloxidierter Metabolite, da im Gegensatz zur vollständigen Mineralisierung der kometabolische PAK-Abbau auf einer sehr frühen Stufe stehenbleibt.

3. Unspezifische radikalische Oxidation: Sie findet überwiegend extrazellulär unter Initialoxidation durch Radikalbildung statt. Verantwortlich dafür sind z. B. Ligninasen der Weißfäulepilze. Anschließend erfolgen unspezifische Weiterreaktionen des Oxidationsproduktes. Extrazelluläre Oxidationsreaktionen bieten den Vorteil, daß sie auch schwerlösliche Verbindungen, die z. B. an der Bodenmatrix sorbiert und nicht bioverfügbar sind, umsetzen können.

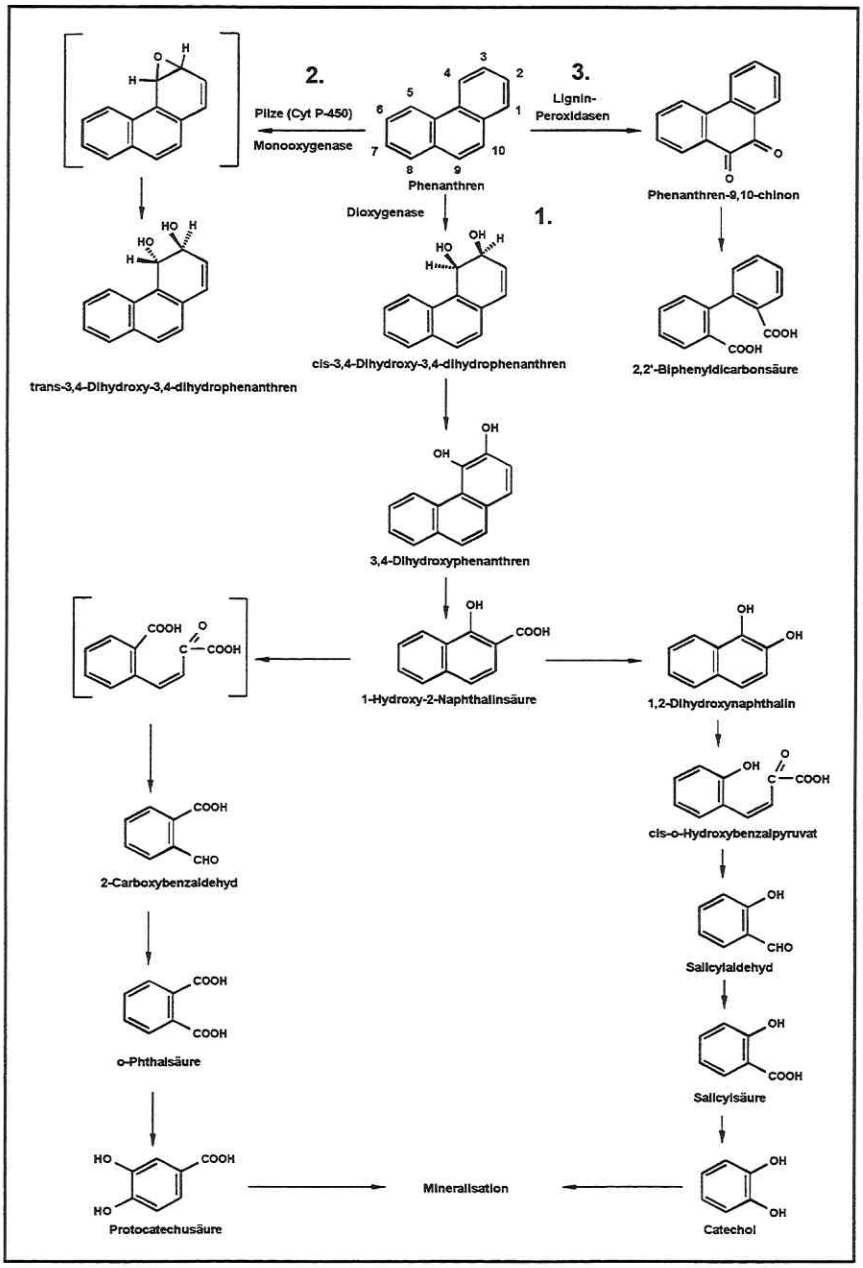


Abb. 2.6: Aerobe Abbauwege von PAK am Beispiel von Phenanthren (Auswahl) [Agteren et al., 1998, Walton et al., 1994]

Besitzen die PAK Kohlenstoffbrücken, z. B. Acenaphthen und Acenaphthylen, so wird zunächst diese C-Brücke oxidiert. In mehreren Zwischenschritten entsteht ein 1,2-Dion. Anschließend kann eine Spaltung der Kohlenstoffbrücke erfolgen. Derzeit sind für Acenaphthen und Acenaphthylen ausschließlich Abbauwege bekannt, die kometabolisch beginnen [Agteren et al., 1998]. Der weitere Abbau kann analog zu den oben beschriebenen Metabolismen erfolgen.

Aromatische Heterozyklen

Für diese Substanzklasse sind nur wenige anaerobe Metabolismen bekannt. Unter aeroben Bedingungen erfolgt der Abbau N-, S- und O-haltiger heterozyklischer Aromaten sehr häufig mit der Einführung einer Hydroxylgruppe in Nachbarschaft zum Heteroatom. Auch die bakterielle Metabolisierung von Chinolin und dessen Derivaten folgt oft diesem Abbauweg (siehe Abb. 2.7). Nach der Hydroxylierung sind zwei verschiedene Abbauwege möglich: eine Spaltung des Pyridinrings oder eine Spaltung des Benzolrings. Die resultierenden Produkte werden anschließend weiter umgesetzt [Schwarz et al., 1989]. Der Abbau der in 2-Position substituierten Derivate ist erschwert und kann über eine einleitende Hydroxylierung in 4-Position erfolgen [Fetzner, 1998].

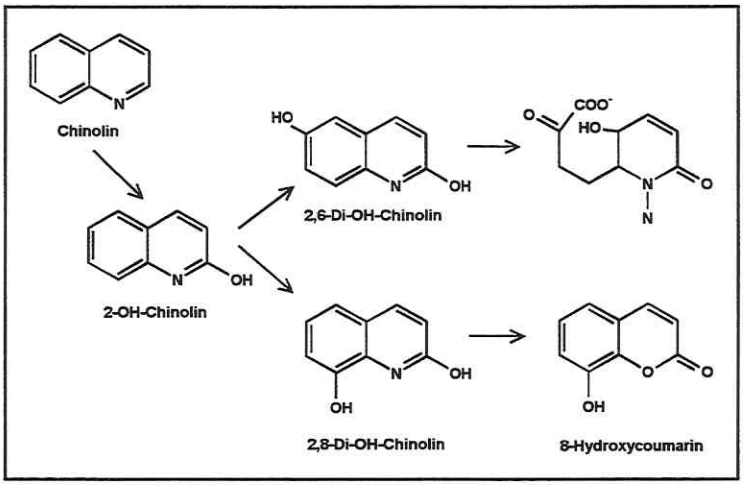


Abb. 2.7: Aerobe Abbauwege für Chinolin und dessen Derivate (Auswahl) [Blaschke et al., 1991, Schwarz et al., 1989]

Die Abbauwege für Pyridin und dessen Derivate sind noch nicht vollständig geklärt. Neben dem klassischen Abbauweg der aromatischen Heterozyklen wird für diese Substanzen auch in aerobem Millieu eine einleitende Reduktion zu einem chinoiden System angenommen [Sims und O'Loughlin, 1989]. Anschließend können zwei unterschiedliche hydrolytische Spaltungen erfolgen. Für 2-Alkylpyridine wird die Spaltung zu Succinatsemialdehyd und Formamid

postuliert [Shukla, 1984]. Untersuchungen zeigen, daß die Abbaubarkeit der Pyridinderivate in der Reihe Pyridincarbonsäuren > Pyridin > Methylpyridine abnimmt [Sims und O'Loughlin, 1989].

Die in diesem Kapitel dargestellten Abbauwege ausgewählter Organika zeigen auf, daß die mikrobielle Umsetzbarkeit dieser organischen Schadstoffe prinzipiell möglich ist. Häufig sind jedoch die meist mit Reinkulturen im Labor erzielten Abbauleistungen nicht direkt auf die Sanierungspraxis zu übertragen [Obst und Seibel, 1996]. Zur Beantwortung der Frage, ob der Einsatz von Pflanzenkläranlagen zum Abbau der genannten Organika potentiell in Frage kommt, sind Untersuchungen unter Umweltbedingungen erforderlich, die weitestgehend denen in realen Wurzelraumanlagen entsprechen. Von zentraler Bedeutung dafür ist der Einsatz von Röhrichtpflanzen, die einen wesentlichen Einfluß auf die in Pflanzenkläranlagen ablaufenden Abbauprozesse haben (vgl. das folgende Kapitel).

2.2.2.3 Der Einfluß der Pflanze auf den mikrobiellen Schadstoffabbau: Der Rhizosphäreneffekt

Ein Pflanzenbewuchs führt in unmittelbarer räumlicher Umgebung der Wurzeln (ca. 1 - 5 mm) zu einer Änderung der Mikroorganismenzahl und -zusammensetzung. Dieser sogenannte Rhizosphäreneffekt wird quantitativ im Verhältnis der Zahl der Mikroorganismen in der pflanzlich beeinflussten (Rhizosphäre) und der unbeeinflußten Zone ausgedrückt. Der Faktor beträgt in der Regel 5 - 20, in einigen Fällen bis zu 100 und darüber [Anderson et al., 1993]. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand wird der Rhizosphäreneffekt durch den pflanzlichen Eintrag von nieder- und hochmolekularen Kohlenstoffverbindungen sowie von Sauerstoff hervorgerufen [Anderson et al., 1993]. Die Bedeutung dieser beiden Prozesse für den Abbau organischer Schadstoffe wird im Folgenden beschrieben.

Alle untersuchten Pflanzenarten einschließlich der Helophyten verursachen im Verlauf des Wachstums den Eintrag vielfältiger organischer Verbindungen in den Boden (sog. Rhizodeposition). Einen signifikanten Beitrag zur Rhizodeposition leisten die Wurzelexsudate, die überwiegend über die Wurzelspitzen in die Rhizosphäre ausgeschieden werden [Shimp et al., 1993]. Die Exsudate enthalten Aminosäuren, Mono- und Dicarbonsäuren, Zucker, Flavenoide, Proteine usw. [Anderson et al., 1993; Lynch und Whipps, 1990]. Ferner sind phenolische Verbindungen enthalten [Fletcher und Hegde, 1995]. Die niedermolekularen, leicht löslichen Wurzelexsudate beeinflussen in vielfältiger Weise die Prozesse im Boden und können

- die wurzelassoziierte Mikroflora in der Rhizosphäre durch ihre Verwendung als Nahrungsquelle stimulieren [Schnoor et al., 1995; Shimp et al., 1993],

- kometabolisch abhängige mikrobielle Transformationen fördern [Shann, 1995],
- Schadstoffe durch ausgeschiedene Enzyme extrazellulär metabolisieren [Schnoor et al., 1995; Siciliano et al., 1998].

Außerdem ist eine Vielzahl weiterer Effekte durch den Eintrag von Wurzelexsudaten bekannt, die im Rahmen der Phytosanierung von besonderem Interesse sind. Zu diesen zählen der Beitrag von Humifizierungsprozessen zur Phytostabilisation infolge spontaner Autoxidation der reaktiven organischen Verbindungen [Walton et al., 1994], die Erzeugung von Resistenzen gegen phytotoxische Substanzen [Basu et al., 1994] oder die Mobilisierung von Metallionen aufgrund der Chelatisierungswirkung von Wurzelexsudat-Verbindungen [Mench und Martin, 1991].

Die Rhizodeposition umfaßt neben der Ausscheidung von Wurzelexsudaten den Eintrag höhermolekularer organischer Verbindungen, u. a. schwer löslicher Polysaccharide (Schleimstoffe usw.) und abgestorbener Wurzelreste (Lignine, Cellulosen etc.). Diese Organika sind ebenso wie die Wurzelexsudate eine wichtige Quelle des Kohlenstoffeintrags in den Boden und zu einer Vielzahl der oben genannten Prozesse befähigt [Walton et al., 1994].

Auch der pflanzliche Eintrag von Sauerstoff in die Rhizosphäre übt einen wesentlichen Einfluß auf den Schadstoffabbau aus [Brix, 1994]. Der Sauerstoffeintrag ist bei Röhrichtpflanzen aufgrund ihrer Anpassung an Standortbedingungen in Uferrandzonen besonders ausgeprägt. Zur Sauerstoffversorgung der Pflanzenteile, die bei Staunässe sowie Überflutung des Wurzelraumes unterhalb der Wasseroberfläche liegen, besitzen die Helophyten ein Gastransportgewebe (Aerenchym). In diesem kann Luft durch molekulare Diffusion (passiver Transport) und durch konvektive Ströme (aktiver Transport) geleitet werden. Der Gaseintrag in den Boden erfolgt anschließend durch Diffusion im Wuzelgewebe. Liegt teilzerstörtes Gewebe vor (z. B. absterbende Wurzeln und Rhizome), so kann durch Undichtigkeiten ein aktiver Gastransport bis in die Rhizosphäre stattfinden. Die Triebkraft für die aktiven Transportprozesse sind im wesentlichen Temperatur- und Dampfdruckdifferenzen zwischen dem Inneren der Pflanze und der umgebenden Luft [Brix, 1994]. Ob konvektive Ströme oder Diffusionsvorgänge überwiegen, ist von der Struktur des Pflanzengewebes abhängig. Im Schilf (*Phragmites australis*) dominieren aufgrund der großen Luftleitröhren und Rhizome die aktiven Transportprozesse [Brix et al., 1992]. Dagegen wird z. B. für das Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) ein überwiegend passiver Gastransport angenommen. Dies begründet sich sowohl in niedrigen Sauerstoffkonzentrationen und Redoxpotentialen in Wurzelnähe [Steinberg und Coonrod, 1994] als auch in einer geringeren Toleranz gegenüber Überflutungen des Wurzelraumes im Vergleich zu Schilf [Smirnoff und Crawford, 1983]. Pflanzenarten, bei denen konvektive Gastransportprozesse dominieren, zeichnen sich im Gewebeinneren durch eine höhere

Sauerstoffkonzentration aus und befördern größere Sauerstoffmengen in die Wurzel [Armstrong et al., 1990].

Der Sauerstoffeintrag in das Filterbeet führt zu pflanzlich beeinflußten aeroben und relativ unbeeinflußten anaeroben Zonen. Daraus folgt bei ausreichendem Sauerstoffeintrag durch die Pflanzen ein überwiegend aerober Abbau von organischen Verbindungen in Wurzelraumanlagen. Gleichzeitig können in den anaeroben Zonen oder bei genereller Sauerstoffarmut im System anaerobe Prozesse überwiegen. [Vymazal et al., 1998]. Der besondere Wert der Phytosanierung besteht darin, daß über den Rhizosphäreneffekt eine Verknüpfung dieser beiden wichtigsten Wege der Schadstoffelimination erfolgt [Schnoor et al., 1995; Walton et al., 1994]. In Abb. 2.8 sind die genannten Prozesse, die den Rhizosphäreneffekt hervorrufen, schematisch dargestellt.

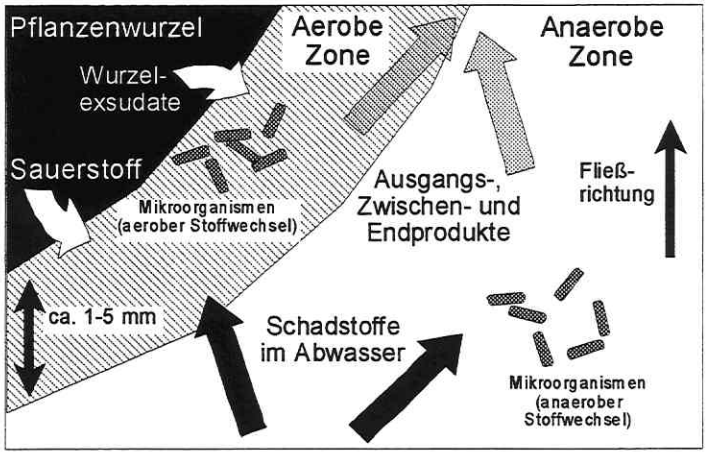


Abb. 2.8: Der Rhizosphäreneffekt im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen

Zusammenfassend kann ein Pflanzenbewuchs durch die Erhöhung der Mikroorganismenzahlen in der Rhizosphäre sowie durch die Bereitstellung alternativer Metabolisierungswege (metabolisch/kometabolisch, aerob/anaerob) günstige Milieufaktoren für einen schnellen und weitgehend zur Mineralisation aller Schadstoffe führenden Abbau bewirken. Eine Vielzahl von Untersuchungen belegen, daß die Präsenz von Pflanzen zu erhöhten Abbauraten von organischen Kontaminanten im Vergleich zu Versuchsvarianten mit unbepflanzten Gefäßen führt. Ein positiver Einfluß der Pflanzen, überwiegend durch stimuliertes Wachstum der abbauenden Mikroorganismen, konnte bei der Dekontamination von Böden, z. B. bei Pestiziden [Lappin et al., 1985; Sandmann und Loos, 1984], PAK [Banks et al., 1999; Reilley et al., 1996] und Polychlorierten Biphenylen (PCB) [Donnelly et al., 1994; Fletcher und Hegde, 1995], festgestellt

werden. Jedoch fehlen derzeit Belege dafür, daß tatsächlich die Rhizodeposition einen direkten Einfluß auf den Schadstoffabbau hat. Daher ist es erforderlich, vergleichende Untersuchungen mit und ohne Helophyten und unterschiedlichen organischen Schadstoffen in Laborsystemen durchzuführen, um den Effekt des Pflanzenbewuchses auf die Eliminierung der Kontaminanten zu ermitteln. In diesem Zusammenhang ist die Bestimmung der Rhizodeposition, z. B. indirekt über die Bodenatmung, notwendig, um die Wirkung der Pflanze auf den Schadstoffabbau zu erfassen.

2.2.3 Bewertung und Leistungsvermögen von Pflanzenkläranlagen

Die Reinigungswirkung von Pflanzenkläranlagen wird durch den Vergleich der Schadstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Systeme bewertet [Geller, 1998; Thofern, 1994; Wissing, 1995]. In diesem Zusammenhang wird der Begriff Reinigungseffizienz oder Reinigungsleistung verwendet, die Terminologie ist jedoch uneinheitlich und teilweise nicht zutreffend (z. B. wird der Begriff ‚Leistung' normalerweise in Bezug auf einen Zeitraum verwendet). Darüber hinaus ist die alleinige Angabe von Schadstoffkonzentrationen unzureichend. Dieses Verfahren beruht auf den gesetzlichen Anforderungen für Kläranlagen, die ausschließlich konzentrationsbezogene Grenzwerte für Abwasserinhaltsstoffe im Ablauf der Anlagen angeben (FGU, 1997, und dort zitierte Literatur). Während für herkömmliche kommunale Kläranlagen der Bezug auf Schadstoffkonzentrationen zulässig ist (geringe Evaporationsverluste), erscheint für Pflanzenkläranlagen aufgrund hoher Transpirationsverluste dieses Bewertungsverfahren nicht anwendbar. Die Wasseraufnahme durch die Pflanzen führt zu einer Aufkonzentration derjenigen Wasserinhaltsstoffe, die nicht ins Wurzelinnere transportiert werden können (z. B. suspendierte Feststoffe, siehe dazu auch Kap. 2.2.2.1). Damit könnte unter alleiniger Betrachtung der Schadstoffkonzentration irrtümlicherweise eine geminderte Reinigungswirkung abgeleitet werden. Aus diesen Gründen wäre zur Bewertung des Leistungsvermögens von Pflanzenkläranlagen eine Bilanzierung der Schadstoffe in den Zu- und Ablauflösungen unter Berücksichtigung der Wasservolumina notwendig. Diese kann in gewerblichen und kommunalen Pflanzenkläranlagen in der Regel aufgrund hoher Abwassermengen und hohem finanziellem Aufwand nicht erfolgen.

Hinsichtlich des Leistungsvermögens von Pflanzenkläranlagen zur Sanierung organisch belasteter Abwässer liegen gegenwärtig nur wenige Untersuchungen vor. In einer dieser Untersuchungen wird unter Anwendung von Pilotsystemen eine Phenanthreneliminierung im Abwasser von bis zu 99,9 % erzielt. Zurückgeführt wird dies aufgrund des Nachweises spezifischer Abbauer, d. h. von Mikroorganismen, die ausschließlich Phenanthren als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen können, auf einen mikrobiellen Abbau [Machate et al., 1997]. Andere Untersuchungsergebnisse belegen, daß Mineralölkohlenwasserstoffe in Abwässern mit Pflanzenkläranlagen beseitigt

werden können. Die Eliminierung beträgt hier bis zu 90 %. Auch dieser Befund wird auf hohe Mikroorganismenzahlen im Filterbeet zurückgeführt [Salmon et al., 1998].

Diese Ergebnisse belegen prinzipiell die Anwendbarkeit von Pflanzenkläranlagen für leicht abbaubare organische Schadstoffe, Forschungsbedarf besteht jedoch bei der Bestimmung der Reinigungseffizienz für weitere Schadstoffklassen, um das Anwendungsfeld der Pflanzenbeete zu erweitern. Bezüglich der ablaufenden Prozesse, die zu einer Eliminierung der Organika in Wurzelraumanlagen führen, werfen die bisherigen Arbeiten Fragen auf. Während in einigen Untersuchungen die Akkumulation der Schadstoffe im Filterkörper bestimmt werden konnte (vgl. dazu Kap. 2.3.1), fehlen Untersuchungen zu weiteren zentralen Prozessen in Pflanzenkläranlagen, die wesentlich zur Eliminierung von Schadstoffen beitragen können. Die Phytoextraktion sowie die abiotischen Wechselwirkungen in Pflanzenkläranlagen sind Beispiele für diese Prozesse. Desweiteren sind insbesondere Defizite in Bezug auf den Einfluß von gelösten Huminstoffen auf die Prozesse im Filterbeet zu verzeichnen. Im folgenden Kapitel wird der Einfluß der gelösten Huminstoffe auf diese Prozesse erörtert.

2.3 Huminstoffe und ihre Bedeutung in Pflanzenkläranlagen

Huminstoffe (humic organic matter, HOM) können mit Schadstoffen eine Vielzahl von Wechselwirkungen eingehen und sind dadurch befähigt, Abbauvorgänge organischer Kontaminanten zu beeinflussen [Ziechmann, 1995]. Sie kommen als Hauptbestandteil der organischen Substanz in Böden und Sedimenten und in gelöster Form in Oberflächen-, Poren- und Grundwässern vor. Huminstoffe besitzen im Gegensatz zu Biopolymeren wie Proteinen und Nukleinsäuren keine definierte Struktur und unterscheiden sich hauptsächlich in der Art und Anzahl der funktionellen Gruppen (z. B. Carboxyl-, phenolische Hydroxyl-, Carbonyl-, Aminogruppen) und der sog. „hydrophoben Bereiche", die ihre Lösungs- und Fällungseigenschaften sowie ihre Sorptionseigenschaften bedingen [Ziechmann, 1980]. Generell verfügen Huminsäuren (operationell definiert durch Löslichkeit in verdünnten Laugen sowie Unlöslichkeit in verdünnten Säuren) über ein ausgeprägtes Potential zu unspezifischen Wechselwirkungen (van-der-Waals-Wechselwirkungen). Dagegen sind Fulvosäuren (Löslichkeit in verdünnten Laugen und Säuren) aufgrund ihrer höheren Dichte an polaren, funktionalen Gruppen neben der Auswirkung von hydrophoben Wechselwirkungen in stärkerem Maße zur Ausübung spezifischer Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol- oder elektrostatische Wechselwirkungen, Charge-Transfer-Bindungen) befähigt.

Während eine Sorption von Schadstoffen an partikuläre Huminstoffe in Böden und Sedimenten im allgemeinen zu einer Retardation oder Festlegung führt [Rebhun et al., 1996], kann eine Sorption an gelösten Huminstoffen die Mobilität erhöhen und die Ausbreitung von Schadstoffen

beschleunigen [Kile und Chiou, 1989]. Huminstoffe beeinflussen damit Transport, Chemie und Bioverfügbarkeit der Kontaminanten in Sanierungsprozessen.

2.3.1 Vorkommen von Huminstoffen im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen

In kommunalen und gewerblichen Pflanzenkläranlagen werden in der Regel kohlenstoffarme Filtermaterialien (Sand, Kies) verwendet (vgl. Kap. 2.2.1). Dadurch ist durch partikuläre Huminstoffe eine geringe Beeinflussung der Prozesse im Filterkörper zu erwarten. Langjährige Erfahrungen mit kommunalen Pflanzenkläranlagen zeigen, daß eine Anreicherung von organischem Kohlenstoff im Filterbeet, z. B. durch physikalische Filterwirkungen des Beetes, Humifizierungsprozesse oder unvollständige mikrobielle Abbauprozesse, nicht oder nur unwesentlich auftritt [Geller, 1998; Gschlößl et al., 1998]. Dies schließt jedoch eine signifikante Sorption von Schadstoffen und deren Metabolite an die feste Matrix nicht aus. Beispielsweise weisen Untersuchungen in Pflanzenkläranlagen zur Reinigung gewerblich kontaminierter Abwässer eine Akkumulation von Organika im Filterbeet von etwa 0,4 % (PAK) bis 10 % (Mineralölkohlenwasserstoffe) nach [Machate et al., 1999; Salmon et al., 1998; Tanner und Sukias, 1994]. Diese Zahlen belegen die Notwendigkeit, die Akkumulation im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen in Abhängigkeit von den Stoffeigenschaften der Kontaminanten zu bestimmen. Dies erlaubt es, Rückschlüsse auf die Art der Wechselwirkungen der Schadstoffe mit dem Filterbeet sowie auf die Anwendbarkeit von Pflanzenkläranlagen für die Entfernung von Schadstoffen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften aus dem Abwasser zu ziehen.

Gelöste Huminstoffe sind in zeitlich veränderlichen Konzentrationen im zu reinigenden Abwasser vorhanden. Mit diesem werden sie in das Filterbeet von Pflanzenkläranlagen eingebracht und können die Abbauprozesse im System beeinflussen. Beispielsweise könnte eine Erhöhung der Mobilität hydrophober organischer Schadstoffe im Filterbeet, verbunden mit einer ungenügenden Verweilzeit, zu einer geringeren Reinigungseffizienz führen. Die Kenntnis dieser Prozesse kann zur optimierten betrieblichen Fahrweise von Pflanzenkläranlagen beitragen, fand jedoch in den bisherigen Untersuchungen keine besondere Beachtung.

2.3.2 Das Verteilungskonzept zur Beschreibung der Schadstoffsorption an organischen Polymeren

Die Untersuchung des Einflusses von Huminstoffen auf die Prozesse im Filterbeet von Planzenkläranlagen erfordert die Betrachtung der Sorptionswechselwirkungen zwischen den im Abwasser gelösten Schadstoffen und partikulären oder gelösten Huminstoffen. Zur Beschreibung der reversiblen Sorptionswechselwirkungen (Absorption) hydrophober Verbindungen mit Huminstoffen wird das Verteilungsmodell angewandt. Dieses bedingt im Gegensatz zur

Adsorption von Verbindungen an Oberflächen lineare Sorptionsisothermen, geringe Sorptionsenthalpien sowie die nichtkompetitive Sorption mehrerer Sorptive [Chiou et al., 1979; Karickhoff et al., 1979; Schwarzenbach et al., 1993]. Zur mathematischen Beschreibung der Verteilungsvorgänge wird der Verteilungskoeffizient K_d verwendet, der unter Gleichgewichtsbedingungen das Verhältnis der Konzentration des sorbierten Anteils im Sorbens (C_f, in mol/kg) und der verbliebenen Konzentration des Sorptivs in der wässrigen Phase (C_w, in mol/l) darstellt:

$$K_d = \frac{C_f}{C_w} \qquad \text{(Gl. 2.3)}$$

Aufgrund der dominierenden Bedeutung des organischen Kohlenstoffes (OC, organic carbon) für die Sorption [Karickhoff et al., 1979; Weber et al., 1983] sowie zur besseren Vergleichbarkeit von Böden, Sedimenten, Huminstoffen usw. wird in der Regel der Koeffizient K_{OC} angegeben, der auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff (f_{OC}) im Sorbens normiert wird:

$$K_{OC} = \frac{K_d}{f_{OC}} \qquad \text{(Gl. 2.4)}$$

Dieser Verteilungskoeffizient, auch Sorptionskoeffizient genannt, kann auch auf die gesamte organische Substanz (OM, organic matter) bezogen angegeben werden (K_{OM}). Für gelöste Huminstoffe wird analog die Sorption durch den Wert K_{DOC} (DOC, dissolved organic carbon) oder den Wert K_{DOM} (DOM, dissolved organic matter) angegeben.

Empirisch wurde belegt, daß der Sorptionskoeffizient für einen definierten hydrophoben Schadstoff eng mit seiner Hydrophobizität, ausgedrückt durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}), korreliert [Baker et al., 1997; Georgi, 1998, und darin zitierte Arbeiten; Karickhoff et al., 1979]. Die zum Vergleich von Untersuchungsergebnissen häufig angewandten Korrelationen, linear z. B. in der Form $\lg K_{OC} = a \cdot \lg K_{OW} + b$, sind überwiegend substanzklassenspezifisch. Für Sorptive mit funktionellen, zu spezifischen Wechselwirkungen befähigten Gruppen weisen diese Korrelationen teilweise große Fehler auf [Georgi, 1998]. Aus diesen Abweichungen von gängigen K_{OC}-K_{OW}-Korrelationen, die mit überwiegend unspezifisch wechselwirkenden Sorptiven (PAK etc.) erhalten wurden, kann somit auf spezifische Wechselwirkungen geschlossen werden, d. h. es liegt im Gegensatz zur Absorption eine teilweise Adsorption der Analyten am Sorbens vor.

2.3.3 Bioverfügbarkeit und mikrobieller Abbau organischer Schadstoffe in Gegenwart von Huminstoffen

Die in den vorhergehenden Kapiteln beschriebenen Sorptionswechselwirkungen führen zu einer Abnahme der freien Schadstoffkonzentration in der wässrigen Phase in Gegenwart von partikulären und gelösten Huminstoffen. Zahlreiche Untersuchungen belegen, daß dadurch über die Beeinflussung der Transportprozesse im System hinaus die Toxizität hydrophober Kontaminanten bzw. deren Bioakkumulation in aquatischen Lebensformen reduziert wird [Haitzer et al., 1998; Kukkonen und Oikari, 1991; Landrum, 1989; McCarthy et al., 1985]. Daher wird in der Regel der frei gelöste Anteil organischer Verbindungen als bioverfügbar, der an die Huminstoffmatrix sorbierte Anteil als nicht bioverfügbar betrachtet. In Bezug auf organische Schadstoffe in Böden konnte in einer Vielzahl von Arbeiten eine Verzögerung der mikrobiellen Verwertung durch partikuläre Huminstoffe nachgewiesen werden. Unter anderem wurde in diesen Untersuchungen der Abbau von Dieselöl und Phthalaten [Cassidy und Irvine, 1998], Phenanthren [Manital und Alexander, 1991] und weiteren PAK [Rutherford et al., 1992; Weissenfels et al., 1992] verfolgt. Die Wirkung von Huminstoffen auf den Schadstoffabbau wird jedoch kontrovers diskutiert. So weisen einige Arbeiten einen positiven Einfluß von Huminstoffen oder organischem Material auf die Umsetzung organischer Schadstoffe nach. Beispielsweise war für Atrazin die Umsetzung in Gegenwart einer kohlestämmigen Huminsäure (bis zu einer Konzentration von 100 mg/l) gegenüber huminstoffreien Kontrollen erhöht, für Naphthalin und Chinolin konnte keine Hemmung der Abbaurate nachgewiesen werden [Meredith und Radosevich, 1998]. In einer weiteren Untersuchung förderte das Einbringen von organischem Material (sterilisierter Kompost) in kontaminierte Böden den Abbau von PAK [Kästner und Mahro, 1996]. Diese Ergebnisse widersprechen der Annahme, daß die Bioverfügbarkeit organischer Kontaminanten und damit deren Umsatzrate durch das Einbringen von Huminstoffen in das System grundsätzlich reduziert wird. Statt dessen können der Reduktion der Bioverfügbarkeit durch Sorptionsgleichgewichte Mechanismen entgegenwirken, die die mikrobielle Aktivität verstärken. Beispielsweise kann durch eine Sorption der Polymere an die Zellmembranen der Mikroorganismen ein passiver Transport von Organika zur Zelle oder eine Änderung der Bioverfügbarkeit von Nährsalzen erfolgen. Die Sorption von Huminstoffen an Zellmembranen wurde sowohl an totem [Zhou, 1992; Zhou und Banks, 1993] als auch an lebendem Zellmaterial nachgewiesen [Campbell et al., 1997]. Gemäß neuerer Erkenntnisse sind Huminstoffe über ihre Wirkung als Sorbentien hinaus auch als Reaktionspartner zu betrachten, z. B. als terminaler Elektronenakzeptor gegenüber Mikroorganismen [Lovley et al., 1996]. Ferner belegen Untersuchungen den mikrobiellen Abbau von Huminstoffen und deren Nutzung als Kohlenstoffquelle [Eichinger et al., 1994] (siehe dazu ferner eine Übersicht in Filip et al., 1998). Es ist zu erwarten, daß die genannten Prozesse auch im Filterbeet von

Pflanzenkläranlagen einen Effekt auf den Schadstoffabbau haben. Aufgrund der in diesen Systemen überwiegend in gelöster Form vorkommenden Huminstoffe (vgl. Kap. 2.3.1) ist die Kenntnis des Einflusses von DOM auf die Prozesse von zentraler Bedeutung für das Verständnis und die Weiterentwicklung von Pflanzenkläranlagen zur Reinigung industrieller Abwässer und Altlasten.

2.4 Die Anwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME) zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten und partikulären Sorbentien

Die Kenntnis der Sorptionskoeffizienten von Schadstoffen an den Kompartimenten im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen (mineralische Bestandteile, Wurzeln, gelöste Huminstoffe) kann Aufschluß über die Wechselwirkungen zwischen Organika und Filterbeetkompartimenten geben (vgl. Kap. 2.3.2) und erlaubt die Vorausberechnung von Retardationsfaktoren (siehe Kap. 2.5.1). Dafür ist eine Methode notwendig, die die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten sowohl an gelösten als auch an partikulären Sorbentien sowie eine Vielkomponenten-Analyse erlaubt. Für die Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an partikulären Sorbentien hat sich die Trennung der festen und flüssigen Phase nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichts, z. B. durch Zentrifugation, bewährt. Dagegen ist die Bestimmung des Sorptionsvermögens gelöster Huminstoffe problembehaftet. Die gängigen Verfahren schließen die Dialysemethode, die Untersuchung der Fluoreszenzlöschung und der Löslichkeitserhöhung sowie weitere Methoden ein [Pörschmann et al., 1999]. Diese weisen jeweils prinzipbedingte Nachteile wie die Störung des Sorptionsgleichgewichts oder die Begrenzung auf fluoreszierende Sorptive auf. Zum Vergleich des Sorptionsvermögens verschiedener Sorbentien ist außerdem die Anwendung nur eines Analyseverfahrens von Vorteil. Dadurch können methodische Artefakte unterschiedlicher Verfahren ausgeschlossen werden. Eine neuere Methode, die zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten sowohl an gelösten als auch an partikulären Sorbentien eingesetzt werden kann [Kopinke et al., 1995a], ist die Anwendung der von Pawliszyn und Mitarbeitern in den frühen neunziger Jahren eingeführte Festphasenmikroextraktion (solid phase micro extraction, SPME). Sie stellt eine lösungsmittelfreie Extraktionstechnik für polare und semipolare, flüchtige und semiflüchtige Analyten dar [Pawliszyn, 1998]. Zur Extraktion aus wässrigen oder gasförmigen Matrizes kommen polymerbeschichtete Quarzfasern zum Einsatz (siehe Abb. 2.9). Häufig werden Polymerfilme aus Polydimethylsiloxan (PDMS) oder Polyacryl verwendet.

Die SPME ist eine Gleichgewichtsmethode, d. h. es erfolgt keine vollständige Extraktion der Analyten. Die extrahierte Analytmenge ist wesentlich kleiner als bei einer flüssig-flüssig-Extraktion. Dies erlaubt eine bezüglich des Sorptionsgleichgewichts störungsfreie Analyse. Voraussetzung für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten organischer Verbindungen an gelösten und partikulären Sorbentien mittels SPME ist die Tatsache, daß die Faser nur frei in

Lösung befindliche Analytmoleküle extrahieren kann [Kopinke et al., 1995a] (siehe Abb. 2.9).

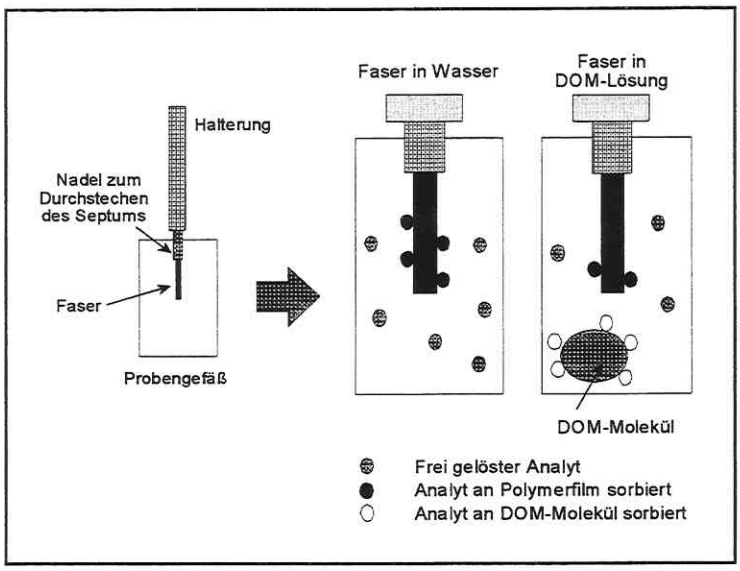


Abb. 2.9: Schematischer Aufbau der konventionellen SPME sowie deren Anwendung zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an DOM

Auf der Basis einer externen Eichung mit DOM-freien Lösungen können somit nach Gleichung 2.5, beispielhaft angegeben für K_{DOC}, Sorptionskoeffizienten berechnet werden [Pörschmann et al., 1998].

$$K_{DOC} = \frac{m_{i,ges} - m_{i,H_2O}}{m_{i,H_2O}} \cdot \frac{m_{H_2O}}{m_{DOC}} \qquad \text{(Gl. 2.5)}$$

Dabei ist $m_{i,ges}$ die Gesamtmasse des Sorptivs (frei gelöster und sorbierter Anteil, d. h. Wert der externen Eichung), m_{iH2O} ist die nach Einstellung des Sorptionsgleichgewichtes verbleibende, frei gelöste Analytmenge in der wässrigen Phase. m_{H2O} bzw. m_{DOC} bezeichnen die Massen der wässrigen Phase bzw. des gelösten organischen Kohlenstoffs.

Während der Extraktion equilibrieren die Analyten zwischen dem Polymerfilm und der wässrigen oder gasförmigen Phase bis zum Gleichgewicht. Die extrahierten Analyten werden anschließend vom Polymerfilm im heißen split/splitlos-Injektor eines Gaschromatographen desorbiert. Ebenso wie bei der Sorption von Organika an Huminstoffen (vgl. Kap. 2.3.2) ist die extrahierte Analytmasse abhängig vom Verteilungskoeffizienten zwischen dem Polymerfilm und der Probe. Dieser Faserkoeffizient K_F erlaubt Rückschlüsse bezüglich der Art der Sorptionswechselwirkungen am Polymerfilm, wenn er mit Stoffeigenschaften (K_{OW} etc.)

korreliert wird. K_F kann in der konventionellen SPME (im Gegensatz zur ‚Headspace'-SPME) nach Gleichung 2.6 berechnet werden. Dafür gilt als Voraussetzung, daß die Abreicherung des Analyten in der wässrigen Phase infolge der Extraktion zu vernachlässigen ist [Louch et al., 1992]:

$$K_F = \frac{n}{C_o \cdot V_F} \qquad \text{(Gl. 2.6)}$$

Hierbei ist n die extrahierte Analytmenge im Gleichgewichtszustand, C_0 die Analytausgangskonzentration in der wässrigen Phase und V_F das Volumen der Polymerbeschichtung der SPME-Faser.

Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften der SPME-Methode zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten sollte es möglich sein, die Sorptionswechselwirkungen gelöster und partikulärer Sorbentien im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen mit prioritären industriellen Schadstoffen zu beschreiben.

2.5 Methoden zur Untersuchung von Transport-, Verteilungs- und Abbauprozessen in Modellsystemen

2.5.1 Säulenexperimente im Labormaßstab zur Bestimmung des Durchbruchsverhaltens von Schadstoffen

Die klassische Vorgehensweise zur Simulation von Fließ- und Transportvorgängen im Aquifer oder in Bodenkompartimenten im Labormaßstab ist die Durchführung von Säulenexperimenten. Sie eignet sich auch zur Nachbildung von vertikal durchströmten Pflanzenkläranlagen zur Untersuchung von Schadstoffabbau, -transport und -verteilung im Filterbeet. Die Bewertung der Reinigungswirkung dieser Modellsysteme erfolgt durch den Vergleich der Schadstoffkonzentrationen und -mengen im Zu- und Ablauf (vgl. Kap. 2.2.3). Um Fehlinterpretationen zu vermeiden, ist diese Bewertung erst nach dem erfolgten Durchbruch des Schadstoffes durch die Säule zulässig. Zur Vorhersage, ob im Experiment innerhalb einer vorgegebenen Zeit ein Schadstoffdurchbruch durch die Säule erfolgen kann, eignen sich Retardationsfaktoren (R), aus denen sich für Schadstoffe Transportgeschwindigkeiten in Böden, Aquifermaterialien etc. ableiten lassen. Retardationsfaktoren können unter Gleichgewichtsbedingungen aus Verteilungskoeffizienten K_d, die aus statischen Sorptionsexperimenten erhalten wurden (vgl. Kap. 2.4), berechnet werden. In den zugrunde liegenden Transportgleichungen geht ein konvektiver und ein dispersiver Term ein. Für sandige und kiesige Materialien, die überwiegend in Pflanzenkläranlagen verwendet werden, kann der dispersive Transport vernachlässigt werden [Yamaguchi et al., 1994]. Unter der Annahme konstanter Fließgeschwindigkeiten, vorliegender Sorptionsgleichgewichte und kleiner Schadstoffkonzentrationen (lineare Sorptionsisotherme)

folgt aus der eindimensionalen Transportgleichung [Thomsen et al., 1999]:

$$R_B = 1 + K_d \frac{\rho}{\theta} \qquad \text{(Gl. 2.7)}$$

R_B ist der auf der Grundlage von statischen Sorptionsexperimenten berechnete Retardationsfaktor, ρ die Dichte (g/ml) und θ der Wassergehalt des Bodens bzw. Sandes (Porösität, gilt für überstaute Bedingungen, in ml/ml).

Umgekehrt lassen sich anhand von Säulenversuchen die Retardationsfaktoren bestimmen [Schüth, 1994] und damit die Verteilungskoeffizienten berechnen. Voraussetzung dafür ist ein Schadstoffdurchbruch:

$$R_S = \frac{t_{[C/C_0 = 0{,}5(\text{Analyt})]}}{t_{[C/C_0 = 0{,}5(\text{Tracer})]}} \qquad \text{(Gl. 2.8)}$$

Dabei ist R_S der aus den Daten von Fließexperimenten berechnete Retardationsfaktor und $t_{C/Co\,=\,0{,}5}$ die Zeit, bei der in einer Durchbruchskurve die Analyt- bzw. Tracerkonzentration im Effluenten 50 % der Zulaufkonzentration erreicht. In diesem Fall stellt der Tracer (im Gegensatz zu den Radiotraceranwendungen, vgl. das nachfolgende Kapitel) eine nicht retardierte Verbindung, z. B. Chlorid, dar. Da in insterilen Systemen, beispielsweise aufgrund von Abbauprozessen, die Analytkonzentration im Ablauf in der Regel nicht die Ausgangskonzentration erreicht, kann für $t_{C/Co\,=\,0{,}5}$ näherungsweise die Zeit verwendet werden, bei der die Analytkonzentration 50 % der maximalen Ablaufkonzentration erreicht.

Unter den oben genannten Bedingungen gilt $t_{[C/Co\,=\,0{,}5\ (\text{Tracer})]} \cdot V'_{\text{Ablauf}} = V_p$, mit V'_{Ablauf} = Volumenstrom des Effluenten und V_p = Porenvolumen im Boden. Daraus folgt die Gleichung [Thomsen et al., 1999]:

$$R_S = \frac{V_{[C/C_0 = 0{,}5(\text{Analyt})]}}{V_p} \qquad \text{(Gl. 2.9)}$$

$V_{[C/Co\,=\,0{,}5\ (\text{Analyt})]}$ enspricht dem akkumuliertem Volumen im Ablauf, bei dem im Effluenten die Analytkonzentration 50 % der Ausgangskonzentration bzw. der maximalen Effluentkonzentration erreicht.

Die Erfahrungen zeigen, daß aufgrund nicht vorliegender Gleichgewichte in Fließexperimenten R_S in der Regel kleiner als R_B ist [Thomsen et al., 1999].

2.5.2 Die Anwendung der Beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) zur Bestimmung der Schadstoffkontamination von Feststoffen

Die Untersuchung von Verteilungsprozessen im Modellsystem Boden/Pflanze erfordert bei der Verwendung nicht isotopenmarkierter Analyten die Anwendung effizienter Extraktionsmethoden. Eine neuere Methode für feste oder pastöse Proben ist die Beschleunigte Lösemittelextraktion (accelerated solvent extraction, ASE). Hauptmerkmal der ASE im Vergleich zu klassischen Methoden der Lösemittelextraktion (Soxhlet, Ultraschall usw.) ist die Durchführung der Probenextraktion bei Temperaturen von bis zu 200°C. Daraus folgt die Durchführbarkeit der Extraktion oberhalb des Lösemittelsiedepunktes. Zur Vermeidung der Verdampfung des Extraktionsmittels ist dabei eine Druckaufgabe notwendig [Richter et al., 1996]. Die Erhöhung der Temperatur führt in der Regel zu höheren Extraktionsausbeuten. Die Gründe hierfür sind wesentlichen eine schnellere Desorption der Analyten von der Matrix in das umgebende Lösungsmittel, die Erhöhung der Lösefähigkeit des Extraktionsmittels für die Analyten sowie die Erniedrigung der Viskosität des Lösungsmittels, wodurch dieses leichter in die Poren der Matrix eindringen und dort die Analyten aufnehmen kann [Richter et al., 1997; Richter et al., 1996].

Weitere wichtige Parameter der ASE umfassen in Übereinstimmung zur klassischen Soxhletextraktion die Art des Lösungsmittels sowie die Dauer der Extraktionsphase. Die Extrahierbarkeit der Analyten richtet sich dabei weitestgehend nach der Polarität bzw. den Hildebrand-Löslichkeitsparametern (δ) der Analyten, des Extraktionsmittels sowie der zu extrahierenden Matrix [Pörschmann und Plugge, 1999]. Ferner muß die Dauer der statischen Extraktionsphase so gewählt werden, daß sich innerhalb dieses Zeitraumes das Verteilungsgleichgewicht der Analyten zwischen Matrix und Lösungsmittel einstellen kann. Es muß davon ausgegangen werden, daß die in der U. S. EPA Methode 3545 [US-EPA, 1995] vorgeschriebenen Extraktionszeiten von fünf Minuten nicht für alle Analyt/Probenmatrix-Kombinationen ausreichend sind. Dies wird durch neuere Kenntnisse [Gan et al., 1999; Wenzel et al., 1998] bestätigt.

Vergleichende Analysen zeigen, daß die ASE bezüglich der Extraktionsausbeuten den herkömmlichen Verfahren gleichwertig oder überlegen ist. Dies konnte z. B. nachgewiesen werden für PAK, polychlorierte Biphenyle (PCB) und aliphatische Kohlenwasserstoffe [Richter et al., 1997; Richter et al., 1996] sowie Pestizide [Fisher et al., 1997; Gan et al., 1999]. Die genannten Untersuchungen zeigen darüber hinaus, daß der Matrixeinfluß auf die Ausbeute in der ASE wesentlich geringer ist als in der SFE (supercritical fluid extraction) sowie der Soxhlet- und der Ultraschallextraktion. Die ASE eignet sich aufgrund hoher Ausbeuten aus kohlenstoffreichen Matrizes sowie der guten Trennung zwischen Analyten und Matrixbestandteilen [Gan et al.,

1999; Plugge, 1996] auch besonders für die Extraktion von biologischen Proben. Die Effizienz der ASE wurde beispielsweise nachgewiesen für die Extraktion mittelflüchtiger organischer Schadstoffe aus Piniennadeln und Moosen [Wenzel et al., 1998] sowie ätherischer Öle aus Arzneipflanzen [Benthin et al., 1999].

Unter Anwendung geeigneter ASE-Parameter nach [Plugge, 1996; Wenzel et al., 1998] und weiteren Veröffentlichungen sollte eine effektive Extraktion organischer Schadstoffe aus Boden- und Pflanzenmaterial und damit eine Bewertung der Schadstoffkontamination dieser Matrizes im Rahmen der Untersuchungen in Pflanzenkläranlagen möglich sein. Zur vollständigen Bilanzierung von Schadstoffen incl. der Umsetzungs- und Abbauprodukte zur Aufklärung der Schadstoffabbauprozesse ist jedoch die Anwendung von Tracermethoden unumgänglich.

2.5.3 Die Radiotracertechnik zur Bestimmung von Schadstoffpfaden

Herkömmliche Analyseverfahren für organische Verbindungen ermöglichen häufig keinen quantitativen Nachweis der eingesetzten Analyten einschließlich ihrer Abbau- und Umsetzungsprodukte. Demgegenüber bietet die Radiotracertechnik die Möglichkeit, die Verteilung eines organischen Schadstoffes einschließlich der Abbauprodukte in festen, flüssigen und gasförmigen Kompartimenten des zu untersuchenden Systems quantitativ zu erfassen. Außerdem läßt sich mit der Radiotracertechnik die Umsetzung des Schadstoffes direkt verfolgen. Voraussetzung dafür ist die Verwendung eines sowohl meßtechnisch als auch metabolisch geeigneten Isotops. Diese erfüllt das Kohlenstoffisotop ^{14}C (ß-Strahler), das vielfach zur Untersuchung biologischer Systeme verwendet wird [Coleman und Fry, 1991]. Eine weitere Voraussetzung ist ein geeigneter, speziell auf die Isotopenmarkierung abgestimmter Versuchsaufbau. Dieser muß durch Gaswechselmeßsysteme die beim Abbau des Kontaminanten entstehenden gasförmigen Abbauprodukte incl. $^{14}CO_2$ vollständig erfassen können [Richert et al., 2000].

Für die Untersuchung der Schadstoffpfade im System Pflanze-Boden-Mikroorganismen erfolgt in der Regel in geschlossenen Kammern die Applikation einer radioaktiv markierten organischen Verbindung in den Gasraum über der Pflanze, auf die Blattoberfläche oder in den Boden [Coleman und Fry, 1991]. Die anschließende Analyse der Aktivität in sämtlichen Systemkomponenten (Pflanze, Boden, Gasraum, abgetrennte Mikroorganismen, wässrige Phase) ermöglicht die Erstellung einer Aktivitätsbilanz sowie die Quantifizierung und Qualifizierung der Verteilungs- und Umsetzungsprozesse, denen der Schadstoff im System unterliegt. Dazu gehören z. B. der mikrobielle Abbau eines organischen Schadstoffes in der Rhizosphäre [Banks et al., 1999], die Schadstoffaufnahme durch die Pflanze [Burken und Schnoor, 1998] oder der Nachweis einer pflanzlichen Schadstoffmetabolisierung [Hughes et al., 1997].

Im Rahmen bisheriger Untersuchungen zum Abbau organischer Verbindungen in Pflanzenkläranlagen fand die Radiotracermethode kaum Anwendung. Der Einsatz eines radiomarkierten Schadstoffes könnte aber einen wichtigen Beitrag zur Quantifizierung der Schadstoffaufnahme durch die Pflanze, der Evapotranspiration in die Atmosphäre sowie der Mineralisation im Boden leisten. Damit wäre es möglich, wertvolle Daten zur Aufklärung der grundlegenden Prozesse in (Modell)Pflanzenkläranlagen zu gewinnen.

3 MATERIALIEN UND METHODEN

3.1 Auswahl, Anzucht und Anwendung der Pflanzen

Entsprechend der Zielstellung, die zur Schadstoffabreicherung führenden Prozesse in Filterbeeten zu untersuchen, wurden Pflanzenarten eingesetzt, die in Pflanzenkläranlagen für kommunale und industrielle Abwässer sowie in der Grundlagenforschung zur Phytosanierung ihre Anwendung finden. Dies sind Helophytenarten, die aufgrund ihrer besonderen physiologischen und morphologischen Eigenschaften Staunässe vertragen, relativ schadstoffresistent und robust sind.

Die spezifischen Eigenschaften der einzelnen Arten können die Eignung zum Einsatz in einem bepflanzten Reinigungsfilter entscheidend beeinflussen. Es kamen die folgenden drei Arten zum Einsatz, von denen zwei (Schilf und Rohrglanzgras) in einigen Experimenten bezüglich der Wirkung verschiedener Pflanzen auf den Schadstoffabbau verglichen wurden (Angaben aus Reed et al., 1995; Wendelberger, 1986; Wissing, 1995):

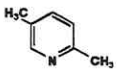
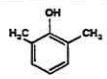
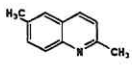
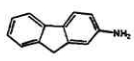
- Schlanksegge (*Carex gracilis* Curt.): Die sehr artenreiche Gattung der Seggen gehört zur Familie der Sauergräser (*Cyperaceae*). Mit dieser Seggenart wurden an der Sektion Sanierungsforschung des UFZ gute Erfahrungen bezüglich des Wachstumsverhaltens sowie der Schadstoffpersistenz gegenüber organischen Schadstoffen erzielt.
- Gemeines Schilf (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. Ex Steud.): Zu der Familie der Süßgräser (*Poaceae*) gehörendes Rohrgras. Es ist die in Pflanzenkläranlagen am häufigsten eingesetzte Pflanzenart. Speziell entwickelte, rohrartige Gastransportbahnen, die vom Sproß bis in Wurzel- und Rhizomabschnitte reichen, ermöglichen einen „aktiven" Gastransport in tiefer liegende Pflanzenabschnitte (vgl. Kap. 2.2.2.3).
- Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea L.*): Zu der Familie der Süßgräser (*Poaceae*) gehörendes, schilfähnliches Gras. Die Art ist sehr unempfindlich gegenüber organischer Wasserverschmutzung. Im Rohrglanzgras dominieren im Gegensatz zu Schilf langsamere Diffusionsvorgänge den Gastransport („passiver" Gastransport, vgl. Kap. 2.2.2.3).

Die Aufzucht der Pflanzen erfolgte unter unsterilen Bedingungen. Soweit in den entsprechenden Kapiteln nicht anders beschrieben, wurden Samen auf Sand oder feuchter Watte bei 25 - 30°C und einer ganztägigen Beleuchtung mit Natriumdampflampen zum Keimen gebracht. Keimlinge von ca. 5 cm Höhe wurden anschließend in größere, mit Sand gefüllte Gefäße umgesetzt. Folgende Nährsalzlösung diente der Düngung der Pflanzen sowie als Basis für die Zubereitung der Modellabwässer in den Säulenversuchen: 1,2 mM KNO_3, 0,2 mM $MgSO_4$, 0,8 mM $Ca(NO_3)_2$, 0,4 mM $NH_4H_2PO_4$, 20 µM $FeCl_2$. Für die nachstehenden Experimente wurden Pflanzen mit einer Sproßhöhe von 20 - 30 cm und einem Alter von 12 - 18 Wochen eingesetzt.

