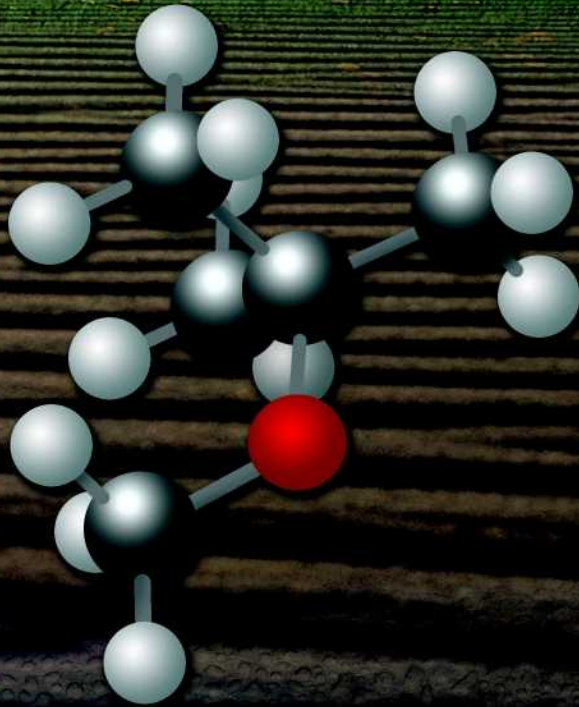




Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination

Volker Linnemann



Forschungszentrum Jülich GmbH
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre
Institut IV: Agrosphäre

Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination

Volker Linnemann

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Umwelt/Environment

Band/Volume 40

ISSN 1433-5530 ISBN 3-89336-339-4

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek
Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen
Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten sind im Internet
über <<http://dnb.ddb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH
Zentralbibliothek
D-52425 Jülich
Telefon: 02461 61-5368 · Telefax: 02461 61-6103
e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Betriebe, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2003

Schriften des Forschungszentrums Jülich
Reihe Umwelt/Environment Band/Volume 40

D 98 (Diss., Bonn, Univ., 2002)

Originaltitel: Untersuchung des Transports von flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch einen
ungestörten Bodenkern in die Atmosphäre nach einer Kontamination des Grundwassers
am Beispiel des Kraftstoffadditivs Methyl-*tert*-butylether (MTBE)

ISSN 1433-5530
ISBN 3-89336-339-4

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

Danksagung

Meinem verehrten Doktorvater, Herrn Prof. Dr. F. Führ, danke ich ganz herzlich für die Überlassung des Themas der vorliegenden Arbeit, für die intensive Betreuung trotz seines Ruhestandes, die gewährte Unterstützung und die anregenden Diskussionen.

Herrn Priv. Doz. Dr. J. Botschek danke ich für die Übernahme des Korreferates.

Ebenso gilt mein Dank Herrn Dr. Holger Ophoff für die stets gewährte Hilfs- und Diskussionsbereitschaft und die praktische Einweisung am Windkanal, sowie in den ersten Monaten auch Herrn Dr. Andreas Stork, der auch nach dem Verlassen des Institutes immer mit Anregungen mir zur Seite stand.

Bei Herrn Dipl.-Ing. W. Mittelstaedt, R. Kaiser und Dr. Th. Pütz bedanke ich mich für ihre Hilfe und die Diskussionen.

Der Shell Global Solutions, Thornten, GB danke ich für die Kooperation, hier insbesondere Herrn Dr. J. Bearder für seine Hilfe bei der Einarbeitung in das Thema und bei den Versuchsplanungen.

Der Firma Gerstel GmbH, Mühlheim danke ich für die Bereitstellung der Thermodesorptions-einheit und der applikativen Unterstützung sowie bei der Firma CS-Chromatographie, Langenwehe für die Hilfe bei der Durchbruchsvolumenbestimmung für die Gasanalytik.

Meinem Freund und Kollegen Norbert Drewes danke ich für die gute Atmosphäre, manch aufbauendes Wort und die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen.

Bei allen Mitarbeitern des Instituts für Radioagronomie möchte ich mich für das angenehme familiäre Arbeitsklima bedanken. Insbesondere bei Frau M. Krause möchte ich mich für ihren unermüdlichen Einsatz und ihre kompetente Versuchsbearbeitung bedanken. Auch Herrn S. Köppchen bin ich für die Planung, Entwicklung und natürlich die Durchführung der HPLC und GPC Analysen verbunden. Weiterhin danke ich Frau P. Makus und Frau U. Schopen für ihre Unterstützung bei den Versuchen, sowie Herrn R. Jagetsberger für die Vorarbeiten zu den Abbaustudien im Rahmen seiner Diplomarbeit. Für die prompte technische Unterstützung insbesondere am Windkanal bin ich Herrn H.J. Reuter, bei den glastechnischen Arbeiten Herrn D'Orsaneo und seinem Team, den Mitarbeitern des ZAT und der Institutswerkstatt (ICG) bei der Fertigung der Versuchsbauteile zu Dank verpflichtet. Herrn J. Klaes danke ich für die kompetente und unbürokratische Unterstützung in allen Computerangelegenheiten.

Meinen Freunden Marie-Theres und Martin Hecker sowie Herrn Jost Liebich danke ich für die kritische und schnelle Durchsicht meines Manuskriptes sowie der Hilfestellung bei der neuen deutschen Rechtschreibung.

Vor allem meiner Frau Sandy möchte ich danken für ihre uneingeschränkte Unterstützung, die Motivation und die hilfreichen Diskussionen sowie die kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Untersuchung des Transports von flüchtigen Kohlenwasserstoffen durch einen ungestörten Bodenkern in die Atmosphäre nach einer Kontamination des Grundwassers am Beispiel des Kraftstoffadditivs Methyl-*tert*-butylether (MTBE)

Volker Linnemann

MTBE gehört seit der weltweiten Einführung als Kraftstoffkomponente zu den wichtigsten Massenchemikalien in den USA und Europa. Im Jahre 1992 wurden weltweit ca. 9 Mio. t MTBE pro Jahr verbraucht. Diese Menge verdoppelte sich bis 1998 auf über 19 Mio. t a⁻¹. MTBE wird zur Verbesserung der Klopfestigkeit dem Benzin beigemischt und besitzt eine fast so hohe Oktanzahl wie das bewährte Bleitetraethyl, welches mittlerweile aus Umweltschutzgründen verboten ist. Nach dem verstärkten Einsatz als Kraftstoffkomponente, unter anderem zur Reinhaltung der Luft (Kohlenmonoxid- und Ozon-Reduktion), wurde aber auch MTBE als Schadstoff in der Umwelt, insbesondere im Grundwasser detektiert. Da so auf Kosten des Grundwassers und des Bodens die Luft reingehalten wurde, ist der MTBE-Einsatz ab dem Jahr 2003 in den USA verboten. In Europa wurden ebenso MTBE-Kontaminationen im Grund- und Oberflächenwasser mit einer zunehmenden Anzahl gemeldet.

Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Stofftransports von MTBE in die Atmosphäre nach einer Kontamination des Grundwassers. Im Rahmen dieser Dissertation wurde hierzu ein dreistufiges Versuchskonzept gewählt:

Zunächst wurde eine Bodensäulenanlage ($\varnothing$ 20 cm, h = 60cm) für Stofftransportuntersuchungen in ungestörten Bodenkörpern einer sauren Braunerde konzipiert, aufgebaut und validiert. Mit dieser Anlage konnte unter definierten und reproduzierbaren Versuchsbedingungen ein in der Höhe variabler Grundwasseranstrich am Boden eingestellt werden, in dem eine Kontamination mit MTBE in einem realen Konzentrationsbereich von 100 - 200 mg L⁻¹ simuliert wurde. Konditionierte Luft wurde dabei durch den nach außen abgeschlossenen Säulenkopf nahe der Bodenoberfläche gesaugt, gesammelt und auf flüchtige organische Chemikalien mittels GC/MS analysiert.

Für die Luftsammlung wurde eine Adsorption auf einem Multibett-Feststoffadsorbens mit anschließender Thermodesorptions-GC/MS-Analytik neu entwickelt. Diese wies eine hohe Sammelleistung mit sehr guten Nachweisgrenzen auf. Die Analysen der Grundwasserproben erfolgten mit einer Radio-HPLC-, GPC- oder einer neuen Direkt-Injektions-GC/MS-Analytik. Bei allen Flüssig-Injektions-Verfahren muss die Nachweisempfindlichkeit noch verbessert werden.

MTBE konnte nicht kontinuierlich in der Luft wiedergefunden werden, sondern trat nur pulswise auf. Maximalwerte bis zu 47 ppb (170 ng m⁻³) wurden gerade in den ersten Tagen gemessen. Die Stoffdurchgangsraten durch den Boden in die Atmosphäre lagen bei $1,94 \pm 1,88 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ im ersten Experiment mit einem Gleichgewichtswert von ca. $0,45 \pm 0,02 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. Im zweiten Experiment mit [α, α' -¹⁴C]-MTBE war nur eine geringe Verflüchtigung messbar. Gleichzeitig erfolgte eine Erfassung des Wasserhaushaltes im Versuchssystem. Hierbei konnte ein qualitativer Zusammenhang zwischen den Grundwasser- und den MTBE-Verlusten gefunden werden.

Für einen „Scale-up“-Versuch erfolgte die Neukonzeption eines Grundwasseranstrichs und die Umrüstung der Luftsammeleinheit für flüchtige Kohlenwasserstoffe am Freiland-Windkanal mit Lysimeter. Die neue Probennahmeeinheit wurde in mehreren Vorversuchen validiert und zeigte bei den verwendeten hohen Volumenströmen von über 10 m³ h⁻¹ eine gute Sammeleffizienz. In einem Versuchszeitraum von 4 Wochen wurde analog dem 2. Säulenversuch kaum ein Stoffdurchgang von MTBE durch das 1,10 m Bodenprofil der sauren Braunerde festgestellt. Die Wiederfindung lag in den beiden Versuchen mit [¹⁴C]-MTBE bei 83 bzw. 102 % der applizierten Radioaktivität (AR). Wie in der Literatur beschrieben, wurde nur eine geringe Adsorption an Bodenpartikel gefunden.

Da es sich bei den Bodensäulen und dem Lysimeter um einen Ökosystemausschnitt mit funktionierender Mikroflora handelt, wurde in zwei Laborstudien der mikrobielle aerobe Abbau im verwendeten Boden bestimmt. Hierbei konnte in Abhängigkeit von der Vorbelastung mit Schadstoffen und des Bodentyps eine Mineralisierung von maximal 1,6 % AR in 101 Tagen nachgewiesen werden. Auch hier zeigte MTBE eine schnelle Verflüchtigung aus dem Boden, wodurch die bioverfügbare Menge an MTBE deutlich abgesenkt wurde. Die Ergebnisse aller drei Versuchsansätze konnten gut auf die Transportbeschreibungen angewendet werden.

Transport of volatile hydrocarbons through an undisturbed soil core into the atmosphere after contamination of the groundwater with the fuel additive Methyl-*tert*-butyl ether (MTBE)

Volker Linnemann

Since the late seventies, methyl-*tert*-butyl ether (MTBE) has become one of the most widely produced chemicals in Europe and the USA due to its use as a fuel additive. MTBE was first used as a substitute for the environmental poison tetraethyl lead because of its anti-knock properties. Statutory requirements for minimum volumes of oxygen-containing additives in motor fuels, to protect the atmosphere against the climate-relevant trace gases carbon monoxide (CO) and ozone (O₃), greatly increased the demand for MTBE in the USA. One consequence was an increasing number of groundwater and soil contaminations as well as complaints of damage to health associated with MTBE. Since the air had been kept clean at the expense of the groundwater and the soil, the use of MTBE is prohibited in the USA after 2003. In Europe increased numbers of MTBE-contaminations in the groundwater and surface waters have been reported.

Goal of this PhD thesis was the investigation of the MTBE mass transport into the atmosphere after a contamination of the groundwater. For this studies a tripartite experimental concept was selected:

First of all, a soil column experimental setup for studying mass transport in undisturbed soil monoliths was designed, constructed and validated. With this facility it was possible to create under defined and reproducible experimental conditions an aquifer below the soilcore, variable in height, in which a contamination with MTBE had been simulated in a real concentration range of 100 to 200 mg L⁻¹. A stream of air flowed over the soil surface through the artificial atmosphere, and was collected and analysed with respect to the composition of volatile organic chemicals.

Adsorption onto multibed solid adsorbent material with subsequent thermodesorption GC/MS analysis was developed for air collection and displayed good sampling performance with excellent detection limits. The groundwater samples were analysed by radioactivity-HPLC, -GPC or a new direct injection-GC/MS analytical technique. For this liquid-injection-methods the detection limit still has to be improved.

In the first experiment, up to 47 ppb (170 ng m⁻³) of MTBE was detected in the air. MTBE was not continuously recovered in the air but only occurred in pulses. Maximum values were measured, in particular, in the first few days. The mass transfer rates through the soil into the atmosphere were in the region of $1.94 \pm 1.88 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$ in the first experiment with an equilibrium value of approx. $0.45 \pm 0.02 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. In the second experiment with [α,α' -¹⁴C] MTBE, only low volatilization was measurable. At the same time, the water balance in the experimental system was also recorded, which enabled a qualitative relation to the MTBE loss to be established.

The simulated aquifer was redesigned for a scale-up experiment and also the air sampler adapted for volatile hydrocarbons at the fieldlike wind tunnel with a lysimeter. The new sampling unit was validated in several preliminary experiments and displayed good collecting efficiency for the high volume flows applied. Analogously to the second column experiment, over an experimental period of 4 weeks hardly any mass transport of MTBE through the soil was determined. The recovery rate in both experiments with ¹⁴C-MTBE was in the region of 83 to 102 % of the applied radioactivity (AR). As described in the literature only slight adsorption to the soil particles was found for MTBE.

Since the soil columns and the lysimeter represented a compartment of the ecosystem with functioning microflora, the microbial aerobic degradation in the soil was determined in two laboratory studies. A maximum mineralization of 1.6 % AR was detected as a function of the previous contaminations of the soil and the soil type. Moreover, rapid volatilization of the MTBE from the surface took place perceptibly reducing the bioavailability. The results obtained were readily applicable to the transport studies.

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	LITERATURÜBERSICHT.....	4
2.1	Modellsubstanz MTBE.....	4
2.1.1	Bedeutung des Kraftstoffzusatzes MTBE	5
2.1.1.1	Daten zum Einsatz von MTBE	6
2.1.1.2	Produktion und Absatz	7
2.1.2	MTBE in der Umwelt: Einträge, Transport und Verbleib	8
2.1.2.1	Physiko-chemische Daten.....	9
2.1.2.2	MTBE im Grundwasser	11
2.1.2.3	MTBE in Oberflächengewässern und Flüssen	14
2.1.2.4	MTBE im Boden.....	17
2.1.2.5	MTBE in der Atmosphäre.....	19
2.1.3	Mikrobiologischer Abbau von MTBE in der Umwelt	22
2.1.3.1	Aerober mikrobieller Abbau	23
2.1.3.2	Anaerober mikrobieller Abbau	26
2.1.4	Toxikologie von MTBE und seinen Metaboliten.....	27
2.1.4.1	Geschmacks- und Geruchsstörungen	28
2.1.4.2	Toxikokinetik und Metabolismus.....	29
2.1.4.3	Akute Toxizität.....	30
2.1.4.4	Chronische Toxizität und Asthma	32
2.1.4.5	Neurotoxizität, Mutagenität und Reproduktionstoxizität	32
2.1.4.6	Kanzerogenität	33
2.1.4.7	Toxizität für terrestrische und aquatische Organismen	34
2.2	Analytik und Probennahme.....	35
2.2.1	VOC und MTBE-Analytik in wässrigen Proben.....	36
2.2.2	Probennahme, VOC und MTBE-Analytik in der Luft	38
3	MATERIAL UND METHODEN	40
3.1	Abbaustudien.....	40
3.1.1	Versuchskonzept.....	40
3.1.2	Versuchsdurchführung	41
3.1.2.1	Applikation	43
3.1.2.2	Fallenaufbereitung	43
3.1.2.3	Bodenaufarbeitung.....	44
3.2	Säulenversuche	46
3.2.1	Konzeption/Umweltkompartimente	46
3.2.1.1	Atmosphäre.....	47
3.2.1.2	Boden.....	48
3.2.1.3	Grundwasser	49
3.2.1.4	Datenerfassung und Steuereinheit	50
3.2.2	Versuchsbeschreibung	50

3.2.2.1	Bodensäulenentnahme	51
3.2.2.2	Versuchsvorbereitungen	52
3.2.2.3	Versuchsdurchführung	52
3.2.2.4	Versuchsende	53
3.3	Lysimeterversuch mit Windkanal	54
3.3.1	Neukonzeption	54
3.3.1.1	Luftbeprobung	54
3.3.1.1.1	High Volume Sampler Erweiterung	54
3.3.1.1.2	Validierung des High Volume Sampler	57
3.3.1.1.3	Medium Volume Sampler	57
3.3.1.2	Lysimeteraufbau	58
3.3.2	Versuchskonzept	60
3.3.3	Versuchsbeschreibung	64
3.3.3.1	Versuchsvorbereitungen	64
3.3.3.2	Versuchsdurchführung	64
3.3.3.3	Versuchsende	65
3.4	Analytik	66
3.4.1	Probennahme und -aufarbeitung	66
3.4.1.1	Gasproben	66
3.4.1.1.1	Aktivkohle	66
3.4.1.1.2	Multibett-Adsorptionsrohre	67
3.4.1.2	Bodengas	68
3.4.1.3	Grundwasser	69
3.4.1.4	Boden	69
3.4.1.4.1	pH-Wert	69
3.4.1.4.2	WK_{max}	69
3.4.1.4.3	Bodenextraktion	70
3.4.1.4.4	Bodenfeuchtesensor-Kalibrierung	70
3.4.1.4.5	Weitere Bodenparameter	71
3.4.2	Messmethoden	71
3.4.2.1	Radioaktivitätsmessungen	71
3.4.2.1.1	Feste Proben	71
3.4.2.1.2	Flüssigkeiten	72
3.4.2.2	GC/MS	72
3.4.2.2.1	SCAN- und SIM Modus	74
3.4.2.2.2	Flüssige Proben	74
3.4.2.2.3	Thermodesorption	75
3.4.2.3	Hochleistungsflüssigkeits- (HPLC) und Gelpermeationschromatographie (GPC)	76
3.4.2.4	Biologische Aktivität	79
3.5	Versuchsböden	79
3.6	MTBE und mögliche Metaboliten	81
3.6.1	Modellsubstanz	81
3.6.2	Referenzsubstanzen	81

4	ERGEBNISSE.....	85
4.1	Abbaustudien.....	85
4.2	Säulenversuche	92
4.2.1	Erster Säulenversuch mit MTBE.....	92
4.2.2	Zweiter Säulenversuch mit [α, α' - ^{14}C]-MTBE	103
4.3	Lysimeterversuch mit Windkanal	113
4.3.1	Validierung des High-Volume-Samplers.....	113
4.3.2	Bodenfeuchtemessungen.....	114
4.3.3	Versuchsbeschreibung	118
4.3.4	Endbeprobung und Radioaktivitätsbilanz	124
4.4	Analytik	130
4.4.1	Probennahme.....	130
4.4.2	Messmethoden	132
4.4.2.1	Radioaktivitätsmessungen	132
4.4.2.2	GC/MS	132
4.4.2.3	HPLC/GPC.....	133
5	DISKUSSION	135
5.1	Abbaustudien.....	136
5.2	Säulenversuche	139
5.3	Lysimeterversuch mit Windkanal	145
5.4	Zusammenfassende Diskussion, Bewertung und Ausblick	150
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	152
7	ANHANG	170

VERZEICHNIS DER ABBILDUNGEN

Abb. 1: Chemische Strukturformel von a) Methyl-tert.-butylether, b) 3D-Anordnung der Atome im MTBE-Molekül	4
Abb. 2: Mögliche Eintragsquellen von MTBE in die Umwelt und der Transport mit dem Wasserkreislauf (modifiziert nach USGS, 1998).....	8
Abb. 3: Verwendung von MTBE und erfasste MTBE-Freisetzungen in den USA, sowie USGS „National Water Quality Assessment“ im Jahr 1992 (SQILLACE ET AL., 1995c).....	12
Abb. 4: Mögliche Metaboliten und Abbauege von MTBE in der Umwelt nach CHURCH ET AL. (1997), DEEB ET AL. (2000) und STEFFAN ET AL. (1997).....	24
Abb. 5: Schematische Darstellung des möglichen Metabolismus von MTBE im Tier (Ratte, Maus, Kaninchen), verändert nach TESSERAUX & KOSS (1999) und MILLER ET AL. (1997).	30
Abb. 6: Kultivierungssystem zur Untersuchung des Abbaus, der Verdampfung und der Bodenfixierung von $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE im Boden (modifiziert nach ANDERSON, 1975).....	41
Abb. 7: Schema des Applikationscontainers für die Abbaustudien.....	43
Abb. 8: Blockschema der Fallenaufarbeitung in den Abbaustudien mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE an den einzelnen Beprobungstagen.....	44
Abb. 9: Blockschema der Bodenaufarbeitung in den Abbaustudien mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE an den einzelnen Beprobungstagen.....	45
Abb. 10: a) Säulenversuchsanlage im Institut für Radioagronomie zur Messung des Transportes von flüchtigen organischen Substanzen nach einer Grundwasserkontamination b) 3D-Ansicht der ungestörten Bodensäule (SC) einschließlich Grundwasserbehälter (GW) und Säulenkopf (GT).....	47
Abb. 11: Schema des Versuchsaufbaus der neuen Säulenversuchsanlage für die kontinuierliche Luftvolumenstrombeprobung über einer ungestörten Bodensäule mit simulierten Grundwasseranstrau.....	50
Abb. 12: Entnahme der ungestörten Bodensäulen mit einem Handhydraulikzylinder und Bodenankerfixierten T-Trägerwiderlager in Kaldenkirchen/ Hülst am 26.11.1997.....	51
Abb. 13: Anordnung des erweiterten High-Volume-Samplers im Abluftturm (s. Abb. 16) des Windkanals (modifiziert nach STORK (1995)).....	56
Abb. 14: Schema des neuen Lysimeteraufbaus (0,5 m ² -Lysimeter) unter der Windkanalanlage zur Messung des Verbleibs von organischen Stoffen im System Grundwasser/Boden/(Pflanze)/Atmosphäre unter feldnahen Bedingungen.	59
Abb. 15: Abbildung des zirkulierenden Grundwasservorrates in der neuen Lysimeterkonstruktion des Windkanals.....	60
Abb. 16: Schema der Windkanalanlage über einem 0,5 m ² -Lysimeter zur Messung des Verbleibs von organischen Stoffen im System Grundwasser/Boden/(Pflanze)/Atmosphäre unter feldnahen Bedingungen (STORK, 1995).....	61
Abb. 17: Beendigung des Lysimeterversuches mit Windkanal: Entnahme von Bodenkernen mit dem Wackerhammerprobennahmesystem der Bayer AG, Monheim, an einem 0,5 m ² Lysimeter mit Einfrieren in fl. N ₂	65

Abb. 18: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Durchbruchvolumens von flüchtigen organischen Verbindungen auf verschiedenen Feststoffsorbentien bei variierenden Temperatureinstellungen.....	68
Abb. 19: Chemische Strukturformel von a) $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE (Methyl-tert-butylether) und b) $[^{14}\text{C-U}]$ -MTBE.	81
Abb. 20: 1. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde und einem Auengley: Radioaktivitätsverteilung der verschiedenen Varianten in der 1. Abbaustudie an den einzelnen Probennahmeterminen (modifiziert nach JAGETSEBERGER, 2000) (applizierte Radioaktivität = 100%). .	86
Abb. 21: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Verflüchtigungsverhalten von $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in den feuchten Varianten der sauren Braunerde der 2. Abbaustudie bei einer Bodenfeuchte von 80% Wk_{max}	87
Abb. 22: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Mineralisierung von $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in der feuchten unbehandelten sauren Braunerde Variante der 2. Abbaustudie bei einer Bodenfeuchte von 80% Wk_{max}	88
Abb. 23: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Radioaktivitätsverteilung der verschiedenen Varianten in der 2. Abbaustudie an den einzelnen Probennahmeterminen bei einer Bodenfeuchte von 80% Wk_{max} (applizierte Radioaktivität = 100%).....	89
Abb. 24: 1. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde und einem Auengley: Gemessene biologische Aktivität (ALEF, 1990) der einzelnen Varianten in der 1. Abbaustudie an den verschiedenen Probennahmeterminen.....	90
Abb. 25: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Gemessene biologische Aktivität (ALEF, 1990) der einzelnen Varianten in der 2. Abbaustudie an den verschiedenen Probennahmeterminen.....	91
Abb. 26: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Klimatische Bedingungen des ersten Säulenversuchs (MTBE-S1) während des Versuchs.	92
Abb. 27: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Grundwasserverunreinigung mit gelöstem und ungelöstem Fe_2O_3 durch Korrosion am Säulenfuß der Säulenversuchsanlage im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).	93
Abb. 28: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: MTBE-Konzentration im Grundwasser – gemessene und errechnete Gehalte im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) im Verlauf der Zeit.....	94
Abb. 29: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Abhängigkeit des MTBE-Verlustes vom Grundwasserverlust aus dem Vorratstank im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).	95
Abb. 30: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Auswertung der Thermodesorptions-GC/MS Messungen aus dem 1. Säulenversuch (MTBE-S1) mit verschiedenen sicheren Auswerteverfahren als MTBE-Konzentrationsangaben in der Luft.	98
Abb. 31: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Transportraten von MTBE aus dem Boden in die Luft im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) als Verlauf mit der Zeit nach der Auswertung mit verschiedenen Qualitätsstufen.....	99
Abb. 32: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Kumulierte MTBE-Verluste aus dem Grundwasser und in der Gasphase gefundene MTBE-Mengen im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).	100

Abb. 33: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den einzelnen Bodentiefen im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) nach Versuchsabbruch.	101
Abb. 34: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Klimatische Bedingungen des 2. Säulenversuchs (MTBE-S2) während des Versuchs.	103
Abb. 35: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Konzentration von MTBE im Grundwasser im Verlauf des Versuchs (Berechnung mit zwei unabhängigen Analysenverfahren) im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).....	104
Abb. 36: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Kumulierter Verlust von MTBE aus dem Grundwasser berechnet nach zwei verschiedenen Analysenverfahren, der GC/MS-Analyse mit Direktinjektion und Umrechnung der ^{14}C -Aliquote in MTBE-Äquivalente im zweiten Säulenversuch (MTBE-S2).....	105
Abb. 37: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Abhängigkeit des MTBE-Verlustes vom Grundwasserverlust aus dem Vorrattank im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).	106
Abb. 38: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Kumulierte ^{14}C -MTBE-Verluste aus dem Grundwasser, berechnet nach verschiedenen Auswerteverfahren im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).	107
Abb. 39: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Auswertung der Thermodesorptions-GC/MS-Messungen aus dem 2. Säulenversuch (MTBE-S2) mit verschiedenen sicheren Auswerteverfahren.	108
Abb. 40: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Transportraten von MTBE aus dem Boden in die Luft im 2. Säulenversuch (MTBE-S2) im Verlauf der Zeit nach Auswertung mit verschiedenen Qualitätsstufen..	109
Abb. 41: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den einzelnen Bodentiefen im 2. Säulenversuch nach Versuchsende (Einteilung in 5 cm Segmente).....	109
Abb. 42: Säulenversuche in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE und MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Vergleich der kumulierten MTBE-Verluste aus dem simulierten Grundwasser der beiden Säulenversuche (MTBE-S1, MTBE-S2) im Verlauf der Zeit.	112
Abb. 43: Validierung des Bodenfeuchtemesssystems am Windkanalysimeter: Selektion der nicht in den Spezifikationen liegenden Trase-TDR-Sonden nach einer Vergleichsmessung mit einem kalibrierten Trime-TDR-System.	115
Abb. 44: Validierung des Bodenfeuchtemesssystems am Windkanalysimeter: Einfluss des Multiplexers auf die Messwerte bei der Bodenfeuchtemessung mittels Trase-TDR-System, untersucht an feuchten Glasbeads (ca. 45 Vol %).	115
Abb. 45: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit ^{14}C -U-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Darstellung der Bodenfeuchtemessungen im Windkanalysimeter in verschiedenen Einbauhöhen (20, 40, 60, 80 und 100 cm) als Mittelwerte aus jeweils zwei Sonden pro Tiefe über den gesamten Versuchszeitraum von 4 Wochen.....	117
Abb. 46: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit ^{14}C -U-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Klimatische Bedingungen während des Lysimeterversuches (Bodentemperatur in 5 cm Tiefe, Bodenfeuchte in 10 cm Tiefe, Einstrahlung auf die Bodenoberfläche und mittlere Lufttemperatur über dem Windkanalysimeter).....	118

Abb. 47: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Relative Luftfeuchte am Windkanaleingang bzw. Ausgang und Bodentemperatur in 5 cm Tiefe während des Lysimeterversuchs.	119
Abb. 48: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Berechnete Evaporation und gemessene Bodentemperatur während des Lysimeterversuchs in der Windkanalanlage.	120
Abb. 49: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Abnahme an Grundwasser und täglicher Verlauf der gemessenen Radioaktivität (% der applizierten Radioaktivität) über den gesamten Versuchszeitraum.....	121
Abb. 50: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Gelpermationschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der täglich entnommenen Grundwasserproben im Windkanalversuch (MTBE-L1) in % der applizierten Radioaktivität.	122
Abb. 51: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Beprobungsraster (A-I) für die Bodenbeprobung des Windkanalversuchs bei Versuchsende mit dem Wacker-Hammer-System der Bayer AG.....	124
Abb. 52: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Räumliche Darstellung der Radioaktivitätsverteilung (Bq g _{Trockenboden} ⁻¹) bei der Endbeprobung des Windkanallysimeters in 10 cm Segmente mit 7 Bohrkernen für die Bodenschichten ab 60 cm Bodentiefe nach einer Interpolation mit der Inversen Distanzen-Methode.....	126
Abb. 53: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit [¹⁴ C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Räumliche Darstellung der Bodenfeuchteverteilung (Massen-%) bei der Endbeprobung des Windkanallysimeters in 10 cm Segmenten mit 7 Bohrkernen über die vollständige Bodentiefe (110 cm) nach einer Interpolation mit der Inversen Distanzen-Methode.....	127
Abb. 54: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den Bodenschichten des Lysimeterprofils am Ende des Versuchs mit [¹⁴ C-U]-MTBE-Kontamination in den simulierten Grundwasseranstau.	129
Abb. 55: Schema der für die Säulenversuche und die Lysimeterstudie mit Windkanal entwickelten Multibett-Thermodesorptionsrohre.....	131
Abb. 56: GC/MS-Chromatogramm (Totalionenstrom) der Trennung von MTBE und möglicher Metabolite auf einer Dickfilmsäule FS-OV-1-CB-1 Säule (60 m × 0.25 mm Ø, 1.2 µm Filmdicke, Parameter Tab. 7, aber Splitverhältnis 200:1 mit einem Injektionsvolumen von 0,2 µL des Cocktails).....	132
Abb. 57: GPC-Chromatogramme von MTBE, TBA, TBF, MeOH mit einer Promochem Hema-Bio Linear-Trennsäule auf der Gynkotek P850 GPC-Anlage, dargestellt als Überlagerung von Einzelchromatogrammen.....	134
Abb. A-58: Technische Zeichnung der drei Umweltkompartimente in der Säulenversuchsanlage und der Einzelbauteile.	170
Abb. A-59: Technische Zeichnung des begehbaren Außenbehälters unter dem Windkanal im Freigelände des Institutes für Radioagronomie.....	171
Abb. A-60: Technische Zeichnung der gasdichten Lysimeterwanne für ein 0,5 m ² Lysimeter unter dem Windkanal im Freigelände des Institutes für Radioagronomie.....	172
Abb. A-61: Entnahmestelle der Lysimeter und Bodensäulen bei Kaldenkirchen-Hülst, Ackerschlag von J. van den Brock, Gemarkung Bruch, Flur – Nr. 18, Parzellen Nr. 169-170, Schlagbezeichnung „Am Hüsgesweg“.	173

Verzeichnisse

Abb. A-62: Entnahmestelle der Lysimeter, Bodensäulen und Bodenproben in Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, ehem. Tankstelle.	174
Abb. A-63: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 3 d, 50 μ L.....	175
Abb. A-64: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 8 d, 50 μ L.....	175
Abb. A-65: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 0,5 d, 50 μ L.....	175
Abb. A-66: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Aktivkohleextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 1 d, 50 μ L.....	175
Abb. A-67: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 3 d, 200 μ L.....	175
Abb. A-68: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 3 d, 200 μ L.....	175
Abb. A-69: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 3 d, 200 μ L.....	176
Abb. A-70: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 0,5 d, 200 μ L.....	176
Abb. A-71: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 1 d, 200 μ L.....	176
Abb. A-72: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbaustudie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 4 d, 200 μ L.....	176
Abb. A-73: Beispiele an GPC-Chromatogrammen des Grundwassers nach Kontamination mit [14 C-U]-MTBE im Windkanalversuch (MTBE-L1) an verschiedenen Probennahmezeitpunkten.....	177
Abb. A-74: Massenspektrum von Methanol Uvasol (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 4,90 min Abb. 56.....	178
Abb. A-75: Massenspektrum von Aceton (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 6,89 min Abb. 56.....	178
Abb. A-76: Massenspektrum von Isopropanol (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 7,31 min Abb. 56.....	178
Abb. A-77: Massenspektrum von TBA (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 8,28 min Abb. 56.....	178
Abb. A-78: Massenspektrum von MTBE (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 10,04 min Abb. 56.....	178
Abb. A-79: Massenspektrum von TBF (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 12,03 min Abb. 56.....	178
Abb. A-80: Retentionszeitbestimmung der Multibett-Adsorptionsrohre (Carbotrap/Carboxen 1000) an einem Gaschromatographie-FID-Gerät bei verschiedenen Temperaturen.	179

Verzeichnis der Tabellen

Tab. 1: Ausgesuchte chemische und physiko-chemische Eigenschaften von MTBE.	10
Tab. 2: Gefundene MTBE-Konzentrationen in Flusswasser und Regenwasser in Deutschland in den Jahren 1998-2000 (modifiziert nach ACHTEN & PÜTTMANN, 2000 und EFFENBERGER ET AL., 2001).....	15
Tab. 3: Varianten der Abbaustudien 1 und 2 zum Abbauverhalten von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE im Boden.....	41
Tab. 4: Sterilisationsparameter für Boden, Geräte, Lösungen und Fallen in den Abbaustudien.	42
Tab. 5: Technische Daten der Windkanalanlage für den Versuch mit $[\text{}^{14}\text{C-U}]$ -MTBE nach Grundwasseranstaup in einem Lysimeter mit saurer Braunerde (n. OPHOFF 1998, verändert).....	62
Tab. 6: Einwaagen der Radioaktivitätsbestimmung aus fester Matrix.....	71
Tab. 7: Komponenten und Parameter des Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor.	73
Tab. 8: Komponenten und Geräteparameter der gekoppelten automatischen Thermodesorptions-Kaltaufgabe-Einheit am GC/MS-System für die MTBE-Studien.	75
Tab. 9: Komponenten und Geräteparameter der HPLC-Applikation für $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE und Metaboliten in den Abbaustudien.	77
Tab. 10: Komponenten und Gerätespezifikationen der GPC-Applikation für $[\text{}^{14}\text{C-U}]$ -MTBE und Metaboliten in der Lysimeterstudie mit Windkanal.....	78
Tab. 11: Ausgesuchte Bodenkenndaten des Versuchstandortes Kaldenkirchen-Hülst: Schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugsand über LÖB (PÜTZ & KLIMSA, 1991).	80
Tab. 12: Ausgesuchte Bodenkenndaten des Versuchstandortes Tankstelle FZJ: Auengley.	80
Tab. 13: Radiochemische Daten für $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE (SIGMA, 1999) und $[\text{}^{14}\text{C-U}]$ -MTBE (NEN, 1998).	81
Tab. 14: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Aus den Grundwasserverlusten berechnete Evaporationsraten im 1. Säulenversuch.	97
Tab. 15: Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: MTBE-Bilanz des 1. Säulenversuchs (MTBE-S1) nach Versuchsende einschließlich der Verflüchtigung während der Versuchesdauer von 16 d sowie ausgewählte Klimabedingungen.	102
Tab. 16: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Vergleich der Grundwasserverluste im 2. Säulenversuch und der aus den Kondenswassermengen am Luftentfeuchter errechneten wahren Evaporation.	105
Tab. 17: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Radioaktivitätsbilanz des 2. Säulenversuchs (MTBE-S2) nach Versuchsende in Boden, Grundwasser und der Verflüchtigung des $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in der Säulenversuchsanlage.	111
Tab. 18: Validierungsversuche des neu konzipierten HVS am Winkanal mit $[\text{}^{14}\text{C-U}]$ -MTBE nach Applikation und Verflüchtigung in einer Verdampferapparatur mit kontinuierlichem Volumenstrom.	113
Tab. 19: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\text{}^{14}\text{C-U}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Mittelwerte und mittlere Abweichung der TDR-Sonden zur Bodenfeuchtemessung im Windkanallysimeter in Volumen-Prozent und Prozent relativ.....	116

Tab. 20: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Im Luftstrom gefundene Radioaktivität unterteilt in Verflüchtigung (HVS) und Mineralisierung (MVS) während des Windkanalversuches (MTBE-L1).	123
Tab. 21: Radioaktivitätsbilanz nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue und Lysimeterversuch.....	128
Tab. 22: Durchbruchvolumina (B_v), Probennahmenvolumina (V_b) und Elutionsvolumen (V_e) von MTBE, MeOH, TBA und Wasser auf verschiedenen Adsorbentien bei Raumtemperatur sowie von MTBE am Multibett-Adsorbens bei verschiedenen Temperaturen.	130
Tab. 23: Übersicht über die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Analyseverfahren in den einzelnen Versuchen (Abbaustudien [MTBE-A], Säulenversuche [MTBE-S] und Windkanalversuch [MTBE-L1]).	133
Tab. 24: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Retardationsfaktor (R) von MTBE in der gesättigten und den ungesättigten Bodenzonen sowie die Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_d) in den einzelnen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte (θ_w), des Luftporenraums (θ_a) und der Dichte des Bodens (ρ_b) nach SQUILLACE ET AL. (1997).....	148
Tab. A-25: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaue von 10 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-L1): Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftammelbedingungen bis zur Nachapplikation.....	180
Tab. A-26: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaue von 10 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-L1): Fortsetzung der Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftammelbedingungen nach der Nachapplikation.....	181
Tab. A-27: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE in einer sauren Braunerde nach Grundwasserkontamination: Radioaktivitätsverteilung in den verschiedenen Bodenschichten berechnet aus den gefundenen Radioaktivitätsmengen in den CaCl_2 -Lösungen (10 mM) nach der Extraktion.	182
Tab. A-28: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE in einer sauren Braunerde nach Grundwasserkontamination: Nichtextrahierte Radioaktivität in den verschiedenen Bodenschichten nach einer CaCl_2 -Extraktion (10 mM) im Windkanalversuch.....	183
Tab. A-29: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE in einer sauren Braunerde nach Grundwasserkontamination: Bodenfeuchteverteilung in den verschiedenen Bodenschichten nach der Probennahme von 7 Bohrkernen mit einem Wacker-Hammer-System im Windkanalversuch.	184
Tab. A-30: Windkanalexperiment mit [^{14}C -U]-MTBE in einer sauren Braunerde nach Grundwasserkontamination: GPC-Mitschnitte aus den Grundwasseranalysen mit anschließender LSC-Messung im Windkanalversuch mit der Zeit in % AR.....	185
Tab. A-31: Erster Säulenversuch mit MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaue von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S1): Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftammelbedingungen.....	186
Tab. A-32: Schadstoffverteilung von MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaue von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S1): Tagesmittelwerte der Gaskonzentrationen.	187
Tab. A-33: Zweiter Säulenversuch mit [α,α' - ^{14}C]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaue von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S2): Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftammelbedingungen.....	188

Verzeichnisse

Tab. A-34: Schadstoffverteilung von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE nach Grundwasserkontamination im zweiten Säulenversuch: Grundwasseranstau von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S2): Tagesmittelwerte der Gaskonzentrationen.....	189
Tab. A-35: Tabellarische Aufstellung der Radioaktivitätsverteilung in der Abbaustudie 1 von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in verschiedenen Böden und Bodenfeuchten (MTBE-A1).	190
Tab. A-36: Tabellarische Aufstellung der Radioaktivitätsverteilung in der Abbaustudie 2 von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-A2) bei einer Bodenfeuchte von 80 % $W_{k_{\max}}$	191

Verzeichnis der verwendeten Gleichungen

(Gl. 1).....	11
(Gl. 2).....	16
(Gl. 3).....	16
(Gl. 4).....	17
(Gl. 5).....	17
(Gl. 6).....	18
(Gl. 7).....	18
(Gl. 8).....	19
(Gl. 9).....	19
(Gl. 10).....	21
(Gl. 11).....	21
(Gl. 12).....	68
(Gl. 13).....	70
(Gl. 14).....	76
(Gl. 15).....	87
(Gl. 16).....	89
(Gl. 17).....	96
(Gl. 18).....	96
(Gl. 19).....	99
(Gl. 20).....	119

Abkürzungsverzeichnis

ACN	Acetonitril
amu	atomic mass unit
AR	applizierte Radioaktivität
BTEX	Benzol, Toluol, Ethylbenzol und Xylol -Aromaten
bzgl.	bezüglich
Δ	Differenz
fl.	flüssig
FZJ	Forschungszentrum Jülich GmbH
GOK	Geländeoberkante
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IARC	International Association of Research on Cancer
ID	Innendurchmesser
LSC	Liquid Scintillation Counter (Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer)
Lsg.	Lösung
Lsm.	Lösungsmittel
min	Minute(n)
NIR	nicht identifizierbare Radioaktivität
NIST	National Institute of Standards and Technology
n.d.	nicht bestimmbar (< Bestimmungsgrenze)
o.g.	oben genannt
p.a.	Pro analysis (zur Analyse)
PE	Polyethylen
ppb	1 Teilchen pro 10 ⁹ Teilchen [µg L ⁻¹]
ppm	1 Teilchen pro 10 ⁶ Teilchen [mg L ⁻¹]
ppt	1 Teilchen pro 10 ¹² Teilchen [ng L ⁻¹]
‰	Promille (eintausendstel Teil)
RA	Radioaktivität [Bq]
RBCA	risk based corrective action
rH	relative Luftfeuchte [%]
SCAN	full scan
SIM	selected ion monitoring
s.a.	siehe auch
s.u.	siehe unten
T	Temperatur [°C]
TB	Mit Kraftstoffen vorbelasteter Auengley
TBA	t-Butylalkohol
TBF	t-Butylformiat
TDR	Time domain reflectometry
TDS	Thermodesorption
TM	Trockenmasse

Verzeichnisse

USGS	U.S. Geological Survey
UV	ultra violettes Licht
VOC	Flüchtige organische Kohlenwasserstoffe
% v/v	Prozentanteil bezogen auf Volumina = Vol %
% w/w	Prozentanteil bezogen auf Massen
WK	Windkanal
WK _{max}	Maximale Wasserhaltekapazität des Bodens

1 Einleitung und Zielsetzung

Mit zunehmender Mobilität der Menschen steigt auch das Verkehrsaufkommen. Insbesondere nimmt der Personentransport mit Pkw überproportional zu. Trotz modernster Abgas-technologien kann die zunehmende Verschmutzung der Luft nicht verhindert werden. Um einen hohen Lebensstandard, eine saubere Umwelt und den Klimaschutz miteinander zu vereinbaren, gibt es in verschiedenen Staaten Gesetze, die die maximalen Schadstoffemissionen aus Kraftfahrzeugen festschreiben. In den Vereinigten Staaten von Amerika (USA) wurde 1992 zur Reduzierung der Mengen an klimarelevanten Spurengasen, insbesondere Kohlenmonoxid und Ozon, in urbanen Gebieten der Clean-Air-Act umgesetzt und später das „Reformulated Gasoline Program“ gestartet (ZOGORSKI ET AL., 1997). Auch in Europa wurde über eine veränderte Benzinzusammensetzung der Ersatz des Umweltgiftes Bleitetraethyl als Antiklopffmittel erreicht (RÖSSLER, 1999). Die Reduzierung der Aromaten, insbesondere der Benzol-Emission, wird ab dem Jahr 2001 (BARRETT & POLLITT, 1993) angestrebt. Als bedeutendster sauerstoffhaltiger Kraftstoffzusatz ist dabei Methyl-tert-butylether (MTBE) zu nennen. MTBE fördert durch den Sauerstoff im Molekül den Verbrennungsprozess im Motor auf chemischen Wege und ist mit einer hohen Oktanzahl als Antiklopffmittel vor allem in Superbenzinen in hohen Mengen enthalten (bis zu 15 Volumenprozent). MTBE hat bereits Ende der siebziger Jahre seinen Siegeszug als meist verwendeter Kraftstoffzusatz begonnen und stand 1998 in den USA an 4. Stelle der produzierten Massenchemikalien (JOHNSON ET AL., 2000). Heute ist in etwa ein Drittel der Kraftstoffe in Europa und den USA MTBE in unterschiedlichen Mengenanteilen enthalten.