3.2 Verwendete organische Schadstoffe

Die Auswahl der Schadstoffe erfolgte auf der Basis umfangreicher analytischer Untersuchungen von zwei repräsentativen Altlasten der Carbochemie: Einerseits einer Schwelwasserdeponie [Plugge, 1996; Pörschmann et al., 1996; Stottmeister et al., 1997a; Wießner et al., 1993], andererseits eines Altstandortes einer ehemaligen Teerproduktion [Münch, 1994] (vgl. Tab. 3.1). Die Auswahlkriterien umfassten dabei erstens die Bedeutung der Schadstoffe in den genannten Altlasten (hohe Konzentration im Schwel- bzw. Grundwasser) und zweitens die gemäß der Zielstellung notwendige Verwendung von ökotoxikologisch relevanten Schadstoffen mit unterschiedlichen Stoffeigenschaften (Abdeckung eines weiten Hydrophiliebereiches, Fähigkeit zur Ausübung von rein unspezifischen oder von spezifischen Wechselwirkungen etc.).

Tab. 3.1: Stoffdaten der verwendeten, repräsentativen organischen Schadstoffe der Carbochemie [Daylight, 1994; Dean, 1992; Lide, 1995]

Verbindung	Abk.	Struktur-formel	S^* (25°C) [mg/l]	lg K_{OW}	K_H ** [kPa•m³/mol]	pK_s
Tetrahydrothiophen	THT		5000-10000	1,36-1,79 1,6***	40,0 (ber.)	-
2,5-Dimethylpyridin	DMY		66000-270000	1,64-1,90 1,8***	0,8 (ber.)	6,43
2,4,4-Trimethyl-cyclopentanon	TMC		4000	1,86-1,92 1,9***	3,0 (ber.)	-
2,6-Dimethylphenol	DMP		6000-6200	2,36	0,34	10,58
2,6-Dimethylchinolin	DMC		100-150	3,03-3,24 3,1***	0,05	5,46
Fluoren-2-amin	F2A		8,8-76	3,14	$4,54 \cdot 10^{-8}$	4,64
Naphthalin	NA		22,0-34,4	3,35	$4,8 \cdot 10^{-2}$	-
Acenaphthylen	ACY		3,93	3,94-4,07 4,0***	-	-
Phenanthren	PHE		0,95-1,60	4,46	$3,98 \cdot 10^{-3}$	-

*Wasserlöslichkeit, die Literaturangaben bzw. die Ergebisse von Berechnungen [Daylight, 1994] variieren z. T. stark; **Die Henry-Konstante K_H ist der Proportionalitätsfaktor im Henryschen Gesetz [Bliefert, 1997]; ber. = berechnet unter Anwendung von [Daylight, 1994]; *** Für Berechnungen bzw. Korrelationen werden diese gemittelten lg K_{ow} - Werte verwendet

3.3 Analysenmethoden zur Bestimmung organischer Schadstoffe in festen und flüssigen Matrizes

3.3.1 Chemikalien, Standardlösungen und statistische Methoden

Die in dieser Arbeit für Extraktionen und zur Bereitung von Standardlösungen verwendeten Lösungsmittel entsprachen dem „Reinheitsgrad für die organische Spurenanalyse" (SupraSolv, Merck KG, Darmstadt). Stammlösungen undeuterierter sowie deuterierter Verbindungen wurden in einer Konzentration von 100 - 5000 mg/l in Aceton bzw. Methanol hergestellt und bei -15° C bis +5°C gelagert. Für interne Standards wurden Naphthalin-d8, Anthracen-d10 (Reinheitsgrad > 99 %, Cambridge Isotopes Inc., Cambrigde, USA) und Ethylbenzen-d10 (Reinheitsgrad > 98 %, Deuchem GmbH, Leipzig) verwendet. Als externe Standards sowie als Analyten kamen die in Tab. 3.1 aufgeführten Schadstoffe zum Einsatz (alle Merck KG, Darmstadt, bzw. Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Deisenhofen). Zur Konservierung von wässrigen Proben wurde Natriumazid (Merck KG, Darmstadt) in einer Konzentration von 200 mg/l verwendet.

Zur Beurteilung, ob zwei Datensätze (z. B. der Vergleich der Extraktionsausbeuten bei 50 und 120°C oder der Vergleich der Säulendaten mit/ohne Pflanze) statistisch signifikant verschieden waren, wurde der t-Test [Miller und Miller, 1993] angewendet (mit $P \leq 0{,}05$). Die Berechnung der Zufallsfehler der Analysendaten erfolgte als Stichprobenstandardabweichung. Das verwendete Statistikprogramm war ‚SigmaStat', Version 2.03 (SPSS Inc.).

3.3.2 Beschleunigte Lösemittelextraktion (ASE)

Für die Extraktion von Sandproben und Pflanzenmaterial wurde ein ASE 200 Lösemittelextraktor mit Lösemittelmodul (DIONEX GmbH, Idstein) verwendet. Die Lösungsmittelextraktion der Sandproben erfolgte auf der Grundlage vorangegangener Ergebnisse, die mit Böden und Sedimenten unterschiedlichen Gehaltes an Kohlenstoff gewonnen wurden [Plugge, 1996; Pörschmann und Plugge, 1999]. Die Bedingungen waren: 10,1 ml abtropffeuchter Sand (16 g TS) wurde in eine 11 ml Edelstahlextraktionszelle gefüllt und in zwei Zyklen (je 15 min) mit Hexan bei 100°C und 10 MPa extrahiert. Die Vorheizzeit betrug 1 min, die Aufwärmzeit 5 min, die Spülzeit mit Stickstoff 200 s (purge time). Die erhaltenen Extrakte wurden vereinigt, bezogen auf die Einwaage mit 0,063 - 0,63 mg/l deuterierten internen Standards versetzt, über Natriumsulfat getrocknet und bei Bedarf an einem Vakuumrotationsverdampfer (Büchi Labortechnik GmbH, Konstanz) auf 1000 µl eingeengt. Anschließend erfolgte die in Kap. 3.3.5 beschriebene GC/MS-Analyse. Die Analysenwerte wurden auf das Trockengewicht der Sandproben umgerechnet. Die Extraktionseffizienz dieser ASE-Methode wurde anhand künstlich kontaminierter Sandproben überprüft. Die Wiederfindung

betrug für Tetrahydrothiophen 74 ± 6 % und für Trimethylcyclopentanon 82 ± 6 % sowie für die übrigen Analyten 91 - 98 % (evtl. traten für die Leichtsieder Verdampfungsverluste in der Kartusche auf, vgl. dazu die Diskussion in Fisher et al., 1997). Die Differenzen zu 100 % wurden für die Schadstoffbilanzierung durch Korrekturfaktoren berücksichtigt. Die mittlere relative Standardabweichung der Analysen realer Sandproben betrug 11,7 % (n = 3).

Die Extraktion von Pflanzenmaterial erfolgte in Anlehnung an [Benthin et al., 1999; Wenzel et al., 1998]. Die Extraktionseffizienz der ASE für die verwendeten Analyten wurde zuvor bei Temperaturen von 50 - 170°C mit getrocknetem und feuchtem Pflanzenmaterial überprüft. Dabei wurden geringe Extraktionsausbeuten bei niedrigen Temperaturen (50°C, Faktor z. B. 0,34 - 0,83 gegenüber der Extraktion bei 120°C) sowie aus getrocknetem Material registriert. Aus diesem Grund erfolgte die Extraktion feuchter Pflanzenproben. Diese wurden in ca. 5 mm lange Sproß- und Wurzelstücke zerschnitten. Jeweils 1 g der Probe wurde in eine 11 ml Extraktionskartusche gefüllt, diese mit zuvor geglühtem Seesand aufgefüllt und die Probe mit Hexan extrahiert. Die Parameter waren: Temperatur 120°C, Druck 10 MPa, 1 min Vorheizen, 5 - 8 min Aufheizen, zwei aufeinander folgende statische Extraktionen von jeweils 10 min Dauer, purge time 200 s. Die erhaltenen Extrakte wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend erfolgte eine Wiederholung bei 170°C, um die Extraktion geringer Restanteile der Analyten (max. 5 %) sicherzustellen. Nach der Extraktion wurden die Extrakte mit jeweils 1 - 10 mg/l deuterierten Standards, bezogen auf die Einwaage, versehen und direkt mittels GC/MS analysiert (siehe Kap. 3.3.5). Die mittlere relative Standardabweichung der Analysen feuchter Pflanzenproben betrug 18,3 % (n = 3).

3.3.3 Flüssig/flüssig-Extraktion

Die Analyse der organischen Kontaminanten in Zu- und Ablaufproben der Säulenversuche erfolgte mittels Extraktion mit Hexan und nachfolgender GC/MS. Jeweils 2 x 20 ml einer Probe wurden mit 0,05 M NaOH bzw. 0,05 M HCl oder einem Phosphatpuffer auf pH 7,8 - 8,2 eingestellt. In Voruntersuchungen erwies sich dieser pH-Wert als geeignet für hohe Extraktionsausbeuten für diejenigen Analyten, die einem Säure-Base-Gleichgewicht unterliegen (Dimethylphenol, -pyridin und -chinolin sowie Fluoren-2-amin, pKs-Werte vgl. Tab. 3.1). Darüber hinaus wurde durch die Verwendung interner, deuterierter Standards und die Wahl geeigneter Korrekturfaktoren, die durch Analysen von Lösungsproben mit bekannten Analytkonzentrationen gewonnen wurden, eine vollständige Wiederfindung sämtlicher Schadstoffe gewährleistet. Nach Zugabe der deuterierten Standards (0,1 - 1 mg/l) wurden insgesamt dreimal folgende Schritte durchgeführt: Eine Überschichtung der Probe mit 1 ml Hexan, ein intensives Durchmischen der Phasen auf einem Horizontalschüttler über 60 min bei 20 - 25°C und die Phasentrennung. Nach Vereinigung der organischen Volumina und Trocknung

über Natriumsulfat erfolgte eine Injektion in das GC/MS-Analysensystem (siehe Kap. 3.3.5). Die relative Standardabweichung der Analysen incl. des Fehlers der GC/MC-Analysen betrug 4 bis 16 %, durchschnittlich 9,5 % (n = 3).

3.3.4 Festphasenmikroextraktion (SPME)

Die SPME wurde in der vorliegenden Arbeit zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an gelösten und partikulären Sorbentien eingestzt. Die Sorptive sind in Tab. 3.1 ausgewiesen. Die Sorbentien waren das in den Modellsystemen verwendete Filtermaterial Sand, die Fuhrberg-Fulvosäure (vgl. Kap. 3.5.1) sowie Pflanzenwurzeln. Die Berechung der Sorptionskoeffizienten erfolgte nach Gl. 2.5. Dabei wurde zur Berechnung von $K_{OC,\,Sand}$ statt m_{DOC} die OC-Masse im Sand sowie zur Berechung von RCF die Wurzelfrischmasse verwendet.

Die verwendeteten 7 µm PDMS-Fasern ($V_F = 2{,}57 \cdot 10^{-5}$ ml; Supelco, Bellefonte, USA) wurden zunächst bei 270°C im Heliumstrom vorkonditioniert. Vor den Messungen erfolgte eine mehrstündige Silanisierung der Probengefäße mit Hexamethyldisilazan bei 80°C zur Verringerung einer evtl. auftretenden Analytsorption an der Glasoberfläche.

Zur Bestimmung der K_{DOC}-Werte wurde Fuhrberg-Fulvosäure in einer Konzentration von 1000 mg/l in deionisiertem Wasser gelöst, der pH-Wert der Lösung auf 7,2 eingestellt und undeuterierter Standard in einer Konzentration von 0,1 - 1 mg/l aus einer acetonischen Stammlösung addiert. Der resultierende Lösungsmittelanteil betrug max. 0,5 Vol.-%. Eine analoge Verfahrensweise wurde für die externen, DOM-freien Kalibrationslösungen angewandt. Die Lösungen wurden in mit Teflonsepten versehenen 40 ml-Probengefäßen über Nacht mit einer Geschwindigkeit von 800 min^{-1} gerührt. Anschließend erfolgte die SPME mit einer Extraktionszeit von zwei Stunden und die thermische Desorption der extrahierten Analyten von der Faser im Injektor des Gaschromatographen bei 280°C (splitlos).

Die Berechnung der Faserkoeffizienten K_F wurde nach Gl. 2.6 unter Verwendung der Daten der externen Analytstandardlösungen vorgenommen.

Zur Bestimmung der Verteilungskoeffizienten RCF an Pflanzenwurzeln wurden ca. 100 - 200 mg feuchte, grob zerkleinerte Wurzeln von *Phragmites australis* oder *Phalaris arundinacea* in die Probengefäße eingewogen, mit 40 ml deionisiertem Wasser incl. 200 mg/l Natriumazid zur Unterdrückung der Wurzelatmung aufgefüllt, 6 h stehengelassen, die Lösung im Probengefäß anschließend mit frischer Natriumazidlösung ausgetauscht und mit 0,1 - 1 mg/l undeuterierten Analyten versehen. Die Unterdrückung der Wurzelatmung wurde in Parallelversuchen durch das Auftragen der Sauerstoffkonzentration in Lösung gegen die Zeit überprüft. Nach dem Schütteln über Nacht mittels Überkopfschüttler erfolgte das Abtrennen der Wurzeln über Membranfilter

und anschließend die SPME-Messungen. Unter Berücksichtigung des Kohlenstoffgehaltes der Wurzeln (26 - 49 % von der TS) wurde aus dem RCF darüber hinaus K_{OC} berechnet.

Bei Verwendung von Sand als Sorbens betrugen die eingewogenen Trockenmassen 10 - 35 g im Probengefäß. Das hohe Verhältnis von Sorbens zur überstehenden wässrigen Phase ist auf die zu erwartenden, geringen Sorptionskoeffizienten zurückzuführen. Unter Notierung der verbrauchten Volumina wurden jeweils zwei 40 ml-Gefäße mit deionisiertem Wasser incl. 200 mg/l Natriumazid aufgefüllt, die undeuterierten Analyten in einer Konzentration von 0,1 - 5 mg/l, bezogen auf die wässrige Phase, hinzugegeben und über Nacht geschüttelt. Nach dem Abfiltrieren des Sandes erfolgte, wie oben beschrieben, die Bestimmung der freien Analytkonzentration mit der SPME (dabei erfolgte eine Vereinigung der Lösungen aus zwei Probengefäßen, um für die SPME-Messungen die 40 ml-Gefäße komplett füllen zu können). Verglichen werden sollte unbewachsener und über einen langen Zeitraum mit *Carex gracilis* bewachsener Sand, da ein Pflanzenbewuchs den Kohlenstoffgehalt des Sandes erhöht (Rhizodeposition, vgl. Kap. 2.2.2.3) und Auswirkungen auf das Sorptionsvermögen des Filtermaterials haben kann. Dazu wurden Keimlinge von *Carex gracilis* auf Sand kultiviert und sechs Monate lang ausschließlich mit Nährlösung versorgt (vgl. Kap. 3.1). Zum Zeitpunkt der SPME-Messungen betrug die Sproßhöhe der Pflanzen ca. 30 - 40 cm. Der Sand wurde vorsichtig mit deionisiertem Wasser von den Wurzeln abgespült und vor den Messungen bei Raumtemperatur getrocknet.

3.3.5 Gaschromatographie/Massenspektrometrie (GC/MS)

GC/MS-Analysen der flüssig-flüssig-, ASE- sowie SPME-Extrakte wurden mit einem GCD 1800A Gaschromatographen/Massenspektrometer mit split/splitlos-Injektor und Autosampler HP 7636 oder einem HP 6890/HP 5973 MSD mit split/splitlos-Injektor und Autosampler HP 7673 durchgeführt. Die Messungen erfolgten zur quantitativen Analyse im SIM-Modus (Single Ion Monitoring), zur qualitativen Analyse im SCAN-Modus. Zur Datenauswertung angewendet wurde die MSD/GCD Chemstation Software (Hewlett Packard GmbH, Waldbronn). Die Kapillarsäule war eine 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm CPSil8 (Trennphase Methylsilikon mit 5 % Phenylanteil, Chrompack GmbH, Frankfurt/Main) oder eine 25 m x 0,25 mm x 0,25 µm Rtx-50 (Trennphase Methylsilikon mit 50 % Phenylanteil, Restek GmbH, Bad Soden).

Das verwendete Temperaturprogramm war: Isothermer Vorlauf 40°C, 3 min; Anstieg 8°C/min auf 290°C; isothermer Nachlauf 5 min bei 290°C. Die Injektion erfolgte splitlos (2 min) bei 270 - 280°C mit einem Injektionsvolumen von 1 - 2 µl bei Flüssiginjektionen. Die Detektorparameter waren: Temperatur der Ionenquelle 280°C; Transferleitung 250°C.

3.3.6 Hochdruckflüssigchromatographie (HPLC)

Zur Bestimmung der freien Phenanthrenkonzentrationen in den Ablauflösungen der Tracerversuche wurde die HPLC angewendet. Die Apparatur bestand aus zwei HPLC-Pumpen 422S mit Hochdruckgradientenmischer, Autosampler 360, UV-VIS-Diodenarraydetektor DAD 440, Säulenthermostat CO 200, Windows-Steuer- und Auswertesoftware ChromaSystem 2000 V1.6d (alles Kontron Instrumente GmbH, Neufahrn) sowie einem Fluoreszenzdetektor Fluor LC 304 (Linear). Zum Einsatz kam eine 250 mm x 4,5 mm LiChrospher PAH Trennsäule mit 40 mm x 4 mm LiChroCart Vorsäule (Merck KG, Darmstadt). Als Laufmittel wurde 85 % Acetonitril + 15 % Wasser verwendet. Die Temperatur betrug 25°C, der Fluß 1 ml/min. Die UV-Detektion wurde auf 254 nm eingestellt, die Fluoreszenzanregungswellenlänge betrug 246 nm, die detektierte Wellenlänge 370 nm. Die Proben wurden zunächst mit 10 % Acetonitril verdünnt und 3 min im Ultraschallbad behandelt, um an den Glasprobenbehältern sorbierte Analyten in Lösung zu bringen. Anschließend erfolgte die Injektion mit einer 20 µl oder 50 µl Probenschleife. Eine externe Kalibration wurde mit Phenanthren-Standards in Acetonitril in einer Konzentration von 0,1 - 50 µg/l durchgeführt. Die relative Standardabweichung der Messungen (mit Autosampler) betrug 4,5 % (n = 3).

3.4 Bestimmung mikrobieller Zellzahlen

Zur Bestimmung der Gesamtzahl kultivierbarer Mikroorganismen in wässrigen Proben wurden mit physiologischer Kochsalzlösung Verdünnungsstufen von 10^{-2} bis 10^{-5} hergestellt und jeweils 100 µl dieser Proben in Petrischalen auf R2A-Agar ausplattiert (Difco, Detroit, USA; ist geeignet für Proben aus nährstoffarmem Milieu; enthält ca. 10 % verwertbare Kohlenstoffsubstrate, bezogen auf den Gehalt an C-Verbindungen in üblichen Nährmedien). Nach einer Bebrütung von 7 bis 10 d bei Raumtemperatur wurden die koloniebildenden Einheiten (KBE) gezählt.

Zur Bestimmung der Zellzahlen spezifischer Abbauer für Naphthalin, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol in wässrigen Proben wurden Verdünnungsstufen von 10^{-1} und 10^{-2} hergestellt und jeweils 100 µl der Lösungen auf Mineralagar ausplattiert. Dieses bestand aus M9 (7 g/l Na_2HPO_4, 3 g/l KH_2PO_4, 0,5 g/l NaCl, 1 g/l NH_4Cl in deionisiertem Wasser) sowie 1,5 % Agar-Agar ‚Fermtech' (Merck AG, Darmstadt). Anschließend wurden die Petrischalen umgedreht und in den Deckel einige Körner festes Naphthalin bzw. Phenanthren gegeben. Zur Bestimmung der 2,6-Dimethylphenol-Abbauer wurde der Schadstoff dem Mineralagar zugefügt (2 mM). Vor dem Auszählen der KBE betrug die Lagerungszeit 14 - 30 Tage (bei Raumtemperatur).

Die Bestimmung der Gesamtzellzahlen erfolgte durch Anfärbung mit Acridinorange und Auszählung unter dem Fluoreszenzmikroskop [Hobbie et al., 1977]: 1 ml einer Probe der Verdünnungsstufe 10^{-1} oder 10^{-2} wurde mit 10 µl einer einprozentigen Acredinorangelösung angefärbt (Kontaktzeit 3 min.) und über ein grau eingefärbtes 0,2 µm-Polycarbonatfilter („Nuclepore"; Whatman, Hillsboro, USA) filtriert. Anschließend erfolgte die Auszählung unter dem Mikroskop bei einer Anregungswellenlänge von 450 - 490 nm.

Die Bestimmung der Zellzahlen an der Sandoberfläche erfolgte nach folgendem Verfahren: Etwa 5 g feuchter Sand wurden eingewogen, fünfmal mit deionisiertem Wasser kurz gespült, die überstehende Lösung dekantiert, 4 ml einer 0,1 prozentigen Natriumpyrophosphatlösung dazugegeben und 1 min lang mit Ultraschall (24 kHz) behandelt (2 mm - Ultraschallstabsonotrode Up 200s, Dr. Hielscher GmbH, Stahnsdorf, Leistung eingestellt auf 120 Watt). Anschließend wurde die überstehende Lösung dekantiert, 5 min bei 1000 g zentrifugiert, um Sand- und Tonpartikel weitestgehend abzuscheiden, und eine Verdünnungsreihe erstellt. In diesen Proben wurde dann die Bestimmung der Gesamtzellzahlen und Zellzahlen spezifischer Abbauer analog zu den oben beschriebenen Verfahren durchgeführt. Der mit Ultraschall behandelte Sand wurde getrocknet und zurückgewogen. Unter Berücksichtigung der zuvor im Zwischenkornvolumen enthaltenen Lösung erfolgte die Umrechnung der Zellzahlen auf das Trockengewicht.

Die mikrobielle Aktivität wurde visuell durch einen Reduktionsindikator nachgewiesen. Dafür wurde ein tryptischer Soja-Agar (1,2 g auf 30 ml Wasser) mit 200 mg Triphenyltetrazoliumchlorid (Sigma) verrührt und ca. 50 % der Agarmenge in eine Petrischale gegossen. Nach dem Abkühlen wurden Sandproben auf dieser Schicht plaziert und mit der verbliebenen Agarmenge übergossen (Agartemperatur ca. 40°C). Nach 24 - 48 Stunden wurde der Agar an den Stellen, an denen sich aktive Mikroorganismen befinden, durch eine Reduktion des Tetrazoliumsalzes zu 1,3,5-Triphenylformazan intensiv rot gefärbt.

3.5 Die Anwendung von Sandfiltersäulen zur Nachbildung vertikal durchströmter Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab (radiotracerfreie Versuche)

Die Untersuchungen zu Abbau, Transport und Verteilung ausgewählter organischer Schadstoffe in bepflanzten und unbepflanzten Modellsystemen wurden in selbstkonstruierten und am UFZ angefertigten Anlagen durchgeführt.

3.5.1 Chemikalien, Sand und Pflanzen

Als Filtermaterial wurde intensiv vorgewaschener, in der Fraktion 0,315 - 1,6 mm gesiebter Bausand (Typ O2A, Kieswerk Kleinpösna, Sachsen) mit einem Siliziumdioxidgehalt > 84 %,

einem Kohlenstoffgehalt von 0,011 % (Totaloxidation 1100°C), einer mittleren Schüttdichte von 1,59 g/cm^3 sowie einer mittleren Porösität von 34 ml/100 ml Sand verwendet. Die Oberfläche dieses Sandes betrug ca. 0,5 m^2/g (Stickstoff-BET). Er enthielt vor Versuchsbeginn ein nicht näher charakterisiertes breites Spektrum an autochthonen Mikroorganismen mit einer Gesamtzellzahl von $1{,}9 \cdot 10^6/g_{TS}$ (Acridinorangefärbung, vgl. Kap. 3.4).

Das für diese Untersuchungen verwendete Modellabwasser bestand aus einer Nährlösung (vgl. Kap. 3.1) sowie 1,17 g/l NaCl. Die Leitfähigkeit betrug 2,35 - 2,4 mS/cm, der pH-Wert 5,9 - 6,0 (eingestellt mit HCl). Dieser Lösung wurden sieben (ohne Acenaphthylen und Fluoren-2-amin für die einleitenden Testreihen) bzw. neun organische Verbindungen (vgl. Tab. 3.1) in der Konzentration 0,1 mg/l (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren) bzw. 1 mg/l (sonstige Analyten) zudosiert. Der resultierende Gehalt an organischem Lösungsmittel im Modellabwasser betrug 0,1 Vol.-% bzw. 790 mg/l. Die darin enthaltene Kohlenstoffmenge von 490 mg/l diente als zusätzliches Substrat bzw. Kosubstrat für Mikroorganismen. In einigen Versuchsreihen wurde eine aquatische Fulvosäure (FS) mit einer hohen Hydrophilie (‚Fuhrberg'-Fulvosäure, isoliert aus dem Wasserwerk Fuhrberg nahe Hannover) in einer Konzentration von 20 bzw. 100 mg/l addiert und der pH-Wert auf 5,9 - 6,0 eingestellt. Die Isolation dieser Fulvosäure aus dem Ionenaustauscherregenerat und die Überführung in die H-Form erfolgte zuvor nach [Hayes et al., 1996]. Die Gesamtacidität der Fulvosäure beträgt 6,5 mequ/g (Carboxylgruppen = 4,9 mequ/g, Hydroxylgruppen = 1,6 mequ/g), bestimmt durch Titration mit 0,1 M NaOH. Die Zusammensetzung der Fulvosäure war wie folgt: C = 47,2 %, H = 4,5 %, N = 1,1 %, S = 1,0 %, Asche = 6,0 % sowie O = 40,2 % (letzterer Wert berechnet sich aus 100 % minus C/H/N/S/Asche). Das E4/E6-Verhältnis (Verhältnis des Extinktionskoeffizienten bei 465 und 665 nm), das ein grobes Maß für die Größe des Huminstoffmoleküls darstellt (umgekehrte Proportionalität) betrug 11,7.

Als Pflanze kam Rohrglanzgras zum Einsatz (siehe auch Kap. 3.1). Die Sproßhöhe der Pflanzen nahm während der Versuchslaufzeit von ca. 30 auf ca. 50 - 60 cm zu.

3.5.2 Aufbau und Betrieb der Modellsysteme

Die wesentlichen Merkmale der verwendeten Modellsysteme sowie der Versuchsdurchführung waren:

- Glassäulen, die einen vertikal durchströmten Sandfilter (bepflanzt oder unbepflanzt) aufnahmen.
- Ein kontinuierliches Zuströmen eines mit organischen Schadstoffen (siehe Tab. 3.1) belasteten Modellabwassers.

- Die Analyse der im Auslauf der Säulen genommenen Lösungsproben während der Versuchslaufzeit, die Analyse des Filter- und Pflanzenmaterials nach Versuchsende auf die Kontaminanten sowie die Bestimmung mikrobieller Zellzahlen im Filtersand.

Um den Einfluß eines Pflanzenbewuchses sowie einer Zugabe von gelösten Huminstoffen auf die Prozesse im Filtersand bestimmen zu können, wurden nach einleitenden Tests der Modellsysteme an folgenden Varianten Untersuchungen ausgeführt und deren Ergebnisse miteinander verglichen:

- Unbepflanzte Sandfilter mit zunächst 0 mg/l, später 20 mg/l FS im Modellabwasser,
- mit Rohrglanzgras bepflanzte Sandfilter, 0 mg/l FS, anschließend 20 sowie 100 mg/l FS im Modellabwasser.

Die Versuchsanlage hatte folgenden Aufbau: Eine ca. 65 cm lange Glassäule mit einem Innendurchmesser von 7,4 cm bildete das Volumen zur Aufnahme des Filtermaterials (Sand) und der Pflanzenwurzeln. Etwa 10 cm unter der Oberkante war ein bis in die Mitte der Säule reichender Zulauf eingeschmolzen, um ein Ablaufen der Lösung an der Säuleninnenwand zu verhindern. An der Unterseite befanden sich zwei Hähne für den Ablauf der Lösung und einer zusätzlichen Probennahmestelle. Seitlich an der Säule angebrachte Schraubgewinde ermöglichten Probennahmen des Sandes aus unterschiedlichen Höhen bei laufendem Betrieb (siehe Abb. 3.1). Während der Versuchsreihen mit unbepflanzten Filtern war die Säule oben verschlossen. Bei bepflanzten Säulen wurde die obere Öffnung mit einem Durchmesser von 6 cm nahezu vollständig vom Sproß der Pflanze ausgefüllt. Die Säule war am Zu- und Ablauf über Teflonschläuche mit zwei Vorratsgefäßen mit einem Volumen von jeweils ca. 8 l verbunden. Diese waren im Deckel mit einer für den Druckausgleich notwendigen Kapillare versehen. Im ersten Vorratsgefäß befand sich das in Kap. 3.5.1 beschriebene Modellabwasser für den Zulauf, im zweiten Gefäß wurde die nach der Passage der Sandfiltersäule anfallende Lösung aufgefangen. Ein Teflonschlauch zwischen diesen beiden Gefäßen ermöglichte zu Testzwecken das Pumpen der Lösungen im geschlossenen Kreislauf (vgl. Abb. 3.1). Durch eine Pumpe mit Edelstahl/Keramik-Pumpenkopf (Pumpenköpfe FMI QP Q0 und Q1, Pumpenantrieb MCP, Ismatec SA, Glattbrugg - Zürich) erfolgte die Einstellung des Volumenstromes.

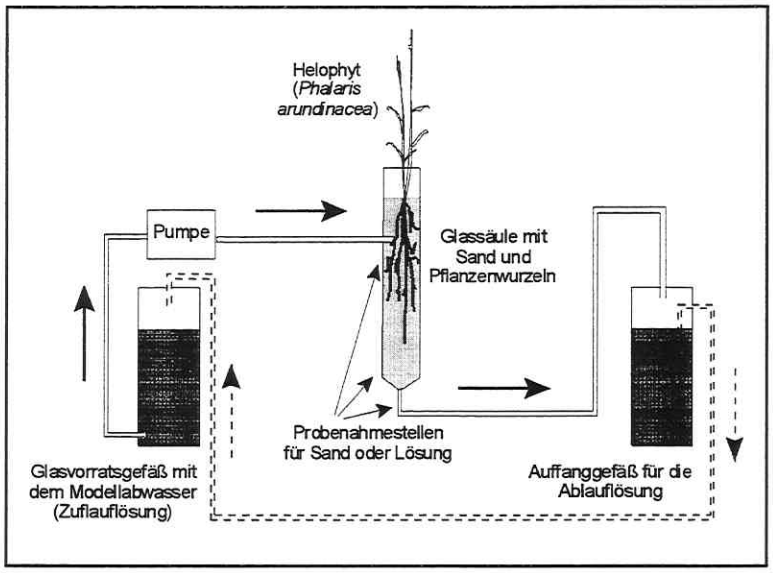


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Modellsysteme (gestrichelte Linien: Umpumpen der Lösungen im Kreislauf zu Testzwecken)

Nach Auswertung der Testreihen, die eine sehr geringe Sorption der Analyten im Modellsystem belegten (vgl. Kap. 4.2.1.1), konnte auf zusätzliche Maßnahmen zur Vermeidung einer Analytsorption an den verwendeten Materialien, z. B. Silanisierung der Glasgeräte, verzichtet werden. Das beschriebene Modellsystem wurde in dreifacher Ausführung angefertigt und zum Schutz vor Photoreaktionen schwarz lackiert. Die Beleuchtung erfolgte ganztägig durch Biolux Leuchtstoffröhren (Osram GmbH, München), die in mittlerer Sproßhöhe eine Beleuchtungsstärke von ca. 200 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ im photoaktiven Wellenlängenbereich von 400 - 700 nm aufwiesen.

Versuchsdurchführung: Für die Versuchsreihen wurde in jede Säule 4,3 kg Sand eingefüllt, bei Verwendung von Pflanzen dieser Sand vier Wochen vor Versuchsbeginn mit vorgezogenem Rohrglanzgras bepflanzt und das Zwischenkornvolumen mit schadstoffreier Nährlösung aufgefüllt. Anschließend erfolgte das Pumpen des Modellabwassers, das bei Versuchsbeginn fulvosäurefrei war, aus dem ersten Vorratsbehälter über die Säule (siehe Abb. 3.1). Das Abwasser wurde anschließend im zweiten Behälter aufgefangen. Der Volumenstrom betrug 0,36 ml/min. Dies entspricht ohne Berücksichtigung von Evapotranspirationsverlusten einer hydraulischen Verweilzeit in der Sandfiltersäule von $\tau = 1,6$ Tagen.

Die Versuchstemperatur entsprach der Raumtemperatur (18 - 30°C, durchschnittlich ca. 22°C). In Abständen von 2 - 4 Tagen erfolgte das Auffüllen des Vorratsbehälters mit frisch bereitetem Modellabwasser. Zeitweilig aufgetretene Verluste der Analyten im Vorratsbehälter durch Verdampfung (Stichprobenanalysen der noch im Behälter vorhandenen Lösungen, die Verluste waren < 5 %) wurden in den Bilanzierungen entsprechend berücksichtigt. Nach 32 - 33 Tagen erfolgte vor dem Umstellen von fulvosäurefreien auf fulvosäurehaltige Modellabwässer ein Spülen des Sandes mit Nährlösung für 3 - 5 Tage. Anschließend wurde Modellabwasser weitere 36 - 38 Tage über die Sandfiltersäule gepumpt, d. h. innerhalb einer Versuchsreihe mit bzw. ohne Pflanzen erfolgte kein Austausch des Sandes bzw. der Pflanzen vor dem Umstellen auf fulvosäurehaltiges Modellabwasser.

Zu Testzwecken erfolgte abweichend von den oben genannten Versuchsbedingungen ein Umpumpen des Modellabwassers (Gesamtvolumen 9,5 l) im Kreislauf (siehe Abb. 3.1) mit einem Volumenstrom von 11,2 ml/min. Zum Test der Modellanlagen auf Analytverluste, z. B. durch Abdampfung oder Sorption, waren sterile Versuchsreihen mit und ohne Filtermaterial notwendig. Dazu wurde die gesamte Anlage und das Modellabwasser - in einem Teilversuch zusätzlich der Filtersand - zuvor autoklaviert und das System nach dem sterilen Zusammenbau an sämtlichen Druckausgleichsöffungen mit Sterilfiltern (Nylon, Porenweite 0,2 µm) vor erneuter Verkeimung gesichert. Darüber hinaus enthielt das Modellabwasser zum Schutz vor mikrobieller Aktivität 200 mg/l Natriumazid. Während der Testversuche waren die Glassäulen oben mit Abschlußdeckeln verschlossen.

3.5.3 Probennahme und -aufarbeitung sowie Schadstoffbilanzierung

Eine Übersicht zur Probennahme und -aufarbeitung zeigt Abb. 3.2. Während der Versuchslaufzeit wurden im Abstand von 1 - 3 Tagen jeweils 50 ml pro Säule aus dem Ablauf der Glassäulen entnommen und auf organische Analyten analysiert (siehe Kap. 3.3.3). Während der Versuchsreihen mit unbepflanzten Sandfiltersäulen wurden ferner im Abstand von 1 - 2 Wochen die Zellzahlen der enthaltenen Mikroorganismen bestimmt (siehe Kap. 3.4). Zusätzlich erfolgte die Messung des pH-Wertes und der Leitfähigkeit sowie der UV-Absorption bei 300 nm. Letzteres diente der Bestimmung der Fulvosäurekonzentrationen unter Anwendung einer externen Fulvosäure-Kalibrationsreihe (UV/VIS-Zweikanal-Spektrometer Cary 3, Varian, Palo Alto, USA). Im Abstand von ca. 1 - 2 Wochen wurden Sandproben aus dem oberen Säulendrittel genommen und analog zu den Lösungsproben auf Zellzahlen untersucht.

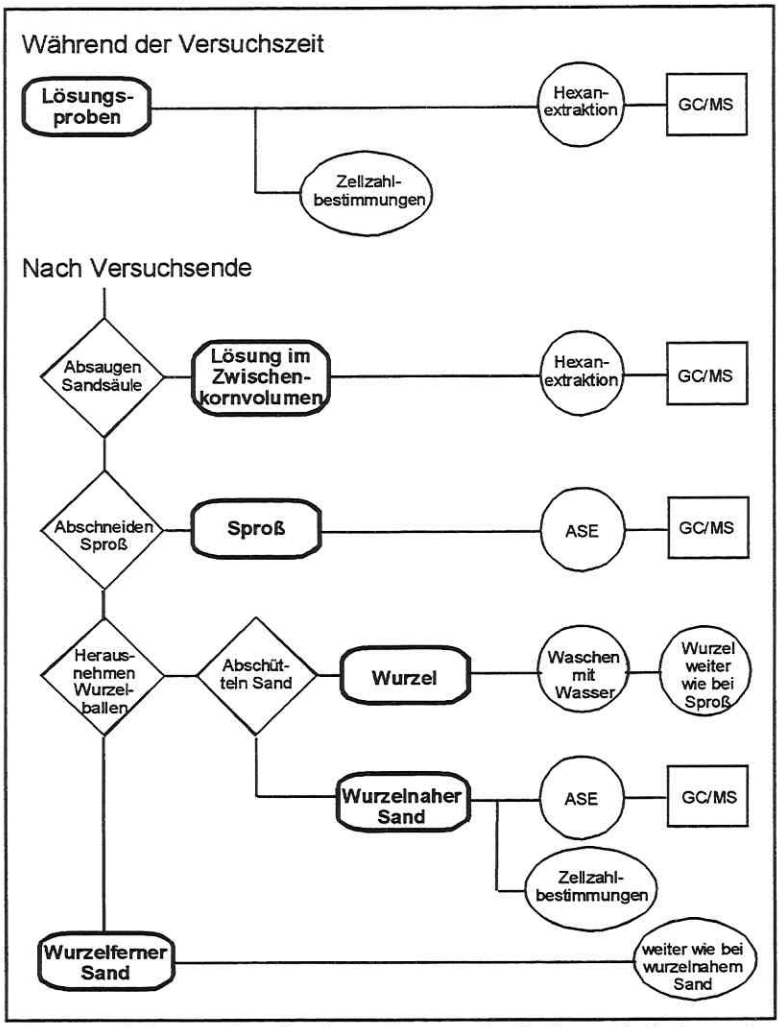


Abb. 3.2: Schema der Probennahme und Probenaufarbeitung der radiotracerfreien Säulenversuche

Nach Versuchsende erfolgte das Absaugen der im Zwischenkornvolumen enthaltenen Lösung und deren Analyse auf die organischen Schadstoffe ebenso wie bei den Ablauflösungen. Bei bepflanzten Säulen wurde nach dem Abschneiden des Sprosses, dem Herausnehmen des Wurzelballens und dem Abschütteln des wurzelnahen Sandes die Wurzel mit Wasser gewaschen und die Sproß- und Wurzelproben für den späteren Analysengang (ASE und GC/MS, siehe Kap. 3.3.2 und 3.3.5) bei -20°C eingefroren. Sandproben aus dem oberen, mittleren und unteren

Säulendrittel wurden ebenfalls mittels ASE und GC/MS auf organische Schadstoffe analysiert sowie im Hinblick auf Zellzahlen untersucht.

Zur Bewertung der Reinigungswirkung der Modellsysteme wird in der vorliegenden Arbeit unterschieden zwischen dem Reinigungsgrad und der Reinigungseffizienz. Für die Berechnung der Reinigungseffizienz werden die Schadstoffmengen in den Lösungsvolumina verwendet. Die Schadstoffmenge im Auslauf berechnet sich nach:

$$m_{i,Auslauf} = \int c_{i,t} \cdot V'_{Auslauf,t} \cdot dt \qquad \text{(Gl. 3.1)}$$

mit $m_{i,Auflauf}$ = Schadstoffmenge im Auslauf über den betrachteten Versuchszeitraum, $c_{i,t}$ = Konzentration zum Zeitpunkt t [mg/l], $V'_{Auslauf,t}$ = Volumenstrom im Auslauf zum Zeitpunkt t [ml/min]. Entsprechend erfolgte die Berechnung der Schadstoffmenge im zuströmenden Abwasser. Die Berechnung der Reinigungseffizienz der Modellanlagen wurde durchgeführt nach:

$$\text{Reinigungseffizienz}(\%) = \frac{m_{i,Einlauf} - m_{i,Auslauf}}{m_{i,Einlauf}} \cdot 100\% \qquad \text{(Gl. 3.2)}$$

Analog zur Reinigungseffizienz wird der Reinigungsgrad der Modellsysteme unter Verwendung der Schadstoffkonzentrationen berechnet.

Für die Erstellung von Bilanzen wurden darüber hinaus die ermittelten Konzentrationen in den einzelnen Sand- und Pflanzenaliquoten auf die Gesamtmengen der Schadstoffe in den Fraktionen umgerechnet. Für die Bilanz gilt:

$$m_{i,\,Zulauf} = m_{i,\,Ablauf} + m_{i,\,Sand} + m_{i,\,Pflanze} + m_{i,Abdampfverluste} + m_{i,\,Sonstiges} \qquad \text{(Gl. 3.3)}$$

Die Abdampfverluste werden aus den Ergebnissen der sterilen Testversuche berechnet (vgl. Kap. 4.2.1.1). Unter „Sonstiges" sind (aufgrund der verwendeten Analysenmethoden und Versuchsapparaturen) nicht quantifizierbare Abbauprodukte einschließlich gasförmiger Substanzen zusammengefaßt (zu den statistischen Methoden vgl. Kap. 3.3.1).

3.6 Die Anwendung von 9-^{14}C-Phenanthren in Modellsystemen (Radiotracerversuche)

Die Durchführung der Tracerversuche erfolgte im Radiolabor am Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung e. V. (ZALF), Müncheberg, in einer Versuchsanlage zur Untersuchung von Umsetzungsprozessen in Pflanze/Boden-Systemen. Diese Anlage wurde mit am UFZ erstellten Modell-Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab ergänzt. Ferner wurde die Probenaufarbeitung hinsichtlich der Fragestellung erweitert und angepaßt.

3.6.1 Chemikalien, Sand und Pflanzen

Als radioaktive Tracersubstanz wurde 9-^{14}C-Phenanthren (Sigma-Aldrich GmbH, Deisenhofen) mit einer spezifischen Aktivität von 449 MBq/mmol und einer radiochemischen Reinheit > 99,6 % verwendet. Eine ethanolische Lösung mit einer 9-^{14}C-Phenanthrenkonzentration von 1000 mg/l diente als Stammlösung für die Versuche.

Die täglich zu den Säulen applizierte Lösung bestand aus 10 ml einer konzentrierten Nährlösung (vgl. Kap. 3.1), 1,17 g NaCl sowie 100 µl (0,1 Vol.- %) der ethanolischen Phenanthrenlösung in 990 ml Wasser - entsprechend 100 µg/l Phenanthren. In einigen Versuchsreihen enthielt die Lösung außerdem 100 mg/l isolierter Fuhrberg-Fulvosäure (siehe Kap. 3.5.1). Der pH-Wert der Lösung wurde mit 0,1 M NaOH auf 5,9 - 6,0 eingestellt.

Der in den Versuchen verwendete Sand entsprach dem unter Kapitel 3.5.1 beschriebenen „O2A-Sand". Als Pflanze kam auf diesem Sand mit Nährlösung angezogenes Rohrglanzgras (vgl. Kap. 3.1) oder zunächst auf Moorboden vorgezogener und nach ca. 8 Wochen auf den Sand umgesetztes Schilf (zuvor gründliches Spülen der Wurzeln mit Wasser) zum Einsatz. Nach Versuchsende hatten die Pflanzen eine Sproßhöhe von ca. 40 - 50 cm.

3.6.2 Aufbau und Betrieb der Versuchsanlage

Für die Tracerversuche kam eine Versuchsanlage zur Anwendung, die prinzipiell eine vollständige Quantifizierung aller im System entstehenden bzw. daraus freigesetzten Umsetzungsprodukte einschließlich der gasförmigen Produkte ermöglichte (siehe Abb. 3.3). Die wesentlichen Merkmale der Versuchsanlage und -durchführung waren:

- Glassäulen, die einen vertikal durchströmten Sandfilter aufnahmen, sowie eine Kompartimentierung der Gasräume zur Differenzierung der Freisetzung gasförmiger Abbauprodukte aus dem Bodenraum oder über den Sproß,
- eine geschlossene, lichtdurchlässige, gasdichte Kammer zur Aufnahme der Säulen,
- die tägliche Applikation von radioaktiv markiertem 9-^{14}C-Phenanthren in Nährlösung, um eine vom Abwasser durchströmte Pflanzenkläranlage zu simulieren,
- die ^{14}C-Traceranalyse der beiden genannten Gasvolumina und der im Auslauf der Säulen erhaltenen Lösungsproben während der Versuchslaufzeit sowie die Analyse sämtlicher Fraktionen nach Versuchsende auf die ^{14}C-Aktivität zur Aufstellung der Aktivitätsbilanzen.

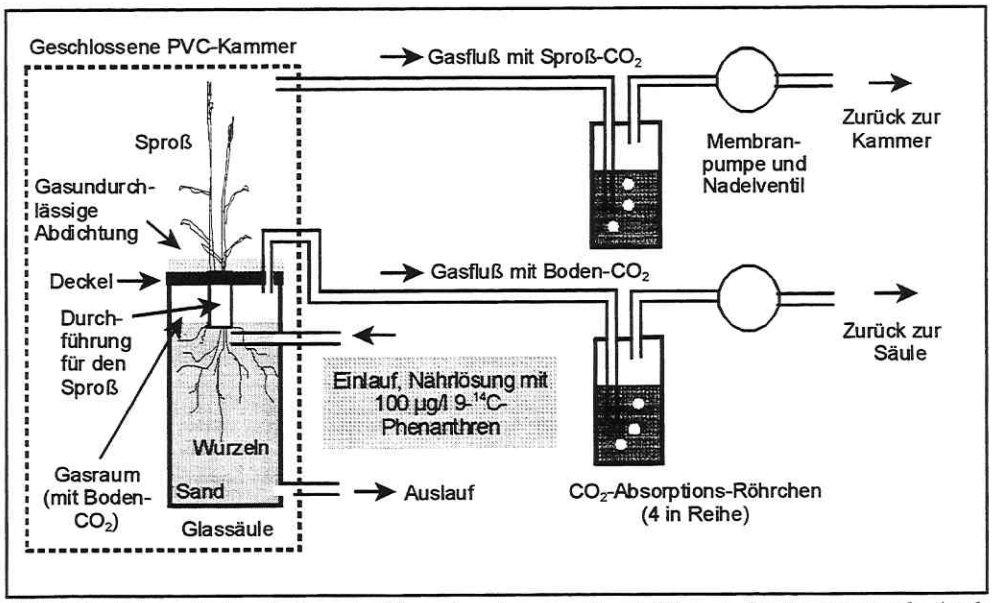


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Tracerversuche (nach [Hartmann et al., 2000], erweitert und modifiziert)

Um sowohl den Einfluß der Zugabe gelöster Fulvosäure, als auch die spezifische Wirkung eines Röhrichtbewuchses auf die Schadstoffumsetzungs- und Verteilungsprozesse bestimmen zu können, wurden an folgenden Varianten Untersuchungen ausgeführt:

- unbepflanzte Sandfilter, 0 bzw. 100 mg/l FS im Modellabwasser,
- mit Rohrglanzgras (‚passives' Gastransportsystem, vgl. Kap. 2.2.2.3) bepflanzte Sandfilter, 0 bzw. 100 mg/l FS im Modellabwasser,
- mit Schilf (‚aktives' Gastransportsystem) bepflanzte Sandfilter, 0 bzw. 100 mg/l FS im Modellabwasser.

Beschreibung der Versuchsanlage und Versuchsdurchführung: Je Versuchsreihe mit unbepflanzten bzw. bepflanzten Sandfiltern kamen drei bzw. fünf Glassäulen (30 cm x 7,4 cm Innen-Ø) zum Einsatz, die unten verschlossen und zur Vermeidung von Photoreaktionen mit Aluminiumfolie umwickelt waren. An diese Säulen war in 25 cm Höhe ein Zulauf, in 1 cm Höhe ein Ablauf eingeschmolzen. Zur Vermeidung eines Ablaufens der zudosierten Lösung am Säuleninnenrand befand sich das Ende des Zulaufröhrchens in der Mitte der Säule. Die Zudosierung der aktiven Nährlösung bzw. die Abnahme der täglichen Lösungsproben im Auslauf erfolgte über Teflonschläuche (siehe Abb. 3.3). Der obere Abschluß des Gefäßes wurde durch einen mit drei eingebohrten Löchern (Ø 2 cm) versehenen PVC-Deckel realisiert. An diesen

waren auf der Unterseite drei PVC-Röhrchen (Länge 3 cm, Innen-Ø 2 cm) angeklebt. Durch diese wurden bei den Versuchsreihen mit bepflanzten Sandfiltern die Sprosse der Pflanzen geführt. Zwei zusätzliche Bohrungen mit angesetztem Schraubgewinde ermöglichten den Anschluß von PVC-Schläuchen zum Absaugen von Gasvolumina aus dem Kopfraum des Glasgefäßes. Nach dem Einfüllen von Sand bis 2 - 3 cm unter den Säulenrand (1500 - 1600 g TS) wurde der Deckel so in das Glasgefäß eingepaßt, daß die PVC-Röhrchen sich mit dem unteren Rand im Sand befanden. Nach dem Vergießen des Deckels mit einer Silikonkautschukpaste war somit ein gasdicht verschlossener, vollständig vom Sproßraum getrennter Säulenkopfraum vorhanden.

Die Säulen befanden sich in einer geschlossenen PVC-Kammer mit einem Volumen von 617 l (B x H x T = 56 x 95 x 116 cm). Das von den Pflanzen transpirierte Wasser kondensierte an einer in der Kammer vorhandenen Kühlschleife und konnte über einen Schlauch abgesaugt werden. Die Kammerinnentemperatur betrug ca. 18°C (Nachtperiode, Dauer 14 h) bzw. 24°C (Tagesperiode, Dauer 10 h), die relative Luftfeuchte ca. 70 - 80 % (Tagesperiode) bzw. 100 % (Nachtperiode). Die Beleuchtung der Kammer erfolgte von außen mit drei Natriumdampflampen mit einer Beleuchtungsstärke von 300 $\mu mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$ im photoaktiven Bereich von 400 - 700 nm, gemessen 30 cm über den Säulendeckeln. Die Kohlendioxidkonzentration in der Kammer wurde durch eine automatische Steuerung mit Infrarotmeßzelle, Magnetschaltventil und angeschlossener Kohlendioxidflasche auf konstant 360 +/- 10 ppm (parts per million) geregelt.

Die an den Säulen angeschlossenen Schläuche (je zwei Teflonschläuche für den Lösungszu- und -ablauf sowie zwei PVC-Schläuche für den Gaskreislauf) wurden durch abgedichtete Bohrungen aus der Kammer geführt. Zusätzlich befanden sich an der Kammer zwei Bohrungen für das Absaugen des Kammergasvolumens (Sproßraum).

Der Kopfraum jeder Säule, der das aus dem Bodenraum freigesetzte aktive Kohlendioxid enthält, sowie der Gasraum der Kammer, der unter anderem das über den Sproß freigesetzte Kohlendioxid enthält, wurden mit einem Volumenstrom von 10 bis 20 ml/min über vier in Reihe geschaltete Absorptionsröhrchen gepumpt. In diesen befanden sich für die CO_2-Absorption jeweils 12 ml einer 0,5 M NaOH. Tests dieser Versuchsanordnung ergaben eine Wiederfindung der $^{14}CO_2$-Aktivität von mehr als 98 %. Die für die Gasabsaugung und die Regelung des Volumenstromes erforderlichen Membranpumpen und Nadelventile befanden sich im Gaskreislauf hinter den Absorptionsröhrchen, um Kohlendioxidverluste durch evtl. vorhandene Undichtigkeiten in den Membranen oder Ventilanschlüssen zu vermeiden. Anschließend erfolgte im Kreislauf die Rückführung des Volumenstromes zu den Säulen bzw. zur Kammer. Das Gesamtvolumen in diesem Gaskreislauf betrug ca. 100 ml.

Während der Versuchslaufzeit von 30 bis 50 Tagen wurden in den Zulauf jeder Säule täglich einmalig 50 ml der aktiven Nährlösung dosiert. Die resultierende hydraulische Verweilzeit betrug ohne Berücksichtigung der Evapotranspiration sechs Tage. In Versuchsreihen mit Rohrglanzgras wurde zum Ausgleich hoher Transpirationsverluste zusätzliche Nährlösung (10 - 15 %) zudosiert. Diese enthielt kein 9-^{14}C-Phenanthren.

In Versuchsreihen mit bepflanzten Sandfiltern wurde jeweils eine Säule nach 9 bis 16 Tagen sowie nach 15 bis 27 Tagen aus der Kammer entfernt und aufgearbeitet (siehe Kap. 3.6.3). Dies diente der Erfassung möglicher zeitlicher Veränderungen der Aktivitätsverteilung im Modellsystem..

3.6.3 Probennahme und -aufarbeitung

Während der Versuchslaufzeit: Es wurden täglich Lösungsproben im Auslauf der Säulen genommen, deren Volumen bestimmt und jeweils 3 ml mit 10 ml Szintillator Ultima Gold XR (Canberra-Packard GmbH, Frankfurt/Main) gemischt. Anschließend erfolgte die Aktivitätsbestimmung durch ß-Szintillationszählung (siehe Kap. 3.6.4). Im Abstand von einigen Tagen erfolgte eine Bestimmung der Parameter pH-Wert und Redoxpotential sowie zusätzlich der UV-Absorption bei 300 nm (UV-Spektrometer Specord M400, Carl Zeiss, Jena) nach Zentrifugation bei ca. 1000 g. Im Abstand von 1 - 3 Tagen wurden die CO_2-Absorptionsröhrchen mit dem darin akkumulierten CO_2 gewechselt und die vier Teilvolumina je Versuchssäule bzw. Sproßraum vereint. Jeweils 3 ml dieser Proben wurden mit 10 ml Ultima Gold XR gemischt und die Aktivität bestimmt.

Zur Bestimmung der Freisetzung flüchtiger organischer Verbindungen aus dem Bodenraum bzw. über den Sproß wurden die abgesaugten Gasvolumina direkt hinter der Säule bzw. der Kammer über Absorberröhrchen geleitet, die mit in Silikonöl getränkter Quarzwatte gefüllt waren. Nach 48 - 96 h wurde die Aktivität der Watte wie bei den Sand- und Pflanzenproben bestimmt (siehe im Kap. 3.6.3).

Für die Bestimmung der Kohlenstoffmenge in den Natriumhydroxidlösungen wurden 2•10 ml der Probe mit jeweils 10 ml einer 1 M Bariumchloridlösung versetzt (Fällung des durch CO_2-Absorption enthaltenen Carbonats als Bariumcarbonat) und die verbliebende Menge NaOH mit 0,5 M HCl gegen Phenophthalein zurücktitriert. Unter Berücksichtigung eines mittitrierten Blindwertes (0,5 M NaOH) erfolgte anschließend die Berechnung der Kohlenstoffmenge im Probenvolumen.

Nach Abschluß des Versuchs erfolgte die Aufarbeitung der Säulenkompartimente nach dem in Abb. 3.4 gezeigten Verfahren: Nach dem fraktionierten Absaugen der im Zwischenkornvolumen

enthaltenen Lösung und dem Abschneiden des Sprosses wurde der Wurzelballen aus der Sandsäule genommen, der anhaftende wurzelnahe Sand mit Wasser abgewaschen und die Waschlösung filtriert. Waren bereits Rhizome ausgebildet (gilt nur für Schilf), so wurden diese zusammen mit der Wurzel verarbeitet. Daran schloß sich ein intensives Schütteln der Wurzeln in ca. 30 ml Ethanol an, um an der Oberfläche sorbierte Analyten abzuspülen. Nach der Bestimmung des Feuchtgewichts und schonender Trocknung bei 50°C (4 - 6 h) wurden der Filter, die Wurzeln und der Sproß in einer Kugelmühle (Modell MM2000, Retsch GmbH) zermahlen.