Doch der MTBE-Einsatz hat auch seine Schattenseiten, denn insbesondere in den USA wurde die Luft in den Großstädten auf Kosten der Grundwasserqualität reingehalten (MÜLLER-JUNG, 1999). Denn mit dem vermehrten Einsatz von MTBE als Kraftstoffzusatz nahm die Zahl der MTBE-Grundwasserkontaminationen deutlich zu. Alleine in den USA sind über 250.000 Leckagen an Tankstellen bekannt, die MTBE in die Umwelt einleiten. Aber auch in Regenwasser, Schnee, Seen und Flüssen sowie der Atmosphäre wurde MTBE nachgewiesen. MTBE kann sich aufgrund seiner physiko-chemischen Eigenschaften mit dem Wasserkreislauf der Erde ubiquitär verteilen und zwar unabhängig davon, ob es aus Havarien, diffusen oder Punktquellen freigesetzt wurde. Jedoch ist MTBE schon lange kein Problem der USA alleine mehr. Auch in Deutschland wurde MTBE in Regen- und Flusswasser sowie in deutlichen Konzentrationen im Grundwasser gefunden (EFFENBERGER ET AL., 2001; ACHTEN & PÜTTMANN, 2000). Ein weiteres Problem ist der im Vergleich zu den übrigen Kraftstoffbestandteilen schlechte mikrobielle Abbau des MTBE im Grundwasser und den kontaminierten Böden. Um die Umweltbelastung durch MTBE zu senken, ist es deshalb ab 2003 in den USA nicht mehr als Kraftstoffzusatz zugelassen.

Als Folge der festgestellten Grundwasserbelastungen wurden Risiko-Abschätzungen zu Gesundheitsgefahren, möglichen Quellen und Senken des MTBE und verschiedenen Sanierungsverfahren durchgeführt, so zum Beispiel mit dem „Risk-Based Corrective Action (RBCA)“-Ansatz. Mit Hilfe dieser fortschrittlichen und rationellen Methodik wird den für die Sanierung eines Schadensfalls mit Mineralölkontamination verantwortlichen Personen eine mehrstufige Vorgehensweise unter Berücksichtigung von Expositions- und Risikoabschätzungen vorgegeben. Ziel dabei ist die Sicherstellung eines geeigneten und kostengünstigen Sanierungskonzeptes nach einheitlichen Standards. Im Gegensatz zu früheren konservativen Vorgehensweisen wie z.B. Ausbaggern und Deponierung des kontaminierten Erdreiches stehen in RBCA dem Nutzer modernere Sanierungsverfahren, wie z.B. Bioremediation zur Verfügung.

In diesem mehrstufigen Risk-Management-Konzept sind in der ersten Stufe der Gefahrenbeurteilung („Tier 1“) konservative Modellrechnungen zur Verbreitung von MTBE nach einer Grundwasserkontamination enthalten (ASTM, 1999; ASTM, 1996; DEVAULL ET AL., 1994). Hierbei ist es schwierig, aufgrund der vielen Einflussgrößen, den Transport von Mineralölkohlenwasserstoffen aus dem Grundwasser in die Außenluft oder in Gebäude mathematisch zu beschreiben. Ein Problem bei den Expositionsrechnungen ist die Vergleichbarkeit zwischen Realität und Modell zu gewährleisten, ohne zu komplexe, nicht anwenderfreundliche Modelle verwenden zu müssen. Wenn aber vereinfachte Screening-Verfahren zur möglichen Expositionsbelastung des Menschen mit Schadstoffen verwendet werden, wie z.B. bei den Transportprozessen aus dem Grundwasser in die Atmosphäre in RBCA, so ist die Korrektheit der gewählten Vereinfachungen in den Modellen zu überprüfen. Die verwendeten Transportgleichungen sollten deshalb mit Datensätzen aus freilandähnlichen unter definierten Bedingungen durchgeführten Experimenten verglichen werden. In der vorliegenden Arbeit wurden dazu erste experimentelle Daten geliefert (s. 5.4).

Die Transportwege von MTBE nach einer Grundwasserkontamination durch den Boden in die Atmosphäre sowie der biologische Abbau im verwendeten Boden waren die zentrale Fragestellung in dieser Arbeit. Hierbei sollte zunächst geklärt werden, ob MTBE nach einer Kontamination des Grundwassers durch einen definierten Bodenkörper wandert und in der Atmosphäre nachgewiesen werden kann und mit welchen Konzentrationsbereichen hierbei gerechnet werden muss. Ein ausführlicher Literaturüberblick zum Umweltverhalten von Mineralölkohlenwasserstoffen, dem mikrobiellen Abbau und den Gesundheitsgefahren von MTBE dient dem Verständnis der Problematik und als Grundlage für die Versuchsplanungen. Für die Transportprozesse von MTBE aus dem Grundwasserleiter durch den natürlichen Boden in die Atmosphäre gab es bis jetzt keine Untersuchungen in der Literatur. Ziel dieser Arbeit waren deshalb die Konzipierung und der Aufbau einer standardisierten Versuchsanlage zur Bestimmung des Transports aus dem Grundwasser durch einen ungestörten Bodenkern unter einfachen, definierten und reproduzierbaren Umweltbedingungen. In Validierungsversuchen wurde die Funktionsfähigkeit des Systems überprüft.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung einer neuen Probennahmeeinheit am Windkanal des Instituts für Radioagronomie zur Messung der Emission von flüchtigen Mineralölkohlenwasserstoffen aus einem Boden nach Grundwasserkontamination unter freiland-

ähnlichen Bedingungen. Hierfür wurde mit einem Grundwasseranbau einschließlich MTBE-Kontamination an einem 1,1 m Bodenblock das Lysimeterkonzept umgekehrt (FÜHR ET AL., 1998).

Für die Nachweise von flüchtigen organischen Verbindungen in Boden, Wasser und Luft musste ein neues analytisches Messverfahren zur Strukturaufklärung und Quantifizierung von MTBE und seinen Abbauprodukten gefunden und im Institut etabliert werden, da die hier existierenden Verfahren nicht für diese Fragestellung geeignet waren.

2 Literaturübersicht

Die Literaturübersicht gibt einen Überblick über den aktuellen Stand des Wissens über den Kraftstoffzusatz Methyl-tert-butylether, im folgenden MTBE genannt. Hierbei soll neben den allgemeinen Eigenschaften (2.1.2.1) und der Verwendung (2.1.1) von MTBE besonders das Umweltverhalten mit Hilfe vieler Fallstudien beleuchtet werden (2.1.2, 2.1.3). Um die Bedeutung insbesondere im Hinblick auf eine Risikoanalyse zu erörtern, wird auch auf die möglichen Gesundheitsgefahren (2.1.4) eingegangen.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zum Transportverhalten von MTBE im Boden wurde eine neue Analysentechnik im Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5 eingeführt. Deshalb ist abschließend eine kurze Übersicht über den Stand der Technik der modernsten Analysetechniken für die Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) in Umweltproben dargestellt.

2.1 Modellsubstanz MTBE

Methyl-**tert**-butylether (MTBE) ist ein sauerstoffhaltiger C₅-Kohlenwasserstoff mit charakteristischen physiko-chemischen Merkmalen (**Abb. 1**). Der Sauerstoffgehalt im Molekül liegt bei 18,2 % (w/w). Das Molekül ist sterisch sehr anspruchsvoll und die Etherbrücke gegenüber biotischen und abiotischen Reaktionen sehr stabil (SEVILLA ET AL., 1997).

MTBE wird industriell katalytisch aus den Grundstoffen Isobutylene und Methanol oder Methan kostengünstig in großen Mengen produziert (NIKOLOPOULOS ET AL., 1996; VAN GRIEKEN ET AL., 1996).

MTBE ist leicht flüchtig, gut wasserlöslich und mit fast allen organischen Lösungsmitteln mischbar. Außerdem ist MTBE eine niedrigsiedende, hochoktanige Kraftstoffkomponente. Ein Zusatz von MTBE zum Benzingemisch erhöht die Mischbarkeit der Einzelkomponenten und senkt den Gesamtdampfdruck des Kraftstoffes deutlich ab (RÖSSLER, 1999).

Weitere physiko-chemische Daten sind in 2.1.2.1 näher diskutiert.

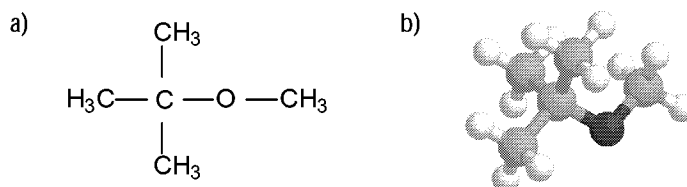


Abb. 1: Chemische Strukturformel von a) Methyl-tert.-butylether, b) 3D-Anordnung der Atome im MTBE-Molekül.

2.1.1 Bedeutung des Kraftstoffzusatzes MTBE

MTBE gehört seit der weltweiten Einführung als Kraftstoffkomponente zu den wichtigsten Massenchemikalien (bezogen auf Produktionsvolumen) in den USA und Europa. Kraftstoffe sind heute eine wohl definierte Mischung aus verschiedenen Kohlenwasserstoffen, die nach einem Raffinerierungsprozess je nach angestrebter Qualität aus den Einzelkomponenten zusammengestellt („geblendet“) werden. Die Kraftstoffkomponenten dienen der Einstellung und Optimierung der Qualität und tragen durch ihren Eigenenergiegehalt zum Gesamtenergieaufkommen des Kraftstoffes bei. Kraftstoffadditive dagegen wirken sich nur auf die Qualität eines Kraftstoffes aus (MVV, 2001; PAHLKE & FRIEDRICH, 1992).

Um die Qualität der Verbrennung von Kraftstoffgemischen zu steigern, sollte neben dem mechanischen Eintrag auch auf chemischem Wege Sauerstoff in den Motor gelangen. Hierzu leisten die oxygenierten Verbindungen ihren Beitrag (RADEMACHER, 1999).

MTBE ist der am meisten verbreitete sauerstoffhaltige Benzinzusatz. Weitere oxygenierte Benzinkomponenten, welche aber bei weitem nicht in den Mengen eingesetzt werden wie MTBE, sind Ethanol, Ethyl-tert-butylether (ETBE), tert-Amylmethylether (TAME), Diisopropylether (DIPE) und tert-Butylalkohol (TBA) (JOHNSON ET AL., 2000). Lediglich dem Ethanol kommt noch eine nennenswerte Bedeutung zu, und zwar gerade in Südamerika, wo dieses aus Zuckerrohr gewonnen wird und somit ein teurer Mineralölimport umgangen werden kann (GROSJEAN ET AL., 1998).

MTBE wird zur Verbesserung der Klopfestigkeit dem Benzin beigemischt und besitzt eine fast so hohe Oktanzahl (ROZ= 116-120) wie das bewährte Bleitetraethyl $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, welches mittlerweile aus Umweltschutzgründen verboten ist (RÖSSLER, 1999). Die Klopfestigkeit wird nach der DIN-Norm 51756 bestimmt. Hierbei unterscheidet man zwischen der ROZ (Research-Methode) oder der MOZ (Motor-Methode). Die ROZ ist in Deutschland durch die Norm DIN EN 228 für Normalbenzin auf mindestens 91, für Superbenzin auf mindestens 95 und für Super Plus auf mindestens 98 festgelegt (DIN, 1993b; EN, 1993b).

Nach dem verstärkten Einsatz als Kraftstoffkomponente, unter anderem zur Reinhaltung der Luft, wurde aber auch MTBE als Schadstoff in der Umwelt, insbesondere im Grundwasser detektiert (2.1.2; MÜLLER-JUNG, 1999; RADEMACHER, 1999). Die von MTBE ausgehende Gesundheitsgefahr für den Menschen ist zur Zeit nicht abschätzbar (2.1.4) und wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Die Einschätzungen reichen aber von möglicherweise krebserregend (SQUILLACE ET AL., 1998) bis hin zur Einstufung als nicht krebserregend klassifizierte Substanz (IARC, 1999). Aufgrund des inzwischen ubiquitären Auftretens in der Umwelt wird MTBE in den USA in näherer Zukunft nicht mehr als Kraftstoffkomponente eingesetzt werden (RADEMACHER, 1999). Weitere Gründe hierfür waren der mangelnde Erfolg bei der Reduktion von flüchtigen organischen Kohlenwasserstoffen (VOC) und des Ozongehaltes (O_3) in der Luft durch den Einsatz von MTBE im Vergleich zu den Verbesserungen durch eine neue Motorengeneration. Diese Einschätzungen werden aber nicht in Europa unterstützt (MRASEK, 1999).

2.1.1.1 Daten zum Einsatz von MTBE

Der Einsatz von MTBE begann in Europa und den USA Ende der 70er bzw. Anfang der 80er Jahre mit dem Austausch gegen die umweltgefährlichen Alkylbleiverbindungen. Diese wurden seit den 60er Jahren als Antiklopffmittel dem Benzin beigemischt. 1969 wurde TBA als erste sauerstoffhaltige Kraftstoffkomponente gezielt dem Benzin zugemischt. Gleichzeitig erreichte der Einsatz an Tetraalkyl-Bleiverbindungen mit maximalen Konzentrationen seinen Höhepunkt. Dieses war der Startschuss für den Einsatz von unverbleiten Kraftstoffen in den Vereinigten Staaten (STOUT ET AL., 1998). Mit der Aufgabe der Bleizusätze im Benzin wurde zunächst Ethanol als oxygenierte Kraftstoffkomponente eingeführt, bevor MTBE auf den Markt kam.

In Europa wurde in den späten 70er Jahren MTBE zuerst in Italien dem Benzin zugesetzt. Durch die Verwendung von aromatenarmen Rohölen aus Nordafrika musste die Oktanzahl deutlich erhöht werden und ein Ersatz für Bleitetraethyl gefunden werden. Die anderen europäischen Staaten folgten dann Mitte der 80er Jahre mit der Einführung von MTBE und der Reduzierung des Bleigehaltes.

Erst mit dem „Clean Air Act Amendment“ (CAAA) von 1990 zur Verringerung der Luftverschmutzung stieg ab dem Jahre 1992 der Einsatz von MTBE in den USA sprunghaft an (ZOGORSKI ET AL., 1997). In diesen Oxy-Kraftstoffe-Programmen wurde in den Wintermonaten die Verwendung von Benzin mit einer Mindestmenge an Sauerstoff im Benzin festgelegt (2,7 Massenprozent), wenn ein Kohlenmonoxid (CO)-Grenzwert überschritten wurde. Dieses entspricht einem Prozentanteil von etwa 14 Vol % im Benzingemisch. Im Jahre 1995 wurde diese temporäre Regelung in den USA auf das ganze Jahr ausgeweitet. Dazu trat das „Reformulated Gasoline Program“ (RFG) in Kraft, mit dem eine ganzjährige Verwendung von mindestens 2,0 Massenprozent bei CO-Grenzwertüberschreitung verwendet werden musste. Ziel dieses Programms war es, neben der CO-Reduzierung auch weniger Ozon (O₃) in der Atmosphäre zu erzeugen. Im „reformulated gasoline“ war der Benzol- und Aromatengehalt deutlich reduziert. In der Atmosphäre gelten Kohlenwasserstoffe, in welche sie durch unvollständige Kraftstoffverbrennungen gelangen, als „Precursor“ für O₃. In Europa gibt es dagegen keinen Mindestwert für Sauerstoff im Benzin, sondern nur einen maximalen Sauerstoffgehalt (2,7 % Massenprozent).

Heute enthalten etwa 1/3 der in den USA verkauften Kraftstoffe MTBE (NADIM ET AL., 2001; SQUILLACE ET. AL., 1997). In Deutschland erreicht der MTBE-Anteil im Super Plus (ROZ=98) Werte von 14% (BREUM, 1998). Mit der Einführung neuer Motorentechniken reduzierte sich bis Ende der 90er Jahre der Bedarf an Kraftstoffen mit einer ROZ von 98 und damit auch der Bedarf an MTBE (MORGENROTH & ARVIN, 1999). Mit den neuen EU-Richtlinien zur Reduzierung des Aromatengehalts in Kraftstoffen sollte aber dann als Oktanzahlausgleich ein schneller Anstieg der verwendeten MTBE-Mengen in Europa folgen (BARRETT & POLLITT, 1993). Diese Vorschriften sehen vor, den bisherigen Benzolgehalt in Kraftstoffen von max. 5 % ab dem Jahr 2000 unter 1% und ebenso den Gesamtaromatengehalt (von 42% auf 35 %) zu senken. In Europa, gemittelt über alle Kraftstoffsorten und alle EU-Länder, gab es einen durchschnittlichen Sauerstoffgehalt von 2,1 % im Benzin. Dabei gab es unter den einzelnen

Ländern starke Unterschiede im Einsatz von MTBE (MORGENROTH & ARVIN, 1999). Nur in Frankreich und Portugal wurde kein MTBE verwendet. Zu den Ländern mit den höchsten MTBE Mengen gehörten 1998: Österreich, Schweiz, Finnland, Ungarn, Deutschland und Spanien.

Durch den Einsatz von oxygenierten Verbindungen konnte zwar der CO-Ausstoß deutlich verringert werden, aber eine signifikante positive Wirkung auf die O₃-Reduzierung konnte nicht festgestellt werden (RADEMACHER, 1999). Nach diesen Erkenntnissen und dem Auftreten von Grundwasserkontaminationen z.B. in Santa Monica bei Los Angeles, USA wurde in Kalifornien der Ausstieg aus den MTBE-Programmen beschlossen. Ein Verbot von MTBE ab 2003 wird damit umgesetzt sein (RADEMACHER, 1999; NAKAMURA, 1998). Im März 2000 beschloss die Amerikanische Regierung auf Empfehlung des Blue Ribbon Panels (U.S. EPA, 1999), dass die Verwendung von MTBE in allen Staaten der USA zum baldigsten Zeitpunkt zu Gunsten von Ethanol auslaufen soll (U.S. EPA, 2000; ANONYM, 2000; HOGUE, 2000; KANASKIE, 2000). Ein Grund für diese Entscheidung war, dass durch MTBE zwar die Luftqualität verbessert, dafür aber MTBE ubiquitär und vor allem im Grundwasser gefunden wurde. Außerdem können heute mit verbesserten Motoren die Grenzwerte ohne MTBE-Zusatz erreicht werden. Aber auch der Einsatz von Ethanol ist nicht unumstritten. Ethanol hat nicht so gute Blending-Eigenschaften wie MTBE und seine Herstellung ist wesentlich kostenintensiver, was zu steigenden Benzinpreisen führen wird. Bei Leckagen im Untergrund wird Ethanol sehr gut abgebaut, aber die Wirkung dieser Eigenschaft auf die Cometabolismen von Benzol-Toluol-Ethylbenzol-Xylol-Aromaten (BTEX-Aromaten) und Kohlenwasserstoffen ist noch ungeklärt (POWERS ET AL., 2001). Durch einen vermehrten Einsatz von Ethanol als Kraftstoffzusatz werden größere Anbauflächen mit Monokulturen zur Deckung des Bedarfs benötigt.

2.1.1.2 Produktion und Absatz

Nach Inkrafttreten der „Oxyfuel“-Programme in den 80er Jahren stieg der Verbrauch von MTBE sprunghaft an, ab 1992 mit einer jährlichen Wachstumsrate von etwa 12 % (EFOA, 2000). In den USA lag MTBE 1998 mit fast 10 Mio t a⁻¹ an 4. Stelle der produzierten Massenchemikalien, nach Ethylen, Propylen und 1,2-Dichlorethan (JOHNSON ET AL., 2000). Im Jahre 1992 wurden weltweit ca. 9 Mio t MTBE pro Jahr verbraucht. Dieser Verbrauch verdoppelte sich bis 1998 auf über 19 Mio t a⁻¹. Prognosen für das Jahr 2000 lagen bei einer leichten Steigerung auf 20 Mio t a⁻¹. Das Wachstum wird hier deutlich von dem Rückgang in den USA durch die „Phase-Out“-Programme z. B. in Kalifornien (1998: 4,2 Mio t a⁻¹) gebremst. In anderen Nationen, hauptsächlich in Europa, stieg der Verbrauch an MTBE dagegen weiter an. Im Jahre 1997 wurden in Europa 3,03 Mio t MTBE produziert, 0,187 Mio t importiert, 0,9 Mio t exportiert und 2,313 Mio t selbst verbraucht (EFOA, 2000). Der überwiegende Teil (98,5%) des MTBE wurde als Kraftstoffkomponente eingesetzt. Die verbleibenden 1,5 % wurden für die Produktion von Isobuten (1,2 %) und als Lösungsmittel (0,3 %) verwendet (EFOA, 2000). In Europa wird eine deutliche Steigerung des MTBE Verbrauchs mit dem Inkrafttreten der EU-Direktive zur Kraftstoffqualität (98/70/EC) im Jahr 2000 erwartet. Mit 55% des gesamten in der EU verwendeten MTBE zählen Italien, Deutschland und Spanien zu den Hauptverbrauchern. Zwar werden in Finnland die höchsten Mengen an MTBE im Benzin

(> 8,5 % gemittelt über alle Kraftstoffe; Deutschland 1,2 %) eingesetzt, aber aufgrund der geringen Bevölkerungszahl wirkt sich dieses kaum auf die Gesamtbilanz aus.

2.1.2 MTBE in der Umwelt: Einträge, Transport und Verbleib

Benzinzusatzstoffe gelangen auf verschiedenen Wegen in die Umwelt (**Abb. 2**). Es wird dabei zwischen Punktquellen und Nichtpunktquellen unterschieden. Die Hauptkontaminationsquellen stellen die Punktquellen dar, hier insbesondere die Leckagen von Tanklagern und Pipelines (SQUILLACE ET AL., 1998). Die gefundenen MTBE-Konzentrationen erreichen hierbei Höchstwerte (**2.1.2.2**). In der Literatur sind eine Vielzahl von Schadensfällen (ca. 300.000) mit defekten Unterbodentanklagern („Leaking Underground Storage Tanks“, LUST) beschrieben (U.S. EPA, 1999; ZOGORSKI ET AL., 1997). Diese waren in der Vergangenheit in den Vereinigten Staaten nicht abgesichert, so dass kontaminiertes Wasser direkt in das Grundwasser gelangte. Konzentrationen erreichten hier Werte von bis zu 230 mg MTBE L⁻¹ in den Brunnen in LUST Nähe. Heute wird dieses Wasser zusammen mit dem Oberflächenabfluss aufgearbeitet, bevor es ins Grundwasser gelangen kann (U.S. EPA, 1999).

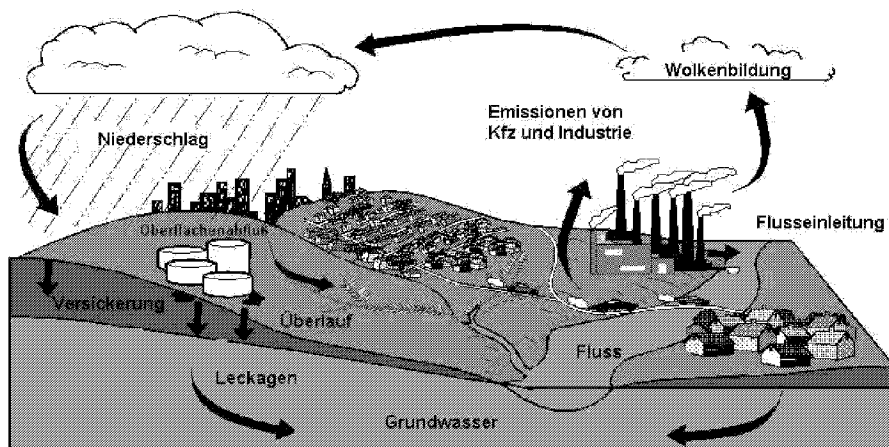


Abb. 2: Mögliche Eintragsquellen von MTBE in die Umwelt und der Transport mit dem Wasserkreislauf (modifiziert nach USGS, 1998).

Aber auch oberirdische Tanklager stellen eine bedeutende Quelle für MTBE-Einträge in die Umwelt dar. ZOGORSKI ET AL. (1997) berichten Konzentrationen im Oberflächenwasser von bis zu 9000 mg L⁻¹ (280 – 9000 mg L⁻¹). Weitere Punktquellen sind Überläufe beim Tanken und Transportieren sowie defekte Produktionsanlagen.

Diffuse oder Nichtpunktquellen sind unvollständige Verbrennungsprozesse in Kraftfahrzeug- oder Außenbordmotoren sowie Emissionen bei der Produktion (U.S. EPA, 1999). Für Oberflächenwasser und oberflächennahes Grundwasser können Regen und Oberflächenabflüsse nach Starkregenereignissen eine diffuse Quelle sein (**2.1.2.5**).

Sauerstoffhaltige Verbindungen, wie MTBE, Ethanol, ETBE und TAME, reichern sich aufgrund ihrer Polarität und damit ihrer hohen Wasserlöslichkeit (**Tab. 1**) im Wasser an (**2.1.2.1**). Sie werden mit dem Wasserkreislauf durch die verschiedenen Kompartimente transportiert (**Abb. 2**, ZOGORSKI ET AL., 1997). Durch den hohen Dampfdruck verdampfen sie allerdings sehr schnell aus Oberflächenwässern. Im folgenden werden die verschiedenen Verteilungs- und Transportvorgänge in und zwischen der Atmosphäre (**2.1.2.5**), Oberflächenwässern (**2.1.2.3**), Böden (**2.1.2.4**) und Grundwässern (**2.1.2.1**) näher beschrieben.

2.1.2.1 Physiko-chemische Daten

Mit der Kenntnis der physiko-chemischen Eigenschaften von MTBE lassen sich einige Risikoabschätzungen für dessen Umweltverhalten bereits vor umfangreichen Untersuchungen am Schadensstandort durchführen, somit Kosten sparen und schnell geeignete Reaktionen zur Schadensminimierung treffen (DEVAILLÉ ET AL., 1994).

MTBE ist eine klare, farblose, niedrigviskose, niedermolekulare, brennbare Flüssigkeit mit einem starken etherischen Geruch. Bis zu einer Temperatur von -109 °C ist MTBE flüssig und siedet bereits bei $55,3\text{ °C}$ (EFOA, 2000). Dadurch ist die Verbindung sehr gut für den Einsatz als Kraftstoffzusatz geeignet. MTBE bleibt über einen weiten Temperaturbereich flüssig und gefriert im Winter nicht. Mit einer Dichte von $0,745\text{ g cm}^{-3}$ ist MTBE leichter als Wasser und in hohen Konzentrationen (größer $54,3\text{ g L}^{-1}$, s. Wasserlöslichkeit **Tab. 1**) schwimmt es als nicht wässrige Phase (NAPL) auf dem Wasser auf.

MTBE besitzt eine hohe Wasserlöslichkeit von $23,2 - 54,3\text{ g L}^{-1}$ je nach Temperatur und Messverfahren (SQUILLACE ET AL., 1997; MACKAY ET AL., 1993). Alle Stoffe mit einer Wasserlöslichkeit $> 1,0\text{ g L}^{-1}$ werden als sehr gut wasserlöslich eingestuft (JEFFREY, 1997). Die hohe Wasserlöslichkeit ist zu erwarten, da es sich bei MTBE um einen polaren niedermolekularen Stoff handelt. Eine Folge dieser Eigenschaft ist das vermehrte Auffinden von MTBE in Oberflächengewässern, Grundwässern und atmosphärischem Wasser, sowie ein Transport in der Umwelt mit dem natürlichen Wasserkreislauf der Erde (s.o.).

Die Oktanzahlen des reinen MTBE liegen je nach Prüfverfahren in einem Bereich von 100-120 (ROZ = 116-120 & MOZ = 100-104) und zeigen gute Verschneidungseigenschaften („Blending“) für Kraftstoffe.

Eine weitere wichtige physiko-chemische Kenngröße ist der Dampfdruck einer Substanz. Er ist verantwortlich für die Verflüchtigung von MTBE von Oberflächen. BUDVARI ET AL. (1989) und MACKAY ET AL. (1993) fanden Werte von $3,2659 \times 10^5$ bzw. $3,3545 \times 10^5\text{ Pa}$ bei 25 °C . JEFFREY (1997) stuft diesen Wert als extrem hoch ein, aber für niedermolekulare Verbindungen mit einer schwach polaren funktionellen Gruppe (hier Etherbrücke) typisch. Unter Berücksichtigung dieser Größe sollte MTBE nach einem Schadensfall spontan und schnell aus Überläufen in die Atmosphäre evaporieren. Oft werden flüchtige organische Kohlenwasserstoffe nach ihrem Dampfdruck klassifiziert. Dieses macht nach MACKAY ET AL. (1993) aber keinen Sinn, da es auch organische Moleküle wie z. B. Ether gibt, welche einen hohen Dampfdruck haben und gleichzeitig eine hohe Wasserlöslichkeit aufweisen.

Tab. 1: Ausgesuchte chemische und physiko-chemische Eigenschaften von MTBE.

Größe	Daten	Referenz
CAS Nr.	1634-04-4	
Trivialnamen	MTBE; Methyl tert-butyl ether; 2-Methoxy-2-methyl-propan	SIGMA, 1999 MERCK, 2001
Molekülformel	$C_5H_{12}O$	
Molgewicht	88.15 g Mol ⁻¹	SIGMA, 1999
Physikalische Beschaffenheit	Farblose Flüssigkeit	OXENO 1996
Schmelzpunkt	-109°C	BUDAVARI ET AL., 1989
Siedepunkt	55.2°C	BUDAVARI ET AL., 1989
Wasserlöslichkeit	51.26 g L ⁻¹ bei 25°C 43,0 - 54,3 g L ⁻¹ 23,1 - 54,3 g L ⁻¹	U.S. EPA, 1993 SQUILLACE ET AL., 1997 MACKAY ET AL., 1993
Dichte	0.7404 g mL ⁻¹	BUDAVARI ET AL., 1989
K _{OC}	12.3 11.0 berechnet	U.S. EPA, 1993 ZOGORSKI ET AL., 1997
Log K _{OW}	0,94 - 1,30	MACKAY ET AL., 1993
Dampfdruck	3,2659 x 10 ⁵ Pa bei 25°C 3,3545 x 10 ⁵ Pa bei 25°C	BUDAVARI ET AL., 1989 MACKAY ET AL., 1993
HENRY- Koeffizient [H]	55.7 Pa m ³ mol ⁻¹ bei 25°C 59,46 - 304,96 Pa m ³ mol ⁻¹ at 25°C	U.S. EPA, 1993 MACKAY ET AL., 1993
Dimensionslos [H R ⁻¹ T ⁻¹]	0,02 - 0,12	SQUILLACE ET AL., 1997

Eine bessere Abschätzung ermöglicht dabei der HENRY-Koeffizient. Er gibt die Verteilung eines Stoffes zwischen der Gas- und Wasserphase an. Insbesondere für das Umweltverhalten ist der HENRY-Koeffizient eine entscheidende Größe, da eine Wasser- und Gasphase in allen Umweltkompartimenten existiert. Nach Klassifizierung mit dem HENRY-Koeffizienten ist MTBE mit Werten von 59,46 - 304,96 Pa m³ mol⁻¹ bei 25 °C als mittel bis stark flüchtige Substanz einzustufen. Dieses unterscheidet sich deutlich von der Dampfdruckabschätzung.

Für die Abschätzung der Verteilung von MTBE im Boden kann der Oktanol/Wasser-Koeffizient (K_{OW}) herangezogen werden. Meist wird der Wert als dekadischer Logarithmus verwendet, um eine Vergleichbarkeit unterschiedlicher Stoffe mit K_{OW}-Werten über mehrere Größenordnungen sicherzustellen. Wie in 2.1.2.4 beschrieben, ist eine Berechnung via K_{OC} möglich. Aufgrund des niedrigen log K_{OW} – Wertes wird keine starke Sorption an die Bodenmatrix erwartet (log K_{OW} = 0,94-1,24; MACKAY ET AL., 1993), sondern bei Regen oder mit dem Grundwasser ein schnelles Auswaschen aus dem Boden stattfinden.

Die Analyse der chemischen Struktur von MTBE (**Abb. 1**) hilft bei der Abschätzung der Abbaubarkeit in Boden, Wasser und Atmosphäre. Neben der Wasserlöslichkeit bzw. Polarität, welche durch ein schwaches Nettodipolmoment, erzeugt durch die C - O^{δ-}- C-Bindung (Bindungswinkel 110 °), hervorgerufen wird, lassen sich Reaktivitäten abschätzen. MTBE ist reaktiver als gesättigte Kohlenwasserstoffe, aber weniger reaktiv als Alkohole. Die Etherbrücke ist gegenüber Basen, Oxidations- sowie Reduktionsmechanismen relativ stabil (OXENO, 1996). Lediglich mit Halogenwasserstoffen kommt es unter einer Etherspaltung zur Bildung eines Halogenalkans und eines Alkohols (SEVILLA ET AL., 1997). Die Kosolvenzeffekte von MTBE für die anderen Kraftstoffzusatzstoffe sind in der Literatur widersprüchlich dargestellt, so dass eine Aussage hierzu nicht getroffen werden kann (JEFFREY, 1997; SYMINGTON, 1993).

2.1.2.2 MTBE im Grundwasser

In den Vereinigten Staaten wird von ca. 365.000 Leckagen an Untergrundlagertanks (LUFT: Leaking Underground Fuel Tank) mit Mineralölaustritten ins Grundwasser ausgegangen. Davon ist in 250.000 Fällen mit einem MTBE Austritt in das umgebende Erdreich bzw. Grundwasser zu rechnen (JOHNSON ET AL., 2000). Allein in Kalifornien wird mit 32.409 LUFT davon 10.000 mit MTBE gerechnet (WENTZLAU, 1998). Aber auch in Europa (Deutschland, Italien, Finnland, Großbritannien, Dänemark und der Schweiz) wurden in jüngster Zeit trotz hoher Sicherheitsstandards eine Häufung von Schadensfällen mit Grundwasserkontamination gefunden (EFFENBERGER ET AL., 2001; PIAZZA ET AL., 2001; PAHLKE ET AL., 2000; MORGENROTH & ARVIN, 1999). So wird in Deutschland von Schadensfällen mit teilweise hohen MTBE Einträgen in Mecklenburg-Vorpommern, Bayern, Baden-Württemberg, Sachsen und Thüringen von mehreren zehntausend Mikrogramm pro Liter Grundwasser berichtet (EFFENBERGER ET AL., 2001).

MTBE gelangt meistens als Kraftstoffzusatz und nicht als Reinsubstanz in das Grundwasser. Für eine Gefahrenabschätzung ist es aber wichtig, die Menge an MTBE zu kennen, welche nach einer Havarie in die Umwelt freigesetzt wurde (c_s). SQUILLACE ET AL. (1997) nennen hierzu ein Näherungsverfahren:

$$c_s = \gamma \cdot x_m \cdot c_s^0 \quad (\text{Gl. 1})$$

Die Löslichkeit des reinen MTBE (c_s^0) verringert sich um den Massenanteil, den es im Benzin einnimmt (x_m z.B. 0,1) und einen substanzabhängigen Korrekturfaktor (γ). Letzter beschreibt den Unterschied der chemischen Eigenschaften der Einzelkomponente von denen des Benzingemisches.

Die möglichen Eintragsquellen für das Grundwasser sind zum einen die o.g. Punktquellen, aber auch diffuse Quellen. Zu den wichtigsten Punktquellen gehören hier Leckagen an Tankstellen, Tanklager, Produktionsanlagen und Pipelines, aber auch Überfüllungen und Handhabungsverluste beim Tanken sind wichtige Eintragswege von MTBE in den Umgebungsboden und dann weiter in das Grundwasser. Obwohl moderne deutsche Tankstellen über gute Sicherungsmaßnahmen verfügen, kommt es hier immer wieder zu Störfällen. Insbesondere die Abwasseraufbereitung (Auswaschung über ablaufendes Regenwasser) bereitet Probleme, da die eingesetzten Leichtflüssigkeitsabscheider MTBE nicht von der Wasserphase trennen können (EFFENBERGER ET AL., 2001).

Auch über die Atmosphäre kann MTBE in den Boden und das Grundwasser eingewaschen werden (GRADY, 1997; SQUILLACE ET AL., 1997). Die hierbei gefundenen Konzentrationen sind wesentlich niedriger als die Punktquellen, welche bis zu mehreren hundert Milligramm pro Liter Grundwasser erreichen können (MORGENROTH & ARVIN, 1999; SCHIRMER ET AL., 1997; DAVIDSON, 1995; GARRET ET AL., 1989). Es wurden aber auch Kontaminationen auf bisher unbekannten Wegen, wie über das Heizöl gefunden. Ein Zusatz von MTBE ist sowohl in den USA als auch Europa nur in Kraftstoffen nicht im Heizöl zugelassen (DIN, 1993a,b; EN,

1993a,b). Trotzdem fanden ROBBINS ET AL. (1999) bis zu $4100 \mu\text{g L}^{-1}$ MTBE im Grundwasser nach Leckage von einigen Heizöltanks in Milford, USA.

Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit (2.1.2.1), der geringen Retardation im Aquifer (HUBBARD ET AL., 1994; 2.1.2.4) und seiner Beständigkeit gegenüber dem natürlichen Abbau durch Mikroorganismen im Grundwasser (2.1.3.2), ist MTBE im Grundwasserleiter äußerst mobil, trennt sich von der Hauptkohlenwasserstoffwolke und kann sich schnell in alle Richtungen ausbreiten (NICHOLS ET AL., 2000). Nach einer Punkt-Kontamination z.B. durch einen LUFT kann sich schnell eine mehrere Kilometer lange MTBE-Schadstoffwolke ausbreiten (WEAVER ET AL., 1996). Die Abschätzung der Selbstreinigungskraft eines geschädigten Standortes durch Metaboliten ($16 - 9500 \mu\text{g L}^{-1}$; LANDMEYER ET AL., 1997) ist nicht zulässig, da z.B. die Quelle des gefundenen Metaboliten TBA nicht eindeutig zu klären war. TBA wurde selbst als Oktanzahlerhöher den Kraftstoffen zugemischt und könnte somit aus einem alten Schadensfall stammen. Aber auch ein Nichtauffinden der zugeführten MTBE-Menge (SCHIRMER ET AL., 1997 & 1998) ist kein Beweis für einen biologischen Abbau, da die Sammelnetzwerke um einen Schadensfall nicht den kompletten Aquifer erfassen konnten.