Das abgesaugte Lösungsvolumen sowie die Waschlösungen Wasser und Ethanol wurden mit jeweils 10 ml Ultima Gold XR auf 3 ml Probe gemischt und die Szintillationszählung gestartet. Für spätere Analysen (HPLC) erfolgte eine Konservierung der Proben durch Zugabe von 200 mg/l Natriumazid und Lagerung bei 5°C.

Der abgewaschene wurzelnahe Sand und der nach dem Herausnehmen des Wurzelballens zurückgebliebene wurzelferne Sand wurden jeweils intensiv homogenisiert und fünf feuchte Proben in zuvor ausgeglühte Tonschiffchen eingewogen (ca. 2,5 g Feuchtgewicht). Die Verbrennung dieser Proben zur Analyse ihres Kohlenstoffgehaltes erfolgte bei 1300°C im Sauerstoffstrom des Kohlenstoffanalysators CS 500 (Eltra GmbH, Neuss) in Anlehnung an [Cheng und Farrow, 1976]. Nach Passieren des Analysators und einer nachgeschalteten Infrarotmeßzelle (CO_2-Guardian, Pewatron AG, Wallisellen, Schweiz), die der Kontrolle des Kohlendioxidgehaltes im Gasstrom diente, wurde das enthaltene Kohlendioxid in Röhrchen, gefüllt mit 7 ml Carbosorb (Canberra-Packard GmbH, Frankfurt/Main), sorbiert. Zur Radioaktivitätsmessung erfolgte anschließend die Dosierung von 3 ml Carbosorb in 10 ml Szintillator Permaflour E+ (Canberra-Packard GmbH, Frankfurt/Main) und die Szintillationszählung. Bei unbepflanzten Sandfiltern wurden ca. 20 % des oberen Sandes abgenommen und getrennt analysiert. Die Verbrennung sowie die Aktivitätsbestimmung der gemahlenen Sproß-, Wurzel- und Papierfilterproben erfolgte wie bei den Sandverbrennungen. Die Einwaagen betrugen dabei ca. 5 - 7 mg.

Zur Bestimmung des extrahierbaren Anteils der Aktivität in getrockneten Wurzel- und Sproßproben wurden ca. 100 mg Trockensubstanz 30 min bei 35°C mit 10 ml Aceton im Ultraschallbad extrahiert und die Aktivität im Extrakt gemessen. Analog erfolgte die Extraktion feuchter Sandproben mit Wasser sowie Ethanol, bei unbepflanzten Sandfiltern darüber hinaus mit Ethylacetat. Dabei betrug die Einwaage 25 g und das Extraktionsmittelvolumen 30 ml.

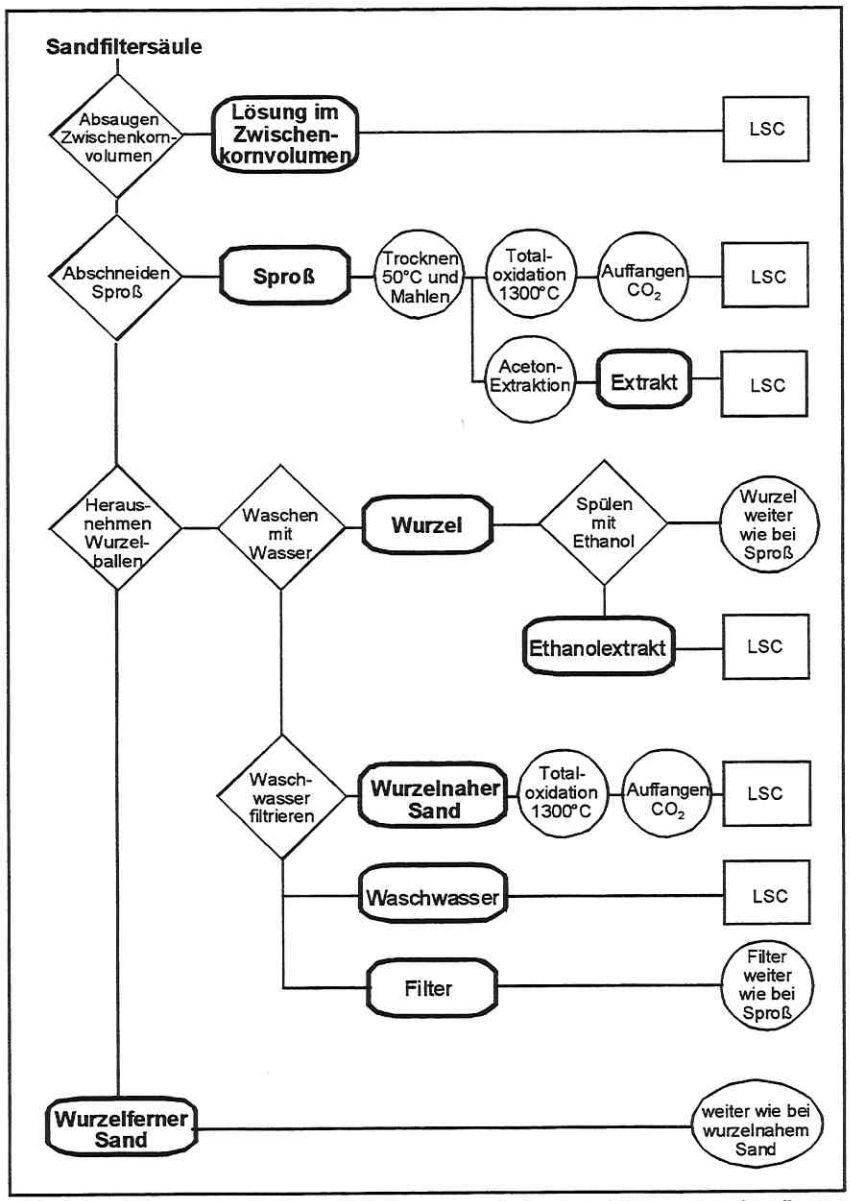


Abb. 3.4: Schema der Probenaufarbeitung am Ende einer Tracerversuchsreihe am Beispiel bepflanzter Sandfiltersäulen (nicht aufgeführt sind die Bestimmungen des im Sand gebundenen Anteils $^{14}CO_2$ sowie die Sandextraktionen mit Wasser bzw. organischen Lösungsmitteln; Probenaufarbeitung basiert auf Angaben in Hartmann et al., 2000, erweitert und modifiziert)

Eine Bestimmung des im Sand gebundenen $^{14}CO_2$ erfolgte durch die Behandlung von 10 g Probe mit 20 ml 2 M HCl und Auffangen des freigesetzten Kohlendioxids in 0,1 M NaOH.

Nach Versuchsende wurde zum Nachweis sorbierter Analyten am PVC-Material der Kammer eine Aktivitätsmessung (mit Contamat SHT 111M; SAG, Kugelfischer-Werk Erlangen, Nachweisgrenze ca. 0,1 Bq/cm²) an der Innenfläche der PVC-Wände durchgeführt. Zur Vervollständigung der Aktivitätsbilanz wurden sämtliche Glasgeräte, Schläuche, PVC-Deckel usw. mit Ethanol extrahiert und die in den Extrakten gemessenen Aktivitäten entsprechend berücksichtigt. Das aus der Kammer abgezogene Kondenswasser wurde direkt analysiert.

Aus einigen Säulen erfolgte am Versuchsende vor dem oben beschriebenen Verfahren der Probenaufarbeitung die Entnahme eines Bohrkernes. Dies diente der Aufnahme einer Autoradiographie des Wurzelraumes. Der Bohrkern mit einem Durchmesser von 3 cm und einer Länge von ca. 20 cm wurde an der Längsachse geteilt. Die entstandenen Hälften wurden bei -20°C eingefroren und anschließend mit den ebenen Flächen auf einen Radiographiefilm gelegt (Hyperfilm-Betamax, Amersham; 18 x 24 cm). Nach einer Belichtungszeit von 5 - 10 Tagen bei -78°C erfolgte die Filmentwicklung (Entwickler und Fixierer: Kodak GBX).

3.6.4 ^{14}C-Aktivitätsbestimmung und -bilanzierung

Die ^{14}C-Aktivitätsbestimmungen erfolgten durch ß-Szintillationszählung mit einem Tricarb LS 6000 SC Szintillationszähler (Beckmann Instruments Inc., Fullaton, CA, USA). Dreifache Zählungen je Probengläschen wurden durchgeführt mit externer Kalibrierung, Chemolumineszenz- und Quenchingkorrektur sowie Berücksichtigung der Blindwerte der jeweiligen Szintillatoren und Lösungen. Für sämtliche Proben erfolgten Doppelbestimmungen durch Zählung in jeweils zwei Gläschen.

Die relativen Standardabweichungen der Analysendaten variierten von 1,3 bis 12,8 % (verwendete statistische Methoden vgl. Kap. 3.3.1):

- 1,3 bis 7,1 % bei Verbrennungen von getrocknetem Pflanzen- oder Filtermaterial (n = 5),
- 1,9 bis 12,8 % bei Verbrennungen von feuchten Sandproben (n = 5),
- 1,3 bis 5,8 % bei der Analyse der Nähr- und Extraktionslösungen (n = 3),
- 1,7 bis 5,2 % für die Aktivitätsbestimmungen von $^{14}CO_2$ (n = 3).

Als Grundlage (a) der ^{14}C-Aktivitätsbilanzierung, (b) der Erfassung der Aktivitätsverteilung im System sowie (c) der Intensität der Umsetzungsprozesse wurde die im Gesamtsystem wiedergefundene Aktvität auf folgende Weise ermittelt: Aus den Aktivitäten analysierter

Aliquote von Sand und Pflanzen wurde mit den Feucht- (Sande) oder Trockenmassen (Pflanzenmaterial) auf die Gesamtaktivität der einzelnen Fraktionen hochgerechnet. Bei Entnahme eines Bohrkernes aus der Säule erfolgte eine Berücksichtigung der entnommenen Wurzel- und Sandmassen. Die täglich gemessenen Aktivitäten in Aliquoten der Ablauflösungen sowie im aus dem Bodenraum bzw. über den Sproß freigesetzten $^{14}CO_2$ wurden aufsummiert. Die Bilanz der ^{14}C-Aktivität ist, mit β_i = Gesamtaktivität im Kompartiment i, definiert als:

$$\beta_{Zulauf} = \beta_{Boden\text{-}CO2} + \beta_{Sproß\text{-}CO2} + \beta_{Ablauf} + \beta_{Sand} + \beta_{Pflanze} + \beta_{Sonstiges} + \beta_{Verluste} \qquad \text{(Gl. 3.4)}$$

β_{Zulauf} berechnet sich nach: β_{Zulauf} [Bq] = t [d] • V´ [ml/d] • α_{Zulauf} [Bq/ml] mit t = Versuchsdauer der entsprechenden Säule und α_{Zulauf} = spezifische Aktivität der Zulauflösung. Unter „Sonstiges" sind die Aktivitäten der Lösungen im Zwischenkornvolumen, des Kondenswassers und der Extrakte von Glasgeräten und Schläuchen zusammengefaßt. „Verluste" beschreibt den zur vollständigen Aktivitätsbilanz fehlenden Anteil der ^{14}C-Aktivität, der z. B. durch ein Abdampfen bei der Probenaufarbeitung nicht nachweisbar war.

Die Berechnung der TSCF-Werte erfolgte nach [Doucette et al., 2000]:

$$TSCF = \frac{\frac{\beta_{Sproß}}{V_T}}{\alpha_{Bodenlösung}} \qquad \text{(Gl. 3.5)}$$

V_T stellt das von der Pflanze während der Versuchslaufzeit aufgenomme Lösungsvolumen und $\alpha_{Bodenlösung}$ die spezifische Aktivität der Lösung im Zwischenkornvolumen im oberen Säulendrittel dar (Mittelwert der Stichprobenmessungen zu verschiedenen Versuchszeitpunkten). Die Berechnung von TSCF (und RCF) unter Verwendung der spezifischen ^{14}C-Aktivität kann nur die pflanzliche Aufnahme des ^{14}C-Iotops, nicht jedoch die Aufnahme einer bestimmten Verbindung wiedergeben, da durch dieses Verfahren sämtliche Metaboliten mit erfasst werden.

Die Gleichung 3.5 ist nur zulässig, wenn ein Aktivitätsverlust über den Sproß vernachlässigt werden kann, ansonsten muß die Aktivität im Sproßraum berücksichtigt werden. Die Berechnung der RCF-Werte erfolgte analog zu Gleichung 2.1 unter Verwendung der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Wurzel sowie $\alpha_{Bodenlösung}$.

4 ERGEBNISSE UND DISKUSSION

4.1 Sorptionsuntersuchungen an einer aquatischen Fulvosäure sowie Sand- und Wurzelproben

Unter Anwendung der SPME-Methode wurden Verteilungskoeffizienten ausgesuchter organischer Schadstoffe der Carbochemie (vgl. Kap. 3.2) unter Verwendung der in den nachfolgenden Untersuchungen angewandten Fulvosäure (vgl. Kap. 4.3 und 4.4) sowie Sand- und Wurzelproben als Sorptive bestimmt. Dieses Vorgehen diente zum einen dem Vergleich der erzielten Ergebnisse mit der in Säulenversuchen nachgewiesenen Schadstoffsorption an Sandmaterial und Pflanzenwurzeln (vgl. Kap. 4.3.4 und 4.4.4). Zum anderen sollten aus den erhaltenen Sorptionskoeffizienten und deren Vergleich zu publizierten Werten Erkenntnisse bezüglich der Art der Sorptionswechselwirkungen (unspezifisch/spezifisch) gewonnen werden.

4.1.1 Validierung der verwendeten SPME-Methode

Die Festphasenmikroextraktion wurde zunächst auf ihre Eignung zur Bestimmung von Verteilungskoeffizienten der verwendeten Sorptive untersucht. Die Voraussetzungen zum Einsatz der SPME sind nichtkompetetive Verteilungsvorgänge im Polymer der Faser (vgl. auch Kap. 2.3.2 und 2.4). Da für Verteilungsvorgänge eine Korrelation der Verteilungskoeffizienten an der Faser (K_F) mit der Hydrophobie der Analyten gelten muß, wurde für die Analyten die Korrelation lg K_F - lg K_{OW} überprüft, die streng genommen nur für Analyten mit ähnlicher kohäsiver Energiedichte gilt (vgl. Kap. 4.1.4). Anwendung fand eine Polydimethylsiloxan-Faser (PDMS) mit einer Filmdicke von 7 µm. Diese Faser weist eine geringe Analytabreicherung in der Lösung auf [Georgi, 1998], so daß auch für hydrophobe Analyten, wie z. B. Phenanthren, Mehrfachanalysen derselben Probe möglich sind. PDMS erwies sich darüber hinaus aufgrund der geringen Polarität als ideales Polymer zur Extraktion unpolarer Analyten [Pörschmann et al., 1998], jedoch sollte für hydrophile Analyten die Anwendbarkeit dieser Faser überprüft werden.

In Abb. 4.1 ist die erhaltene lg K_F-lg K_{OW}-Korrelation dargestellt. Die Faserkoeffizienten lg K_F folgen einer linearen Korrelation mit den lg K_{OW}-Werten der Analyten (durchgezogene Linie). Die Korrelationsgerade lg K_F = 0,91•lg K_{OW} - 0,09 weist auf eine Dominanz von Verteilungsvorgängen hin. Diese Untersuchungen bestätigen damit die Eignung der SPME unter Anwendung der 7 µm-PDMS-Faser für die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Analyten.

Vergleicht man die hier ermittelten lg K_F-Werte mit einer publizierten lg K_F-lg K_{OW}-Korrelation (lg K_F = 0,79•lg K_{OW} + 0,47, siehe Pörschmann et al., 1999), die mit ausschließlich unspezifisch wechselwirkenden PAK mit lg K_{OW} > 3 erzielt wurde (vgl. Abb. 4.1: „hydrophobe PAK-Linie"),

so werden für Dimethylphenol, -pyridin, -chinolin und Trimethylcyclopentanon signifikante Abweichungen deutlich. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit weiteren Untersuchungsergebnissen für Carbonylverbindungen (Carbazol und Fluorenon). Hierbei wird davon ausgegangen, daß diese Abweichungen auf Wasserstoffbrückenbindungen der Analyten mit Oktanol zurückgehen, so daß der K_{OW}-Wert kein einfaches Maß für die Hydrophobie darstellt [Georgi, 1998]. Für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Analyten, die diese Abweichung zeigen, ist ein ähnlicher Effekt denkbar (vgl. dazu auch Kap. 4.1.4).

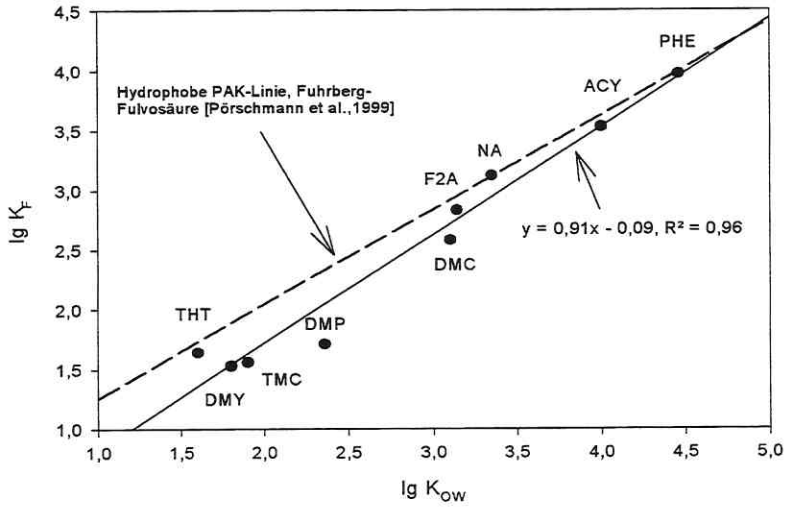


Abb. 4.1: Korrelation zwischen den lg K_F- und lg K_{OW}-Werten der verwendeten Analyten und deren Vergleich zu Literaturdaten, die ausschließlich mit unspezifisch wechselwirkenden Sorbentien gewonnen wurden (zu den Abkürzungen vgl. Tab. 3.1; rel. Standardabweichungen 4 - 29 %, durchschnittlich 14 % (n = 6))

Die verwendete PDMS-Faser weist aufgrund ihrer hohen Hydrophobizität kleine Faserkoeffizienten für polare Sorptive auf (vgl. dazu auch die Ausführungen in Pörschmann et al., 1999). Aufgrund einer geringen Anreicherung an der SPME-Faser waren daher die Werte für Tetrahydrothiophen, Trimethylcyclopentanon, Dimethylpyridin und 2,6-Dimethylphenol gegenüber den hydrophoben Analyten mit einem größeren Zufallsfehler behaftet (rel. Standardabweichung durchschnittlich > 20 %). Dies betraf insbesondere Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon. Es wird angenommen, daß diese Analyten bereits kurz nach dem Herausnehmen der Faser aus dem Probengefäß verdampfen und nicht vollständig in den Injektor des Gaschromatographen gelangen. Deshalb wurde für die nachfolgenden Bestimmungen von Sorptionskoeffizienten auf die Verwendung dieser zwei Analyten verzichtet.

Besondere Beachtung sollte bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten denjenigen Analyten gelten, die einem Säure-Base-Gleichgewicht unterliegen, da ionisch vorliegende Analytmoleküle nicht von der hydrophoben Faserbeschichtung sorbiert werden. Aus Tab. 4.1 geht hervor, daß insbesondere für 2,5-Dimethylpyridin eine teilweise Protonierung am Stickstoffatom erfolgt und dadurch die Analysendaten einen systematischen Fehler beinhalten. Geeigneter für die Bestimmungen der Verteilungskoeffizienten wäre deshalb ein pH-Wert, bei dem sämtliche Analyten fast ausschließlich in der neutralen Form vorliegen, das heißt bei einem pH-Wert von ca. 8,0 - 8,2 (siehe Tab. 4.1). Dieser Wert wurde daher für die Extraktion der Schadstoffe aus wässrigen Proben verwendet (vgl. Kap. 3.3.3). Zum Vergleich der mittels SPME erhaltenen Sorptionskoeffizienten mit tabellierten Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten, die bei neutralem pH bestimmt werden, wurde der pH-Wert von 7,0 verwendet.

Tab. 4.1: Verteilungskoeffizienten* an 7µm PDMS-Faser sowie der ionisch vorliegende Anteil der Analyten bei pH 7,0

Verbindung	lg K_F	pK_S-Wert**	Ionischer Analytanteil bei pH 7,0 [%]
Tetrahydrothiophen	1,64	-	-
2,5-Dimethylpyridin	1,53	6,43	21,2
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,56	-	-
2,6-Dimethylphenol	1,71	10,58	0,03
2,6-Dimethylchinolin	2,58	5,46	2,80
Fluoren-2-amin	2,83	4,64	0,43
Naphthalin	3,12	-	-
Acenaphthylen	3,53	-	-
Phenanthren	3,97	-	-

*rel. Standardabweichungen der K_F-Werte 4 - 29 %, durchschnittlich 14 %; vgl. Text

**Datenquellen vgl. Tab. 3.1

4.1.2 Bestimmung der Schadstoffsorption an einer Modell-Fulvosäure

Nach Feststellung der Eignung der SPME zur Untersuchung von Sorptionswechselwirkungen für ausgewählte Schadstoffe wurde die Analytsorption an einem gelösten Huminstoff bestimmt. Als Modellpolymer diente eine aquatische Fulvosäure, die auch im Rahmen der nachfolgenden Untersuchungen an Modellsystemen Verwendung fand (vgl. Kap. 4.3 ff.). Diese Fulvosäure dient der Simulierung einer Huminstoffbelastung von Abwässern.

Tab. 4.2: Mittelwerte und Standardabweichungen der Verteilungskoeffizienten mit Fuhrberg-Fulvosäure als Sorbens

Verbindung	lg K_{OW}*	lg K_{DOM}	s (lg K_{DOM})	lg K_{DOC}
2,5-Dimethylpyridin	1,80	2,67	0,27	2,99
2,6-Dimethylphenol	2,36	2,42	0,25	2,74
2,6-Dimethylchinolin	3,10	2,91	0,19	3,23
Fluoren-2-amin	3,14	3,72	0,20	4,04
Naphthalin	3,35	2,71	0,07	3,03
Acenaphthylen	4,00	3,09	0,19	3,41
Phenanthren	4,46	3,52	0,05	3,84

*Datenquellen vgl. Tab. 3.1

Die Daten in Tab. 4.2 zeigen, daß für hydrophobe PAK eine lineare Korrelation zwischen lg K_{DOM} und lg K_{OW} besteht. Die signifikanten Abweichungen für die polareren Sorptive von der bereits veröffentlichten und mit den eigenen Ergebnissen nahezu übereinstimmenden „PAK-Korrelationsgeraden" lg K_{DOM} = 0,64•lg K_{OW} + 0,44 [Pörschmann et al., 1999] lassen auf spezifische Wechselwirkungen mit der Fulvosäure schließen. Außerdem ist von einer in Kapitel 4.1.4 näher beschriebenen Kompatibilität zwischen den Analyten und dem Huminstoff auszugehen. Zusätzlich zu polaren Wechselwirkungen muß dabei insbesondere für Dimethylpyridin erneut ein Protonierungsgleichgewicht beachtet werden (vgl. Tab. 4.1). Nielsen et al. schließen darüber hinaus aus ihren Untersuchungsergebnissen über die Sorption von Chinolin unter Verwendung von Aldrich-Huminsäure als Sorbens auf starke Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Sorptiv und der Huminsäure [Nielsen et al., 1997]. Durch den Einbau eines Stickstoffatoms in einen aromatischen Ring des Sorptivs ist eine Zunahme des lg K_{OC} im Vergleich zum PAK um 0,28 - 0,45 logarithmische Einheiten zu verzeichnen. Unter Berücksichtigung der Anzahl der Ring-N-Atome im Molekül (NNA) und der Anzahl der 'abschirmenden aromatischen Ringe' (NSR, Pyridine = 0, Chinoline = 1) wird die Korrelation lg K_{OC}* = 0,889•lg K_{OW} + 0,276•NNA - 0,129•NSR + 0,716 erhalten [Nielsen et al., 1997]. Ein Vergleich der nach dieser Korrelation berechneten lg K_{OC}* mit den an Fuhrberg-Fulvosäure erhalten Sorptionskoeffizienten zeigt für 2,5-Dimethylpyridin (lg K_{DOC} - lg K_{OC}* = + 0,4) und 2,6-Dimethylchinolin (lg K_{DOC} - lg K_{OC}* = - 0,38) eine relativ gute Übereinstimmung. Damit läßt sich die Abweichung der Verteilungskoeffizienten dieser Analyten von der „PAK-Korrelationsgeraden" erklären. Eine theoretische Fundierung der experimentellen Ergebnisse ist darüber hinaus durch ein Löslichkeitsparameter-Konzept möglich (siehe Kap. 4.1.4).

4.1.3 Bestimmung der Schadstoffsorption an Matrizes in Pflanzenkläranlagen (Filtersand und Pflanzenwurzeln)

Sowohl das Filterbeetmaterial (z. B. Sand) als auch die Pflanzenwurzeln sind prinzipiell zur Sorption organischer Schadstoffe befähigt und können damit die Stoffströme und Abbauprozesse im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen beeinflussen. Unter Anwendung der SPME wurde das Sorptionsvermögen von Helophytenwurzeln, von nativem Sand (vgl. Kap. 3.5.1) sowie von zuvor mit Helophyten bepflanztem Sand für die sieben verwendeten Analyten untersucht.

Während eines sechsmonatigen Bewuchses mit der Schlanksegge (*Carex gracilis*) nahm der Kohlenstoffgehalt des nativen Sandes von 0,011 % auf durchschnittlich 0,05 % zu und blieb anschließend weitgehend konstant. Diese Zunahme des Kohlenstoffgehalte läßt sich auf eine Zellzahlerhöhung der mit dem Sand assoziierten Mikroorganismen zurückführen (vgl. auch die Auswirkungen eines Bewuchses mit Rohrglanzgras (*Phalaris arundinacea*) in Kap. 4.3.3.1), die Folge der Rhizodeposition ist [Schnoor et al., 1995; Shimp et al., 1993]. Dieser „Biofilm" ist potentiell in der Lage, als weiteres Sorbens zu wirken.

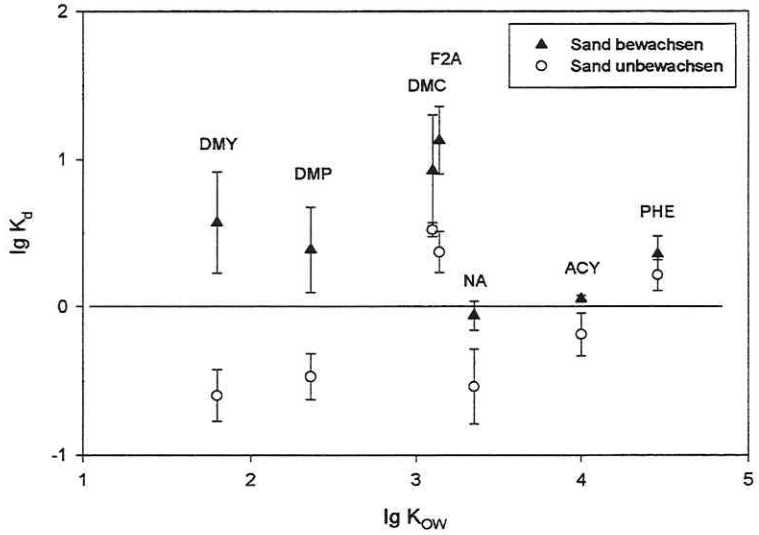


Abb. 4.2: Verteilungskoeffizienten der Analyten an unbewachsenem Originalsand sowie an zuvor mit *Carex gracilis* bewachsenem Sandmaterial (zu den Abkürzungen vgl. Tab. 3.1)

Aufgrund des sehr geringen Kohlenstoffgehaltes des unbewachsenen Originalsandes wurden für die Sorptive sehr kleine Verteilungskoeffizienten K_d nachgewiesen (siehe Abb. 4.2 und Tab. 4.3). Ein erhöhter Kohlenstoffgehalt des bewachsenen Sandes resultierte erwartungsgemäß in größeren Verteilungskoeffizienten der Sorptive. Damit verbunden ist ein gesteigertes

Sorptionsvermögen von helophytenbestandenem Sand und dadurch ein erhöhtes Retardationsvermögen des Filterbeetes von Pflanzenkläranlagen für die betrachteten organischen Schadstoffe eines weiten Polaritätsbereiches. Im Vergleich zur Änderung des Sandkohlenstoffgehaltes durch einen Pflanzenbewuchs führte eine dreimonatige Beladung von unbewachsenen Sandsäulen mit schadstoffhaltiger Nährlösung durch das Aufwachsen eines Biofilmes zu einer Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes auf max. 0,03 %, durchschnittlich 0,018 %. Mit unbewachsenen Sanden als Sorbens sind demzufolge niedrigere Verteilungskoeffizienten der Analyten zu erwarten.

Die Verteilungskoeffizienten (lg K_{OC}) der polaren Sorptive folgen in Übereinstimmung mit den lg K_{DOM} aus Tab. 4.2 keiner linearen Korrelation mit lg K_{OW}. Verbindungen mit Heteroatomen sind aufgrund spezifischer Wechselwirkungen mit höheren Sorptionskoeffizienten gekennzeichnet. In Übereinstimmung dazu wurden in Untersuchungen starke Bindungen von 2- und 4-Methylpyridin zu Silanolgruppen von Silikagel nachgewiesen, die stärker sind als Wasserstoffbrückenbindungen zu Wasser [Ringwald und Pemberton, 2000]. Als eine Erklärungsmöglichkeit wird die Ausbildung von ionischen Wechselwirkungen herangezogen. Diese basiert auf Säulenversuchen, in denen eine verringerte Sorption von Chinolin durch konkurrierende Kationen ($CaCl_2$-Lösung) nachgewiesen wurde [Thomsen et al., 1999] (siehe dazu auch Zachara et al., 1986). Aus den genannten Gründen ist eine Anwendung des Verteilungskonzeptes (vgl. Kap. 2.3.2) für diese polareren Analyten nicht zweifelsfrei möglich.

Wie Tab. 4.3 zu entnehmen ist, folgen die Sorptionskoeffizienten für PAK an unbewachsenem und bewachsenem Sand im Gegensatz zu den Verbindungen mit Heteroatomen einer lg K_{OC}-lg K_{OW}-Korrelation. Die Daten liegen in der Größenordung der nach der Beziehung lg K_{OC} = 1,00•lg K_{OW} - 0,21 berechneten Werte, die für die Sorption von Benzen und PAK an Sedimenten erhalten wurde [Karickhoff et al., 1979], bzw. der Werte der Sorption von PAK an Fuhrberg-Fulvosäure [Pörschmann et al., 1999]. Diese Ergebnisse belegen eine von der organischen Fraktion dominierte Sorption der PAK am Sand. Somit kann von der Gültigkeit des Verteilungskonzeptes für PAK auch bei dem sehr geringen OC-Gehalt des Sandes von 0,011 % bis 0,5 % ausgegangen werden. Bei noch niedrigeren Kohlenstoffgehalten wird dagegen eine dominierende Adsorption an der Mineralphase angenommen [Mader et al., 1997]. Mögliche Gründe dafür sind schwache Wechselwirkungen des π-Systems der Aromaten mit Silanolgruppen der Mineraloberfläche [Ringwald und Pemberton, 2000].

Tab. 4.3: Verteilungskoeffizienten* unter Verwendung von unbewachsenem und mit *Carex gracilis* bewachsenem Sand sowie Helophytenwurzeln als Sorbens

Verbindung	Sand unbewachsen		Sand bewachsen		lg RCF **
	lg K_d	lg K_{OC}	lg K_d	lg K_{OC}	
2,5-Dimethylpyridin	- 0,60	3,36	0,57	3,87	2,48
2,6-Dimethylphenol	- 0,47	3,49	0,39	3,69	2,20
2,6-Dimethylchinolin	0,52	4,48	0,92	4,23	2,16
Fluoren-2-amin	0,37	4,33	1,13	4,43	2,77
Naphthalin	- 0,54	3,42	- 0,06	3,24	2,29
Acenaphthylen	- 0,19	3,77	0,05	3,35	2,59
Phenanthren	0,21	4,17	0,35	3,65	3,06

*die rel. Standardabweichungen der K_d-Werte betragen durchschnittlich 22 % (unbepflanzter Sand) bzw. 27 % (bepflanzter Sand) mit jeweils n = 4; mittlere rel. Standardabweichung der RCF-Werte beträgt 23 % mit jeweils n = 6

**Mittelwerte von *Phalaris arundinacea* und *Phragmites australis*

Bei der Verwendung von bewachsenem Sand als Sorbens nehmen die K_{OC}-Werte für die PAK im Vergleich zum unbewachsenem Sand signifikant ab, wobei mit höherer Analythydrophobie diese Differenz ausgeprägter wird. Als Erklärung dafür wird eine durch den Eintrag von Wurzelexsudaten bzw. die Bildung des Biofilmes höhere Zahl polarer, funktionaler Gruppen (insbesondere Hydroxy- und Carbonylgruppen) in der organischen Fraktion angenommen, die zu einer - bezogen auf den Kohlenstoffgehalt - verringerten Sorption hydrophober Verbindungen führt. Dies wird beispielsweise unter Verwendung von organischen Boden- und Sedimentfraktionen [Grathwohl, 1990] oder von gelösten Huminstoffen festgestellt [Georgi, 1998].

In einer weiteren Untersuchung wurde die Anwendbarkeit der SPME zur Bestimmung von Wurzelkonzentrationsfaktoren (RCF, vgl. Kap. 2.2.2.1) überprüft. Die Kenntnis der RCF kann unter anderem dazu dienen, die Bedeutung der abiotischen Analytsorption an Pflanzenwurzeln für die Schadstoffentfernung aus dem Abwasser zu bewerten. Als Sorbentien dienten Wurzeln derjenigen Helophytenarten, mit denen auch die Filtersubstrate für die weiteren Untersuchungen bepflanzt wurden (vgl. Kap. 4.3 und 4.4). Wie in Kap. 3.3.4 beschrieben, erfolgten die SPME-Analysen unter Gleichgewichtsbedingungen mit abgetrennten Wurzeln in einem abiotischen Milieu. In Abb. 4.3 sind die erhaltenen RCF im Vergleich zu Literaturangaben sowie den Sorptionskoeffizienten (als K_{DOM}) der Analyten an Fuhrberg-Fulvosäure dargestellt.

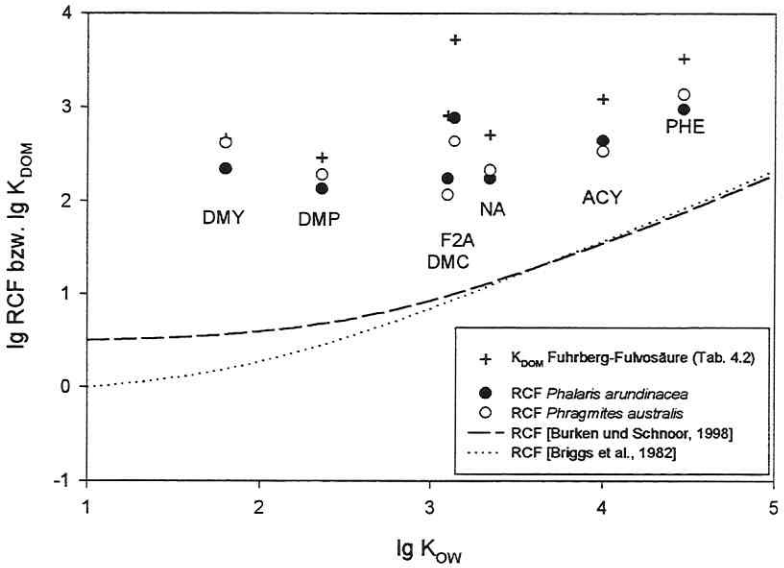


Abb. 4.3: Vergleich der mittels SPME bestimmten RCF an Helophytenwurzeln mit den K_{DOM}-Werten an der Fuhrberg-Fulvosäure sowie mit publizierten RCF-Werten, die unter Anwendung lebender Pflanzen und der Radiotracertechnik gewonnen wurden (zu den Abkürzungen siehe Tab. 3.1; die mittlere Standardabweichung der lg RCF beträgt 0,38 logarithmische Einheiten (n = 6))

Die Analysen ergaben geringe Differenzen der RCF bei der Verwendung verschiedener Helophytenarten. Es konnte eine hohe Affinität der Sorptive zum Wurzelgewebe bereits für sehr hydrophile Verbindungen nachgewiesen werden. Die RCF liegen um 1 - 2 Größenordungen höher als die von Briggs et al. sowie Burken und Schnoor angegebenen Werte, die mit radioaktiv markierten Präparaten eines weiten Hydrophiliebereiches für Weizen die Beziehung $\lg (RCF - 0{,}82) = 0{,}77 \cdot \lg K_{OW} - 1{,}52$ [Briggs et al., 1982] bzw. für Pappeln die Beziehung $\lg (RCF - 3{,}0) = 0{,}65 \cdot \lg K_{OW} - 1{,}57$ [Burken und Schnoor, 1998] erhielten. Die Ursache für die signifikanten Differenzen der hier vorgestellten Werte zu den Literaturdaten könnte sein, daß eine Übertragbarkeit der RCF an Weizen- und Pappelwurzeln auf Helophytenwurzeln nicht zulässig ist. Beispielsweise existieren Hinweise auf eine von der Pflanzenart abhängige Stoffaufnahme, die bis um den Faktor 8 differiert [Hughes et al., 1997; Kure et al., 1999]. Jedoch lassen sich damit die großen Differenzen zwischen den in der vorliegenden Arbeit erhaltenen RCF und den Literaturdaten nicht erklären. Zur Deutung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß auch zwischen der Wurzelmatrix und den Sorptiven spezifische Wechselwirkungen existieren. Dies läßt sich aus dem Vergleich der mittels SPME gemessenen RCF an Schilf- und

Rohrglanzgraswurzeln (OC-Gehalt 7 - 8 % vom Frischgewicht, 26 - 38 % vom Trockengewicht) mit den Sorptionskoeffizienten an Fuhrberg-Fulvosäure (siehe Abb. 4.3) ableiten (vgl. dazu die Diskussion in Kap. 4.1.2). Dies gilt naturgemäß nicht für die PAK, die nicht zur Ausübung spezifischer Wechselwirkungen befähigt sind. Wie im folgenden Kapitel 4.1.4 beschrieben wird, ist jedoch von der Richtigkeit der ausschließlich auf der Grundlage von Verteilungsvorgängen mittels SPME ermittelten RCF auszugehen. Aus diesem Grund müssen zukünftige Untersuchungen klären, ob die RCF an toten Wurzeln mit denen an lebenden Wurzeln übereinstimmen, wie es Briggs et al. für die von ihnen verwendeten Analyten und Pflanzen unter Anwendung der Radiotracertechnik nachweisen [Briggs et al., 1982]. Beispielsweise werden in der Wurzel locker sorbierte Verbindungen niedriger bis mittlerer Hydrophobie mit dem Transpirationsstrom in den Sproß weitertransportiert (vgl. Kap. 2.2.2.1), so daß sich ein Verteilungsgleichgewicht zwischen der umliegenden Lösung und der Wurzel nicht einstellen kann und daraus geringere RCF resultieren sollten. Die Ergebnisse der SPME-Bestimmungen sollten daher kritisch bewertet und mit ausgewählten Daten, die unter der Anwendung lebender Pflanzen sowie der Isotopentechnik erhalten wurden, verglichen werden (siehe dazu die Ergebnisse mit 9-^{14}C-Phenanthren in Kap. 4.4.4).

4.1.4 Interpretation der Sorptionsdaten an Fulvosäure und an Wurzeln mittels eines neuen Löslichkeitsparameter-Konzeptes

Für die Sorption hydrophober Schadstoffe an sowohl gelösten als auch partikulären Huminstoffen ist ein hydrophober Verteilungsvorgang verantwortlich. Für Analyten einer Substanzklasse besteht somit eine strenge Korrelation zur Analythydrophobie. Häufig versagt jedoch eine lg K_{OM}-lg K_{OW}-Korrelation bei der Betrachtung mehrerer Analytklassen, z. B. lassen sich PAK und Phenole nur schwer in eine gemeinsame lg K_{OM}-lg K_{OW}-Korrelation integrieren (vgl. Kap. 2.3.2). Die erhaltenen Korrelationskoeffizienten, die für Analyten unterschiedlicher Polarität untereinander differieren, sind außerdem rein empirischer Natur und besitzen keine physiko-chemische Bedeutung. Dies begründet sich darin, daß das organische Lösungsmittel Oktanol den Verteilungsvorgang in ein amorphes, organisches Polymer (Huminstoff, aber auch Biomembranen) nicht umfassend beschreiben kann.

Für die Sorption an Wurzeln können (unter der Vernachlässigung biotischer Prozesse) sowohl ein nichtkompetitiver Verteilungsvorgang (Absorption), als auch ein kompetitiver, oberflächenabhängiger Adsorptionsvorgang verantwortlich sein. Unter Berücksichtigung der experimentellen Daten aus Kap. 4.1.2 und 4.1.3 gilt es zu prüfen, welcher Mechanismus dominiert. Die Modellanalyten sind Naphthalin, Phenanthren und Dimethylphenol, die bei neutralen pH-Werten in nichtionischer Form vorliegen.

Vor einigen Jahren wurde ein Löslichkeitsparameter-Konzept auf der Basis der Flory-Huggins-Theorie und der Scatchard-Hildebrand Beziehung für reguläre Lösungen entwickelt. Dieses Konzept ermöglicht es, den Verteilungsvorgang hydrophober Organika in Huminstoffe zu interpretieren [Kopinke et al., 1995b]. Es beruht auf der Tatsache, daß die Mischbarkeit von zwei „Lösungsmitteln" (z. B. einem Huminstoff sowie einem hydrophoben Analyten) gemäß der Hildebrandschen Löslichkeitstheorie von der Differenz der Löslichkeitsparameter abhängig ist. Die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter (δ) korrelieren mit der kohesiven Energiedichte, d. h. der Stärke der intermolekularen Wechselwirkungen, und sind näherungsweise ein Maß für die Polarität der „Lösungsmittel". Allgemein gilt: Je ähnlicher die Hildebrandschen Löslichkeitsparameter, je besser ist die Mischbarkeit bzw. Kompatibilität. Das vorgeschlagene Konzept schließt sowohl die Affinität der Sorptive (hier: Naphthalin, Phenanthren, Dimethylphenol) mit dem amorphen, organischen Polymer, als auch die Analyt-Inkompatibilität mit Wasser durch den entropischen Term ein. Im Falle von Huminstoffen lautet die Beziehung [Kopinke et al., 1995b]:

$$\ln\frac{K_{HOM,i}}{K_{OW,i}} = \frac{V_m}{RT}\left(\left(\delta_i - \delta_{Oktanol}\right)^2 - \left(\delta_i - \delta_{HOM}\right)^2\right) - \ln\rho_{HOM} \qquad \text{(Gl. 4.1)}$$

Darin ist

V_m: Molvolumen des Analyten ($cm^3\ mol^{-1}$)

R: allgemeine Gaskonstante (8,31 $J\ K^{-1}\ mol^{-1}$)

T: Temperatur (293 K)

$\delta_{i,HOM,Oktanol}$: Löslichkeitsparameter für den Analyten i, Huminstoff bzw. Oktanol, (($J^{0,5}\ cm^{-1,5}$); $\delta_{Oktanol} = 21,0\ (J^{0,5}\ cm^{-1,5})$

ρ_{HOM}: HOM-Dichte (um die unterschiedlichen Dimensionen für K_{OW} ($g\ cm^{-3}$) and K_{OM} ($g\ g^{-1}$) zu berücksichtigen)

Löslichkeitsparameter sind sowohl für organische Verbindungen, als auch für amorphe Polymere tabelliert [Barton, 1985; van Krevelen, 1997]. Sie lassen sich jedoch auch aus molaren Verdampfungsenthalpien und Molvolumina bzw. über Inkremente berechnen. Gemäß Gleichung 4.1 erreicht der Affinitäts- oder Kompatibilitätsterm sein Maximum, wenn die Löslichkeitsparameter von Polymer und Sorptiv identisch sind. Die Vorteile des Konzeptes bestehen darin, daß einerseits Verteilungskoeffizienten (siehe Gl. 4.1), andererseits aber auch die Löslichkeitsparameter der Polymermatrizes unter Anwendung von Gleichung 4.2 berechnet werden können:

$$\delta_{HOM} = \delta_i \pm \sqrt{\left(\delta_i - \delta_{Oktanol}\right)^2 + \frac{RT}{V_m} 2{,}3\left(\lg K_{OW} - \lg K_{HOM} - \lg \rho_{HOM}\right)} \qquad \text{(Gl. 4.2)}$$

Auf der Basis der K_{DOM}-Werte für die Fuhrberg-Fulvosäure (vgl. Tab. 4.2) und der Wurzelkonzentrationsfaktoren[1] (vgl. Tab. 4.3) soll überprüft werden, ob für beide Sorptionsvorgänge eine hydrophobe, nichtkompetitive Verteilung entscheidend ist. In diesem Fall muß für jeden Analyten (Naphthalin, Phenanthren, Dimethylphenol) ein identischer Löslichkeitsparameter für das betrachtete Polymer (Huminstoffe, Wurzel) resultieren. Weichen die errechneten Werte in signifikanter Weise voneinander ab, so ist von weiteren, sich von der hydrophoben Verteilung unterscheidenden Prozessen auszugehen. Die Tab. 4.4 gibt die berechneten Löslichkeitsparameter für die genannten Sorptive und Sorbentien an.

Tab. 4.4: Hildebrandsche Löslichkeitsparameter für die Fuhrberg-Fulvosäure und Helophytenwurzeln (Annahme: Sorbensdichte jeweils 1,0 g/ml)

Verbindung	$\delta_{Sorptiv}$* ($J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$)	Vm** (cm^3 mol^{-1})	lg K_{OW}	$\delta_{Fulvosäure}$ ($J^{0,5}cm^{-1,5}$)	δ_{Wurzel}*** ($J^{0,5}cm^{-1,5}$)
2,6-Dimethylphenol	22,8	121	2,36	23,5	-#
Naphthalin	20,2	129	3,35	25,6	24,6
Phenanthren	20,0	163	4,46	25,8	25,3

* aus [Barton, 1985; van Krevelen, 1997]

** aus www.chemfinder.com

***die Berechnung dieser Werte erfolgt unter Anwendung von auf die Trockenmasse bezogenen RCF-Werten (TS = 23 %)

#siehe Text

Es ist ersichtlich, daß der Löslichkeitsparameter für die Fulvosäure - berechnet auf der Basis der Dimethylphenol-Sorptionsdaten - gegenüber den auf der Basis der PAK-Daten berechneten Werte erniedrigt ist. Die Hauptursache besteht darin, daß die Sorptionskoeffizienten von Dimethylphenol dem K_{OW} sehr ähnlich sind, was scheinbar auf eine ähnliche kohäsive Energiedichte zwischen Sorptiv und Sorbens hindeutet. Ferner ist von spezifischen Wechselwirkungen des Dimethylphenols mit dem Sorbens auszugehen. Diese Hypothese wird dadurch bekräftigt, daß sich der Löslichkeitsparameter für die Wurzel auf der Basis der Dimethylphenol-Daten nicht berechnen läßt (in Gl. 4.2 resultiert ein negativer Ausdruck unter der Wurzel, der mathematisch nicht definiert ist). Dies ist ein Beleg für

[1] Für Wurzeln muß dafür der RCF, der definitionsgemäß auf die Wurzelfrischmasse bezogen ist (vgl. Kap. 2.2.2.1), auf die Wurzeltrockenmasse umgerechnet werden, da nur diese das Sorbens darstellt.

Adsorptionswechselwirkungen, die durch das auf Verteilungsvorgängen beruhende Löslichkeitsparameter-Konzept nicht beschrieben werden können.

Der Löslichkeitsparameter der Fulvosäure, basierend auf den PAK-Daten, liegt am oberen Ende des in [Kopinke et al., 1995b] gegebenen Intervalles für Huminstoffe mit δ_{HOM} = 24 ±1,5 $J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$. Diese Einordnung ist auf Grund der hohen Hydrophilie der Fulvosäure (vgl. Kap. 2.3) sinnvoll. Der gemittelte Löslichkeitsparameter der Wurzel (25,0 $J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$) liegt zwischen dem Wert von Cellulose (32,1 $J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$) und dem von Lignin (21,6 $J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$) und paßt damit sehr gut in das vorgeschlagene Konzept.

Auf der Basis des Löslichkeitsparameter-Konzeptes wird auch deutlich, daß bei Betrachtung von Analyten unterschiedlicher Polarität, die einen lg K_{OW}-Bereich von mehreren Einheiten (z. B. lg K_{OW} von 1 bis 4) umfassen, selbst bei der Dominanz der hydrophoben Verteilung keine lineare lg RCF-lg K_{OW}-Beziehung resultieren kann (ähnliches gilt für die Korrelation lg K_{HOM}-lg K_{OW}). Hydrophile Analyten besitzen wesentlich höhere Hildebrandsche Löslichkeitsparameter und somit eine höhere Kompatibilität mit dem polaren Sorbens als ein PAK mit (hypothetisch) gleicher Hydrophobie. Daraus resultiert gemäß Gleichung 4.1 ein wesentlich höherer Sorptionskoeffizient. Der von Burken und Schnoor [Burken und Schnoor, 1998] sowie von Briggs et al. [Briggs et al., 1982] experimentell ermittelte Kurvenverlauf lg RCF-lg K_{OW} (siehe auch Abb. 4.3) ist somit auch bei Dominanz von rein hydrophoben Verteilungsvorgängen denkbar. Zukünftige Arbeiten sollten klären, ob sich auch die Sorption von mittelpolaren, hydrophilen Analyten ausschließlich mit dem Löslichkeitsparameter-Konzept interpretieren läßt.

4.2 Methodische Vorversuche zur Erprobung der Modellpflanzenkläranlagen

Die Untersuchungen zum Schadstoffumsetzungsverhalten in bepflanzten Filterbeeten erforderte den Aufbau geeigneter Modellsysteme im Labormaßstab. Grundvoraussetzung dieser Systeme war ihre Eignung zur vollständigen Erfassung der verwendeten Schadstoffe eines weiten Hydrophiliebereiches in Lösung, Sandmaterial und Pflanzen (radiotracerfreie Versuche in offenen Laborsystemen, Kap. 4.3) bzw. die vollständige Bilanzierung eines Radiotracers in einem geschlossenen Modellsystem (vgl. Kap. 4.4).

4.2.1 Validierung der Bilanzierbarkeit nichtmarkierter organischer Schadstoffe in den Modellsystemen

Die für die nachfolgenden Untersuchungen zum Schadstofftransport und zur Schadstoffabreicherung in Sandfiltersäulen (siehe Kap. 4.3 ff.) verwendeten Modellsysteme bestanden im wesentlichen aus Modellabwasservorratsgefäßen, aus denen eine Schadstofflösung

(Gesamtvolumen 9,5 l) mit Analytkonzentrationen von 0,1 mg/l (PAK) bis 1 mg/l (übrige Analyten, vgl. Tab. 3.1) in eine vertikal durchströmte Filtersäule gepumpt wurde. Diese war zunächst zu Testzwecken ungefüllt oder mit 4,3 kg Sandmaterial gefüllt. In beiden Fällen wurde das gesamte System sterilisiert. Während der Testreihen erfolgte ein Umpumpen des Modellabwassers im Kreislauf, um eine Einstellung der Analytsorptionsgleichgewichte zwischen der Lösung und den verwendeten Systemmaterialien (Glasgeräte, Schläuche, Sand usw.) und damit die Bestimmung der sorbierten Analytanteile zu ermöglichen. Die Validierung der zur Bestimmung der Analytkonzentrationen in Lösungs- und Sandproben verwendeten Methoden (fl/fl-Extraktionen und ASE mit nachfolgender GC/MS) wurde zuvor durch die Analyse künstlich kontaminierter Proben durchgeführt (vgl. dazu die Angaben in Kap. 3.3.2 und 3.3.3).

4.2.1.1 Quantifizierung von Sorptions- und Abdampfverlusten

Zur Bestimmung der Sorptions- und Abdampfverluste während der Versuchsdurchführung wurde über einen Zeitraum von 8 Tagen in sterilen Systemen, die ausschließlich die Schadstofflösung enthielten, die Konzentration der Analyten in Lösung analysiert. Es konnte eine gleichmäßige Konzentrationsabnahme der sieben verwendeten Analyten während des Versuchszeitraumes festgestellt werden, d. h. die auftretenden Analytverluste waren linear proportional zu der Verweilzeit im Modellsystem.

In Tab. 4.5 ist der prozentuale Verlust der Organika aus der Lösung nach Ablauf von 8 Tagen angegeben. Die Konzentrationsabnahmen waren überwiegend auf ein Abdampfen der Analyten zurückzuführen, das im offenen Laborsystem durch kleine Druckausgleichsöffnungen erfolgen konnte. Diese Öffnungen waren für den störungsfreien Lösungsumlauf notwendig. Dagegen war die Analytsorption an den Komponenten der Modellsysteme unbedeutend. Durch eine Extraktion der potentiell sorptionsaktiven Komponenten (Glasmaterialien, Teflonschläuche, Pumpenköpfe) mit Hexan nach dem Versuchsende konnte insgesamt eine Sorption der Analyten von weniger als 2 % für Phenanthren bzw. von weniger als 1 % für die übrigen Analyten nachgewiesen werden.

Wie Tab. 4.5 zu entnehmen ist, blieb die Konzentration von Dimethylpyridin und -chinolin in Lösung annähernd konstant. Diese Analyten liegen bei pH 5,9 - 6,0 zu ca. 75 % bzw. 25 % in protonierter Form vor, so daß ein Abdampfen dieser Schadstoffe in die Gasphase eingeschränkt ist (zu den pK_S-Werten vgl. Tab. 3.1). Für die PAK traten unter Berücksichtigung ihrer Henrykoeffizienten unerwartet hohe Verluste auf, die evtl. auf Photoreaktionen zurückzuführen sind. Aus diesem Grund wurden die Modellsysteme im Anschluß an die Testreihen mit lichtundurchlässigen Materialien ummantelt.

Tab. 4.5: Analytverluste im sterilen Modellsystem (Verweilzeit im System 8 Tage, kontinuierliches Umpumpen im Kreislauf, pH-Wert des Modellabwassers = 6,0)

Verbindung	K_H* [kPa•m³/mol]	Anfangskonzentration [mg/l]	Analytverluste [%] **
Tetrahydrothiophen	40,0	1,0	15
2,5-Dimethylpyridin	0,8	1,0	3
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	3,0	1,0	13
2,4-Dimethylphenol	0,34	1,0	6
2,6-Dimethylchinolin	0,05	1,0	1
Naphthalin	0,048	0,1	12
Phenanthren	0,004	0,1	4

*Henry-Konstante, Datenquellen vgl. Tab. 3.1

**Summe der Abdampf- und Sorptionsverluste, Mittelwerte der Daten von zwei Modellsystemen, für die Säulenversuche (Kap. 4.3 ff) sind geringere Abdampfverluste zu erwarten, vgl. das nachfolgende Kapitel

4.2.1.2 Schadstoffbilanzierung im Modellsystem

In einer zweiten Versuchsreihe wurde überprüft, ob eine vollständige Bilanzierung der organischen Schadstoffe in sterilen Modellsystemen mit Filtersandmatrix gewährleistet war. Tabelle 4.6 enthält die Bilanzierung der Schadstoffe für einen achttägigen Versuch.