Zum Schutz und zur Überwachung der Trinkwassereinzugsgebiete wurden in den Vereinigten Staaten in den neunziger Jahren (1991 - 1995) groß angelegte Untersuchungen des USGS durchgeführt (Abb. 3). Hierbei wurde der Einfluss des Urbanisierungsgrades auf die Detektionshäufigkeit und Schadstoffkonzentration von VOC durch Unterteilung der Beprobungen verschiedener Grundwasserbrunnen in ländliche (524 Brunnen) und städtische Gebiete (211 Brunnen) untersucht (DAVIDSON, 1995; SQUILLACE ET AL., 1995a-c). Es besteht ein signifikanter Zusammenhang zwischen der Bevölkerungsdichte und der Häufung von MTBE-Schadensfällen (GRADY, 1997; LINDSEY ET AL., 1997).

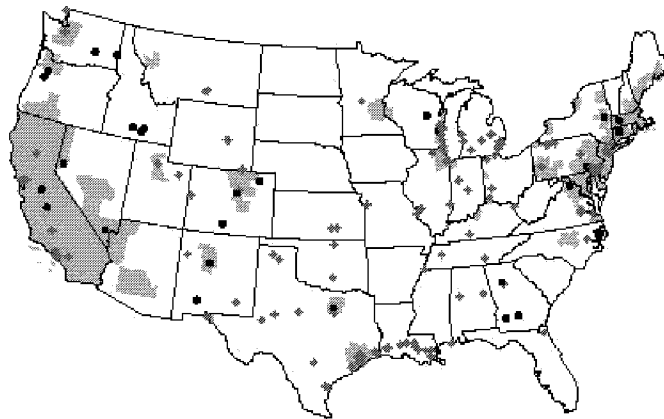


Abb. 3: Verwendung von MTBE und erfasste MTBE-Freisetzungen in den USA, sowie USGS „National Water Quality Assessment“ im Jahr 1992 (SQUILLACE ET AL., 1995c).
(gelbe Felder= Regionen in denen MTBE eingesetzt wird; ◆= USGS NWQA Messkampagnen;
■=gemeldete MTBE-Freisetzungen)

MTBE wird nicht in allen Regionen der USA in hohen Konzentrationen (15 Vol %) eingesetzt, sondern in einigen Metropolen nur temporär und zwar zum Klimaschutz. Trotzdem wurden 1992 eine große Zahl von Schadensfällen in Bundesstaaten gefunden, die MTBE lediglich als Antiklopfmittel mit niedrigeren Konzentrationen einsetzen. Die NWQA-Programme ("National Water Quality Assessment") deckten aber vor allem die bevorzugten MTBE-Einsatzgebiete ab, so dass keine flächendeckende Abschätzung der Trinkwassersituation durchgeführt werden konnte. Trotzdem machte DAVIDSON (1995) einige Berechnungen zur Gefährdungsabschätzung und fand, dass 0,011 % der Bevölkerung einer MTBE-Menge $> 200 \mu\text{g L}^{-1}$, der damaligen Obergrenze des „Health Advisory“-Wertes (SQUILLACE ET AL., 1995c), ausgesetzt wurden. 1,3 % der untersuchten Grundwasserbrunnen in ländlichen Gegenden wiesen MTBE-Funde im Konzentrationsbereich von $0,2 - 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$ (Mittelwert MW = $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$) auf (DAVIDSON, 1995). Wesentlich höhere MTBE-Gehalte wurden in städtischen Regionen mit $0,2 - 23000 \mu\text{g L}^{-1}$ gefunden, wobei nur 3% aller gemessenen Konzentrationen über dem Health-Advisory-Wert der U.S. EPA lagen (SQUILLACE ET AL., 1995c). Dieses wird durch den niedrigen Mittelwert über alle Messungen deutlich (MW = 0,6). Über die Summe der Beprobungen gemittelt, wurde in 91,4% aller Messungen kein MTBE gefunden, was gegen ein ubiquitäres Vorkommen spricht (DAVIDSON, 1995).

Neben diesen Studien fanden verschiedene Autoren im Bundesstaat Maine (USA) Konzentrationen bis zu $236.000 \mu\text{g L}^{-1}$ MTBE (GARRET ET AL., 1986). Höchstkonzentrationen ließen sich hauptsächlich in der Nähe der Schadensquelle detektieren, die aber in den öffentlichen und privaten Trinkwassereinzugsgebieten um den Faktor 10^1 - 10^3 niedriger lagen (U.S. EPA, 1999). Über ebenso hohe Konzentrationen wurde in Maine (max. $230.000 \mu\text{g L}^{-1}$, U.S. EPA, 1999), Missouri (510 - $17.000 \mu\text{g L}^{-1}$, ZOGORSKI ET AL., 1997), South Carolina (5 - $31.600 \mu\text{g L}^{-1}$, LANDMEYER ET AL., 1997), Deutschland (Leuna, $10.000 - 185.000 \mu\text{g L}^{-1}$, CHEMTEC, 1998 und EFFENBERGER ET AL., 2001) sowie Dänemark (Århus, $22.000 - 55.000 \mu\text{g L}^{-1}$, MORGENROTH & ARVIN, 1999) berichtet.

ZOGORSKI ET AL. (1997) referieren über etwa 90 Studien zu VOC im Grundwasser der USA. Sie fanden in 14 Bundesstaaten MTBE im Grund- und Trinkwasser, und zwar in über 14 % der Analysen Gehalte von $>10 \mu\text{g L}^{-1}$. Der überwiegende Teil der Messwerte in den genannten Trinkwasserbrunnen (92 %) lag $< 20 \mu\text{g L}^{-1}$. In Illinois wurden aber bis zu $770 \mu\text{g L}^{-1}$ gefunden. Eine große Problematik sahen die Autoren in der mangelnden Routineüberwachung für MTBE im Trinkwasser. Weiterhin berichten sie von Privatbrunnen in Missouri und Indiana, in denen maximal 1900 bzw. $5400 \mu\text{g L}^{-1}$ gefunden wurden. Viele Fälle von Grund- und Trinkwasserkontaminationen wurden nicht erfasst. Zum einen dadurch, dass es auf staatlicher Ebene, wie in Deutschland, keine Notwendigkeit für eine Überwachung gibt (PAHLKE ET AL., 2000; MRASEK, 1999), oder weil die Meldegrenzen mit 5 - $10 \mu\text{g L}^{-1}$ wie in einigen Bundesstaaten der USA zu hoch angesetzt waren (STACKELBERG ET AL., 1997).

Auch nach mehreren Jahren wurde MTBE noch in deutlich messbaren Konzentrationen im Grundwasser festgestellt. So berichteten ZOGORSKI ET AL. (1997), dass auch 3 Jahre nach der Kontamination eines Aquifers in Missouri noch deutlich messbare MTBE Gehalte detektiert wurden. In Deutschland wurde sogar über 50 Jahre nach Ende des zweiten Weltkrieges auf einem ehemaligen, zuletzt sowjetisch genutzten Militärstandort, MTBE mit bis zu $2000 \mu\text{g L}^{-1}$

gefunden (PAHLKE ET AL., 1999; EFFENBERGER ET AL. 2001). Es war dabei festzustellen, dass eine ausreichende Menge an Langzeitdatensätzen wie bei HUBBARD ET AL. (1994) und SCHIRMER & BARKER (1998) zur Gefahrenabschätzung und Selbstreinigungskraft des geschädigten Aquifers (2.1.2) fehlen.

Insgesamt betrachtet lagen die berichteten Messwerte in Europa deutlich unter den in den USA gefundenen Mengen an MTBE im Grundwasser (PAHLKE ET AL., 2000).

2.1.2.3 MTBE in Oberflächengewässern und Flüssen

Wie bereits in 2.1.2 und 2.1.2.5 beschrieben, wurde MTBE auch in Oberflächengewässern nachwiesen (SQUILLACE ET AL., 1997 & 1998). Zu den Oberflächengewässern gehören Seen, Teiche sowie Flüsse und Bäche. REUTER ET AL. (1998) fanden am Donner Lake (3,9 km², Kalifornien, USA) MTBE-Mengen von < 0,1 µg L⁻¹ bis 12 µg L⁻¹. Ein umfangreiches Untersuchungsprogramm zu möglichen Quellen und Senken, sowie den jährlichen MTBE-Konzentrationsverläufen ermöglichte den Autoren eine gute Einschätzung des Umweltverhaltens von MTBE in einem See. Daraus ergab sich eine Übertragbarkeit auf andere Systeme in den USA. Insbesondere in den Sommermonaten stieg die Gesamtmenge an MTBE im See auf 365 kg an (geschätztes Gesamtwasservolumen: 1,26 × 10⁸ m³). Im Winter konnten die Autoren einen deutlichen Rückgang der Belastung im Januar auf 15 kg feststellen. Eine Korrelation des Freizeitbootverkehrs mit der gefundenen MTBE Menge zeigte einen signifikanten Zusammenhang (86 % aller Messwerte). Dagegen stellten Niederschläge und Oberflächenzuflüsse keine eindeutig zuschreibbare Quelle dar.

STACKELBERG ET AL. (1997) fanden in zwei Untersuchungen auf Long Island, New York und im Hackensack River, New Jersey eine maximale MTBE-Konzentration von 20 bzw. 30 µg L⁻¹. Auf Long Island, in Suffolk County wurden dazu 39 Flüsse regelmäßig beprobt und im Jahresmittel in 29 % aller Analysen MTBE in Konzentrationen von 0,5 bis 47 µg L⁻¹ detektiert. In den Wintermonaten war die positive Analysenhäufigkeit höher als in der Sommerzeit. Die mittlere Konzentration lag bei 0,24 µg L⁻¹. Dieser niedrige Durchschnittswert deutet auf einen MTBE-Eintrag über Deposition oder Niederschlagsereignisse in die Oberflächengewässer hin. Das Gebiet um den Hackensack River ist stark besiedelt und weist eine deutliche Häufung von Industrieansiedlungen auf. Dieses zeigte sich auch in einem Jahresmittelwert der Wasserkonzentration von 7,75 µg L⁻¹. Ein solch hoher Wert deutet klar auf Punktquelleneinträge hin. Diese These unterstützten LOPES & BENDER (1998) mit ihren statistischen Analysen zum MTBE-Eintrag in Oberflächenwässer in verschiedenen bevölkerten Regionen, auch wenn kein quantitativ signifikanter, sondern nur ein qualitativer Zusammenhang gefunden wurde. Neben MTBE wurden fast immer BTEX mit detektiert. Die statistische Auswertung zeigte einen deutlich signifikanten Zusammenhang zwischen BTEX-Funden (Faktor 2-5) und MTBE-Analysen.

Tab. 2: Gefundene MTBE-Konzentrationen in Flusswasser und Regenwasser in Deutschland in den Jahren 1998-2000 (modifiziert nach ACHTEN & PÜTTMANN, 2000 und EFFENBERGER ET AL., 2001).

Fluss	Ort	Datum	MTBE [ng L ⁻¹]
Rhein	Mainz	21.3.99	160
Rhein	Nierstein	21.3.99	136
Elbe	Dresden	28.3.99	123
Elbe	Hamburg	22.4.99	21
Elbe	Oberrathen	15.3.00	199
Elbe	Gauernitz	15.3.00	83
Saale	Bad Dürrenberg	21.3.00	24
Saale	Kröllwitz	21.3.00	18
Saale	Hektometer 121	21.3.00	57
Saale	Leuna/Waldbad	21.3.00	150
Main	Frankfurt a.M.	14.1.99	10
Main	Frankfurt a.M.	21.1.99	13
Oder	Frankfurt a.O.	10.3.99	7
Regen	Frankfurt a.M.	15.12.98	70
Regen	Frankfurt a.M.	22.3.99	n.d.
Regen	Frankfurt a.M.	20.4.99	9
See	Ammelshain	15.3.00	< 10
See	Cospuden	16.3.00	< 10
See	Goitsche	13.3.00	18

In einer großen USGS-Studie zum VOC-Schicksal in Regenwasser und Oberflächenabflüssen nach Starkregenereignissen in 11 Bundesstaaten der USA fanden DELZER ET AL. (1996) MTBE als einen der Hauptschadstoffe. In allen positiv bestimmten Proben (6,9 % aller Analysen) lagen die Konzentrationen allerdings deutlich unter dem „Health Advisory“-Grenzwert (2.1.4) der U.S. EPA. (1998). Insbesondere in den Städten mit einem gesetzlich geregelten MTBE-Einsatz (z.B. CAAA oder RFG-Program, 2.1.1.1) wurden in den Wintermonaten hohe Mengen MTBE gemessen. Aber auch in Bundesstaaten, in denen MTBE nur als Antiklopfmittel eingesetzt wurde, fand man deutliche Spuren von MTBE.

In Europa wurde MTBE auch in Oberflächengewässern festgestellt, wenn auch die gefundenen Konzentrationen immer deutlich unter denen in den USA lagen (Tab. 2, EFFENBERGER ET AL., 2001; PIAZZA ET AL., 2001; ACHTEN & PÜTTMANN, 2000). Höchstwerte von bis zu 199 ng L⁻¹ (< 270 ppt) wurden dabei in Rhein, Elbe und Saale gefunden. Neben Flüssen und Regenwasser (2.1.2.5) wurden auch Teiche, Seen und rekultivierte Flächen aus dem Tagebau mit untersucht. Insbesondere in der Saale konnte ein Zusammenhang der steigenden MTBE-Konzentration und der Infiltration mit kontaminiertem Grundwasser bei Leuna gezeigt werden (EFFENBERGER ET AL., 2001). In Leipzig wurde sogar in einigen Stadtteichen MTBE in niedrigen Mengen nachgewiesen. Gerade die niedrigen Konzentrationen in den Seen deuten auf

einen Eintrag der Schadstoffe via Auswaschung der Luft über den Regen hin. In Italien fanden PIAZZA ET AL. (2001) ähnliche Mengen in Oberflächengewässern wie ihre deutschen Kollegen (100 -150 ppt bzw. 74 – 111 ng L⁻¹). Die Autoren untersuchten unter anderem 12 kommerzielle Mineralwässer und fanden dabei keine Spuren von MTBE (Nachweisgrenze 10 ng L⁻¹ bzw. 14 ppt). Insgesamt zeigten sich niedrigere Mengen an MTBE im Wasser als in den USA, welches dem wesentlich geringeren Einsatz, aber auch der kürzeren Verwendungsdauer in Europa zuzuordnen war.

MTBE kann über weite Strecken (bis zu 900 km) mit den Flüssen transportiert werden, was eine weitreichende Verteilung dieses Schadstoffes zur Folge hat (SQUILLACE ET AL., 1997).

Die Verflüchtigung von Oberflächen stellt die Hauptaustragsquelle für MTBE aus tiefen Oberflächengewässern dar. SQUILLACE ET AL. (1997) nennt neben dem Regen und dem Oberflächenabfluss aus urbanen Landnutzungen auch den direkten Eintrag als eine mögliche Quelle für Benzinzusatzstoffe in Oberflächengewässer. Hierbei sind unter anderem auch Industrieleitungen in Flüsse und stehende Gewässer gemeint. Die Autoren beschreiben die Temperaturabhängigkeit der Verflüchtigung von MTBE sowie die Stofftransportprozesse im Gewässer selbst. In langsam fließenden oder stehenden tiefen Gewässern (Seen) ist der Verlust an MTBE vom Stofftransport im Wasser bis zur Wasser-/ Luft-Grenzschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Umgekehrt ist in flachen Gewässern der Abtransport des MTBE von der Grenzschicht in die Luft der limitierende Faktor. Hierbei sind dann die Windgeschwindigkeit und die Lufttemperatur von Bedeutung. Auch der HENRY-Koeffizient (**Tab.1**) hat Einfluss auf das Verflüchtigungsverhalten aus diesen Systemen.

PANKOW ET AL. (1996) machten zur Verflüchtigung von MTBE und BTEX aus Flüssen und Seen einige Modellrechnungen. Sie stellten fest, dass es nicht zulässig ist, für alle Oberflächengewässer eine einheitliche Halbwertszeit ($t_{1/2}$) von MTBE oder anderen VOC zu definieren, wie es in der Atmosphäre möglich ist. Neben MTBE wurde auch TBA mit untersucht. Es wurde fast keine Verflüchtigung bestimmt, so dass TBA ein gutes Marker-Molekül für MTBE in Oberflächengewässern sein kann. Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ definieren die Autoren wie folgt:

$$\frac{C_w}{C_w^0} = e^{-K_{OL} \cdot t / z_{\text{Wasser}}} \quad C_w = \frac{1}{2} C_w^0 \quad \Rightarrow \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{OL} / z_{\text{Wasser}}} \quad (\text{Gl. 2})$$

K_{OL} ist der Massentransferkoeffizient für den kompletten Stofftransport des Systems über die Wassertiefe z , in welchem die Massentransfargeschwindigkeiten K_L (Flüssigkeit) und K_G (Gasphase) sowie der HENRY-Koeffizient (H) enthalten sind. C_w^0 ist die Ausgangskonzentration an Schadstoff im Wasser.

$$\frac{1}{K_{OL}} = \frac{1}{K_L} + \frac{1}{K_G \cdot H / RT} \quad (\text{Gl. 3})$$

Bei niedrigen Temperaturen (5 °C) haben die Autoren in einem extrem langsam fließenden Gewässer (0,032 m s⁻¹, Tiefe = 10 m) eine Halbwertszeit von > 85 Tagen für MTBE berechnet.

Bei sommerlichen Temperaturen (25 °C) und ansonsten gleichen Bedingungen verkürzt sich diese Zeit auf 28 Tage.

2.1.2.4 MTBE im Boden

Für eine Abschätzung des Transportverhaltens von flüchtigen organischen Stoffen im Boden können verschiedene Kenngrößen berechnet werden. Aufgrund seiner guten Wasserlöslichkeit (bzw. des niedrigen HENRY-Koeffizienten (H)) verteilen sich Stoffe wie MTBE oder BTEX-Aromaten hauptsächlich in der wässrigen Phase des Bodens (NICHOLS ET AL., 2000). Der Stofftransport in der trockeneren, ungesättigten Zone ist wesentlich schneller als in der gesättigten Zone des Bodens. In der ungesättigten Bodenschicht überwiegen Gasdiffusionsprozesse, welche um den Faktor 10^4 schneller sind als die Diffusion in der wässrigen Phase (DEVAULL ET AL., 1998). Der Transport in einer Bodenschicht kann mit folgender Transportgleichung beschrieben werden (Gl. 4).

$$\frac{K_i}{H_i} \cdot \frac{\partial C_{a,i}}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial}{\partial z} \left(\overbrace{\left(\xi_v \cdot D_{Luft,i} + \xi_w \cdot \frac{D_{Wasser,i}}{H_i} \right)}^{\text{effektiver Diffusionskoeffizient}} \cdot \frac{\partial C_{a,i}}{\partial z} \right)}_{\text{Diffusionsterm}} + \underbrace{\left(U_a + \frac{U_w}{H_i} \right) \cdot \frac{\partial C_{a,i}}{\partial z}}_{\text{Konvektionsterm}} - \underbrace{R_{T,i}}_{\text{Reaktionsterm}} = 0 \quad (\text{Gl. 4})$$

Der Index i in (Gl. 4) steht für eine Komponente i im Benzingemisch, welches in die Umwelt gelangt ist. $C_{a,i}$ ist die Bodengaskonzentration von i und K_i der Verteilungskoeffizient der Substanz i im Boden und der dort vorhandenen Wasserphase. Die Konzentrationsänderung wird mit der Zeit t und der Bodentiefe z beobachtet.

Für MTBE kann der Reaktionsterm $R_{T,i}$ für den gesättigten Bereich vernachlässigt werden. Auch für den aeroben ungesättigten Bodenbereich kann die Abbaurate in Näherung gleich Null angenommen werden, da es oft lange „Lag“-Phasen beim Abbau von MTBE durch Mikroorganismen gibt (2.1.3). Für die ungesättigte Phase werden hauptsächlich diffusionskontrollierte Stofftransportprozesse angenommen, wodurch der Konvektionsterm gleich Null gesetzt werden kann. Die Gleichung vereinfacht sich dann für eine homogene Bodenschicht zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{\partial C_{a,i}}{\partial t} \cdot \frac{1}{(H_i / K_i) \cdot D_{eff}} + \frac{\partial^2 C_{a,i}}{\partial z^2} = 0 \quad (\text{Gl. 5})$$

Dieser ist für verschiedene Randbedingung leicht analytisch zu lösen. Bei Berücksichtigung mehrerer Komponenten eines Schadstoffgemisches, sowie unter Einschluss aller Transportterme werden verschiedene numerische Ansätze zur Lösung der Transportgleichung verfolgt (DEVAULL ET AL., 1998; LAHVIS & BAEHR, 1997). Bei Kenntnis des bodentypspezifischen effektiven Diffusionskoeffizienten (D_{eff}) erlangt man eine sehr gute Übereinstimmung zwischen Modell und Versuch (DEVAULL ET AL., 1997).

In einer Feldstudie haben BAEHR ET AL. (1997) in Beaufort, South Carolina Untersuchungen der Gasphase über einem Grundwasserleiter durchgeführt und dort bis zu $5237 \mu\text{g L}^{-1}$ MTBE gefundenen. Nach 16 Monaten wurden nur noch $26 \mu\text{g L}^{-1}$ an diesem Ort gemessen. Die gefunden Konzentrationen und Stoffflüsse stimmten dank genauer Kenntnis des effektiven Diffusionskoeffizienten mit der Theorie überein.

NICHOLS ET AL. (2000) beschrieben die Transportprozesse nur qualitativ. Der Gasphasentransport von MTBE in der ungesättigten Zone war sehr stark vom Wassergehalt abhängig. Mit abnehmender Bodenfeuchte stieg die Transportgeschwindigkeit. Ursache hierfür waren eine Verteilung mehr in die Wasserphase und dem daraus resultierenden verlangsamten Transport durch Diffusion (s.o.).

Die Verflüchtigung von künstlichen Benzingemischen von Boden und Bodenoberflächen haben ARTHURS ET AL. (1995) untersucht. Sie fanden eine deutliche Abhängigkeit der Verflüchtigung vom Bodentyp und vom Dampfdruck der Benzininhaltsstoffe. Sandböden wiesen höhere und schnellere Verluste an Kontaminanten auf als Böden mit höherem Lehnteil. Von diesen Böden verflüchtigte Benzin wieder schneller als von stark tonigen Böden. Insbesondere der C_{org} -Gehalt und die Bodendichte (s.a. (Gl. 9)) waren beim Bodentyp ausschlaggebend für das Maß an Verdampfung bzw. Retardation.

SQUILLACE ET AL. (1997) berechneten mit (Gl. 6) und (Gl. 7) für einen Sandboden (C_{org} -Gehalt = 0,1 % w/w) bei einer Schadstoffkonzentration von $3 \mu\text{g L}^{-1}$ eine potentielle Sorption von immerhin 8 % des gesamten MTBE an die organischen Bestandteile des Bodens in der gesättigten Zone. Somit ist die Sorption an die Bodenmatrix nicht zu vernachlässigen, obwohl der Verteilungskoeffizient von MTBE zwischen der organischen Bodenmatrix und der Wasserphase ($K_{\text{oc}} \approx 11$) im Vergleich zu Aromaten sehr niedrig ist. Im gesättigten Bereich ist eine Vereinfachung der Verteilung von nicht ionischen Stoffen, polaren Substanzen wie MTBE zwischen Boden und Wasser (K_d) auf eine Verteilung zwischen dem organischen Anteil im Boden und der Wasserphase (K_{oc}) zulässig (NICHOLS ET AL., 2000; SQUILLACE ET AL., 1997). Normalerweise ist der Verteilungskoeffizient K_d kleiner als K_{oc} :

$$K_d = \frac{C_s}{C_l} \quad (\text{Gl. 6})$$

C_s ist die Konzentration an Kontaminanten, sorbiert an Bodenpartikeln (g g^{-1}), und C_l die Konzentration des gleichen Stoffes in Wasser gelöst (g mL^{-1}). Nach Vereinfachung ergibt sich dann mit dem Mengenanteil an organischem Material im Boden (f_{oc}) folgende Formel für K_d :

$$K_d = f_{\text{oc}} K_{\text{oc}} \quad (\text{Gl. 7})$$

Neben der Sorption spielt die Retardation eine wichtige Rolle für den Transport von Kontaminanten im Aquifer. Der Retardationsfaktor R im Aquifer ist definiert als das Verhältnis der Grundwassergeschwindigkeit zur Geschwindigkeit des gelösten Schadstoffes:

$$R = 1 + \left(\frac{\rho_b K_d}{n} \right) \quad (\text{Gl. 8})$$

Die Rückhaltekraft des Bodens für gelöste organische Stoffe wird durch die Bodendichte (ρ_b), den Verteilungskoeffizienten (K_d) und die Porosität (n) im Boden des Aquifers bestimmt. Wenn $R > 1$ ist, bewegt sich der Schadstoff langsamer als das Grundwasser. HUBBARD ET AL. (1994) haben für MTBE in einem Feldversuch keine Retardation im Aquifer festgestellt ($R = 1$). Dieses ist für die meisten Aquifersysteme mit geringem organischen Anteil typisch und belegt, dass MTBE nicht in der gesättigten Zone des Bodens zurückgehalten wird.

In der ungesättigten Zone ist der Rückhaltefaktor (R_{vp}) von weiteren Faktoren abhängig, wie dem volumetrischen Wasseranteil im Boden θ_w , dem volumetrischen Luftporenanteil (θ_a) und dem dimensionslosen HENRY-Koeffizienten:

$$R_{vp} = 1 + \left(\frac{\rho_b K_d + \theta_w}{\theta_a K_H} \right) \quad (\text{Gl. 9})$$

2.1.2.5 MTBE in der Atmosphäre

MTBE wurde zum Schutz der Bevölkerung in Regionen mit einer stark belasteten Atmosphäre insbesondere zur Reduzierung der CO- und O₃-Konzentration eingesetzt (2.1.1.1). Eine Reduzierung dieser Stoffe ist zwar gelungen, aber heute sind dafür auch MTBE und seine Abbauprodukte in der Atmosphäre zu messen (GROSJEAN ET AL., 1998). Obwohl mit der Einführung des Clean Air Act Amendments (CAAA) eine Überwachung der Luft für verschiedene Schadstoffe vorgeschrieben war, wurde MTBE nicht standardmäßig mit erfasst (ZOGORSKI ET AL., 1997).

MTBE gelangt auf verschiedenen Wegen in die Atmosphäre und verweilt dort nur eine kurze Zeit. PIQUET ET AL. (1998) untersuchten die Reaktionskinetik von MTBE mit OH-Radikalen und errechneten eine Lebensdauer von MTBE in der Atmosphäre von 4 Tagen. Das Hauptreaktionsprodukt ist tert-Butylformiat (TBF). Die Lebensdauer von MTBE in der Atmosphäre liegt nach Literaturangaben zwischen 4 Tagen und 2 Wochen bei einer OH-Konzentration von 10^6 Radikalen cm^{-3} (WALLINGTON ET AL., 1988, SQUILLACE ET AL., 1997). Die meisten Autoren halten die Photolyse und andere chemische Reaktionsprozesse für vernachlässigbar, obwohl MIYAKE & SHIBAMOTO (1999) bei ihren Untersuchungen Formaldehyd, Butanal und 2-Butanon als Photolyseprodukte des MTBE in deutlichen Mengen fanden.

Bei Punktquelleneinträgen durch Überläufe von Benzin kann die atmosphärische Belastung sehr hoch sein. Mit einer Lebensdauer von mehreren Tagen in der Luft kann MTBE in hohen Konzentrationen durch Advektionsprozesse in ländliche Regionen abtransportiert werden und dort z.B. mit dem Regen ausgewaschen werden (s.u.; SQUILLACE ET AL., 1997).

Durch Produktionsprozesse gelangen in einer 8 h-Schicht weniger als 3 mg m^{-3} in die Luft (ECETOC, 1997). In einer Raffinerie oder aus Industrieemissionen resultieren Werte von etwa $9,5 \text{ mg m}^{-3}$. Kurzzeitig wurden bis zu 120 mg m^{-3} in der Umgebungsluft bei der Verladung auf Tanklastwagen und Züge detektiert. Insbesondere ergab sich eine hohe kurzzeitige Belastung bei Top-Beladung der Tanklastzüge und der Anlieferung an Tankstellen.

BORGHOF ET AL. (1996) schätzten die Belastung der Bevölkerung durch unvollständige Verbrennung und beim Tanken, sowie bei Mechanikern und Tankwarten als eher vernachlässigbar ein, da es sich hierbei immer nur um Kurzzeitemissionen handelt. Eine nicht zu vernachlässigende Quelle für MTBE und Ethanol sind die Kraftfahrzeuge. Hierbei werden die sauerstoffhaltigen Benzinzusatzstoffe durch die unvollständige Verbrennung in die Umwelt freigesetzt. GROSJEAN ET AL. (1998) haben in Porto Alegre, Brasilien über ein Jahr lang Proben gemessen und fanden eine mittlere Luftkonzentration für MTBE von $6,6 \pm 4,3 \text{ ppb}$ ($23,8 \pm 15,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) mit Maximalwerten von $17,1 \text{ ppb}$ ($61,6 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$). Berechnungen der Autoren ergaben aus den gefundenen Konzentrationen einen MTBE-Ausstoß aus Kraftfahrzeugen in Brasilien von $1668 \pm 193 \text{ t Jahr}^{-1}$. Der Ethanol-Ausstoß im gleichen Zeitraum belastete die Atmosphäre mit $2338 \pm 393 \text{ t Jahr}^{-1}$ wesentlich höher. Die Autoren berichteten von nur wenigen weiteren Messungen in Nord- und Südamerika. MIYAKE & SHIBAMOTO (1999) machten eine Abschätzung für die Gesamt-MTBE-Verluste in die Atmosphäre für die Vereinigten Staaten. Insgesamt würden pro Jahr 1427 t MTBE entweichen, hiervon der überwiegende Teil aus Raffinerien (1360 t a^{-1} ; BROWN, 1997). Die nach der Einführung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Kalifornien gemessenen Konzentrationen lagen in den gleichen Größenordnungen wie die o.g. Ergebnisse (GROSJEAN ET AL., 1998; PANKOW ET AL., 1997). Es lässt sich deutlich eine Abschätzung der Atmosphärenbelastung mit MTBE vom Besiedlungsgrad und dem Verkehrsaufkommen einer Region durchführen. PANKOW ET AL. (1998) fanden neben 85 VOC's in mehreren Analysen in verschiedenen Regionen New Jersey's (NJ, USA) auch MTBE in unterschiedlichen Konzentrationen. In der ländlichen Region (Coles Farm, NJ) waren die Messwerte unterhalb der Kalibrierwerte und wurden auf $0,14 \text{ ppb}$ ($0,5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) geschätzt. In Rowan College (NJ), einer mittel urbanisierten Region, wurden $0,37 \text{ ppb}$ ($1,3 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) und in Turnersville (NJ), einer Stadt mit hohem Verkehrsaufkommen, sogar $0,52 \text{ ppb}$ ($1,9 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) festgestellt. Darüber hinaus wurde in allen Proben, welche an verschiedenen Tagen und Uhrzeiten gesammelt wurden MTBE, detektiert. Dieses weist auf eine dauerhafte Belastung der Umgebungsluft mit MTBE hin. Die Untersuchungen von PIQUET ET AL. (1998) fanden ebenso eine konstante Reaktionsrate von MTBE mit Hydroxylradikalen, was diese These stützte. In Kalifornien wurde in 6 Städten nach der Einführung des CAAA MTBE in der Außenluft mit $0,13 - 4,6 \text{ ppb}$ ($0,5 - 16,6 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$) gefunden (ZOGORSKI ET AL., 1997).

Die Atmosphäre kann als diffuse Quelle für MTBE in Oberflächen und Regenwasser angenommen werden. Einige Autoren haben zum Eintrag in das Regenwasser und damit die Auswaschung aus der Atmosphäre mit Regenereignissen Abschätzungen (Gl. 10) und Modellrechnungen (PANKOW ET AL., 1997) gemacht (EFOA, 2000; LOPES ET AL., 1998; SQUILLACE ET AL., 1997; ZOGORSKI ET AL., 1997; DAVIDSON, 1995). Wie bereits in 2.1.2.1 beschrieben, verteilt sich MTBE hauptsächlich in der atmosphärischen Wasserphase. Bei Regenereignissen wird MTBE dann ausgewaschen. Diese Auswaschung liefert nur einen kleinen Beitrag zur Elimination von MTBE aus der Luft ($0,14 \%$ mit 25 mm Niederschlag; SQUILLACE ET AL., 1997).

Der überwiegende Anteil an MTBE wird photochemisch in der Atmosphäre abgebaut oder mit den verschiedenen Luftschichten in weiter entfernte Regionen transportiert. In ländlichen Regionen stellt jedoch der Eintrag über die Ausregnung oft die einzige Quelle für MTBE in Oberflächenwässern dar (**2.1.2.3**).

$$\frac{m_{\text{Luft}}}{m_{\text{Wasser}}} = \frac{H}{RT} \frac{V_{\text{Luft}}}{V_{\text{Wasser}}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Die Größe der Auswaschungsmenge ist durch den HENRY-Koeffizienten temperaturabhängig (**Gl. 10**). Squillace et al. (1996) beschreiben die Temperaturabhängigkeit des HENRY-Koeffizienten wie folgt :

$$K_H = \frac{H}{RT} = 1000 \cdot e^{18,4 - \frac{7666}{T}} \quad (\text{Gl. 11})$$

Pro 10 °C Temperaturdifferenz verändert sich der K_H um den Faktor 2. Dieses bedeutet eine Veränderung der Atmosphärenkonzentration um eben diesen Faktor und daraus resultierend die Menge an potentiell für die Auswaschung mit dem Niederschlag zur Verfügung stehendem MTBE.

Bei 20 °C finden sich nur 0,2 µg L⁻¹ und bei 0 °C schon 1,5 µg L⁻¹ MTBE im Oberflächenwasser wieder. Oft wird MTBE auch nur in den Wintermonaten in den Städten eingesetzt, so dass hier sowohl niedrige Temperaturen und eine höhere Atmosphärenbelastung ihre Effekte bzgl. der Auswaschung gegenseitig verstärken (LOPES ET AL., 1998). Die maximale Konzentration im Regen ist 1-2 µg L⁻¹ (EFOA, 2000; DAVIDSON, 1995). Dieses ist auch die maximale Konzentration im Oberflächenwasser, wenn MTBE nicht auf anderen Wegen eingetragen wird. In der Realität wird diese Konzentration im Oberflächenwasser durch Evaporation und saisonalen Einsatz jedoch noch vermindert (Pankow et al., 1997).

Nicht nur in den USA sondern auch in Europa wurden MTBE-Spuren in der Luft bzw. im Regen oder Schnee gemessen. Direkte Luftüberwachungswerte für MTBE liegen nicht vor. Jedoch lassen sich aus (**Gl. 10**) indirekt über den Regen auf die Luftkonzentration schließen. In Deutschland wurden im Dezember 1998 im Regen in der Nähe von Frankfurt a.M. bis zu 70 ng L⁻¹ MTBE gemessen (**Tab. 2**; ACHTEN & PÜTTMANN, 2000). In den wärmeren Monaten war die Konzentration kaum noch messbar. Auch in Italien wurden Proben von einer vielbefahrenen Straße in Bologna vermessen. Um eine realistischere Einschätzung der Konzentrationen in der Atmosphäre zu erhalten, haben die Autoren nicht Regen sondern Schneeproben in verschiedenen Höhen entlang der Strasse gesammelt und analysiert (PIAZZA ET AL., 2001). Mit zunehmender Höhe vom Boden (0, 30 und 60 cm) nahm die gefundene MTBE-Menge von 7,03 auf 0,72 ppb (5,20 auf 0,53 µg L⁻¹) ab. Auch in Colorado und Denver, USA wurde MTBE im Schnee detektiert (SQUILLACE ET AL., 1995c).

2.1.3 Mikrobiologischer Abbau von MTBE in der Umwelt

Wie bereits in 2.1.1 beschrieben, gelangt MTBE durch eine Vielzahl von Leckagen, unvollständigen Verbrennungsprozessen und Verlusten bei der Produktion in die Umwelt. Dort verteilt sich der Schadstoff in allen Umweltkompartimenten: Wasser, Boden und Atmosphäre (2.1.2). Das ubiquitäre Auftreten von MTBE in ganzen Regionen eines Landes stellt für die hier lebendenden Menschen ein bedeutendes Problem dar, da MTBE die Gesundheit beeinträchtigen kann und das Trinkwassers ungenießbar macht.

In der Atmosphäre ist MTBE nur kurze Zeit stabil und wird durch die Selbstreinigung der Luft (hv, OH-Radikale) eliminiert (2.1.2.5). Die Verweilzeit im Boden und im Grundwasser ist dagegen um Größenordnungen länger. Ein natürlicher Abbau („Bioremediation“) aus dem entsprechenden Kompartiment ist bisher wenig in der Literatur beschrieben (LINNEMANN & JAGETSBERGER, 2000; LINNEMANN ET AL., 2000; PRINCE, 2000). Laboruntersuchungen zum biologischen Abbauverhalten wurden erst mehr als 14 Jahre nach der ersten Verwendung von MTBE als Kraftstoffzusatz von FUJIWARA ET AL.(1984) durchgeführt. Bis 1993 galt MTBE aufgrund seiner chemischen Struktur (stabile Etherbindung, sterisch sperrige Struktur durch tert.-Butyl-Gruppen) unter aeroben und anaeroben Bedingungen als nicht biologisch abbaubar (ODENCRANTZ, 1998; SEVILLA ET AL., 1997; SQUILLACE ET AL., 1997; HUBBARD ET AL., 1994; SYMINGTON, 1993). An dieser Einschätzung haben viele Umweltbehörden lange als Stand der Technik festgehalten (CAL-EPA, 1998; COONEY, 1997; U.S. EPA, 1994). Durch die Ergebnisse aus neueren Studien hat sich diese Meinung in der Fachwelt gewandelt. Im Vergleich zu anderen Verbindungen aus reformulierten Kraftstoffen, wie BTEX-Aromaten und Alkanen gilt MTBE allerdings weiter als schwer biologisch abbaubar, wobei ein Abbau aber möglich ist (PRINCE, 2000; DEEB ET AL., 2000). Für den Abbau von MTBE und einem Teil seiner Metaboliten (z.B. TBA) hat sich eine aerobe Versuchsführung als optimal erwiesen (2.1.3.1). Es existieren nur wenige Studien, die eine nennenswerte Degradation unter anaeroben Bedingungen vorweisen können (2.1.3.2). Diese Erkenntnisse zum mikrobiellen Abbau von MTBE im Boden und Grundwasser können bei der Behebung von Mineralölkohlenwasserstoff-Schadensfällen unter dem Einsatz verschiedener Verfahren teilweise in der Praxis angewendet werden. Es werden dabei drei Verfahren unterschieden:

- ✓ Dem natürlichen Abbau einer Kontamination innerhalb einer angemessenen Zeit auf eine Minimalkonzentration des Schadstoffes im Ökosystems, z.B. Trinkwassergrenzwert („natural attenuation“) (PAVNE ET AL., 1997).
- ✓ Der biologischen und biotechnologischen Sanierung eines Ökosystems („bioremediation“).
- ✓ Der Auskoffnung oder dem Abpumpen mit anschließender Deponierung des kontaminierten Gutes.

Die biologisch-biotechnologische Sanierung hat sich heute als sehr aussichtsreich für die Abarbeitung der vielen Schadensfälle mit Kraftstoffkontamination herausgestellt (BORDEN, 1997; JAVANMARDIAN & GLASSER, 1997; MOSTELLER ET AL.,1997). Sie gewährleistet einen

umweltfreundlichen, kosteneffektiven Umgang mit Schadensfällen nach den Standards eines „Risk-Managements“-Ansatzes wie RBCA (Risk Based Corrective Action; ASTM, 1999; ASTM, 1996; DEVAULL ET AL., 1994). Eine Impfung mit aktiven MTBE-abbauenden Mikroorganismen, welche zuvor aus dem kontaminierten System entnommen und kultiviert worden sind, beschleunigt die Schadstoffeliminierung (PRINCE, 2000). Viele Studien zeigten unabhängig von der Versuchsführung ein nur geringes Zellwachstum von etwa $0,18 \text{ mg}_{\text{Zellmasse}} \text{ mg}_{\text{MTBE}}^{-1}$ im Mittel über alle Versuche, was auf eine eventuelle toxische Metabolitenbildung oder MTBE selbst als schlechte Nährstoffquelle schließen lässt. Diese Wachstumsrate ist im Vergleich zu anderen Verbindungen in einer biotechnologischen Sanierungsmaßnahme sehr gering. DEEB ET AL. (2000, 2001) konnten außerdem zeigen, dass BTEX den MTBE-Abbau bis hin zur Inhibition verringerten. Der umgekehrte Fall trat aber nicht auf.

Neben MTBE werden auch Ethanol, Methanol, TBA, ETBE und TAME als Kraftstoffzusätze eingesetzt und können nach Leckagen in die Umwelt gelangen. Ethanol gilt als sehr schnell abbaubar und wird oft sogar als Initiator für Mikroorganismen eingesetzt, um andere komplexere Systeme zu metabolisieren (PRINCE, 2000). Methanol hat nach einer Freisetzung in die Umwelt ein etwas schlechteres Abbaupotential als Ethanol. Vergleicht man die Ether MTBE, ETBE und TAME, so lässt sich zeigen, dass nach ETBE und TAME MTBE die am schwierigsten zu metabolisierende Verbindung ist (PRINCE, 2000). TBA ist sowohl Kraftstoffzusatz, Verunreinigung von MTBE sowie ein Zwischenprodukt des MTBE-Abbaus (HICKMAN & NOVAK, 1989). In einigen Versuchen konnten DEEB ET AL. (2000) zeigen, dass TBA scheinbar in der Startreaktion von den gleichen Proteinen wie MTBE oxidiert werden kann, umkehrt war aber eine Metabolisierung von MTBE mit der Monooxygenase aus einem TBA-Abbau nicht möglich.