Tab. 4.6: Analytbilanzen* im sterilen Modellsystem (unbepflanzte Sandsäulen, Umpumpen der Schadstofflösung im Kreislauf, Angaben in %)

Verbindung	Sand	Lösung	Zwischen-summe	Analyt-verluste**	Summe
Tetrahydrothiophen	2	70	72	15	87
2,5-Dimethylpyridin	38	70	108	3	111
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1	76	77	13	90
2,4-Dimethylphenol	1	92	93	6	99
2,6-Dimethylchinolin	48	41	89	1	90
Naphthalin	6	71	77	12	89
Phenanthren	29	55	84	4	88

*Mittelwerte der Daten von zwei Modellsystemen

**diese Werte entsprechen den Ergebnissen zu Sorptions- und Abdampfverlusten im Modellsystem, vgl. Kap. 4.2.1.1

Unter Berücksichtigung der in Kap. 4.2.1.1 angegebenen Abdampfverluste betrug die Wiederfindung der Analyten durchschnittlich 93,4 %. Diese Ergebnisse umfassen sämtliche Fehler inklusive der Versuchsvorbereitung und -durchführung sowie der Analyse der Sand- und Lösungsproben. Die hohe Wiederfindungsrate unter Berücksichtigung der Abdampfverluste belegte die Eignung der Modellsysteme und der verwendeten Analyseverfahren zur Bilanzierung von organischen Schadstoffen in diesen Sandfiltersäulen.

Die während der Testreihen verwendete Analytverweilzeit von 8 Tagen diente der Beobachtung der Schadstoffkonzentrationen in Lösung über einen längeren Zeitraum. In den nachfolgenden Säulenversuchen unter Verwendung nichtisotopenmarkierter Schadstoffe (siehe Kap. 4.3 ff.) wurde eine Verweilzeit von ca. 2 Tagen eingestellt, d. h. der unteren Grenze der in realen Pflanzenkläranlagen vorliegenden Verweilzeiten (vgl. Kap. 2.2.2). Unter Berücksichtigung der in Tab. 4.5 angegebenen Analytverluste, und der Erkenntnis, daß die Verdampfungsverluste proprotional der Verweilzeit sind, sind für die nachfolgenden Untersuchungen Analytverluste von 1 - 4 % anzunehmen. Diese Werte stellen theoretische Maximalwerte dar, da eine Konzentrationsabnahme der Analyten im Filterbeet durch Sorptionswechselwirkungen mit dem Filtersand oder die mikrobielle oder pflanzliche Stoffaufnahme unberücksichtigt bleibt. In anschließend durchgeführten Versuchsreihen unter unsterilen Bedingungen konnte somit eine Bilanzlücke unter Berücksichtigung der Abdampfverluste biotischen Prozessen (Phytoextraktion, Schadstoffabbau etc.) zugeschrieben werden.

4.2.2 Validierung der Modellsysteme und Analysenmethoden zur Bilanzierung ^{14}C-markierter Analyten

Vor Versuchsbeginn der Radiotracerexperimente erfolgte eine Überprüfung der abgedichteten Modellsysteme auf Gaslecks durch Umpumpen kohlendioxidfreier Luft im Bodengasraum und Überwachung der Kohlendioxidkonzentration im eingeschlossenen Gasvolumen über mehrere Tage. Es konnten weder Gaslecks im Gaskreislauf noch eine Kohlendioxiddiffusion durch die verwendeten PVC-Schläuche nachgewiesen werden (Nachweisgrenze entspricht einer CO_2-Masse von ca. 0,3 mg/d). Darüber hinaus ergaben ^{14}C-Aktivitätsmessungen in der Kammer („Sproßraum") während der Verwendung von unbepflanzten Säulensystemen, in denen sich in insterilem Medium 9-^{14}C-Phenanthren befand, keinerlei Wiederfindung von ^{14}C-Aktivität. Somit kann ein Entweichen von Gasen aus den Säulen in den Sproßgasraum ausgeschlossen werden.

Die Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität in festen Proben (Sand, Pflanze) wurde durch Totaloxidation (vgl. Kap. 3.6.3) definierter Mengen ^{14}C-aktiver Benzoesäure auf Sandmaterial überprüft. Durch diese Methode waren mindestens 97,6 % der ^{14}C-Aktivität nachweisbar, wobei in einer in Reihe geschalteten zweiten Kohlenstoffdioxidfalle keine ^{14}CAktivität im CO_2

festgestellt wurde. Die Analyse von Sandproben ergab eine geringere ^{14}C-Aktivitätswiederfindung (1 - 9 %) bei der Totaloxidation getrockneter Proben gegenüber feuchten Proben. Daher wurden in den folgenden Analysen die Sandproben nach dem Öffnen der Säulen sofort feucht verbrannt. Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes wurde bei Werten ≥0,01 % durch den Wassergehalt nicht beeinträchtigt. Bei niedrigeren C-Gehalten waren zur Kohlenstoffanalyse 5 - 10 Parallelanalysen notwendig.

Stichproben ergaben, daß beim Trocknen von Pflanzenmaterial (50°C) ca. 12 - 20 % der ^{14}C-Aktivität verloren gehen. Dieses Ergebnis wurde insbesondere für Wurzelmaterial erzielt. Daraus läßt sich ableiten, daß beim Trocknungsprozeß auch ein Abdampfen von an der Wurzeloberfläche sorbierten, radioaktiven Verbindungen (Phenanthren und Metabolite) erfolgte. Es gelang weder eine reproduzierbare Analyse von feuchtem Pflanzenmaterial durch Totaloxidation noch eine reproduzierbare Sorption flüchtiger Analyten (z. B. in Silikonöl, vgl. Kap. 3.6.3) während eines milden Trocknungsprozesses. Daher konnte der aus Pflanzenmaterial flüchtige Anteil (ca. 2 - 3 % der verwendeten ^{14}C-Gesamtaktivität) nicht bestimmt werden. Zur Minderung der Verluste wurden die Wurzeln vor dem Trocknen in Ethanol geschüttelt, um an der Oberfläche sorbierte Verbindungen abzuspülen.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Systemkompartimente wurde eine Gesamtwiederfindungsrate von 85,2 bis 94,1 % (durchschnittlich 88,5 %) der eingesetzten ^{14}C-Aktivität erzielt. Die fehlenden 6 - 15 % der ^{14}C-Aktivitätsbilanz beruhen neben teilweisen Verlusten beim Trocknungsprozeß von Pflanzenmaterial überwiegend auf Verdampfungsverlusten beim Öffnen der Sandfiltersäulen und der anschließenden Aufbereitung der Sandproben (Trennung in wurzelnahen und wurzelfernen Sand, Homogenisierung etc.). Die nahezu vollständige ^{14}C-Aktivitätsbilanz ermöglicht eine genauere Betrachtung und Interpretation der in den Kapiteln 4.4 ff. beschriebenen Ergebnisse zur Aufklärung der Umsetzung und Verteilung von 9-^{14}C-Phenanthren im Modellsystem.

4.3 Charakterisierung des Umsetzungsverhaltens organischer Schadstoffe in Modellpflanzenkläranlagen

In den nun folgenden Untersuchungen wurde die Eignung der Modellsysteme zur Abreicherung organischer Kontaminanten unterschiedlicher Schadstoffklassen (vgl. Tab. 3.1) in Abhängigkeit von einem Pflanzenbewuchs sowie unterschiedlichen Huminstoffkonzentrationen in der Zulauflösung überprüft. Dazu erfolgte das kontinuierliche Pumpen frischer schadstoffhaltiger Modellabwässer über insterile unbepflanzte und bepflanzte Sandfiltersäulen, um eine Pflanzenkläranlage zu simulieren.

4.3.1 Meßgrößen zur Überwachung der Modellsysteme

Während der Versuche konnte weder für die Pflanzen noch für die Mikroorganismen eine Beeinträchtigung des Wachstums durch eine toxische Wirkung des verwendeten Schadstoffmixes beobachtet werden.

Die Analysen der Ablauflösungen zeigen, daß der Sauerstoffgehalt sowie das Redoxpotential (E_H) in den ersten Versuchstagen abnahmen und sich die Werte nach 10 - 14 Tagen stabilisierten. Tab. 4.7 gibt einen Überblick zu den mittleren, ab dem 18. - 20. Versuchstag gemessenen Werten. Wie ersichtlich, wiesen die Redoxpotentiale in sämtlichen Versuchsreihen in den Ablauflösungen Werte von + 100 bis + 230 mV auf. Dies steht zunächst im Widerspruch zur Erkenntnis, daß in Gleichgewichts-Systemen bei E_H < 330 mV gelöster Sauerstoff nicht nachweisbar ist (siehe in Scheffer und Schachtschabel, 1998, und dort zitierte Literatur). Die gemessenen Redoxpotentiale stellen jedoch Mischpotentiale dar, die sich durch die schnelle Vermischung zuvor im Filter getrennter Flüssigkeitsschichten im Ablauf der Säulen ergeben. In diesen Flüssigkeitsschichten bestehen Stoffgradienten durch zonierte mikrobielle Stoffumsetzungsprozesse, die insbesondere auf den Sauerstoffeintrag durch Pflanzen zurückzuführen sind [Patrick et al., 1996; Sorell und Armstrong, 1994].

Tab. 4.7: Einfluß einer gelösten Fulvosäure (DOM) und des Pflanzenbewuchses auf pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential der Ablauflösungen

Parameter	Werte des Modellabwassers		Werte der Ablauflösungen*			
			ohne Helophyten		mit Helophyten	
	0 mg/l DOM	20 mg/l DOM	0 mg/l DOM	20 mg/l DOM	0 mg/l DOM	100 mg/l DOM
pH-Wert	5,9 - 6,0		6,4	6,3	6,3	6,2
O_2 [mg/l]	7,5 - 8,6		3,8	2,5	3,3	3,8
E_H [mV]	480	500	230	160	130	100

* Mittelwerte der letzten 10 - 12 Versuchstage; Temperatur der Lösungen 18 - 28°C, durchschnittlich 19 - 23°C

Bezüglich der pH-Werte und der Sauerstoffgehalte der Ablauflösungen können keine signifikanten Unterschiede zwischen den einzelnen Versuchsvarianten nachgewiesen werden. Die Rhizodeposition (vgl. dazu die Bestimmung dieser Größe im Rahmen der Radiotracerversuche, Kap. 4.4.3.1) bzw. der Eintrag von Sauerstoff durch die Pflanze führte weder zu einer deutlichen pH-Wert-Absenkung in der Ablauflösung durch exsudierte organische Säuren, die einen der

Hauptbestandteile von Wurzelexsudaten bilden [Baziramakenga et al., 1995; Cieslinsky et al., 1997; Wittenmayer et al., 1995], noch zu erhöhten Sauerstoffgehalten. Diese Ergebnisse stimmen mit Literaturangaben überein, da aufgrund der Veratmung der Rhizodeposition in der Rhizosphäre in der Regel keine erhöhten Sauerstoffkonzentrationen in der umgebenden Lösung im Vergleich zu unbepflanzten Kontrollversuchen nachweisbar sind [Dunbabin et al., 1988; Yamasaki, 1984].

Übersteigt der durch die Veratmung der Rhizodeposition erhöhte Sauerstoffbedarf den pflanzlichen Sauerstoffeintrag, so sind gegenüber unbepflanzten Kontrollen sowohl verringerte Sauerstoffgehalte als auch erniedrigte Redoxpotentiale der Lösungen möglich. Dies konnten Steinberg et al. für Rohrglanzgras in Übereinstimmung mit den in Tab. 4.7 dargestellten Redoxpotentialen nachweisen [Steinberg und Coonrod, 1994].

Während in Versuchsreihen mit unbepflanzten Sandfiltersäulen durch Evaporation max. 1 - 2 % der eingebrachten Lösungsvolumina verloren gingen, betrug der Verlust bei der Verwendung von Pflanzen durch Evaporation und Transpiration 29 - 41 %. Dadurch erniedrigt sich in Versuchsreihen mit bepflanzten Filtersäulen die Strömungsgeschwindigkeit im Filter. Unter Verwendung der Strömungsgeschwindigkeit im Auslauf der Versuchssysteme betrug die theoretische hydraulische Verweilzeit in der bepflanzten Sandfiltersäule ca. 2,1 Tage gegenüber 1,6 Tagen in den unbepflanzten Systemen. Zur besseren Vergleichbarkeit von Schadstoffdurchbruchskurven durch die Filtersäulen dienen im nachfolgenden Kapitel die Ablaufvolumina als Grundlage für die Berechnung von Retardationsfaktoren.

4.3.2 Die Reinigungseffizienz der Modellsysteme für ausgesuchte industrielle Schadstoffe

Im Rahmen dieser Arbeit diente die Analyse von 9 organischen Kontaminanten in den Zu- und Ablauflösungen der Bewertung der Reinigungswirkung der Modellsysteme. Dies wird in Abb. 4.4 anhand der Daten unbepflanzter Sandfiltersäulen beispielhaft für 3 polare organische Schadstoffe dargestellt. Erkennbar ist ein Durchbruch dieser Organika durch die Säulen innerhalb eines Zeitraumes, der zwei bis drei eluierten Porenvolumen entspricht, d. h. sie wurden nur geringfügig retardiert (vgl. Kap. 2.5.1; für einen nichtretardierten Tracer (Chlorid) erfolgte ein Durchbruch nach 1,1 Porenvolumen). Während im weiteren Versuchsverlauf Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon nicht aus dem Modellabwasser entfernt werden konnten, wurde für Dimethylphenol eine nahezu vollständige Eliminierung erreicht.

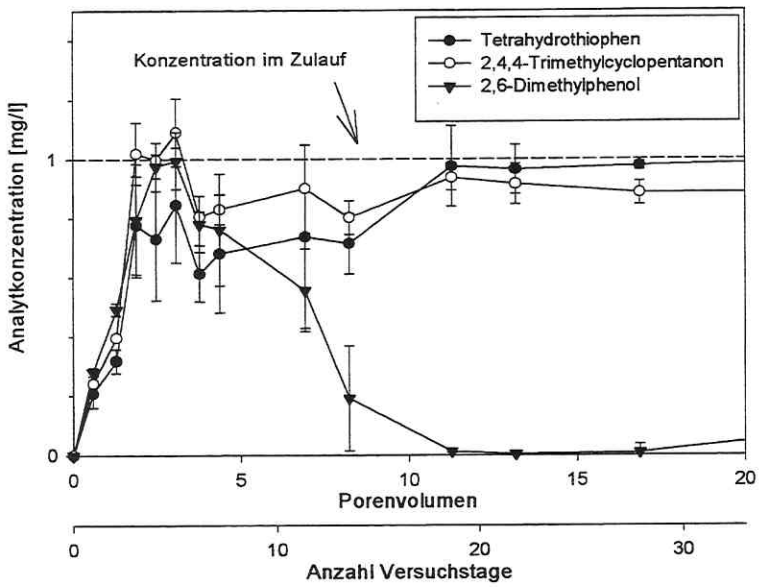


Abb. 4.4: Schadstoffkonzentrationen in den Ablauflösungen, Versuchsreihe mit unbepflanzten Sandfiltersäulen und fulvosäurefreier Zulauflösung (die Balken repräsentieren die Meßunsicherheit, ausgedrückt als rel. Standardabweichung vom Mittelwert von drei Versuchssäulen)

In Tab. 4.8 sind die mittleren Effluentkonzentrationen der Analyten nach dem Eintreten konstanter Werte, d. h. nach dem Erreichen eines Fließgleichgewichts, angegeben. Ein Helophytenbewuchs der Sandfiltersäulen führte in der Regel zu verringerten Analytkonzentrationen im Effluenten im Vergleich zu den Werten der unbewachsenen Kontrollgefäße. Daraus folgt, daß der Reinigungsgrad für die Schadstoffe durch einen Pflanzenbewuchs in vielen Fällen stieg (zur Definition der Begriffe Reinigungsgrad und -effizienz vgl. Kap. 3.5.3). Jedoch konnte dies nicht für alle Schadstoffe beobachtet werden. Berücksichtigt man dagegen die ausströmenden Lösungsvolumina zur Erstellung von Analytbilanzen zwischen dem Zu- und dem Ablauf der Säulen, so wird ein signifikanter Einfluß der Helophytenpflanzen auf die Schadstoffentfernung deutlich. Die nach Gl. 3.2 berechneten Reinigungseffizienzen zeigen auf, daß nach dem Erreichen nahezu konstanter Analytkonzentrationen im Effluenten unbepflanzte, insterile Sandfilter zusammen genommen 69 % der aus 9 Verbindungen bestehenden Schadstoffmenge aus dem Modellabwasser entfernten. Mit *Phalaris arundinacea* bepflanzte Systeme wiesen hingegen eine durchschnittliche Reinigungseffizienz von 88 % auf.

Tab. 4.8: Der Einfluß des Pflanzenbewuchses auf die Analytkonzentrationen im Effluenten sowie die Reinigungseffizienz der Modellsysteme für ausgesuchte Kontaminanten (berücksichtigt sind nur Werte, die nach der Einstellung eines Fließgleichgewichtes erhalten wurden; Versuchsreihen mit FS-freien Modellabwässern)

Verbindung	C_{Zulauf} [mg/l]	ohne Helophyten		mit Helophyten		t-test ***
		C_{Ablauf}* [mg/l]	Effizienz** [%]	C_{Ablauf}* [mg/l]	Effizienz** [%]	
Tetrahydrothiophen	1	0,98	6,0	0,77	55,6	s.
2,5-Dimethylpyridin	1	0,04	96,6	0,00	100	n. s.
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1	0,89	13,5	0,99	42,2	s.
2,6-Dimethylphenol	1	0,02	98,3	0,05	97,6	n. s.
2,6-Dimethylchinolin	1	0,01	98,6	0,00	100	s.
Fluoren-2-amin	1	0,07	93,9	0,01	99,2	s.
Naphthalin	0,1	0,026	74,4	0,004	97,9	s.
Acenaphthylen	0,1	0,050	54,9	0,004	97,6	s.
Phenanthren	0,1	0,005	95,0	0,000	98,3	n. s.

*Mittelwerte der letzten 13 - 14 Versuchstage; rel. Standardabw. der Daten von 3 Säulen = 29 - 38 % (n = 9 bis 18)

**Berechnet nach Gl. 3.2; Mittelwerte der letzten 13 - 14 Versuchstage; rel. Standardabw. der Daten von 3 Säulen = 31 %

***Für den Vergleich der Reinigungseffizienzen ($P \leq 0,05$)

Ein Vergleich der erzielten Phenanthrenwerte (bepflanzte Systeme) aus Tab. 4.8 mit Literaturdaten zeigt eine gute Übereinstimmung. Letztere weisen in kaskadenartigen Pflanzenklärbecken eine Reduktion der Phenanthrenkonzentration auf 0,01 % des Ausgangswertes nach. Bereits 98 % des Phenanthrens werden im ersten Becken mit einer mittleren hydraulischen Verweilzeit von ca. 1,2 Tagen entfernt [Machate et al., 1997]. In einer weiteren Untersuchung wird bei einer theoretischen Verweilzeit von 1,4 - 2,7 Tagen ein Reinigungsgrad für Naphthalin, Acenaphthen und Phenanthren von 99 % angegeben [Machate et al., 1999]. Sowohl die PAK-Konzentrationen im Zulauf dieser Pflanzenkläranlage (durchschnittlich 60 - 520 µg/l), als auch die eingestellten Verweilzeiten liegen in der Größenordung der Werte der vorliegenden Arbeit (PAK-Konzentration jeweils 100 µg/l, mittlere theoretische Verweilzeit 2,1 Tage). Ausgehend von den vergleichbaren Untersuchungsergebnissen für die PAK wird angenommen, daß die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Laborsysteme eine Pflanzenkläranlage im technischen Maßstab gut simulieren können. Die gewonnenen Erkenntnisse für die übrigen, in der Literatur noch nicht berücksichtigten Schadstoffe (aromatische Heterozyklen, aliphatische 5-Ring-Verbindungen, Fluoren-2-amin) sind damit auf Anlagen im technischen Maßstab prinzipiell übertragbar.

Unter dieser Voraussetzung sind die bepflanzten Sandfiltersysteme zur Entfernung von unsubstituierten und substituierten PAK, aromatischen Stickstoffheterozyklen sowie Dimethylphenol aus Abwässern geeignet. Für sämtliche der genannten Verbindungen wird im Gegensatz zu unbepflanzten Systemen eine nahezu vollständige Elimination aus dem Modellabwasser erreicht. Dagegen existierten auch in bepflanzten Sandfiltersäulen keine wirkungsvollen Reinigungsmechanismen für Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon. Diese Ergebnisse stehen in Übereinstimmung zur Erkenntnis, daß gesättigte zyklische Kohlenwasserstoffe im allgemeinen schwer abbaubar sind, da die Ringspaltung ausschließlich kometabolisch erfolgen kann (siehe in Obst und Seibel, 1996; vgl. Kap. 2.2.2.2). Offensichtlich stellte auch der Eintrag von Wurzelexsudaten in die Sandsäulen keine zur Ringspaltung geeigneten Kosubstrate zur Verfügung (vgl. Kap. 2.2.2.3).

Wie in Kapitel 2.2.2.2 dargestellt, sind für diejenigen Schadstoffklassen, für die hohe Reinigungseffizienzen nachgewiesen wurden, eine Vielzahl von anaeroben und aeroben Abbauwegen bekannt. Um der Frage nachzugehen, ob tatsächlich biotische Prozesse einen Schadstoffdurchbruch durch die Filtersäulen verhinderten, wurde diejenige Versuchslaufzeit berechnet, die notwendig ist, um eine rein abiotisch dominierte Analytretardation im Modellsystem beobachten zu können. Erfolgt innerhalb dieses Zeitintervalls kein Schadstoffdurchbruch durch das Fließsystem, so kann auf biotische Prozesse geschlossen werden, da wesentliche Abdampfverluste ebenfalls auszuschließen sind (vgl. Kap. 4.2.1.2). Die Berechnung der dazu notwendigen R_B-Faktoren erfolgte unter Verwendung der mittels SPME bestimmten Verteilungskoeffizienten K_d am Sand (vgl. die Werte in Tab. 4.3) nach Gl. 2.7. Für bepflanzte Sandfiltersäulen wurde dabei berücksichtigt, daß nur im oberen Drittel der Sandsäule der Kohlenstoffgehalt und das Sorptionsvermögen signifikant zunahmen, d. h. für die unteren zwei Drittel wurden die K_d-Werte des unbewachsenen Sandes verwendet. Zum Vergleich mit den R_B-Werten erfolgte aus den Daten der Säulenversuche die Berechnung der Retardationsfaktoren R_S nach Gleichung 2.9 für diejenigen Schadstoffe, für die ein Durchbruch beobachtet wurde. Da in der Regel die Schadstoffkonzentrationen im Effluenten nicht die Zulaufwerte erreichten, wurde in Gleichung 2.9 für $V_{C/Co = 0,5\ (Analyt)}$ das akkumulierte Ablaufvolumen eingesetzt, bei dem die Analytkonzentration 50 % der maximalen Effluentkonzentration erreichte. Die erhaltenen R_B- und R_S-Werte sind in Tab. 4.9 dargestellt. Unter Berücksichtigung der innerhalb der Versuchszeiträume eluierten Effluentvolumina, die 21 (unbepflanzte Systeme) bzw. 17 Porenvolumen (bepflanzte Systeme) entsprachen, erfolgte für 6 - 7 der 9 organischen Schadstoffe innerhalb des auf der Grundlage von abiotischen Sorptionsgleichgewichten berechneten Zeitintervalls kein Durchbruch. Daraus läßt sich für diese Schadstoffe auf biotische Prozesse schließen, die einen Durchbruch der originären Kontaminanten verhinderte.

Tab. 4.9: Vergleich der aus statischen Versuchen und Säulenversuchen berechneten Retardationsfaktoren (R_B bzw. R_S) für die Analyten (R_S-Werte für Versuchsvarianten mit FS-freien Modellabwässern, die eluierten Effluentvolumina entsprachen 21 (ohne Helophyten) bzw. 17 (mit Helophyten) Porenvolumina)

Verbindung	ohne Helophyten		mit Helophyten	
	R_B*	R_S**	R_B*	R_S**
Tetrahydrothiophen	1,8	1,4	5,0	2,6
2,5-Dimethylpyridin	2,2	-	7,5	-
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,9	1,5	4,0	2,8
2,6-Dimethylphenol	2,6	1,5	5,8	-
2,6-Dimethylchinolin	16,6	-	24,2	-***
Fluoren-2-amin	12,0	-	29,0	-***
Naphthalin	2,3	-#	3,2	-
Acenaphthylen	4,0	-#	4,5	-
Phenanthren	8,6	-	9,5	-

*berechnet nach Gl. 2.7

**berechnet nach Gl. 2.9 (siehe Text); fehlen Angaben für R_S, so konnte aufgrund fehlender Analytdurchbrüche keine Berechnung erfolgen.

***Die R_S-Werte zeigen auf, daß die Versuchszeit, die einem eluierten Volumen von 17 Porenvolumen entsprach, theoretisch nicht ausreichend war, um Durchbruchskurven für diese Schadstoffe beobachten zu können. Jedoch erfolgte auch innerhalb von insg. 36 eluierten Porenvolumen kein signifikanter Durchbruch dieser Schadstoffe (vgl. Kap. 4.3.5).

#Naphthalin und Acenaphthylen zeigten einen unregelmäßigen Durchbruch durch die Filtersäulen (vgl. Anhang A-3), der nicht mit abiotischen Wechselwirkungen erklärt werden kann, so daß eine Berechnung der Retardationsfaktoren für diese Versuchsvariante nicht erfolgen konnte.

Für Tetrahydrothiophen, Trimethylcyclopentanon und Dimethylphenol zeigt ein Vergleich der R_B- und R_S-Werte eine gute Übereinstimmung. Die Ergebnisse belegen eine zu Versuchsbeginn von Sorptionswechselwirkungen dominierte Retardation dieser Schadstoffe in der Sandsäule. Geringfügig niedrigere R_S-Werte lassen sich damit begründen, daß in Fließsystemen aufgrund der Strömung die Einstellung der in statischen Experimenten vorliegenden Sorptionsgleichgewichte nicht erfolgt. Daraus resultiert eine geringere Retardation im Fließsystem [Schüth, 1994; Thomsen et al., 1999].

4.3.3 Der Einfluß von Helophyten auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme

4.3.3.1 Der Rhizosphäreneffekt

Für die verbesserten Reinigungseffizienzen der Modellsysteme mit Helophytenbepflanzung können im wesentlichen die pflanzliche Schadstoffaufnahme (vgl. Kap. 2.2.2.1) und eine aus dem Rhizosphäreneffekt resultierende Erhöhung des mikrobiellen Schadstoffabbaus (vgl. Kap. 2.2.2.3) verantwortlich sein. Zum Nachweis der mikrobiellen Aktivität in den Sandfiltersäulen erfolgte eine Bestimmung der Gesamtzellzahlen sowie der Abbauerzellzahlen für ausgesuchte Schadstoffe („spezifische Abbauer" für Naphthalin, Phenanthren und Dimethylphenol) im oberen Sand. Eine genaue Charakterisierung der Mikroorganismen in den Proben war nicht Gegenstand der Untersuchungen. In Lösungs- und Sandproben eindeutig nachgewiesen werden konnte jedoch *Pseudomonas putida*, ein klassischer Naphthalin-Abbauer. Ferner wurden von 11 Isolaten von wurzelnahem Sand 8 als Gram-negativ spezifiziert, 3 als Gram-positiv. Zwölf Isolate bzw. 36 Isolate von Wurzelproben ergaben ein Verhältnis von 8 Gram-positiv zu 4 Gram-negativ bzw. von 31 Gram-negativ zu 5 Gram-positiv. Diese Zahlen bestätigen die Erkenntnis, daß in der Rhizosphäre in der Regel Gram-negative Mikroorganismen überwiegen [Walton et al., 1994].

Die Analysendaten belegen eine Erhöhung der Gesamtzellzahlen innerhalb des Versuchszeitraumes in unbepflanzten und bepflanzten Sandfiltersäulen. Sowohl unter Anwendung der Acridinorangefärbung als auch mittels Bestimmung der KBE (Koloniebildenden Einheiten, vgl. Kap. 3.4) wurde eine Zunahme der Mikroorganismenzahlen um ca. 1 - 2 Größenordnungen registriert. Die ermittelten Gesamtzellzahlen in bepflanzten Sanden von ca. 10^7 - $10^8/g_{TS}$ (siehe Abb. 4.5 und Anhang A-1) sind vergleichbar mit Werten, die in kommunalen Pflanzenkläranlagen [FGU, 1997 und dort zitierte Literatur] oder in Kläranlagen zur Reinigung mineralölkontaminierter Abwässer [Salmon et al., 1998] erhalten wurden. In Ergänzung dazu ergaben Vergleichsanalysen sowohl für unbepflanzte als auch für bepflanzte Filter ein Verhältnis der Zellzahlen in oberen (0 - 20 cm) und unteren (40 - 60 cm) Sandschichten von ca. 6:1. Diese Zahlen korrelieren weitgehend mit dem höheren Kohlenstoffgehalt in oberen Sandschichten, der auf einen aufwachsenden Biofilm zurückzuführen ist (das Verhältnis der Sandkohlenstoffgehalte oben:unten betrug 3:1 bis 4:1, vgl. Anhang A-2).

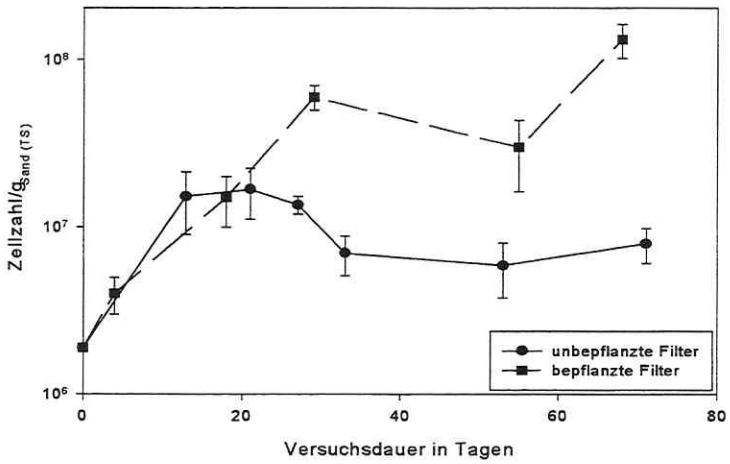


Abb. 4.5: Gesamtzellzahlen am Sand, bestimmt durch Acridinorangeanfärbung (gesamter Versuchszeitraum incl. Versuchsvariante mit FS-haltigen Modellabwässern; die Balken repräsentieren die Meßunsicherheit, ausgedrückt als rel. Standardabweichung vom Mittelwert von drei Säulen)

Nach 68 - 71 Versuchstagen lagen die Zellzahlen im Sand um den Faktor 4 - 12 (unbepflanzte Filter) bzw. 25 - 70 (bepflanzte Filter) über den Ausgangswerten des unbelasteten Sandes. Die registrierten Zellzahlen bestätigen, daß ein Pflanzenbewuchs zu erhöhten Mikroorganismenzahlen gegenüber Vergleichsexperimenten ohne Pflanzen führt (siehe eine Übersicht in Shimp et al., 1993, und Kap. 2.2.2.3).

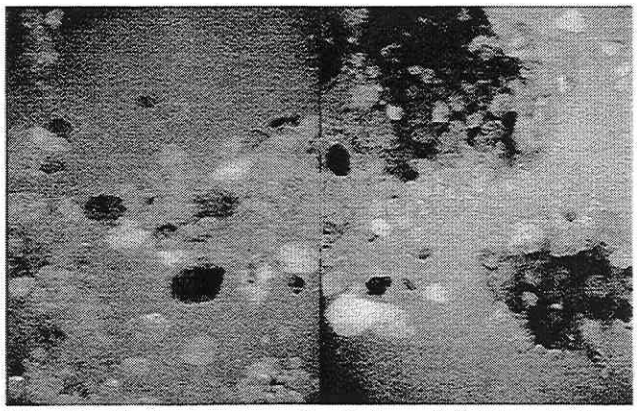


Abb. 4.6: Nachweis der mikrobiellen Aktivität mit einem Reduktionsindikator: links unbewachsener Sand, rechts bewachsener Sand (erhöhte mikrobielle Aktivität wird durch dunkle Flächen angezeigt)

Erwartungsgemäß führten erhöhte Zellzahlen auch zu einer gesteigerten mikrobiellen Aktivität. Wie Abb. 4.6 zu entnehmen ist, konnte unter Verwendung eines Indikators (ein Tetrazoliumsalz, vgl. Kap. 3.4), der sich bei Reduktion intensiv dunkel verfärbt, in Sandproben aus bepflanzten Filtersäulen eine stärkere Verfärbung gegenüber unbepflanzten Sanden registriert werden. Diese Verfärbung zeigt im Gegensatz zur Acridinorangeanfärbung (vgl. Abb. 4.5) ausschließlich aktive Mikroorganismen an. Innerhalb der Versuchszeiträume wurde außerdem eine signifikante Vermehrung von Mikroorganismen, die auschließlich mit Naphthalin, Phenanthren oder Dimethylphenol als Kohlenstoffquelle kultivierbar waren, nachgewiesen (vgl. Abb. 4.7). Aufgrund dieses Ergebnisses ist davon auszugehen, daß die für diese Schadstoffe registrierten hohen Reinigungseffizienzen (siehe Tab. 4.8) überwiegend auf eine mikrobielle Verwertung zurückzuführen sind (vgl. Kap. 4.4.3.1).

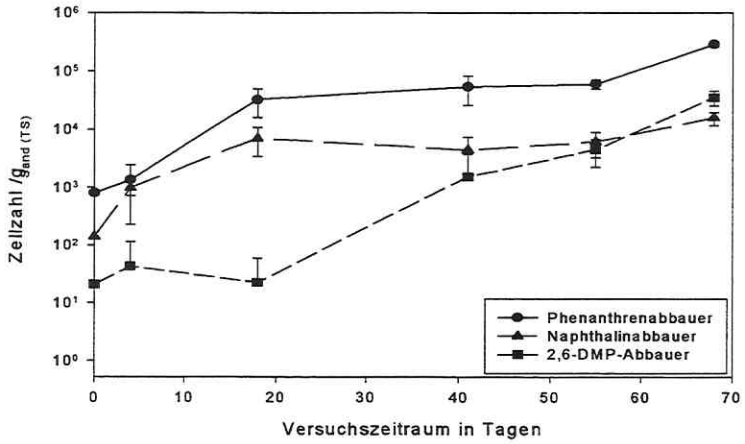


Abb. 4.7: Zellzahlen spezifischer Abbauer am Sand (bepflanzte Sandfiltersäulen; gesamter Versuchszeitraum incl. Versuchsvariante mit FS-haltigen Modellabwässern; die Balken repräsentieren die Meßunsicherheit, ausgedrückt als rel. Standardabweichung vom Mittelwert von drei Säulen)

Bei den entnommenen Sandproben handelt es sich bei den Versuchsreihen mit Helophyten um Mischproben von wurzelnahem und wurzelfernem Sand. Zur Quantifizierung des Rhizosphäreneffekts (zur Definition vgl. Kap. 2.2.2.3) erfolgten zum Versuchsende getrennte Probennahmen und -analysen, die eine um den Faktor 50 höhere Gesamtzellzahl in wurzelnahem Sand gegenüber wurzelfernem Sand ergab. Dieses Verhältnis ist vergleichbar mit publizierten Werten aus Untersuchungen zu Pflanze/Boden-Systemen, die zwischen 2 und über 100 liegen [Anderson et al., 1993]. Betrachtet man ferner die Zellzahlen spezifischer Abbauer (vgl. Tab. 4.10) in unterschiedlichen Proben, so wird deutlich, daß sich die Schadstoffverwerter bevorzugt in der Wurzelnähe bzw. an der Wurzel ansiedeln.

Tab. 4.10: Zahl kultivierbarer spezifischer Abbauer in unterschiedlichen Sandproben aus dem oberen Säulenbereich (0 - 20 cm) sowie an/in der Wurzel zum Versuchsende, Angaben in $1/g_{TS}$

spez. Abbauer für / Probe	Phenanthren	Naphthalin	2,6-Dimethylphenol
wurzelferner Sand	$2{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}0 \cdot 10^3$	$1{,}4 \cdot 10^4$
wurzelnaher Sand	$3{,}7 \cdot 10^5$	$1{,}4 \cdot 10^5$	$2{,}3 \cdot 10^5$
Wurzel	$1{,}5 \cdot 10^7$	$5{,}1 \cdot 10^5$	$3{,}4 \cdot 10^5$

In zahlreichen Untersuchungen, die den Einfluß eines Pflanzenbewuchses auf den Schadstoffabbau in Böden zum Gegenstand haben [Banks et al., 1999; Machate et al., 1997; Reilley et al., 1996; Schwab und Banks, 1994; Walton et al., 1994], korrelieren höhere Zellzahlen bzw. eine erhöhte mikrobielle Aktivität mit einem verstärkten Schadstoffabbau. Um der Frage nachzugehen, in welchem Maße dieser Einfluß des Pflanzenbewuchses einen erhöhten Schadstoffabbau in abwasserdurchströmten Sandfiltern zur Folge hat, sind gezielte Untersuchungen zur mikrobiellen metabolischen Abbauaktivität, z. B. mittels der Bestimmung der Enzymaktivitäten oder durch den Einsatz von Isotopentechniken erforderlich (siehe dazu Kap. 4.4 ff.).

4.3.3.2 Die Schadstoffaufnahme durch Pflanzen

Um zu klären, inwieweit die Pflanzen durch eine Schadstoffaufnahme zur Reinigungseffizienz der Modellsysteme beitragen, wurden am Versuchsende Pflanzenproben mit einer effektiven Extraktionsmethode (vgl. Kap. 2.5.2 und 3.3.2) extrahiert. In Tab. 4.11 ist die Wiederfindung der Analyten im Pflanzenmaterial nach einer zweimonatigen Versuchszeit angegeben. Es konnten durchschnittlich 0,9 % der im Versuch eingesetzten Analytgesamtmenge in Sproß und Wurzel wiedergefunden werden. Es ist ersichtlich, daß die Schadstoffaufnahme durch Pflanzen gering, aber für einige Analyten nicht zu vernachlässigen ist. Dies gilt insbesondere für Phenanthren, das stark in/an den Wurzeln sorbiert wird. Aus den Daten wird im Vergleich zur Tab. 4.12 deutlich, daß in der Regel höhere Schadstoffkonzentrationen in der Pflanzenwurzel im Vergleich zur Sandmatrix nachgewiesen wurden. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit höheren RCF-Werten im Vergleich zu den K_d-Werten der Schadstoffe (vgl. Kap. 4.1.3). Dennoch hatte aufgrund des Verhältnisses der Wurzelmasse zur Sandmasse (1:90 bis 1:125) die Akkumulation der in der vorliegenden Arbeit diskutierten Analyten in der Wurzel eine geringe Bedeutung.

Tab. 4.11: Schadstoffkonzentrationen im Pflanzenmaterial sowie Wiederfindung der Analyten in der Pflanze (in % von der eingesetzten Analytgesamtmenge) nach einem Versuchszeitraum von 68 Tagen*

Verbindung	Schadstoffkonzentration [mg/kg $_{TS}$]		Wiederfindung [%]**		
	Sproß	Wurzel	Sproß	Wurzel	Summe
Tetrahydrothiophen	0,7	0,7	0,03	0,03	0,06
2,5-Dimethylpyridin	29,4	11,2	1,34	0,37	1,71
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	34,1	0,2	1,58	0,01	1,59
2,6-Dimethylphenol	0,1	0,5	0,00	0,02	0,02
2,6-Dimethylchinolin	6,3	7,9	0,28	0,25	0,53
Fluoren-2-amin	0,02	52,8	0,00	1,62	1,62
Naphthalin	0,4	0,5	0,16	0,17	0,33
Acenaphthylen#	-	-	-	-	-
Phenanthren	0,2	9,4	0,10	2,89	2,99

*Dieser Versuchszeitraum beinhaltet die Versuchsvariante mit FS im Modellabwasser (vgl. Kap. 4.3.5)

**Summe von Sproß und Wurzel, mittlere rel. Standardabweichung der Werte von drei Säulen: 27 %

#Die Bestimmung von Acenaphthylen konnte durch Peaküberlagerungen mit pflanzenbürtigen Verbindungen im Gaschromatogramm nicht erfolgen

Mehrere Arbeitsgruppen haben unter Anwendung herkömmlicher Extraktionsverfahren oder der Radiotracertechnik gezeigt, daß die pflanzliche Schadstoffaufnahme aus kontaminierten Böden in vielen Fällen gegenüber dem mikrobiellen Abbau oder der Evapotranspiration unbedeutend ist. Für hydrophobe Organika wie Benzo[a]pyren [Banks et al., 1999], Anthracen und Pyren [Reilley et al., 1996] sowie weitere PAK [Schwab und Banks, 1994] beträgt der Massenanteil in der Pflanze weniger als 0,2 %. Entsprechend dem Verteilungskonzept [Grathwohl, 1990; Karickhoff et al., 1979] ist in den kohlenstoffarmen Filterbeeten von Pflanzenkläranlagen eine höhere Bioverfügbarkeit der Schadstoffe für die Pflanze zu erwarten und wird in den eigenen Untersuchungen durch die Wiederfindung von bis zu 3 % der Schadstoffe in der Pflanze bestätigt. Jedoch repräsentieren diese Werte möglicherweise nur einen Bruchteil der tatsächlich aufgenommen Analytmengen, da ohne die Anwendung der Isotopentechnik evtl. im Pflanzenmaterial gebildete Metabolite nicht vollständig erfasst werden können. Dies ist ein Grund dafür, warum aus den mittels Extraktionstechniken bestimmten Analytkonzentrationen in der Pflanzenmatrix die RCF und TSCF zur Beschreibung der pflanzlichen Stoffaufnahme (vgl. Kap. 2.2.2.1) nicht berechnet werden können (dies ist unter Anwendung der Radiotracertechnik für Phenanthren erfolgt, vgl. Kap. 4.4.4). Ferner kann in Systemen mit Sand- bzw. Bodenmatrix die

Bestimmung der zur Berechnung notwendigen Analytkonzentration in Lösung aufgrund geringer Analytkonzentrationen fehlerbehaftet sein. Vereinfachend wurde zur Diskussion der pflanzlichen Schadstoffaufnahme in Abhängigkeit von der Schadstoffhydrophilie die Analytkonzentration in der Pflanzenmatrix ins Verhältnis zur Analytkonzentration in der Zulauflösung gesetzt (vgl. Abb. 4.8).

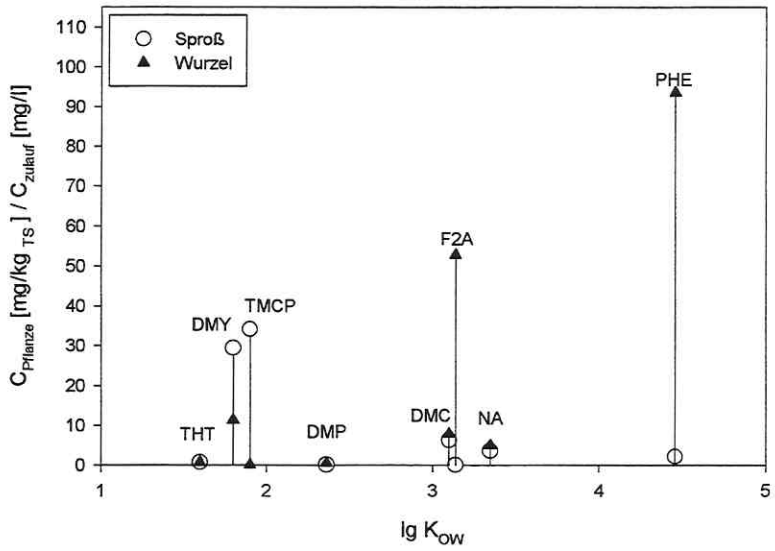


Abb. 4.8: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen in Sproß und Wurzel am Ende der Versuchsreihe im Verhältnis zur Zulaufkonzentration (Mittelwerte der Daten von 9 Pflanzen, rel. Standardabweichung 5 - 34 %)

Es ist ersichtlich, daß in Sproßproben überwiegend Schadstoffe mit einem niedrigen Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten in höheren Konzentrationen nachgewiesen werden, in Wurzelproben dagegen Verbindungen, die entweder eine höhere Hydrophobie oder die Befähigung zur Ausübung starker spezifischer Wechselwirkungen aufweisen (Stickstoffheterozyklen sowie Fluoren-2-amin, vgl. Kap. 4.1.2 und 4.1.3).

Nach dem von Briggs et al. entwickelten Modell ist die Aufnahme durch die Pflanze abhängig von der Schadstoffhydrophobie [Briggs et al., 1982] (vgl. Kap. 2.2.2.1). Lipophile Verbindungen werden zunächst an hydrophoberen Bestandteilen der Wurzel sorbiert und können anschließend nur in geringem Maße in den Transpirationsstrom eintreten und mit diesem in den Sproß gelangen. Die Autoren geben an, daß Verbindungen mit lg $K_{OW} > 4$ einen großen RCF (> 10), jedoch einen sehr kleinen TSCF aufweisen sollten. Dieses Modell wird prinzipiell durch die geringe Wiederfindung der Analyten mit lg $K_{OW} > 3$ im Sproß sowie die hohe

Phenanthrenanreicherung in der Wurzel bestätigt (vgl. Abb. 4.8). Umgekehrt folgt aus dem Modell, daß hydrophile Schadstoffe in der Wurzel in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden sollten, da sie mit dem Transpirationsstrom in den Sproß weitertransportiert werden. Dieses Modell setzt voraus, daß die Verbindungen nicht im ionischen Zustand vorliegen. Dimethylpyridin, das durch eine Protonierung am Stickstoffatom in den ionischen Zustand übergehen kann, zeigt eine große Abweichung von dem Modell und ist bezüglich seines K_{OW}-Wertes in unerwartet hohen Konzentrationen in der Wurzel nachweisbar (nach der von Briggs et al. aufgestellten lg RCF-lg K_{OW}-Korrelation folgt für diesen Analyten eine Schadstoffkonzentration in der Wurzel von max. 1,6 mg/kg $_{Feuchtmasse}$). Dies läßt auf starke Wechselwirkungen mit der Wurzelmatrix schließen. Vergleichbare Ergebnisse werden für Fluoren-2-amin (mittlere Hydrophobie) erzielt (nach Briggs et al. folgt eine max. Konzentration von 8,7 mg/kg $_{Feuchtmasse}$). Die hohe Anreicherung von Fluoren-2-amin in der Wurzel steht in Übereinstimmung mit Untersuchungsergebnissen, die für Verbindungen mit primären Aminogruppen eine kovalente Bindung im Wurzelgewebe postulieren [Bhadra et al., 1999; Burken und Schnoor, 1998; Thompson et al., 1998], sowie mit den Ergebnissen der SPME-Bestimmungen, die sehr hohe RCF für Fluoren-2-amin nachweisen (vgl. Kap. 4.1.3).

Briggs et al. sowie Burken und Schnoor geben ein Maximum der TSCF von ca. 0,8 für Verbindungen mit lg K_{OW} = 1,8 - 2,5 an [Briggs et al., 1982; Burken und Schnoor, 1998]. Daraus folgt, daß gemäß dieser Vorstellungen insbesondere Dimethylpyridin, Trimethylcyclopentanon und Dimethylphenol im Sproß in höheren Konzentrationen nachweisbar sein sollten. Während dies für die beiden Erstgenannten in den hier durchgeführten Experimenten zutraf, wurde Dimethylphenol im Sproß nur in sehr geringen Konzentrationen nachgewiesen. Dies ist auf die mikrobielle Metabolisierung von Dimethylphenol zurückzuführen, die indirekt sowohl in unbepflanzten als auch in bepflanzten Sandfiltersäulen nachgewiesen werden konnte (vgl. Abb. 4.4 und Kap. 4.3.3.1).

Vergleicht man die in Kap. 4.3.2 angegebenen Werte zu Schadstoffmengen und -konzentrationen im Effluenten unbepflanzter und bepflanzter Systeme, so wird deutlich, daß Pflanzensysteme nicht zu einer wesentlichen Verminderung der Ablaufkonzentrationen von Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon führen. Dennoch ist die Reinigungseffizienz für diese Schadstoffe signifikant erhöht. Dieses Ergebnis kann nur durch eine pflanzliche Schadstoffaufnahme erklärt werden (aus den vorliegenden Analysedaten folgt eine Aufnahme von ca. 20 - 35 % der eingesetzten Schadstoffmenge). Unter Berücksichtigung der niedrigen Schadstoffhydrophobie sowie der geringen Wiederfindung der Analyten in der Pflanzenmatrix wird daher eine teilweise Phytovolatisation der genannten Kontaminanten angenommen.

Zusammenfassend können diese erstmals mit Helophyten durchgeführten Untersuchungen zur pflanzlichen Aufnahme von Kontaminanten eines weiten Hydrophiliebereiches eine Übertragbarkeit des von Briggs et al. aufgestellten Modells grundsätzlich bestätigen. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß in Pflanzenkläranlagen zur Reinigung industrieller Abwässer die Schadstoffkonzentrationen in der Pflanzenmatrix überwacht werden sollten. Darüber hinaus ist für das genauere Verständis der Schadstoffaufnahme durch Helophyten aus dem Wurzelraum die Bestimmung der Phytoextraktion in Abhängigkeit von der Schadstoffhydrophobie, -abbaubarkeit und Befähigung der Kontaminanten zu spezifischen Wechselwirkungen unter Anwendung der Isotopentechnik dringend erforderlich.

4.3.4 Die Schadstoffsorption am Sand

Zur Bestimmung der Analytsorption am Sand wurden zum Ende des Versuches Sandanalysen im oberen, mittleren und unteren Drittel der Sandfiltersäulen unter Verwendung der ASE (vgl. Kap. 3.3.2) durchgeführt. Diese ergaben eine überwiegend im oberen Drittel der Sandsäulen (0 - 20 cm) vorherrschende Schadstoffsorption (vgl. Anhang A-2). In Tab. 4.12 sind die Analytkonzentrationen in den oberen Schichten der Filtersäulen sowie die aus den Analysendaten berechnete Analytwiederfindung in der gesamten Sandfiltersäule (Summe oben/mitte/unten) zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.12: Schadstoffkonzentrationen in der oberen Sandschicht (0 - 20 cm) sowie Wiederfindung der Analyten in der gesamten Sandfiltersäule (in % von der eingesetzten Analytgesamtmenge) nach 32 - 33 Versuchstagen

Verbindung	Analytkonzentration in der oberen Sandschicht* [mg/kg $_{TS}$]		Wiederfindung [%]*	
	unbepflanzt	bepflanzt	unbepflanzt	bepflanzt
Tetrahydrothiophen	0,03	0,01	0,5	0,1
2,5-Dimethylpyridin	3,32	2,64	30,0	29,3
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	0,03	0,01	0,5	0,1
2,6-Dimethylphenol	0,00	0,00	0,0	0,0
2,6-Dimethylchinolin	3,70	6,82	31,5	59,6
Fluoren-2-amin	2,97	3,43	25,3	30,4
Naphthalin	0,01	0,00	1,0	0,2
Acenaphthylen	0,05	0,01	6,0	0,5
Phenanthren	0,19	0,06	19,2	5,7

*Mittelwerte der Daten von drei Säulen, rel. Standardabweichung 12 - 59 %

Die Daten verdeutlichen, daß die hohen Reinigungseffizienzen der Modellsysteme für Dimethylpyridin und -chinolin sowie Fluoren-2-amin (siehe Tab. 4.8) im wesentlichen auf Sorptionswechselwirkungen dieser Kontaminanten mit der Sandmatrix beruhen, die zur Schadstoffakkumulation in den Sandfiltersäulen führt. Für diese Schadstoffe wurden auch mittels der statischen Sorptionsexperimente die höchsten Verteilungskoeffizienten K_d nachgewiesen, die sich auf spezifische Sorptionswechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, ionische Wechselwirkungen) zurückführen lassen (vgl. Kap. 4.1.3). Ferner werden die genannten Schadstoffe in bepflanzten Sandfiltern stärker sorbiert als in unbepflanzten. Dieses Ergebnis ist auf höhere Kohlenstoffgehalte im Wurzelraum (Faktor 1,3 - 1,7) zurückzuführen (vgl. Kap. 4.1.3; zu den Schadstoffkonzentrationen und Kohlenstoffgehalten in den einzelnen Sandschichten siehe Anhang A-2). Dagegen ist die Wiederfindung der PAK in bepflanzten Sanden trotz höherer Kohlenstoffgehalte gegenüber den unbepflanzten Kontrollgefäßen erniedrigt. Dieser Befund läßt auf biotische Wechselwirkungen schließen (K_{OC}-Konzept nicht gültig), die die PAK-Konzentrationen im Sand erniedrigen. Dieses Ergebnis steht in Übereinstimmung mit Untersuchungen zum PAK-Abbau in Pflanze/Boden-Systemen, in denen eine Abnahme der PAK-Konzentrationen im Wurzelraum von bis zu 44 % nachgewiesen werden konnte. Dies ist auf einen intensiven Umsatz der im Boden sorbierten PAK zurückzuführen.[Banks et al., 1999; Reilley et al., 1996; Schwab und Banks, 1994].

Dagegen steht die hohe Wiederfindung der Pyridin- und Chinolinderivate am Sand im Gegensatz zur einfachen mikrobiellen Verwertung von Stickstoffheterozyklen [Koenig und Andreesen, 1992]. Ein Interpretationsansatz ist, daß die Metabolisierung der Heterozyklen in der Regel mit einer Hydroxylierung in 2-Position beginnt [Blaschke et al., 1991; Schwarz et al., 1989] (vgl. dazu Abb. 2.7) und dadurch der Abbau von in 2-Position substituierten Chinolinen verhindert werden kann [Johansen et al., 1997]. Aus den in der vorliegenden Arbeit aufgestellten Analytbilanzen in den Modellsystemen geht jedoch hervor, daß der frei gelöste Anteil des 2,6-Dimethylchinolins und 2,5-Dimethylpyridins der mikrobiellen Metabolisierung zugänglich war. Dies resultiert aus der geringen Wiederfindung der genannten Schadstoffe in der Ablauflösung bepflanzter Filtersäulen sowie in der Pflanze, die zusammengenommen 0 - 6 % der eingesetzten Analytmenge entsprach (vgl. Anhang A-6). Aus diesem Grund muß eine Hemmung des mikrobiellen Abbaus angenommen werden, wenn Dimethylchinolin und Dimethylpyridin an der Sandmatrix sorbiert sind. Diese Hypothese wird durch weitere Untersuchungen bestätigt. So wird eine niedrigere Geschwindigkeit der Chinolinmineralisation verzeichnet (Abnahme um mehr als 95 %), wenn der Schadstoff im Gegensatz zur frei gelösten Form im sorbierten Zustand vorliegt [Smith et al., 1992].

Die Schadstoffbestimmungen im Sandmaterial ergeben, daß innerhalb des Versuchszeitraumes von ca. 2 Monaten die Akkumulation der stark retardierten Analyten in der Sandmatrix zunahm. Beispielsweise sind in oberen Schichten der bewachsenen Sandfiltersäulen nach einer zweimonatigen Versuchszeit höhere Analytkonzentrationen im Vergleich zu einer einmonatigen Versuchszeit festzustellen (Faktor 1,3 - 1,5). Darüber hinaus ist eine zunehmende Schadstoffakkumulation auch in mittleren und unteren Sandschichten nachweisbar. Dies führte zu einer im wesentlichen unveränderten Wiederfindung der Schadstoffe, bezogen auf die verwendete Analytgesamtmenge, im Filtermaterial (siehe Anhang A-2 und A-7). Die gewonnenen Ergebnisse verdeutlichen die Notwendigkeit, die Sorption von stark retardierten Schadstoffen in Pflanzenkläranlagen in die Bewertung der Reinigungseffizienzen mit einzubeziehen. Zu diesen Schadstoffen zählen, über hochhydrophobe Verbindungen hinaus, Kontaminanten, die aufgrund spezifischer Wechselwirkungen eine starke Sorption an der Sandmatrix aufweisen.