2.1.3.1 Aerober mikrobieller Abbau

Die effektivste Art, MTBE im Boden oder in Lösung abzubauen, ist ein Versuchsansatz unter aeroben Bedingungen. Aus diesem Grund findet sich hierzu auch der überwiegende Teil der Publikationen zum Thema mikrobieller Abbau von MTBE (DEEB ET AL., 2000; SALANITRO, 1994). In einem Sanierungsfall müssen dem Ökosystem dazu oft Sauerstoff oder sauerstoffspendende Chemikalien zugeführt werden (SALANITRO ET AL., 2000).

PARK & COWAN (1997) konnten die Temperatur- und Sauerstoffmengenabhängigkeit auf die Kinetik des aeroben Abbaus von MTBE zeigen. Hierbei konnte erwartungsgemäß mit abnehmender Temperatur auch eine geringere Elimination nachgewiesen werden. Der Einfluss des Sauerstoffgehalts konnte nur qualitativ gezeigt werden. In den unteren Sauerstoffbereichen war auch ein geringerer Abbau von MTBE zu verzeichnen.

SALANITRO ET AL. (1994) isolierten als erste Mikroorganismen aus Industrieklärschlamm (BC-1), welche eindeutig MTBE als Kohlenstoff- und Energiequelle nutzten und dieses somit abbauten. Schon die Anzucht einer genügenden Menge an MTBE-abbauenden Mikroorganismen bedurfte einer Inkubationszeit von 80-90 Tagen, bis diese eine konstante Abbauleistung zeigten und dann im Abbauversuch eingesetzt wurden. Diese Mischkultur war in der Lage, hohe Konzentrationen ($120\text{-}200 \text{ mg L}^{-1}$), wie sie in der Nähe von Kontaminationsquellen

gemessen wurden (DAVIDSON, 1995), mit einer maximalen Rate von $34 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu metabolisieren. TBA wurde hierbei als Metabolit gefunden und bestätigt (Abb. 4). Diese maximale Abbaurrate wurde nur bei einer Konzentration $< 5 \text{ mg L}^{-1}$ erreicht. Die Mineralisierung war auch konzentrationsabhängig und hatte ihr Maximum (40 % AR) bei $20 \text{ mg MTBE L}^{-1}$. Weitere 40 % der applizierten Radioaktivität wurden nach Versuchsende in der Biomasse wiedergefunden. Das Zellwachstum war über den Versuchszeitraum mit $0,21\text{-}0,28 \text{ mg}_{\text{Zellmasse}} \text{ mg}_{\text{MTBE}}^{-1}$ und einer Wachstumsrate von $0,01 \text{ d}^{-1}$ im Vergleich zu anderen Kraftstoffzusätzen sehr gering. Aus dieser Kultur entwickelten die Wissenschaftler andere Mischkulturen weiter (BC-4; MC-100), welche später in Freilandversuchen eingesetzt wurden (SALANITRO ET AL., 2000; DEEB ET AL., 2000).

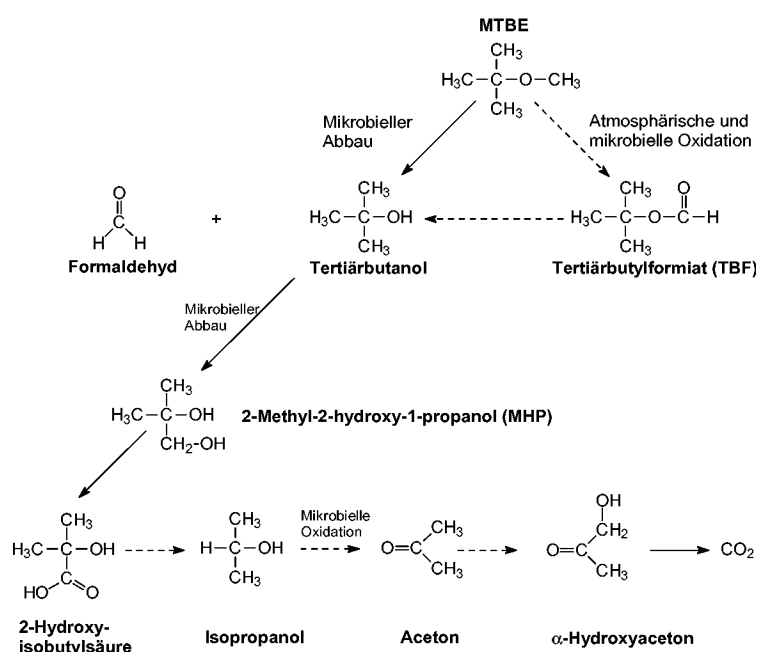


Abb. 4: Mögliche Metaboliten und Abbauege von MTBE in der Umwelt nach CHURCH ET AL. (1997), DEEB ET AL. (2000) und STEFFAN ET AL. (1997).

Viele Autoren wählten als Basis für ihre Isolierungen von MTBE-abbauenden Mikroorganismen Industrieabwässer oder Klärschlämme aus Raffinerien und MTBE-Produktionsstandorten, um ein möglichst hohes Abbaupotential für MTBE in den Kulturen durch natürliche Selektion und Spezialisierung nutzen zu können. MO ET AL. (1997) verwendeten Kulturen aus drei Spezies, welche sie aus Raffinerieabwässern, der Frucht und dem Boden um einen Ginkobaum isolierten. Der Ginkobaum ist eine der wenigen Pflanzen, in dessen Früchten Moleküle mit tert-Butylgruppen als funktionelle Gruppen vorkommen. Den Forschern gelang es, die Spezies als *Methylobacterium mesophilicum* (ATCC 700107), *Rhodococcus* sp. (ATCC 700108) und *Arthrobacter ilicis* (ATCC 700109) zu identifizieren. Nach ALEF (1993) sind alle diese Spezies in der Lage, Mineralölkohlenwasserstoffe (Alkane und Alkene) und teilweise auch PAK's abzubauen und somit Kraftstoffkontaminationen in der Umwelt zu reduzieren. Da MTBE aber

eine andere chemische Struktur aufweist als Alkane, ist ein gleich gutes Abbauvermögen dieser Organismen für MTBE nicht zwingend. Die o.g. Mikroorganismen bauten 29 % des applizierten MTBE in einem kontaminierten Mikrokosmos (200 mg L^{-1}) innerhalb von 2 Wochen ab. Dabei wurden 8 % der applizierten Radioaktivität pro Woche als $^{14}\text{CO}_2$ freigesetzt. Das Zellwachstum verringerte sich deutlich bei der Umstellung des Nährmediums auf MTBE als Kohlenstoff- und Energiequelle. LIU ET AL. (2001) bestätigen dieses gute Abbauverhalten von MTBE mit *Arthrobacter* (ATCC 27778) allerdings in einem anderen Konzentrationsbereich ($600 \mu\text{g L}^{-1}$) und stellten eine MONOD-Kinetik für den Abbau von MTBE auf.

Neben den oben genannten direkten Metabolisierungsmechanismen sind eine Reihe von Co-Metabolismusstudien durchgeführt worden. STEFFAN ET AL. (1997) haben hierbei eine der umfassendsten Studien zum Co-Metabolismus von MTBE mit Propan in Reinkulturen durchgeführt. Sie haben maßgeblich an der Entwicklung der möglichen biologischen Abbauege von MTBE in der Umwelt mitgearbeitet (**Abb. 4**). Die Wissenschaftler fanden dabei unterschiedlich hohe Abbauraten für MTBE und TBA. Die Bakterien konnten TBA nur mit $4,4\text{-}5,9 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$, MTBE dagegen mit $26,7 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ metabolisieren. Dadurch konnte TBA als Metabolit überhaupt erst nachgewiesen werden. Sie fanden überdies, dass die Oxidation von MTBE zu TBA durch ein Monooxygenase-Enzym (hier Cytochrom P-450) eingeleitet wird. Dieses wird auch von SALANITRO ET AL. (2000) und HARDISON ET AL. (1997) bei anderen Kulturen bestätigt. Der TBA-Abbau fand erst nach der vollständigen Metabolisierung von MTBE statt. Eine mögliche Zwischenstufe beim Abbau von MTBE zu TBA ist das TBF, welches aber nicht als Intermediat nachgewiesen werden konnte (HARDISON ET AL., 1997).

Im Gegensatz zu STEFFAN ET AL. (1997) konnten GARNIER ET AL. (1999) einen Co-Metabolismus mit Alkanen (hier Pentan) mit einer Mischkultur zeigen. Die Abbauraten lagen bei $2,3 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$. Zusätzlich verwendeten sie *Pseudomonas aeruginosa* als Reinkultur und konnten dabei eine Metabolisierung von MTBE zu TBA nach einer Anzucht auf Pentan bei bis zu $900 \text{ mg}_{\text{MTBE}} \text{ L}^{-1}$ mit einer Abbaurate von $10,2 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ vorweisen.

Neben den Bakterienabbaustudien konnte auch ein Metabolismus von MTBE zu TBA mit Pilzen gezeigt werden. Die von HARDISON ET AL. (1997) verwendete Pilzkultur *Graphium* sp. (ATCC 58400) konnte mit Propan oder Butan als Kohlenstoff- und Energiequelle maximal $18 \text{ mg}_{\text{MTBE}} \text{ L}^{-1}$ mit $0,92 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ zu TBA via TBF umsetzen. Ebenso konnte der untersuchte Pilz Diisopropylether verstoffwechseln.

Weitere Untersuchungen wurden mit Bakterien gemacht, die aus Biofiltern isoliert worden waren. Dabei kamen zum einen Reinkulturen (HANSON ET AL., 1999), aber auch Mischkulturen zum Einsatz (PRINCE, 2000; DEEB ET AL., 2000). Mit Kraftstoffen kontaminierte Aquifermaterialien wurden außerdem als gute Quelle für Bakterien zum MTBE Abbau genutzt. Die Autoren konnten eine Mineralisierung von bis zu 70 % AR (BRADLEY ET AL., 1999) messen.

Neben den oben beschriebenen Mikrokosmenstudien wurden auch Versuche in Bioreaktoren durchgeführt (DEEB ET AL., 2000; FORTIN & DESHUSSES, 1999a,b). In dem Reaktionssystem konnten sehr hohe MTBE-Konzentrationen von $560\text{ - }800 \text{ mg L}^{-1}$ nach einer 6-monatigen Akklimatisierungsphase mit $5\text{-}10 \text{ mg g}_{\text{Zellmasse}}^{-1} \text{ h}^{-1}$ umgesetzt werden. Die gute Mineralisierung

mit 97 % der eingesetzten Menge ist vergleichbar mit der des Benzols. Es konnten keine weiteren Metaboliten nachgewiesen werden.

Durch die Vielzahl von Untersuchungen kann im Gegensatz zur bisherigen Meinung MTBE als in der Umwelt abbaubare Substanz eingestuft werden. Dennoch kann von einer nennenswerten Eliminierung aus Boden oder Grundwasser nur bei biotechnologischen Verfahren gesprochen werden, da das natürliche Abbaupotential ohne menschlichen Eingriff äußerst begrenzt ist. SCHIRMER ET AL. (1998) berichteten von einem Langzeitfreilandversuch zur Freisetzung von oxygenierten Benzin an der „Canadian Forces Base“ in Borden, Ontario. Über 6 Jahre wurden hier Proben gesammelt und auf den Gehalt an MTBE und BTEX analysiert. In diesem Zeitraum gab es kaum eine Abnahme der MTBE Konzentration, während sich der BTEX-Gehalt deutlich verringerte. Nach Versuchsende wurden aber nur 3 % des applizierten MTBE wiedergefunden. Dieses ließ die Autoren indirekt auf einen natürlichen Abbau schließen, da Sorption, abiotischer Abbau, Pflanzenaufnahme und Verflüchtigung in Laborversuchen ausgeschlossen werden konnten.

SALANITRO ET AL. (2000) konnte an der „US National Environmental Test Site“ in Port Hueneme, Kalifornien, USA nach der Inokulierung mit einer Bakterienkultur und unter zusätzlicher Sauerstoffzufuhr einen deutlichen Abbau von MTBE im Aquifer nachweisen (BETTS, 1998). In 261 Tagen wurde die Grundwasserkonzentration von anfänglichen $2 - 9 \text{ mg}_{\text{MTBE}} \text{ L}^{-1}$ auf $\leq 0,001 - 0,01 \text{ mg L}^{-1}$ durch diese Verfahrensweise reduziert. Die eingesetzte MC-100 Spezies ist eine Weiterentwicklung der o.g. BC-1 Kultur für den Abbau von MTBE durch Erweiterung des Mikroorganismenspektrums (SALANITRO ET AL., 1994).

2.1.3.2 Anaerober mikrobieller Abbau

Im Grundwasser und der gesättigten Zone über dem Aquifer herrschen überwiegend anaerobe Bedingungen. Ein Teil der durchgeführten Versuche kann somit nicht für die Abschätzung des natürlichen Abbaupotentials eines Ökosystems für MTBE und andere Kraftstoffzusätze herangezogen werden. Bis 1994 galt MTBE unter anaeroben Bedingungen als nicht abbaubare Verbindung und war somit im Grundwasser und Oberflächenwasser als persistente Verbindung einzustufen (PRINCE, 2000; YEY & NOVAK, 1994; MORMILE ET AL. 1994; MØLLER JENSEN & ARVIN, 1990). Auch ETBE gilt unter anaeroben Bedingungen als schwierig abbaubar. Es konnte allerdings unter einer denitrifizierenden Versuchsführung eine gute Abbaurate von $0,05 - 2 \text{ mg L}^{-1} \text{ d}^{-1} \text{ g}^{-1}_{\text{Trockenboden}}$ für TBA gefunden werden (YEY & NOVAK, 1994).

MORMILE ET AL. (1994) berichteten als erste von einem MTBE-Abbau unter methanogenen Bedingungen, wobei dieser nicht signifikant war und erst nach 152 Tagen einsetzte (nur eine von 3 Parallelproben). BRADLEY ET AL. (2001) und FINNERAN & LOVLEY (2001) konnten zeigen, dass MTBE unter denitrifizierenden Bedingungen in erheblichen Maße mineralisierte und nicht wie bei Yeh & Novak (1994) einen toxischen Metaboliten (TBA) bildete. Die konstanten NO_3^- -Konzentrationen ermöglichten eine Initiierung des Abbaus von MTBE durch terminale Elektron-Akzeptor-Prozesse ($4,6 \text{ mMol L}^{-1}$). Es wurden Flusssedimente mit unterschiedlicher Herkunft (Charleston, South Carolina; Pensakola, California) und mit unterschiedlicher Vorbelastung, bezogen auf MTBE, untersucht. Bei konstanten NO_3^- -Konzentrationen wurden auf

beiden Böden etwa 25 % AR in 71 Tagen zu $^{14}\text{CO}_2$ metabolisiert, wobei die Autoren keine Bioakkumulation von TBA im System fanden. Bei nicht konstantem NO_3 -Gehalt wurden jedoch ebenso wie unter methanogenen Bedingungen bis zu 10 % TBA gefunden (BRADLEY ET AL., 2001).

FINNERAN & LOVLEY (2001) verwendeten zusätzlich zu den mit Kraftstoff vorbelasteten Flussbetsedimenten (Beaufort, South Carolina) kristallines Fe(III) als Elektronenakzeptor ($40\text{--}100 \text{ mMol kg}^{-1}_{\text{Sediment}}$) und Huminsäuren als Elektronentransfermoleküle ($100 \mu\text{Mol L}^{-1}$), um MTBE und TBA abzubauen. In den nicht behandelten Bodenvarianten konnte kein Abbau von MTBE nachgewiesen werden. Nach 250 – 300 Tagen Startphase wurde MTBE bis zu 80 % AR abgebaut und TBA ebenso, jedoch ohne Initiierungsphase.

2.1.4 Toxikologie von MTBE und seinen Metaboliten

Nach der Einführung der MTBE-haltigen Kraftstoffe in den siebziger Jahren traten mit zunehmender Verwendung der sogenannten „Oxygenated-Fuels“ (Kraftstoffe mit sauerstoffhaltigen Kraftstoffzusätzen) auch die gesundheitlichen Klagen der Menschen, die in Regionen leben, in denen MTBE als Kraftstoffzusatz eingesetzt wurde, verstärkt auf. Um die Gesundheitsbeeinträchtigungen (s.u.) zu erkennen, wurden Forschungsprogramme und Literaturübersichten über mögliche Gesundheitsgefahren von den Umweltbehörden (OSTP 1996; U.S. EPA 1994), politischen Gremien (FROINES ET AL., 1998) und der Industrie (NICHOLS ET AL., 2000; MCKEE ET AL., 1997) in Auftrag gegeben. Auch in Europa wurden etwas zeitverzögert mit dem zunehmenden Einsatz von MTBE solche Arbeiten durchgeführt (TESSERAUX & KOSS, 1999; ECETOC, 1997). Im folgenden soll auf die wichtigsten Studien näher eingegangen werden.

Bei allen Abschätzungen von Gesundheitsrisiken ist immer zu berücksichtigen, dass diese überwiegend aus Ergebnissen aus Tierversuchen abgeleitet sind. Es sind nur wenige gut auswertbare Versuche mit Menschen sowie Fallstudien in der Literatur beschrieben. Eine Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Tierversuchen auf den Menschen ist nur eingeschränkt möglich und auch umstritten (STELLJES, 1997; MENNEAR, 1997). Neben Studien zu möglichen Gesundheitsgefahren wurden auch Untersuchungen zur Geruchsbelästigung und zu Geschmacksstörungen von MTBE im Trinkwasser durchgeführt. Diese Untersuchungen spielten neben der Aufklärung möglicher Gesundheitsrisiken eine bedeutende Rolle bei der Grenzwertfestlegung (U.S. EPA, 1999, TESSERAUX & KOSS, 1999) und dem Verzicht als Kraftstoffzusatz (U.S. EPA, 2000). Die alternativen oxygenierten Verbindungen wie TAME, ETBE und eingeschränkt Ethanol sind bis heute nicht ausreichend auf ihre Toxikologie unter Umweltbedingungen getestet worden. Somit ist nicht prognostizierbar, ob nicht ein Ersatzstoff ein viel höheres toxikologisches Potential in sich birgt. Zum Beispiel sind Acetaldehyd und Peroxyacetylnitrat (PAN), beide Verbrennungs- bzw. Reaktionsprodukte des Ethanol, dem meist favorisierten erneuerbaren Kraftstoffzusatz nach MTBE, stärker toxisch als die Muttersubstanz. Acetaldehyd ist als kanzerogen eingestuft. PAN ist genotoxisch und kann zu Lungenschäden führen. Ethanol-Dämpfe sind in Studien mit DNA-Schädigungen in Zusammenhang gebracht worden (FROINES ET AL., 1998).

Bei den genannten Gesundheitsrisiken ist zwischen akutem, chronischem, neurotoxischem und reproduktionstoxischem Potential eines Schadstoffes zu unterscheiden (**2.1.4.3, 2.1.4.4, 2.1.4.5**). In keiner dieser Gesundheitsgefahrenklassen ist das kanzerogene Verhalten eines Stoffes berücksichtigt und gerade auf diesen Punkt ist ein besonderes Augenmerk zu richten. Deshalb ist das kanzerogene Potential von MTBE und seinen Metaboliten, vor allem Formaldehyd und tert-Butylalkohol (TBA) separat aufgeführt (**2.1.4.6**). Um sowohl ein qualitatives als auch quantitatives Verständnis für die Toxikologie eines Schadstoffes im lebenden Organismus zu bekommen, ist in **2.1.4.2** ein kurzer Überblick für MTBE gegeben.

In verschiedenen Fallstudien und aus Datensätzen der Herstellerfirmen (McKEE ET AL., 1997) wurden die höchsten Kurzzeitbelastungen mit Konzentrationen bis zu 120 mg m^{-3} bei der Verladung von MTBE aus der Produktion gemessen (ECETOC, 1997). Im Grundwasser wurden bis zu 200 mg L^{-1} an MTBE registriert (DAVIDSON, 1995). Auf die Berichte der unten näher ausgeführten Gesundheitsgefahren reagierten die entsprechenden Aufsichtsbehörden mit Grenzwerten, bei denen keine Gesundheitsgefahr für den Menschen besteht. Erste Berechnungen für einen gesundheitssichernden Trinkwassergrenzwert für MTBE machten KLAN & CARPENTER (1994). Sie errechneten über die Referenz-Dosis (RfD) aus Toxikologiestudien einen Wert von $200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. In jüngster Zeit hat die U.S. EPA einen Trinkwassergrenzwert für die USA von $20\text{-}40 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ vorgeschrieben, die Kalifornische Umweltbehörde (California EPA) legte sich auf 35 ppb ($26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) für die Trinkwasserqualität fest, eine Absenkung auf 14 ppb ($10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) ist empfohlen (SCHWARTZ, 1999). Diese verordneten Grenzwerte liegen um den Faktor $20.000\text{-}100.000$ niedriger als die Konzentrationen, bei denen im Tierversuch eine vermehrte Anzahl an Krebsfällen auftrat.

Für die Konzentration von MTBE in der Luft gibt es je nach Nation verschiedene Grenzwerte. In Europa ist nur in Schweden, Deutschland und Finnland eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 180 mg m^{-3} Luft (50 ppm) per Gesetz geregelt. Alle anderen Länder haben hierfür keine Beschränkungen. In den USA gilt ein noch niedrigerer Wert von 40 ppm (144 mg m^{-3} ; TESSERAUX & KOSS, 1999; ATSDR, 1997).

2.1.4.1 Geschmacks- und Geruchsstörungen

MTBE ist neben seinen Gesundheitsgefahren durch seinen unangenehmen Geruch und Geschmack aufgefallen. Die Wahrnehmungsfähigkeit des Menschen für MTBE in der Luft liegt weit unterhalb der bisher untersuchten toxischen Grenzwerte ($3,4\text{-}1000 \text{ ppb}$) und ist geschlechts- und personenspezifisch (NICHOLS ET AL., 2000; TESSERAUX & KOSS, 1999; STELLIES, 1997; KLAN & CARPENTER, 1994). Diese niedrige Geruchsschwelle schützt die Bevölkerung vor der Aufnahme toxisch wirkender Mengen an MTBE. Die starken unterschiedlichen Werte werden durch die Temperatur, den Chlorgehalt im Wasser und die Versuchsdurchführung stark beeinflusst. Für Kraftstoffe mit und ohne MTBE-Zusatz lagen die Geruchsschwellen etwa um den Faktor 10 höher als beim reinen MTBE.

Die Geschmacksschwelle für MTBE im Wasser ist auf 39 ppb ($29 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) getestet worden (KLAN & CARPENTER, 1994). Zur Erhaltung der Trinkwasserqualität wurde ein „secondary maximum contaminant level (MCL)“ von dem California's Office of Environmental Health

Hazard Assessments (OEHHA) mit 5 ppb ($3,7 \mu\text{g L}^{-1}$) und ein gesundheitsbezogener „primary-MCL“ von 17 ppm ($13 \mu\text{g L}^{-1}$) empfohlen (SCHWARTZ, 1999; NICHOLS ET AL., 2000).

2.1.4.2 Toxikokinetik und Metabolismus

Unter Toxikokinetik versteht man quantitative Studien, wie eine Substanz (hier MTBE) im Körper eines Lebewesens aufgenommen, in die einzelnen inneren Organe verteilt, dort metabolisiert sowie wieder aus dem Körper eliminiert wird. Viele Autoren haben sich mit der Toxikokinetik von MTBE im Tierversuch, insbesondere an Ratten (FROINES ET AL., 1998; MILLER ET AL., 1997) und Mäusen (FROINES ET AL., 1998; ECETOC, 1997; BORGHOF ET AL., 1996) beschäftigt. MTBE kann auf verschiedenen Wegen in den Organismus gelangen. Die wichtigsten Aufnahmewege sind die orale Aufnahme, z.B. mit kontaminiertem Grundwasser und die inhalative Aufnahme durch die belastete Luft (BROWN, 1997). Je nach Aufnahmeweg werden auch verschiedene Verteilungen im Tierorganismus beobachtet. Die Wiederfindung war nur nach der oralen Aufnahme gleich 100 % der applizierten Radioaktivität (% AR). Somit wird mit dem Trinkwasser mehr MTBE in den menschlichen Organismus aufgenommen als auf anderen Wegen und dieser Aufnahmeweg stellt damit ein besonderes Risiko dar (ECETOC, 1997). Die Nettoaufnahme nach inhalativer Aufnahme beträgt 38 - 40 % des zugeführten MTBE. Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass sich MTBE und seine Metaboliten nach einem schnellen Anfluten im Blut mit nachfolgender Umverteilung auf die inneren Organe langfristig nicht im lipidreichen Gewebe akkumulieren. Bei der Metabolisierung von hohen Dosen an MTBE wird sehr schnell die Metabolisierungskapazität überschritten und MTBE unverändert aus dem Körper wieder ausgeschieden (TESSERAUX & KOSS, 1999). Mögliche Metaboliten sind TBA, Formaldehyd, α -Hydroxyisobuttersäure (HBA), 2-Methyl-1,2-propandiol (MPD) und CO_2 (**Abb. 5**). Die Blut-/ Fett-Verteilung liegt im Gleichgewicht bei 1:10. Die Elimination funktioniert überwiegend über die Niere (Urin 65 % AR) und durch Abatmen durch die Lunge (21 % AR). Weitere Ausscheidungswege, wie über die Feces und die Haut spielen dabei eine untergeordnete Rolle. Die Eliminationshalbwertszeit beträgt für MTBE < 1,0 h und für TBA < 10 h (FROINES ET AL., 1998; MILLER ET AL., 1997). NIHLEN ET AL. (1998a) fanden in einer Kurzzeitbelastungsstudie an gesunden Probanden eine Abatmungsrate von 32 - 47 % der über die Atmung aufgenommenen Schadstoffmenge (42 - 49 % der verfügbaren MTBE Menge), etwa gleiche Werte wie MILLER ET AL. (1997) im Tierversuch. Aufgrund der kurzen biologischen Halbwertszeit schlagen sie TBA als Markermolekül für MTBE im Körper vor.

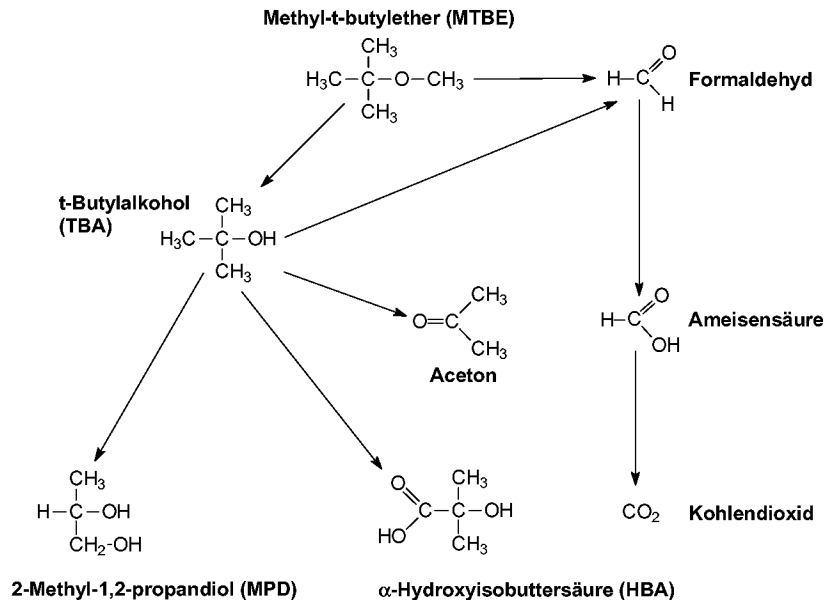


Abb. 5: Schematische Darstellung des möglichen Metabolismus von MTBE im Tier (Ratte, Maus, Kaninchen), verändert nach TESSERAUX & KOSS (1999) und MILLER ET AL. (1997).

2.1.4.3 Akute Toxizität

Die akuten Gesundheitsrisiken von MTBE und seinen Metaboliten wurden in einigen Studien auch am Menschen untersucht. NIHLÉN ET AL. (1998b) fanden bei Inhalationskammerversuchen mit verschiedenen Dosen (5, 25, 50 ppm) keine konzentrationsabhängigen Gesundheitsbeeinträchtigungen. Sie stellten lediglich nach 2 Stunden in allen Fällen eine leichte Nasenschleimhautreizung fest, welche aber nicht konzentrationsabhängig war. Die akuten, nicht letalen Gesundheitseffekte sind nach Absetzen der Belastung mit MTBE überwiegend als reversibel einzuordnen.

In Fallstudien wurden verschiedene Symptome von Patienten beschrieben, die in Regionen mit vermehrtem Einsatz von oxygenierten Kraftstoffzusätzen leben. Hierzu zählen Atemnot, Hyperaktivität, Schleimhautreizungen, leichte Hautreizungen sowie vermindertes Schreck- und Schmerzempfinden (TESSERAUX & KOSS, 1999; OSTP, 1996; U.S. EPA, 1994). MTBE gehört zur Gruppe der Ether, welche teilweise als Narkotika eingesetzt werden. Verschiedene Autoren berichten so auch von Anästhesie bei Patienten und reversiblen Störungen des zentralen Nervensystems bis hin zum Koma nach Überdosierung (ECETOC, 1997). Letztere Effekte traten hauptsächlich bei Patienten auf, bei denen eine Gallensteinauflösung mit MTBE durchgeführt wurde (2.1.1).

Für die orale Aufnahme wurde ein „Non Observed Adverse Effect Level“ (NOAEL) für die akute Toxizität mit $40\text{--}100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ bestimmt (STELLJES, 1997; KLAN & CARPENTER, 1994).

Der „Lowest Adverse Effect Level (LOAEL) wurde mit $100 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ festgelegt. Auch die letale Dosis (LD_{50}) nach oraler Aufnahme konnte in einigen Studien in einem Bereich von $1600\text{-}3900 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ermittelt werden (TESSRAUX, 1999; ECETOC, 1997; STELLJES, 1997; U.S. EPA, 1994). Für die inhalative Aufnahme lagen die festgestellten Werte für NOAEL, LOAEL und LC_{50} bei 1440, 3600 und $65000\text{-}649000 \text{ mg m}^{-3}$ (TESSERAUX & KOSS, 1999; ECETOC, 1997; STELLJES, 1997).

Bei der Aufnahme über die Haut gibt es nur einen LD_{50} -Wert für Kaninchen ($>10200 \text{ mg kg}^{-1}$, WHO, 1998). BROWN (1996) berechnete mögliche aufgenommene Dosen anhand von Umweltanalysen und Bevölkerungsdaten, um sie mit den kritischen Daten zu vergleichen. Für die Abschätzung unterschied der Autor zwischen verschiedenen Belastungsszenarien - einer gelegentlichen Aufnahme ($0,1\text{-}1,0 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$), einer Arbeitszeitbelastung ($0,4\text{-}6,0 \mu\text{g kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$) und einer Lebenszeitdosis ($0,01\text{-}0,1 \text{ mg kg}^{-1} \text{ d}^{-1}$). Alle theoretischen Expositionswerte lagen um mehrere Größenordnungen unter den als akut gesundheitsgefährdend eingestuften Grenzwerten. Neben diesen theoretischen Abschätzungen gibt es auch Daten aus der Industrie zu gemessenen Konzentrationen im Umgang mit MTBE. Durch die Produktion verursachte Konzentrationen liegen unter 10 mg m^{-3} , beim Beladen der Tanklastzüge wurden bis zu 200 mg m^{-3} und an der Tankstelle (Verbraucher) bis $7,6 \text{ mg m}^{-3}$ gemessen (ECETOC, 1997).

MEDLIN (2000) berichtet über eine aktuelle Studie mit verschiedenen Probandengruppen, einschließlich einer nach Eigeninformation für MTBE sensibilisierten Personengruppe, unter heute umweltrelevanten Kurzzeitschadstoffbelastungen (z.B. Tanken). Die sensibilisierte Probandengruppe berichtete signifikant mehr akute Beeinträchtigungen als die anderen Personen und die Kontrollgruppe. Es konnten aber keine psychophysiologischen und neuralen Veränderungen diagnostiziert werden. Die Studie stützt die Erkenntnisse der anderen Arbeitsgruppen, wonach es in den beim Umgang mit MTBE beobachteten Konzentrationsbereichen keine dosisabhängige Wirkungsbeziehung für MTBE gibt. Es liegen auch Untersuchungen vor, die die Häufigkeit der berichteten Beeinträchtigungen eindeutig mit dem Informationsniveau der betroffenen Personen und dem Medieninteresse in Verbindung bringen (ECETOC, 1997; OSTP, 1996).

Unter Berücksichtigung der EU-Kriterien für die Einstufung von gefährlichen Substanzen (EU 67/548 EWG) wurde MTBE nicht klassifiziert und somit auch nicht als „mindergiftig“ eingestuft. Allgemein ist bei MTBE von einer geringen Toxizität für den Menschen zu sprechen (KLAN & CARPENTER, 1994).

2.1.4.4 Chronische Toxizität und Asthma

Durch den langjährigen Einsatz von MTBE als Kraftstoffadditiv und seine teilweise hohe Persistenz in der Umwelt kann es zu einer Langzeitexposition beim Menschen führen. Die möglichen Gesundheitsgefahren einer solchen Belastung sollen im folgenden näher beschrieben werden. Die LOAEL und NOAEL liegen etwa in der gleichen Größenordnung wie bei der akuten Toxizität. Gefundene chronische und subchronische Gesundheitsbeeinträchtigungen sind Diarrhöe und teilweise Anästhesie bei hohen Dosen ($100\text{-}1200\text{ mg kg}^{-1}\text{ d}^{-1}$). Mit zunehmender Belastungsdauer wurde auch eine Reduktion des Körpergewichtes und einiger innerer Organe mit einer einhergehenden Entkräftigung der Versuchstiere festgestellt (TESSERAUX & KOSS, 1999; GESTIS, 2001). Ein Zusammenhang zwischen der Verwendung von mit MTBE verschnittenen Kraftstoffen und einer Steigerung der Asthmaindikation im Vergleich zu konventionellem Benzin konnte für MTBE nicht eindeutig belegt werden. Für dessen Metaboliten und Verbrennungsprodukte, hauptsächlich das Formaldehyd, gilt aber ein erhöhtes Asthmarisiko in Regionen mit starkem Verkehrsaufkommen (FROINES ET AL., 1998).

2.1.4.5 Neurotoxizität, Mutagenität und Reproduktionstoxizität

Wie schon in 2.1.4.3 beschrieben, kann es bei Hochdosisbelastungen zu reversiblen Störungen des zentralen Nervensystems kommen. Es wurden aber keine permanenten Störungen des ZNS in der Literatur beschrieben. Allerdings wurden vorübergehende Ataxie, Unkonzentriertheit und Hyperaktivität bei verabreichten Dosen von 1200 mg kg^{-1} registriert (U.S. EPA, 1994). Es ist bis heute nur in Finnland eine Fallstudie zur Neurotoxizität von MTBE durchgeführt worden. Aufgrund fehlender Blutwerte war diese aber nur schwer auswertbar (FROINES ET AL., 1998).

MTBE ist in in-vivo- und in-vitro-Versuchen überwiegend als nicht mutagen getestet worden (GESTIS, 2001; ECETOC, 1997; KLAN & CARPENTER, 1994), wo hingegen der Metabolit TBA im Verdacht steht, mutagen zu sein. Für Formaldehyd gibt es eine Bestätigung des mutagenen Potentials (OSTP, 1996).

Es liegen zur Zeit keine ausreichenden Angaben für eine reproduktionstoxische Risikoeinschätzung von MTBE am Menschen vor (OSTP, 1996). Im Tierversuch wurde lediglich eine leichte Verringerung des Uterusgewichtes und eine Steigerung des Östrogen-Metabolismus mit zunehmender MTBE-Belastung (28800 mg m^{-3}) festgestellt (GESTIS, 2001; TESSERAUX & KOSS, 1999; WHO, 1998). Für Formaldehyd hingegen wurden widersprüchliche Ergebnisse, bezogen auf die Fortpflanzungsfähigkeit der Versuchstiere, gefunden. Es traten in einigen Studien frühzeitige Aborte und Anomalien am Nachwuchs der Versuchstiere auf (FROINES ET AL., 1998).

MTBE ist nicht genotoxisch (ECETOC, 1997).

2.1.4.6 Kanzerogenität

Für MTBE und seine Metaboliten gibt es bis heute keine Studien am Menschen, die einen Zusammenhang zwischen der MTBE-Exposition und einem erhöhten Krebsrisiko beweisen konnten. Es wurden viele Tierversuche mit verschiedenen Aufnahmewegen und unterschiedlich hoch verabreichten Dosen durchgeführt. Sowohl für MTBE als auch seine Metaboliten und MTBE-haltiges Benzin wurde ein kanzerogenes Potential im Tierversuch festgestellt (OSTP, 1996). Für letzteres ist wahrscheinlich der erhöhte Benzolanteil verantwortlich, welcher separat betrachtet ein höheres Krebspotential hat als MTBE. In allen Studien wurden nur in den Mittel- bis Hochdosis-Gruppen (z.B. 10.800 – 28.800 mg m⁻³) kanzerogene Eigenschaften des MTBE festgestellt (STELLJES, 1997). BORGHOF ET AL. (1996) fanden nach inhalativer Aufnahme von 3000 ppm MTBE über einen Zeitraum von zwei Jahren bei männlichen Ratten (Fisher 344) Nierenkrebs und bei weiblichen Mäusen (CD-1) Leberkrebs. Diese Krebsarten wurden von den Autoren mit dem Protein α 2 μ -Globulin in Verbindung gebracht, welches aber nur in der männlichen Ratte existiert. TESSERAUX & KOSS (1999) berichten von Lymphomen und Leukämieerkrankungen in weiblichen Ratten, die vermutlich auf Formaldehyd als Metabolit von MTBE zurückzuführen waren.

Eine oft im Tierversuch an Ratten diagnostizierte Krebsart sind die Leydig-Zwischenzell-Tumore. Diese treten hauptsächlich bei männlichen Ratten und dort auch nur bei der Hochdosisbelastung auf (34 % der Versuchstiere, Dosis: 1000 mg kg⁻¹ d⁻¹). Bei den weiblichen Tieren hingegen fand man nur eine Steigerung der Leukämiefälle in der gleichen Dosis-Gruppe (25% der weiblichen Versuchstiere) (BELPOGGI ET AL., 1997). Diese Leukämiefälle wurden von vielen Autoren nur indirekt mit MTBE, dafür aber mit Formaldehyd als Metabolit in Verbindung gebracht (**Abb. 5**) (TESSERAUX & KOSS, 1999; WHO, 1998). Nach den Kriterien der IARC ist Formaldehyd in die Gruppe der wahrscheinlich für den Menschen krebserregenden Stoffe (2A) einzuordnen.

Die antiöstrogene Wirkung von MTBE kann für die Entstehung von gutartigen Lebergeschwulsten in der Maus verantwortlich sein (NOEL = 10800 mg m⁻³). Diese Konzentration liegt allerdings weit über den vorher wirkenden Dosen für akute und chronische Effekte (TESSERAUX & KOSS, 1999).

Die Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse aus Tierversuchen auf den Menschen werden bezweifelt und sind auch teilweise nicht nachvollziehbar (FROINES ET AL., 1998; OSTP, 1996). Der Mechanismus der Entstehung vieler Krebsarten ist bis heute nicht verstanden und erschwert diese Übertragbarkeit. Dieses gilt auch für das Formaldehyd. Bei der inhalativen Aufnahme von MTBE und des daraus abgeleiteten Krebspotentials weicht die Physiognomie im Riechorgan bei Mensch und Ratte zu stark voneinander ab, um daraus zuverlässig auf Reaktionen beim Menschen schließen zu können (FROINES ET AL., 1998).

Aufgrund der verschiedenen Ergebnisse ohne eindeutige positive sowie negative Belege für das kanzerogene Potential von MTBE hat das National Toxicological Program (NTP) in der aktuellsten Version seines Reports über Kanzerogene MTBE nicht als zu überprüfende Substanz (Reasonably Anticipated to be a Human Carcinogen) eingeordnet (NTP, 2001). Eine Suche nach Konzentrationen und nach Wirkungsmechanismen sollte nicht von den mög-

lichen Krebsgefahren durch MTBE ablenken, sondern bis zur eindeutigen positiven Einstufung ein Verbot von MTBE die Verbraucher schützen (MEHLMANN, 2000). Die International Association of Research on Cancer (IARC) hat nun die Krebsrisikoeinstufung (Group 2b) von 1996 korrigiert und MTBE nur noch als für den Menschen nicht kanzerogen klassifizierbare Substanz (Group 3) eingeordnet. Gründe hierfür waren die fehlenden Beweise für das Krebspotential im Menschen und die begrenzten Tierversuchsdaten hierzu (IARC, 1999). In Deutschland ist MTBE in die Kategorie 3B für kanzerogene Stoffe eingestuft („Stoffe, die wegen erwiesener oder möglicher krebserzeugender Wirkung beim Menschen Anlass zur Besorgnis geben. Es liegen Anhaltspunkte für eine krebserzeugende Wirkung vor, die jedoch zur Einordnung in eine andere Kategorie nicht ausreichen. Sofern die Stoffe keine genotoxischen Wirkungen aufweisen, kann ein MAK-Wert festgelegt werden.“, GESTIS, 2001). Nach der EU Directive on Dangerous Substances (67/548/EEC) wird MTBE in die Gruppe der nicht krebserregenden Substanzen eingereiht (ECETOC, 1997).

2.1.4.7 Toxizität für terrestrische und aquatische Organismen

Neben den Untersuchungen zur Bestimmung der Toxikologie von MTBE für den Menschen müssen gerade bei Umweltkontaminanten auch die Auswirkungen auf terrestrische und aquatische Lebewesen mit untersucht werden. STUBBLEFIELD ET AL. (1997) fanden nur eine geringe Toxizität für die getesteten wirbellosen Wasserorganismen und Fische. Die letale Konzentration (LC_{50}) bei der 50 % aller Versuchstiere sterben, lag je nach Spezies im Mittel bei 250-550 $mg\ L^{-1}$. Diese Konzentrationen liegen um Größenordnungen höher als die bisher in Oberflächengewässern und Flüssen gefundenen Konzentrationen (2.1.2.3).