Für diese Fragestellung sind Berechnungen unter Verwendung von Verteilungskoeffizienten, die mittels statischer, abiotischer Sorptionsexperimente erhalten wurden, nicht hinreichend aussagefähig. Dies begründet sich darauf, daß in Pflanze/Boden/Mikroorganismen-Systemen durch konkurrierende biotische Prozesse die Einstellung von Sorptionsgleichgewichten erschwert wird. Die Verteilungskoeffizienten (vgl. Kapitel 4.1.3) können jedoch dazu dienen, die maximal erreichbare Schadstoffkonzentration im oberen Sandkörper näherungsweise, d. h. unter Vernachlässigung vorliegender Strömungsgeschwindigkeiten, zu berechnen und mit Analysendaten zu vergleichen[2]. Dafür ist die Annahme notwendig, daß im Zwischenkornvolumen der oberen Sandschichten aufgrund des kontinuierlichen Abwasserzustromes Analytkonzentrationen vorliegen, die denjenigen des Abwassers entsprechen. Darüber hinaus gilt die Voraussetzung, daß sich die abiotische Sorption im Gleichgewicht befindet. Dies kann auf der Basis der berechneten Retardationsfaktoren für die Analyten (vgl. Kap. 4.3.2), der hydraulischen Verweilzeit im Modellsystem sowie des betrachteten Versuchszeitraumes von zwei Monaten angenommen werden. Den Vergleich der berechneten mit den experimentellen Daten zeigt Tab. 4.13.

[2] Ein Vergleich der aus statischen, abiotischen Sorptionsexperimanten erhaltenen Verteilungskoeffizienten mit denen aus den Säulenversuchen ist nicht möglich, da letztere aus den in diesem Kapitel sowie den in Kapitel 4.3.3.2 genannten Gründen nicht berechnet werden können.

Tab. 4.13: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen in oberen Sandschichten (nach 68 Versuchstagen) mit den auf der Grundlage von Verteilungskoeffizienten berechneten Werten (siehe Text)

Verbindung	Analytkonzentration im Zulauf [mg/l]	lg K_d*	$C_{Sand, berechnet}$ [mg/kg $_{TS}$]	$C_{Sand, experimentell}$ [mg/kg $_{TS}$]**
2,5-Dimethylpyridin	1,0	0,57	3,72	3,4
2,6-Dimethylphenol	1,0	0,39	2,45	0,0
2,6-Dimethylchinolin	1,0	0,92	8,32	9,1
Fluoren-2-amin	1,0	1,13	13,49	5,1
Naphthalin	0,1	- 0,06	0,09	0,01
Acenaphthylen	0,1	0,05	0,11	0,01
Phenanthren	0,1	0,35	0,22	0,06

*Werte für mit *Carex gracilis* bewachsenen Sand, vgl. Kap. 4.1.3

**bepflanzter Sand, obere Sandschicht (0 - 20 cm)

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß eine Vielzahl der Analyten nicht die auf statischen Sorptionsgleichgewichten beruhenden maximalen Konzentrationen im Sand erreichten. Der Grund dafür ist offensichtlich die hohe mikrobielle Abbaurate für diese Schadstoffe, die zu einer schnellen Analytabreicherung im Abwasser führt. Dagegen belegen die Daten, daß die Schadstoffakkumulation der Stickstoffheterozyklen in oberen Sandschichten innerhalb des zweimonatigen Versuchszeitraumes abgeschlossen war. Eine weitere Erhöhung der Konzentration dieser Schadstoffe ist nur durch eine Anreicherung sorptionsaktiver organischer Substanz im Sand innerhalb längerer Versuchszeiten oder durch eine signifikante pH-Wert-Erniedrigung des Abwassers (vgl. Kap. 4.1.3) möglich.

4.3.5 Der Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme

Nach dem Verwenden FS-freier Modellabwässer innerhalb eines Zeitraumes von 32 bis 33 Tagen wurde dem Modellabwasser 20 mg/l Fuhrberg-Fulvosäure zugegeben. Dieses Vorgehen diente der Untersuchung des Huminstoff-Einflusses auf die Analytkonzentrationen im Effluenten der Modellsysteme. Die Analysenergebnisse zeigen, daß die Fulvosäure eine Vehikelfunktion für eine Vielzahl der Analyten aufweist. Das Ausmaß der Vehikelfunktion ist aufgrund der niedrigen Huminstoffkonzentration jedoch erwartungsgemäß gering[3]. Dies gilt insbesondere für bepflanzte Systeme. Übereinstimmend für beide Versuchsvarianten konnte dagegen für diejenigen Analyten,

[3] Dagegen konnte in unbepflanzten Systemen für Dimethylphenol und Fluoren-2-amin ein signifikanter Fulvosäureeffekt nachgewiesen werden (vgl. Anhang A-3). Für Dimethylpyridin wurde auf der Basis der Sandanalysen die Erhöhung der Analytkonzentration im Effluenten auf eine Desorption bereits an der Sandmatrix sorbierter Analytmoleküle zurückgeführt (vgl. Anhang A-2). Die Deutung dieses Befundes bedarf zukünftiger Untersuchungen.

die während der Versuchsvarianten mit FS-freien Lösungen nur zu einem geringen Anteil aus dem Modellabwasser entfernt wurden (Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon), eine niedrigere Analytkonzentration in den Ablauflösungen nachgewiesen werden. Zusammen genommen ist sowohl für unbepflanzte als auch für bepflanzte Systeme eine nahezu unveränderte mittlere Reinigungseffizienz der Systeme für die neun Kontaminanten zu verzeichnen. Eine Zusammenstellung der Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandfiltersäulen und der am Fulvosäurepolymer sorbierten Analytanteile im Modellabwasser zeigt Tab. 4.14. Die Ergebnisse verdeutlichen, daß bei der geringen Huminstoffkonzentration von 20 mg/l kein monokausaler Zusammenhang zwischen der Reinigungseffizienz der Modellsysteme und der Huminstoffzugabe besteht.

Tab. 4.14: Der Einfluß gelöster Fulvosäure im Modellabwasser auf die Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandfiltersäulen

Verbindung	Reinigungseffizienz* [%]				An DOM sorbierter Analytanteil [%] **	
	0 mg/l DOM	20 mg/l DOM	100 mg/l DOM	t-Test ***	20 mg/l DOM	100 mg/l DOM
Tetrahydrothiophen	55,6	68,7	61,5	s.	- #	- #
2,5-Dimethylpyridin	100	97,8	87,0	s.	0,9	4,5
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	42,2	48,6	40,9	s.	- #	- #
2,6-Dimethylphenol	97,6	75,9##	62,8	s.	0,6	2,8
2,6-Dimethylchinolin	100	100	100	-	1,6	7,5
Fluoren-2-amin	99,2	97,5	98,7	n. s.	9,5	34,3
Naphthalin	97,9	93,3	91,9	n. s.	1,0	4,9
Acenaphthylen	97,6	99,2	86,4	s.	2,4	10,9
Phenanthren	98,3	97,8	95,1	s.	6,2	24,7

*Berechnet nach Gl. 3.2; Mittelwerte von 9 - 19 Versuchstagen (Zeiträume mit nahezu konstanten Analytkonzentrationen im Effluenten, sowie von drei Säulen, rel. Standardabweichung durchschnittlich 15 % (n = 15)

**Berechnet unter Verwendung der Verteilungskoeffizienten K_{DOM} aus Tab. 4.2

***Vergleich der Werte für 100 mg/l FS mit den Werten für 20 mg/l FS

#Verteilungskoeffizienten K_{DOM} liegen für Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon nicht vor, vgl. Kap. 4.1.1

Als Ursache für die starke Abnahme der Reinigungseffizienz für Dimethylphenol müssen biotische Prozesse angenommen werden, da dieser Effekt bereits am Ende der Versuchsvariante ohne FS im Modellabwasser beobachtet werden konnte (vgl. Anhang A-5).

Eine Zunahme der Reinigungseffizienz für Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon kann prinzipiell auf einer verstärkten Retardation im Sand, einer verringerten pflanzlichen

Schadstoffaufnahme oder einem erhöhten mikrobiellen Schadstoffabbau beruhen (eine irreversible Bindung an die Fulvosäure kann infolge einer vollständigen Extrahierbarkeit dieser Analyten aus FS-haltigem Abwasser ausgeschlossen werden). Während auf der Basis der Sandanalysen eine stärkere Sorption der genannten Schadstoffe nicht nachgewiesen werden konnte (vgl. Anhang A-2), ist eine verminderte pflanzliche Schadstoffaufnahme aufgrund vergleichbarer transpirierter Lösungsvolumina innerhalb der jeweiligen Versuchszeiträume auszuschließen. Möglich ist deshalb, daß für diese gesättigten zyklischen Aliphaten derzeit unbekannte Wechselwirkungen zwischen der Fulvosäure, den Mikroorganismen und den Schadstoffen bestehen, die eine Metabolisierung fördern, z. B. die Fähigkeit von Huminstoffen, als Elektronenakzeptor zu wirken (vgl. dazu Kap. 2.3.3).

Zur Klärung der Fragestellung, ob eine Vehikelfunktion der Fulvosäure bei höheren FS-Konzentrationen zu signifikant geringeren Reinigungseffizienzen der Modellsysteme führt, wurde den bepflanzten Systemen Modellabwasser mit 100 mg/l Fulvosäure zugeführt. Das Ergebnis ist eine niedrigere Reinigungseffizienz für nahezu sämtliche Analyten. Dennoch existierte nach einer Erhöhung der Fulvosäurekonzentration von 20 auf 100 mg/l keine Korrelation zwischen der Analytsorption am FS-Molekül und der Änderung der Reinigungseffizienzen für die Schadstoffe (vgl. Tab. 4.14). Beispielsweise ist die Vehikelfunktion der Fulvosäure nicht für sämtliche der 9 verwendeten Analyten in dem Maße nachweisbar, wie sie auf der Basis abiotischer Verteilungsgleichgewichte resultieren sollte. Die Ergebnisse zeigen, daß der überwiegende Anteil der - zum Zeitpunkt des Zuströmens in die Modellsysteme - am FS-Polymer sorbierten Analytmoleküle während der Abwasserpassage durch die Sandfiltersäulen bioverfügbar bleibt und mikrobiell verwertet wird. Diese Erkenntnis ist übereinstimmend mit Untersuchungsergebnissen, die keinen signifikanten Einfluß von gelösten Huminstoffen auf den Naphthalinabbau nachweisen [Plaehn et al., 1999], sowie mit den Ergebnissen von Lesage et al. Sie weisen sowohl in künstlich kontaminierten Böden, als auch in gealterten realen Proben einen geringen Einfluß gelöster Huminsäure auf den mikrobiellen Abbau von Phenanthren, Pyren und Benzo[a]pyren nach. Die Untersuchungen belegen, daß eine signifikante Erniedrigung des mikrobiellen PAK-Abbaus in sandigen Böden erst ab einer DOM-Konzentration von 500 mg/l auftritt (Phenanthrenabbau um 10 % vermindert) [Lesage et al., 1999]. Diese und die in der vorliegenden Arbeit vorgestellten Ergebnisse lassen auch für Pflanzenkläranlagen erwarten, daß signifikant niedrigere Reinigungseffizienzen der Anlagen nur durch Huminstoffkonzentrationen von »100 mg/l im Abwasser verursacht werden. Sofern Abwässer mit HOM-Konzentrationen ab ca. 300 - 500 mg/l der Pflanzenkläranlage zugeführt werden, könnte die Vehikelfunktion der Huminstoffe in der Praxis durch längere hydraulische Verweilzeiten kompensiert werden.

4.3.6 Zusammenfassung der Ergebnisse der radiotracerfreien Versuche

Die Stoffbilanzen zwischen dem Zu- und Ablauf der Sandfiltersäulen zeigen gesteigerte Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandfiltersäulen für die verwendeten Schadstoffe im Vergleich zu unbepflanzten Kontrollen. Die mittlere Reinigungseffizienz beträgt 81 - 88 % gegenüber 69 - 70 %. Für Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon existierten in sämtlichen Versuchsreihen keine wirkungsvollen Mechanismen zur nahezu vollständigen Entfernung aus dem Modellabwasser. Die Reinigungseffizienz für diese Schadstoffe betrug durchschnittlich 53 % in Versuchsreihen mit bepflanzten Sandfiltersäulen im Vergleich zu 94 % für die übrigen Analyten (Mittelwerte aus sämtlichen Versuchsvarianten).

Eine alleinige Betrachtung der Reinigungseffizienzen unter Berücksichtigung der Stoffeigenschaften, z. B. der Hydrophobie, läßt keine Aussagen bezüglich der Wirkungsmechanismen, die zu einer Abnahme der Schadstoffmengen im Abwasser führen, zu. Die Analyse von Sand- und Pflanzenmaterial sowie die Bestimmung der Zellzahlen spezifischer Abbauer liefern wichtige zusätzliche Informationen. Dennoch kann eine umfassende Interpretation der Ergebnisse erwartungsgemäß nicht erfolgen, da biotische und abiotische Prozesse sich gegenseitig beeinflussen und gemeinsam zur Schadstoffentfernung beitragen. Die Analytwiederfindung in den Kompartimenten Ablauflösung, Sand und Pflanze stellt Abb. 4.9 zusammenfassend dar.

Die Analysenergebnisse der Sande belegen eine hohe Affinität der Stickstoffheterozyklen und Fluoren-2-amin zum Sand. Dies galt insbesondere bei der Verwendung von Pflanzen im System. Die genannten Schadstoffe wurden, unabhängig von der Fulvosäurekonzentration in Lösung, durchschnittlich zu 40 % im zuvor bepflanzten Sandmaterial wiedergefunden. In den Kontrollversuchen mit unbepflanzten Sandfiltersäulen beträgt dieser Wert 22 %. Dieses Ergebnis ist auf ein aufgrund der Rhizodeposition erhöhtes Sorptionsvermögen bewachsener Sande zurückzuführen, was durch die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten an Sanden in statischen Experimenten belegt werden konnte (vgl. Kap. 4.1.3).

Im Pflanzengewebe wurden für fünf der Schadstoffe (Stickstoffheterozyklen, Fluoren-2-amin sowie Trimethylcyclopentanon und Phenanthren) hohe bis sehr hohe Konzentrationen von bis zu 53 mg/kg_{TS} festgestellt. Die Akkumulation in Wurzel- und Sproßproben ist von der Hydrophobie sowie der Fähigkeit der Kontaminanten, spezifische Wechselwirkungen einzugehen, abhängig. Aufgrund der im Vergleich zur Sandmasse geringen Pflanzenmasse ist die Analytwiederfindung in den Pflanzen (0,1 % bis 3 %) für die Gesamtbilanz relativ unbedeutend.

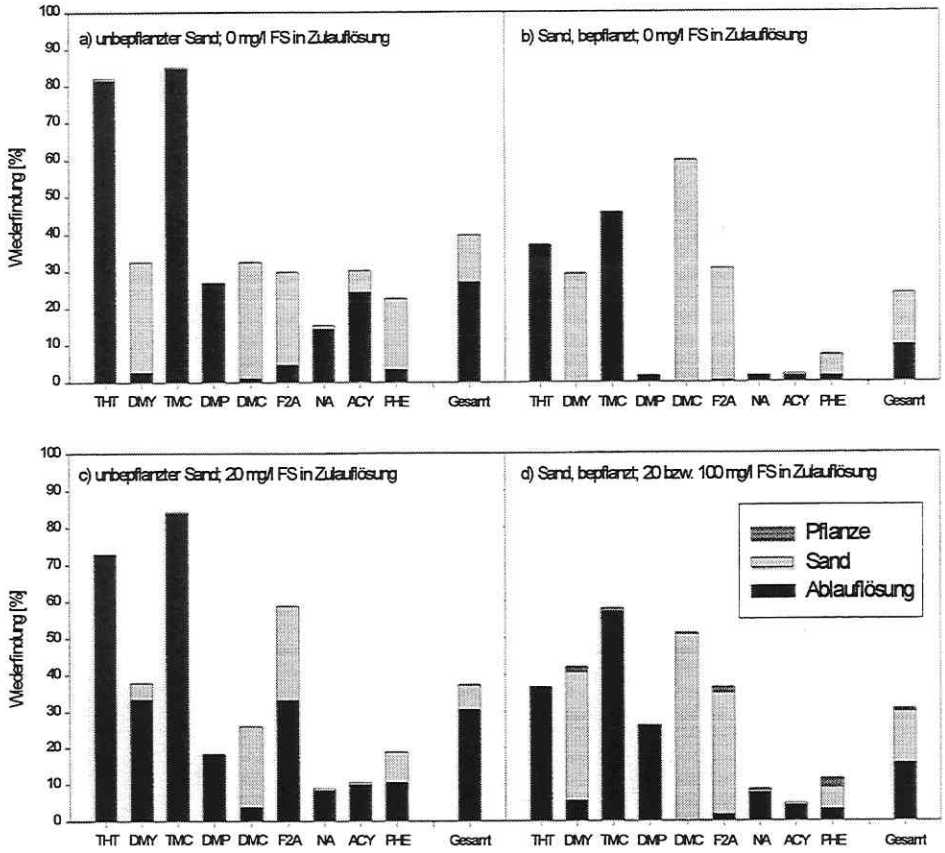


Abb. 4.9: Wiederfindung der Schadstoffe in den Kompartimenten Lösung, Sand und Pflanze (in % von der eingesetzten Schadstoffgesamtmenge; die Analyse der Pflanzen konnte nur am Ende der Versuchsvariante mit FS in der Zulauflösung erfolgen, vgl. Kap. 3.5.2)

Bei den angewandten Analysenverfahren sind für die Analyten Bilanzlücken von 16 - 91 % in Versuchen mit unbepflanzten Kontrollen sowie von 41 - 98 % bei der Verwendung bepflanzter Sandfiltersäulen zu verzeichnen. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse mit sterilen Systemen, die eine nahezu vollständige Bilanzierbarkeit der Schadstoffe sowie geringe Evaporationsverluste in den verwendeten Modellsystemen belegen, können die unvollständigen Analytbilanzen in Versuchsreihen unter unsterilen Bedingungen zwei Ursachen haben. Zum einen kann dafür eine mikrobielle oder pflanzliche Metabolisierung, zum anderen eine Schadstoffaufnahme durch die Pflanze mit anschließender Transpiration verantwortlich sein. Eine Qualifizierung und Quantifizierung dieser Prozesse war im verwendeten Versuchssystem mit den eingesetzten Analysemethoden nicht zweifelsfrei möglich. Jedoch ergaben Tests auf spezifische Abbauer für Naphthalin, Phenanthren und Dimethylphenol hohe Zellzahlen dieser Mikroorganismen und

belegen damit eine mikrobielle Verwertung der genannten Schadstoffe. Aus den Bestimmungen der Gesamtzellzahlen sowie der Anwendung eines Reduktionsindikators geht ferner ein hoher mikrobieller Stoffumsatz im Modellsystem, insbesondere in bepflanzten Systemen, hervor.

Gesteigerte Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandsäulen für Tetrahydrothiophen und Trimethylcylcopentanon im Vergleich zu unbepflanzten Kontrollen sind überwiegend auf der Schadstoffaufnahme mit dem Transpirationsstrom zurückzuführen. Da die Wiederfindung der Schadstoffe in der Pflanze gering war, kann eine teilweise Volatisation dieser Organika über die Blattoberfläche angenommen werden.

Unter Berücksichtgung sämtlicher Untersuchungsergebnisse kann eine Einteilung der Schadstoffe in die drei folgenden Gruppen vorgenommen werden:

1. Unsubstituierte PAK mittlerer Hydrophobizität und Alkylphenole: Ausgeprägte mikrobielle Verwertung der Kontaminanten, geringe Akkumulation am Sandmaterial und hohe Reinigungseffizienz der Modellsysteme (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol).

2. Alkylsubstituierte Stickstoffheterozyklen und benzoannelierte Amine: Mikrobieller Abbau möglich, jedoch starke Sorptionswechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen und/oder ionische Wechselwirkungen) mit der Sandmatrix. Desweiteren wurden hohe Reinigungseffizienzen der Modellsysteme erzielt (2,5-Dimethylpyridin und 2,6-Dimethylchinolin, Fluoren-2-amin).

3. Aliphatische zyklische Verbindungen: Keine wirkungsvollen Abbaumechanismen, jedoch mikrobieller Abbau nicht unmöglich. Wesentlicher Prozeß der Schadstoffentfernung ist die Phytoextraktion (Tetrahydrothiophen, 2,4,4-Trimethylcyclopentanon).

Diese Ergebnisse verdeutlichen die unterschiedlichen Charakteristika der Modellschadstoffe hinsichtlich der Prozesse, die zur Abreicherung der Kontaminanten aus dem Abwasser führen. Eine differenzierte Betrachtung bzw. Untersuchung der im Abwasser enthaltenen Hauptkomponenten ist deshalb für den effizienten Betrieb von Pflanzenkläranlagen zu Sanierungszwecken unerläßlich.

Bei den durchgeführten Analysen konnte ein sehr heterogener Einfluß von Huminstoffen auf die Reinigungseffizienzen der Modellsysteme registriert werden. Aus der Zugabe der Fulvosäure in einer Konzentration von 20 mg/l in der Zulauflösung resultierten in sämtlichen Versuchsreihen sowohl erhöhte als auch verminderte Schadstoffkonzentrationen im Effluenten. Während die gelöste Fuhrberg-Fulvosäure für die Mehrzahl der Schadstoffe die Mobilität im System geringfügig steigerte (Vehikelfunktion), wurden sowohl bei der Verwendung unbepflanzter als

auch bepflanzter Sandfiltersäulen für Tetrahydrothiophen und Trimethylcyclopentanon erhöhte Reinigungseffizienzen nachgewiesen. Zur Erklärung dieses Befundes wird auf in der Literatur beschriebene, den mikrobiellen Schadstoffabbau fördernde Eigenschaften der Huminstoffe verwiesen. Eine Erhöhung der Fulvosäurekonzentration von 20 auf 100 mg/l in der Zulauflösung bepflanzter Systeme führte zu verminderten Reinigungseffizienzen für acht der neun verwendeten Modellschadstoffe. Die Ergebnisse zeigen jedoch, daß der überwiegende Analytanteil der zunächst am Huminstoffpolymer sorbierten Moleküle während der Abwasserpassage durch die Filtersäulen mikrobiell verwertet werden kann. Grundsätzlich ist in Pflanzenkläranlagen ein geringer Einfluß von gelösten Huminstoffen auf die Reinigungseffizienz zu erwarten, sofern die DOM-Konzentration 100 mg/l nicht wesentlich überschreitet.

Da die Anwendung der Isotopentracertechnik weitere Informationen bezüglich der Transpirationsverluste, der Quantifizierung der Mineralisation und der summarischen Erfassung des isotopenmarkierten Analyten inklusive dessen Metabolite und Abbauprodukte liefern kann, wurde die Radiotracertechnik mit dem ^{14}C-Isotop angewendet. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in den folgenden Kapiteln beschrieben.

4.4 Umsetzung und Verbleib von 9-^{14}C-Phenanthren in Modellpflanzenkläranlagen

Die Ergebnisse der radiotracerfreien Säulenversuche (siehe Kap. 4.3 ff.) belegen eine gesteigerte Reinigungseffizienz bepflanzter Filterkörper im Vergleich zu unbepflanzten Kontrollgefäßen. Die Mechanismen, die zu dieser Effizienzsteigerung führen, können ohne die Anwendung der Isotopentechnik nicht beschrieben werden. Zur weitergehenden Aufklärung der zur Schadstoffumsetzung- und -verteilung relevanten Prozesse, die zur Entfernung von Kontaminanten aus dem Abwasser führen, erfolgte die Durchführung von Radiotracerversuchen inklusive der Anwendung von Gaswechselmeßtechniken in einer eigenständigen, geschlossenen Versuchsanlage (vgl. Kap. 3.6.2). Als ^{14}C-markierte Verbindung diente ein mikrobiell leicht verwertbarer Schadstoff mittlerer Hydrophobizität (Phenanthren). Darüber hinaus wurde eine weitere Helophytenart, die in Pflanzenkläranlagen zum Einsatz kommt (Schilf), verwendet. Der Vorteil von Schilf gegenüber dem Rohrglanzgras ist ein nicht diffusionlimitierter, „aktiver" Gastransport im Pflanzengewebe, der zu einem höheren Sauerstoffeintrag in den Wurzelraum führen kann (vgl. Kap. 2.2.2.3). Als nachteilig erwies sich das schlechte Schilfwachstum unter Laborbedingungen. Die möglichen Ursachen dafür sind sehr vielfältig, z. B. eine leichte Stickstoffmangelversorgung oder die Unverträglichkeit von Schilf mit kohlenstoffarmem Sandmaterial. Zur Verbesserung des Schilfwachstums wurden vor Versuchsbeginn die Pflanzen auf kohlenstoff- und nährstoffreichem Moorboden angezogen. Dennoch war aufgrund eines

langsamen Schilfwachstums innerhalb des Versuchszeitraumes eine geringere Transpiration (41 - 50 % der Lösungsvolumina) im Vergleich zu Rohrglanzgras zu verzeichnen (72 - 76 %).

Die Durchführung der Radiotracerversuche erforderten im Vergleich zu den tracerfreien Säulenversuchen einige experimentelle Änderungen. Der wesentliche Unterschied bestand in der Zusammensetzung des Modellabwassers, das in den Tracerversuchen ausschließlich 9-^{14}C-Phenanthren als Schadstoff enthielt, und dessen Zugabe diskontinuierlich (einmalig 50 ml/d) erfolgte. Ferner betrug die theoretische hydraulische Verweilzeit in den Radiotracerversuchen 6 Tage im Vergleich zu 1,6 Tagen in den radiotracerfreien Versuchen. Aus diesen Gründen wurden zunächst anhand der Reinigungseffizienzen für den originären Schadstoff Phenanthren die Modellsysteme verglichen. Die Phenanthrenanalysen der Ablauflösungen unter Anwendung von flüssig/flüssig-Extraktionen (Hexan) mit nachfolgender GC/MS ergaben für die Modellsysteme der radiotracerfreien Versuche Reinigungseffizienzen von 95,0 - 98,3 % (vgl. Kap. 4.3.2). Die in den Tracerversuchen verwendeten Modellsysteme erreichten leicht erhöhte Reinigungseffizienzen von 96,2 - 99,8 % (siehe Kap. 4.4.1), die vermutlich auf die längere Verweilzeit zurückzuführen sind (vgl. dazu Kap. 2.2.2). Aufgrund ähnlicher Reinigungseffizienzen der Modellsysteme ist ein Vergleich der Ergebnisse aus den radiotracerfreien mit denen der Radiotracerversuche möglich.

4.4.1 Die Reinigungseffizienz der Modellsysteme für Phenanthren und dessen Abbauprodukte

Bei der Betrachtung der spezifischen ^{14}C-Aktivitäten der Effluenten wird deutlich, daß ein Durchbruch des 9-^{14}C-Phenanthrens bzw. radioaktiver Phenanthrenabbauprodukte durch die Sandfiltersäulen innerhalb der ersten zwei bis drei Versuchswochen erfolgte (siehe Abb. 4.10). Innerhalb des sich anschließenden Zeitraumes von bis zu einem Monat sind die Werte nahezu konstant (vgl. Anhang B-2). Dieses Ergebnis bestätigt die Erfahrungen mit kommunalen Pflanzenkläranlagen, bei denen innerhalb längerer Beobachtungszeiträume große Differenzen bezüglich der Reinigungswirkung unter der Voraussetzung gleichbleibender Versuchsparameter nur durch variierende Pflanzengrößen oder jahreszeitliche Schwankungen zu verzeichnen sind [FGU, 1997; Geller, 1998].

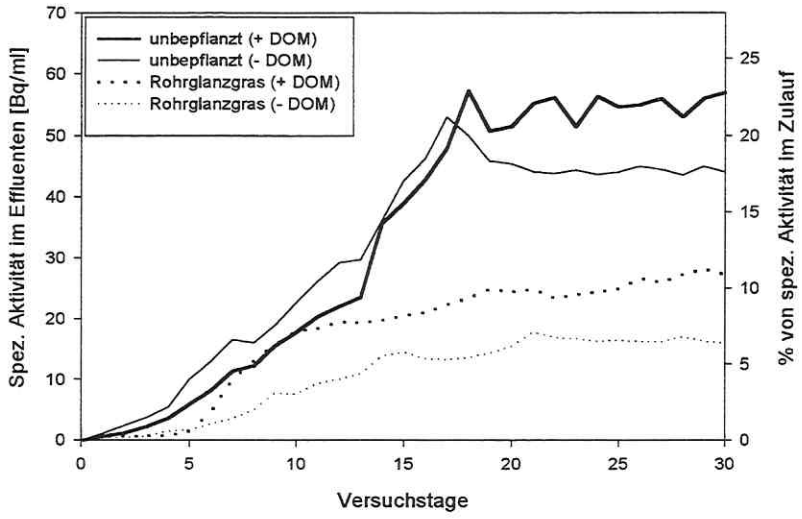


Abb. 4.10: Spezifische ^{14}C-Aktivität in den Ablauflösungen der Modellsysteme (Mittelwerte aus n = 3, rel. Standardabweichung durchschnittlich 15,1 %)

Die mittels der spezifischen ^{14}C-Aktivitäten berechneten Reinigungseffizienzen der Modellsysteme für ^{14}C-Verbindungen sind in Tabelle 4.15 dargestellt. Bepflanzte Filtersysteme ereichen aufgrund geringerer Effluentvolumina (durch Transpirationsverluste) und verringerter spezifischer ^{14}C-Aktivitäten in den Ablauflösungen im Vergleich zu den unbepflanzten Kontrollen eine nahezu vollständige Entfernung des 9-^{14}C-Phenanthrens und radioaktiver Abbauprodukte aus dem Modellabwasser. Wie aus den Daten ferner hervorgeht, hat die Fulvosäure im Gegensatz zu einem Pflanzenbewuchs auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme einen geringen Einfluß. Dies steht in Übereinstimmung zu den radiotracerfreien Versuchsreihen (vgl. Kap. 4.3.5). Als Ursache für die geringfügig niedrigere Reinigungseffizienz der mit Schilf bepflanzten Systeme gegenüber den Versuchsvarianten mit Rohrglanzgras ist das geringere Schilfwachstum anzunehmen, das sowohl höhere Ablaufvolumina verursacht, als auch zu einer vergleichsweise niedrigen Bodenatmung führt (vgl. Kap. 4.4.3.1).

Tab. 4.15: Der Einfluß eines Pflanzenbewuchses und der gelösten Fulvosäure auf die Reinigungseffizienzen der Modellsysteme für ^{14}C-Verbindungen (Phenanthren incl. Abbauprodukte) sowie auf die spezifischen ^{14}C-Aktivitäten und Phenanthrenkonzentrationen in den Ablauflösungen

	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
Reinigungseffizienz [%]*	98,2	97,3	97,2	93,8	83,7	79,2
Spezifische ^{14}C-Aktivität [Bq/ml] in der Ablauflösung**	16,3	25,4	11,8	30,5	44,4	54,4
mittlere berechnete Phenanthrenkonzentration*** [µg/l]	6,6	10,3	4,8	12,3	17,9	22,0
mittlere extrahierbare Phenanthrenmenge [µg/l]#	0,5	1,1	0,3	0,9	3,6	3,8

*Berechnet aus der spezifischen ^{14}C-Aktivität unter Berücksichtigung der Ablaufvolumina, Mittelwerte von 3 Säulen im Versuchszeitraum 19. bis 30. Tag; rel. Standardabweichung 3 - 25 %, im Mittel 15,1 %; alle Änderungen der Reinigungseffizienz sind statistisch signifikant mit $P \leq 0,05$

**Zulauf = 247 Bq/ml; Mittelwerte von 3 Säulen im Versuchszeitraum 19. bis 30. Tag; rel. Standardabweichung 2 - 29 %

***Berechnet aus der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Ablauflösungen

#fl/fl-Extraktionen mit Hexan

Ein Vergleich der anhand der spezifischen ^{14}C-Aktivitäten berechneten theoretischen Phenanthrenkonzentrationen mit den tatsächlich mittels Hexan aus den Ablauflösungen extrahierbaren Phenanthrenmengen (siehe Tab. 4.15) zeigt einen signifikanten Unterschied. Dies weist auf einen großen Anteil radioaktiver Abbauprodukte im Effluenten hin. Zur Differenzierung der im Effluenten vorhandenen Phenanthrenmenge in a) sorbiert an Mikroorganismen und/oder Fulvosäure und b) frei gelöst wurden sowohl flüssig/flüssig-Extraktionen unfiltrierter Lösungsproben (d. h. Bestimmung des Phenanthrengesamtgehaltes in der wässrigen Phase), als auch HPLC-Analysen der Effluentproben (Bestimmung ausschließlich des frei gelösten Anteils) durchgeführt. Während die Phenanthrengesamtmengen in den Ablauflösungen bis zu 3,8 % der im Zulauf enthaltenen Menge erreichen (vgl. Tab. 4.15), ergeben die HPLC-Analysen, daß in sämtlichen Versuchsreihen die freie Phenanthrenkonzentration in den Lösungsproben max. 0,1 % der Zulaufkonzentration beträgt. Die ^{14}C-Aktivitäten im Effluenten repräsentieren somit im wesentlichen

- an Mikroorganismen und/oder Fulvosäure sorbierte ^{14}C-Verbindungen (Phenanthren und/oder Abbauprodukte; für Mikroorganismen ist auch im Zuge des Stoffwechsels ein Einbau von ^{14}C-Verbindungen in die Biomasse möglich) bzw.
- frei gelöste ^{14}C-markierte Phenanthrenabbauprodukte einschließlich $^{14}CO_2$.

Diese Ergebnisse zeigen, daß eine ausschließliche Analyse der originären Schadstoffe zur Beurteilung der Reinigungswirkung von Filterbeeten nicht ausreichend ist. In den nachfolgenden Kapiteln wird unter Berücksichtigung der Phenanthrenabbauprodukte der Frage nachgegangen, wie sich die Faktoren Pflanzenbewuchs der Sandfiltersäulen sowie gelöste Huminstoffe im Modellabwasser auf die Schadstoffumsetzung und -verteilung im System auswirken.

4.4.2 Art der ^{14}C-Pfade und Intensität des ^{14}C-Austrags aus dem Modellsystem

Die Anwendung der Radiotracertechnik in Kombination mit Gaswechselmeßtechniken in geschlossenen Laborsystemen ermöglichte die Bestimmung sämtlicher ^{14}C-Austragspfade aus dem System. Der mit dem Modellabwasser in das Versuchssystem eingebrachte Radiotracer konnte entweder in Form gelöster ^{14}C-Verbindungen im Effluenten oder in Form gasförmigen ^{14}C-Phenanthrens bzw. gasförmiger ^{14}C-Abbauprodukte aus der Sandfiltersäule eliminiert werden. In Tab. 4.16 ist die Aktivitätsbilanz für die Modellsysteme, die über einen Versuchszeitraum von 30 - 50 Tagen mit Modellabwasser beschickt wurden, zusammenfassend dargestellt.

Tab. 4.16: Der Einfluß eines Pflanzenbewuchses sowie gelöster Huminstoffe (DOM) auf Umsetzung und Verteilung von 9-^{14}C-Phenanthren und dessen Abbauprodukten im Modellsystem (die Angaben beziehen sich auf den gesamten Versuchszeitraum; Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität in % von der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität*)

	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
$^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum**	42,6	47,0	47,0	52,1	32,8	40,1
Sandfiltersäule***	28,7	22,4	21,3	23,3	38,1	31,1
Pflanze#	15,5	10,4	13,3	9,3	-	-
Ablauflösung**	1,8	2,7	1,8	4,7	10,6	10,8
Sonstiges##	1,8	3,1	3,6	4,8	3,7	4,3
Summe	90,4	85,6	87,0	94,2	85,2	86,3

*Mittelwerte aus n = 3

**Die Wiederfindung bezieht sich auf den gesamten Versuchszeitraum von 32 - 50, d. h. einschließlich des Zeitraumes, innerhalb dessen sich das System noch nicht im Gleichgewicht befand

***Summe aus wurzelnahem und wurzelfernem Sand sowie Wurzel/Sand-Wasserextrakt und Papierfilter (vgl. Anhang B-1)

#Summe aus Wurzel, Sproß und Wurzel-Ethanolwaschlösung (Letzteres zur Entfernung locker sorbierter Verbindungen)

##Summe aus Zwischenkornvolumen, Sproßraum-CO_2 und sorbierten ^{14}C-Verbindungen an Glasgefäßen und Schläuchen

Der wesentliche Austragspfad für den Radiotracer aus dem Modellsystem besteht in der Freisetzung von $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum. Daraus läßt sich eine ausgeprägte mikrobielle Mineralisation des Phenanthrens in der Sandfiltersäule der Modellsysteme ableiten (vgl. dazu auch die Ergebnisse der Bestimmung von Phenanthrenabbauer-Zellzahlen in Kap. 4.3.3.1), die die hohen Reinigungseffizienzen der Modellsysteme für Phenanthren erklärt.

Die Sorption ^{14}C-markierter Verbindungen in der Sandfiltersäule ist neben der Freisetzung von $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum der signifikanteste Schadstoffpfad. Die ^{14}C-Aktivitätswiederfindung in der Pflanze nimmt hingegen einen geringeren Anteil ein. Ferner zeigen die Ergebnisse, daß bei der Verwendung bepflanzter Sandfiltersäulen weder der Effluent noch die Freisetzung von $^{14}CO_2$ über den Sproß ein wichtiger Austragspfad ist. Während die Wiederfindung im Effluenten max. 4,7 % der ^{14}C-Gesamtaktivität beträgt (vgl. Tab. 4.16), können im CO_2 des Sproßraumes max. 0,06 - 0,09 % der ^{14}C-Aktivität nachgewiesen werden (siehe Anhang B-1). Unter Berücksichtigung des Verhältnisses der entnommenen Gasaliquote zum Gesamtvolumen des Sproßraumes (vgl. Kap. 3.6.2) entsprechen diese Werte einer $^{14}CO_2$-Freisetzung über den Sproß von max. 1 - 2 %.

Das Abdampfen von Phenanthren oder dessen Metaboliten über die Sand- oder Blattoberfläche als möglicher Austragspfad für den Radiotracer ist nicht nachweisbar. Die Analysen der Gasvolumina über dem Bodenraum sowie im Sproßraum auf flüchtige, in Silikonöl sorbierbare Organika ergibt keinerlei Wiederfindung von ^{14}C-Aktivität. Darüber hinaus konnte keine Sorption von hydrophoben, radioaktiven Verbindungen an der Innenfläche der PVC-Kammer nachgewiesen werden. Die verwendeten Methoden (siehe Kap. 3.6.3) weisen jeweils eine Nachweisgrenze auf, die weniger als 0,5 % der eingesetzten Phenanthrengesamtmenge entsprach. Daraus folgt, daß im Gegensatz zur Freisetzung flüchtiger organischer Schadstoffe aus Pflanze/Hydroponikkultursystemen, z. B. von Trichlorethylen oder Nitrobenzen [Burken und Schnoor, 1998; Doucette et al., 2000; McFarlane und Pfleeger, 1990; Newman et al., 1997], die Phytovolatisation von Phenanthren nicht zur Reinigungseffizienz von Pflanze/Boden-Systemen beiträgt. Diese Ergebnisse stimmen mit den theoretischen, aufgrund von Verteilungsgleichgewichten berechneten Werten überein. So kann für das Abdampfen eines flüchtigen Schadstoffes aus der Zwischenkornlösung das Henrysche Gesetz zur Beschreibung der Verteilung zwischen wässriger und gasförmiger Phase angewandt werden [Bliefert, 1997]. Am Beispiel von Phenanthren folgt unter Anwendung der in Tab. 3.1 angegebenen Henry-Konstante und des im System vorliegenden Volumenverhältnisses der wässrigen und gasförmigen Phase (vgl. Kap. 3.6.2), daß im Modellsystem der im Gasraum vorliegende Phenanthrenanteil << 1 % von der Phenanthrengesamtmenge ist. Analog dazu läßt sich die Verteilung eines Schadstoffes zwischen der pflanzlichen Sproßmatrix und dem umgebenden Gasraum über den

Verteilungskoeffizienten K_{MXA} beschreiben (vgl. Kap. 2.2.2.1). K_{MXA} kann bei bekanntem Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten (K_{OA}) nach $\lg K_{MXA} = 0{,}82 + 0{,}668 \cdot \lg K_{OA}$ [Welke et al., 1998] abgeschätzt werden[4]. Wie Untersuchungsergebnisse zeigen, kann K_{MXA} sowohl vom Lipidgehalt der Pflanzen als auch von der verwendeten Pflanzenart (bei vergleichbarem Lipidgehalt) abhängig sein [Böhme et al., 1999]. Für die Mehrzahl der untersuchten Ackerpflanzen variiert der Verteilungskoeffizient jedoch nur unwesentlich, so daß eine Übertragung der gewonnenen Erkenntnisse auf Helophyten zulässig erscheint. Unter Verwendung des K_{OA}-Wertes für Phenanthren ($\lg K_{OA} = 7{,}47$; Tremolada et al., 1996) folgt nach Welke et al.: $\lg K_{MXA} = 5{,}81$. Dies ist gleichbedeutend mit einem weit auf der Seite der pflanzlichen Matix vorliegenden Verteilungsgleichgewicht. Für das in der vorliegenden Arbeit verwendete Modellsystem würde, auch unter der Annahme einer vollständigen pflanzlichen Phenanthrenaufnahme und -verlagerung in den Sproß, eine Schadstoffmenge im Sproßgasraum des Modellsystems von << 1 % bezüglich der Phenanthrengesamtmenge resultieren. Die Ergebnisse der hier vorgestellten Radiotracerversuche bestätigen die unter der Verwendung physiko-chemischer Stoffdaten berechnete, geringe Phytovolatisation von Phenanthren. Weitergehende Untersuchungen mit Analyten, die sowohl eine zum pflanzlichen Transport in den Sproß geeignete Hydrophilie ($\lg K_{OW} = 1{,}8$ - $2{,}5$; vgl. Kap. 2.2.2.1), als auch niedrige Oktanol-Luft-Verteilungskoeffizienten aufweisen, können zur Klärung der Fragestellung beitragen, ob die Phytovolatisation für weitere Inhaltsstoffe industrieller Abwässer von Bedeutung ist.

4.4.3 Umsatz sowie Sorption des Phenanthrens und dessen Abbauprodukte in der Sandfiltersäule

4.4.3.1 Die Phenanthrenmineralisation

Die hohe ^{14}C-Wiederfindung im $^{14}CO_2$ über dem Bodenraum steht in Übereinstimmung mit verschiedenen Untersuchungen zum Abbau von PAK in Boden/Pflanze-Systemen, in denen eine gute mikrobielle Verwertung des Phenanthrens nachgewiesen wird (siehe eine Übersicht in Walton et al., 1994). Wie Abb. 4.11 zu entnehmen ist, nahm die Mineralisierungseffizienz der Modellsysteme innerhalb der ersten 10 - 15 Versuchstage zu und blieb für bepflanzte Sandfiltersäulen anschließend annähernd konstant. Ab diesem Zeitpunkt konnte ein signifikanter Unterschied der Werte von bepflanzten und unbepflanzten Filtersäulen festgestellt werden.

---

[4] Streng genommen ist ein solcher Ansatz substanzklassenspezifisch (vgl. Kap. 2.3.2). Die von Welke et al. aufgestellte Korrelation basiert auf den Daten von 38 Verbindungen unterschiedlicher Substanzklassen und erreicht ein überraschend befriedigendes Bestimmtheitsmaß von $r^2 = 0{,}81$.

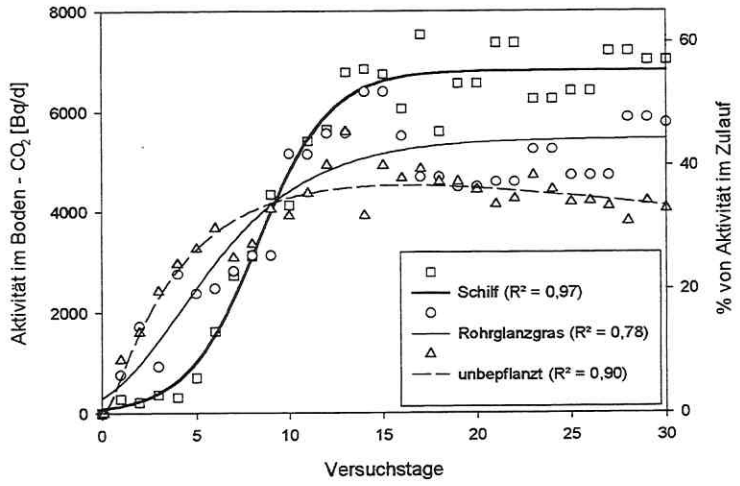


Abb. 4.11: ^{14}C-Aktivitäten im freigesetzten Kohlendioxid aus dem Bodenraum (Versuchsreihen ohne Fulvosäure in Lösung; jeweils Mittelwerte aus n = 3, mittlere rel. Standardabweichung 20 %)

Die Analyse der Sandfiltersäulen nach unterschiedlichen Versuchszeiträumen (9 - 50 Tage) ergibt, daß aufgrund der im Filtersand zunehmenden Phenanthrenmineralisation das Verhältnis

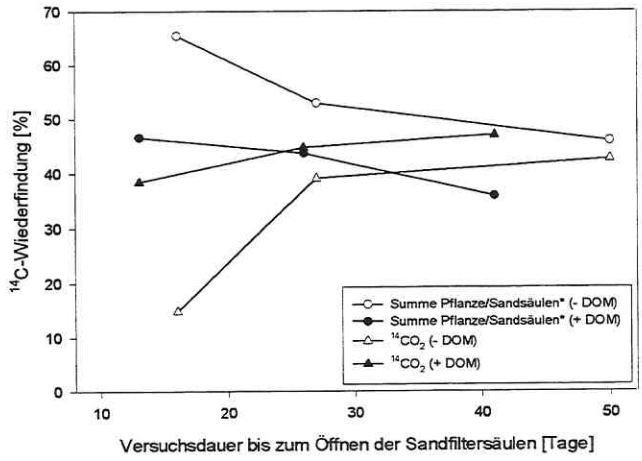


Abb. 4.12: Zeitliche Abhängigkeit der ^{14}C-Verteilung im Modellsystem unter Verwendung von Rohrglanzgras (*inklusive Waschlösungen, vgl. Anhang B-1)

der Wiederfindung in der Sandfiltersäule (einschließlich der Pflanze) zur $^{14}CO_2$-Freisetzung aus dem Bodenraum abnimmt (vgl. Abb. 4.12).

Auf der Basis dieser Ergebnisse ist anzunehmen, daß die Sorption bzw. kovalente Bindung von Phenanthren und seinen Abbauprodukten an die Sand- und Pflanzenmatrix langfristig weder zu einer Kontamination von Pflanzenkläranlagen mit Phenanthren noch mit Phenanthrenabbauprodukten führen wird. Jedoch sind weitere Untersuchungen mit längerer Dauer erforderlich, um dies zu verifizieren.

Die differenzierte Untersuchung des Phenanthrenabbauweges im Modellsystem war nicht Gegenstand dieser Arbeit. Es ist jedoch von einem intrazellulären, vollständigen oxidativen Abbau des Phenanthren-Ringgerüstes auszugehen. Dies läßt sich damit begründen, daß

- Untersuchungen zu kommunalen Pflanzenkläranlagen einen überwiegend aeroben Abbau von Organika durch Bakterien aufzeigen und dagegen die Pilze weder direkt (intrazellulär) noch indirekt, z. B. über ausgeschiedene Peroxidasen, signifikant zum Schadstoffabbau beitragen (vgl. Kap. 2.2.2, dadurch ist Abbauweg 3 in Abb. 2.6 ausgeschlossen),
- die Freisetzung von $^{14}CO_2$ aus 9-^{14}C-Phenanthren ausschließlich über eine Ringspaltung erfolgen kann,
- die über eine einleitende Hydroxylierung stattfindende oxidative Ringspaltung des Phenanthrens zu mikrobiell leicht verwertbaren Di- und Hydroxycarbonsäuren führt [Agteren et al., 1998; Obst und Seibel, 1996] (vgl. Abb. 2.6).

Die Ergebnisse der durchgeführten ^{14}C-Bestimmungen im Gasraum zeigen eine signifikante Erhöhung dieser oxidativen Phenanthrenumsetzung durch einen Pflanzenbewuchs. Vergleicht man die $^{14}CO_2$-Aktivitäten im Zeitraum vom 12. - 30. Versuchstag (siehe Abb. 4.11), so sind die aus Sand/Pflanze-Systemen freigesetzten $^{14}CO_2$-Aktivitäten um 8 - 50 % höher gegenüber den Werten der unbepflanzten Kontrollgefäße. Im Verlauf längerer Versuchszeiträume unter Verwendung bepflanzter Sande (max. 50 Tage) kann ein weiterer Anstieg um bis zu 8 % verzeichnet werden. Hingegen ist in Versuchsreihen mit unbepflanzten Sanden eine langsame Abnahme der $^{14}CO_2$-Aktivität im Bodengas ab dem 14. bis 20. Tag zu registrieren (vgl. Abb. 4.11 und Anhang B-3).

Tab. 4.17: Die Beeinflussung der ^{14}C-Aktivität im freigesetzten CO_2 aus dem Bodenraum durch einen Pflanzenbewuchs der Filtersande sowie DOM in der Zulauflösung (Mittelwerte im Versuchszeitraum 12. - 30. Tag)*

	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
$^{14}CO_2$-Aktivität in % von der Zulaufaktivität	42,1	52,1	53,9**	52,1**	36,0	48,2

*Mittelwerte nach dem Erreichen nahezu konstanter Analysenwerte und von drei Säulen; rel. Standardabweichung 6 - 37 %, im Mittel 20,0 %

**statistisch nicht signifikant verschieden ($P > 0,05$)

Die in der Literatur am häufigsten diskutierten Einflüsse der Pflanzen auf den Schadstoffabbau sind die Rhizodeposition sowie der pflanzliche Sauerstoffeintrag (vgl. Kap. 2.2.2.3). Im Rahmen der Tracerversuche galt es mittels weitergehender Analysen zu untersuchen, ob der pflanzliche Eintrag organischer Verbindungen mitverantwortlich für einen höheren Phenanthrenumsatz ist. Dazu wurde die aerobe Bodenatmung anhand der Bestimmung des freigesetzten CO_2 gemessen. Gemäß der Hypothese, daß die wurzelbürtigen Organika als zusätzliche Kohlenstoffquelle und als Kosubstrat dienen können, sollte ihr Eintrag in den Wurzelraum bei ausreichender Sauerstoffversorgung zu einer erhöhten aeroben Bodenatmung und damit zum verstärkten Abbau von Schadstoffen führen [Aprill und Sims, 1990; Fletcher und Hegde, 1995; Shimp et al., 1993; Walton et al., 1994].

Diese Hypothese wird durch die experimentellen Ergebnisse bestätigt. Für bepflanzte Säulen ist eine größere Freisetzung von Kohlenstoff in Form von CO_2 im Vergleich zu den unbepflanzten Kontrollen zu verzeichnen. Die Kohlenstoffreisetzung steigt innerhalb des Versuchszeitraumes aufgrund des Pflanzenwachstums an und erreicht Werte von bis zu 36 mg C/d (vgl. Anhang B-4). Dagegen nehmen die aus unbepflanzten Kontrollgefäßen freigesetzten Kohlenstoffmengen im Versuchszeitraum von 6 mg C/d auf durchschnittlich 3 - 4 mg C/d ab (vgl. Abb. 4.13).

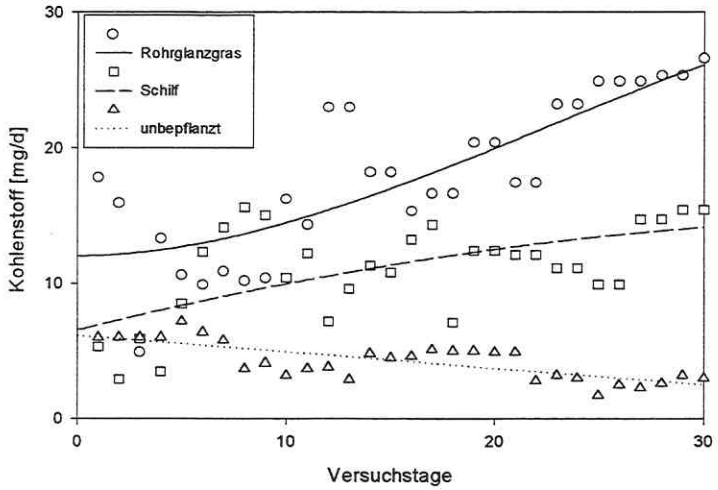


Abb. 4.13: Aus dem Bodenraum freigesetzte Kohlenstoffmengen (gebunden in Kohlendioxid; fulvosäurefreie Versuchsvarianten)

Die Kohlenstoffbilanz zwischen dem Eintrag in das Modellsystem (durch die Zulauflösung) und dem Austrag (durch CO_2) zeigt, daß die aus bepflanzten Sandfiltersäulen täglich freigesetzte Kohlenstoffmenge 4 - 9 fach über der täglich zugeführten Menge liegt. Dagegen wird bei der Verwendung von unbepflanzten Sanden nahezu ein Gleichgewicht zwischen dem Ein- und Austrag erreicht (vgl. Tab.4.18). Eine Erhöhung der mikrobiellen Bodenatmung ist in diesen Modellsystemen ohne zusätzliche C-Quellen nicht möglich.