Ein weiterer Messparameter für die Toxizität eines Stoffes ist die Konzentration eines Stoffes in der Umwelt, bei dem eine 25 prozentige Hemmung der Aktivität der Versuchsorganismen zu beobachten ist (IC_{25}). In der oben genannten Studie lag der Wert bei 200 $mg\ L^{-1}$. Ähnliche Werte fanden WERNER ET AL. (2001), WHO (1998) und ROWE ET AL. (1997), jedoch waren die Schwankungen hierbei wesentlich größer (Wirbellose Süßwasserorganismen: 57-1000 $mg\ L^{-1}$; aquatische Wirbeltiere: 388-2600 $mg\ L^{-1}$). Die gefundenen Werte für die letalen Dosen von Nagetieren wie Ratten, Mäusen und Kaninchen sind den Toxikologiestudien für den Menschen (2.1.4.3, 2.1.4.4) zu entnehmen. Es konnte keine Bioakkumulation in Fischen festgestellt werden, da MTBE vollständig abgeatmet oder metabolisiert wird (WERNER ET AL., 2001; MANCINI, 1997). Weitere toxikologische Untersuchungen mit verschiedenen Spezies an Versuchstieren wurden nicht in der Literatur beschrieben (U.S. EPA, 1994).

2.2 Analytik und Probennahme

Bei der Probennahme und Analytik von organischen Schadstoffen in der Umwelt können verschiedene etablierte Verfahren angewendet werden. Bei der Auswahl eines geeigneten Verfahrens sind folgende Vorüberlegungen zu beachten:

- ✓ Konzentrationsbereich in dem die Xenobiotika in der Umwelt erwartet werden (z.B. Spuren-, Ultraspurenbereich).
- ✓ Matrix, in welcher der Schadstoff nachgewiesen werden soll.
- ✓ Probenvorbereitung (z.B. Extraktion, Solid Phase Extraction (SPE), Aufreinigung).
- ✓ Probennahmetechnik (z.B. Adsorption an Festphasen).
- ✓ Qualitative oder Quantitative Analyse.
- ✓ Schadstoff und Abbauprodukte (z.B. Strukturaufklärung notwendig?).
- ✓ Trennproblem (verschiedene Analyten und Abbauprodukte).

Über den Nachweis von MTBE und anderen VOC in den Umweltkompartimenten Wasser, Boden und Luft gibt es eine Reihe von Publikationen, speziell nach der Einführung von MTBE als Kraftstoffkomponente und seinem ubiquitärem Vorkommen in der Umwelt. Aber erst in den letzten Jahren ist es gelungen, im Routineeinsatz mit modernen Analysetechniken kostengünstig Umweltanalysen im ppt-Bereich durchzuführen. Ein Schwerpunkt dieser Literaturübersicht ist der Nachweis von MTBE im Grund- und Oberflächenwasser, vor allem da immer mehr Grundwasserschadensfälle auch in Europa bekannt werden und durch den Wasserkreislauf MTBE weitflächig verbreitet werden kann (2.1.2). Es ist aber auch wichtig, nicht nur den Schaden zu erfassen, sondern auch die Quellen zu lokalisieren, wie z.B. die atmosphärische MTBE Belastung als diffuse Quelle für oberflächennahes Grundwasser (PANKOW, ET AL., 1997).

MTBE ist ein flüchtiger mittelpolarer Kohlenwasserstoff (VOC), der überwiegend mit der Gaschromatographie gut von anderen organischen Stoffen in einem Analysengang getrennt und mit einem geeigneten Detektor bestimmt werden kann (z.B. Flammenionisationsdetektor (FID), Electron Capture Detektor (ECD) und dem massenselektiven Detektor (MSD)).

Andere Analysenverfahren für MTBE sind von verschiedenen Autoren in der Literatur beschrieben worden: Die Fourier transformierte Infrarotspektroskopie (FTIR) (IOB ET AL., 1998), die Mikrowellenspektroskopie (SUENRAM ET AL., 1997), sowie die Kernresonanzspektroskopie (MEUSINGER, 1999). Ein Nachteil dieser Methoden ist die fehlende Trennung von Substanzgemischen bzw. eine Matrixabtrennung, was die Einsatzmöglichkeit für unbekannte Substanzgemische in der Umweltanalytik stark erschwert.

Aufgrund der Fülle an Verfahren wird im folgenden nur auf Analysenverfahren näher eingegangen, die auf der Gaschromatographie (GC) basieren.

2.2.1 VOC und MTBE-Analytik in wässrigen Proben

Eine klassische chromatographische Methode zur Analyse von organischen Stoffen in wässrigem Medium ist die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit einem Diodenarraydetektor (DAAD) oder einer Kopplung an ein Massenspektrometer (LC-MSⁿ). Für MTBE liegt die Nachweisgrenze im Grundwasser ohne Probenvorbereitung in der HPLC-DAAD durch eine schwache Absorption im UV deutlich über dem ppm-Bereich (mg L^{-1}).

Mit einem einfachen GC/FID-System erreicht man den ppm-Konzentrationsbereich (mg L^{-1} bis $\mu\text{g L}^{-1}$). Eine Analysenmethode, die sowohl für hochkontaminierte Proben (mg L^{-1}) als auch im Spurenbereich linear arbeitet, ist bisher noch nicht entwickelt worden. Die U.S. EPA hat sich bisher auf keine Methode für die MTBE-Analyse festgelegt (POPP ET AL., 2001).

Eine robuste und kostengünstige Analysenmethode mit Nachweisgrenzen im ppm bis ppb-Konzentrations-Bereich ist die statische Headspace-GC/FID. Diese Dampfraumanalyse kann sowohl für wässrige, aber auch feste Proben, wie Boden eingesetzt werden (LACY ET AL., 1995; MANURA, 1995). POPP ET AL. (2001) konnten zeigen, dass die Headspace-Methode für MTBE über einen weiten Konzentrationsbereich von 2-1500 $\mu\text{g L}^{-1}$ eine Linearität aufweist und somit für das erste Screening eines Schadensstandortes verwendet werden kann.

Oft tritt MTBE zusammen mit anderen Kohlenwasserstoffen aus dem Benzingemisch im Grundwasser auf. Aufgrund ihrer unterschiedlichen physiko-chemischen Eigenschaften, insbesondere dem HENRY-Koeffizienten, ist die Zusammensetzung des Dampfraums unterschiedlich. Deshalb können bei der anschließenden Analyse Koelutionen auftreten. LACY ET AL. (1995) beschrieben, wie durch eine sequentielle Spülung des Dampfraums eine Abtrennung des MTBE von seinen Koeluenten, wie n-Pentan, n-Hexan und Cyclopenten, vorgenommen werden kann.

Eine etwas niedrigere Nachweisgrenze wird mit der Purge- and Trap (P&T)-GC/FID Methode erreicht ($\text{NWG}=200 \text{ ng L}^{-1}$, sub-ppb-Konzentrationsbereich; POPP ET AL., 2001). Das P&T-Verfahren ist für die U.S. EPA und USGS die Standardmethode, um flüchtige organische Kohlenwasserstoffe im Wasser nachzuweisen. In den U.S. EPA Methoden 602, 610 und 625 ist MTBE bisher nicht als zu erfassende Komponente mit aufgenommen worden (THOMAS & DELFINO, 1991). Auch in der Multimethode der P&T-GC/MS des USGS war MTBE bis 1995 noch nicht enthalten (ROSE & SCHROEDER, 1995). Deshalb erweiterten RAESE ET AL. (1995) auf der Basis dieser Methode eine Analysenmöglichkeit für MTBE und andere sauerstoffhaltige Benzinkomponenten aus Wasserproben. Sie ermittelten eine Nachweisgrenze für MTBE von 60 ng L^{-1} (80 ppt) und fanden eine Linearität in einem Bereich von 0,05 – 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Durch den Einsatz eines massenselektiven Detektors konnte MTBE eindeutig zugewiesen und eine Koelution anderer Verbindungen ausgeschlossen werden.

1995 publizierte der USGS dann eine erweiterte P&T-Methode für 86 VOC's, in der MTBE nun eingeschlossen war. Die Nachweisgrenze war zwar mit 0,072 $\mu\text{g L}^{-1}$ etwas schlechter, dafür konnten aber mehrere Substanzen nebeneinander nachgewiesen werden. Heute wird die P&T-Analysentechnik nicht nur im Umweltmonitoring, sondern auch in der Arbeits-

medizin, z.B. Nachweis von MTBE im Blut und Urin nach einer Exposition (LEE & WEISEL, 1998; BONIN ET AL., 1995), eingesetzt.

Eine einfache und trotzdem ähnlich empfindliche Methode wie die Headspace bzw. P&T-Technik ist die Direktinjektion (DAI) auf ein GC/MS-System (CHURCH ET AL., 1997). Hierbei wird eine kleine Menge an wässriger Probe (1-5 μL) direkt in das Injektionssystem des Gaschromatographen injiziert, dort verdampft und über die Kapillarsäule in seine Bestandteile aufgetrennt. Da Wasser bei der Verdampfung einer wesentlich stärkeren Ausdehnung unterliegt als andere organische Lösungsmittel (BRODACZ, 1998), muss ein größeres Inlet installiert werden, um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu sichern. CHURCH ET AL. (1997) verwendeten im Gegensatz zu vielen anderen Autoren eine polare Kapillarsäule, um auch polare Komponenten besser auftrennen zu können. Sie ermittelten für ihre Methode eine Nachweisgrenze von $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ für ein breites Spektrum an Analyten. HONG ET AL. (1999) konnten mit einer kombinierten GC/MS-FID-Kopplung minimal $30 \mu\text{g L}^{-1}$ bzw. 1 mg L^{-1} mittels FID nachweisen. Allerdings bringt die Direktinjektionsmethode nicht nur Vorteile, wie Einfachheit und Schnelligkeit durch die fehlende Probenvorbereitung (POTTER, 1996) mit sich, sondern auch eine Verringerung der Trennsäulenlebensdauer (GROB, 1984) und einen teilweise deutlichen Retentionszeitshift bei der Injektion von Wasser auf die Trennsäule (POTTER, 1996). Durch die Wahl einer geeigneten Trennsäule und eines Ofenprogramms waren alle o.g. Methoden in der Lage, MTBE und seine Metaboliten von anderen Benzinzusatzstoffen zu trennen.

MTBE im Ultraspurenbereich nachzuweisen, erfordert einen etwas höheren Probenvorbereitungs- und Messaufwand. Für MTBE und andere Benzinkomponenten (z.B. BTEX) hat sich die Festphasenmikroextraktion (SPME), gekoppelt mit einer GC/MS Analyse, als sehr empfindlich erwiesen (ppt-Bereich) (POPP ET AL., 2001).

ACHTEN & PÜTTMANN (1999) wiesen MTBE im ppt-Konzentrationsbereich (ng L^{-1}) in Oberflächenwässern nach. Sie verwendeten dazu eine gekühlte Carboxen-Polydimethylsiloxan (PDMS)-Faser (5°C) zur Extraktion. Anschließend wurde diese beladene Faser thermisch desorbiert und mittels GC/MS getrennt und analysiert. Zur Verbesserung der Extraktionsausbeute wurde noch eine Aussalzung mit Natriumchlorid und eine optimale Probentemperatur von ca. 18°C gewählt.

Ebenso verwendeten CASSADA ET AL. (2000) und PIAZZA ET AL. (2001) die SPME zur Extraktion von MTBE und anderen oxygenierten Komponenten aus Wasser. Auch sie optimierten mit einer Aussalzung die Extraktionsausbeute, jedoch verwendeten sie eine Divinylbenzol-/Carboxen/PMDS-Faser für die SPME. Nach einer Analyse mit dem GC/MS-System erreichten sie eine Nachweisgrenze von 8 bzw. 14 ng L^{-1} (8 bzw. 14 ppt).

POPP ET AL. (2001) wiesen mit einer Carboxen/PMDS-Faser und Kopplung an ein GC/MS-System, auch ohne Aussalzung und Temperaturabsenkung der Probe weniger als 37 ng L^{-1} (50 ppt) nach.

2.2.2 Probennahme, VOC und MTBE-Analytik in der Luft

Bei der Probennahme von VOC in der Luft unterscheidet man drei verschiedene Verfahren:

1. Probennahme in evakuierten, polierten Stahlbehältern
2. Aktive Probennahme auf Feststoffadsorbentien
3. Passive Probennahme auf Feststoffadsorbentien

Ebenso wie bei der Analytik von VOC in der wässrigen Phase müssen vor der Probennahme von Luftproben das Analytenspektrum und die zu erwartenden Konzentrationen abgeschätzt werden. Bei der Probennahme muss zunächst in den evakuierten Stahlbehältern und auf den Adsorbentien die Stabilität der gesammelten Substanz im Probennahmesystem untersucht werden. KELLY ET AL. (1993) testeten diese in einigen Vorversuchen und führten dann auch Freilandversuche durch, die das Leistungsvermögen dieser Sammeltechnik zeigten. Die Autoren fanden eine Nachweisempfindlichkeit $< 0,2 \text{ mg m}^{-3}$ ($< 54 \text{ ppb}$). In Deutschland gibt es eine VDI Richtlinie, welche die Durchführung und Auswertung solcher Analysen mit Probennahme in Edelstahlbehältern beschreibt (VDI, 1986a-c). Auch in den Vereinigten Staaten hat die U.S. Umweltbehörde (U.S. EPA) einen Leitfaden für die Messung von VOC mit einer Probennahme in passivierten Edelstahlikanistern herausgegeben (U.S. EPA, 1997).

Beim Feststoffadsorbens muss außerdem das Durchbruchvolumen der zu analysierenden Komponenten bestimmt werden (3.4.1.1.2; BROWN & PURNELL, 1979). Es gibt für fast alle VOC ein geeignetes Adsorbens (FIGGE ET AL., 1987). Nach der Probennahme erfolgt die Desorption mit anschließender Analyse. Heute wird dieser Vorgang oft durch eine Kopplung der Thermodesorption mit der GC/MS gelöst. Wird Aktivkohle als Adsorbens verwendet, so kann keine thermische Desorption erfolgen. Als bestes Lösungsmittel zur Elution von adsorbierten Kohlenwasserstoffen an Aktivkohle hat sich Schwefelkohlenstoff (CS_2) erwiesen (VDI, 1984d-e). Dieses Verfahren wird aber aus Gesundheitsgründen aufgrund der hohen Toxizität des CS_2 nur noch selten angewendet. Außerdem findet bei einer Lösungsmittel-elution eine Verdünnung der Probe und somit eine Absenkung der Nachweisempfindlichkeit statt.

Für die Probennahme von VOC in der Luft gibt es verschiedene Adsorbentien auf Polymerbasis (HAIDER & MALISSA, 1999; MOSKOPP, 1998; BROWN & PURNELL, 1979) und Kohlenstoffbasis (BROWN, 1996; STEIN & NARANG, 1996; PANKOW ET AL., 1998; FIGGE ET AL., 1987). Die Auswahl geeigneter Sorbentien, Probennahmeverolumina und Methodik ist in einigen Vorschriften geregelt. Der Verband Deutscher Ingenieure hat 1988 eine Richtlinie zur Luftanreicherung an Adsorbentien zur thermischen Desorption vorgelegt (VDI, 1988). Hier wird Tenax TA, ein polymeres Adsorbens, für Anreicherung von C6 - C26-Kohlenwasserstoffen als für die Umweltprobennahme sinnvolles Adsorbens vorgeschlagen. Neben dem weiten Substanzklassenbereich weist Tenax auch eine äußerst geringe Affinität für atmosphärisches Wasser auf, was die Sammeleffizienz erhöht. Ein weiteres Analyten- und Sorbentienpektrum ist in dem Entwurf der europäischen Norm (prEN ISO 16017-1) beschrieben (EN, 1998).

Weltweit Standard sind heute die „NIOSH Guidelines for Airsampling“ (KENNEDY ET AL., 1996). Bei der Probennahme auf Adsorbensröhrchen werden mit einem niedrigen Volumenstrom 10-200 mL min⁻¹ Luft über das Adsorbens gepumpt. Die Probennahmedauer richtet sich nach der Luftkonzentration und dem Durchbruchsvolumen der Stoffe (EN, 1998). Üblich sind 1 – 10 L Probennahmenvolumen und 4 – 8 h Anreicherungsdauer.

PANKOW ET AL. (1998) entwickelten ein Verfahren zur Anreicherung von MTBE und 86 weiteren Analyten in der Außenluft mit einer Nachweisgrenze < 0,06 ppb (0,21 µg m⁻³). Es wurde mit den verwendeten Carbotrap B/Carboxen 1000-Multibett bei einem Probennahmenvolumen von 1,5-5 L Außenluft für keinen der 87 Analyten ein Durchbruch gemessen.

Für die Arbeitsplatzüberwachung und tätigkeitsbezogene Abschätzung von Gesundheitsrisiken werden heute Diffusionssammler eingesetzt. Die verwendeten Systeme haben z.B. für MTBE eine Wiederfindung von 100 % (HARPER ET AL., 1996).

3 Material und Methoden

In der vorliegenden Dissertation wird das Transportverhalten des Kraftstoffadditivs MTBE aus dem Grundwasserleiter durch eine Bodenschicht in die Atmosphäre untersucht. Hierbei spielt der Transport durch den Boden eine besondere Rolle. Dabei handelt es sich um ein komplexes System aus Bodengefüge, Bodengas, Bodenwasser sowie verschiedensten Mikroorganismen, in dem starke Wechselwirkungen von MTBE mit seiner Umwelt stattfinden können.

Um die Transportprozesse im einzelnen zu verstehen, wurde ein dreistufiger Versuchsansatz gewählt:

1. Abbaustudien im verwendeten Bodentyp (**3.1**)
2. Säulenversuche unter definierten Bedingungen (**3.2**)
3. Windkanalysimeterstudie (**3.3**)

Zu diesen Versuchen mussten zunächst eine entsprechende Probennahmetechnik und Analytik entwickelt werden (**3.4**), da die im Institut für Radioagronomie etablierten Methoden nicht für flüchtige organische Substanzen wie MTBE geeignet waren.

3.1 Abbaustudien

3.1.1 Versuchskonzept

Es wurden zwei Studien zum Abbau- und Verflüchtigungsverhalten von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einem zuvor nicht petrochemisch kontaminierten Boden (A_p -Horizont) durchgeführt. Hierzu wurde ein modifizierter Versuchsansatz in Anlehnung an die BBA-Richtlinie (BBA, 1986) nach ANDERSON (1975) und ANDERSON & DOMSCH (1975) gewählt (**3.1.2**). In einem Vorversuch wurden der Einfluss verschiedener Umweltparameter auf den Abbau und der zeitliche Verlauf abgeschätzt (Studie 1: JAGETSDERGER, 2000). Hierunter fielen auch der Einfluss der Bodenfeuchte und des Bodentyps. Anschließend wurde unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus Studie 1 eine Detailuntersuchung gestartet (Studie 2). Dabei wurden nur die effizientesten Varianten aus Studie 1 ausgewählt und eingehender untersucht. In **Tab. 3** ist eine Übersicht über die verschiedenen Varianten aus den beiden durchgeführten Studien gegeben.

Tab. 3: Varianten der Abbaustudien 1 und 2 zum Abbauverhalten von $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE im Boden.

Varianten	Abkürzung		Parallelen		Beprobungstermine	
	Studie 1	Studie 2	Studie 1	Studie 2	Studie 1	Studie 2
Kontrolle, steril, 80% $Wk_{\max}$	KSF	KSF	3	3	5	8
Kontrolle, steril, 40% $Wk_{\max}$	KST	-	-	-	5	8
Unbehandelt, 80% $Wk_{\max}$	FF	FF	3	3	5	8
Unbehandelt, 40% $Wk_{\max}$	FT	-	-	-	5	8
Auengley, 40% $Wk_{\max}$	TB	-	-	-	5	8

3.1.2 Versuchsdurchführung

Das Versuchssystem bestand aus einem 250 mL Erlenmeyerkolben, einer aufgesetzten Falle für gasförmige organische Moleküle sowie CO_2 und einem verschließbaren Belüftungsstutzen (**Abb. 6**). In den 250 mL Erlenmeyerkolben wurden 100 g luftgetrockneter, auf 2 mm Korngröße gesiebter Boden aus dem A_p -Horizont einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde (Kaldenkirchen-Hülst) bzw. in Studie 1 auch aus dem faAh-faGo-Horizont eines Auenogleys (Jülich-FZJ) eingewogen. Eine genauere Auflistung der Bodenparameter und die Kurzprofilansprachen der verwendeten Böden sind in Kapitel 3.5 beschrieben.

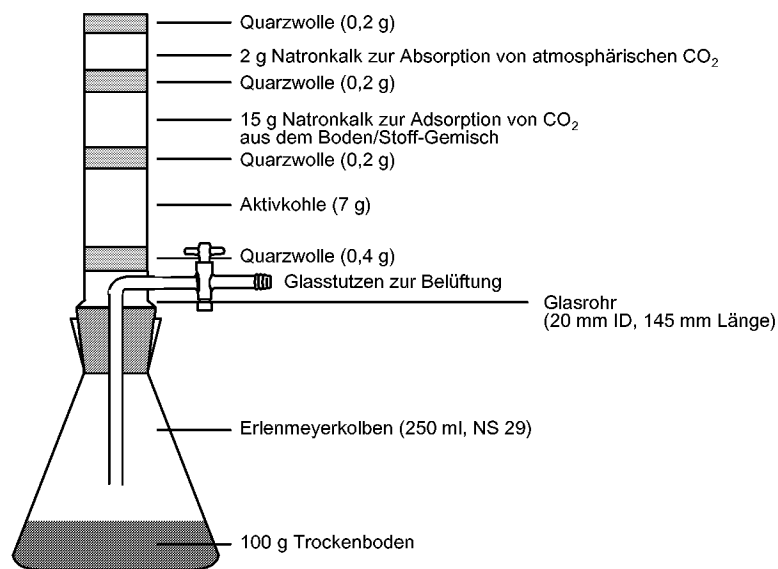


Abb. 6: Kultivierungssystem zur Untersuchung des Abbaus, der Verdampfung und der Bodenfixierung von $[\alpha, \alpha' -^{14}\text{C}]$ -MTBE im Boden (modifiziert nach ANDERSON, 1975).

Nach der Einwaage wurde der Boden mit CaCl_2 -Lösung (10 mM) teilbefeuchtet, die Kolben mit Alufolie zum Schutz vor Kontaminationen abgedeckt und bei 20 °C im Inkubationsschrank bis zum Versuchsbeginn gelagert. Die Befeuchtung variierte je nach Variante (**Tab. 3**). Der anfängliche Zusatz an CaCl_2 -Lsg. betrug 5 mL weniger als zur Einstellung der Wk_{max} -Werte erforderlich, da diese später noch mit der Applikationslösung zugegeben wurden. In regelmäßigen Abständen wurde der Wassergehalt des Bodens in den Versuchsgefäßen durch gravimetrische Bestimmung kontrolliert und bei Bedarf auf den Ausgangswert wieder eingestellt.

Für die Steril-Varianten wurde ein Teil der Kolben 3 - 5 mal im Autoklaven sterilisiert (**Tab. 4**). Zwischen den Sterilisationen wurden diese Reaktionsgefäße jeweils für 1 - 2 Tage zum Auskeimen in den Inkubationsschrank gestellt. Auch bei den Fallen wurde ein Teil einer Hitzesterilisation für die sterilen Versuchsvarianten unterzogen.

Tab. 4: Sterilisationsparameter für Boden, Geräte, Lösungen und Fallen in den Abbaustudien.

	Sterilisationsart		
	feucht	trocken	trocken
Gut	CaCl_2 -Lsg, Bidest, Boden	Geräte	Fallen
Gerät	GLA40/3 ^①	GLA40/3 ^①	VT 5042 ^②
Druck	2 bar	2 bar	1 bar
Dauer	60 min	60 min	4 h
Temp.	121 °C	121 °C	180 °C

^① Fa. Goessner, Hamburg ^②Fa. Heraeus, Hanau

Die Fallen waren schichtweise mit verschiedenen Sorbentien gefüllt. Zum einen mit Aktivkohle (1,5 mm Körnung, Fa. Merck, Darmstadt) zur Adsorption von flüchtigen organischen Substanzen wie MTBE und dessen Metaboliten und zum anderen mit zwei Schichten Natronkalkplättchen mit Indikator (Fa. Merck, Darmstadt). Die obere Natronkalkschicht dient der Aufnahme von atmosphärischem CO_2 und die mittlere Natronkalkfüllung der Sorption von $^{14}\text{CO}_2$ als Mineralisierungsprodukt von ^{14}C -markiertem MTBE sowie CO_2 aus der Bodenatmung.

Die erste Probennahme erfolgte unmittelbar nach der Applikation (**3.1.2.1**), um die Ausgangswerte des Abbaus zu erhalten. Weitere Probennahmetermine lagen je nach Studie an verschiedenen Tagen: In Studie 1 wurde nach 0; 3; 8; 10 und 18 d, in Studie 2 nach 0; 0,3; 1; 2; 3; 4; 8 und 101 d nach der Applikation ein Teil der Kolben entsprechend dem Versuchsansatz beprobt. Hierzu wurden jeweils 3 Kolben der einzelnen Varianten am entsprechenden Tag aus dem Versuch genommen. Dabei wurden die Versuchsansätze entsprechend ihrer Verteilung nach im Boden/Bodenwasser verbliebenem MTBE (**3.1.2.3**), verflüchtigtem und mineralisiertem MTBE (**3.1.2.2**) untersucht.

3.1.2.1 Applikation

Die Applikationslösung bestand aus CaCl_2 -Lösung (10 mM), MTBE für die Spektroskopie (Fa. Merck, Darmstadt) und radioaktivem $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ (Fa. Sigma Chemical Co., St. Luis, USA). Da es sich bei MTBE um einen bei Raumtemperatur sehr flüchtigen Stoff handelt, wurde das radioaktive MTBE in einer Glas-Break-Seal Ampulle angeliefert. Um gasförmige Verluste beim Ansetzen der Stammlösung oder beim Applizieren auszuschließen, wurde ein spezieller Applikationscontainer an diese Ampulle angeflanscht (**Abb. 7**). Dieser verfügte über ein Vorratsreservoir für die CaCl_2 -Lösung, ein doppeltes Sicherungssystem aus einem Teflon/Glas-Hahn mit abschließendem Silikon-Septum und einem Magnet-Rührfisch.

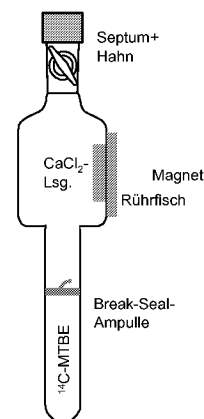


Abb. 7: Schema des Applikationscontainers für die Abbaustudien.

Zunächst wurden 227,6 mL CaCl_2 -Lösung (10 mM) in den Container gefüllt, danach 240 μL MTBE zugesetzt und der Applikationscontainer verschlossen. Um das radioaktive MTBE in diese Lösung zu bringen, wurde mit dem Magnetrührfisch und einem äußeren Magnet die Sollbruchstelle zur Break-Seal-Ampulle zerschlagen. Die Lösung wurde dann mehrfach geschüttelt, um eine vollständige Vermischung zu gewährleisten.

Aus dieser Lösung wurden dann mit einer 20 cm Edelstahlkanüle und einer gasdichten Glasspritze durch das Septum und die Kükenbohrung jeweils 5 mL Lösung entnommen und in einen Erlenmeyerkolben mit Boden getropft. Die Nadelspitze stach hierbei an verschiedenen Stellen unter den Boden ein, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung im feuchten Boden einzustellen. Die Spritze und Kanüle wurden für die sterilen Varianten jeweils durch sterilisierte Geräte ausgetauscht. Nach dem Untermischen der Applikationslösung wurde unmittelbar die Gasfalle auf das Kultivierungssystem (**Abb. 6**) aufgesetzt.

3.1.2.2 Fallenaufbereitung

An jedem Probennahmetag wurden zunächst die Fallen und die entsprechenden Erlenmeyerkolben getrennt. Hierzu wurde der Kolben 3 min über den Belüftungstutzen mit einem Stickstoff-Strom (N_2) von 100 mL min^{-1} gespült. Dadurch sollten die in der Gasphase befindlichen Moleküle in der Falle adsorbiert werden. Anschließend wurde die Falle entfernt und die einzelnen Fraktionen separiert. Die Aktivkohle (7 g) wurde mit einer Kugelmühle (Fa. Retsch) gemahlen und homogenisiert, bevor $3 \times 100 \text{ mg}$ Aliquote mit mikrokristalliner Zellulose vermischt im Verbrennungsautomaten (Oxidizer, **3.4.2.1.1**) verascht wurden.

Der verbleibende Rest an Aktivkohle wurde dann mit 20 mL Acetonitril p.a. (Fa. Merck, Darmstadt) für 30 min bei 1750 U min^{-1} mittels einer Schüttelmaschine (Typ SM 25A, Fa. Bühler, Tübingen) extrahiert. Zur Sedimentation der Aktivkohle wurde dieses Gemisch dann bei 2000 U min^{-1} zentrifugiert (Typ GPKR, Fa. Beckmann, München). Der Überstand wurde abdekantiert und nochmals in einer Ultrazentrifuge (Typ Mikro Rapid, Fa. Hettich, Tuttlin-

gen) bei $10.000 \text{ U min}^{-1}$ zentrifugiert, um alle noch verbliebenen Schwebstoffe zu sedimentieren. Nachfolgend wurde der Überstand im Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC) (3.4.2.1.2) auf seinen Radioaktivitätsgehalt untersucht. Somit konnten die Menge an verflüchtiger Substanz und die Extraktionsausbeute im Vergleich mit den Veraschungswerten bestimmt werden. Das Extrakt wurde mit der Radio-HPLC (3.4.2.3) auf mögliche Metaboliten untersucht.

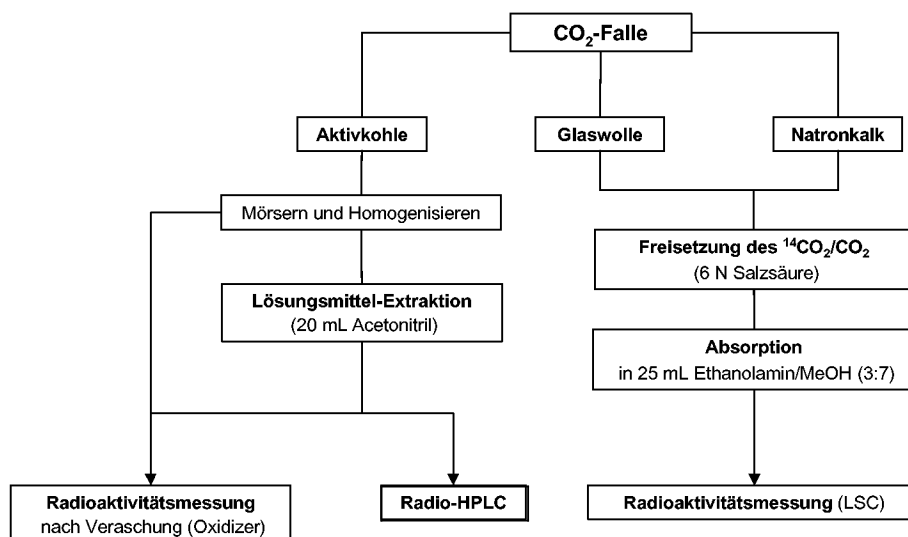


Abb. 8: Blockschema der Fallenaufarbeitung in den Abbaustudien mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE an den einzelnen Beprobungstagen.

Glaswolle und Natronkalk wurden wieder vereinigt und das adsorbierte $^{14}\text{CO}_2$ mit 6 N Salzsäure (HCl) in einer nach ANDERSON (1975) modifizierten Apparatur freigesetzt. Das entstandene $^{14}\text{CO}_2/\text{CO}_2$ wurde in einer Ethanolamin-Methanol-Lösung (v/v 30:70) sorbiert und die Menge an mineralisiertem MTBE durch eine Radioaktivitätsmessung im LSC bestimmt.

3.1.2.3 Bodenaufarbeitung

Nach dem Entfernen der Fallen wurden aus jedem Erlenmeyerkolben jeweils ca. 10-14 g Feuchtboden entnommen und in eine Spezial-Duranflasche zur Bestimmung der biologischen Aktivität (DMSO/DMS-Reduktaserate (ALEF, 1990) (3.4.2.4)) überführt. Der verbliebene Boden wurde mit 50 mL CaCl_2 -Lösung (10 mM) überschichtet, mit einem Glasstopfen verschlossen und 30 min auf der Schüttelmaschine bei 1750 U min^{-1} extrahiert. Anschließend wurde die Boden/ CaCl_2 -Lsg.-Suspension in ein Zentrifugenglas überführt und bei 2000 U min^{-1} 30 min zentrifugiert. Um gasförmige Verluste zu minimieren, wurden die Zentrifugengläser mit Silikonstopfen verschlossen. Der Überstand wurde abdekantiert und die Extraktionsausbeute unmittelbar im LSC bestimmt (3.4.2.1.2). Weiterhin wurde der Extrakt auf mögliche Metaboliten mittels Radio-HPLC (3.4.2.3) untersucht. Die nicht-extrahierte Radio-

aktivität wurde durch Veraschung des zuvor luftgetrockneten und homogenisierten Bodens im Verbrennungsautomaten bestimmt (3.4.2.1.1).

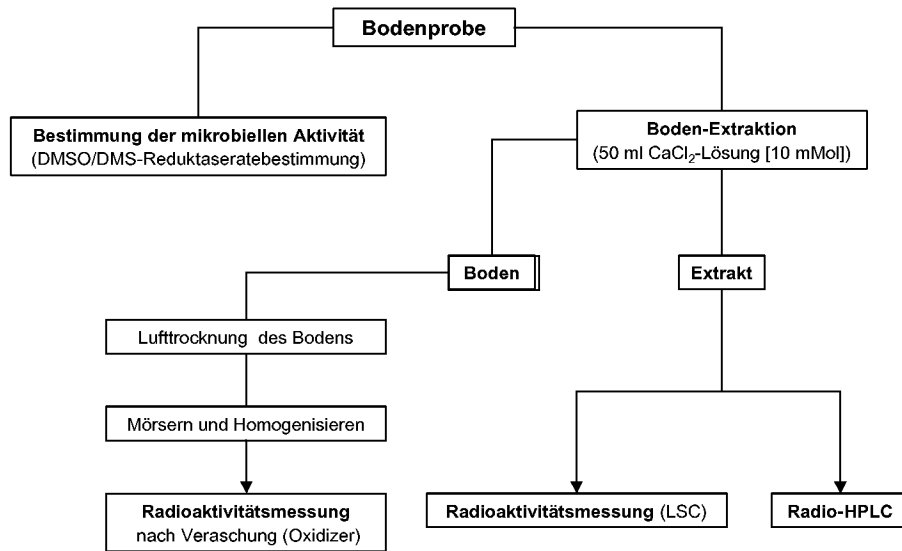


Abb. 9: Blockschema der Bodenaufarbeitung in den Abbaustudien mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE an den einzelnen Beprobungstagen.

3.2 Säulenversuche

Mit Hilfe von Säulenversuchen wurden Transportuntersuchungen unter definierten Bedingungen in einem ungestörten Bodenkern durchgeführt. Der apparative Aufwand war nicht so hoch wie bei den Lysimeterversuchen im Windkanal (3.3). Sie grenzten sich jedoch deutlich von einfachen Laborversuchen ab und stellten eine Zwischenstufe zwischen dem vereinfachten Laborversuch (3.1) und dem Windkanalexperiment unter freilandähnlichen Bedingungen (3.3) dar. Zunächst wurde eine Säulenversuchsanlage als modellartiger ungestörter Ökosystemausschnitt mit den 3 Umweltkompartimenten Grundwasser, Boden und Atmosphäre konstruiert und gefertigt. Anschließend erfolgten zwei Säulenversuche mit dieser Anlage. Das erste Experiment wurde ohne den Einsatz der radioaktiv markierten Modells substanz nur mit inaktivem MTBE durchgeführt. Im zweiten Versuch wurde dann aus Nachweisgründen zusätzlich ^{14}C -markiertes MTBE verwendet.

3.2.1 Konzeption/Umweltkompartimente

Zunächst wurde eine Versuchsanlage für Transportuntersuchungen von gasförmigen Stoffen auf Basis der im Institut für Radioagronomie bisher verwendeten ungestörten Bodensäulen (20 cm Ø, 60 cm Säulenlänge) (BRANDT, 1997) konzipiert (**Abb. 10**). Diese bestand aus einem Grundwasserleiter (3.2.1.3, **GW**), einem ungestörten Bodenkern (3.2.1.2, **SC**) und einem Atmosphärenraum (3.2.1.1, **GT**). Außerdem erlaubte die Anlage, alle notwendigen Parameter wie Temperatur, Luftfeuchte und die gewählten Volumenströme zu erfassen sowie die Versuche durch eine PC-gesteuerte Probennahme (3.2.1.4) ohne großen personellen Aufwand zu fahren. In **Abb. 11** ist ein Übersichtsschema der Säulenversuchsanlage in der kontinuierlichen Versuchsführung, bezogen auf die Luftbeprobung, dargestellt. Die Anlage wurde in einem klimatisierten Raum im Kontrollbereich des Institutes für Radioagronomie (ICG-5) aufgestellt, um für die jeweiligen Versuche isotherme Bedingungen zu schaffen. Die Raumtemperatur lag während der Versuche Tag und Nacht bei $22,4 \pm 0,9$ °C bzw. $21,2 \pm 1$ °C. Die Beleuchtung sowie die Raumluftfeuchte hatten keinen Einfluss auf die Versuche. Die Glaskuppel wurde von der Raumbeleuchtung abgeschirmt und die Eingangsfeuchte der Versuchsanlage war nahezu konstant, da diese über eine Luftkonditionierung am Lufteinlass der Säule verfügte.

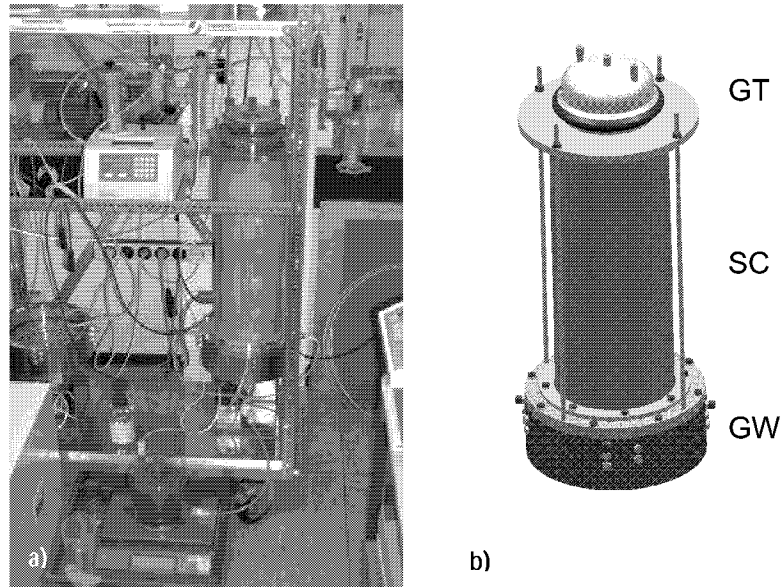


Abb. 10: a) Säulenversuchsanlage im Institut für Radioagronomie zur Messung des Transportes von flüchtigen organischen Substanzen nach einer Grundwasserkontamination b) 3D-Ansicht der ungestörten Bodensäule (SC) einschließlich Grundwasserbehälter (GW) und Säulenkopf (GT).

3.2.1.1 Atmosphäre

In der verwendeten Edelstahlsäule befand sich über dem Boden ein Luftraum mit 10 cm Höhe, der zusammen mit der konstruierten Glaskuppel und dem Säulenkopf den Atmosphärenraum bildete. Die Glaskuppel hatte an der Oberseite 3 Öffnungen mit Schraubverbindungskappen GL14 (**Abb. 10 b**) und an der Unterseite einen Normplanflansch (DN 150), wodurch sie an den Säulenkopf mit einem Schnellverschluss gasdicht angeflanscht werden konnte. Die beiden äußeren Verschraubungen dienten als Ein- und Ausgang für den Luftstrom über die Bodenoberfläche durch die künstliche Atmosphäre (**GT**). Hierzu wurden 2 an der Unterseite perforierte halbmondförmige Gebläsestangen, welche an die Säuleninnenseite angepasst waren, in 1 cm Höhe über dem Boden mittels Silikon-Dichtung mit PTFE-Stulpen (Fa. Schott, Mainz) und der GL14 Verschraubung in der Glaskuppel fixiert. Mit dieser Anordnung sollte ein laminares Strömungsprofil über dem Boden erzeugt werden, indem am Ausgang die Luft aus der Atmosphäre angesaugt wurde. Der einzige Zugang zum Gasraum (Atmosphäre) war über die zweite Gebläsestange und die hier vorgeschaltete Luftkonditionierung (**Abb. 11, AF**) gegeben. Die Luftkonditionierung erfolgte durch Intensivwaschflaschen (250 mL), welche schichtweise mit Silikagel (Fa. Merck, Darmstadt), mit Sikapent (Fa. Merck, Darmstadt) und Aktivkohle gefüllt waren. Im ersten Versuch war am Säulenausgang noch ein Flowmeter in den Luftstrom geschaltet, welcher aber aufgrund eines sehr hohen Strömungswiderstands im zweiten Versuch durch ein Senkkörperdurchflussmesser am Luft-

konditionierungseingang ausgetauscht wurde. In dem aus der Säulenatmosphäre gesaugten Luftstrom (100 mL min^{-1}) wurden, gesteuert über verschiedene Magnetventile (**Abb. 11, VM_x**), vor der Adsorption der organischen Bestandteile der Luft auf die Thermodesorptionsrohre (**Abb. 11, TDT**) die Luftfeuchte und die Temperatur bestimmt. Im zweiten Versuch wurde außerdem ein Luftentfeuchter (**Abb. 11, C**) und nachgeschaltet ein weiterer Temperatur-/ Luftfeuchtesensor (**Abb. 11, RH/T**) eingebaut. Das entstandene Kondensat konnte am unteren Ende des Entfeuchters gesammelt und somit auf möglicherweise gelöste organische Komponenten untersucht werden. Für die kontinuierliche Beprobung der Atmosphäre, auch während der Außenluftmessung, wurde eine zweite Pumpe (**Abb. 11, P**) in das System integriert. Die Luftbeprobung sowie der Gesamtluftstrom wurden von einem Desaga-Gasprobennehmer (Typ GS 301, Fa. Desaga GmbH, Wiesloch) übernommen. Hierbei handelt es sich um eine Pumpe mit Flowcontroller und Probenrevolver für 10 Thermodesorptionsrohre. Jedes Thermodesorptionsrohr kann separat zeitlich und entweder volumen- oder volumenstromfixiert programmiert und beprobt werden. Der Gesamtvolumenstrom wurde vollständig über die Thermodesorptionsrohre geleitet, um eine möglichst hohe Nachweisempfindlichkeit zu erreichen. Die Lufttemperatur über der Bodensäule wurde mittels Temperaturfühler (Pt-100) kontinuierlich erfasst.