Tab. 4.18: Vergleich des Kohlenstoffeintrages in die Sandfiltersäulen durch die Zulauflösung mit dem Kohlenstoffaustrag durch die Bodenatmung (Angaben in [mg C/d])

	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
C-Eintrag durch Ethanol*	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1
C-Eintrag durch DOM	-	2,4	-	2,4	-	2,4
C-Austrag durch CO_2**	18,0	16,6	11,0	12,2	4,1	5,2
Differenz (C-Austrag - C-Eintrag)***	15,9	12,1	8,9	7,7	2,0	0,7

*Der Ethanoleintrag resultiert aus dem verwendeten Lösungsmittel für 9-^{14}C-Phenanthren

**Mittelwerte der Tage 0 - 30

***unberücksichtigt bleibt in dieser Rechnung das im Luftvolumen des Gaskreislaufes (ca. 100 ml) befindliche CO_2 (entspricht ca. 0,2 mg C/d) sowie der C-Eintrag durch Phenanthren (enspricht 0,47 µg C/d)

Die höhere Bodenatmung in den bepflanzten Sandfiltersäulen kann sowohl auf einer Wurzelatmung als auch auf einer mikrobiellen Veratmung einer pflanzlichen C-Rhizodeposition beruhen, die zusammen als pflanzenbürtige Atmung bezeichnet werden. Die Summe der pflanzenbürtigen Atmung kann durch Differenzmessung bestimmt werden, indem die freigesetzten Kohlenstoffmengen aus den Kontrollgefäßen (Veratmung des Ethanols und der Fulvosäure) von den Werten der bepflanzten Filtersande abgezogen werden [Klimanek, 1995]. Aus den Daten in Tab. 4.18 folgt, daß die pflanzenbürtige Atmung ca. 11 - 14 (Rohrglanzgras) bzw. 7 mg C/d (Schilf) freisetzt. Die Bestimmung der - für den Schadstoffabbau bedeutsamen - mikrobiellen Veratmung der Rhizodeposition ist problembehaftet, da für Helophytensysteme derzeit nicht bekannt ist, wie hoch das Verhältnis der reinen Wurzelatmung und der mikrobiellen Veratmung der Rhizodepositionsprodukte ist. Zur Abschätzung dieses Verhältnisses können jedoch die Ergebnisse spezifischer Radiotracerexperimente mit Ackerpflanzen herangezogen werden, die einen Anteil der Wurzelatmung von 33 - 50 % beschreiben [Merbach et al., 1996]. Ausgehend von diesen Daten beträgt die Kohlenstoffreisetzung aufgrund der mikrobiellen Veratmung der Rhizodepositionsprodukte in den Modellsystemen durchschnittlich 2 - 7 mg C/d. Durch die Bestimmung der Bodenatmung kann somit indirekt der Eintrag von verwertbaren Organika, die als Substrat oder Wachstumssubstrat für die kometabolische Schadstoffverwertung den Abbau in der Rhizosphäre fördern können, in den Wurzelraum der Helophyten belegt werden. Mit Hilfe dieser Methode gelingt erstmals ein Nachweis über die Ursachen der unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Schadstoffmetabolisierung in bepflanzten und unbepflanzten Versuchssystemen. Zwar kann z. B. ein höherer PAK-Umsatz im Wurzelraum durch die Bestimmung der PAK-Konzentrationen im Boden, der mikrobiellen Aktivität oder der $^{14}CO_2$-Freisetzung im Vergleich zu unbepflanzten Kontrollen nachgewiesen werden [Aprill und Sims, 1990; Banks et al., 1999; Reilley et al., 1996; Schwab und Banks, 1994], jedoch läßt sich daraus die Rhizodeposition als Ursache für einen pflanzlich beeinflußten, beschleunigten Schadstoffabbau nicht ableiten. Dies erfordert einen Vergleich der Bodenatmung mit dem Schadstoffumsatz im Laborsystem, d. h. im konkreten Fall dieser Arbeit über den Vergleich der CO_2-Freisetzung aus dem Bodenraum (Tab. 4.18) mit der Phenanthrenmineralisation ($^{14}CO_2$-Freisetzung, Tab. 4.17). Die ermittelten Ergebnisse belegen einen signifikanten Zusammenhang zwischen der durch die Pflanzen hervorgerufenen erhöhten Bodenatmung und dem gesteigerten Schadstoffabbau. Darüber hinaus konnte durch ein Zusatzexperiment eine schnelle Abnahme des mikrobiellen Schadstoffabbaus bei verminderter Rhizodeposition nachgewiesen werden: Ausgangspunkt dieses Experiments war die Erkenntnis, daß der Umfang der Rhizodeposition, durch die 10 - 50 % des photosynthetisch fixierten Kohlenstoffs in den Boden übergehen [Helal und Sauerbeck, 1989; Swinnen et al., 1994], maßgeblich von der Länge der Photoperiode abhängig ist. Beispielsweise hat eine Verringerung der Periode von 16 auf 12 h bei der

Verwendung von Weizen- und Gerstepflanzen eine Abnahme der Rhizodeposition von 33 - 40 % auf 17 - 25 % des photofixierten Kohlenstoffs zur Folge [Whipps, 1984]. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen führte in den Modell-Pflanzenkläranlagen das Abschalten der Pflanzenbeleuchtung für drei Tage zu einer sofortigen Minderung der CO_2-Freisetzung um ca. 20 - 30 %. Dies hatte eine verringerte Phenanthrenumsetzung um ca. 30 % zur Folge (vgl. Abb. 4.14). Die $^{14}CO_2$-Aktivität erreichte Werte, die mit denen unbepflanzter Kontrollen vergleichbar sind (siehe Anhang B-2). Zusammenfassend zeigen die Ergebnisse, daß der pflanzliche Eintrag mikrobiell verwertbarer Kohlenstoffverbindungen einen wesentlichen Einfluß auf die Phenanthrenmineralisation im Wurzelraum der Helophyten/Sand-Systeme hat. Die Ergebnisse bestätigen somit die auf theoretischen Überlegungen beruhenden Annahmen zum Einfluß der Pflanzen auf den Schadstoffabbau (vgl. Kap. 2.2.2.3) sowie die Ergebnisse der radiotracerfreien Versuche (siehe Kap. 4.3.2).

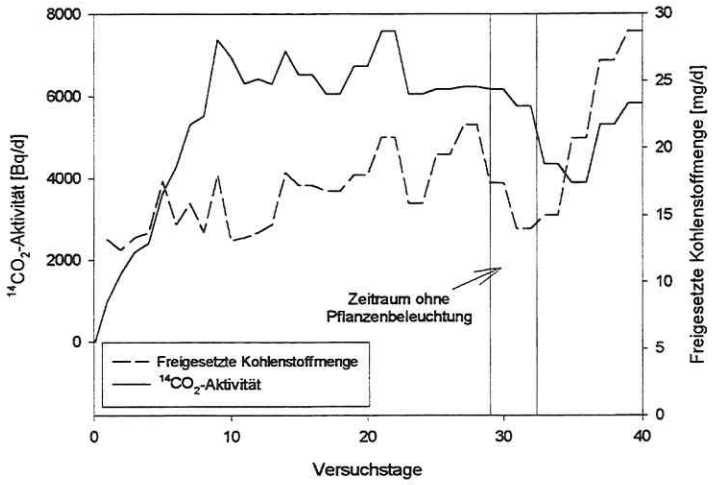


Abb. 4.14: Einfluß der Photosyntheseaktivität auf die Freisetzung von Kohlenstoff (gebunden in CO_2) bzw. $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum (Versuchsreihe Rohrglanzgras/fulvosäurefreie Lösungen)

Ein zweiter, in der Literatur diskutierter Ansatz für den Einfluß der Pflanzen auf den Schadstoffabbau ist der Eintrag von Sauerstoff in den Wurzelraum (vgl. Kap. 2.2.2.3). Zur Abschätzung des Sauerstoffeintrages durch die Helophyten in das System kann ein Vergleich der Redoxpotentiale der Ablauflösungen dienen. In den Radiotracerversuchen betrugen die Redoxpotentiale (E_H) der Ablauflösungen + 320 mV (Schilf-Systeme), + 270 mV (Rohrglanzgras-Systeme) sowie + 240 mV (unbepflanzte Sandfiltersäulen; jeweils Mittelwerte der letzten 8 - 22 Versuchstage, T = 19 - 22°C). Aus diesen Werten ließe sich aufgrund

vergleichbarer Versuchsparameter (Lösungstemperatur, -zusammensetzung usw.) ein Sauerstoffeintrag in den Wurzelraum ableiten. Darüber hinaus würden die Ergebnisse in Übereinstimmung zu vergleichenden Studien stehen, die einen höheren Sauerstoffeintrag in den Wurzelraum durch diejenigen Helophytenarten nachweisen, die gegenüber dem Rohrglanzgras über einen aktiven Gastransport verfügen [Steinberg und Coonrod, 1994]. Unter dieser Annahme bestätigen die Redoxpotentiale unter Berücksichtigung der Daten zur Phenanthrenumsetzung in den Modellsystemen (vgl. Tab. 4.17) die Hypothese, daß insbesondere Helophytenarten mit aktiven Gastransportmechanismen (neben Schilf z. B. auch Rohrkolben (*Typha latifolia* L.), siehe in Sebacher et al., 1985) durch einen hohen Sauerstoffeintrag in die Rhizosphäre den Schadstoffabbau begünstigen können. Jedoch sollten die genannten Werte vorsichtig interpretiert werden, da erstens die Unterschiede der Redoxpotentiale nicht sehr groß sind und zweitens die Bedeutung des Sauerstoffeintrages für den Schadstoffumsatz im Wurzelraum derzeit in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Mögliche Ursachen dafür liegen in den experimentellen Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Sauerstoffeintrages in die Boden- bzw. Zwischenkornlösung und dessen Vergleich zu unbepflanzten Kontrollversuchen [Armstrong et al., 1990; Sorell und Armstrong, 1994; Steinberg und Coonrod, 1994]. Die Vielzahl der Untersuchungstechniken führte zu widersprüchlichen Angaben bezüglich des Sauerstoffeintrages über die Schilfwurzeln, die von 0,02 [Brix, 1990] bis 5 - 12 $g/d/m^2_{Beetfläche}$ [Armstrong et al., 1990] reichen. Brix geht davon aus, daß die Extrapolation der gemessenen Werte auf das gesamte System aufgrund hoher Sauerstoffkonzentrationsgradienten fehlerbehaftet ist [Brix, 1994]. Dies kann insbesondere in Systemen mit Boden- oder Sandkörpern, in denen die Gradienten durch geringe Massenflüsse relativ stabil sind, zu Fehlern führen. Steinberg und Coonrod sowie Yamasaki gehen aufgrund ihrer Studien davon aus, daß das Redoxpotential das Gesamtsystem besser beschreibt, da in das System eingebrachter Sauerstoff sofort veratmet wird und nicht in gelöster Form nachweisbar ist [Steinberg und Coonrod, 1994; Yamasaki, 1984]. Möglicherweise ist dadurch in den radiotracerfreien Säulenversuchen kein signifikanter Unterschied der Sauerstoffkonzentrationen der Ablauflösungen bepflanzter und unbepflanzter Systeme nachweisbar (vgl. Kap. 4.3.1). Zur Erhöhung der Reinigungseffizienz von Pflanzenkläranlagen sind in Zukunft weitere vergleichende Untersuchungen notwendig, um die einzusetzenden Helophytenarten und -sorten gezielt, insbesondere aufgrund ihrer Befähigung zum Eintrag von Sauerstoff (sowie Kohlenstoffverbindungen) in den Wurzelraum, auswählen zu können. Eine weiterreichende Aufklärung der Prozesse könnte durch Untersuchungen erfolgen, die neben Redoxpotential-, pH- und Sauerstoffmessungen in Lösung eine Sauerstoffbilanzierung im gesamten System (siehe dazu Brix, 1990) einschließen.

Wie aus Tab. 4.16 und 4.17 ersichtlich, ist eine weitere Einflußgröße auf den Schadstoffabbau das Einbringen gelöster Fulvosäure mit dem Abwasser in das Modellsystem. Im Vergleichszeitraum vom 12. - 30. Versuchstag ist durch DOM im Modellabwasser die Phenanthrenmineralisation um durchschnittlich 24 % (Rohrglanzgras-Versuchsreihen) bzw. 34 % (unbepflanzte Kontrollen) gegenüber den fulvosäurefreien Versuchsvarianten erhöht (vgl. Tab. 4.17). In Schilfsystemen hatte die im Modellabwasser gelöste Fulvosäure innerhalb des genannten Versuchszeitraumes keine statistisch signifikante Änderung der $^{14}CO_2$-Aktivität zur Folge. Jedoch weist die für den gesamten Versuchszeitraum aufgestellte ^{14}C-Aktivitätsbilanz erhöhte $^{14}CO_2$-Werte im Bodengas auf (+ 11 %), so daß für das Modellsystem Schilf/Filtersand/DOM-Lösung von sämtlichen Versuchsreihen die höchste ^{14}C-Aktivitätswiederfindung im $^{14}CO_2$ zu verzeichnen ist (52,1 % der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität, vgl. Tab. 4.16).

Die Ursachen für einen erhöhten Schadstoffabbau in Gegenwart von DOM sind sowohl im Verteilungskonzept (vgl. Kap. 2.3.2) als auch in der mikrobiellen Abbaubarkeit von Huminstoffen zu suchen (zu weiteren Einflußmöglichkeiten vgl. Kap. 2.3.3). Folgende Hypothesen sollen im Rahmen dieser Arbeit näher betrachtet werden:

1.) Die Abnahme der freien Phenanthrenkonzentration in Lösung durch eine kompetitive Sorption an der Fulvosäure verringert die Aufnahme über die Pflanzenwurzeln (vgl. Kap. 4.4.4). Es verbleibt dadurch ein größerer Phenanthrenanteil in der wäßrigen Phase und kann mikrobiell verwertet werden.

2.) Die Fulvosäure dient als zusätzliche Kohlenstoffquelle und verstärkt dadurch die mikrobiellen Stoffwechselprozesse.

Die zweite Hypothese sollte aufgrund der fehlenden pflanzlichen Rhizodeposition insbesondere in unbepflanzten, kohlenstoffarmen Sanden verifizierbar sein. Zur Beurteilung, ob in den Versuchssystemen eine mikrobielle Verwertung der Fulvosäure stattfand, wurden die DOM-Konzentrationen im Ablauf der Säulen anhand der UV-Absorption bei 300 nm bestimmt. Dies ermöglichte eine Berechnung der Fulvosäurebilanz (vgl. Anhang B-5, siehe Tab. 4.19).

Tab. 4.19: Fulvosäurebilanz für bepflanzte und unbepflanzte Versuchssysteme

	Rohrglanzgras	Schilf	unbepflanzt
Fulvosäure im Effluenten in % vom Zulauf, gesamter Versuchszeitraum*	51	62	59
Fulvosäure im Effluenten in % vom Zulauf, MW der Versuchstage 19 - 30*	71	77	81

*Mittelwerte von jeweils 3 Säulen; rel. Standardabweichung 6 - 27 %, durchschnittlich 11,4 %

Die Ursachen der geringen Gesamtwiederfindung der Fulvosäure im Effluenten können sowohl in der mikrobiellen Verwertung der Makromoleküle, als auch in der Sorption der Fulvosäure am Sand liegen. Letzteres ist in Helophytensystemen, in denen eine Vielzahl von Prozessen (z. B. die Rhizodeposition und deren Veratmung) die Aufstellung von Kohlenstoffbilanzen stört, ohne die Anwendung isotopenmarkierter Huminstoffpolymere nicht zu quantifizieren. Dagegen ist für unbepflanzte Sandfiltersäulen aufgrund definierter Kohlenstoffeinträge in das System eine vollständige Kohlenstoffbilanzierung möglich. Die Analysenergebnisse zeigen, daß innerhalb des Versuchszeitraumes mit DOM in der Zulauflösung der Gesamtkohlenstoffgehalt in den unbepflanzten Sandsäulen um durchschnittlich 7 % abnahm und somit eine Fulvosäuresorption am Sand nahezu ausgeschlossen werden kann (vgl. Anhang B-5). Dagegen weist die Zunahme der Bodenatmung um durchschnittlich 25 % auf eine mikrobielle Fulvosäureveratmung hin. Die zusätzlich in den Gasraum freigesetzte Kohlenstoffmenge entspricht ca. 40 % des im Huminstoffmolekül gebundenen Kohlenstoffs (vgl. Tab. 4.18). Zusammen genommen kann eine teilweise mikrobielle Verwertung sowohl des fulvosäurebürtigen als auch des in sehr geringer Menge vorhandenen sandbürtigen Kohlenstoffes (Gehalt zu Versuchsbeginn: 0,011 %) in unbepflanzten Modellsystemen nachgewiesen werden. Eine Bestätigung dieser mikrobiellen Umsetzbarkeit von Huminstoffen findet sich in anderen Literaturangaben. Während generell sowohl der Abbau boden- als auch kohlestämmiger Huminstoffe nachgewiesen werden kann [Eichinger et al., 1994] (eine Übersicht findet sich in Filip et al., 1998), zeigen Claus und Filip unter Verwendung von Monokulturen in Gegenwart einer weiteren, leicht verwertbaren Kohlenstoffquelle auf, daß insbesondere der mikrobielle Abbau aquatischer Huminstoffe gelingt. Innerhalb von drei Wochen wird die Fuhrberg-Huminsäure zu 85 % abgebaut [Claus und Filip, 1996]. Aufgrund des gemeinsamen Ursprungs kann von einer vergleichbaren mikrobiellen Abbaubarkeit der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Fuhrberg-Fulvosäure ausgegangen werden. Die Nutzung der Fulvosäure als zusätzliche Kohlenstoffquelle ist somit eine mögliche Ursache für den gesteigerten Phenanthrenabbau in Versuchsvarianten mit DOM-haltigen Modellabwässern.

4.4.3.2 Sorption und Bindung der ^{14}C-Verbindungen in der Sandfiltersäule

Die Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität ist in bepflanzten niedriger als in unbepflanzten Sanden. Wie ferner aus Tab. 4.20 hervorgeht, führt das Einbringen einer gelösten Fulvosäure in das Versuchssystem in der Regel zu einer niedrigeren ^{14}C-Wiederfindung im Sandmaterial. Dies kann einerseits mit einem verstärkten Phenanthrenabbau im System (Einfluß auf biotische Prozesse; vgl. Tab. 4.17), andererseits mit einer verminderten Sorption von Phenanthren und Phenanthren-Abbauprodukten am Sandmaterial in Gegenwart von DOM (abiotischer Einfluß) erklärt werden.

Tab. 4.20: Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität in der Sandfiltersäule sowie spezifische ^{14}C-Aktivität in unterschiedlichen Sandproben zum Versuchsende

		Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
		- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
^{14}C-Wiederfindung in der Sandfiltersäule [%]*		28,7	22,4	21,2[a]	23,3[a]	38,1	31,1
Spezifische ^{14}C-Aktivität [Bq/g TS]**	Sand wurzelnah bzw. oben***	152	66	67[b]	59[b]	152	134
	Sand wurzelfern bzw. unten***	70	51	39[c]	47[c]	53	40

*in % der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität; MW aus n = 3, rel. Standardabweichung durchschnittlich 16,3 %

**MW aus n = 3, rel. Standardabweichung durchschnittlich 12,1 %

***bei unbepflanzten Filtern entspricht die Masse des oberen Sandes 18 - 28 % (MW = 22 %) der Gesamtmasse, bei bepflanzten Filtern die Masse des wurzelnahen Sandes 3 - 17 % (MW = 12 %)

[a, b, c] mit gleichen Buchstaben gekennzeichnete Werte sind nicht statistisch signifikant verschieden (P > 0,05)

Die mittels Totaloxidation durchgeführte Analyse getrennter Sandproben (wurzelnah/wurzelfern bei bepflanzten bzw. oben/unten bei unbepflanzten Sandfiltern) zeigt Unterschiede in der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Sandproben auf (vgl. Tab. 4.20). Diese Ergebnisse werden durch Radiogramme von Bohrkernen, die aus den Sandfiltersäulen entnommenen wurden, bestätigt. Sie verdeutlichen, daß die ^{14}C-Aktivität inhomogen in der Säule verteilt und bei der Verwendung bepflanzter Sande insbesondere in der unmittelbaren Wurzelumgebung ("wurzelnaher Sand") bzw. innerhalb der Wurzeln konzentriert ist (vgl. Abb. 4.15).

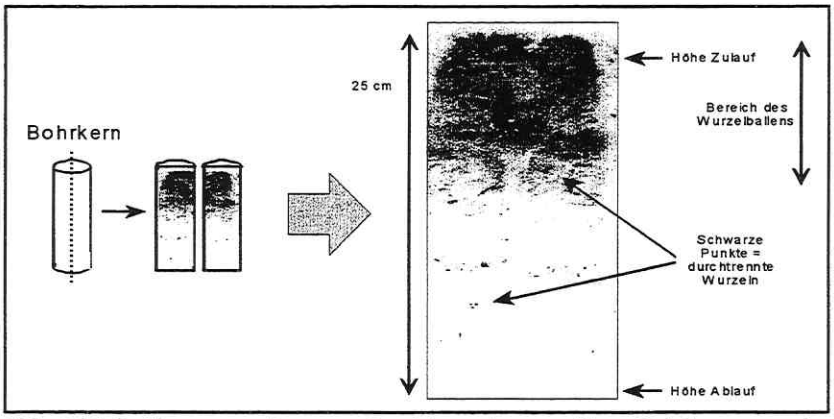


Abb. 4.15: Radiogramm eines an der Längsachse geteilten Bohrkerns aus der Sandfiltersäule (zur Bohrkernentnahme vgl. Kap. 3.6.3; eine höhere Radioaktivität der Kompartimente wird durch dunklere Flächen repräsentiert; Versuchsreihe Rohrglanzgras/fulvosäurefreie Zulauflösung)

Die Anreicherung von Phenanthren oder dessen Abbauprodukten in der Rhizospähre bzw. im oberen Säulenbereich steht in Übereinstimmung mit den in diesen Sandzonen erhöhten Mikroorganismenzahlen (um den Faktor 7), mit den in den tracerfreien Säulenversuchen nachgewiesenen höheren Phenanthrenkonzentrationen (vgl. Anhang B-2), sowie mit höheren Kohlenstoffgehalten im Vergleich zu unteren Sandschichten (siehe Abb. 4.16). Daraus läßt sich ableiten, daß die zur Schadstoffentfernung führenden Prozesse (Abbau, Sorption, irreversible Bindung) insbesondere in diesen Zonen stattfinden.

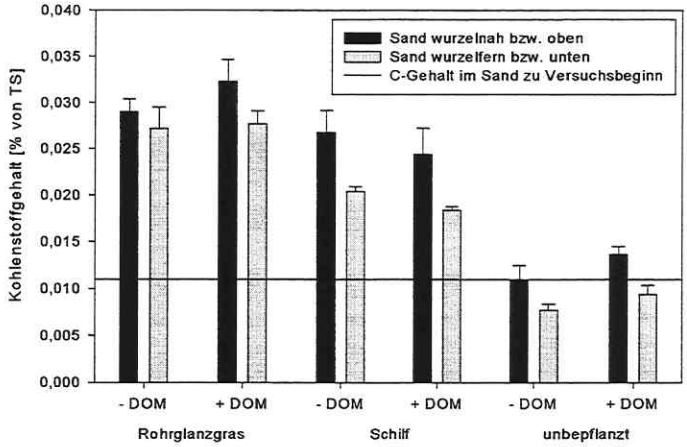


Abb. 4.16: Kohlenstoffgehalte in Sandproben zum Versuchsende in Abhängigkeit eines Pflanzenbewuchses sowie der Fulvosäurezugabe zum Modellabwasser (die Balken repräsentieren die rel. Standardabweichung vom Mittelwert von drei Säulen)

Ein Vergleich der Kohlenstoffgehalte bepflanzter und unbepflanzter Sande mit der spezifischen ^{14}C-Aktivität in diesen Kompartimenten zeigt, daß im Widerspruch zum K_{OC}-Konzept (vgl. Kap. 2.3.2) ein höherer Kohlenstoffgehalt in bepflanzten Filtersanden nicht zu einer erhöhten spezifischen ^{14}C-Aktivität der Sande führt (siehe Tab. 4.20). Dieser Befund bestätigt die Ergebnisse der Sandanalysen auf Phenanthren in den radiotracerfreien Säulenversuchen (vgl. Tab. 4.12). Somit ist auf eine nicht ausschließlich durch reversible Verteilungsgleichgewichte dominierte Sorption von Phenanthren bzw. ^{14}C-Verbindungen zu schließen. Unter Berücksichtigung der hohen $^{14}CO_2$-Freisetzung aus bepflanzten Sandfiltersäulen (vgl. Kap. 4.3.3.1) sind die Ergebnisse auf einen intensiven Phenanthrenumsatz in der Rhizosphäre zurückzuführen, der offensichtlich einer reversiblen Sorption von ^{14}C-Verbindungen am Sandmaterial entgegenwirkt (vgl. dazu auch Kap. 4.3.4).

Generell wird die Mineralisation von PAK in Böden von der Bildung gebundener Rückstände[5] begleitet [Kästner et al., 1999]. In der vorliegenden Arbeit findet sich dafür eine Bestätigung in der hohen Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität von bis zu 28,7 % in bepflanzten Sandsäulen im Gegensatz zur geringen Wiederfindung nicht isotopenmarkierten Phenanthrens von weniger als 6 % (vgl. dazu Tab. 4.12). Zur Interpretation dieses Befundes wurden Wasser-, Ethanol- und Ethylacetatextraktionen sowie Säurebehandlungen der in den Radiotracerversuchen verwendeten Filtersande durchgeführt. Der extrahierbare Anteil beträgt nach 7 - 9 Versuchstagen bis zu 71 %, nach 13 - 16 Tagen max. 66 %, nach 26 - 27 Tagen max. 40 % und zum Versuchsende (30 - 50 Tage) max. 29 %. Tab. 4.21 zeigt eine Differenzierung der zum Versuchsende in Sand und assoziierter Biomasse vorliegenden ^{14}C-Verbindungen.in

1.) im Ultraschallbad mit Wasser oder Lösungsmitteln extrahierbare Verbindungen, z. B. nicht abgebautes 9-^{14}C-Phenanthren und dessen an der Sandoberfläche locker sorbierte radioaktive Metabolite oder in extrahierten Mikroorganismen enthaltene Metabolite oder Stoffwechselprodukte,

2.) an der Sandoberfläche gebundenes $^{14}CO_2$ (Freisetzung durch Säure aus $H^{14}CO_3^-$) und

3.) an der Sandoberfläche oder in nicht extrahierten Mikroorganismen gebundene, radioaktive Verbindungen (Differenz von 1. plus 2. zu 100 %).

Tab. 4.21: Zum Versuchsende extrahierbarer, in Form von $H^{14}CO_3^-$ vorliegender, sowie gebundener Anteil der ^{14}C-Verbindungen in der Sandfiltersäule (Angaben in % von der ^{14}C-Gesamtaktivität der Sande)

	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
Anteil extrahierbar*	9,0	26,8	19,9	25,0	19,3	28,3
Anteil in $H^{14}CO_3^-$	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 1,0	< 0,5	< 1,0
Anteil an gebundenen ^{14}C-Verbindungen**	> 90	> 72	> 79	> 74	> 80	> 70

*MW der Wasser- und Ethanolextraktionen (n = 6); rel. Standardabweichung 9 - 31 %, durchschnittlich 19 %; mit Ethylacetat durchgeführte Extraktionen zeigten durchschnittlich um 20 - 30 % geringere Extrahierbarkeiten der ^{14}C-Verbindungen; bei bepflanzten Sanden erfolgte eine Wasserbehandlung bereits zur Trennung von Wurzel- und Sandmaterial, daher können für den wurzelnahen Sand keine Werte angegeben werden

**gebunden in nicht extrahierten Mikroorganismen und an der Sandoberfläche

[5] Laut IUPAC sind sog. gebundene Reste (bound residues) in Böden und Pflanzen definiert als „chemische Spezies, die ihren Ursprung in anthropogenen Chemikalien haben. Sie sind mit Methoden, die ihre chemische Natur nicht wesentlich ändern, nicht extrahierbar. Diese gebundenen Reste beinhalten nicht solche Schadstoffragmente, die durch metabolische Pfade umgesetzt und in natürliche Produkte überführt werden" [Roberts, 1984].

Diese Ergebnisse zeigen, daß die zum Versuchsende in Sand und assozierter Biomassse vorhandenen ^{14}C-Verbindungen größtenteils in gebundener Form vorliegen. Bezogen auf die in den jeweiligen Versuchsreihen eingesetzte ^{14}C-Gesamtaktivität sind aus bepflanzten Sandfiltersäulen max. 5,8 % mit Wasser, Ethanol bzw. Ethylacetat extrahierbar. Ferner ist die Bildung von Hydrogencarbonat aus dem Abbauprodukt $^{14}CO_2$ sehr gering. Vergleicht man die spezifische ^{14}C-Aktivität der Sande mit der Extrahierbarkeit der ^{14}C-Verbindungen unter Berücksichtigung der Versuchslaufzeit (vgl. dazu Abb. 4.17 für das Beispiel des wurzelfernen Sandes in Versuchsvarianten mit Rohrglanzgras), so läßt sich nach anfänglicher, reversibler Phenanthrensorption am Sand eine zunehmend irreversible Bindung von radioaktiven Phenanthrenabbau- oder Stoffwechselprodukten[6] in Sand und assoziierter Biomasse ableiten.

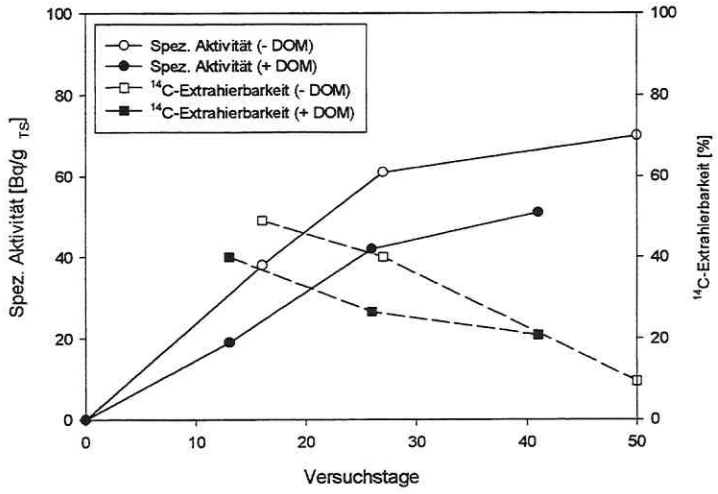


Abb. 4.17: Vergleich der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Sande mit der Extrahierbarkeit ^{14}C-markierter Verbindungen durch Ethanol innerhalb des Versuchszeitraumes (wurzelferner Sand, Versuchsvarianten mit Rohrglanzgras)

Damit stimmen die Ergebnisse mit den Aussagen von PAK-Abbauversuchen in bepflanzten und unbepflanzten Boden-Modellsystemen überein, die eine signifikante Festlegung von PAK-Abbauprodukten an der festen Matrix belegen [Banks et al., 1999; Brotkorb und Legge, 1992; Herbes und Schwall, 1978; Kästner et al., 1999]. Wie bereits in Kap. 4.3.3 aufgeführt, nimmt der Anteil der in Sand und Pflanze wiedergefundenen ^{14}C-Aktivität gegenüber der $^{14}CO_2$-Freisetzung

[6] Eine Trennung der in der Sandfiltersäule vorliegenden ^{14}C-Substanzen in gebundene Phenanthrenabbauprodukte oder in Verbindungen, die in den mikrobiellen Stoffwechsel eingeschleust wurden, ist zweifelsfrei nicht möglich.

bei längeren Versuchszeiträumen ab und wird voraussichtlich langfristig einen vergleichsweise geringen Anteil an der Gesamtbilanz haben.

4.4.4 Aufnahme und Transfer der ^{14}C-Verbindungen durch die Pflanze

Die unter Anwendung der Totaloxidation erhaltenen ^{14}C-Aktivitäten des Pflanzenmaterials zeigen, daß die Helophyten einen signifikanten Beitrag zur Phenanthren- bzw. Metabolitenabreicherung im Abwasser leisten. Aus der ^{14}C-Aktivität in Wurzel und Sproß wird sowohl eine Festlegung radioaktiver Verbindungen in der Wurzel als auch ein Weitertransport in oberirdische Pflanzenteile mit dem Transpirationsstrom deutlich (vgl. Tab. 4.22).

Tab. 4.22: Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität im Pflanzenmaterial zum Versuchsende

	Rohrglanzgras		Schilf	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
	^{14}C-Aktivität im Pflanzenmaterial in % von eingesetzter Gesamtaktivität*			
Sproß	4,3	3,5	1,9	3,0
Wurzel	10,4	6,1	10,7	6,0
Summe	14,7	9,6	12,6	9,0
	Aus der Pflanzenmatrix extrahierbarer Anteil des Radiotracers [%]**			
Sproß	1,5	1,5	2,6	2,1
Wurzel	0,9	0,7	1,8	1,3

*MW aus n = 3, rel. Standardabweichung 2 - 23 %, durchschnittlich 10,5 %

**Ultraschallextraktionen mit Aceton; MW aus n = 3; rel. Standardabweichung 5 - 17 %, durchschnittlich 12 %

Es ist ersichtlich, daß bezüglich der pflanzlichen ^{14}C-Aufnahme kein signifikanter Unterschied zwischen den Helophytenenarten Rohrglanzgras und Schilf besteht. Diese Ergebnisse bestätigen somit die RCF-Bestimmungen mittels SPME (vgl. Kap. 4.1.3). Dagegen wird der Einfluß der Fulvosäure deutlich, der zu einer geringeren ^{14}C-Wiederfindung im Pflanzenmaterial führt. Es ist anzunehmen, daß in Übereinstimmung zur Verminderung der Schadstoffakkumulation in aquatischen Lebewesen in Gegenwart von DOM [Kukkonen und Oikari, 1991; McCarthy et al., 1985] die planzliche Schadstoffaufnahme durch die Sorptionswechselwirkung der Kontaminanten mit gelösten Huminstoffen verringert wird. Diese Hypothese setzt eine geringe pflanzliche Aufnahme der gelösten Fulvosäure voraus. Ein Vergleich der Fulvosäurekonzentration im Ablauf der Systeme mit der Ausgangskonzentration im Zulauf bestätigt dies. Die DOM-Analysen in den

Ablauflösungen zeigen eine um den Faktor 1,5 - 2,7 höhere DOM-Konzentration im Vergleich zum Zulauf. Unter Berücksichtigung der pflanzlichen Aufnahme von 41 - 76 % der zum Modellsystem dosierten Abwasservolumina (vgl. Anhang B-5) resultiert aus dieser Aufkonzentrierung, daß die Fulvosäure von der Wurzel während der pflanzlichen Wasseraufnahme nicht resorbiert wird. Zur Interpretation dieses Ergebnisses kann sowohl die Molekülgröße der Fulvosäure (Molekulargewicht der verwendeten Fulvosäure ca. 900 - 1100 Da) als auch ihre (bei pH 7 durch deprotonierte Hydroxy- und Carboxylgruppen überwiegend negative) Oberflächenladung herangezogen werden. Zum einen können größere Moleküle im Gegensatz zu kleineren Teilchen (z. B. Wasser) nicht die Poren in den Eiweißbereichen der Wurzelzellmembranen durchdringen und müssen zum Eintritt in die Zelle durch den Lipidbereich der Membran diffundieren (vgl. dazu Kap. 2.2.2.1). Zum anderen wird diese Diffusion durch eine Molekülladung verlangsamt [Ziegler, 1995]. Die genannten Prozesse verhindern den Transport der Fulvosäure in die Wurzel. Daraus resultiert zugleich, daß nur die frei gelösten, nicht jedoch die an DOM sorbierten Analytmoleküle der pflanzlichen Stoffaufnahme zugänglich sind. Berücksichtigt man die Aufkonzentrierung der Fulvosäure in der Lösung und damit die Verschiebung des Sorptionsgleichgewichtes zugunsten der DOM-Phase (bei 100 mg/l DOM sind 24,8 %, bei 270 mg/l DOM 47,2 % der Phenanthrengesamtmenge an Fulvosäure sorbiert), so kann die Abnahme der pflanzlichen Schadstoffaufnahme um ca. 30 - 35 % in Gegenwart von DOM gut erklärt werden. Diese Ergebnisse sollten in zukünftigen Planungen von Pflanzenkläranlagen berücksichtigt werden, wenn eine Phytoextraktion von organischen Schadstoffen angestrebt wird oder diese explizit verhindert werden soll. In beiden Fällen kann die gelöste Huminstofffraktion einen wesentlichen Einfluß auf die gewünschten Prozesse ausüben.

Unabhängig von den Versuchsparametern war ein sehr kleiner Anteil der in der Pflanzenmatrix befindlichen ^{14}C-Verbindungen im Ultraschallbad mit Aceton extrahierbar (siehe Tab. 4.22). Die geringe Extrahierbarkeit der Radioaktivität kann das Resultat einer niedrigen Extraktionseffizienz der verwendeten Ultraschallmethode (Acetonextraktion bei 35°C) sein. Beispielsweise wurde im Rahmen der Überprüfung der ASE-Effizienz zur Extraktion von Pflanzenproben bei variierenden Temperaturen für Phenanthren eine um den Faktor 1,2 - 2,9 höhere Effizienz bei 120°C im Vergleich zu 50°C erreicht (vgl. dazu Kap. 3.3.2). Jedoch sind auch unter Berücksichtigung dieser Faktoren 80 - 90 % der im Pflanzenmaterial enthaltenen radioaktiven Verbindungen nicht extrahierbar. Da ferner die Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität im Pflanzenmaterial um den Faktor 3 - 5 höher ist als die Phenanthrenwiederfindung in den radiotracerfreien Versuchsreihen (vgl. Kap. 4.3.3.2), weist dies auf überwiegend in gebundener Form vorliegende Abbauprodukte des 9-^{14}C-Phenanthrens in Pflanzenproben hin. Dafür kommen zwei Ursachen in Frage: Zum einen kann die Aufnahme pflanzlich leicht verwertbarer Phenanthren-Abbauprodukte erfolgen, die in

den pflanzlichen Stoffwechsel eingeschleust werden. Zum anderen ist eine direkte Aufnahme von Phenanthren aus der Zwischenkornlösung mit anschließender pflanzlicher Metabolisierung möglich.

Zur Klärung dieses Sachverhalts wurden unter Verwendung der spezifischen ^{14}C-Aktivitäten der Zwischenkornlösung und der Pflanzenproben die RCF und TSCF berechnet (für die erforderlichen Daten vgl. Anhang B-6). Die ermittelten Werte belegen eine hohe Anreicherung aktiver Verbindungen in der Wurzel gegenüber der umgebenden Lösung (RCF »1). Die TSCF zeigen, daß der überwiegende Anteil radioaktiver Verbindungen in der Zwischenkornlösung aus dem Transpirationsstrom ausgeschlossen und nicht mit diesem in höhergelegene Pflanzenteile befördert wird (TSCF « 1, vgl. Tab. 4.23). Diese Ergebnisse weisen auf der Basis des Konzeptes zur pflanzlichen Stoffaufnahme (vgl. Kap. 2.2.2.1) auf die Aufnahme hydrophober Verbindungen.

Tab. 4.23: Vergleich der in den Radiotracerversuchen ermittelten RCF und TSCF mit berechneten Werten für Phenanthren sowie mit den in statischen Sorptionsexperimenten bestimmten RCF

	Rohrglanzgras		Schilf		Literaturwerte (- DOM)	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	[Briggs et al., 1982]**	[Burken und Schnoor, 1998]***
RCF*	41	23	69	15	83	24
TSCF*	0,17	0,08	0,28	0,10	0,04	0,17
RCF statisch#	1148	-	1390	-		

*berechnet aus den ^{14}C-Aktivitäten der jeweiligen Kompartimente sowie unter Verwendung der spezifischen Aktivität der Zwischenkornlösung; MW aus n = 3, rel. Standardabweichung 4 - 11 %, durchschnittlich 7 %; alle Vergleiche der RCF- und TSCF- Werte in Versuchsreihen ohne/mit DOM sind statistisch signifikant ($P \leq 0,05$)

**Berechnet nach: $\lg (RCF - 0,82) = 0,77 \cdot \lg K_{ow} - 1,52$; $TSCF = 0,784 \exp [- (\lg K_{ow} - 1,78)^2/2,44]$

***Berechnet nach: $\lg (RCF - 3,0) = 0,65 \cdot \lg K_{ow} - 1,57$; $TSCF = 0,756 \exp [- (\lg K_{ow} - 2,5)^2/2,58]$

in statischen Sorptionsexperimenten mittels SPME ermittelte Werte (vgl. Kap. 4.1.3)

Unter der Annahme, daß die in [Briggs et al., 1982] und [Burken und Schnoor, 1998] veröffentlichten lg RCF-lg K_{OW}-Korrelationen bzw. TSCF-lg K_{OW}-Korrelationen auf die Schadstoffaufnahme durch Helophyten prinzipiell übertragbar sind (vgl. dazu Kap. 2.2.2.1), kann die Hydrophobie der aufgenommenen aktiven Verbindungen durch den Vergleich der ermittelten Daten mit den Literaturdaten abgeschätzt werden. Dieser Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung (siehe Tab. 4.23). Unter Verwendung der veröffentlichten Korrelationen folgt aus den Daten der Modellsysteme, daß von den Pflanzen Verbindungen aufgenommen wurden,

die eine Hydrophobie im Bereich von lg K_{OW} = 3,71 - 4,85 aufwiesen (Versuchsreihen ohne DOM). Dies schließt die pflanzliche Aufnahme von überwiegend sehr hydrophilen Phenanthrenbbauprodukten bzw. von $^{14}CO_2$ aus. Dies gilt auch unter der Einschränkung, daß die Daten zur pflanzlichen Stoffaufnahme in Abhängigkeit von der verwendeten Pflanzenart sowie dem verwendeten Versuchssystem (Hydroponiksystem oder Pflanze/Boden-System) etwas variieren können (vgl. Kap. 2.2.2.1). Unter Berücksichtigung dieses Befundes kann die sehr geringe Extrahierbarkeit der in der Pflanzenmatrix enthaltenen ^{14}C-Verbindungen (vgl. Tab. 4.22) auf eine irreversible Bindung radioaktiver Verbindungen durch einen pflanzlichen Metabolismus für Phenanthren zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis ist von besonderer Relevanz, da derzeit für Helophyten keine Untersuchungsergebnisse zur pflanzlichen Metabolisierung von organischen Schadstoffen existieren. Hinweise auf metabolische Pfade finden sich dagegen für Ackerplanzen-Zellkulturen, z. B. mit Pyren als Schadstoff [Huckelhoven et al., 1997]. Aus ihren Experimenten schließen Huckelhoven et al. darauf, daß die Pflanzen eine wesentliche Rolle zum Abbau von Pyren beitragen können. Die pflanzlichen Metabolismen sind auch im Rahmen der Phytosanierung zunehmend von Interesse (vgl. Kap. 2.2.2). Diesem Beitrag der Pflanze zur Reinigungswirkung von Pflanzenkläranlagen sollte zukünftig zum besseren Verständnis des Systems Helophyten/Filterbeet/organische Abwasserinhaltsstoffe und somit zur effektiveren Planung von Pflanzenkläranlagen mehr Aufmerksamkeit gewidmet werden.

Vergleicht man die mittels Radiotracer in Fließsystemen ermittelten RCF mit den in statischen Sorptionsversuchen erhaltenen Werte, so ist eine signifikante Erhöhung der letztgenannten RCF festzustellen. Die Anwendung von statischen, abiotischen Experimenten für die Bestimmung der pflanzlichen Schadstoffaufnahme in die Wurzel ist offensichtlich ungeeignet und für diese Fragestellung die Verwendung von lebenden Pflanzen zwingend notwendig (vgl. auch Kap. 4.1.3).

4.4.5 Zusammenfassung der Ergebnisse der Radiotracerversuche

Die Anwendung der ^{14}C-Tracertechnik ermöglicht über die unter Verwendung nichtisotopenmarkierter Analyten gewonnen Erkenntnisse hinaus (vgl. Kap. 4.3 ff.) die Aufklärung des Verbleibs und der Freisetzungspfade von Phenanthren und dessen Abbauprodukten im Modellsystem sowie die Quantifizierung des Schadstoffabbaus. Die wichtigsten nachgewiesenen Schadstoffströme und -umsetzungsprozesse gibt die folgende Auflistung wieder (vgl. auch Abb. 4.18):

1.) Die hohen Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandfiltersäulen beruhen im wesentlichen auf der schnellen mikrobiellen Mineralisierung des Phenanthrens im Wurzelraum zu mehr als 50 % mit anschließender Freisetzung des Abbauproduktes $^{14}CO_2$ über die Sandoberfläche in den Gasraum.

2.) Der zweitwichtigste Pfad des in das Modellsystem eingebrachten Radiotracers besteht in der reversiblen oder irreversiblen Sorption an der Sandoberfläche und daran assoziierten Mikroorganismen. Nach 30 - 50 Tagen können durchschnittlich 22 - 38 % der eingesetzten ^{14}C-Aktivität im Sandmaterial nachgewiesen werden. Davon sind 0,3 % gebunden in Form von $H^{14}CO_3^-$. Sowohl für bepflanzte als auch für unbepflanzte Systeme lassen geringe Extrahierbarkeiten der Sand-^{14}C-Verbindungen auf einen hohen Anteil gebundener, mikrobieller Phenanthrenabbauprodukte in diesem Kompartiment schließen. Darüber hinaus ergeben Analysen nach unterschiedlichen Versuchszeiträumen, daß der Anteil gebundener gegenüber den reversibel sorbierten ^{14}C-Verbindungen mit der Zeit zunimmt, während die spezifische ^{14}C-Aktivität des Sandes nach 15 - 30 Tagen nahezu konstant ist.

3.) Im Pflanzenmaterial können nach 32 - 50 Tagen 10 - 15 % der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität wiedergefunden werden. Aus den spezifischen ^{14}C-Aktivitäten von Wurzel und Sproß wurden die RCF und TSCF, die die pflanzliche Schadstoffaufnahme beschreiben, berechnet. Ein Vergleich dieser Werte mit publizierten lg RCF-lg K_{OW}- bzw. TSCF-lg K_{OW}-Korrelationen belegt die pflanzliche Aufnahme von Verbindungen, die eine dem Phenanthren ähnliche Hydrophobie aufweisen. Dies steht in Übereinstimmung zu den radioisotopenfreien Untersuchungen, in denen originäres Phenanthren in der Pflanze nachweisbar ist (vgl. Kap. 4.3.3.2). Unter Berücksichtigung der geringen ^{14}C-Extrahierbarkeit aus dem Pflanzenmaterial kann daher eine teilweise Metabolisierung des Phenanthrens in den verwendeten Helophytenarten angenommen werden.

4.) Unbedeutend ist bei der Verwendung von Pflanzen sowohl der Austrag von ^{14}C-Verbindungen mit dem Effluenten als auch eine Volatisation von Phenanthren oder flüchtiger organischer Abbauprodukte. Ein Eintrag dieses hydrophoben Schadstoffes über die Sand- oder Sproßoberfläche in die Atmosphäre kann ausgeschlossen werden.

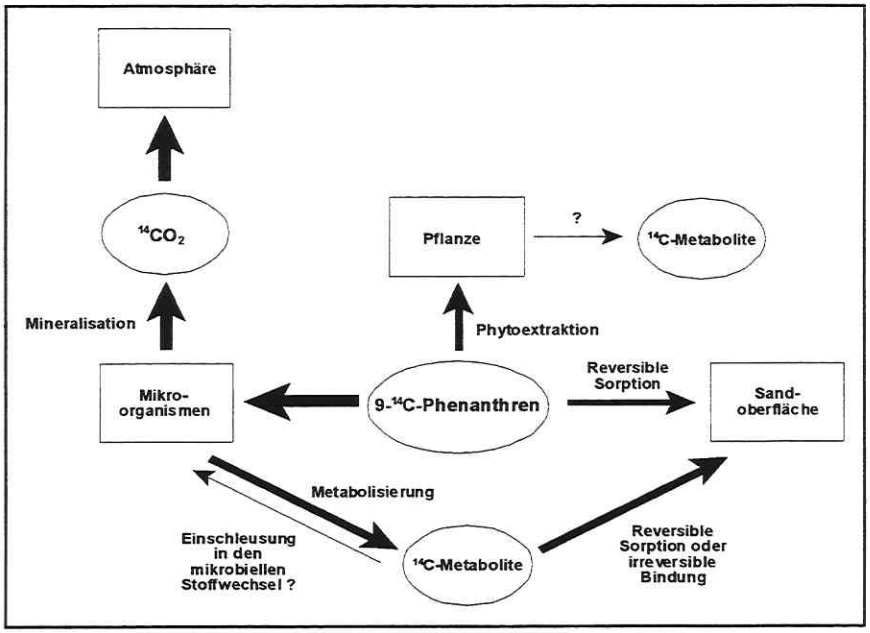


Abb. 4.18: Wichtige Phenanthrenströme und -umsetzungsprozesse in den verwendeten Modellsystemen (fulvosäurefreie Zulauflösungen; die Pfeilstärken geben semiquantitativ die Bedeutung der Stoffströme bzw. Prozesse wieder)

In Übereinstimmung mit den radioisotopenfreien Säulenversuchen weisen die bepflanzten Sandfiltersäulen höhere Reinigungseffizienzen für Phenanthren auf als die unbepflanzten Systeme. Die $^{14}CO_2$- Aktivitätsmessungen im Gasraum belegen, daß dies über die pflanzliche Schadstoffaufnahme hinaus auf einen verstärkten Phenanthrenabbau im Wurzelraum zurückzuführen ist. Der Grund dafür liegt zum einen im Eintrag kohlenstoffhaltiger Verbindungen über die Wurzel (Rhizodeposition), der gegenüber den unbepflanzten Filtersäulen zu einer erhöhten Bodenatmung führt. Zum anderen weisen Messungen der Redoxpotentiale der Ablauflösungen auf einen Sauerstoffeintrag über die Helpophytenwurzeln in die Rhizosphäre hin, wodurch aerobe Abbauprozesse begünstigt werden können. In Ergänzung dazu konnte festgestellt werden, daß aufgrund der konkurrierenden Phytoextraktion sowie des gesteigerten Phenanthrenabbaus die Sorption radioaktiver Verbindungen in bepflanzten Sandfiltersäulen gegenüber den unbepflanzten Kontrollversuchen geringer ist (wie die Ergebnisse der radiotracerfreien Versuche zeigen, ist der Umfang dieser Analytsorption jedoch stark von den Stoffeigenschaften der Kontaminanten abhängig, siehe Kap. 4.3.4).

Schilf wuchs im verwendeten Modellsystem langsam, dennoch konnte für schilfbestandene Sandsäulen der höchste Phenanthrenumsatz zu $^{14}CO_2$ nachgewiesen werden. Der Grund dafür kann der effektivere, aktive Gastransportmechanismus von Schilf gegenüber Rohrglanzgras sein.

Das Einbringen von einer gelösten Fulvosäure mit dem Modellabwasser hat einen wesentlichen Einfluß auf die Stoffströme und -umsetzungsprozesse im System (vgl. Abb. 4.19). Die Beeinflussung der Prozesse durch gelöste Fulvosäure ist sowohl für unbepflanzte als auch für bepflanzte Modellsysteme zu verzeichnen und unabhängig von der verwendeten Helophytenart. Folgende Ergebnisse wurden erzielt:

1.) Der Eintrag gelöster Huminstoffe fördert den mikrobiellen Phenanthrenabbau in den Modellsystemen. Eine mögliche Ursache dafür ist die Nutzung der Fulvosäure als zusätzliche Kohlenstoffquelle. Während aufgrund vielfältiger, die Analyse störender Prozesse eine Fulvosäurebilanzierung in bepflanzten Systemen nicht gelang, konnte in unbepflanzten Modellsystemen eine mikrobielle Verwertung des Huminstoffes zu ca. 20 % nachgewiesen werden. Darüber hinaus sind weitere, in der Literatur postulierte Wirkungen der Fulvosäure auf den Schadstoffabbau (z. B. eine Wirkung als Elektronenakzeptor oder die Funktion als Transportmolekül für Schad- und Nährstoffe, vgl. auch Kap. 2.3.3) möglich, die nicht Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit waren.

2.) Die Fulvosäure führt zu einer verminderten Schadstoffaufnahme durch die Pflanzen gegenüber den huminstoffreien Versuchsvarianten. Dieses läßt sich mit der geringen Durchlässigkeit der pflanzlichen Zellmembranen für das organische Makromolekül begründen, wodurch am Huminstoff sorbierte Verbindungen aus der Wurzel ausgeschlossen werden.

3.) Im Vergleich zu fulvosäurefreien Versuchsvarianten werden durch das Einbringen gelöster Fulvosäure in das System in der Regel niedrigere spezifische ^{14}C-Aktivitäten der Filtersande registriert. Der Grund dafür kann sowohl die mit der Sorption am Sand konkurrierende Sorptionswechselwirkung zwischen DOM und den Analyten als auch die verstärkte Phenanthrenmineralisation sein.

4.) Es resultieren geringfügig erhöhte ^{14}C-Aktivitäten in den Ablauflösungen durch eine Vehikelfunktion der Fulvosäure, die den Transport von Phenanthren und dessen Metaboliten durch die Filtersäulen beschleunigt.

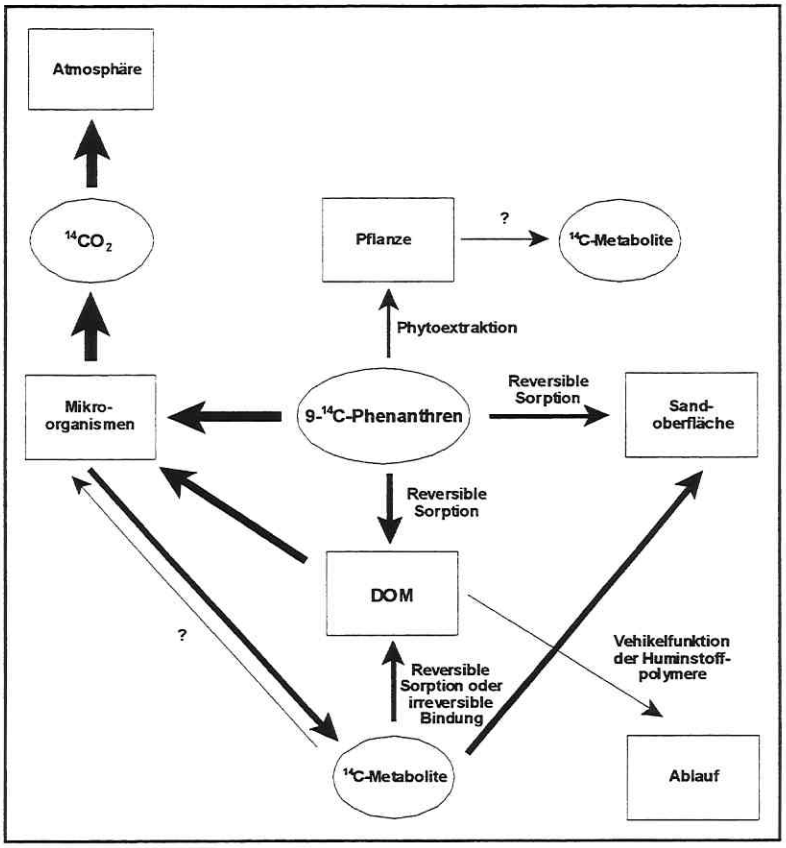


Abb. 4.19: Die Beeinflussung der Phenanthrenströme und -umsetzungsprozesse im Modellsystem durch Fulvosäure in der Zulauflösung (vgl. dazu Abb. 4.18)

Zusammenfassend beeinflusst die Fulvosäure die Prozesse im verwendeten Modellsystem in einer Weise, die sich sowohl positiv (erhöhte Schadstoffmineralisation) als auch negativ (Vehikelfunktion) auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme auswirkt. Jedoch ist die Fulvosäure-Vehikelfunktion bei der verwendeten Fuhrberg-Fulvosäurekonzentration von 100 mg/l in der Zulauflösung von vergleichsweise geringer Bedeutung. Die Frage, inwieweit höhere oder stark variierende Huminstoffkonzentrationen im Abwasser die Prozesse im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen beeinflussen, sollte Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

5 ZUSAMMENFASSUNG

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit stand einerseits die Überprüfung der Anwendbarkeit von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung ausgewählter organischer Schadstoffe aus industriellen Abwässern. Andererseits galt es, mittels systematischer Untersuchungen die Prozesse im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen, die zur Abreicherung der Schadstoffe aus Abwässern beitragen, zu charakterisieren. Ausgangspunkt dieser Arbeit war die Bestimmung der Sorptionskoeffizienten von Kontaminanten der Carbochemie an Sand und Pflanzenwurzeln unter Anwendung der Festphasenmikroextraktion (SPME) sowie die Konzeption, der Aufbau und die Erprobung von Modellsystemen auf der Basis von Sandfiltersäulen zur Nachbildung von Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab. Die Bearbeitung des Themas umfaßte zum einen die Ermittlung der Reinigungseffizienz der Modellsysteme und die Bestimmung der Schadstoffakkumulation in der Sand- und Pflanzenmatrix. Zu den neun Modellschadstoffen gehörten Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), der Methylderivate aromatischer Stickstoffheterozyklen und Phenole sowie der gesättigten 5-Ring-Verbindungen und benzoannelierten Amine. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zum anderen der Umsatz und die Verteilung des ^{14}C-markierten Modellschadstoffes Phenanthren bestimmt und eine vollständige Bilanzierung dieses Schadstoffes inklusive dessen Abbauprodukte im System Pflanze/Boden/Atmosphäre durchgeführt werden.

In beiden Untersuchungskomplexen galt es, den Einfluß des Pflanzenbewuches und von gelösten Huminstoffen auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme und auf die abiotischen und biotischen Prozesse im Filterbeet zu verifizieren.

Bestimmung der Modellschadstoff-Sorptionskoeffizienten an Sand- und Wurzelproben

Die mittels SPME in statischen Sorptionsexperimenten gewonnenen Verteilungskoeffizienten der organischen Schadstoffe an Sandmaterial zeigen keine substanzklassenübergreifende Korrelation zwischen den Sorptionskoeffizienten (K_{OC}) und der Hydrophobie der Analyten, ausgedrückt durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}). Während die Sorptionskoeffizienten für die drei verwendeten PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren) gut mit Literaturdaten übereinstimmen, konnten für diejenigen Analyten, die einem Säure-Base-Gleichgewicht unterliegen oder zur Ausübung starker polarer Wechselwirkungen befähigt sind (Fluoren-2-amin, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylpyridin und 2,5-Dimethylchinolin), deutlich höhere Sorptionskoeffizienten gemessen werden. Dies weist darauf hin, daß neben dem reinen Verteilungsmechanismus an der organischen Kohlenstoffraktion der Sande auch Adsorptionsprozesse für die Sorption an der Sandmatrix verantwortlich sind. Übereinstimmend mit dem K_{OC}-Konzept nahmen die Sorptionskoeffizienten an bewachsenen Sanden, deren Kohlenstoffgehalte durch die Rhizodeposition (pflanzlicher Eintrag von organischen

Verbindungen in den Boden) gegenüber originärem Sandmaterial um den Faktor drei bis fünf erhöht waren, zu.

Zur Bestimmung der RCF (Root concentration factor) wurden die statischen Sorptionsexperimente unter Verwendung von Helophytenwurzeln als Sorbens in einem abiotischen Millieu durchgeführt. Die ermittelten RCF liegen signifikant über Werten aus der Literatur, die auf der Verwendung lebender Pflanzen beruhen. Als Ursache für diese Diskrepanz kann eine für diese Fragestellung mangelnde Vergleichbarkeit von lebenden und toten Systemen angenommen werden. Möglicherweise liegen in lebenden Wurzeln aufgrund des Transpirationsstromes keine Sorptionsgleichgewichte vor, so daß die Analyten an diesen Wurzeln geringere RCF aufweisen. Die Interpretation der gemessenen RCF-Werte an toten Helophytenwurzeln erfolgte auf der Basis eines bestehenden Löslichkeitsparameter-Konzeptes, das auf der Annahme eines Verteilungsmechanismus beruht. Es zeigte sich, daß Helophytenwurzeln einen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter (δ) von ca. 25 $J^{0,5}cm^{-1,5}$ aufweisen. Dieser Wert liegt zwischen dem von Lignin (ca. 22 $J^{0,5}cm^{-1,5}$) und Cellulose (ca. 32 $J^{0,5}cm^{-1,5}$). Unter der Voraussetzung der Dominanz von nichtkompetetiven Verteilungsvorgängen lassen sich somit bei Kenntnis des Löslichkeitsparameters einer Wurzel die Wurzelkonzentrationsfaktoren in totem Wurzelmaterial vorhersagen.

Reinigungseffizienz der Filtersysteme für die Modellschadstoffe

Die Bilanzierung der nicht-isotopenmarkierten Modellschadstoffe (Ausgangskonzentration von 0,1 bis 1 mg/l) zwischen dem Zu- und Ablauf ergab innerhalb eines Zeitraumes von bis zu zwei Monaten Reinigungseffizienzen unbepflanzter Laborsysteme von durchschnittlich 69 %. Demgegenüber erreichten mit *Phalaris arundinacea* bepflanzte Sandfiltersäulen im Mittel eine Reinigungseffizienz von 88 %. Die aromatischen Verbindungen (2- bis 3-Ring-PAK, Fluoren-2-amin sowie Dimethylderivate des Phenols, Pyridins und Chinolins) wurden nahezu vollständig aus dem Modellabwasser entfernt. Die Reinigungeffizienz für aliphatische, zyklische Verbindungen (Tetrahydrothiophen und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon) war signifikant geringer.

Mikrobieller Schadstoffabbau

Tests zum Nachweis spezifischer Mikroorganismen, die zum Abbau von Naphthalin, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol befähigt sind, zeigen, daß die in den radiotracerfreien Untersuchungen erhaltenen Bilanzlücken für diese Schadstoffe auf eine mikrobielle Verwertung im Sandfilter zurückgeführt werden können. Innerhalb der Versuchszeiträume nahmen die Zellzahlen spezifischer Abbauer in den oberen Sandschichten um mehrere Größenordnungen zu. Vergleichbare Ergebnisse sind für die Gesamtzellzahlen zu verzeichnen. Im Vergleich zu unbepflanzten Modellsystemen führte der pflanzliche Eintrag organischer Verbindungen

(Rhizodeposition) in bepflanzten Sandfiltersäulen zu einer signifikant höheren Gesamtzahl der Mikroorganismen im Sand um den Faktor 2 - 20 sowie zu einer gesteigerten mikrobiellen Aktivität, die semiquantitativ durch der Reduktion von Farbindikatoren bestimmt wurde.

Unter Anwendung der Radiotracertechnik konnte bestätigt werden, daß der wesentliche Schadstoffpfad von Phenanthren im System Helophyten/Sandfilter die mikrobielle Mineralisation ist. Bis zu 54 % des Radiotracers wurden in Form von $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum freigesetzt. Die erhöhte mikrobielle Abbauaktivität in bepflanzten Sandfiltersäulen führte zu einer gesteigerten Bodenatmung sowie zu einer verstärkten Freisetzung von $^{14}CO_2$ gegenüber unbepflanzten Kontrollgefäßen. Es konnte erstmalig gezeigt werden, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Bodenatmung und der Phenanthrenmineralisation besteht. Dies ließ sich sowohl unter Anwendung von *Phalaris arundinacea* als auch von *Phragmites australis* feststellen. Dabei wies das System *Phragmites australis*/Sandfiltersäule, offensichtlich aufgrund hoher pflanzlicher Sauerstoffeinträge in den Wurzelraum, die stärkste Freisetzung von $^{14}CO_2$ auf.

Schadstoffsorption am Sand

Die Analyse der Sandproben ergab eine hohe Wiederfindung der Analyten 2,6-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylchinolin und Fluoren-2-amin in den Filtersäulen und bestätigt damit die mittels statischer Experimente bestimmten hohen Sorptionskoeffizienten an der Sandmatrix. Innerhalb eines zweimonatigen Versuchszeitraumes führten die starken Sorptionswechselwirkungen insbesondere in bepflanzten Modellsystemen zu einer Akkumulation der genannten Schadstoffe im Sandmaterial von bis zu 60 % der verwendeten Schadstoffmenge. Dagegen konnte für die nichtfunktionalisierten PAK, die aliphatischen zyklischen Verbindungen sowie 2,6-Dimethylphenol aufgrund niedriger Sandkohlenstoffgehalte oder einer mikrobiellen Metabolisierung eine geringe Sorption (< 6 %) festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Radiotraceranalysen zeigen eine irreversible Bindung von radioaktiven Phenanthrenabbauprodukten an der Sandoberfläche und in assoziierten Mikroorganismen. Der Anteil von ^{14}C-Verbindungen im Sand nahm innerhalb des Versuchszeitraumes gegenüber dem freigesetzten $^{14}CO_2$ ab. Daraus läßt sich ableiten, daß die reversible Sorption bzw. die irreversible Bindung von Phenanthren und dessen Umsetzungsprodukten im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen langfristig betrachtet von geringerer Bedeutung sein wird.

Pflanzliche Schadstoffaufnahme

Die Analyse des Pflanzenmaterials unter Anwendung der Beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) ergab eine hohe Konzentration des hydrophoben Schadstoffes Phenanthren in der Wurzel sowie hohe Konzentrationen hydrophiler Schadstoffe im Sproß. Darüber hinaus konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß - in Übereinstimmung mit den mittels SPME erhaltenen RCF (root

concentration factor) - diejenigen Verbindungen, die zu starken spezifischen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen) befähigt sind (Fluoren-2-amin, Dimethylpyridin und -chinolin), signifikant in der Wurzel sorbiert werden. Jedoch hat die Wiederfindung nicht-isotopenmarkierter Schadstoffe im Pflanzenmaterial aufgrund der mikrobiellen Abbaubarkeit einer Vielzahl der Schadstoffe sowie des geringen Massenverhältnisses Pflanze/Sand eine untergeordnete Bedeutung für die Gesamtbilanz (< 3 %).

Dagegen war unter Anwendung der Radiotracertechnik mit 9-^{14}C-Phenanthren bis zu 15 % der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität im Pflanzenmaterial nachweisbar. Davon war der überwiegende Teil irreversibel in der Pflanzenmatrix gebunden. Ein Vergleich der aus den ^{14}C-Analysendaten berechneten RCF und TSCF (transpiration stream concentration factor), die die pflanzliche Schadstoffaufnahme beschreiben, mit lg RCF-lg K_{ow}- bzw. TSCF-lg K_{ow}-Korrelationen anderer Arbeiten belegt die Aufnahme von hydrophoben Verbindungen in die Pflanze. Unter Berücksichtigung der geringen ^{14}C-Extrahierbarkeit aus dem Pflanzenmaterial wird aus diesem Grund eine teilweise Metabolisierung des Phenanthrens in den verwendeten Helophyten angenommen. Dies führt zu einer zu niedrigen Phenanthrenwiederfindung im Pflanzenmaterial bei der Verwendung nicht-isotopenmarkierter Analyten.

Die Radiotraceranalysen zeigen ferner einen sehr geringen Austrag von ^{14}C-Verbindungen, d. h. von Phenanthren oder von Phenanthrenabbauprodukten, über den Sproß in die Atmosphäre. Die signifikante Phytovolatisation dieses hydrophoben Schadstoffes aus Helophytensystemen kann somit ausgeschlossen werden.

Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz und die Prozesse im Filterbeet

Es zeigte sich eine für die verwendete DOM-Konzentration von 100 mg/l geringe Beeinflussung der Reinigungseffizienz der bepflanzten Sandfiltersäulen. Dies steht im Gegensatz zu hohen Verteilungskoeffizienten einiger Schadstoffe (Phenanthren, Fluoren-2-amin) an der verwendeten Fulvosäure. Daraus läßt sich ableiten, daß die auf abiotischen Sorptionswechselwirkungen der Analyten mit dem DOM-Molekül beruhende Vehikelwirkung der gelösten Huminstoffe durch konkurrierende Prozesse (mikrobieller Abbau oder Sorption am Sandmaterial) vermindert wird.

Die Untersuchungen mit 9-^{14}C-Phenanthren bestätigen die Hypothese, daß der am DOM-Molekül sorbierte Phenanthrenanteil während der Abwasserpassage durch die Filtersäulen mikrobiell verwertet wird. Ferner liegt die Mineralisationsrate über derjenigen der fulvosäurefreien Versuchsvarianten. Zur Interpretation dieser Ergebnisse wurde eine Bilanzierung der Fulvosäure durchgeführt. Während die Bilanzierung in bepflanzten Sandfiltersäulen aufgrund der pflanzlichen Rhizodeposition nicht erfolgen konnte, wurde in unbepflanzten Modellsystemen eine partielle mikrobielle Nutzung dieses Huminstoffes als Kohlenstoffquelle nachgewiesen (ca. 20 %). Dieser Befund ist eine Erklärungsmöglichkeit für die

verstärkte Phenanthrenmineralisation in Gegenwart von DOM. Darüber hinaus konnte aufgrund der Vehikelwirkung der Fulvosäure eine verringerte Sorption radioaktiver Verbindungen am Sandmaterial sowie eine verminderte pflanzliche Schadstoffaufnahme nachgewiesen werden. Die verringerte Phytoextraktion ließ sich dadurch erklären, daß die DOM-Polymere nicht in die Wurzelzellen aufgenommen und dadurch die am Huminstoff sorbierten Schadstoffmoleküle von der Wurzel ausgeschlossen werden.

Schlußfolgerungen

Die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen die prinzipielle Anwendbarkeit von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung der ausgewählten carbochemischen Kontaminanten aus Abwässern. Die vielfältigen Prozesse, die zur Entfernung der Kontaminanten führen, sind sowohl abiotischen (Sorption an Sand und Wurzeln) als auch biotischen Ursprungs (mikrobielle Metabolisierung, Phytoextraktion bis in den Sproß). Während Huminstoffe einen wesentlichen Einfluß auf die biotisch determinierten Prozesse (geringere Phytoextraktion, erhöhter mikrobieller Schadstoffabbau) haben, ist die auf Sorptionswechselwirkungen beruhende Vehikelfunktion der Huminstoffpolymere bei der in dieser Arbeit verwendeten DOM-Konzentration als sekundär einzustufen.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Untersuchungsergebnisse kann eine Einteilung der Modellschadstoffe in drei Gruppen erfolgen. Die **unsubstituierten PAK mittlerer Hydrophobizität und Alkylphenole** (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol) sind durch eine ausgeprägte mikrobielle Verwertung und eine geringe Akkumulation am Sandmaterial gekennzeichnet. Pflanze/Sand-Systeme weisen für diese Schadstoffe hohe Reinigungseffizienzen auf. Für Phenanthren bestehen darüber hinaus Hinweise auf eine pflanzliche Metabolisierung. Bei den **alkylsubstituierten Stickstoffheterozyklen und benzoannelierten Aminen** (2,5-Dimethylpyridin und 2,6-Dimethylchinolin, Fluoren-2-amin) ist ein mikrobieller Abbau im Modellsystem möglich, jedoch sind starke Sorptionswechselwirkungen mit der Sandmatrix zu verzeichnen. Des weiteren sind hohe Reinigungseffizienzen für diese Analyten charakteristisch. Hingegen weisen die verwendeten Modellsysteme keine wirkungsvollen Mechanismen zur Eliminierung von **aliphatischen zyklischen Verbindungen** (Tetrahydrothiophen, 2,4,4-Trimethylcyclopentanon) auf. Zukünftige Untersuchungen könnten der Frage nachgehen, ob durch eine Verlängerung der hydraulischen Verweilzeit im Filterbeet die Reinigungseffizienz für diese Schadstoffe erhöht wird.

Aufgrund der spezifischen Stoffeigenschaften und der damit einhergehenden Prozesse ist für die Konzipierung und Validierung von Pflanzenkläranlagen zur Reinigung industrieller Abwässer sowohl die Bestimmung der Reinigungseffizienzen für die Hauptkomponenten des Abwassers als auch die Untersuchung der Schadstoffakkumulation in Sand und Pflanzen erforderlich.

6 LITERATURVERZEICHNIS

Agteren, M. H. v.; Keuning, S.; Janssen, D. B. [1998] Handbook on Biodegradation and Biological Treatment of Hazardous Organic Compounds, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands

Anderson, T. A.; Coats, J. R. [1994] Bioremediation Through Rhizosphere Technology, ACS Symposium Series, Washington, DC

Anderson, T. A.; Guthrie, E. A.; Walton, B. T. [1993] Bioremediation in the rhizosphere - plant roots and associated microbes clean contaminated soil, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 27, 2630 - 2635

Aprill, W.; Sims, R. C. [1990] Evaluation of the use of prairie grasses for stimulating PAH treatment in soil, Chemosphere, 20, 253 - 265

Armstrong, W.; Armstrong, J.; Beckett, P. M. [1990] Measurement and modelling of oxygen release from roots of *Phragmites australis*, in: P. F. Cooper und B. C. Findlater, "Constructed wetlands in water pollution control", Pergamon Press, Oxford, 11, 41 - 52

Baker, J. R.; Mihelcic, J. R.; Luehrs, D. C.; Hickey, J. P. [1997] Evaluation of Estimation Methods for Organic Carbon Normalized Sorption Coefficients, Water Environment Res., 69, 136 - 145

Banks, M. K.; Lee, E.; Schwab, A. P. [1999] Evaluation of Dissipation Mechanisms for Benzo[a]pyrene in the Rhizosphere of Tall Fescue, J. Environ. Qual., 28, 294 - 298

Barton, A. F. M. [1985] CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesive Parameters, CRC Press, Boca Raton

Basu, U.; Godbold, D.; Taylor, G. J. [1994] Aluminum resistance in *Triticum aestivum* associated with enhanced exudation of malate, J. Plant Physiol., 144, 747 - 753

Baziramakenga, R.; Simard, R. R.; Leroux, G. D. [1995] Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography, Soil. Biol. Biochem., 27, 349 - 356

Benthin, B.; Danz, H.; Hamburger, M. [1999] Pressurized liquid extraction of medicinal plants, J. Chromatogr., 837, 211 - 219

Bhadra, R.; Spanggord, R. J.; Wayment, D. G.; Hughes, J. B.; Shanks, J. V. [1999] Characterization of Oxidation Products of TNT Metabolism in Aquatic Phytoremediation Systems of *Myriophyllum aquaticum*, Environ. Sci. Technol., 33, 3354 - 3361

Blaschke, M.; Kretzer, A.; Schäfer, C.; Nagel, M.; Andreesen, J. R. [1991] Molybdenum-dependent degradation of quinoline by *Pseudomonas putida* ChinIK and other aerobic bacteria, Arch. Microbiol., 155, 164 - 169

Bliefert, C. [1997] Umweltchemie, Wiley-VCH, Weinheim

Böhme, F.; Welsch-Pausch, K.; McLachlan, M. S. [1999] Uptake of Airborne Semivolatile Organic Compounds in Agricultural Plants: Field Measurements of Interspecies Variability, Environ. Sci. Techol., 33, 1805 - 1813

Briggs, G. G.; Bromilow, R. H.; Evans, A. A. [1982] Relationships between lipophilicity and root uptake and translocation of non-ionised chemicals by barley, Pestic. Sci., 13, 495 - 504

Brix, H. [1990] Gas exchange through the soil-atmosphere interphase and through dead culms of *Phragmites australis* in a constucted reed bed receiving domestic sewage, Wat. Res., 24, 259 - 266

Brix, H. [1994] Functions of macrophytes in constructed wetlands, Wat. Sci. Techol., 29, 71 - 78

Brix, H.; Sorrell, B. K.; Orr, P. T. [1992] Internal pressurization and convective gas flow in some emergent freshwater macrophytes, Limnol. Oceanogr., 37, 1420 - 1433

Brotkorb, T. S.; Legge, R. L. [1992] Enhanced biodegradation of phenanthrene in oil tar-contaminated soils supplemented with *Phanerochaete chrysosporium*, Appl. Environ. Microbiol., 58, 3117 - 3121

Burken, J. G.; Schnoor, J. L. [1998] Predictive Relationships for Uptake of Organic Contaminants by Hybrid Poplar Trees, Environ. Sci. Technol., 32, 3379 - 3385

Campbell, P. G. C.; Twiss, M. R.; Wilkinson, K. J. [1997] Accumulation of natural organic matter on the surfaces of living cells: implications for the interaction of toxic solutes with aquatic biota, Can. J. Fish. Aquat. Sci., 54, 2543 - 2554

Cassidy, D.; Irvine, R. L. [1998] Interactions between Organic Contaminants and Soil Affecting Bioavailability, in: S. K. Sikdar und R. L. Irvine, "Fundamentals and Applications" der Serie "Bioremediation: Principles and Practice", Technomic Publ., Lancaster, Basel, 3, 259 - 282

Cheng, H. H.; Farrow, F. O. [1976] Determination of 14C-labeled pesticides in soils by a dry combustion technique, Soil Sci. Soc. Am. J., 40, 148 - 150

Chiou, C. T.; Peters, L. J.; Freed, V. H. [1979] A Physical Concept of Soil-Water Equilibria for Nonionic Organic Compounds, Science, 206, 831 - 832

Cieslinsky, G.; VanRees, K. C. J.; Szmigielska, A. M.; Huang, P. M. [1997] Low molecular weight organic acids released from roots of durum wheat and flax into sterile nutrient solutions, J. Plant Nutrition, 20, 753 - 764

Claus, H.; Filip, Z. [1996] Mikrobielle Bindung, Verwertung und Umwandlung aquatischer und terrestrischer Huminstoffe: Bildung und Abbau von Huminstoffen durch Reinkulturen einiger Mikroorganismen, in: F. H. Frimmel und G. Abbt-Braun, "Protokoll zum Herbsttreffen des DFG-Schwerpunktes "Refraktäre Organische Säuren in Gewässern" (ROSIG)", Deutsche Forschungsgemeinschaft, Freudenstadt

Coleman, D. C.; Fry, B. [1991] Carbon Isotope Techniques, in: E. A. Paul und J. M. Melillo, "Isotope Techniques in Plant, Soil, and Aquatic Biology", Academic Press, San Diego

Cunningham, S. D.; Berti, W. R.; Huang, J. W. [1995] Phytoremediation of contaminated soils, Trends Biotechn., 13, 393 - 397

Daylight [1994] CLOGP, Version 4.34, Daylight Chemical Information Systems, Irvine

Dean, J. A. [1992] Lang's Handbook of Chemistry, McGraw-Hill, Inc., New York

Donnelly, P. K.; Hegde, R. S.; Fletcher, J. S. [1994] Growth of PCB-degrading bacteria on compounds from photosynthetic plants, Chemosphere, 28, 981 - 988

Doucette, W. J.; Orchard, B. J.; Pajak, C. J.; Bugbee, B. [2000] Uptake of trichloroethylene by hybrid poplar trees grown hydroponically in high rate, flow through plant growth chambers, Environ. Toxicol. Chem., 19, 895 - 903

Dunbabin, J. S.; Pokorny, J.; Bowmer, K. H. [1988] Rhizosphere oxygenation by *Typha domingensis* Pers. in miniature artificial wetland filters used for metal removal from wastewaters, Aquat. Bot., 29, 303 - 317

Eichinger, L.; Abbt-Braun, G.; Frimmel, F. H. [1994] Biodegradation of Humic Substances, in: N. Senesi und T. M. Miano, "Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health", Elsevier Science B. V., Amsterdam, New York, 283 - 291

Fetzner, S. [1998] Bacterial degradation of pyridine, indole, quinoline, and their derivatives under different redox conditions, Review in Appl. Microbiol. Biotechnol., 49, 237 - 250

FGU [1997]. Naturnahe Abwasserbehandlung durch Pflanzenkläranlagen, Seminar 459, Wittenberg, FGU, Berlin

Filip, Z.; Claus, H.; Dippell, G. [1998] Degradation of humic substances by soil microorganisms. A review, Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., 161, 605 - 612

Fisher, J. A.; Scarlett, M. J.; Stott, A. D. [1997] Accelerated Solvent Extraction: An Evaluation for Screening of Soils for Selected U.S. EPA Semivolatile Organic Priority Pollutants, Environ. Sci. Technol., 31, 1120 - 1127

Fletcher, J. S.; Hegde, R. S. [1995] Release of phenols by perennial plant roots and their potential importance in bioremediation, Chemosphere, 31, 3009 - 3016

Gan, J.; Papiernik, S. K.; Koskinen, W. C.; Yates, S. R. [1999] Evaluation of Accelerated Solvent Extraction (ASE) for Analysis of Pesticide Residues in Soil, Environ. Sci. Technol., 33, 3249 - 3253

Geller, G. [1998] Horizontal durchflossene Pflanzenkläranlagen im deutschsprachigen Raum - langfristige Erfahrungen, Entwicklungsstand, Wasser & Boden, 50, 18 - 25

Georgi, A. [1998] Sorption von hydrophoben organischen Verbindungen an gelösten Huminstoffen, Dissertation, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig

Grathwohl, P. [1990] Influence of Organic Matter from Soils and Sediments from Various Origins on the Sorption of Some Chlorinated Aliphatic Hydrocarbons: Implications on Koc Correlations, Environ. Sci. Technol., 24, 1687 - 1693

Gschlößl, T.; Steinmann, C.; Schleypen, P.; Melzer, A. [1998] Constructed Wetlands for Effluent Polishing of Lagoons, Wat. Res., 32, 2639 - 2645

Haitzer, M.; Höss, S.; Traunspurger, W.; Steinberg, C. [1998] Effects of Dissolved Organic Matter (DOM) on the Bioconcentration of Organic Chemicals in Aquatic Organisms, Chemosphere, 37, 1335 - 1362

Hayes, T. M.; Hayes, M. H. B.; Skjemstad, J. O.; Swift, R. S.; Malcolm, R. L. [1996] Isolation of Humic Substances From Soil Using Aqueous Extractants of Different pH and XAD Resins, and Their Characterization by 13C-NMR, in: C. E. Clapp, M. H. B. Hayes, N. Senesi und S. M. Griffiths, "Humic Substances and Organic Matter in Soil and Water Environments: Characterization, Transformations, and Interactions", International Humic Substances Society, St. Paul, 13 - 24

Helal, H. M.; Sauerbeck, D. [1989] Carbon turnover in the rhizosphere, Z. Pflanzenern. Bodenk., 149, 181 - 188

Herbes, S. E.; Schwall, L. R. [1978] Microbial transformation of polycyclic aromatic hydrocarbons in pristine and petroleum-contaminated sediments, Appl. Environ. Microbiol., 35, 306 - 316

Hobbie, J. E.; Daley, R. J.; Jasper, S. [1977] Use of nuclepore filters for counting bacteria by fluorescence microscopy, Appl. Environ. Microbiol., 33, 1225 - 1228

Huckelhoven, R.; Schuphan, I.; Thiede, B.; Schmidt, B. [1997] Biotransformation of pyrene by cell cultures of soybean (*Glycine max* L.), wheat (*Triticum aestivum* L.), jimsonweed (*Datura stramonium* L.), and purple foxglove (*Digitalis purpurea* L.), J. agric. food chem., 45, 263 - 269

Hughes, J. B.; Shanks, J.; Vanderford, M.; Lauritzen, J.; Bhadra, R. [1997] Transformation of TNT by Aquatic Plants and Plant Tissue Cultures, Environ. Sci. Technol., 31, 266 - 271

Johansen, S. S.; Arvin, E.; Mosbaek, H.; Hansen, A. B. [1997] Degradation pathways of quinolines in a biofilm system under denitrifying conditions, Environ. toxicol. chem, 16, 1821 - 1828

Karickhoff, S. W.; Brown, D. S.; Scott, T. A. [1979] Sorption of Hydrophobic Pollutants on Natural Sediments, Wat. Res., 13, 241 - 248

Kästner, M.; Mahro, B. [1996] Microbial degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils affected by the organic matrix of compost, Appl. microbiol. biotechnol., 44, 668 - 675

Kästner, M.; Streibich, S.; Beyrer, M.; Richnow, H. H.; Fritsche, W. [1999] Formation of Bound Residues During Microbial Degradation of [14C] Anthracene in Soil, Appl. Environ. Microbiol., 65, 1834 - 1842

Kerndorff, H. [1997] Chemische und humantoxikologische Grundlagen, in: F. W. d. GDCh, "Chemie und Biologie der Altlasten", VCH, Weinheim, 1 - 42

Kile, D. E.; Chiou, C. T. [1989] Water-Solubility Enhancement of Nonionic Organic Contaminants, in: I. H. Suffet und P. MacCarthy, "Aquatic Humic Substances; Influence on Fate and Treatment of Pollutants", American Chemical Society, Washington D. C.

Klimanek, E.-M. [1995] Messung der CO_2-Freisetzung aus Bodenproben von Laborinkubationsversuchen im Gaskreislaufverfahren, Agribiol. Research, 47, 3 - 4

Koenig, K.; Andreesen, J. R. [1992] Aerober und anaerober Abbau von heterocyclischen, aromatischen Verbindungen durch Bakterien, BioEngineering, 8, 78 - 84

Kopinke, F.-D.; Pörschmann, J.; Remmler, M. [1995a] Sorption Behavior of Anthropogenic Humic Matter, Naturwissenschaften, 82, 28 - 30

Kopinke, F.-D.; Pörschmann, J.; Stottmeister, U. [1995b] Sorption of Organic Pollutants on Anthropogenic Humic Matter, Environ. Sci. Technol., 29, 941 - 950

Kukkonen, J.; Oikari, A. [1991] Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material, Wat. Res., 25, 455 - 463

Kure, L. K.; Ambus, P.; Jensen, E. S.; Gron, C. [1999]. Uptake of Organic Contaminants in Plants, 9th Annual Meeting of SETAC-Europe, Leipzig, Posterpräsentation (Session 4g)

Landrum, P. F. [1989] Bioavailability and Toxicokinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Sorbed to Sediments for the Amphipod *Pontoporeia hoyi*, Environ. Sci. Technol., 23, 588 - 595

Lappin, H. M. M.; Greaves, M. P.; Slater, J. H. [1985] Degradation of the herbicide Mecoprop by a synergistic microbial community, Appl. Environ. Microbiol., 49, 429 - 433

Lesage, S.; Li, W. C.; Millar, K.; Liu, D. [1999] Effect of humic acid on the bioavailability of PAHs from weathered soils, in: B. C. Alleman und A. Leeson, "Int. In Situ On-Site Biorem. Symp., 5th", Battelle Press, Columbus, Ohio, 8, 161 - 166

Lide, D. R. [1995] CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton

Louch, M.; Motlagh, S.; Pawliszyn, J. [1992] Dynamics of Organic Compound Extraction from Water Using Liquid-Coated Fused Silica Fibers, Environ. Sci. Technol., 64, 1187 - 1199

Lovley, D. R.; Coates, J. D.; Blunt-Harris, E. L.; Phillips, E. J. P.; Woodward, J. C. [1996] Humic substances as electron acceptors for microbial respiration, Nature, 382, 445 - 448

Lynch, J. M.; Whipps, J. M. [1990] Substrate Flow in the Rhizosphere, Plant and Soil, 129, 1 - 10

Machate, T.; Heuermann, E.; Schramm, K.-W.; Kettrup, A. [1999] Purification of Fuel and Nitrate Contaminated Ground Water Using a Free Water Surface Constructed Wetland Plant, J. Environ. Qual., 28, 1665 - 1673

Machate, T.; Noll, H.; Behrens, H.; Kettrup, A. [1997] Degradation of phenanthrene and hydraulic characteristics in a constructed wetland, Wat. Res., 31, 554 - 560

Mader, B. T.; Goss, K. U.; Eisenreich, S. J. [1997] Sorption of Nonionic, Hydrophobic Organic Chemicals to Mineral Surfaces, Environ. Sci. Technol., 31, 1079 - 1086

Manital, V. B.; Alexander, S. [1991] Factors Affecting the Microbial Degradation of Phenanthrene in Soil, Appl. Microbiol. Biotechnol., 35, 401 - 405

McCarthy, J. F.; Jimenez, B. D.; Barbee, T. [1985] Effect of Dissolved Humic Material on Accumulation of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Structure Activity Relationships, Aquat. Toxicol., 7, 15 - 24

McFarlane, C.; Pfleeger, T. [1990] Effect, uptake and deposition of nitrobenzene in several terrestrial plants, Environ. Toxicol. Chem., 9, 513 - 520

Mench, M.; Martin, E. [1991] Mobilization of cadmium and other metals from two soils by root exsudates of *Zea mays* L., *Nicotiana tabacum* L. and *Nicotiana rustica* L., Plant Soil, 132, 187 - 196

Merbach, W.; Knof, G.; Augustin, J.; Jacob, H. J.; Jäger, R.; Toussaint, V. [1996] Ökophysiologische Wechselbeziehungen zwischen Pflanze und Boden, in: H. Mühle und S. Claus, "Reaktionsverhalten von agrarischen Ökosystemen homogener Areale", B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 195 - 207

Meredith, C. E.; Radosevich, M. [1998] Bacterial Degradation of Homo- und Heterocyclic Aromatic Compounds in the Presence of Soluble/Colloidal Humic Acid, J. Envrion. Sci. Health, 33, 17 - 36

Miller, J. C.; Miller, J. N. [1993] Statistics for Analytical Chemistry, Ellis Horwood Limited, Chichester

Münch, U. [1994] Ergebnisbericht Stoffbestand Grundwasser Rositz, Thüringer Landesanstalt für Umwelt, Jena, unveröffentlicht

Newman, L. A.; Strand, S. E., et al. [1997] Uptake and Biotransformation of Trichloroethylene by Hybrid Poplars, Environ. Sci. Technol., 31, 1062 - 1067

Nielsen, T.; Siigur, K.; Helweg, C.; Jorgensen, O.; Hansen, P. E.; Kirso, U. [1997] Sorption of Polycyclic Aromatic Compounds to Humic Acid as Studied by High-Performance Liquid Chromatography, Environ. Sci. Technol., 31, 1102 - 1108

Obst, U.; Seibel, F. [1996] Biologische und ökotoxikologische Grundlagen, 1. Biologischer Abbau und biologische Umsetzung von Xenobiotika, in: F. W. i. d. GDCh, "Chemie und Biologie der Altlasten", VCH, Weinheim, 43 - 78

Patrick, W. H.; Gambrell, R. P.; Faulkner, S. P. [1996] Redox Measurement in Soils, in: "Methods of Soil Analysis", Soil Sci. Soc. of America and American Soc. of Agronomy, Madison, Part 3, Chemical Methods, 1255 - 1273

Pawliszyn, J. [1998] Solid Phase Microextraction - Theory and Practice, Wiley - VCH, New York

Plaehn, W. A.; Zhao, X. D.; Dale, B. E.; Voice, T. C. [1999] Dissolved organic matter impact on the desorption rate and mineralization rate of naphthalene, J. soil contamination, 8, 491 - 507

Plugge, J. [1996] Vergleichende Untersuchungen zur Schadstoffbelastung anthropogen beeinflußter und natürlicher huminstoffreicher Matrizes unter Anwendung der Superkritischen Fluidextraktion und der Beschleunigten Lösungsmittelextraktion, Diplomarbeit, Fakultät für Chemie und Mineralogie, Universität Leipzig

Pörschmann, J.; Kopinke, F.-D.; Pawliszyn, J. [1998] Solid-phase microextraction for determining the binding state of organic pollutants in contaminated water rich in humic organic matter, J. Chromatogr., 816, 159 - 167

Pörschmann, J.; Kopinke, F.-D.; Plugge, J.; Georgi, A. [1999] Interaction of Organic Chemicals (PAH, PCB, Triazines, Nitroaromatics and Organotin Compounds) with Dissolved Humic Organic Matter, in: E. A. Ghabbour und G. Davies, "Understanding Humic Substances: Advanced Methods, Properties and Applications", The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 223 - 240

Pörschmann, J.; Kopinke, F.-D.; Remmler, M.; Mackenzie, K.; Geyer, W.; Mothes, S. [1996] Hyphenated techniques for characterizing coal wastewaters and associated sediments, J. Chromatogr., 750, 287 - 301

Pörschmann, J.; Plugge, J. [1999] Extraction of polar and hydrophobic pollutants using accelerated solvent extraction (ASE), Fresenius J. Anal. Chem., 364, 643 - 644

Portier, R. J.; Palmer, S. J. [1989] Wetlands microbiology: form, function, processes, in: D. A. Hammer, "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment", Lewis Publishers, Chelsea, 89 - 105

Rebhun, M.; De Smedt, F.; Rwetabula, J. [1996] Dissolved Humic Substances for Remediation of Sites Contaminated by Organic Pollutants. Binding-Desorption Model Predictions, Wat. Res., 30, 2027 - 2038

Reed, S. C.; Crites, R. W.; Middlebrooks, E. J. [1995] Natural Systems for Waste Management and Treatment, McGraw-Hill, Inc., New York

Reichert, J. K.; Roemer, M.; Stottmeister, U. [1997] Sanierungsmaßnahmen (Verfahrensübersicht; Biologische Verfahren; Wasch- und Extraktionsverfahren; Bodenluftverfahren; Thermische Verfahren), in: F. W. d. GDCh, "Chemie und Biologie der Altlasten", VCH, Weinheim, 423 - 454

Reilley, K. A.; Banks, M. K.; Schwab, A. P. [1996] Dissipation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the rhizosphere, J. environ. qual., 25, 212 - 219

Richert, M.; Augustin, J.; Merbach, W. [2000] Die Verteilung von assimiliertem Kohlenstoff im System Schilf-Niedermoortorf nach 14C-Impulsmarkierung, in: W. Merbach, "Rhizodeposition und Stoffverwertung. 10. Borkheider Seminar zur Ökophysiologie des Wurzelraumes", B. G. Teubner, Stuttgart, Leipzig, 28 - 33

Richter, B. E.; Ezzell, J. L.; Knowles, D. E.; Höfler, F. [1997] Extraction of Polychlorinated Dibenzo-p-Dioxins and Polychlorinated Dibenzofurans from Environmental Samples using Accelerated Solvent Extraction (ASE), Chemosphere, 34, 975 - 987

Richter, B. E.; Jones, B. A.; Ezzell, J. L.; Porter, N. L. [1996] Accelerated Solvent Extraction: A Technique for Sample Preparation, Anal. Chem., 68, 1033 - 1039

Richter, G. [1998] Stoffwechselphysiologie der Pflanzen, Georg Thieme Verlag, Stuttgart

Ringwald, S. C.; Pemberton, J. E. [2000] Adsorption Interactions of Aromatics and Heteroaromatics With Hydrated and Dehydrated Silica Surfaces by Raman and FTIR Spectroscopies, Environ. Sci. Technol., 34, 259 - 265

Roberts, T. R. [1984] Nonextractable pesticide residues in soil and plants. IUPAC reports on pesticides, Pure Appl. Chem., 56, 945 - 956

Rutherford, D. W.; Chiou, C. T.; Kile, D. E. [1992] Influence of Soil Organic Matter Composition on Partition of Organic Compounds, Environ. Sci. Technol., 26, 336 - 340

Salmon, C.; Crabos, J. L.; Sambuco, J. P.; Bessiere, J. M.; Basseres, A.; Caumette, P.; Baccou, J. C. [1998] Artificial wetland performances in the purification efficiency of hydrocarbon wastewater, Water Air and Soil Pollution, 104, 313 - 329

Sandmann, E. R.; Loos, M. A. [1984] Enumeration of 2,4-D degrading organisms in soils and crop plant rhizospheres using indicator media, high populations associated with sugarcane (*Saccharum officinarum*), Chemosphere, 13, 1073 - 1084

Scheffer, F.; Schachtschabel, P. [1998] Lehrbuch der Bodenkunde, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart

Schnoor, J. L.; Licht, L. A.; Mc Cutcheon, S. C.; Wolfe, N. L.; Carreira, L. H. [1995] Phytoremediation of Organic and Nutrient Contaminants, Environ. Sci. Technol., 29, 318A - 323A

Schroll, B.; Bierling, B.; Cao, G.; Dörfler, U.; Lahaniati, M.; Langenbach, T.; Scheunert, I.; Winkler, R. [1994] Uptake pathways of organic chemicals from soil by agricultural plants, Chemosphere, 28, 297 - 303

Schüth, C. [1994] Sorptionskinetik und Transportverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser - Laborversuche, Dissertation, Geowisschenschaftliche Fakultät, Universität Tübingen

Schwab, A. P.; Banks, M. K. [1994] Biologically mediated dissipation of polyaromatic hydrocarbons in the root zone, in: T. A. Anderson und J. R. Coats, "Bioremediation Through Rhizosphere Technology", American Chemical Society, Washington, DC, 563, 132 - 141

Schwarz, G.; Bauder, R.; Speer, M.; Rommel, T. O.; Lingens, F. [1989] Microbial metabolism of quinoline and related compounds, II. Degradation of quinoline by *Pseudomonas fluorescens* 3, *Pseudomonas putida* 86, and *Rhodococcus spec.* B1, Biol. Chem. Hoppe-Seyler, 370, 1183 - 1189

Schwarzenbach, R. P.; Gschwend, P. M.; Imboden, D. M. [1993] Environmental Organic Chemistry, John Wiley & sons, New York

Sebacher, D. I.; Harriss, R. C.; Bartlett, K. B. [1985] Methane emissions to the atmosphere through aquatic plants, J. Environ. Qual., 14, 40 - 46

Seidel, K. [1966] Reinigung von Gewässern durch höhere Wasserpflanzen, Naturwissenschaften, 53, 289 - 297

Shann, J. R. [1995] The Role of Plants and Plant/Microbial Systems in the Reduction of Exposure, Environ. Health Perspect., 103, 13 - 15

Shimp, J. F.; Tracy, J. C.; Davis, L. C.; Lee, E.; Huang, W.; Erickson, L. E.; Schnoor, J. L. [1993] Beneficial Effects of Plants in the Remediation of Soil and Groundwater Contaminated With Organic Materials, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol., 23, 41 - 77

Shukla, O. P. [1984] Microbial transformation of pyridine derivatives, J. Sci. Ind. Res., 43, 98 - 116

Siciliano, S. D.; Aldie, H.; Germida, J. J. [1998] Enzymatic activity in root exudates of dahurian wild rye (*Elymus dauricus*) that degrades 2-chlorobenzoic acid, J. agric. food chem., 46, 5 - 7

Siciliano, S. D.; Greer, C. W. [2000] Plant-bacterial combinations to phytoremediate soil contaminated with high concentrations of 2,4,6-trinitrotoluene, J. Environ. Qual., 29, 311 - 316

Sims, G. K.; O'Loughlin, E. J. [1989] Degradation of pyridines in the environment, CRC Crit. Rev. Environ. Control, 19, 309 - 340

Smirnoff, N.; Crawford, R. M. M. [1983] Variation in the structure and response to flooding of root aerenchyma in some wetland plants, Annals of Botany, 51, 237 - 249

Smith, S. C.; Ainworth, C. C.; Traina, S. J.; Hicks, R. J. [1992] Effect of sorption on the biodegradation of quinoline, Soil Sci. Soc. Am. J., 56, 737 - 746

Sorell, B. K.; Armstrong, W. [1994] On the difficulties of measuring oxygen release by root systems of wetland plants, J. of Ecology, 82, 177 - 183

Steinberg, S. L.; Coonrod, H. S. [1994] Oxidation of the Root Zone by Aquatic Plants Growing in Gravel-Nutrient Solution Culture, J. Environ. Qual., 23, 907 - 913

Stottmeister, U.; Kuschk, P.; Weißbrodt, E.; Martius, G.; Wießner, A.; Becker, P. M.; Kopinke, F.-D. [1997a] Altlasten aus der Carbochemie im mitteldeutschen Raum: Dimensionen, Besonderheiten und Sanierungsstrategien, in: E. Bayer et al, "Umwelt und Chemie", VCH, Weinheim, 8, 185 - 199

Stottmeister, U.; Kuschk, P.; Wießner, A.; Weißbrodt, E.; Martius, G.; Becker, P. M.; Eismann, F.; Kotte, H. [1997b] Altlastenprobleme der Carbochemie in Nordwestsachsen: Entstehung, Ausmaß und erste Sanierungskonzepte, in: C. Knorr und T. v. Schell, "Mikrobieller Schadstoffabbau", Vieweg, Wiesbaden, 357 - 375

Swinnen, J.; van Veen, J. A.; Merckx, R. [1994] 14C pulse-labelling of field-grown spring wheat: An evaluation of its use in rhizosphere carbon budget estimations, Soil Biol. Biochem., 26, 161 - 170

Tanner, C. C.; Sukias, P. [1994]. Accumulation of organic solids in gravel-bed constructed wetlands, Proc. 4th Int. Conf. on Wetland Systems for Water Pollution Control, Guangzhou, China

Thofern, U. [1994] Pflanzenkläranlagen - Prinzipien, Verfahrensvarianten, Einsatzmöglichkeiten, Zbl. Hyg., 196, 197 - 226

Thompson, P. L.; Ramer, L. A.; Schnoor, J. L. [1998] Uptake and Transformation of TNT by Hybrid Poplar Trees, Environ. Sci. Technol., 32, 975 - 980

Thomsen, A. B.; Henriksen, K.; Gron, C.; Moldrup, P. [1999] Sorption, Transport, and Degradation of Quinoline in Unsaturated Soil, Environ. Sci. Technol., 33, 2891 - 2898

Tremolada, P.; Burnett, V.; Calamari, D.; Jones, K. C. [1996] Spatial Distribution of PAHs in the U.K. Atmosphere Using Pine Needles, Environ. Sci. Technol., 30, 3570 - 3577

US-EPA [1995] Method 3545: Test Methods for Evaluating Solid Waste, U.S. GPO, Washington, DC

van Krevelen, D. W. [1997] Properties of Polymers, Elsevier, Amsterdam

Vymazal, J.; Brix, H.; Cooper, P. F.; Haberl, R.; Perfler, R.; Laber, J. [1998] Removal mechanisms and types of constructed wetlands, in: J. Vymazal, et al., "Constructed Wetlands for Wastewater Treatment in Europe", Backhuys Publishers, Leiden, 17 - 66

Walton, B. T.; Guthrie, E. A.; Hoylman, A. M. [1994] Toxicant Degradation in the Rhizosphere, in: T. A. Anderson und J. R. Coats, "Bioremediation through Rhizosphere Technology", American Chemical Society, Washington D. C., 563, 11 - 25

Watanabe, M. E. [1997] Phytoremediation on the brink of commercialization, Environ. Sci. Technol., 31, 182A - 186A

Weber, W. J.; Voice, T. C.; Pirbazari, M.; Hunt, G. E.; Ulanoff, D. M. [1983] Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids - II. Sorbent evaluation studies, Wat. Res., 17, 1443 - 1452

Weissenfels, W. D.; Klewer, H. J.; Langhoff, H. J. [1992] Adsorption of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) by Soil Particles: Influence on Biodegradability and Biotoxicity, Appl. Environ. Biotechnol., 36, 689 - 696

Welke, B.; Ettlinger, K.; Riederer, M. [1998] Sorption of Volatile Organic Chemicals in Plant Surfaces, Environ. Sci. Technol., 32, 1099 - 1104

Wendelberger, E. [1986] Pflanzen der Feuchtgebiete, BLV Verlagsgesellschaft mbH, München

Wenzel, K.-D.; Hubert, A.; Manz, M.; Weissflog, L.; Engewald, W.; Schüürmann, G. [1998] Accelerated Solvent Extraction of Semivolatile Organic Compounds from Biomonitoring Samples of Pine Needles and Mosses, Anal. Chem., 70, 4827 - 4835

Whipps, J. M. [1984] Environmental factors affecting the loss of carbon from the roots of wheat and barley seedlings, J. Exp. Bot., 35(155), 767 - 773

Wießner, A.; Kuschk, P.; Weißbrodt, E.; Stottmeister, U.; Pörschmann, J.; Kopinke, F.-D. [1993] Charakterisierung des Wassers und des Sedimentes einer Braunkohle-Schwelwasserdeponie, WasserAbwasserPraxis, 375 - 379

Wissing, F. [1995] Wasserreinigung mit Pflanzen, Ulmer Verlag, Stuttgart

Wittenmayer, L.; Gransee, A.; Schilling, G. [1995] Untersuchungen zur quantitativen und qualitativen Bestimmung von organischen Wurzelabscheidungen bei Mais und Erbsen, Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft, 76, 971 - 974

Wood, A. [1990] Constructed Wetlands for Wastewater Treatment - Engineering and Design Considerations, in: P. F. Cooper und B. C. Findlater, "Proc. Int. Conf. on the Use of Constructed Wetlands in Water Pollution control", , Cambridge, U. K., 481 - 494

Yamaguchi, T.; Moldrup, P.; Rolston, D. E.; Petersen, L. W. [1994] A semi-analytical solution for one-dimensional solute transport in soils, Soil Sci. Soc. Am. J., 158, 14 - 21

Yamasaki, S. [1984] Role of plant aeration in zonation of *Zizania latifolia* and *Phragmites australis*, Aquat. Bot., 18, 287 - 297

Zachara, J. M.; Ainsworth, C. C.; Felice, L. J.; Resch, C. T. [1986] Quinoline sorption to subsurface materials: role of pH and retention of the organic cation, Environ. Sci. Technol., 20, 620 - 627

Zhou, J. L. [1992] Biosorption and desorption of humic acid by microbial biomass, Chemosphere, 24, 1573 - 1589

Zhou, J. L.; Banks, C. J. [1993] Mechanism of humic acid colour removal from natural waters by fungal biomass biosoption, Chemosphere, 27, 607 - 620

Ziechmann, W. [1980] Huminstoffe - Probleme, Methoden, Ergebnisse, Verlag Chemie, Weinheim

Ziechmann, W. [1995] Huminstoffe und ihre Wirkungen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford

Ziegler, H. [1995] Weg der Schadstoffe in der Pflanze, in: B. Hock und E. F. Elstner, "Schadwirkungen auf Pflanzen", Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg-Berlin-Oxford

7 VERZEICHNIS VERWENDETER ABKÜRZUNGEN UND SYMBOLE

Abkürzungen

ASE Beschleunigte Lösemittelextraktion (accelerated liquid extraction)

Bq Bequerel (ein radioaktiver Zerfall pro Sekunde)

DOC gelöster organischer Kohlenstoff (dissolved organic carbon; siehe auch unter DOM)

DOM gelöste organische Substanz (dissolved organic matter; in Übereinstimmung zur Fachliteratur wird damit in der vorliegenden Arbeit ausschließlich der polymere, huminstoffartige Anteil gelöster organischer Verbindungen bezeichnet)

FS Fulvosäure

GC Gaschromatographie

HOM Huminstoff (humic organic matter)

HPLC Hochdruckflüssigchromatographie (high performance liquid chromatography)

KBE koloniebildende Einheiten

LSC Flüssigszintillationszähler (liquid scintillation counter)

MS Massenspektrometrie

MW Mittelwert

n. n. nicht nachweisbar

n. s. nicht signifikant

OC organischer Kohlenstoff (organic carbon)

OM organische Substanz (organic matter)

PAK polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe

PDMS Polydimethylsiloxan

PKA Pflanzenkläranlage

PVC Polyvinylchlorid

ppm parts per million

RP reversed phase

s. signifikant

SIM selected ion monitoring

SPME Festphasenmikrextraktion (solid phase micro extraction)

TS Trockensubstanz

UFZ Umweltforschungszentrum Leipzig - Halle GmbH

ZALF Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung e.V. (Müncheberg)

Variablen und Symbole

α_x spezifische Aktivität in Kompartiment x [Bq/g oder Bq/ml]

β_x Gesamtaktivität in Kompartiment x [Bq]

θ Wassergehalt des Bodens bei überstauten Bedingungen (entspricht der Porösität) [ml/ml]

ρ Dichte [g/ml]

τ hydraulische Verweilzeit [d]

C_f Konzentration des sorbierten Anteils des Sorptivs im Sorbens [mg/kg]

C_w Konzentration des frei gelösten Anteils des Sorptivs in Wasser [mg/l]

C_{ix} Konzentration der Substanz i in der Phase x

δ_i Hildebrandscher Löslichkeitsparameter [$J^{0,5}$ $cm^{-1,5}$]

E_H Redoxpotential, bezogen auf die Standard-Wasserstoffelektrode

f_{OC} Gehalt an organischem Kohlenstoff ($kg_{OC}/kg_{Sorbens}$)

K_d Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen zwei Phasen

K_{DOC} Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der gelösten organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den DOC - Gehalt

K_{DOM} Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der gelösten organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf die organische Substanz

K_F Verteilungskoeffizient eines Analyten zwischen dem Polymerfilm der SPME - Faser und einer wäßrigen Phase

K_H Henry-Konstante [kPa•m³/mol]

K_{MXA} Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der Pflanzenmatrix (im allgemeinen ist hier die Blattmatrix einschl. der Cutticula gemeint) und der Luft

K_{OA}	Verteilungskoeffizient einer Substanz im System n-Oktanol/Luft
K_{OC}	Verteilungskoeffizient eines Sorptivs zwischen der partikulären organischen Substanz und der Lösungsphase, bezogen auf den Gehalt an organischer Substanz
K_{OW}	Verteilungskoeffizient einer Substanz im System n - Octanol/Wasser
m_{ix}	Masse des Analyten i (im Kompartiment x; bzw. bei 'ges' die Gesamtmasse des Analyten)
m_x	Masse des Kompartiments x (z. B. wäßrige Phase, Sandmatrix oder DOM-Phase)
n	Stoffmenge
P	Druck
R	Allgemeine Gaskonstante (8,31 $J K^{-1} mol^{-1}$)
R_S	Retardationsfaktor für ein Sorptiv, berechnet aus Daten von Fließsystemen
R_B	Retardationsfaktor für ein Sorptiv, berechnet aus Daten von statischen Versuchen
RCF	‚Wurzelkonzentrationsfaktor' (root concentration factor)
r^2	Bestimmtheitsmaß
S	Wasserlöslichkeit einer Substanz [mg/l]
t	Zeit
T	Temperatur [K]
TSCF	‚Transpirationsstrom - Konzentrationsfaktor' (transpiration stream concentration factor)
V´	Volumenstrom bzw. hydraulische Beladung [ml/d]
V_F	Volumen der Polymerbeschichtung der SPME-Faser
V_p	Porenvolumen (Zwischenkornvolumen) der Boden- bzw. Substratsäule [m^3]
V_M	Molvolumen [cm^3/mol]
V_T	Von der Pflanze während der Versuchslaufzeit aufgenommenes Lösungsvolumen

8 ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Abb. 2.1: Übersicht zu den zentralen Strategien der Phytosanierung und darin ablaufender Prozesse 5

Abb. 2.2: Pflanzenklärsysteme mit auftauchenden Pflanzenarten 7

Abb. 2.3: Stoffströme und Umsetzungsprozesse organischer Verbindungen in Pflanzenkläranlagen 8

Abb. 2.4: Darstellung der Transportprozesse in einem Wurzelquerschnitt 10

Abb. 2.5: Aerobe Abbauwege monozyklischer Aromaten 15

Abb. 2.6: Aerobe Abbauwege von PAK am Beispiel von Phenanthren 16

Abb. 2.7: Aerobe Abbauwege für Chinolin und dessen Derivate 17

Abb. 2.8: Der Rhizosphäreneffekt im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen 20

Abb. 2.9: Schematischer Aufbau der konventionellen SPME sowie deren Anwendung zur Bestimmung von Sorptionskoeffizienten an DOM 27

Abb. 3.1: Schematischer Aufbau der verwendeten Modellsysteme 43

Abb. 3.2: Schema der Probennahme und Probenaufarbeitung der radiotracerfreien Säulenversuche 45

Abb. 3.3: Schematischer Aufbau der Versuchsanlage zur Durchführung der Tracerversuche 48

Abb. 3.4: Schema der Probenaufarbeitung am Ende einer Tracerversuchsreihe am Beispiel bepflanzter Sandfiltersäulen 52

Abb. 4.1: Korrelation zwischen den lg K_F- und lg K_{OW}-Werten der verwendeten Analyten und deren Vergleich zu Literaturdaten 56

Abb. 4.2: Verteilungskoeffizienten der Analyten an unbewachsenem Originalsand sowie an zuvor mit *Carex gracilis* bewachsenem Sandmaterial 59

Abb. 4.3: Vergleich der mittels SPME bestimmten RCF an Helophytenwurzeln mit den K_{DOM}-Werten an der Fuhrberg-Fulvosäure sowie mit publizierten RCF-Werten, die unter Anwendung lebender Pflanzen und der Radiotracertechnik gewonnen wurden 62

Abb. 4.4: Schadstoffkonzentrationen in den Ablauflösungen, Versuchsreihe mit unbepflanzten Sandfiltersäulen und fulvosäurefreier Zulauflösung 73

Abb. 4.5: Gesamtzellzahlen am Sand, bestimmt durch Acridinorangeanfärbung 78

Abb. 4.6: Nachweis der mikrobiellen Aktivität mit einem Reduktionsindikator: links unbewachsener Sand, rechts bewachsener Sand 78

Abb. 4.7: Zellzahlen spezifischer Abbauer am Sand 79

Abb. 4.8: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen in Sproß und Wurzel am Ende der Versuchsreihe im Verhältnis zur Zulaufkonzentration 82

Abb. 4.9: Wiederfindung der Schadstoffe in den Kompartimenten Lösung, Sand und Pflanze 91

Abb. 4.10: Spezifische ^{14}C-Aktivität in den Ablauflösungen der Modellsysteme 95

Abb. 4.11: ^{14}C-Aktivitäten im freigesetzten Kohlendioxid aus dem Bodenraum 100

Abb. 4.12: Zeitliche Abhängigkeit der ^{14}C-Verteilung im Modellsystem unter Verwendung von Rohrglanzgras 100

Abb. 4.13: Aus dem Bodenraum freigesetzte Kohlenstoffmengen 103

Abb. 4.14: Einfluß der Photosyntheseaktivität auf die Freisetzung von Kohlenstoff (gebunden in CO_2) bzw. $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum 105

Abb. 4.15: Radiogramm eines an der Längsachse geteilten Bohrkernes aus der Sandfiltersäule 109

Abb. 4.16: Kohlenstoffgehalte in Sandproben zum Versuchsende in Abhängigkeit eines Pflanzenbewuchses sowie der Fulvosäurezugabe zum Abwasser 110