3.2.1.2 Boden

Als Versuchsboden wurde, wie in **3.1** bereits beschrieben, eine saure Braunerde vom Standort Kaldenkirchen-Hülst (Bodenparameter s. **3.5**) verwendet. Die Entnahme der Bodensäulen und deren Präparation ist in **3.2.2.1** beschrieben. Die Bodenkerne hatten eine Länge von 60 cm und einen Durchmesser von 20 cm. In der Versuchsanlage stand die Bodensäule durch den Säulenfuß (**Abb. A-58, Nr. 17**) und den Grundwasserbehälterdeckel mit Quetschdichtung (**Abb. A-58, Nr. 10+19**) fixiert etwa 62 mm im gasdichten Grundwasserbehälter (**Abb. A-58, Nr. 16**). Die Bodenfeuchte konnte in zwei Höhen (20 u. 40 cm unter GOK) mittels TDR-Sonden (Time Domain Reflectometry, Typ Trime FM, Fa. IMKO Micromodultechnik GmbH, Ettlingen) manuell einmal täglich ausgelesen werden. Die TDR-Methode basiert auf der Messung der Dielektrizitätskonstanten des Bodens und des daraus resultierenden Feuchtigkeitsgehaltes (Volumenprozent=Vol%). Die Bodentemperatur wurde als konstant und gleich der Raumtemperatur angenommen, da die Bodensäule vor Versuchsbeginn lange genug in der temperierten Umgebung stand. Allerdings wurde die Bodentemperatur im obersten Zentimeter der Bodenoberfläche gemessen, um eventuelle Temperaturunterschiede durch Verdunstung erfassen zu können (**Abb. 11, T**). Neben diesen Parametern war die Säule auch für die Entnahme von Bodengas vorbereitet. Hierzu wurde der Stahlmantel in 10 cm Abständen mit kleinen Bohrungen ($\varnothing 2 \text{ mm}$) versehen und diese mit fungizidfreiem Silikon (Sista F109 Silikon-Fugendichter, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf) versiegelt. Zur Gasprobennahme wurden diese Septen mit einer 20 cm langen Edelstahlnadel durchstoßen, wobei der Hohlraum der Nadel mit einer Edelstahlseele vor Verstopfung mit Bodenteilchen geschützt war. Diese wurde nach der Injektion vorsichtig entfernt. Mit einer Gasspürpumpe (Typ accuro, Fa. Dräger Sicherheitstechnik GmbH, Lübeck) und einem Adsorbensröhrchen (**3.4.1.1.2**) zwi-

schen der Handpumpe und der Edelstahlkanüle konnte Gas aus dem Boden beprobt werden. Alle weiteren Bodenparameter wurden erst nach dem Versuch bestimmt.

3.2.1.3 Grundwasser

Der simulierte Grundwasserleiter bestand aus einem zylindrischen Edelstahlbehälter, welcher gasdicht verschlossen werden konnte (**Abb. 10 b, GT u. Abb. A-58, Nr. 16**). In diesem Behälter wurde die Bodensäule zentriert und mit dem Säulenfuß, dem Grundwasserbehälterdeckel und dem Quetschring gasdicht verschlossen. Zwischen den Bauteilen befanden sich O-Ringe aus Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (Perbunan N, NBR) zur Abdichtung der einzelnen Metallbauteile gegeneinander. Der Grundwasserbehälter wurde von einem CaCl_2 -Lösungsstrom (10 mM) von unten nach oben durchflossen. Hierzu war zentral unter der eingebauten Bodensäule im Boden des Behälters eine $\frac{1}{2}$ "-Öffnung mit einem Regulierventil als Zulauf eingebaut. Durch eine Pumpe wurde hierdurch aus einem Vorrat Grundwasser in das Behältnis gepumpt. Der Ablauf konnte durch 4 im 90° Winkel angeordnete $\frac{1}{4}$ "-Überläufe zurück in den temperierten Grundwasservorrat (**Abb. 11, WT**) erfolgen. Mit Hilfe dieser Konstruktion konnte die Höhe des Grundwasseranstaues an der Bodensäule durch Variation der Überlaufhöhe im Grundwasserbehälter frei gewählt werden. Durch den Einbau eines Prellbleches über der Eintrittsöffnung und die Verwendung einer feinmaschigen Edelstahlgaze konnte eine Ausspülung des Bodens durch den Wasserstrahl verhindert werden. Es war zu jeder Zeit ein Anschluss des kontaminierten Grundwassers an den Bodenkörper gewährleistet. Die Wassertemperatur konnte durch Einsatz eines Temperaturfühlers (Pt-100) unmittelbar an der Säule bestimmt werden. Eingestellt wurde diese durch Variation der Kühlmanteltemperatur am Grundwasservorrat. Der Kühlmantel sowie der Luftentfeuchter für den Gasraum wurden über einen Umlaufkühler (Typ FE 1100, Fa. Julabo, Seelbach) bei einer Betriebstemperatur von $7,3^\circ\text{C}$ gefahren. Dieses entspricht einer Wassertemperatur im Inneren der Grundwasserbehälters von $11,4^\circ\text{C} \pm 0,8^\circ\text{C}$ bzw. $9,4^\circ\text{C} \pm 0,4^\circ\text{C}^1$. Um Kälteverluste gering zu halten und Kondenswasserprobleme zu vermeiden, wurden der Vorratstank sowie alle Schlauchverbindungen zum Grundwasserbehälter mit Isoliermänteln (Typ Armaflex AF, Fa. Armcell, Leutkirch) versehen. Der Grundwasservorrat wurde zur indirekten Protokollierung der Evaporation auf eine Waage gestellt und verfügte außerdem im zweiten Versuch über ein Steigrohr mit volumetrischer Skala. Neben dieser Ausstattung war noch die Möglichkeit zur Probennahme und eventuellen Nachdosierung des zu untersuchenden Stoffes am Grundwasservorrat gegeben. Hierzu wurde in der Mitte des Vorrats eine Edelstahlkanüle mit Luer-Verschluss und daran angeflanschem 3-Wegehahn mit T-Bohrung aus PTFE (CS-Chromatographie, Langerwehe) durch ein Septum gestochen und mit Silikon abgedichtet. Eine Probenahme von Grundwasser konnte so ohne Substanzverlust an die Außenluft vorgenommen werden.

¹ Im zweiten Versuch lag eine höhere Grundwasserwechselrate vor, was eine niedrigere Grundwassertemperatur im Grundwasserreservoir zur Folge hatte.

3.2.1.4 Datenerfassung und Steereinheit

Die Datenerfassung und Steuerung der Probenahme erfolgte über ein PC-gestütztes Datenerfassungssystem (Typ PCI-20.000, Fa. Intelligent Instrumentation, Leinfelden), wie bereits bei STORK (1995) beschrieben. Es wurden verschiedene Parameter wie Luftfeuchte, Lufttemperatur, Bodentemperatur und die Grundwassertemperatur erfasst (**Abb. 11**). Erstmals wurde die Datenerfassung auch zur Prozesssteuerung eingesetzt. Im Säulenversuch konnte die Luftprobenahme über eine PC-Steckkarte (TYP PCI-20.048 mit 48 I/O Kanälen) gesteuert werden. Die erfassten Daten wurden alle 24 h in Form einer AFD-Datei (ASCII-Format) auf dem PC abgelegt und konnten nachfolgend in Microsoft® Excel importiert und dort weiterverarbeitet werden. Alle Daten wurden im 5 min Takt aufgezeichnet und mit entsprechendem Datum und Uhrzeit abgespeichert.

3.2.2 Versuchsbeschreibung

Mit der in 3.2.1 beschriebenen Säulenversuchsanlage wurden zwei Versuche mit kontinuierlicher Luftbeprobung durchgeführt. Im ersten Versuch wurde MTBE verwendet, im zweiten Versuch $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE und MTBE. Zunächst wurden im November 1997 Bodensäulen entnommen (3.2.2.1), diese konditioniert und vor dem Versuch in die Anlage eingebaut. Nach einer Versuchslaufzeit von 14 Tagen wurde der Versuch beendet und endbeprobt (3.2.2.4). In **Abb. 11** ist die Funktionsweise der Versuchsanlage dargestellt.

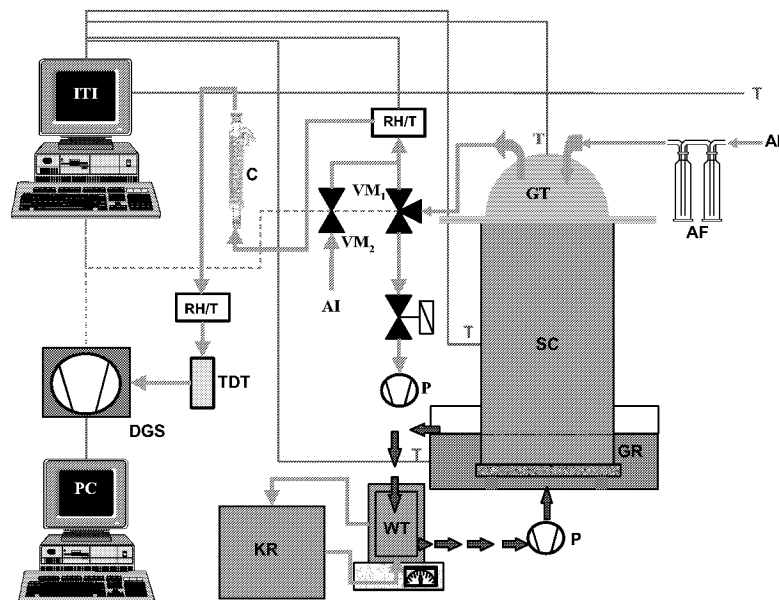


Abb. 11: Schema des Versuchsaufbaus der neuen Säulenversuchsanlage für die kontinuierliche Luftvolumenstrombeprobung über einer ungestörten Bodensäule mit simulierten Grundwasseranstrau.
(AF = Aktivkohle- und Trockeneinheit, AI = Luftzufuhr, C = Luftentfeuchter, DGS = Desaga-Gasprobennehmer, GR = Grundwasserbehälter, GT = Säulenkopf, ITI = Datenerfassung, KR = Umlaufkühler, P = Pumpe, PC = Datenspeicher, SC = Bodensäule, RH/T = Feuchte-/Temperatursensor, T = Pt-100, TDT = Thermodesorptionsrohre, VM_x = Magnetventil, WT = Grundwasservorrat)

Hierbei sind die Steuerleitungen durch das PC-System (ITI) mit gestrichelten Linien, die erfassten Parameter mit durchgezogenen Linien und die Stoffflüsse mit Pfeilen (Luftstrom; Grundwasserfluss; Kühlmittel) dargestellt.

3.2.2.1 Bodensäulenentnahme

Im November 1997 wurden 4 Bodensäulen am Standort Kaldenkirchen/Hülst (3.5) mittels eines Handhydraulikzylinders und eines bodenankerfixierten Widerlagers entnommen. Hierzu wurden zunächst zwei 3 m lange Schraubbodenanker im Abstand von 1,9 m bis zu einer Tiefe von 1 m in den Boden eingetrieben. Diese fixierten einen Doppel-T-Träger aus Stahl, welcher als Widerlager für den Hydraulikzylinder diente. Die leeren Edelstahlsäulen wurden gleichmäßig und senkrecht unter dem Stahlträger angeordnet. Mit einer Druckplatte und dem Hydraulikzylinder wurden die Edelstahlsäulen senkrecht in den Boden getrieben.



Abb. 12: Entnahme der ungestörten Bodensäulen mit einem Handhydraulikzylinder und Bodenankerfixierten T-Trägerwiderlager in Kaldenkirchen/Hülst am 26.11.1997.

Nachdem der erste Stahlzylinder fast vollständig im Boden versenkt worden war, wurde bei den weiteren Zylindern analog verfahren. Abschließend wurden alle so gewonnenen Bodensäulen per Handaushub freigelegt und an der Unterseite vom Unterboden abgeschert. Sie wurden in das Freigelände (Kontrollbereich) des Instituts für Radioagronomie transportiert und für die Säulenversuche vorbereitet, gelagert und einige Wochen vor dem Versuchsbeginn konditioniert. Um einen sicheren Stand in der Versuchsanlage, eine geringe Bodenausspülung im simulierten Grundwasseranstau und den nötigen Kapillaranschluss des Bodenmonoliten zu gewährleisten, wurde der Unterboden vorsichtig plangeschnitten. Die so präparierte Säule wurde auf eine Bodenplatte mit einer Edelstahl-Gaze (Maschenweite 40 µm, Fa. Kaldenbach, Berlin) und überschichtetem Quarzsand (Höhe 2-5 mm, Ø 40-70 µm, SiLibeads Typ S, Fa. Lindner, Warmensteinach) gestellt. Bei der Säulenkonditionierung wurden die Säulen mit 3

mm d⁻¹ CaCl₂-Lösung (10 mM) zur Sättigung des Bodens mit Wasser und zur Kolloidstabilisierung beregnet. Dieses wurde mehrmals wiederholt, bis sich eine gleichmäßige Perkolatmenge pro Zeiteinheit eingestellt hatte und somit von einer Sättigung des Bodens mit Feuchtigkeit ausgegangen werden konnte.

3.2.2.2 Versuchsvorbereitungen

Die konditionierte Bodensäule wurde spätestens 1 Woche vor dem ersten Versuch in die Anlage eingebaut und unmittelbar einem Grundwasseranstaup, jedoch zunächst ohne Kontamination, ausgesetzt. Aufgrund von Fertigungsmängeln am Säulenfuß und dadurch verursachte Korrosion wurde im zweiten Versuch der Einbau der Bodensäule erst 2 Tage vor Versuchsstart vorgenommen. Darüber hinaus wurden der Säulenfuß am Übergang zur Bodensäule mit Silikon (Typ Sista F109) abgedichtet und alle Bauteile, die mit Wasser im Kontakt standen, nach Reinigung mit VA-Stahlwolle mit Teflon-Spray (Klinger flon, Fa. Klinger, Idstein) inertisiert. Mit einer Spezialtragevorrichtung wurden die Säulen manuell in den Grundwasserbehälter gesetzt und mit den anderen Bauteilen verschraubt, sowie alle Nahtstellen von außen mit Silikon nochmals abgedichtet. Abschließend wurden die TDR-Sonden eingebaut und ebenfalls mit Silikon verklebt. Unmittelbar nach dem Zusammensetzen der Anlage wurde mit dem Grundwasseranstaup begonnen. Hierzu wurde über den Vorratstank (**Abb. 11, WT**) das System mit 3,6 L bzw. 3,75 L CaCl₂-Lsg. (10 mM) geflutet, bis erste Lösung aus dem Überlauf zurückfloss.

3.2.2.3 Versuchsdurchführung

Nach dem Zusammenbau der Versuchsanlage wurde zunächst 1-2 d lang der Versuch ohne eine Kontamination des Grundwassers durchgeführt. Hierbei konnten die Blindwerte der Luftproben gewonnen und das System auf seine Funktionsfähigkeit und Dichtigkeit hin überprüft werden. Zur Applikation wurden im 1. Versuch mit einer Glasspritze 970 µL nicht markiertes MTBE über den 2/3 Wegehahn in den Grundwasservorrat appliziert und die Spritze mehrfach mit dem Grundwasser gespült ($c_{\text{MTBE}} = 198 \text{ mg L}^{-1}$).

Im 2. Versuch wurden zunächst 20 mL Applikationslösung aus 555 µL nicht radioaktivem MTBE und aus 2 mL [α, α' -¹⁴C]-MTBE (34,7 kBq mL⁻¹) in 10 mM CaCl₂-Lsg. in einem Messkolben angesetzt ($c_{\text{MTBE}} = 110 \text{ mg L}^{-1}$). Der Inhalt des Kolbens wurde mit einer Glasspritze in den Grundwasservorrat injiziert. Es erfolgte sowohl ein mehrfaches Spülen des Kolbens als auch der Spritze mit dem Grundwasser, um das MTBE möglichst vollständig zu überführen. Die verbliebene Menge an MTBE in der Spritze sowie in den Dekontaminationslösungen wurde im LSC auf ihre Radioaktivität vermessen, um die nettoapplizierte Menge an MTBE/[α, α' -¹⁴C]-MTBE festzustellen. 24 h nach der Applikation wurde die erste Grundwasserprobe entnommen. Alle Grundwasserproben wurden im LSC vermessen und der Verlust an MTBE bestimmt (**3.4.2.1.2**). Mit Hilfe des Gaschromatographen/Massenspektrometers (GC/MSD) (HP 6890/ HP 5973, Hewlett Packard, Ratingen) (**3.4.2.2**) und der Radio-HPLC (**3.4.2.3**) wurden die Proben aufgetrennt und analysiert.

Die Luftbeprobung erfolgte mit einem PC-gesteuerten Desaga-Gasprobennehmer. Dieser verfügte über einen Probenrevolver mit jeweils 10 Thermodesorptionsrohren (**3.4.1.1.2**). Hierbei war die Probennahme so geschaltet, dass der Gasraum über der Bodensäule durchgängig mit 100 mL min^{-1} durchflossen wurde. Jedoch erfolgte die Beprobung nur an 21,6 h (90 %) eines Tages; 2,4 h (10 %) am Tag wurde jeweils eine Referenzaußenluftprobe über eine Schaltung der Magnetventile (**VM_{1,2}**) genommen. Über jedes Thermodesorptionsrohr wurde der Luftstrom 2 h 20 min geleitet. Alle 24 h wurden dann der Probenrevolver ausgetauscht und die Volumenströme und die Beprobungszeiten jedes Adsorptionsrohres auf einen PC übertragen und gespeichert. Die Adsorptionsrohre wurden nachfolgend durch thermische Desorption mit dem GC/MS (**3.4.2.2.3**) auf die Zusammensetzung der künstlichen Atmosphäre hin untersucht. Bei Bedarf wurde auch die Luftkonditionierung ausgetauscht, spätestens jedoch alle 3 Tage. Im zweiten Versuch wurde zusätzlich das Kondensat aus dem Luftentfeuchter (**Abb. 11, C**) vor der Adsorptionseinheit (**TDT**) täglich abgelassen und im LSC vermessen. Anschließend wurde über die Datenerfassung das Versuchsprogramm neu gestartet. Alle 24 h erfolgte erneut ein Wechsel.

3.2.2.4 Versuchsende

Nach dem letzten Probenwechsel wurde sofort die Grundwasserzirkulation unterbrochen, die verbliebene Lösung abgelassen und die Radioaktivität im LSC bestimmt. Anschließend wurde die Glaskuppel mit allen Anschlüssen entfernt und die Säulenanlage zerlegt, bis die Bodensäule mit Säulenfuß frei im Grundwasserbehälter stand. Mittels des Tragegestells wurde die Säule aus der Versuchsanlage entnommen. Sofort wurden mit einer Handbohrsonde ($\varnothing 50 \text{ mm}$, Länge 30 cm, Fa. Humax, Luzern) 3 Bodenkerne entnommen und in flüssigem Stickstoff (N_2) eingefroren, um gasförmige Verluste von MTBE während der Aufarbeitung zu verhindern. Um eine Länge von insgesamt 60 cm zu beproben, wurde durch die vorhandenen Bohrlöcher mit einer $\varnothing 35 \text{ mm}$ Handbohrsonde der Rest des 60 cm Bodenmonoliths beprobt und ebenfalls in flüssigem N_2 eingefroren. Der verbliebene Boden der Bodensäule wurde mehrere Tage im Freigelände des ICG-5 getrocknet und dann entsorgt.

Die Bodenkerne wurden mit einem Winkelschleifer mit Steintrennblatt (Typ EW7115S, Metabo; Nürtingen mit Klingspor C24 Trennschleifscheibe Stein) im gefrorenen Zustand in 10 cm Segmente zerteilt. Die Segmente wurden dann im gefrorenen Zustand mit CaCl_2 -Lsg. (10 mM) überschichtet und extrahiert (**3.4.1.4.3**).

3.3 Lysimeterversuch mit Windkanal

Nach den Abbaustudien und den Säulenversuchen wurde ein „Scale-up“-Versuch zum Transport von [^{14}C -U]-MTBE nach Grundwasserkontamination unter feldnahen Bedingungen in der Windkanalanlage des Institutes für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie durchgeführt. Hierzu wurden die Erkenntnisse aus den vorangegangenen Untersuchungen für die Versuchsdurchführung dieser Studie unter einmaligen, nicht wiederholbaren Bedingungen herangezogen. Insbesondere die Dauer des Versuches wurde so abgeschätzt. Das Gesamtkonzept und die Leistungscharakteristik des Windkanals sind in **3.3.2** beschrieben.

Der Windkanal wurde bisher für Verflüchtigungsstudien von höhermolekularen organischen Verbindungen wie Pflanzenschutzmitteln oder polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Agrarökosystem nach Applikation auf Pflanzen oder Boden verwendet (STORK, 1995; STORK ET AL., 1998; OPHOFF ET AL., 1996; OPHOFF, 1998). Um leichtflüchtige niedermolekulare Kohlenwasserstoff-Verbindungen zu untersuchen, musste der High-Volume Sampler (HVS) am Windkanalausgang modifiziert werden (**3.3.1.1**). Für Bodengasmessungen und einen Grundwasseranbau musste das Lysimeterkonzept (FÜHR & HANCE, 1992; FÜHR ET AL., 1998) umgekehrt werden und ein begehrbarer Außenbehälter mit einer gasdichten Lysimeterwanne angefertigt werden (**3.3.1.1.3**).

3.3.1 Neukonzeption

3.3.1.1 Luftbeprobung

Die Luftbeprobung des Windkanals erfolgte mit verschiedenen Sonden, deren Dimensionierung an die DIN-Normen zur Emissionsmessung in Industriekaminen angelehnt war (VDI, 1981). Vor der eigentlichen Luftsammlung im Abluftturm des Windkanals (**Abb. 16**) wurde eine intensive Luftvermischung mit entgegengesetzt angestellten Einbauten (Verwirbelungskörper) angestrebt, welche für eine repräsentative Luftbeprobung notwendig war (STORK, 1995). Die Luftbeprobung konnte in 2 verschiedenen Modi durchgeführt werden. Zum einen mit einer isokinetischen (geschwindigkeitsgleichen) Luftsammlung bei automatischer Windgeschwindigkeitsregelung und zum anderen mit einer konstanten Aliquotentnahme.

3.3.1.1.1 High Volume Sampler Erweiterung

Der von STORK (1995) in Anlehnung an die Richtlinien des Verbandes Deutscher Ingenieure (VDI) konzipierte High Volume Sampler (HVS) zur kontinuierlichen, repräsentativen Luftbeprobung wurde unter Nutzung der ^{14}C -Tracertechnik zur quantitativen Abscheidung von verflüchtigten organischen Umweltchemikalien und ihrer Metaboliten aus dem Agraröko-

system eingesetzt. Für die Bestimmung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen (VOC) musste die Adsorbereinheit ausgetauscht werden. Mit einer Drehschieberpumpe (Fa. Rietschle, Schopfheim) wurde in 24 h Sammelintervallen bei einem Volumenstrom von $13,3 \pm 3,6 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ein Gesamtprobenvolumen von $319,2 \pm 87,1 \text{ m}^3$ gesammelt und im Labor untersucht. Der Gesamtvolumenstrom des Windkanals lag bei $283,7 \pm 17,1 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$. Somit wurde mit dem HVS ein Aliquot von 3,5 - 8,1 % aus dem Hauptluftstrom entnommen. Da in der Studie nicht mit partikelgebundenen Rückständen in der Abluft gerechnet werden musste, konnte auf den Einsatz des isokinetischen Sensors zur Probenmengensteuerung verzichtet werden. Zur Verringerung von Kontaminationsverlusten wurden sehr kurze Probenwege eingehalten und nur Edelstahl und Glas als Materialien verwendet.

Zur Vermeidung einer Verunreinigung der Aktivkohle mit Bodestaub wurde ein Glasfaserfilter mit einer hohen Abscheideleistung (**Abb. 13 GF**, Typ MN GF5, Ø 185, Fa. Macherey & Nagel, Düren) der Adsorbereinheit vorgeschaltet. Die Adsorbereinheit selbst bestand aus einer Glaskartusche (**C**, Ø 95 mm, h = 15,7 mm), welche mit 400 g Aktivkohle (2,5 mm Körnung, Fa. Merck, Darmstadt) gefüllt war. Um bei den hohen Volumenströmen einen Austrag an beladenem feinen Aktivkohlestaub zu verhindern, wurde der Boden der Glaskartusche mit einem Glasfaserfilter abgedeckt und dieser dann mit der Aktivkohle überschichtet. Zum Nachweis von verflüchtigtem MTBE und seiner Metabolite wurde ohne weitere Probenaufarbeitung und die damit verbundenen Verluste der HVS um eine zusätzliche Probennahmeeinheit (**TDT, Abb. 13**) erweitert. Hierzu war zentral oberhalb der Adsorberkartusche eine Sonde angebracht, welche über eine Edelstahlleitung nach außen führte. Die Dimensionierung dieser Sonde wurde eng an die Richtlinien des VDI angelehnt. Die Beladung der 4 Thermodesorptionsrohre erfolgte mit einem maximalen Luftstrom von 400 mL min^{-1} über den Verteiler (**V1, Abb. 13**). Mit einer Membranpumpe (**MP**, Typ 200, Fa. WISA) wurden über einen weiteren Verteiler (**V2**) diese Röhrchen beladen. Der Volumenstrom wurde mit Restriktionskapillaren (**RK**, Ø_{ID} = 100 µm, L=80 mm) auf $12,1 \text{ mL min}^{-1}$ pro Rohr begrenzt (0,06 ‰ des HVS-Luftstroms). Das Luftsammelintervall betrug ebenfalls 24 h. Die Analyse erfolgte dann mit der Thermodesorptions-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (**3.4.2.2.3**). Die Güte der Sammeleffizienz dieser neuen Adsorbereinheit wurde in 4 Validierungsversuchen überprüft (**3.3.1.1.2**).

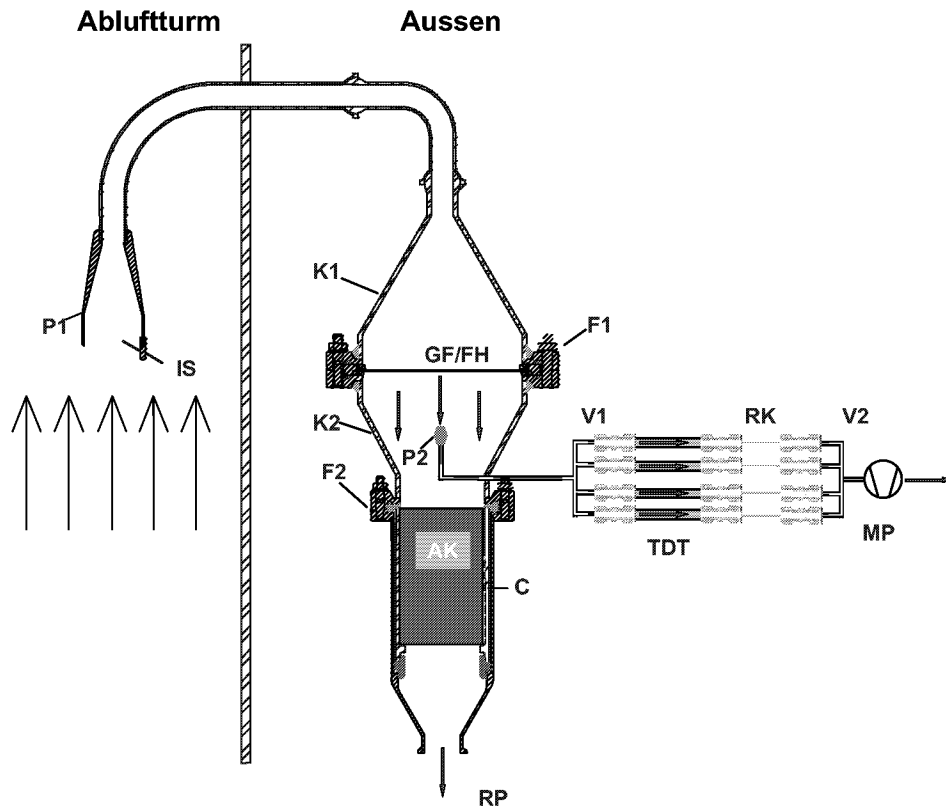


Abb. 13: Anordnung des erweiterten High-Volume-Samplers im Abluftturm (s. Abb. 16) des Windkanals (modifiziert nach STORK (1995)).

AK = Aktivkohle; **C** = Glaskartusche; **F1/F2** = Flansch; **FH** = Filterhalter; **GF** = Glasfaserfilter; **K1/2** = Kegel; **IS** = Isokinetischer Sensor; **MP** = Membranpumpe; **P1/2** = Sonde; **RK** = Restriktionskapillare; **RP** = Drehschieberpumpe; **TDT** = Thermodesorptionsrohre; **V1/2** = Verteiler

3.3.1.1.2 Validierung des High Volume Sampler

In Anlehnung an die Versuche von WITTE (1993) und STORK (1995) zur Validierung der Abscheideleistung von Dämpfen wurden 4 Versuche mit ^{14}C -markiertem MTBE auf den neuen Aktivkohlekartuschen durchgeführt. In einem Verdampfungssystem, bestehend aus einer Heizungseinheit für den Nebenluftstrom, einem Glasverdampfer mit Einlass, einer Gasuhr und einem T-Anschlussstück an den HVS, wurde bei einer Temperatur von 60 °C ^{14}C -markiertes MTBE verflüchtigt.

Die Probenahmebedingungen waren in den Validierungsuntersuchungen gleich denen im Lysimeterversuch, jedoch war der Einlass des HVS nicht an den Windkanal gekoppelt, sondern direkt an das Verdampfersystem. Über dieses System wurde auf kurzem Wege mit einem Nebenluftstrom ^{14}C -markiertes MTBE in den Hauptluftstrom zudosiert. Die Lufttemperaturen am HVS und am Verdampfer wurden notiert bzw. auf der Datenerfassung gespeichert. Zur Bestimmung der Effektivität des neuen HVS wurden bei aktiviertem Luftstrom mit einer Hamilton-Spritze 100 µL einer CaCl_2 -Lösung (10 mM) mit gelöstem ^{14}C -markiertem MTBE (ca. 500 kBq) durch ein Septum am Einlass in den Verdampfer appliziert. Die Spritze wurde nach der Applikation mit einem Septum an der Nadelspitze abgedichtet und im Labor nacheinander mit CaCl_2 -Lsg. (10 mM) und Methanol dekontaminiert. Nach 24 h wurde der Versuch abgebrochen. Alle Bestandteile des HVS und des Verdampfers wurden separiert und mit Methanol dekontaminiert. Alle Dekontaminationslösungen wurden auf den Radioaktivitätsgehalt (LSC) untersucht. Die Aktivkohle aus dem HVS wurde von Hand gemörsert, 5 Aliquote à 250 mg entnommen, zu einem Pellet mit Zellulose gepresst und im Oxidizer verascht. Ebenso wurde mit dem in Stücke geschnittenen (je ca. 70 mg) Glasfaserfilter verfahren. Darüber hinaus wurden neben der Aktivkohlekartusche auch 4 Thermodesorptionsrohre über die eingebaute Sonde parallel beprobt. Drei dieser Rohre wurden mit der Thermodesorptions-GC/MS untersucht (**3.4.2.2.3**), das 4. Rohr wurde separiert und die Adsorbentien ebenfalls verascht. Die Bilanzen der Versuche sind in **4.3** dargestellt.

3.3.1.1.3 Medium Volume Sampler

Neben der kontinuierlichen Bestimmung von verflüchtigtem MTBE im HVS konnte mit der Windkanalanlage direkt die Biomineralisationsrate des applizierten [^{14}C -U]-MTBE im Medium Volume Sampler (MVS) (STORK, 1995) bestimmt werden. Dieses effektive Luftsammlersystem (STORK, Patent Nr. 4319914, Deutsches Patentamt, München) stellt ein leistungsfähiges, mit einer hohen Nachweisempfindlichkeit und einfachen Probenaufarbeitung arbeitendes Werkzeug zur selektiven Bestimmung von $^{14}\text{CO}_2$ in der Außenluft dar. In Anlehnung an ASTM (2001) wurde mit einer Hakensonde im Abluftturm ein Aliquot aus dem Hauptluftstrom mit einer maximalen Sammelrate von 3,5 L min⁻¹ entnommen (ca. 0,04 %). Um ausschließlich $^{14}\text{CO}_2$ zu bestimmen, musste der Luftstrom zunächst mit 2 Edelstahl-XAD-4-Kartuschen (polymeres Adsorberharz für ein breites Spektrum an organischen Verbindungen, Fa. Amberlite Sigma, Deisenhofen) von ^{14}C -markierten organischen Verbindungen gereinigt

werden. Aufgrund des im Vergleich zu anderen Verfahren sehr hohen Volumenstroms musste für die quantitative Absorption von $^{14}\text{CO}_2$ als Carbamat eine spezielle, gekühlte Gasintensivwaschflasche (GIW), gefüllt mit 2-Methoxy-propylamin (60 mL, CarboSorb E, Fa. Canberra Packard, Frankfurt), verwendet werden. Die intensive Kühlung verhindert den Verlust des leicht flüchtigen Amins, welches sich durch die Außentemperatur und die Reaktionswärme aufheizt. Um bei den niedrigen Temperaturen ($-40\text{ }^{\circ}\text{C}$) ein Ausfrieren von Wasser in der Sinterplatte der GIW zu verhindern, wurde die Luft vor Eintritt in die GIW zunächst über Silikagel und dann über Phosphorpentaoxid (Sicapent, Fa. Merck, Darmstadt) absolut getrocknet. Die maximale Sammeldauer betrug 48 h. Da eine sehr niedrige Biomineralisierung erwartet wurde, erfolgte der Wechsel der Absorber zunächst alle 24 h und zum Ende des Versuches alle 48 h. Durch eine 2fache Anordnung der MVS-Einheit konnte eine kontinuierliche Beprobung durch einfaches Umlegen eines Dreiwegehahns gewährleistet werden. Zur Bestimmung der Biomineralisierung wurde die Absorberlösung aus der GIW abgelassen und mit 5 mL Carbosorb E gespült. Für die Vermessung im LSC wurde die Menge an verbliebenem Absorber gravimetrisch bestimmt, im Verhältnis 1:1 mit Szintillator-Cocktail (Permafluor E⁺, Fa. Canberra Packard, Frankfurt) versetzt und vollständig vermessen. Die Trockeneinheiten wurden bei Bedarf (Anzeige durch Indikatorumschlag), spätestens jedoch alle 7 d ausgetauscht. Die Extraktion der XAD-4 Kartuschen erfolgte über 4 h mit 270 mL Methanol in einer speziellen Soxhlet-Apparatur. Die Radioaktivität des Extraktes wurde im LSC bestimmt. Vor der Wiederverwendung der Kartuschen wurde das Adsorberharz zunächst im Luftstrom vorgetrocknet und dann 24 h im Trockenschrank bei ca. $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ getrocknet.

3.3.1.2 Lysimeteraufbau

Um am Windkanallysimeter einen Grundwasseranstau zu simulieren und eine ausreichende Erreichbarkeit der im Lysimeter installierten Sensoren zu gewährleisten, wurde der Außenbehälter des Lysimeters neu konzipiert und erweitert. Hierzu wurde für das $0,5\text{ m}^2$ Lysimeter eine Wanne für die gasdichte Installation im Außenbehälter gefertigt (**Abb. A-60**). Außerdem wurde ein etwa 1 m^3 großer geschlossener Anbau an den eigentlichen Lysimeteraußenbehälter seitlich angeflanscht (**Abb. A-59**). Die neue Außenbehälterkonstruktion (**AL Abb. 14**, Fa. Wolff, Schevenhütte) wurde im Grundwasserbereich (**GW, LW Abb. 14**) auf Dichtigkeit geröntgt, um Haarrisse zu detektieren. Die Lysimeterwanne verfügte über einen höhenverstellbaren Ablauf (**Nr. 2,3,4 Abb. A-60**) und einen auf der gegenüberliegenden Seite montierten Zulauf (**Nr. 5 Abb. A-60**). Die Abdichtung zum Außenbehälter erfolgte über eine 15 mm breite selbstklebende PTFE-Banddichtung (Fa. Seybold, Düren) und Atmosit-Dichtmasse (Fa. Teroson, Heidelberg). Das Lysimeter wurde in die mit Edelstahlgaze und Quarzsand präparierte gasdichte Wanne gestellt. Für die Gasdichtigkeit dieses System wurden zwischen Lysimeterunterkante und Wanne ein PTFE-Dichtungsband verlegt und zusätzlich die Fugen mit Silikon ausgefüllt. Mit 4 Spannverschraubungen wurde das Lysimeter auf die Dichtung in der Wanne gepresst. Über die Höhe des Ablaufs wurde die gewünschte Höhe des Grundwassers in der gesättigten Zone des Bodens (0-10 cm) eingestellt. Mit Hilfe einer PTFE-Schlauchleitung zum Grundwasservorrat (**Abb. 15**) wurde kontinuierlich Grundwasser abgesaugt und somit immer der eingestellte Wasserpegel gehalten. Bei einer erwarteten Ver-

dunstung von Bodenwasser aus dem gesättigten Lysimeter wurde über den Kapillaranschluss Grundwasser verbraucht, welches über eine Pumpe aus dem Vorrat nachgeliefert wurde. Über ein eingebautes Steigrohr mit Skala konnte der tägliche Wasserverlust abgelesen werden.

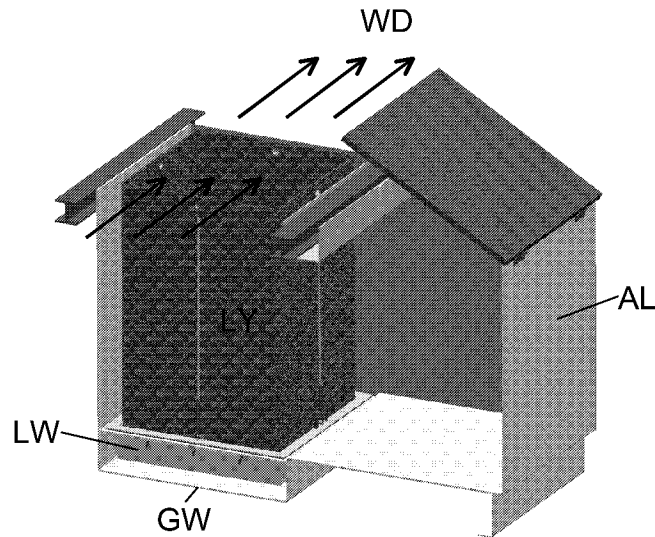


Abb. 14: Schema des neuen Lysimeteraufbaus (0,5 m²-Lysimeter) unter der Windkanalanlage zur Messung des Verbleibs von organischen Stoffen im System Grundwasser/Boden/(Pflanze)/Atmosphäre unter feldnahen Bedingungen.

AL = begehbare Außenbehälter; **GW** = Grundwasserbehälter; **LW** = gasdichte Lysimeterwanne; **LY** = Lysimeter; **WD** = Windrichtung im Windkanal

Die Grundwassertemperatur wurde über den Kühlmantel des Vorratstankes mit einem Umlaufkühler (Typ FE 1100, Fa. Julabo, Seelbach) auf ca. 10 °C geregelt. Über einen PTFE-3-Wege-Hahn mit T-Bohrung konnten Grundwasser nachgefüllt und Proben entnommen werden, und zwar ohne Verlust von gasförmigen ¹⁴C-markierten MTBE. Die Temperatur im Außenbehälter und somit die Bodentemperatur wurde täglich abgelesen. Eine Isolierung des Behälters mit Armaflex-Platten (Fa. Armcell, Leutkirch) sorgte für eine konstante Temperatur des Versuchssystems.

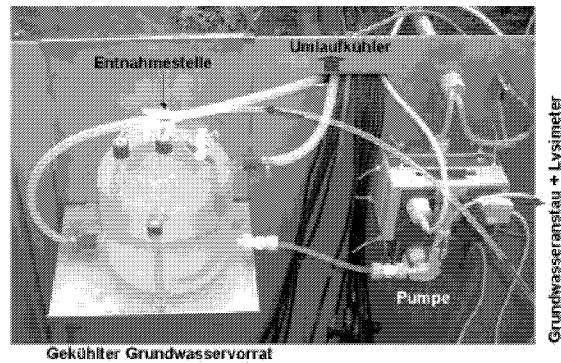


Abb. 15: Abbildung des zirkulierenden Grundwasservorrates in der neuen Lysimeterkonstruktion des Windkanals.

3.3.2 Versuchskonzept

Der Windkanal zur Erfassung von organischen Stoffen in der Umwelt wurde 1994 errichtet und stellte eine Erweiterung des Lysimeterkonzeptes dar (STORK, 1995). Mit diesem Versuchsaufbau gelang erstmals unter Einsatz von radioaktiv markierten Umweltchemikalien in einem Lysimeterversuch eine vollständige Radioaktivitäts- und Massenbilanz. Der gläserne Windkanal wurde über einem 0,5 m² Lysimeter errichtet, einem Standardwerkzeug für die Untersuchung von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt (FÜHR ET AL., 1998). Mit einer direkten Luftbeprobung wurden nun Verflüchtigungs- und Biomineralisierungsprozesse unter feldnahen Bedingungen erforschbar. Bei STORK (1995) und OPHOFF (1998) finden sich ausführliche Beschreibungen zu Konzeption, Auslegung, Aufbau und Validierung einschliesslich Daten aus umfangreichen Experimenten mit verschiedenen Wirkstoffen und Szenarien. Von OPHOFF ET AL.(1998) konnte in einer kombinierten Feld- und Windkanalapplikation die Übertragbarkeit der Windkanalexperimente auf die Freilandsituation gezeigt werden.

Ein besonderer Vorteil dieser in Europa einzigartigen Versuchsanlage ist die semi-kontinuierliche, direkte Probenahme von verflüchtigten Modellsubstanzen und deren Metaboliten sowie die Erfassung der Biomineralisierung (¹⁴CO₂), welche in Anlehnung an verschiedene VDI – Richtlinien (VDI 1975, VDI 1981) konzipiert wurde. **Abb. 16** zeigt eine schematische Übersicht des Windkanals und der elektronisch erfassten Parameter.

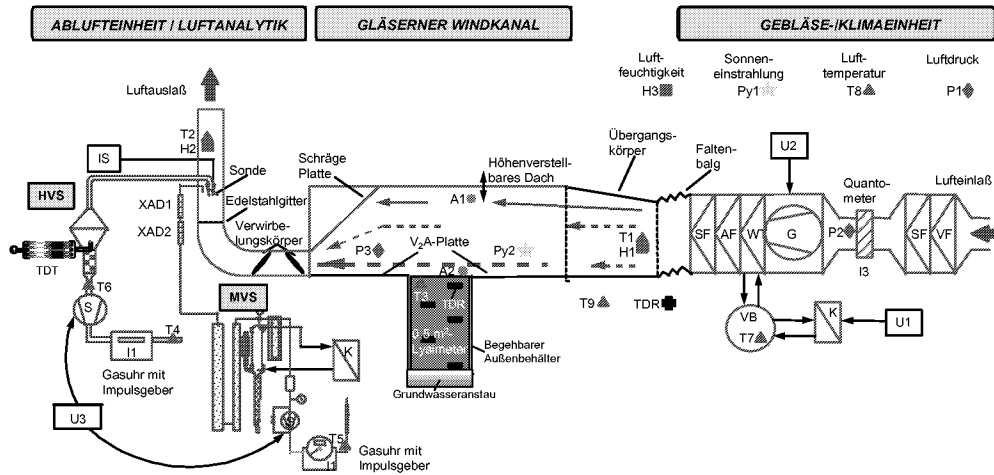


Abb. 16: Schema der Windkanalanlage über einem 0,5 m²-Lysimeter zur Messung des Verbleibs von organischen Stoffen im System Grundwasser/Boden/(Pflanze)/Atmosphäre unter feldnahen Bedingungen (STORK, 1995).

(Abmaße des gläsernen Windkanals: H = 1,1 m, B = 0,7 m, T = 2,7 m)

(A = Anemometer; G = Gebläse, H = Hygrometer; HVS = High-Volume Sampler, I = Impulsgeber, IS = Isokinetischer Sensor; K = Kühler, MVS = Medium Volume Sampler, P = Druckaufnehmer; Py = Pyranometer; S = Pumpe, AF, SF, VF, WT = Luftfilter, T = Temperaturfühler, TDR = Bodenfeuchtesensor, TDT = Adsorbens; U = Umrichter; VB = Kühlmittelbehälter; XAD = Adsorbens)

Die Windkanalanlage besteht aus 3 Hauptbestandteilen: der Gebläse/Klimaeinheit, dem gläsernen Windkanal über einem 0,5 m² Lysimeter und der Ablufteinheit mit Luftsammlertechnik.

Die Gebläse/Klimaeinheit erzeugt über verschiedene Filtertypen und Verwirbelungskörper eine laminare Strömung im Windkanal, welche mit zunehmender Höhe über dem Boden zunimmt (logarithmisches Windprofil) (STORK, 1995; OPHOFF, 1998). Diese Strömung ist den natürlichen Verhältnissen im Feld angepasst und wird bei STORK (1995) eingehend diskutiert. Sowohl die Windgeschwindigkeit als auch die Lufttemperatur können auf verschiedene Weisen in der Windkanalanlage geregelt und gefahren werden. Die Windgeschwindigkeit ist wahlweise von einem Festwert (interne Regelung in Prozent der Gebläseleistung bzw. einer festen Windgeschwindigkeit (0,3 – 3,5 m s⁻¹)) oder einer externen Regelung steuerbar. Bei der Externsteuerung kann ein Sollwert von einem Schalenanemometer (TYP Kleinwindgeber 4.3400.10.000, Fa. Thies GmbH, Göttingen) im Freigelände des Institutes oder via Modemleitung (Fa. Telelink AG, Cham, CH) von einem Schalenanemometer (TYP A100, Fa. Vector Instruments, Hilversum, NL) an der Klimastation auf der Ackerreferenzfläche in Jülich-Merzenhausen gewählt werden. Die Regelung erfolgt über PID-Regler, indem ein Abgleich des Sollwertes mit der Ist-Windgeschwindigkeit, gemessen mit einem Flügelradanemometer (TYP 4.3311.20.000, Fa. Thies, Göttingen) in ca. 30 cm über dem Boden, durchgeführt und die Gebläseleistung dann automatisch angepasst wird.

Tab. 5: Technische Daten der Windkanalanlage für den Versuch mit [^{14}C -U]-MTBE nach Grundwasseranstaup in einem Lysimeter mit saurer Braunerde (n. OPHOFF 1998, verändert).

Technische Größe	Parameter
Nutzbare Bodenoberfläche:	ca. 0,5 m ²
Kanaldachstellungen:	30-110 cm über Bodenoberfläche, verwendet h=30 cm
Pflanzenwuchshöhe:	max. 90 cm
Gebläsemotorleistung:	5,5 kW, entsprechen max. 2100 m ³ h ⁻¹
Luftvolumenstrom:	ca. 284 m ³ h ⁻¹ in einem Bereich von 250-1500 m ³ h ⁻¹
Luftwechsel:	max. 500 bis > 2000 h ⁻¹ , je nach Kanaldachstellung
Windgeschwindigkeit:	0,5 m s ⁻¹ ; konstant oder variabel, je nach Vorgabe und Kanaldachhöhe: 0,3-3,5 m s ⁻¹ über Zieloberfläche
Lufttemperatur:	in Abhängigkeit von der Außentemperatur, min. ca. +3°C
Filter	EU 6 und S-Klasse Filter und Aktivkohle
Bewässerung:	mit 2 Vollkegeldüsen
Lichtdurchlässigkeit:	Kanaldach: UV-B-durchlässiges Plexiglas Seitenwände: UV-B-durchlässiges Borofloatglas.
Erfassung organischer Substanzen in der Luft:	kontinuierlich, nicht isokinetisch (wahlweise), <i>High-Volume Sampler</i> (HVS), max. 50 m ³ h ⁻¹ , mit bindemittelfreiem Glasfaserfilter (185 mm Ø) und Aktivkohle-Adsorptionsbett (400 g), Nachweisempfindlichkeit ^① : ca. 0,02 % AR d ⁻¹
Erfassung von $^{14}\text{CO}_2$ in der Luft:	kontinuierlich, nicht isokinetisch, <i>Medium-Volume Sampler</i> (MVS), max. 3,5 L min ⁻¹ , Absorption von 10 m ³ Luft in ca. 55 mL 2-Methoxypropylamin, Nachweisempfindlichkeit ^① : ca. 0,002 % AR d ⁻¹

^① Bezogen auf eine netto applizierte Radioaktivitätsmenge von 98,3 MBq.

Neben der Windgeschwindigkeit wurde auch die Lufttemperatur im Windkanal durch einen zweiten Regelkreis automatisch der Außenlufttemperatur angepasst. Hierzu erfolgt wie bei der Regelung der Windgeschwindigkeit ein Abgleich zwischen der Ist-Temperatur (Mittelwert aus der Temperatur am Windkanaleingang und am Ausgang) und einem Sollwert. Dieser konnte als Festwert direkt eingegeben oder als externer Referenzwert permanent aktualisiert werden. Als externe Werte standen wahlweise die Temperatur im Freigelände des Instituts oder der Referenzfläche in Jülich-Merzenhausen zur Verfügung. Mit einem sehr leistungsfähigen Wärmetauscher und einem Kälteaggregat konnte die Zuluft auf den nötigen Referenzwert abgekühlt werden. Eine Erwärmung der Zuluft war nicht notwendig, da sich der Luftstrom im Vergleich zur angesaugten Außenluft durch die Abwärme der Gebläseeinheit und den Gewächshauseffekt im gläsernen Windkanal auf jeden Fall erwärmte.

Eine Luftfeuchterege lung entfiel bei der Klimasteuerung, wobei die Luftfeuchte der Zuluft bis 90 Vol % in der Außenluft unbeeinflusst blieb (STORK, 1995).

Wie in **Abb. 14** gekennzeichnet, wurden verschiedene Temperaturen, Luftfeuchten, Drücke, Sonneneinstrahlungen, Windgeschwindigkeiten und Volumenströme kontinuierlich aufgezeichnet und auf der PC-gestützten Datenerfassung (Typ PCI-20.000, Fa. Intelligent Instrumentation, Leinfelden, STORK (1995)) gespeichert.

Die für Transportuntersuchungen wichtigen Grenzflächenparameter (Boden/Luft), wie z.B. die Oberflächentemperatur, wurden mit einem Infrarotthermometer (Typ R22, Fa. Ultrakust, Gotteszell) kontinuierlich gemessen. Der Sensor hatte eine Messellipse von 0,45 m Durchmesser und erfasste einen Großteil der Versuchs oberfläche.

Die Strahlungssituation im Windkanal wurde durch einige Umbauten der Außensituation angepasst und die Lichtsituation mit einem Diodenarray-Spektralphotometer überprüft (OPHOFF, 1998). Hierzu gehörten ein Austausch des Glasdeckels durch einen UV-durchlässigen Plexiglasdeckel, sowie ein Austausch der Glaswände durch UV-durchlässige Boro-floatgläser. Diese Veränderungen waren besonders wichtig für photochemische Reaktionen auf Boden- oder Pflanzenoberflächen. Jedoch ist der Windkanal wegen der kurzen Verweilzeit der Moleküle in der Glaskonstruktion nicht für photochemische Gasphasenuntersuchungen geeignet. Aufgrund von Witterungsschäden wurde im Rahmen dieser Dissertation ein neuer Plexiglasdeckel nach Vorgaben von STORK (1995) angefertigt (Plexiglas XT 24370, Fa. Cadillac Plastic, Köln).

Die Bodenfeuchte wurde semi-kontinuierlich mit einem TDR-Meßsystem (Typ Trase, Fa. Soilmoisture Equipment Corp., Santa Barbara, CA, USA) in 10, 30, 50, 70, 90 cm Tiefe des Bodenkerns vermessen. Pro Tiefe waren jeweils zwei Dreistab-TDR-Sonden (Typ buriable coated, Fa. Soilmoisture Equipment Corp., Santa Barbara, CA, USA) installiert. Die Messungen erfolgten im 30 min-Takt und wurden über einen Multiplexer auf dem Trase-System gespeichert. Die Auslesung der gespeicherten Bodenfeuchten, Ka-Werte (scheinbare Dielektrizitätskonstanten) und zugehörigen Zeitdaten erfolgte alle 3 d mit einem seriellen Schnittstellenkabel auf einen Standard - PC. Die Werte wurden dann in Microsoft® Excel importiert und bearbeitet.

3.3.3 Versuchsbeschreibung

3.3.3.1 Versuchsvorbereitungen

Die Entnahme des Lysimeters erfolgte 1994 in Kaldenkirchen/Hülst (s. **Abb. A-61**) nach einem anerkannten Verfahren des Instituts (STEFFENS ET AL. 1992). Nach einer Verweildauer von 5 Jahren unter landwirtschaftlicher Bearbeitung in der Lysimeterstation des Instituts wurde das Lysimeter im Herbst 1999, wie in **3.3.1.2** beschrieben, vorbereitet und in den neuen Außenbehälter des Windkanals eingesetzt. Durch die vorbereiteten Langbohrungen wurden die 10 TDR-Sonden im Boden installiert und mit Silikon gasdicht versiegelt. Zwei Wochen vor Versuchsstart wurde die Glaskonstruktion des Windkanals über das Lysimeter gesetzt und über 1 mm starke Edelstahlbleche mit Silikon gasdicht miteinander verbunden. 3 Tage vor Versuchsbeginn wurden der Plexiglasdeckel in den Windkanal eingesetzt und die Übergangskörper von der Gebläse-Klimaeinheit zum Windkanal sowie Windkanal zum Abluftturm eingebaut (**Abb. 16**). Nach einer Dichtigkeitsüberprüfung wurden alle Sensoren angeschlossen, der Windkanal in Betrieb genommen und die Datenerfassung aktiviert. Um den Boden mit Wasser zu sättigen und den nötigen Kapillaranschluß zu gewährleisten, wurde das Lysimeter 9 mal in 14 Tagen mit 10 mm Leitungswasser über eine Vollkegeldüse (Fulljet 1/8G-SS2.8W, Spraying Systems, Hamburg) beregnet. Das gesammelte Perkolat wurde regelmäßig abgepumpt. 1 Tag vor der Applikation wurden der Grundwasserbehälter und -vorrat mit CaCl_2 -Lsg. (10 mM) geflutet, die Zirkulation aktiviert und die Kühlung des Grundwassers in Betrieb genommen. Die Probennahme am HVS und MVS wurde ebenfalls vor der Applikation gestartet. So konnten Blindwerte der einzelnen Beprobungsverfahren ermittelt werden.

3.3.3.2 Versuchsdurchführung

Zur Applikation wurde am 11.5.2000 zunächst die Glasampulle mit dem [^{14}C -U]-MTBE bei -20°C Raumtemperatur geöffnet und das flüssig vorliegende MTBE mit zwei Hamilton-spritzen aufgenommen. 56 μL (98,3 MBq) wurden über ein Septum in den Grundwasservorrat injiziert und die Spritze mehrmals gespült. Die Spritze und die Ampulle wurden mit Aqua dest. und Methanol dekontaminiert und auf die verbliebene Radioaktivität vermessen. Über die Entnahmestelle wurde 12,53 mL nicht markiertes MTBE ins Grundwasser appliziert und die Entnahmestelle anschließend gespült ($c_{\text{GW}}=192,4 \text{ g L}^{-1}$). Nach 6 h 25 min wurde die erste Grundwasserprobe entnommen und die Radioaktivität bestimmt. Außerdem wurden hierbei die Zählerstände des HVS und MVS notiert, die Temperatur im Außenbehälter und der Füllstand des Grundwasservorrats abgelesen. Dieser Vorgang wurde alle 24 h wiederholt, wobei darüber hinaus noch ein Wechsel des HVS stattfand und alle 48 h die Umschaltung des MVS erfolgte. Beim Wechsel des HVS war eine kurzzeitige Abschaltung des Gebläses und der Drehschieberpumpe notwendig, diese Fehlzeit war jedoch auf 24 h Probennahmezeit bezogen vernachlässigbar. Täglich wurde auch der geschlossene Außenbehälter mit einem Handmonitor auf Radioaktivität in der Luft untersucht, um eventuelle Verluste von MTBE aus dem Grundwasserbehälter durch Undichtigkeiten zu entdecken.

3.3.3.3 Versuchsende

Nach 27 Tagen, am 7.6.2000 erfolgte der Versuchsabbruch durch Abschalten des Gebläses und der Probennahmesysteme. Zur Beprobung des Lysimeterbodens wurde der Windkanal vom Lysimeter abgenommen. Im Anschluss fand eine Beprobung des Lysimeters mit dem Probennahmesystem der Firma Bayer AG statt. Detaillierte Angaben zum Gerät und dessen Funktionsweise finden sich bei HAGEMANN (1999) und KAISER (2002). Mit dem auf einem WACKER-Hammerprinzip arbeitenden System (**Abb. 17-1**) wurden innerhalb weniger Minuten 7 Bohrkern (PVC-Kartusche, $\varnothing$ 50 mm, L=100 cm, **Abb. 17-2, Abb. 17-3**) an verschiedenen Stellen des Lysimeters entnommen und halbiert. Anschließend wurden diese in flüssigem N_2 eingefroren und bis zur Segmentierung und Extraktion in flüssigem N_2 gelagert (**Abb. 17-4**). Die Auswahl der Probennahmestellen erfolgte unter Einbeziehung des nicht beprobungsfähigen Raums durch die eingebauten TDR-Sonden. Somit lagen die Entnahmestellen hauptsächlich im vorderen und mittleren Teil des Lysimeters, da nur ungestörter Boden beprobt werden sollte.



Abb. 17: Beendigung des Lysimeterversuches mit Windkanal: Entnahme von Bodenkernen mit dem Wackerhammerprobennahmesystem der Bayer AG, Monheim, an einem 0,5 m² Lysimeter mit Einfrieren in fl. N₂.

Nachdem alle Proben entnommen worden waren, wurden die gefrorenen Bodenkern mit einer Kapp-Säge (Fa. Einhell AG, Landau) in 10 cm Segmente zerlegt. Hiervon wurden jeweils ca. 60 g Boden mit CaCl₂-Lsg. (10 mM) im gefrorenen Zustand überschichtet und 24 h durch gasdichtes Schütteln auf einer Schüttelmaschine (1750 U min⁻¹, Typ SM 25A, Fa. Bühler, Tübingen) extrahiert. Nach Absetzenlassen der Proben wurde abdekantiert und gasdicht zentrifugiert. Der Überstand wurde dann auf die extrahierte Radioaktivität untersucht. Neben der Bestimmung im LSC erfolgte auch eine Untersuchung auf mögliche Metaboliten des MTBE mit der Radio-HPLC (**3.4.2.3**). Ein Bohrkern wurde nicht eingefroren, sondern direkt segmentiert, um die biologische Aktivität in den verschiedenen Bodenschichten zu bestimmen (**3.4.2.4**).

3.4 Analytik

3.4.1 Probennahme und –aufarbeitung

Wie in **2.1.4** beschrieben, ist die Adsorption von flüchtigen organischen Verbindungen auf Feststoffadsorbentien mit anschließender Thermodesorption oder Lösungsmittlextraktion eine effiziente Methode zur Sammlung und Analyse von Luftschadstoffen. Deshalb wurde die Probennahme in den verschiedenen Versuchen auf Basis dieser Technik entwickelt. In den Abbaustudien wurden Aktivkohle, in den Säulenversuchen Multibett-Adsorptionsrohre und im Lysimeterversuch beide Sorbentien verwendet. Zunächst mussten für MTBE und seine Hauptmetaboliten geeignete Adsorbentien gefunden und die Durchbruchvolumina der einzelnen Stoffe bestimmt werden.

3.4.1.1 Gasproben

3.4.1.1.1 Aktivkohle

In der Literatur ist Aktivkohle als das Standardadsorbens für luftgetragene organische Verbindungen beschrieben. Jedoch eignet sich Aktivkohle nicht für die Thermodesorption. Deshalb wurde in den durchgeführten Experimenten die Aktivkohle im Oxidizer verascht (**3.4.2.1.1**) oder mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Als effektives Extraktionsmittel in diesem Zusammenhang ist CS₂ bekannt. Aufgrund der sehr hohen Toxizität und des durch den Arbeitsschutz geforderten Substitutionsprinzips wurde Acetonitril als Ersatz-Extraktionsmittel ausgewählt. Bei JAGETZBERGER (2000) wurden verschiedene Lösungsmittel auf ihr Extraktionsleistung für MTBE von Aktivkohle hin untersucht. In den Versuchen fanden unterschiedliche Körnungen der Aktivkohle Anwendung. In den Abbaustudien wurde Ø 1,5 mm gekörnte Aktivkohle für die Adsorption von MTBE und seiner Metaboliten in den Fallen, im Windkanalversuch hingegen Ø 2,5 mm gekörnte Aktivkohle im HVS verwendet.

3.4.1.1.2 Multibett-Adsorptionsrohre

Bei der Auswahl eines geeigneten Adsorbens für MTBE wurden verschiedene Adsorbentien getestet. Hierbei wurden die Adsorbentien nach folgenden Kriterien (FIGGE ET AL., 1987; SIS, 1997a) ausgewählt:

- Hohe Aufnahmekapazität der zu bestimmenden Substanzen (großes Durchbruchsvolumen)
- Quantitative Adsorption (unter den gewählten Luftsammelbedingungen)
- Hohe Selektivität für die gesuchten organischen Luftinhaltsstoffe
- Geringes Sorptionsverhalten für H₂O (bei der Sammlung von Außenluftproben)
- Vollständige Desorbierbarkeit der gesammelten Substanzen (Lsm. oder thermisch)
- Physikalische und chemische Stabilität des Adsorbens

Unter Beachtung dieser Kriterien wurden zunächst verschiedene poröse Polymere (Tenax TA, Chromosorb 106) und Adsorptionsmittel auf Kohlenstoffbasis (Aktivkohle, Carbosieve SIII, Carbotrap, Carboxen 1000) ausgewählt. Mit diesen Sorbentien wurden Durchbruchsvolumenbestimmungen durchgeführt. Hierzu diente ein einfaches Verfahren nach MANURA (1997). In einem handelsüblichen Gaschromatographen (Typ GC 8A, Fa. Shimadzu, Duisburg) wurde ein Glasrohr ($\varnothing_{ID}=4$ mm, L=177 mm), gefüllt mit einem oben genannten Adsorbens, mittels Swagelok-Verbindungen zwischen den Injektor und den Flammen-Ionisations-Detektor installiert. Dieses Glasrohr wurde mit einem Glasmantel, angeschlossen an einem Thermostaten, umschlossen (**Abb. 18**), um eine Temperierung zu gewährleisten. Zur Bestimmung des Durchbruchsvolumens wurde eine definierte Menge an MTBE, Methanol oder TBA injiziert und deren Retentionszeit (**RT**) auf dem Adsorbens im Glasrohr bestimmt. Mit den Analysenparametern, wie Volumenstrom (**F**) und Adsorbensmenge (**W_A**), wurde das Durchbruchsvolumen und damit die Kapazität des Adsorbens für eine bestimmte Substanz berechnet (**Gl. 12**). Da die Retentionszeit einer Substanz auf einer Trennsäule temperaturabhängig ist, ist auch das Durchbruchsvolumen eine temperaturabhängige Größe. Deshalb musste diese Untersuchung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt werden. Um den apparativen Aufwand bei der Probennahme möglichst gering zu halten, wurde versucht, ein Adsorbens zu finden, welches ein akzeptables Verhalten bei Raumtemperatur zeigt.

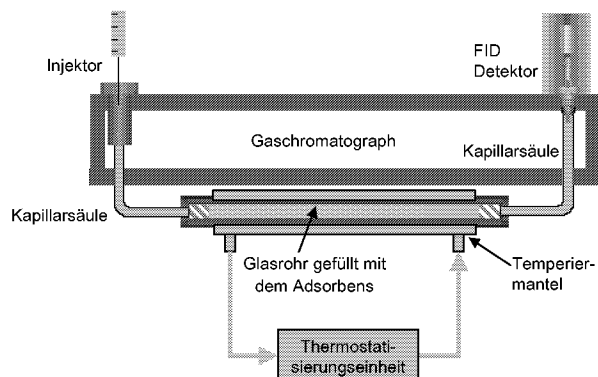


Abb. 18: Versuchsaufbau zur Bestimmung des Durchbruchvolumens von flüchtigen organischen Verbindungen auf verschiedenen Feststoffadsorbentien bei variierenden Temperatureinstellungen.

Die Arbeiten wurden in Zusammenarbeit mit der Fa. CS-Chromatographie in Langerwehe durchgeführt. Mit Hilfe der Durchbruchvolumina der einzelnen Substanzen konnte das maximale Probenvolumina abgeschätzt werden (MANURA, 1997). Hierzu wurde von einer idealen Peakform durch die chromatographische Trennung ohne Tailing und Fronting ausgegangen (Gauß-Verteilung). Für die Abschätzung des Probennahmenvolumens wurde als Faustformel $V_B = B_V \times 0,5$ angenommen.

$$B_V = \frac{RT \times \text{Flußrate}}{W_A} \quad (\text{Gl. 12})$$

B_V	=	Durchbruchvolumen [$\text{L g}^{-1}(\text{Adsorbens})$]
RT	=	Retentionszeit [min]
Flußrate	=	Fluß des Trägergases durch die Adsorptionseinheit [L min^{-1}]
W_A	=	Menge an Adsorbens im Glasrohr [g]

Bei der Abschätzung des minimalen Elutionsvolumens wurde $V_E = B_V \times 2$ angenommen, um eine vollständige Desorption der beladenen Adsorbensrohre mit der Thermodesorption zu gewährleisten. Der Einfluss des Unterdrucks bei der Probennahme wurde nicht bestimmt. Der maximale Fluss für die verwendeten $\varnothing 4 \text{ mm}$ (ID) Rohre lag bei 250 mL min^{-1} . Somit war mit dem gewählten Volumenstrom von 100 mL min^{-1} der Einfluss des Unterdrucks durch die Probennahme vernachlässigbar.

3.4.1.2 Bodengas

Die Entnahme von Bodengas war für die Säulenversuche und die Lysimeterstudie geplant. Hierzu wurden die Edelstahlgefäße (Bodensäule, Lysimeter) in verschiedenen Tiefen mit $\varnothing 2 \text{ mm}$ Bohrungen versehen und diese mit Silikon verschlossen. Durch diese Septen konnte mit Edelstahlkanülen der Bodengasraum beprobt werden. Um eine Verstopfung des Hohlraumes der Kanüle mit Bodenkörnern zu verhindern, wurde diese beim Einführen in den Boden mit

einer Drahtseele verschlossen. Dieser Draht wurde anschließend entfernt und die Kanüle an die Probennahmeverrichtung angeschlossen. Im Säulenversuch war dies eine Handpumpe und in der Lysimeterstudie der Desaga-Gasprobennehmer. Durch den feinen Sandboden verschlossen sich die Kanülen jedoch nach wenigen Millilitern Probenvolumen mit Bodenteilchen oder in den mehr gesättigten Zonen mit Bodensuspension, was eine Beprobung des Bodengasraumes unmöglich machte. Die Kanülen wurden entfernt. Eine weitere Bodengasbeprobung konnte nicht erfolgen.

3.4.1.3 Grundwasser

Die Probennahme von MTBE-kontaminiertem Grundwasser erfolgte in allen durchgeführten Studien mit einer 10 mL Glasmetallspritze. Aus dieser wurden 3-4 Aliquote direkt bei der Probennahme für die HPLC- und GC/MS-Analytik in Glasvials (1,5 mL) mit PTFE-Silikon-Bördelkappen abgenommen. Das Entnahmevolumen variierte durch Falschlufzufuhr in die Glasmetallspritze bei jeder Probennahme. Außerdem wurden eine entsprechende Probenmenge für die LSC-Untersuchung und bis zu 20 mL als Rückstellprobe in ein Glas-Packard-Vial abgenommen.

3.4.1.4 Boden

3.4.1.4.1 pH-Wert

Vor der Messung des pH-Wertes im verwendeten Boden wurde dieser zunächst einige Tage luftgetrocknet. Die Bestimmung erfolgte nach SCHEFFER & SCHACHTSCHABEL (1989). Hierzu wurden 10 g Trockenboden in ein Becherglas eingewogen, mit 25 mL CaCl_2 -Lsg. (10 mM) überschichtet und diese Suspension anschließend mehrmals innerhalb 1 h durch Rühren homogenisiert. Zur Messung wurde die temperaturkorrigierte pH-Elektrode (Mettler Toledo, Schwerzenbach, CH) in die Suspension getaucht und bei Messwertkonstanz wurde der pH-Wert abgelesen.

3.4.1.4.2 $\text{WK}_{\max}$

Der luftgetrocknete Boden wurde auf $\varnothing$ 2 mm Korngröße gesiebt. Ein Glastrichter wurde an einem Stativ befestigt und mit einem angefeuchteten Papierfilter versehen. Hierin wurden 100 g Trockenboden (m_{TB}) eingefüllt und dieser tropfenweise mit 100 mL H_2O dest. aus einem Tropftrichter angefeuchtet. Unter dem Trichter wurde in einem 100 mL Messzylinder das überschüssige Wasser aus dem Boden aufgefangen ($V_{\text{H}_2\text{O}}$). Die Bestimmung wurde in 5facher Wiederholung durchgeführt ($\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$). Die maximale Wasserkapazität ($\text{WK}_{\max}$) wurde nach (Gl. 13) berechnet:

$$Wk_{\max} = \left(\frac{(100 \text{ mL}) - \bar{V}_{H_2O}}{m_{TB}} \right) \quad (\text{Gl. 13})$$

3.4.1.4.3 Bodenextraktion

Bei JAGETSEBERGER (2000) wurden verschiedene Lösungsmittel zur Extraktion von MTBE aus dem Boden getestet und die Wiederfindung bestimmt. Eine 10 mM CaCl_2 -Lsg. erwies sich mit 76 % Wiederfindung als das effektivste Extraktionsmedium. Eigene Untersuchungen in einer schwach pseudovergleyten sauren Braunerde (80% $Wk_{\max}$) zeigten eine Wiederfindung, bezogen auf die theoretisch applizierte Radioaktivität, zwischen 95 – 112 %.

Zur Extraktion wurden bei den Säulenversuchen 43-49 g in fl. N_2 gefrorener Boden mit 50 mL 10 mM CaCl_2 -Lösung in einem verschließbaren Zentrifugenglas überschichtet und 24 h auf einer Schüttelmaschine (Typ SM 25A, Fa. Bühler, Tübingen) bei 1750 U min^{-1} extrahiert. In dem Lysimeterversuch wurden ca. 60 g in flüssigem N_2 gefrorener Boden mit 50 mL 10 mM CaCl_2 -Lösung überschichtet und geschüttelt. Anschließend wurde die Boden/ CaCl_2 -Lsg.-Suspension in ein Zentrifugenglas überführt, mit Silikonstopfen verschlossen und bei 2000 U min^{-1} für 30 min gasdicht zentrifugiert (Typ GPKR, Fa. Beckmann, München). Der Überstand wurde abdekantiert und die Menge an extrahierter Radioaktivität unmittelbar im LSC bestimmt (**3.4.2.1.2**). Parallel wurde MTBE mit der Radio-HPLC in den Bodenextrakten nachgewiesen.

3.4.1.4.4 Bodenfeuchtesensor-Kalibrierung

Die in **3.2.1.2** und **3.3.2** beschriebene Messung der Bodenfeuchte in den verschiedenen Versuchssystemen wurde erst nach einer entsprechenden Kalibrierung der Sonden durchgeführt. Hierfür gab es für das Trime-System (Säulenversuch) ein Kalibrations-Kit. Dieser bestand aus einem Kalibrier-Dongle und Quarzkugeln. Nach der Aktivierung des Kalibrationsmodus im Messgerät mit dem Dongle wurde eine Zweipunkt-Kalibrierung in trockenen Quarzkugeln und in mit Aqua dest. gesättigten Quarzkugeln vorgenommen.

Für das Trase-System (Lysimeterversuch) war keine Kalibrierung notwendig, da eine Standardkalibrationskurve im System gespeichert war. Für dieses System erfolgte eine Überprüfung des Gesamtsystems mit Multiplexer und Sondenkabeln durch das definierte Kalibrations-Kit des Trime-Systems. Insbesondere der Einfluss der Kabellänge (> 20 m) wurde hier untersucht. Die Ergebnisse sowie der Einfluss der Multiplexer-Karte sind in 4.3 beschrieben.

3.4.1.4.5 Weitere Bodenparameter

Die Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes als eine für die Bindungscharakterisierungen wichtige Größe erfolgte in der Zentralabteilung für Chemische Analysen im Forschungszentrum Jülich GmbH. Hierbei wurde das Probengut in einem durch Hochfrequenz-Induktion beheizten Ofen im Sauerstoffstrom verbrannt und die CO₂-Menge mit nicht-dispersiven Infrarotabsorptionsdetektoren bestimmt (Typ RC-412, Fa. LECO, Mönchengladbach) (BIRKELBACH, 2000).

Die Korngrößenverteilung in den verschiedenen Schichten der Bodensäule (0-60 cm) wurde vom Institut für Bodenkunde der Universität Bonn ermittelt (**Tab. 11**).

3.4.2 Messmethoden

3.4.2.1 Radioaktivitätsmessungen

Die Bestimmung der Radioaktivität in verschiedenen Matrices wird genutzt, um indirekt auf die Menge (Konzentration) der gesuchten Substanz zu schließen, da neben den radioaktiv markierten Verbindungen auch immer nicht markiertes Material vorlag. Messgerät für die ¹⁴C-Radioaktivität war das Flüssigkeits-Szintillationsspektrometer (LSC, Tri-Carb 2500 TR, Fa. Canberra Packard, Frankfurt). Hierfür mussten zunächst die festen radioaktiven Proben in eine für den LSC messbare Form überführt werden. Dies erfolgte durch die Verbrennung mit nachfolgender ¹⁴CO₂-Sorption und Messung im LSC.

3.4.2.1.1 Feste Proben

In den Versuchen wurden verschiedene feste Materialien wie Boden (**3.1.2.3**, **3.2.1.2**, **3.3.3.3**), Aktivkohle (**3.1.2.2**, **3.3.2**) und Glasfaserfilter (**3.3.2**) auf ¹⁴C-Aktivität untersucht. Hierzu wurden je nach Probenbeschaffenheit eine bestimmte Menge an Material eingewogen (**Tab. 6**), mit ca. 600 mg mikrokristalliner Cellulose (Fa. Merck Avicel®) zur Verbesserung des Verbrennungsvorgangs vermengt und zu einem festen Pellet gepresst.

Tab. 6: Einwaagen der Radioaktivitätsbestimmung aus fester Matrix.

	Aktivkohle [Ⓢ]	Boden	Glasfaserfilter
Einwaage	100-250 mg	500 mg	70 mg
Zellulose	600 mg	600 mg	600 mg
Zeit	3 min	2 min	2-3 min

[Ⓢ]100 mg Abbaustudie, 250 mg Windkanalversuch

Jede Probe wurde in 3facher Wiederholung eingewogen und im Verbrennungsautomaten (Typ Oxidizer 306 D, Fa. Canberra-Packard GmbH, Frankfurt) verascht. Durch die Verbrennung entstehendes ¹⁴CO₂/CO₂ wird hierbei in CarboSorb E (Fa. Canberra Packard, Frankfurt) absorbiert und automatisch mit einem Szintillatorcocktail (Permafluor E*) (Fa. Canberra Packard, Frankfurt) versetzt. Dieses Gemisch wurde dann im LSC vermessen.

3.4.2.1.2 Flüssigkeiten

In Abhängigkeit von der Beschaffenheit der flüssigen Matrix, in der die radioaktive Probe gelöst ist, muss am LSC eine entsprechende Quenchkurve erstellt werden. Diese korrigiert den Messwert um die Zählkreisbeute. Zum anderen werden unterschiedliche Szintillator-Cocktails zur Messung der Proben verwendet. In den Versuchen wurden Proben in wässrigen und organischen Lösungsmitteln vermessen.

Die Nachweisgrenze lag, wie bei STORK (1995) berechnet, in Anlehnung an TSCHURLOVITS (1977) bei 0,5 Bq (15 min). Für wässrige Proben wie CaCl_2 -Lsg oder Kondenswasser wurden Ultima-Gold XR (Fa. Canberra Packard, Frankfurt) oder Instagel (Fa. Canberra Packard, Frankfurt) verwendet. Hier konnten Proben mit bis zu 10 mL Aliquote und 10 mL Szintillator vermessen werden. Bei den organischen Proben wurden Toluol-Szintillator (Fa. Canberra Packard, Frankfurt) oder Instagel als Szintillator verwendet. Ersterer kann im Gegensatz zum Instagel allerdings nur mit max. 2 mL Aliquot aus der Probe vermessen werden. Da Instagel sowohl für organische als auch wässrige Matrices geeignet ist, fand es auch bei Mehrkomponentenlösungen (z. B. Aktivkohleextrakt: Acetonitril mit Kondenswasser) Anwendung.

Die CarboSorb E Lösung aus dem MVS wurde im Verhältnis 1:1 mit Permafluor E⁺ vermischt und dann vollständig im LSC vermessen.

3.4.2.2 GC/MS

Im Rahmen dieser Dissertation wurde ein Gaschromatograph mit massenselektivem Detektor (Typ 6890 mit MSD 5973, Fa. Hewlett Packard, Ratingen) sowie eine automatisierte Thermodesorptionseinheit (Typ TDS A an TDS 2 mit KAS 4, Fa. Gerstel GmbH, Mülheim a. d. R.) im Institut eingeführt, um die Analytik von flüchtigen Kohlenwasserstoffen in Umweltproben durchzuführen. Dieses gekoppelte System bot eine Vielfalt von Analysenmöglichkeiten, wobei durch die Massenspektrometrie die Aufklärung von organischen Verbindungen und Metaboliten auch in schwierigen Matrices wie dem Bodenextrakt möglich war. Die Funktionsweise und Geräteparameter der Thermodesorption sind in **3.4.2.2.3** näher beschrieben. Die Analyse von flüssigen Proben erfolgte mit einem automatischen Probengeber (HP 7683, Fa. Hewlett Packard, Ratingen) (**3.4.2.2.2**).

Tab. 7: Komponenten und Parameter des Gaschromatographen mit massenselektivem Detektor.

Bauteil	Parameter
Gaschromatograph GC 6890 Plus	2 x FS-OV-1-CB-1 Säule (60 m × 0.25 mm Ø, 1.2 µm Filmdicke) (Fa. CS-Chromatographie Service GmbH, Langerwehe) Ofenprogramm: Starttemp.: 30°C, 6 min 1'te Rampe: 10°C min ⁻¹ bis 80 °C, 4 min 2'te Rampe: 25°C min ⁻¹ bis 175 °C, 1 min Volumenstrom: 1 ml min ⁻¹ (aktive Säule) Trägergas: He Transferline-Temp.: 280 °C
Rententionszeiten	MeOH = 4,90 min Aceton = 6,89 min Isopropanol = 7,31 min TBA = 8,28 min MTBE = 10,04 min TBF = 12,03 min
Injektionsautomat HP 7683	8 Probenplätze mit zusätzlich 2 Lösungsmittelvials 10 µL Spritze Injektionsvolumen 1 µL
Massenselektiver Detektor MSD 5973	Ionisierung: Elektronenstoß Ionisation (EI) mit 70 eV Massenbereich SCAN mode: 1-350 amu Massen SIM mode: MTBE 73, 57, 43 amu TBA 59, 41, 29 amu MeOH 31, 15 amu
Software	Steuerung: HP Chemstation G1701BA, Version B.00.00, 1997 Auswertung: HP Chemstation G1701BA, Version B.00.00, 1997 Datenbank: NIST, Version 98, 1998

Das Gaschromatographie-System ist mit einem Dual-Column Interface zur umbaufreien Nutzung der Gas- und Flüssiganalyseneinheit ausgestattet. Hierbei laufen in einem Y-förmigen Bauteil die Trennsäulen vom Flüssiginjektor und vom Kaltaufgabesystem gleichzeitig in den MSD. Der zusätzliche Gasstrom führt bei der Analyse zu einer geringfügigen Nachweisgrenzenerhöhung (Verdünnungseffekt). Je nach Injektionsart wird der Volumenstrom der nicht aktiven Trennsäule auf ein Minimum reduziert (0,3 ml min⁻¹), um einen Rückfluss der getrennten Substanzen von der aktiven auf die nichtaktive Trennsäule im Interface zu verhindern.

Beim MSD handelt es sich um ein Quadrupol-Massenspektrometer mit einem maximalen Messbereich von 0-850 amu (atomic mass unit) und einer Auflösung von 1 amu. Die Tren-

nung eines Substanzgemisches erfolgt zunächst auf der Säule des Gaschromatographen. Jede getrennt eluierte Substanz gelangt über eine Transferline in die Ionisationskammer und wird hier über ein Filament mit einem Elektronenstoß ionisiert (ca. 70 eV). Über ein Hochvakuum (10^{-5} - 10^{-6} Pa) werden diese Ionen durch ein Quadrupol-Magnetfeld geleitet. Durch eine Variation der Massenfilter-Spannung werden das Molekül-Ion oder die Molekülfragmente im Hochfrequenz-Magnetfeld so abgelenkt, dass nur Moleküle einer Größe den Detektor erreichen. Bei einfach positiv geladenen Ionen entspricht dann die angelegte Spannung einer bestimmten Molekülmasse. Zum Schutz der Filamente wird der Detektor erst nach der Elution des Lösungsmittels (5-9 min) aktiviert. So werden auch nur die nach dieser Zeit eluierten Verbindungen detektiert.

3.4.2.2.1 SCAN- und SIM Modus

Für die Analysen konnte zwischen 2 Betriebsarten des Massenspektrometers gewählt werden. Zum einen der SCAN- und zum anderen der SIM-Modus. Im SCAN-Betrieb wird jede Probe mit einem Massenbereich abgescannt, was insbesondere bei unbekannten Proben von Vorteil ist. Hierbei werden auch Molekülfragmente mit erfasst, was zum Spektrenabgleich in der Datenbank (NIST 98) zwingend notwendig ist, um eine möglichst genaue Übereinstimmung der Spektren zu erhalten. Als ein Nachteil erweist sich allerdings die niedrigere Nachweisempfindlichkeit. Durch das Scannen einer Substanz mit einem großen Massenbereich steht für jede einzelne Masse nur eine geringere Zeit zur Verfügung als beim Vermessen einzelner Massen im gleichen Zeitfenster. Für die quantitative Analyse wird im SIM-Modus gemessen. Die Quantifizierung erfolgte über eine Target-Masse ($m=73$ für MTBE) und die Identifizierung zusätzlich über die Qualifier ($m=57$ und 43 für MTBE). Für jede Substanz wurde vor den Versuchen eine Kalibrierkurve aufgenommen und nach der Integration der Target-Masse eine Substanzmenge an z.B. MTBE aus dieser Kalibrierfunktion berechnet. Die Quantifizierung der anderen Moleküle (TBA, MeOH) wurde analog durchgeführt.