Abb. 4.17: Vergleich der spezifischen ^{14}C-Aktivität der Sande mit der Extrahierbarkeit ^{14}C-markierter Verbindungen 112

Abb. 4.18: Wichtige Phenanthrenströme und -umsetzungsprozesse in den verwendeten Modellsystemen 118

Abb. 4.19: Die Beeinflussung der Phenanthrenströme und -umsetzungsprozesse im Modellsystem durch Fulvosäure in der Zulauflösung 120

9 TABELLENVERZEICHNIS

Tab. 3.1: Stoffdaten der verwendeten, repräsentativen organischen Schadstoffe der Carbochemie 34

Tab. 4.1: Verteilungskoeffizienten an 7µm PDMS-Faser sowie der ionisch vorliegende Anteil der Analyten bei pH 7,0 57

Tab. 4.2: Mittelwerte der Verteilungskoeffizienten mit Fuhrberg-Fulvosäure als Sorbens 58

Tab. 4.3: Verteilungskoeffizienten unter Verwendung von unbewachsenem und mit *Carex gracilis* bewachsenem Sand sowie Helophytenwurzeln als Sorbens .. 61

Tab. 4.4: Hildebrandsche Löslichkeitsparameter für die Fuhrberg-Fulvosäure und Helophytenwurzeln 65

Tab. 4.5: Analytverluste im sterilen Modellsystem 67

Tab. 4.6: Analytbilanzen im sterilen Modellsystem 68

Tab. 4.7: Einfluß einer gelösten Fulvosäure (DOM) und des Pflanzenbewuchses auf pH-Wert, Sauerstoffgehalt und Redoxpotential der Ablauflösungen 71

Tab. 4.8: Der Einfluß des Pflanzenbewuchses auf die Analytkonzentrationen im Effluenten sowie die Reinigungseffizienz der Modellsysteme 74

Tab. 4.9: Vergleich der aus statischen Versuchen und Säulenversuchen berechneten Retardationsfaktoren (R_B bzw. R_S) für die Analyten 76

Tab. 4.10: Zahl kultivierbarer spezifischer Abbauer in unterschiedlichen Sandproben aus dem oberen Säulenbereich (0 - 20 cm) sowie an/in der Wurzel 80

Tab. 4.11: Schadstoffkonzentrationen im Pflanzenmaterial sowie Wiederfindung der Analyten in der Pflanze 81

Tab. 4.12: Schadstoffkonzentrationen in der oberen Sandschicht (0 - 20 cm) sowie Wiederfindung der Analyten in der gesamten Sandfiltersäule 84

Tab. 4.13: Vergleich der Schadstoffkonzentrationen in oberen Sandschichten mit den auf der Grundlage von Verteilungskoeffizienten berechneten Werten 87

Tab. 4.14: Der Einfluß gelöster Fulvosäure im Modellabwasser auf die Reinigungseffizienzen bepflanzter Sandfiltersäulen 88

Tab. 4.15: Der Einfluß eines Pflanzenbewuchses und der gelösten Fulvosäure auf die Reinigungseffizienzen der Modellsysteme für ^{14}C-Verbindungen (Phenanthren incl. Abbauprodukte) sowie auf die spezifischen ^{14}C-Aktivitäten und Phenanthrenkonzentrationen in den Ablauflösungen 96

Tab. 4.16: Der Einfluß eines Pflanzenbewuchses sowie gelöster Huminstoffe (DOM) auf Umsetzung und Verteilung von 9-^{14}C-Phenanthren und dessen Abbauprodukten im Modellsystem 97

Tab. 4.17: Die Beeinflussung der ^{14}C-Aktivität im freigesetzten CO_2 aus dem Bodenraum durch einen Pflanzenbewuchs der Filtersande sowie DOM . . 102

Tab. 4.18: Vergleich des Kohlenstoffeintrages in die Sandfiltersäulen durch die Zulauflösung mit dem Kohlenstoffaustrag durch die Bodenatmung 103

Tab. 4.19: Fulvosäurebilanz für bepflanzte und unbepflanzte Versuchssysteme 107

Tab. 4.20: Wiedergefundene ^{14}C-Aktivität in der Sandfiltersäule sowie spezifische ^{14}C-Aktivität in unterschiedlichen Sandproben zum Versuchsende 109

Tab. 4.21: Zum Versuchsende extrahierbarer, in Form von $H^{14}CO_3^-$ vorliegender sowie gebundener Anteil der ^{14}C-Verbindungen in der Sandfiltersäule 111

Tab. 4.22: Wiederfindung der ^{14}C-Aktivität im Pflanzenmaterial zum Versuchsende . . 113

Tab. 4.23: Vergleich der in den Radiotracerversuchen ermittelten RCF und TSCF mit berechneten Werten für Phenanthren sowie mit den in statischen Sorptionsexperimenten bestimmten RCF 115

Anhang A: Daten zu den radiotracerfreien Säulenversuchen

Tab. A-1: Zellzahlbestimmungen, Angaben in [1/ml bzw. $1/g_{TS}$], Mittelwerte von 3 Säulen

	Gesamtzellzahlen Sand*		Gesamtzellzahlen Lösung*		Spezifische Abbauer im Sand			Spezifische Abbauer in Lösung		
	KBE	Anfärbung	KBE	Anfärbung	PHE	NA	DMP	PHE	NA	DMP
Tag	Sandfilter ohne Pflanzen									
0	2,8e+05	1,9e+06	2,1e+04	1,1e+06	8,0e+02	1,4e+02	2,1e+01	0,0e+00	0,0e+00	0,0e+00
13	1,9e+06	1,6e+07	2,3e+05	1,9e+07	1,7e+03	1,2e+03				
21	6,2e+06	1,1e+07	5,8e+05	1,6e+07	5,1e+04	7,3e+02		2,9e+04	4,4e+03	
27	1,8e+06	9,1e+06	1,4e+06	1,8e+07						
33	4,1e+06	7,0e+06	1,2e+06	9,1e+06	7,5e+04	1,8e+03	1,7e+04	1,5e+04	5,5e+03	
36					2,1e+04	1,1e+02	2,1e+04	4,5e+04	1,8e+03	1,5e+03
53	3,9e+06	5,9e+06	3,1e+06	4,5e+06	1,3e+05	1,9e+05	6,1e+04	1,1e+05	1,7e+05	3,7e+04
71	3,5e+06	8,0e+06	1,1e+06	2,8e+06	1,8e+05	1,8e+05	8,8e+04	1,3e+05	1,3e+05	3,2e+04
	Sandfilter mit Pflanzen									
0	2,8e+05	1,9e+06			8,0e+02	1,4e+02	2,1e+01			
4	1,6e+06	5,0e+06			1,3e+03	9,8e+02	4,3e+01			
18	3,6e+06	1,5e+07			3,3e+04	7,0e+03	2,2e+01			
29	6,5e+06	6,0e+07								
41					5,4e+04	4,4e+03	1,5e+03			
55	2,2e+06	3,0e+07			6,0e+04	6,1e+03	4,5e+03			
68	7,1e+06	1,3e+08			2,9e+05	1,6e+04	3,6e+04			

*KBE - Bestimmung durch Ausplattieren auf R2A - Agar; Anfärbung = Acridinorangefärbung

Tab. A-2: Analytkonzentrationen im Sand [mg/kg_{TS}] am Ende der Teilversuche, Mittelwerte von 3 Säulen

	unbepflanzt, - DOM*		unbepflanzt, + DOM**		
	oben	mitte/unten***	oben	mitte	unten
mittlerer Kohlenstoffgehalt [%]	0,029	0,013	0,031	0,014	0,01
Tetrahydrothiophen	0,03	0,01	0,00	0,07	0,04
2,5-Dimethylpyridin	3,32	0,13	0,52	0,49	0,12
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	0,03	0,01	0,00	0,01	0,10
2,6-Dimethylphenol	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00
2,6-Dimethylchinolin	3,70	0,03	5,37	0,66	0,13
Fluoren-2-amin	2,97	0,03	4,07	0,86	0,45
Naphthalin	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00
Acenaphthylen	0,05	0,01	0,01	0,01	0,00
Phenanthren	0,19	0,02	0,4	0,07	0,03
	bepflanzt, - DOM+			bepflanzt, + DOM++	
	oben	mitte	unten	oben	mitte	unten
mittlerer Kohlenstoffgehalt [%]	0,038	0,015	0,014	0,051	0,022	0,012
Tetrahydrothiophen	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
2,5-Dimethylpyridin	2,64	0,70	0,06	3,41	3,73	0,85
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
2,6-Dimethylphenol	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,04
2,6-Dimethylchinolin	6,82	0,08	0,01	9,06	2,48	0,07
Fluoren-2-amin	3,43	0,09	0,00	5,12	1,03	1,46
Naphthalin	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Acenaphthylen	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00
Phenanthren	0,06	0,01	0,00	0,10	0,02	0,02

*nach 33 Tagen Versuchslaufzeit; **nach. insg. 71 Tagen Versuchslaufzeit (zunächst - DOM, anschließend + DOM); ***Mittelwert, da nicht getrennt analysiert; +nach 32 Tagen Versuchslaufzeit; ++nach 68 Tagen Versuchslaufzeit (- DOM, anschließend + DOM)

Tab. A-3: Reinigungseffizienz der Modellsysteme [1 = 100 %], Versuchsvariante unbepflanzte Filter mit DOM-freier Zulauflösung (MW aus n = 3)

Eluiertes Volumen am Säulenausgang (in Porenvolumen)	**0**	**0,6**	**1,3**	**1,9**	**2,5**	**3,1**	**3,8**	**4,4**	**6,9**	**8,2**	**11,3**	**13,2**	**16,9**	**20,7**
Versuchstag	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**11**	**13**	**18**	**21**	**27**	**33**
Tetrahydrothiophen	1,00	0,79	0,68	0,22	0,27	0,15	0,39	0,32	0,26	0,29	0,03	0,04	0,02	0,01
2,5-Dimethylpyridin	1,00	0,99	0,98	0,98	0,97	0,96	0,98	0,99	0,98	0,98	0,97	0,96	0,98	0,95
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,00	0,76	0,60	(0,02)	0,00	(0,09)	0,19	0,17	0,10	0,20	0,06	0,09	0,12	0,11
2,6-Dimethylphenol	1,00	0,72	0,51	0,21	0,03	0,01	0,22	0,24	0,44	0,81	0,99	1,00	0,99	0,95
2,6-Dimethylchinolin	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	1,00	0,99	0,99	0,98	0,98	0,99	0,99
Fluoren-2-amin	1,00	1,00	0,99	0,98	0,98	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96	0,94	0,92	0,95	0,93
Naphthalin	1,00	1,00	0,99	0,93	0,86	0,93	0,99	0,99	0,99	0,99	0,71	0,78	0,72	0,71
Acenaphthylen	1,00	0,98	0,97	0,95	0,93	0,91	0,96	0,94	0,91	0,93	0,82	0,54	0,51	0,45
Phenanthren	1,00	1,00	0,99	0,98	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,97	0,98	0,98	0,93	0,95

Tab. A-4: Reinigungseffizienz der Modellsysteme [1 = 100 %], Versuchsvariante unbepflanzte Filter mit DOM-haltiger Zulauflösung (20 mg/l) (MW aus n = 3)

Eluiertes Volumen am Säulenausgang (in Porenvolumen)	**0**	**0,6**	**1,3**	**1,9**	**2,5**	**3,1**	**4,4**	**6,9**	**8,2**	**9,4**	**11,9**	**13,2**	**15**	**18,2**	**20,1**	**23,8**
Versuchstag	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**7**	**11**	**13**	**15**	**19**	**21**	**24**	**29**	**32**	**38**
Tetrahydrothiophen	1,00	0,80	0,45	0,43	0,63	0,11	(0,03)	0,11	0,32	0,16	0,32	0,35	0,17	0,19	0,33	0,30
2,5-Dimethylpyridin	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,95	0,89	0,69	0,57	0,51	0,43	0,38	0,44	0,65	0,67
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,00	0,67	0,04	0,05	0,16	0,12	0,01	0,07	0,12	(0,07)	0,13	0,25	0,15	0,18	0,23	0,22
2,6-Dimethylphenol	1,00	0,89	0,60	0,69	0,75	0,29	0,63	0,86	0,66	0,79	0,95	0,80	0,84	0,95	0,96	0,96
2,6-Dimethylchinolin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,98	0,97	0,96	0,96	0,93	0,90	0,96	0,95
Fluoren-2-amin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,94	0,67	0,61	0,49	0,54	0,51	0,47	0,48	0,52
Naphthalin	1,00	0,99	0,96	0,86	0,72	0,88	0,90	0,98	0,99	0,79	0,99	0,98	0,84	0,91	0,93	0,91
Acenaphthylen	1,00	0,99	1,00	0,98	0,87	0,81	0,87	0,74	0,98	0,92	0,94	0,96	0,94	0,86	0,88	0,89
Phenanthren	1,00	0,96	0,99	0,99	0,99	0,96	0,93	0,91	0,87	0,87	0,91	0,88	0,83	0,84	0,89	0,88

Tab. A-5: Reinigungseffizienz der Modellsysteme [1 = 100 %], Versuchsvariante Rohrglanzgras mit DOM-freier Zulauflösung (MW aus n = 3)

Eluiertes Volumen am Säulenausgang (in Porenvolumen)	**0**	**0,5**	**1,1**	**1,6**	**2,2**	**2,7**	**3,8**	**4,9**	**5,9**	**7,5**	**8,1**	**9,2**	**11,3**	**12,4**	**13,5**	**15,1**	**16,2**	**17,3**
Versuchstag	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**7**	**9**	**11**	**14**	**15**	**17**	**21**	**23**	**25**	**28**	**30**	**32**
Tetrahydrothiophen	1,00	1,00	0,97	0,95	0,85	0,72	0,64	0,66	0,63	0,63	0,63	0,61	0,66	0,64	0,63	0,59	0,57	0,54
2,5-Dimethylpyridin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,00	1,00	0,97	0,95	0,87	0,71	0,55	0,57	0,56	0,58	0,57	0,60	0,53	0,53	0,52	0,44	0,45	0,38
2,6-Dimethylphenol	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,94	0,97	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	1,00	1,00	0,93	0,91
2,6-Dimethylchinolin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fluoren-2-amin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,99	0,99	0,99
Naphthalin	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	0,97	0,99	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,97	0,99	0,99	0,98	0,95
Acenaphthylen	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	0,97	0,99	0,99	0,96	0,96	0,99	0,99
Phenanthren	1,00	0,98	0,97	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,98	0,98

Tab. A-6: Reinigungseffizienz der Modellsysteme [1 = 100 %], Versuchsvariante Rohrglanzgras mit DOM-haltiger Zulauflösung* (MW aus n = 3)

Eluiertes Volumen am Säulenausgang (in Porenvolumen)	**0**	**0,5**	**1,1**	**1,6**	**2,2**	**2,7**	**4,3**	**5,4**	**6,5**	**9,2**	**9,7**	**10,2**	**10,8**	**11,3**	**11,9**	**12,9**	**13,5**	**14,0**	**15,1**	**16,7**	**19,3**
Versuchstag	**0**	**1**	**2**	**3**	**4**	**5**	**8**	**10**	**12**	**17**	**18**	**19**	**20**	**21**	**22**	**24**	**25**	**26**	**28**	**31**	**36**
Tetrahydrothiophen	1,00	0,98	0,51	0,54	0,52	0,64	0,60	0,59	0,64	0,73	0,75	0,61	0,64	0,65	0,57	0,54	0,55	0,57	0,59	0,58	0,57
2,5-Dimethylpyridin	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,96	0,96	0,94	0,89	0,94	0,91	0,89	0,87	0,85	0,86	0,85	0,85
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	1,00	0,97	0,39	0,42	0,36	0,42	0,39	0,42	0,42	0,46	0,56	0,42	0,36	0,32	0,28	0,29	0,33	0,33	0,36	0,38	0,36
2,6-Dimethylphenol	1,00	1,00	0,92	0,98	0,97	0,99	0,85	0,72	0,72	0,73	0,80	0,69	0,64	0,60	0,54	0,54	0,54	0,59	0,61	0,62	0,61
2,6-Dimethylchinolin	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fluoren-2-amin	1,00	1,00	0,99	0,99	0,97	0,99	0,98	0,97	0,96	0,98	0,98	0,98	1,00	1,00	1,00	0,99	0,98	0,99	0,99	0,99	0,99
Naphthalin	1,00	0,98	0,99	0,98	0,97	0,96	0,98	0,92	0,93	0,93	0,90	0,91	0,91	0,86	0,86	0,88	0,91	0,91	0,91	0,92	0,92
Acenaphthylen	1,00	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00	1,00	1,00	0,98	0,97	0,98	0,99	0,99	0,97	0,92	0,89	0,85	0,84	0,85	0,86
Phenanthren	1,00	0,99	0,99	0,99	0,98	0,99	0,98	0,98	0,98	0,97	0,96	0,96	0,96	0,96	0,97	0,95	0,96	0,94	0,94	0,95	0,94

*20 mg/l bis zum Erreichen von 9,7 Porenvolumen, danach 100 mg/l Fulvosäure

Tab. A-7: Schadstoffbilanzen, Analytwiederfindung in % von eingesetzter Schadstoffgesamtmenge, Mittelwerte der Daten von 3 Säulen

	unbepflanzt		bepflanzt	
	- DOM	+ DOM*	- DOM	+ DOM*
Versuchslaufzeit in Tagen	33	38	32	36
Ablauflösung				
Tetrahydrothiophen	81,4	72,9	37,0	36,5
2,5-Dimethylpyridin	2,6	33,4	0,0	5,5
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	84,6	83,9	45,5	57,0
2,6-Dimethylphenol	27,0	18,4	1,6	25,9
2,6-Dimethylchinolin	1,1	3,8	0,0	0,0
Fluoren-2-amin	4,6	33,1	0,4	1,7
Naphthalin	14,4	8,5	1,5	7,7
Acenaphthylen	24,3	10,0	1,6	4,2
Phenanthren	3,5	10,5	1,5	3,1
Sand				
Tetrahydrothiophen	0,5	0,5	0,1	0,1
2,5-Dimethylpyridin	30,0	4,7	29,3	35,0
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	0,5	0,3	0,1	0,1
2,6-Dimethylphenol	0,0	0,0	0,0	0,2
2,6-Dimethylchinolin	31,5	19,9	59,6	50,9
Fluoren-2-amin	25,3	18,2	30,4	33,4
Naphthalin	1,0	0,7	0,2	0,3
Acenaphthylen	6,0	1,1	0,5	0,3
Phenanthren	19,1	6,1	5,7	5,9
Pflanze				
Tetrahydrothiophen				0,1
2,5-Dimethylpyridin				1,7
2,4,4-Trimethylcyclopentanon				1,6
2,6-Dimethylphenol				0,0
2,6-Dimethylchinolin				0,5
Fluoren-2-amin				1,6
Naphthalin				0,3
Acenaphthylen				0,0
Phenanthren				3,0
Summe				
Tetrahydrothiophen	81,9	73,4	37,1	36,7
2,5-Dimethylpyridin	32,6	38,1	29,3	42,3
2,4,4-Trimethylcyclopentanon	85,1	84,2	45,6	58,8
2,6-Dimethylphenol	27,0	18,4	1,7	26,1
2,6-Dimethylchinolin	32,6	23,7	59,7	51,4
Fluoren-2-amin	29,9	51,3	30,7	36,7
Naphthalin	15,4	9,2	1,8	8,3
Acenaphthylen	30,3	11,1	2,1	4,7
Phenanthren	22,7	16,6	7,2	12,0

*Die Wiederfindung im Sand und in der Pflanze in Versuchsvarianten mit DOM bezieht sich auf den gesamten Versuchszeitraum, d. h. incl. Versuchsabschnitt ohne DOM (vgl. dazu Kap. 3.5.2)

Anhang B: Daten zu den Radiotracerversuchen mit 9-^{14}C-Phenanthren

Tab. B-1: Aktivitätsbilanzen; Teil 1 (oben): Mittelwerte von drei bis zum Versuchsende betriebenen Säulen; Teil 2 (unten): Mittelwerte von zwei vor dem Versuchsende analysierten Säulen; Angaben in % von eingesetzter Gesamtaktivität

	Rohrglanzgras		**Schilf**		**unbepflanzt**	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
Versuchslaufzeit in Tagen:	50	41	35	32	30	30
Ablauflösung	1,8	2,7	1,8	4,7	10,6	10,8
Boden-CO_2	42,6	47,0	47,0	52,1	32,8	40,1
Sproßraum-CO_2	0,1	0,1	0,2	0,2		
Zwischensumme	**44,5**	**49,8**	**49,0**	**57,0**	**43,4**	**50,9**
Sproß	4,3	3,5	1,9	3,0		
Wurzel	10,4	6,1	10,7	6,0		
Sand wurzelnah bzw. oben*	5,3	1,0	4,3	2,9	17,6	14,5
Sand wurzelfern bzw. unten*	16,1	17,1	12,7	19,2	20,5	16,6
Wurzel/Sand wurzelnah (Wasserwaschlösung)	3,3	1,2	1,0	0,3		
Papierfilter (zur Trennung Wurzel/Waschlösung)	4,0	3,1	3,3	0,9		
Wurzeloberfläche (Ethanolwaschlösung)	0,8	0,8	0,7	0,3		
Zwischenkornvolumen	0,2	1,0	0,5	1,6	2,4	2,8
Summe Sorption an Glasmaterial, Schläuchen etc.	1,5	2,0	2,9	3,0	1,3	1,5
Zwischensumme	**45,9**	**35,8**	**38,0**	**37,2**	**41,8**	**35,4**
Gesamt	**90,4**	**85,6**	**87,0**	**94,2**	**85,2**	**86,3**

	16 bzw.	13 bzw.	9 bzw.	7 bzw.	
Versuchslaufzeit in Tagen:	27	26	15	15	
Ablauflösung	1,5	1,5	0,4	3,0	
Boden-CO_2	26,9	41,6	37,7	23,7	
Sproßraum-CO_2	0,1	0,1	0,1	0,1	
Zwischensumme	**28,5**	**43,2**	**38,2**	**26,8**	
Sproß	5,3	3,1	0,8	4,2	
Wurzel	14,2	7,1	11,7	9,0	
Sand wurzelnah bzw. oben*	7,8	5,5	6,9	2,8	
Sand wurzelfern bzw. unten*	17,1	18,3	22,7	35,1	
Wurzel/Sand wurzelnah (Wasserwaschlösung)	4,5	2,2	1,3	0,2	
Papierfilter (zur Trennung Wurzel/Waschlösung)	3,6	2,2	2,2	1,7	
Wurzeloberfläche (Ethanolwaschlösung)	2,8	1,4	5,1	1,6	
Zwischenkornvolumen	1,0	1,3	0,8	2,7	
Summe Sorption an Glasmaterial, Schläuchen etc.	2,9	4,0	3,4	4,4	
Zwischensumme	**59,2**	**45,1**	**54,9**	**61,7**	
Gesamt	**87,7**	**88,3**	**93,1**	**88,5**	

*bepflanzte Filter = wurzelnaher Sand, unbepflanzte Filter = Sand oben

Tab. B-2: Spezifische ^{14}C-Aktivität in den Ablauflösungen [Bq/ml], Mittelwerte der Daten von 3 Säulen

Tag	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0	0,0
1	0,5	0,7	1,0	0,3	1	0,6
2	0,5	0,7	0,8	2,3	2,4	1,2
3	0,7	0,7	0,9	5,3	3,7	2,3
4	1,5	0,7	0,9	5,6	5,4	3,7
5	1,7	1,6	0,8	8,7	10,1	6,0
6	2,7	4,7	1,0	15,3	13	8,3
7	3,5	10,0	1,1	17,8	16,5	11,4
8	5,0	13,0	1,4	17,3	16	12,3
9	7,7	15,7	1,6	18,7	18,9	15,5
10	7,6	17,9	2,0	20,1	22,6	17,8
11	9,4	18,4	2,8	21,6	26,2	20,4
12	10,0	19,4	3,7	22,1	29,2	22,0
13	10,9	19,3	4,7	23,3	29,7	23,4
14	13,8	19,7	5,9	25,2	36,1	35,7
15	14,4	20,5	7,1	28,0	42,7	39,0
16	13,4	21,0	8,2	28,1	46,3	42,8
17	13,2	22,2	8,9	27,6	48	48,0
18	13,6	23,4	9,7	28,4	50,1	57,3
19	14,3	24,8	10,1	28,6	45,9	50,7
20	15,4	24,4	10,5	29,4	45,5	51,5
21	17,7	24,8	10,9	30,7	44,2	55,3
22	16,8	23,4	11,2	29,7	43,8	56,2
23	16,7	23,9	12,4	30,5	44,4	51,4
24	16,2	24,3	11,9	30,2	43,6	56,3
25	16,3	24,9	11,9	31,2	43,5	54,7
26	16,2	26,6	12,2	30,6	44,7	55,2
27	16,1	25,9	12,1	31,0	44,5	55,8
28	16,9	27,2	12,2	32,1	43,5	53
29	16,2	28,1	12,3	31,4	45,3	56,3
30	15,9	27,2	12,2	30,6	44,5	56,6
31	17,0	24,5	12,4			
32	16,7	24,8	12,4			
33	16,2	24,6				
34	15,8	23,1				
35	15,2	23,7				
36	15,5	24,5				
37	15,9	24,8				
38	15,4	23,9				
39	15,3	23,7				
40	14,8	24,1				
41	14,3					
42	14,3					
43	14,2					
44	14,8					
45	13,8					
46	14,0					
47	14,0					
48	13,7					
49	13,5					
50						

Tab. B-3: ^{14}C-Akvitität im Bodengas [Bq], Mittelwerte der Daten von 3 Säulen

Tag	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
0	0	0	0	0	0	0
1	767	978	283	469	1.068	1.121
2	1.725	1.663	215	1.114	1.610	1.689
3	933	2.195	372	2.286	2.422	2.540
4	2.761	2.415	316	4.627	2.963	3.108
5	2.374	3.631	708	6.355	3.260	3.668
6	2.473	4.276	1.627	6.552	3.674	3.337
7	2.814	5.300	2.731	5.091	3.088	3.125
8	3.127	5.513	3.120	4.947	3.360	3.458
9	3.130	7.365	4.343	6.113	4.059	3.891
10	5.160	6.942	4.130	6.113	3.917	4.287
11	5.147	6.297	5.418	7.016	4.372	4.073
12	5.578	6.415	5.651	6.881	4.931	3.847
13	5.578	6.283	6.785	5.931	5.616	4.679
14	6.394	7.094	6.846	6.612	3.922	6.467
15	6.394	6.515	6.747	6.329	4.920	6.691
16	5.519	6.515	6.061	6.905	4.666	7.166
17	4.692	6.041	7.525	7.470	4.853	7.259
18	4.692	6.041	5.615	7.424	4.603	7.271
19	4.491	6.713	6.562	6.122	4.603	7.271
20	4.491	6.713	6.562	5.713	4.434	6.405
21	4.591	7.578	7.367	6.074	4.137	5.516
22	4.591	7.578	7.367	6.875	4.253	5.534
23	5.244	6.051	6.256	5.224	4.724	5.978
24	5.244	6.051	6.256	5.561	4.441	5.851
25	4.720	6.161	6.410	5.898	4.178	5.799
26	4.720	6.161	6.410	6.673	4.212	5.722
27	4.720	6.227	7.200	6.984	4.112	5.665
28	5.881	6.227	7.200	6.606	3.781	5.311
29	5.881	6.160	7.025	6.543	4.207	5.541
30	5.776	6.160	7.025	6.689	4.026	5.576
31	5.776	5.750	7.025	6.452		
32	5.314	5.750	7.025	6.452		
33	5.314	4.342	7.025			
34	5.314	4.342	6.807			
35	6.374	3.879	6.807			
36	6.374	3.879				
37	6.177	5.294				
38	6.177	5.294				
39	5.294	5.814				
40	5.294	5.814				
41	5.294	6.064				
42	6.329					
43	6.329					
44	6.663					
45	6.663					
46	4.960					
47	4.960					
48	3.812					
49	3.812					
50	5.854					

Tab. B-4: Kohlenstoff im Bodengas [mg C, gebunden in CO_2], Mittelwerte der Daten von 3 Säulen

Tag	Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
0						
1	17,8	13,2	5,3	9,5	6,0	5,6
2	15,9	12,4	2,9	9,5	6,0	5,6
3	4,9	13,3	5,9	9,3	6,0	5,6
4	13,3	13,7	3,5	12,3	6,0	5,6
5	10,6	17,5	8,5	12,0	7,2	7,2
6	9,9	14,3	12,3	12,9	6,4	7,1
7	10,9	15,9	14,1	12,8	5,8	6,7
8	10,2	13,7	15,6	14,6	3,7	4,3
9	10,4	18,0	15,0	12,7	4,1	5,5
10	16,2	13,1	10,4	12,7	3,2	4,1
11	14,3	13,3	12,2	11,8	3,7	4,3
12	23,0	13,7	7,2	14,1	3,8	5,0
13	23,0	14,3	9,6	10,9	2,9	5,4
14	18,2	18,2	11,3	13,9	4,8	6,4
15	18,2	17,2	10,8	9,1	4,5	6,6
16	15,3	17,2	13,2	13,8	4,6	6,0
17	16,6	16,8	14,3	14,9	5,1	6,4
18	16,6	16,8	7,1	13,7	5,0	6,1
19	20,4	18,0	12,4	9,7	5,0	6,2
20	20,4	18,0	12,4	11,1	4,9	5,8
21	17,4	20,8	12,1	11,6	4,9	6,4
22	17,4	20,8	12,1	12,3	2,8	3,8
23	23,2	15,9	11,1	13,2	3,2	4,4
24	23,2	15,9	11,1	14,0	3,0	3,6
25	24,9	19,5	9,9	16,8	1,7	3,5
26	24,9	19,5	9,9	12,7	2	3,6
27	24,9	21,7	14,7	11,4	2,1	3,3
28	25,3	21,7	14,7	12,4	2,3	3,8
29	25,3	17,4	15,4	9,5	1,8	4,5
30	26,6	17,4	15,4	12,0	2,1	4,0
31	26,6	14,2	15,4	13,6		
32	29,0	14,2	15,4	13,6		
33	29,0	14,5	15,4			
34	29,0	14,5	14,7			
35	27,3	20,7	14,7			
36	27,3	20,7				
37	27,9	26,5				
38	27,9	26,5				
39	29,7	28,7				
40	29,7	28,7				
41	29,7	25,5				
42	29,6					
43	29,6					
44	32,6					
45	32,6					
46	36,4					
47	36,4					
48	28,4					
49	28,4					
50	29,5					

Tab. B-5: Daten zur DOM-Bilanz im Modellsystem sowie Kohlenstoffgehalte der Sande, Mittelwerte der Daten von 3 Säulen

		Rohrglanzgras		Schilf		unbepflanzt	
		- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
DOM im Zulauf [mg/d]		-	5,0	-	5,0	-	5,0
mittl. DOM-Auslaufkonz. [mg/l]*		-	272,1	-	152,2	-	85,2
mittl. Ablaufvolumina [ml/d]*		13,8	13,2	29,6	25,3	45,8	47,6
DOM im Ablauf [mg/d]*		-	3,6	-	3,9	-	4,1
Gesamtkohlenstoffgehalt im Sand vor Versuchsbeginn [mg]		165,0	176,0	168,7	176,0	168,7	172,3
Kohlenstoff-gehalt nach Versuchs-ende [%]	Sand oben bzw. wurzelnah	0,029	0,032	0,027	0,024	0,011	0,014
	Sand unten bzw. wurzelfern	0,027	0,028	0,020	0,018	0,007	0,009
Gesamtkohlenstoffgehalt im Sand nach Versuchsende [mg]		408,8	446,3	328,0	304,8	129,1	160,2

* Mittelwerte der Versuchstage 19 - 30

Tab. B-6: RCF und TSCF sowie zur Berechnung dieser Werte benötigte Daten, Mittelwerte der Daten von 3 Säulen (Versuchsdauer 32 - 50 Tage)

	Rohrglanzgras		Schilf	
	- DOM	+ DOM	- DOM	+ DOM
Spezifische Aktivität der Wurzeln [Bq/g $_{Feuchtmasse}$]	2822	2451	2970	2087
Gesamtaktivität Sproß [Bq]	25032	15662	7553	10366
mittlere spezifische Aktivität der Lösung im Zwischenkornvolumen [Bq/ml]	69,5	106,6	42,8	136,4
mittleres transpiriertes Lösungsvolumen [ml]	2164	1840	639	755
RCF	41	23	69	15
TSCF	0,17	0,08	0,28	0,10

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. G. Werner für die gewährte Unterstützung bei der Antragstellung für ein Stipendium und bei der Anfertigung dieser Arbeit bedanken. In gleicher Weise gilt mein Dank Herrn Dr. habil. J. Pörschmann für die konstruktive Zusammenarbeit, die vielfältigen Hinweise und die kritische Durchsicht des Entwurfes der Dissertation.

Herrn Prof. Dr. U. Stottmeister danke ich für die Mithilfe bei der Konzeption dieser Arbeit, für die freundliche Übernahme eines Gutachtens, die anregenden Diskussionen und die immerwährende Hilfestellung.

Herrn Dr. P. Kuschk sei besonders für den wertvollen Austausch zur Phytosanierung und für die Durchsicht des Manuskripts gedankt.

Ganz herzlich möchte ich mich bei Herrn Dr. J. Augustin für die Möglichkeit der Durchführung von Radiotracerversuchen am ZALF e. V. in Müncheberg sowie die stete Diskussionsbereitschaft und die gründliche Durchsicht dieser Arbeit bedanken.

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. W. Merbach für sein Einverständnis, ein Gutachten zu dieser Dissertation zu erstellen, sowie für die freundliche Unterstützung bei der Konzeption der Radiotracerversuche und der Suche nach einem geeigneten Radiolabor.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Dr. Wand für die Hilfestellung bei der Durchführung der Anreicherungskulturen für Mikroorganismen sowie bei Herrn T. Kind für die Durchführung der HPLC-Analysen.

Mein weiterer Dank gilt Frau Meyer, Frau Hoyer, Frau Bachmann, Frau Woszidlo, Frau Becker und Frau Götze an der Sektion Sanierungsforschung des UFZ Leipzig-Halle GmbH für die gute Zusammenarbeit und die freundliche Atmosphäre.

Ebenso bedanke ich mich ganz herzlich bei Frau Mirus, Herrn Blasinski, Frau Herrendorf, Herrn Remus und weiteren Mitarbeitern am Institut für Primärproduktion und Mikrobielle Ökologie am ZALF e. V. in Müncheberg für die Durchführung der Radiotraceranalysen und die umfassende Hilfestellung.

Der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU) danke ich für die Gewährung des Promotionsstipendiums.

Meiner Familie und vielen Freunden danke ich für die liebe Unterstützung.

Evelyne danke ich von ganzem Herzen für die umfangreiche Unterstützung und den täglichen Sonnenschein.

Lebenslauf

Name:	Jörg Plugge
Geburtsdatum:	03.01.1970
Geburtsort:	Hameln

Schulausbildung

1976-1980	Grundschule Amelgatzen
1980-1982	Orientierungsstufe Emmerthal
1982-1989	Humboldt-Gymnasium Bad Pyrmont; Abschluß: Abitur

Hochschulausbildung

04/1991-09/1993	Grundstudium der Dipl. Chemie an der Carl von Ossietzky Universität in Oldenburg; Abschluß: Vordiplom
10/1993-03/1995	Hauptstudium der Dipl. Chemie an der Universität Leipzig; Schwerpunkte: Analytische und Technische Chemie
04/1995-07/1995	ERASMUS-Auslandssemester an der Dublin City University, Irland; Thema der Forschungsarbeit: „HPLC Analysis of Ruthenium Compounds with negativly charged Ligands on an Anion Exchange Column“
07/1995-10/1995	Diplomhauptprüfungen an der Universität Leipzig
11/1995-08/1996	Diplomarbeit am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH; Sektion Sanierungsforschung; Thema: „Vergleichende Untersuchungen zur Schadstoffbelastung anthropogen beeinflusster und natürlicher huminstoffreicher Matrizes unter Verwendung der Superkritischen Fluidextraktion und der Beschleunigten Lösemittelextraktion“
9.9.1996	Abschluß des Studiums als Dipl. Chemiker
11/1996-09/2000	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Sektion Sanierungsforschung im Rahmen eines Promotionsstipendiums der Deutschen Bundesstiftung Umwelt (DBU)

Weiterführende Studien

09/1996 - 04/1998	Postgradualstudium „Toxikologie und Umweltschutz“ an der Universität Leipzig, Medizinische Fakultät

Berufserfahrung

seit 10/2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Zentrum für Agrarlandschafts- und Landnutzungsforschung (ZALF) e. V., Müncheberg. Gastwissenschaftler am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH

Jörg Plugge

Leipzig, den 24. Oktober 2000

Zusammenfassung der wissenschaftlichen Ergebnisse zur Dissertation

Wechselwirkungen organischer Schadstoffe der Carbochemie mit Rhizosphärenkomponenten und Bilanzierung von Stoffströmen in Pflanzenkläranlagen: Laborversuche

Der Fakultät für Chemie und Mineralogie der Universität Leipzig
eingereicht von Dipl. Chem. Jörg Plugge
im Dezember 2000
Angefertigt am Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH,
Sektion Sanierungsforschung

Einleitung und Zielsetzung

Altlastenstandorte mit organischen Schadstoffen sind ein zentraler Untersuchungsgegenstand der Sanierungsforschung. Die Phytosanierung, die auf der Nutzung des Selbstreinigungspotentials natürlicher Systeme (Pflanze/Boden-Systeme) basiert, ist in diesem Zusammenhang aufgrund signifikanter Reinigungswirkungen für organische Schadstoffe sowie des relativ geringen technischen und energetischen Aufwands ein interessantes und vielversprechendes Sanierungskonzept. Ein Anwendungsbereich von Pflanze/Boden-Systemen sind Pflanzenkläranlagen, die bisher überwiegend zur Reinigung kommunaler Abwässer eingesetzt werden. Die Erfahrungen aus dem kommunalen Bereich zeigen, daß für die Eliminierung der Organika innerhalb dieser Systeme im wesentlichen der mikrobielle Abbau im Wurzelraum verantwortlich ist. Eine Stoffaufnahme durch die Pflanze, die Akkumulation im Filterbeet oder die Volatisation der organischen Verbindungen sind hingegen von geringerer Bedeutung.

Kenntnisse über die ablaufenden abiotischen und biotischen Prozesse innerhalb des Filterkörpers sind auch für die Anwendung von Pflanzenkläranlagen zur Sanierung industrieller Abwässer von großer Bedeutung. Da die Bewertung der Reinigungswirkung bisher anhand der Schadstoffkonzentrationen im Zu- und Ablauf der Systeme ermittelt wurde, liegen keine Gesamtbilanzen für organische Inhaltsstoffe industrieller Abwässer in Pflanzenkläranlagen vor. Aus diesem Grund bestehen Wissensdefizite über die Auswirkungen der Stoffeigenschaften auf Sorption, Abbau und Transport von industriellen organischen Schadstoffen in Pflanzenkläranlagen. Darüber hinaus fand der Einfluß gelöster Huminstoffe in den Abwässern auf die Prozesse im Filterbeet bisher wenig Beachtung.

In der vorliegenden Arbeit sollte die Eignung von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung ausgewählter organischer Schadstoffe industrieller Herkunft untersucht werden. Ferner galt es, die Prozesse im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen, die zur Abreicherung dieser Schadstoffe führen, näher zu charakterisieren. Ausgangspunkte dieser Arbeit waren die Bestimmung der

Sorptionskoeffizienten für neun ausgewählte, charakteristische Schadstoffe der Carbochemie an Sand und Pflanzenwurzeln auf der Basis der Festphasenmikroextraktion (SPME) sowie die Konzeption, der Aufbau und die Erprobung von Modellsystemen zur Simulation von Pflanzenkläranlagen im Labormaßstab. Die Bearbeitung des Themas umfaßte zum einen die Ermittlung der Reinigungseffizienz der Modellsysteme und die Bestimmung der Schadstoffakkumulation in der Sand- und Pflanzenmatrix. Zu den Modellschadstoffen gehörten Vertreter der polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), der Methylderivate aromatischer Stickstoffheterozyklen und Phenole sowie der gesättigten 5-Ring-Verbindungen und benzoannelierten Amine. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollten zum anderen der Umsatz und die Verteilung des ^{14}C-markierten Modellschadstoffes Phenanthren bestimmt und eine vollständige Bilanzierung dieses Schadstoffes inklusive dessen Abbauprodukte im System Pflanze/Boden/Atmosphäre durchgeführt werden.

In beiden Untersuchungskomplexen galt es, den Einfluß des Pflanzenbewuches und von gelösten Huminstoffen (DOM, dissolved organic matter) auf die Reinigungseffizienz der Modellsysteme und auf die abiotischen und biotischen Prozesse im Filterbeet zu verifizieren.

Ergebnisse und Diskussion

Bestimmung der Modellschadstoff-Sorptionskoeffizienten an Sand- und Wurzelproben

Die mittels SPME in statischen Sorptionsexperimenten gewonnenen Verteilungskoeffizienten der organischen Schadstoffe an Sandmaterial zeigen keine substanzklassenübergreifende Korrelation zwischen den Sorptionskoeffizienten (K_{OC}) und der Hydrophobie der Analyten, ausgedrückt durch den Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{OW}). Während die Sorptionskoeffizienten für die drei verwendeten PAK (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren) gut mit Literaturdaten übereinstimmen, konnten für diejenigen Analyten, die einem Säure-Base-Gleichgewicht unterliegen oder zur Ausübung starker polarer Wechselwirkungen befähigt sind (Fluoren-2-amin, 2,6-Dimethylphenol, 2,6-Dimethylpyridin und 2,5-Dimethylchinolin), deutlich höhere Sorptionskoeffizienten gemessen werden. Dies weist darauf hin, daß neben dem reinen Verteilungsmechanismus an der organischen Kohlenstoffraktion der Sande auch Adsorptionsprozesse für die Sorption an der Sandmatrix verantwortlich sind. Übereinstimmend mit dem K_{OC}-Konzept nahmen die Sorptionskoeffizienten an bewachsenen Sanden, deren Kohlenstoffgehalte durch die Rhizodeposition (pflanzlicher Eintrag von organischen Verbindungen) gegenüber originärem Sandmaterial um den Faktor drei bis fünf erhöht waren, zu.

Zur Bestimmung der RCF (Root concentration factor) wurden die statischen Sorptionsexperimente unter Verwendung von Helophytenwurzeln als Sorbens in einem abiotischen Millieu durchgeführt. Die ermittelten RCF liegen signifikant über Werten aus der

Literatur, die auf der Verwendung lebender Pflanzen beruhen. Als Ursache für diese Diskrepanz kann eine für diese Fragestellung mangelnde Vergleichbarkeit von lebenden und toten Systemen angenommen werden. Möglicherweise liegen in lebenden Wurzeln aufgrund des Transpirationsstromes keine Sorptionsgleichgewichte vor, so daß die Analyten an diesen Wurzeln geringere RCF aufweisen. Die Interpretation der gemessenen RCF-Werte an toten Helophytenwurzeln erfolgte auf der Basis eines bestehenden Löslichkeitsparameter-Konzeptes, das auf der Annahme eines Verteilungsmechanismus beruht. Es zeigte sich, daß Helophytenwurzeln einen Hildebrandschen Löslichkeitsparameter (δ) von ca. 25 $J^{0,5}cm^{-1,5}$ aufweisen. Dieser Wert liegt zwischen dem von Lignin (ca. 22 $J^{0,5}cm^{-1,5}$) und Cellulose (ca. 32 $J^{0,5}cm^{-1,5}$). Unter der Voraussetzung der Dominanz von nichtkompetetiven Verteilungsvorgängen lassen sich somit bei Kenntnis des Löslichkeitsparameters einer Wurzel die Wurzelkonzentrationsfaktoren in totem Wurzelmaterial vorhersagen.

Reinigungseffizienz der Filtersysteme für die Modellschadstoffe

Die Bilanzierung der nicht-isotopenmarkierten Modellschadstoffe (Ausgangskonzentration von 0,1 bis 1 mg/l) zwischen dem Zu- und Ablauf ergab innerhalb eines Zeitraumes von bis zu zwei Monaten Reinigungseffizienzen unbepflanzter Laborsysteme von durchschnittlich 69 %. Demgegenüber erreichten mit *Phalaris arundinacea* bepflanzte Sandfiltersäulen im Mittel eine Reinigungseffizienz von 88 %. Die aromatischen Verbindungen (2- bis 3-Ring-PAK, Fluoren-2-amin sowie Dimethylderivate des Phenols, Pyridins und Chinolins) wurden nahezu vollständig aus dem Modellabwasser entfernt. Die Reinigungeffizienz für aliphatische, zyklische Verbindungen (Tetrahydrothiophen und 2,4,4-Trimethylcyclopentanon) war signifikant geringer.

Mikrobieller Schadstoffabbau

Tests zum Nachweis spezifischer Mikroorganismen, die zum Abbau von Naphthalin, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol befähigt sind, zeigen, daß die in den radiotracerfreien Untersuchungen erhaltenen Bilanzlücken für diese Schadstoffe auf eine mikrobielle Verwertung im Sandfilter zurückgeführt werden können. Innerhalb der Versuchszeiträume nahmen die Zellzahlen spezifischer Abbauer in den oberen Sandschichten um mehrere Größenordnungen zu. Vergleichbare Ergebnisse sind für die Gesamtzellzahlen zu verzeichnen. Im Vergleich zu unbepflanzten Modellsystemen führte der pflanzliche Eintrag organischer Verbindungen (Rhizodeposition) in bepflanzten Sandfiltersäulen zu einer signifikant höheren Gesamtzahl der Mikroorganismen im Sand um den Faktor 2 - 20 sowie zu einer gesteigerten mikrobiellen Aktivität, die semiquantitativ durch der Reduktion von Farbindikatoren bestimmt wurde.

Unter Anwendung der Radiotracertechnik konnte bestätigt werden, daß der wesentliche

Schadstoffpfad von Phenanthren im System Helophyten/Sandfilter die mikrobielle Mineralisation ist. Bis zu 54 % des Radiotracers wurden in Form von $^{14}CO_2$ aus dem Bodenraum freigesetzt. Die erhöhte mikrobielle Abbauaktivität in bepflanzten Sandfiltersäulen führte zu einer gesteigerten Bodenatmung sowie zu einer verstärkten Freisetzung von $^{14}CO_2$ gegenüber unbepflanzten Kontrollgefäßen. Es konnte erstmalig gezeigt werden, daß ein direkter Zusammenhang zwischen der Bodenatmung und der Phenanthrenmineralisation besteht. Dies ließ sich sowohl unter Anwendung von *Phalaris arundinacea* als auch von *Phragmites australis* feststellen. Dabei wies das System *Phragmites australis*/Sandfiltersäule, offensichtlich aufgrund hoher pflanzlicher Sauerstoffeinträge in den Wurzelraum, die stärkste Freisetzung von $^{14}CO_2$ auf.

Schadstoffsorption am Sand

Die Analyse der Sandproben ergab eine hohe Wiederfindung der Analyten 2,6-Dimethylpyridin, 2,5-Dimethylchinolin und Fluoren-2-amin in den Filtersäulen und bestätigt damit die mittels statischer Experimente bestimmten hohen Sorptionskoeffizienten an der Sandmatrix. Innerhalb eines zweimonatigen Versuchszeitraumes führten die starken Sorptionswechselwirkungen insbesondere in bepflanzten Modellsystemen zu einer Akkumulation der genannten Schadstoffe im Sandmaterial von bis zu 60 % der verwendeten Schadstoffmenge. Dagegen konnte für die nichtfunktionalisierten PAK, die aliphatischen zyklischen Verbindungen sowie 2,6-Dimethylphenol aufgrund niedriger Sandkohlenstoffgehalte oder einer mikrobiellen Metabolisierung eine geringe Sorption (< 6 %) festgestellt werden.

Die Ergebnisse der Radiotraceranalysen zeigen eine irreversible Bindung von radioaktiven Phenanthrenabbauprodukten an der Sandoberfläche und in assoziierten Mikroorganismen. Der Anteil von ^{14}C-Verbindungen im Sand nahm innerhalb des Versuchszeitraumes gegenüber dem freigesetzten $^{14}CO_2$ ab. Daraus läßt sich ableiten, daß die reversible Sorption bzw. die irreversible Bindung von Phenanthren und dessen Umsetzungsprodukten im Filterbeet von Pflanzenkläranlagen langfristig betrachtet von geringerer Bedeutung sein wird.

Pflanzliche Schadstoffaufnahme

Die Analyse des Pflanzenmaterials unter Anwendung der Beschleunigten Lösemittelextraktion (ASE) ergab eine hohe Konzentration des hydrophoben Schadstoffes Phenanthren in der Wurzel sowie hohe Konzentrationen hydrophiler Schadstoffe im Sproß. Darüber hinaus konnte erstmalig nachgewiesen werden, daß - in Übereinstimmung mit den mittels SPME erhaltenen RCF (root concentration factor) - diejenigen Verbindungen, die zu starken spezifischen Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoffbrückenbindungen oder ionische Wechselwirkungen) befähigt sind (Fluoren-2-amin, Dimethylpyridin und -chinolin), signifikant in der Wurzel sorbiert werden. Jedoch hat die

Wiederfindung nicht-isotopenmarkierter Schadstoffe im Pflanzenmaterial aufgrund der mikrobiellen Abbaubarkeit einer Vielzahl der Schadstoffe sowie des geringen Massenverhältnisses Pflanze/Sand eine untergeordnete Bedeutung für die Gesamtbilanz (< 3 %).

Dagegen war unter Anwendung der Radiotracertechnik mit 9-^{14}C-Phenanthren bis zu 15 % der eingesetzten ^{14}C-Gesamtaktivität im Pflanzenmaterial nachweisbar. Davon war der überwiegende Teil irreversibel in der Pflanzenmatrix gebunden. Ein Vergleich der aus den ^{14}C-Analysendaten berechneten RCF und TSCF (transpiration stream concentration factor), die die pflanzliche Schadstoffaufnahme beschreiben, mit lg RCF-lg K_{ow}- bzw. TSCF-lg K_{ow}-Korrelationen anderer Arbeiten belegt die Aufnahme von hydrophoben Verbindungen in die Pflanze. Unter Berücksichtigung der geringen ^{14}C-Extrahierbarkeit aus dem Pflanzenmaterial wird aus diesem Grund eine teilweise Metabolisierung des Phenanthrens in den verwendeten Helophyten angenommen. Dies führt zu einer zu niedrigen Phenanthrenwiederfindung im Pflanzenmaterial bei der Verwendung nicht-isotopenmarkierter Analyten.

Die Radiotraceranalysen zeigen ferner einen sehr geringen Austrag von ^{14}C-Verbindungen, d. h. von Phenanthren oder von Phenanthrenabbauprodukten, über den Sproß in die Atmosphäre. Die signifikante Phytovolatisation dieses hydrophoben Schadstoffes aus Helophytensystemen kann somit ausgeschlossen werden.

Einfluß gelöster Huminstoffe auf die Reinigungseffizienz und die Prozesse im Filterbeet

Es zeigte sich eine für die verwendete DOM-Konzentration von 100 mg/l geringe Beeinflussung der Reinigungseffizienz der bepflanzten Sandfiltersäulen. Dies steht im Gegensatz zu hohen Verteilungskoeffizienten einiger Schadstoffe (Phenanthren, Fluoren-2-amin) an der verwendeten Fulvosäure. Daraus läßt sich ableiten, daß die auf abiotischen Sorptionswechselwirkungen der Analyten mit dem DOM-Molekül beruhende Vehikelwirkung der gelösten Huminstoffe durch konkurrierende Prozesse (mikrobieller Abbau oder Sorption am Sandmaterial) vermindert wird.

Die Untersuchungen mit 9-^{14}C-Phenanthren bestätigen die Hypothese, daß der am DOM-Molekül sorbierte Phenanthrenanteil während der Abwasserpassage durch die Filtersäulen mikrobiell verwertet wird. Ferner liegt die Mineralisationsrate über derjenigen der fulvosäurefreien Versuchsvarianten. Zur Interpretation dieser Ergebnisse wurde eine Bilanzierung der Fulvosäure durchgeführt. Während die Bilanzierung in bepflanzten Sandfiltersäulen aufgrund der pflanzlichen Rhizodeposition nicht erfolgen konnte, wurde in unbepflanzten Modellsystemen eine partielle mikrobielle Nutzung dieses Huminstoffes als Kohlenstoffquelle nachgewiesen (ca. 20 %). Dieser Befund ist eine Erklärungsmöglichkeit für die verstärkte Phenanthrenmineralisation in Gegenwart von DOM. Darüber hinaus konnte aufgrund

der Vehikelwirkung der Fulvosäure eine verringerte Sorption radioaktiver Verbindungen am Sandmaterial sowie eine verminderte pflanzliche Schadstoffaufnahme nachgewiesen werden. Die verringerte Phytoextraktion ließ sich dadurch erklären, daß die DOM-Polymere nicht in die Wurzelzellen aufgenommen und dadurch die am Huminstoff sorbierten Schadstoffmoleküle von der Wurzel ausgeschlossen werden.

Schlußfolgerungen

Die Untersuchungsergebnisse der vorliegenden Arbeit belegen die prinzipielle Anwendbarkeit von Pflanzenkläranlagen zur Eliminierung der ausgewählten carbochemischen Kontaminanten aus Abwässern. Die vielfältigen Prozesse, die zur Entfernung der Kontaminanten führen, sind sowohl abiotischen (Sorption an Sand und Wurzeln) als auch biotischen Ursprungs (mikrobielle Metabolisierung, Phytoextraktion bis in den Sproß). Während Huminstoffe einen wesentlichen Einfluß auf die biotisch determinierten Prozesse (geringere Phytoextraktion, erhöhter mikrobieller Schadstoffabbau) haben, ist die auf Sorptionswechselwirkungen beruhende Vehikelfunktion der Huminstoffpolymere bei der in dieser Arbeit verwendeten DOM-Konzentration als sekundär einzustufen.

Unter Berücksichtigung sämtlicher Untersuchungsergebnisse kann eine Einteilung der Modellschadstoffe in drei Gruppen erfolgen. Die **unsubstituierten PAK mittlerer Hydrophobizität und Alkylphenole** (Naphthalin, Acenaphthylen, Phenanthren und 2,6-Dimethylphenol) sind durch eine ausgeprägte mikrobielle Verwertung und eine geringe Akkumulation am Sandmaterial gekennzeichnet. Pflanze/Sand-Systeme weisen für diese Schadstoffe hohe Reinigungseffizienzen auf. Für Phenanthren bestehen darüber hinaus Hinweise auf eine pflanzliche Metabolisierung. Bei den **alkylsubstituierten Stickstoffheterozyklen und benzoannelierten Aminen** (2,5-Dimethylpyridin und 2,6-Dimethylchinolin, Fluoren-2-amin) ist ein mikrobieller Abbau im Modellsystem möglich, jedoch sind starke Sorptionswechselwirkungen mit der Sandmatrix zu verzeichnen. Des weiteren sind hohe Reinigungseffizienzen für diese Analyten charakteristisch. Hingegen weisen die verwendeten Modellsysteme keine wirkungsvollen Mechanismen zur Eliminierung von **aliphatischen zyklischen Verbindungen** (Tetrahydrothiophen, 2,4,4-Trimethylcyclopentanon) auf. Zukünftige Untersuchungen könnten der Frage nachgehen, ob durch eine Verlängerung der hydraulischen Verweilzeit im Filterbeet die Reinigungseffizienz für diese Schadstoffe erhöht wird.

Aufgrund der spezifischen Stoffeigenschaften und der damit einhergehenden Prozesse ist für die Konzipierung und Validierung von Pflanzenkläranlagen zur Reinigung industrieller Abwässer sowohl die Bestimmung der Reinigungseffizienzen für die Hauptkomponenten des Abwassers als auch die Untersuchung der Schadstoffakkumulation in Sand und Pflanzen erforderlich.