3.4.2.2.2 Flüssige Proben

Normalerweise werden in der Gaschromatographie Proben, gelöst in organischen Lösungsmitteln, vermessen. Wie bereits bei TRATNYEK ET AL. (1997), POTTER (1996) und LEMLEY (1999) beschrieben, können aber auch wässrige Proben direkt auf die Trennsäule appliziert werden. Um eine Überladung der Trennsäule zum einen mit Bodenmatrix und zum anderen durch eine erhöhte Salzfracht zu verhindern, war das Verdampferinlet des Injektors mit silanisierter Glaswolle gefüllt. Beim Verdampfungsprozess verblieb ein Großteil der Störkomponenten im Inlet (Fa. Hewlett Packard, Ratingen) und verstopfte somit nicht den Eingang der Kapillartrennsäule. Ein Austausch des Inlets vor jedem Versuch verhinderte eine Überladung der Trennsäule.

Die Injektion (1 μ L) erfolgte mit dem automatischen Probengeber. Vor jeder Injektion wurde die Spritze des Injektors 4 mal mit der Probe gespült. Nach der Injektion wurde die Spritze 2 mal mit H_2O dest. gespült, um Verschleppungen unter den Proben zu vermeiden.

3.4.2.2.3 Thermodesorption

Die Desorption der gasförmigen Proben von den Multibett-Adsorptionsrohren erfolgte mit einer automatischen Thermodesorptionseinheit. Dabei wurde das Probenrohr nach einer gewählten Methode (Parameter **Tab. 8**) automatisch in die Desorptionseinheit geladen und zunächst bei -10 °C für 1 min im Heliumstrom von Sauerstoff gereinigt, um bei der anschließenden thermischen Desorption Oxidationsprozesse zu vermeiden. Die Desorption fand über ca. 13 min bis zu 250 °C statt. Alle gesammelten organischen Verbindungen wurden vom Adsorbens splitlos eluiert und bei -120 °C im Kaltaufgabesystem kryofokussiert. Nach der vollständigen Desorption erfolgte ein schnelles Aufheizen des Injektors (12 °C s^{-1}) und damit eine pulsformige, splitlose Injektion des gesammelten Substanzgemisches auf die Trennsäule. Dieser Vorgang war für die chromatographische Trennleistung von großer Bedeutung, um eine einwandfreie Peakform und ein basisliniengetrenntes Chromatogramm zu erhalten. Das splitlose Überführen der Substanzen von dem Adsorbens auf die Trennsäule sicherte eine niedrige Nachweisgrenze. Mit den Substanzen wurde auch eingelagertes Wasser desorbiert, welches eine Kristallisation von Eis im Injektor zur Folge hatte. Diese bewirkte neben der geringeren Adsorptionskapazität eine Retentionszeitverschiebung im Chromatogramm und eine verminderte Trennleistung der Säule. Aus diesem Grund wurde die Luft vor der Adsorption teilentfeuchtet (**3.2.1.1**).

Tab. 8: Komponenten und Geräteparameter der gekoppelten automatischen Thermodesorptions-Kaltaufgabe-Einheit am GC/MS-System für die MTBE-Studien.

Bauteil	Parameter
Thermodesorptionsautomat TDSA	Maximale Zahl an Thermodesorptionsrohren 20 St. Positionen programmierbar
Thermodesorption System TDS2	Starttemp./-zeit: -10 °C für 1 min Heizrate: 30 °C min^{-1} Endtemp.: 250 °C für 3 min Transfertemp.: 280 °C
Kaltaufgabesystem KAS 4	Starttemp./-zeit: -120 °C für 0.2 min Heizrate: 12 °C s^{-1} Endtemp.: 250 °C für 0.5 min
Software	Gerstel Master Software Version 1.75, 1998

3.4.2.3 Hochleistungsflüssigkeits- (HPLC) und Gelpermeationschromatographie (GPC)

Es wurden in den verschiedenen Versuchen sowohl organische als auch wässrige Extrakte gewonnen. Im LSC wurde zunächst die Radioaktivität bestimmt. Für die Suche nach Metaboliten mit der Verteilungschromatographie musste eine Mindestmenge an Radioaktivität von $0,2 \text{ Bq } \mu\text{L}^{-1}$ in den Proben vorliegen, um eine eindeutige Charakterisierung der Peaks im ^{14}C -Durchflussdetektor zu gewährleisten. Da eine klare Integration der Peaks in der GPC nicht möglich war, wurden in vorher bestimmten Zeitfenstern die einzelnen Fraktionen aufgefangen, mit Szintillatorcocktail vermischt und im LSC vermessen. Je nach Radioaktivitätsgehalt variierte das Injektionsvolumen von 50 - 200 μL . Neben dem ^{14}C -Durchflussdetektor stand parallel ein UV-Detektor zur Verfügung. MTBE und seine Metaboliten besaßen im UV-Bereich kein ausreichendes Adsorptionsvermögen. Dadurch war bei gegebener Empfindlichkeit des Gerätes kein selektiver Nachweis möglich. Der UV-Detektor fand deshalb nur bei der Festlegung der Zeitfenster mittels Reinstsubstanzen Anwendung. **Tab. 9** gibt einen Überblick über die verwendete HPLC-Anlage bei den Analysen der Abbauprobe. Eine Quantifizierung der integrierten Peaks in der HPLC war nur mit Hilfe einer Berechnung der Radioaktivität aus den Rohdaten (**Gl. 14**) oder bei Kenntnis der injizierten Gesamtradioaktivität möglich.

$$A = \left(\frac{I \times F}{E \times V} \right) \times 0,0166 \frac{\text{Bq}}{\text{dpm}} \quad (\text{Gl. 14})$$

E	=	Nachweiswahrscheinlichkeit [=0,82, YG-150 Zelle]
A	=	Radioaktivität [Bq]
I	=	Impulse [cts]
F	=	totale Flußrate durch die Meßzelle [mL min^{-1}]
V	=	Zellvolumen [mL]

Eine Auswahl an HPLC-Spektren aus den Abbaustudien ist im Anhang (**Abb. A-63 - Abb. A-72**) aufgelistet.

Tab. 9: Komponenten und Geräteparameter der HPLC-Applikation für $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE und Metaboliten in den Abbaustudien.

Gerät	Typ	Daten
Pumpe	Merck Hitachi Typ L6200	Flußrate: 0,5 mL min ⁻¹
Probengeber	Gynkotec Injektionsautomat Gina 50	Injektionsvolumen: 50-100µL [•] ; od. 100-200µL [•] im Bereich von 1 - 250 µL
Detektoren	Gynkotec UV - Detektor UVD 160 S	1 × 10 ⁻⁵ AU Rauschsignal bei 250 nm Wellenlängenbereich: 190-360 nm
¹⁴ C-Detektor	Fa. Berthold Wildbad LB 506 C1	Yttriumglas – Feststoffzelle Typ YG 150U 4D; Zellvol. 0,15 mL
RT-Wert	MTBE	7,30 [•] min; 4,2 [•] min
	TBA	5,22 [•] min; 3,2 [•] min
	MeOH	4,52 [•] min; 3,12 [•] min
	TBF	3,4 [•] min
Software	Fa. Berthold	Version 1.51
Säulenthermostat	STH 585 Gynkotec	Temperatur: 35 °C
Vorsäulen	Merck LiChrospher Si 60 RP - Select B (50 µm)	Ø = 5µm; Länge 4mm; i.D. 4mm
Säulen	Merck LiChrosorb RP-60 [•]	Ø = 5µm; Länge 125mm; i.D. 4mm
	Multopher [•]	Ø = 5µm; Länge 250mm; i.D. 4mm
Eluent	75 % Acetonitril	Riedel-de-Haën Chromasolv [®]
	25 % H ₂ O (bidest.)	Millipore Milli-Q 145 Plus

[•] Bodenextraktionen mit CaCl₂-Lsg. (10 mM)[•] Aktivkohleextraktionen mit Acetonitril (ACN)

In der Lysimeterstudie wurden in Anlehnung an SIGMA (1999) eine Gelpermeationschromatographie der wässrigen Proben durchgeführt. Generell werden in der GPC Substanzen nur nach ihrer Molekülgröße und nicht nach Subanzeigenschaften (z.B. Polarität) getrennt. Wenn sich aber die Molekülgrößen nicht deutlich voneinander unterscheiden, können auch Subanzeigenschaften die Elutionsreihenfolge beeinflussen. Bei der durchgeführten GPC waren die Peakbreiten wesentlich größer als bei der HPLC, was durch die relativ hohe Nachweisgrenze des ¹⁴C-Detektors zu Problemen bei der Peakerkennung führte. Deshalb erfolgte die Quantifizierung nicht mit der Peakintegrationsmethode, sondern durch Messung der Mitschnitte des Eluats im LSC. **Tab. 10** gibt eine Übersicht über die Anlagenparameter der GPC-Methode. Auf der verwendeten GPC-Säule konnte eine deutliche Trennung von MTBE und seiner Metabolite erreicht werden. Im Anhang sind die tabellari-schen Aufstellungen der Proben einschließlich Fraktionierung, sowie einige Musterchromato-gramme dargestellt (**Tab. A-30, Abb. 57**).

Tab. 10: Komponenten und Gerätespezifikationen der GPC-Applikation für [¹⁴C-U]-MTBE und Metaboliten in der Lysimeterstudie mit Windkanal.

Gerät	Typ	Daten
Pumpe	Gynkotec P 850	Flußrate: 0,5 ml min ⁻¹
Probengeber	Gynkotec Injektionsautomat Gina 160	Injektionsvolumen: 200 µL
Detektoren	Gynkotec UV - Detektor DAD	1×10 ⁻⁵ AU Rauschsignal bei 255 nm Wellenlängenbereich: 200-595 nm
¹⁴ C-Detektor	Fa. Berthold, Wildbad LB 507 A	Yttriumglas – Feststoffzelle Typ YG 150U 4D; Zellvol. 0,15 ml
Säulenthermostat	Säulenthermostat STH 585 A	Temperaturbereich: 25 °C
RT-Fenster	TBF	10-20 min und 66-86 min
	MeoH	20-25 min
	TBA	25-32 min
	MTBE	44-61 min
Software	Fa. Softron Chromeleon®	Version 4.21
Säulen	Promochem Hema-Bio Linear	Ø = 5µm; Länge 300mm; i.D. 8mm
Eluent	100 % H ₂ O (bidest.) isokratisch	Millipore Milli-Q 145 Plus

3.4.2.4 Biologische Aktivität

Ein wichtiger Bodenparameter ist die mikrobielle Aktivität und Biomasse. Sie wurde in Anlehnung an ALEF (1990) und ALEF & KLEINER (1989) bestimmt. Diese konnten zeigen, dass eine Vielzahl von Mikroorganismen mit dieser Methode erfassbar sind. In den Abbaustudien wurde an jedem Beprobungstag, in den Säulenversuchen und der Lysimeterstudie nach Versuchsabbruch in verschiedenen Schichten der Boden auf seine mikrobielle Aktivität untersucht.

In Anlehnung an ALEF (1990) wurde hier die Probenmenge vergrößert, um Störungen durch Inhomogenitäten in ungestörten Böden auszugleichen. Das hier beschriebene Verfahren beruht auf der mikrobiellen Reduktion von Dimethylsulfoxid (DMSO) zu Dimethylsulfid (DMS). Die Bestimmung erfolgte in dreifacher Wiederholung. Hierzu wurden ca. 10 g Feuchtboden in eine gasdichte, mit einem Septum versehene 54 mL Duran-Flasche eingefüllt und zunächst 24 h in diesem Gefäß vorinkubiert. Nachfolgend wurden 2,5 mL 10%ige DMSO-Lösung zu dem Boden pipettiert, das Gefäß unmittelbar verschlossen und für 3 h bei 40°C inkubiert. Nach der Inkubationszeit wurden, analog der Headspace-Technik, mit einer gasdichten Spritze 250 µL Gas aus dem Gasraum über dem Boden entnommen und in einen Gaschromatographen mit Flammenionisationsdetektor (FID) injiziert (Typ HP 5890 II, GS-Q Megabore Säule, Länge 30m, Ø 0,53 mm, Fa. HewlettPackard, Ratingen). Zur Quantifizierung erfolgte vor jeder Messreihe eine Kalibrierung. Dabei wurden 50 µL DMS in eine Duranflasche (55 mL) überführt, nach Gleichgewichtseinstellung hieraus 250 µL entnommen und in eine 57 mL Duranflasche mit gasdichtem Deckel überführt. Aus dieser Probe wurde mit verschiedenen Volumina eine Kalibrierkurve aufgenommen, aus welcher dann später die Menge an DMS ($\text{ng DMS g(TM)}^{-1}\text{h}^{-1}$) der einzelnen Proben abgelesen werden konnte.

3.5 Versuchsböden

In den Versuchen wurde eine schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugdecksand über LÖB verwendet. Nur für die Abbaustudien wurde als Vergleichsboden zusätzlich ein Auengley eingesetzt (**Tab. 12**). Die schwach pseudovergleyte saure Braunerde wurde in Kaldenkirchen-Hülst, Schlag „Am Hüsgesweg“, entnommen, und der Auengley im Forschungszentrum Jülich GmbH unter der ehemaligen Tankstelle. Der Sandboden entspricht dem Standardbodentyp in der Richtlinie für Metabolismusstudien (BBA, 1986) sowie Lysimeterstudien (BBA, 1990) von Pflanzenschutzmitteln der Biologischen Bundesanstalt. **Tab. 11** gibt einen Überblick über die wichtigsten Bodendaten aus einer Profilansprache nach PÜTZ & KLIMSA (1991) und einiger aktuell bestimmter Parameter für den Kaldenkirchener Boden. In **Abb. A-61** ist eine Entnahmeskizze der verschiedenen Bodenkörper (Lysimeter, Säulen) abgebildet.

Tab. 11: Ausgesuchte Bodenkenndaten des Versuchstandortes Kaldenkirchen-Hülst: Schwach pseudovergleyte saure Braunerde aus Flugsand über LÖB (PÜTZ & KLIMSA, 1991).

Horizont	A _p	B _{v1}	B _{v2}	B _{v3}	IIB _v
Tiefe	0-30 cm	30-62 cm	62-80 cm	80-115 cm	>115 cm
pH-Wert ^①	5,35	5,49	5,61	6,49	6,47
Wk _{max} ^① [g (100g Boden) ⁻¹]	32	-	-	-	-
C _{ges} [%] ^①	1,075	0,384	0,200	0,080	0,072
C _{org} [%] ^①	1,007	0,362	0,193	0,076	0,067
C _{Anorg} [%] ^①	0,068	0,022	0,007	0,004	0,005
Humus [%]	1,7	0,5	0,3	0,1	0,4
Gesamt-N [%]	0,06	0,02	0,01	0,01	0,01
Sand, gesamt [%]	69,5 ^①	64,1 ^①	76,9	92,3	83,1
Schluff, gesamt [%]	26,2 ^①	31,9 ^①	20,6	5,9	10,8
Ton [%]	4,4 ^①	4,0 ^①	2,5	1,3	6,1
Bodendichte [g cm ⁻³]	1,41	1,69	1,53	1,57	1,70
Gesamtporenvolumen [%]	45,2	39,2	45,9	43,3	38,1
Grobporen, weite [%]	11,3	12,5	20,4	25,2	16,3
Grobporen, enge [%]	20,6	13,2	13,4	11,4	8,6
Mittelporen [%]	8,8	9,7	8,9	4,6	9,1
Feinporen [%]	4,5	3,8	3,2	2,1	4,1

^① Eigene Bestimmung der gekennzeichneten Parameter

Die Bodendaten für den Auengley stammen aus einem Gutachten des Ingenieurbüros Herbst (Herzogenrath 1999), das für die Sanierung der Parzelle unter der ehemaligen Tankstelle der Forschungszentrum Jülich GmbH erstellt wurde. Die Profilansprache dieses mit Mineralölkohlenwasserstoffen vorbelasteten Bodens erfolgte durch BURKHARDT (1999) und SEEBERGER ET AL. (1999).

In **Tab. 12** sind die wichtigsten Bodenparameter aus den o.g. Profilansprachen verändert zusammengefasst und in **Abb. A-62** ist eine genaue Lagekennzeichnung dargestellt:

Tab. 12: Ausgesuchte Bodenkenndaten des Versuchstandortes Tankstelle FZJ: Auengley.

Horizont	faAh	faAh-faGo
Tiefe	110-130 cm	130-150 cm
pH-Wert	5,97	5,71
Wk _{max} ^① [g (100g Boden) ⁻¹]	67	
C _{ges} [%] ^①	1,6	1,7-1,8
Sand, gesamt [%]	9,4	8,5
Schluff, gesamt [%]	68,2	68,2
Ton [%]	22,4	23,3

^① Eigene Bestimmung der gekennzeichneten Parameter

3.6 MTBE und mögliche Metaboliten

3.6.1 Modells substanz

MTBE war für die durchgeführten Versuche an verschiedenen C-Atomen des Modell-Moleküls radioaktiv markiert (**Abb. 19**). In den Abbaustudien wurde das $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE verwendet, welches zum einen an der zentralen C-Position und

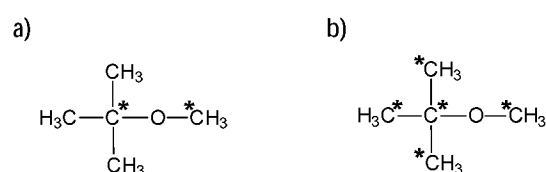


Abb. 19: Chemische Strukturformel von a) $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE (Methyl-tert-butylether) und b) $[^{14}\text{C}\text{-U}]$ -MTBE.

zum anderen am Methoxy-Kohlenstoff markiert war (**Tab. 13**). In der Lysimeterstudie wurde uniform markiertes $[^{14}\text{C}\text{-U}]$ -MTBE eingesetzt. Die Mehrfachmarkierung in einem Molekül ermöglicht die Aufklärung des Verbleibs der eingesetzten Substanz auch nach einer Spaltung oder biologischen Umsetzung mit Hilfe der Radiotracer-technik.

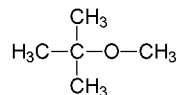
Tab. 13: Radiochemische Daten für $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE (SIGMA, 1999) und $[^{14}\text{C}\text{-U}]$ -MTBE (NEN, 1998).

	$[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE	$[^{14}\text{C}\text{-U}]$ -MTBE
Molekulargewicht:	88,15 g Mol ⁻¹	88,15 g Mol ⁻¹
Radiochemische Reinheit:	99.2 – 100%	≥ 99,7 %
Chemische Reinheit:	> 95%	Keine Angaben
Spezifische Aktivität:	37 MBq mMol ⁻¹	217 MBq mMol ⁻¹
Hersteller:	Sigma-Aldrich	NEN™ Life Science Products

3.6.2 Referenzsubstanzen

Die Referenzsubstanzen für die GC/MS wurden nach Literaturangaben als Hauptmetaboliten des MTBE angesetzt und waren alle kommerziell erhältlich (**Abb. 4** u. **Abb. 5**). Im folgenden ist eine Übersicht über nicht ^{14}C -markiertes MTBE und die wichtigsten Metaboliten mit ihren Spezifikationen angeführt.

1. Tert-Butylmethylether Uvasol®



Chemische Bezeichnung:

Methyl-tert-butylether

Abkürzung:

MTBE

Molekulargewicht:

88,15 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,9 %

Hersteller/Lieferant:

Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

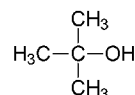
Art.-Nr.:

101984

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-78

2. Tert-Butanol p.A.



Chemische Bezeichnung:

2-Methyl-2-propanol

Abkürzung:

TBA

Molekulargewicht:

74,12 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,5 %

Hersteller/Lieferant:

Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

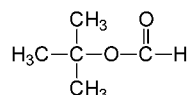
Art.-Nr.:

109629

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-77

3. Tert-Butylformiat purum



Chemische Bezeichnung:

Ameisensäure-tert-butylester

Abkürzung:

TBF

Molekulargewicht:

102,14 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,0 %

Hersteller/Lieferant:

Fluka Chemie AG, Buchs, CH

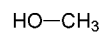
Art.-Nr.:

06513

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-79

4. Methanol Uvasol®



Chemische Bezeichnung:

Methylalkohol

Abkürzung:

MeOH

Molekulargewicht:

32,04 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,9 %

Hersteller/Lieferant:

Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

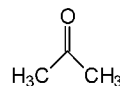
Art.-Nr.:

106002

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-74

5. Aceton Uvasol®



Chemische Bezeichnung:

2-Propanon

Abkürzung:

Aceton

Molekulargewicht:

58,08 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,9 %

Hersteller/Lieferant:

Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

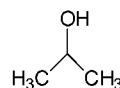
Art.-Nr.:

100022

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-75

6. Isopropanol Uvasol®



Chemische Bezeichnung:

2-Propanol

Abkürzung:

Isoprop

Molekulargewicht:

60,10 g Mol⁻¹

Reinheit:

≥ 99,9 %

Hersteller/Lieferant:

Merck Eurolab GmbH, Darmstadt

Art.-Nr.:

100993

GC/MS-Spektrum:

Abb. A-76

4 Ergebnisse

4.1 Abbaustudien

Neben den Transportuntersuchungen in ungestörten Bodenmonoliten mit pseudovergleyter saurer Braunerde wurden zwei Abbaustudien (**3.1**) unter aeroben Bedingungen, wie sie in der ungesättigten Bodenzone herrschen, durchgeführt. Die erste Studie war eine Kurzzeitstudie mit verschiedenen Varianten. In der zweiten Studie wurde die Variante aus Studie 1 mit dem größten Abbaupotential für MTBE in einer höheren zeitlichen Auflösung wiederholt. Für die Untersuchung des anaeroben mikrobiellen Abbaus ist das verwendete Versuchsdesign nicht geeignet. Dieser wird in der Literatur (**2.1.3.2**) auch nur selten beschrieben und kann somit für die nachfolgenden Versuche vernachlässigt werden.

In der ersten Abbaustudie wurden zunächst verschiedene Varianten und Bodentypen auf ihr Abbaupotential für $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE nach einer Bodenkontamination untersucht. **Abb. 20** zeigt die Gesamt-Radioaktivitätsbilanz (Verteilung auf die einzelnen Kompartimente) in der ersten Abbaustudie. Es erfolgte eine Normierung auf 100 %, bezogen auf die jeweilige Summe der gefundenen Radioaktivitätsmengen in den einzelnen Varianten. Hierbei zeigte sich in allen Varianten eine sehr schnell fortschreitende Verflüchtigung von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE aus dem Boden/Bodenwasser-System. Nach ca. 7 h waren bereits 50,71 % AR (**Abb. 23, Tab. A-35**) und nach 3 d in beiden Studien über 93,4 % AR (bzw. 98,7 % AR, **Abb. 20**) aus dem Boden in die Gasphase übergetreten. Die Verflüchtigung hatte ihr Maximum bis zum 3. (Abbaustudie 1) bzw. 4. d (Abbaustudie 2) je nach Studie erreicht. Anschließend hatte sich ein gleichgewichtsähnlicher Zustand eingestellt. Die Abbildungen und Tabellen im Anhang sind nicht in der Reihenfolge der Textbeschreibung nummeriert, sondern nach Versuchen und Themen sortiert.

In den feuchteren sterilen Varianten der sauren Braunerde (KSF, 80 % $Wk_{\max}$) war die Verflüchtigung immer geringer als in den weniger feuchten sterilen Varianten der sauren Braunerde (KST, 40 % $Wk_{\max}$). Die Differenzen zwischen beiden Feuchtevarianten waren bis zum 3. d mit bis zu $\Delta = 6,43$ % AR deutlich höher als an den folgenden Beprobungstagen, an denen die Δ -Werte bei 0,5 % AR lagen (**Tab. A-35**). Eine Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Bodenfeuchte ist somit deutlich erkennbar. Der Bodentyp (pseudovergleyte saure Braunerde bzw. Auengley) hat bei der gleich eingestellten Bodenfeuchte (40 % $Wk_{\max}$) keinen deutlichen Einfluss auf den Verflüchtigungsprozess. Die Verflüchtigung von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE lag über alle Beprobungstage betrachtet beim Auengley nur wenig über dem der vorher unbelasteten sauren Braunerde. Beim Vergleich der Varianten muss allerdings im Unterschied zur Abhängigkeit von der Bodenfeuchte die weniger feuchte Variante des Auengleys (TB, 40

% Wk_{max}) der weniger feuchten Variante der sauren Braunerde (FT, 40 % Wk_{max}) gegenübergestellt werden. Beide wiesen etwa die gleiche mikrobielle Aktivität auf (**Abb. 24**) und es gab keine sterile Variante des Auengleys zum direkten Vergleich.

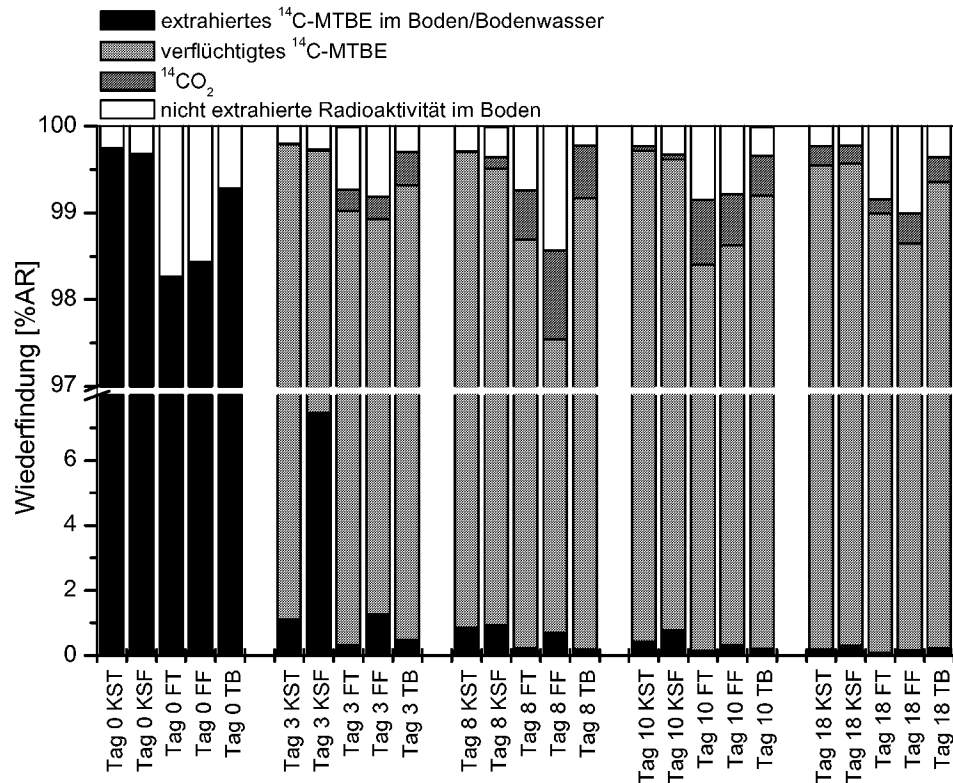


Abb. 20: 1. Abbaustudie mit [α , α' - ^{14}C]-MTBE in einer sauren Braunerde und einem Auengley: Radioaktivitätsverteilung der verschiedenen Varianten in der 1. Abbaustudie an den einzelnen Probennahmeterminen (modifiziert nach JAGETSBERGER, 2000) (applizierte Radioaktivität = 100%). (KST=Sterile weniger feuchte Kontrolle der sauren Braunerde (40% Wk_{max}), KSF=Sterile feuchte Kontrolle der sauren Braunerde (80% Wk_{max}), FT= weniger feuchte saure Braunerdeprobe (40% Wk_{max}), FF= feuchte saure Braunerdeprobe (80% Wk_{max}), TB= weniger feuchter Auengley (40% Wk_{max}))

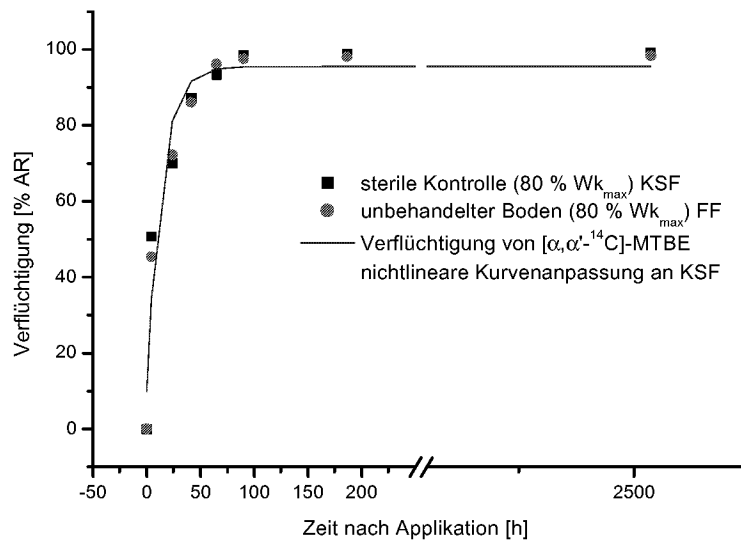


Abb. 21: 2. Abbaustudie mit $[\alpha,\alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Verflüchtigungsverhalten von $[\alpha,\alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den feuchten Varianten der sauren Braunerde der 2. Abbaustudie bei einer Bodenfeuchte von 80% $Wk_{\max}$.

In **Abb. 21** ist die Verflüchtigung im Verlauf der Zeit dargestellt. Diese lässt sich mit einer nichtlinearen Anpassung nach der Methode der kleinsten Quadrate mit Microcal™ Origin® Version 6.0 in der folgenden Funktion beschreiben (**Gl. 15**). Eine einfache Exponentialfunktion zeigte die beste Übereinstimmung (Korrelationskoeffizienten $r^2 = 0,935$) der Messwerte mit der angepassten Funktion. Eine zusammengesetzte Exponentialfunktion wie bei OPHOFF (1998) wies eine deutlich bessere Anpassungskurve mit den Messwerten auf, jedoch waren einige Parameter überbestimmt und somit war die Funktion nicht anwendbar.

$$y = y_0 + A_1 \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}} \right) \quad (\text{Gl. 15})$$

y_0	=	95.5305	± 5.15725
A_1	=	-85.72138	± 10.23392
t_1	=	-13.49074	± 5.20679
R^2	=	0,935	
Chi^2	=	109,6	

Die Mineralisierung von $[\alpha,\alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE zu $^{14}\text{CO}_2$ war in beiden durchgeführten Studien nur sehr gering. In der 1. und 2. Abbaustudie lag die Mineralisierungsrate nach 8 d bei ca. 1 % AR. In der 2. Abbaustudie konnte erst nach 101 d eine Mineralisierung von 1,6 % AR nachgewiesen werden. In den sterilen Varianten der saure Braunerde war nach 18 d Versuchszeit in der ersten Studie eine schwache Mineralisierung (0,21 % AR bei 80 % $Wk_{\max}$ (KSF) & 0,27 % AR bei 40 % $Wk_{\max}$ (KST)) messbar. Gleichzeitig wurde auf dem Boden in diesen Versuchsgefäßen eine starke Pilzmycelbildung festgestellt.

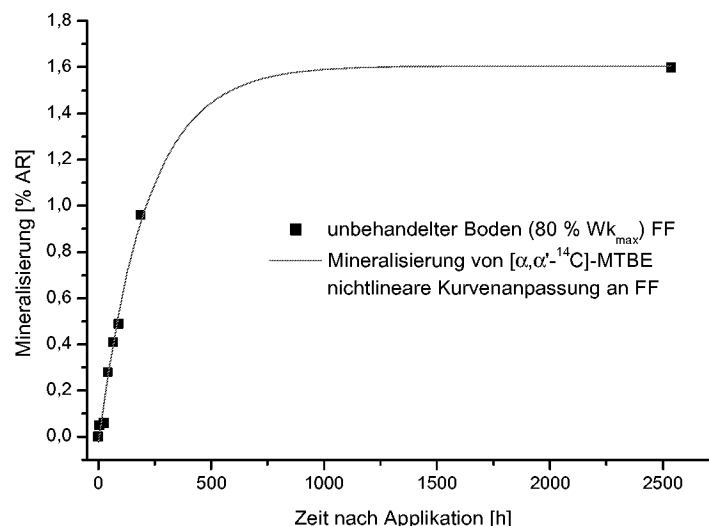


Abb. 22: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Mineralisierung von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in der feuchten unbehandelten sauren Braunerde Variante der 2. Abbaustudie bei einer Bodenfeuchte von 80% Wk_{max} .

Im Auengley wurde eine schnellere $^{14}\text{CO}_2$ -Bildung beobachtet als bei den anderen Varianten der pseudovergleyten sauren Braunerde. Hier waren bereits nach der ersten Messung (3 d) schon 0,38 % AR mineralisiert im Gegensatz zu 0,25% AR in der weniger feuchten sauren Braunerdevariante (FT, 40 % Wk_{max}). Die Mineralisierung hatte im Auengley ihr Maximum am 8. d (0,61% AR) nach der Kontamination. In den darauffolgenden Beprobungen stieg die Mineralisierungsrate nicht mehr weiter an. Bei der vorher mit MTBE unbelasteten sauren Braunerde in der 1. Abbaustudie konnte kein Maximum nach der Kontamination festgestellt werden, da die Schwankungsbreite der einzelnen Proben am Tag 8 und 10 keine eindeutige Aussage zulässt (**Tab. A-35**).

In der 2. Abbaustudie wurde eine zeitlich stetig steigende Mineralisierungsrate für die unbehandelte (native) saure Braunerde gezeigt, die in der selben Größenordnung wie in der 1. Abbaustudie lag. Den Zusammenhang erster Ordnung für die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ aus $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in der vor der Kontamination unbelasteten sauren Braunerde beschreibt (**Gl. 16**). Es ist eine gute Übereinstimmung der Fit-Funktion mit den Messdaten erkennbar. Die Fehlerquadratsumme ist mit 0,00278 sehr gering. Somit kann von einem Abbau erster Ordnung in Bezug auf die Bildung von $^{14}\text{CO}_2$ ausgegangen werden.

$$y = y_0 + A_1 \left(1 - e^{-\frac{x}{t_1}} \right) \quad (\text{Gl. 16})$$

y_0	=	1,60587	$\pm 0,05245$
A_1	=	-1,63127	$\pm 0,05988$
t_1	=	-215,16122	$\pm 19,41464$
R^2	=	0,993	
Chi^2	=	0,00278	

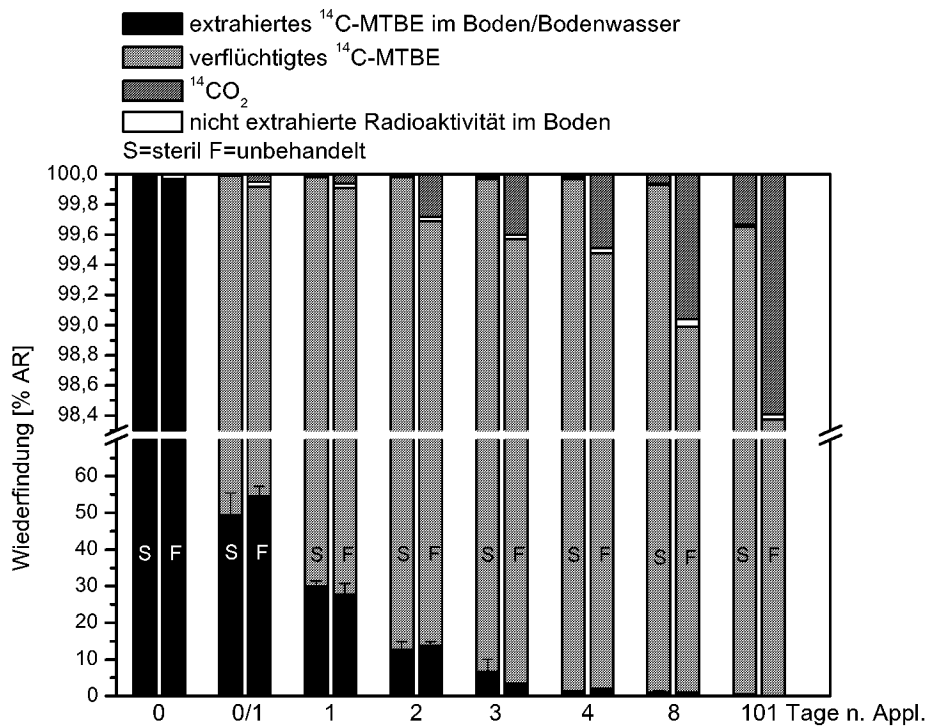


Abb. 23: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Radioaktivitätsverteilung der verschiedenen Varianten in der 2. Abbaustudie an den einzelnen Probennahmeterminen bei einer Bodenfeuchte von 80% Wk_{max} (applizierte Radioaktivität = 100%). (S = Sterile feuchte Kontrolle der sauren Braunerde (80% Wk_{max}), F = feuchte native saure Braunerdeprobe (80% Wk_{max}))

Ein weiterer deutlicher Effekt der einzelnen Varianten war bei der Bildung von nicht extrahierter Radioaktivität zu erkennen (**Abb. 20**). Bei den unbehandelten Proben (nicht sterilisierte saure Braunerde- (FT, 40 % Wk_{max}), (FF, 80 % Wk_{max}) und der Auengley-Variante (TB, 40 % Wk_{max})) mit der nativen Mikroflora war eine wesentlich stärkere Bildung von nicht extrahierten Rückständen erkennbar als bei den sterilisierten Kontrollvarianten der sauren Braunerde ((KST, 40 % Wk_{max}), (KSF, 80 % Wk_{max})). Die gefundene Radioaktivität lag mit ca.

1 % AR etwa beim 3-fachen der Kontrollvarianten. Die sauren Braunerdeproben wiesen eine stärkere Rückstandsbildung als der Auengley auf. Bei den feuchteren Proben in der 2. Abbaustudie (80 % Wk_{max}) war fast keine Bildung von gebundener ^{14}C -Aktivität aufgetreten ($< 0,04$ % AR, **Abb. 23**).

Neben den Radioaktivitätsverteilungen an den einzelnen Beprobungstagen wurde auch die mikrobielle Aktivität in jeweils 3 facher Wiederholung mitbestimmt (**3.1.2.3**). Die Messungen sind ein Maß für die Aktivität und somit die Umsatzfähigkeit von organischen Stoffen im Boden. In der 1. Abbaustudie wurde gezeigt, dass die mikrobielle Aktivität mit zunehmender Versuchszeit bis 192 h (≈ 8 d) nach der Kontamination mit MTBE abnahm (**Abb. 24**). Der Effekt eines Minimalwertes wurde auch in der 2. Abbaustudie bestätigt. Zusätzlich wurde hier die biologische Aktivität in einem unbelasteten System (Kontrolle nur mit feuchtem Boden) untersucht, um die Toxizitätswirkung von MTBE auf die Mikroorganismen zu bestimmen. Die biologische Aktivität war nach 186 h etwas höher als bei dem gleichen System mit MTBE. Am Ende der Studie (101 d) wurde dann wieder ein höherer Wert bei der kontaminierten Bodenprobe gemessen. Insgesamt ist an allen Beprobungstagen, insbesondere den ersten 3 Tagen eine hohe Schwankungsbreite der Einzelmessungen (3 pro Beprobungstag und Variante) festzustellen, was eine Differenzierung zwischen kontaminierten und nicht kontaminierten Boden unmöglich macht (**Abb. 25**).

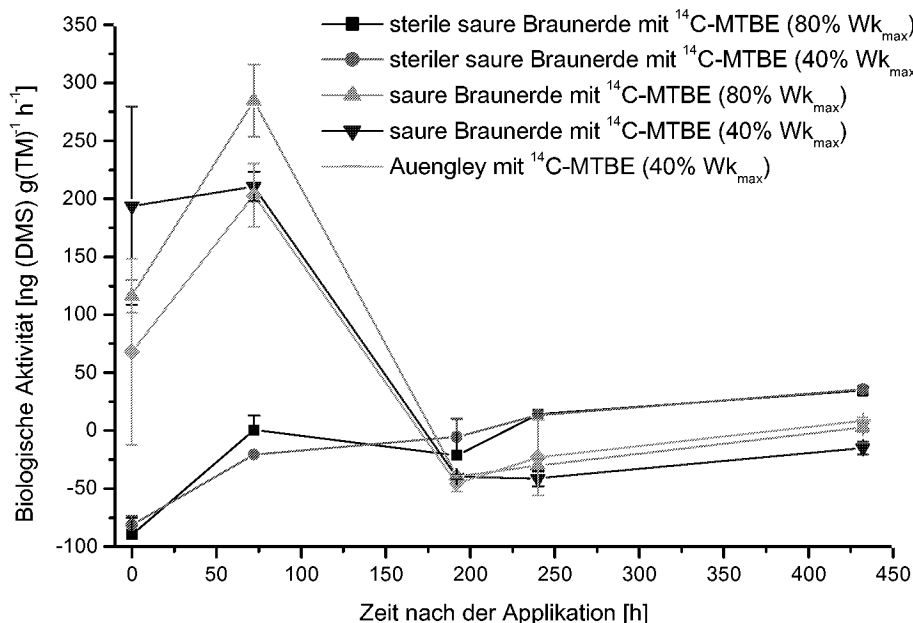


Abb. 24: 1. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha' -^{14}C]$ -MTBE in einer sauren Braunerde und einem Auengley: Gemessene biologische Aktivität (ALEF, 1990) der einzelnen Varianten in der 1. Abbaustudie an den verschiedenen Probennahmeterminen.

In der 2. Abbaustudie (**Abb. 25**) wurde eine deutliche Erhöhung der biologischen Aktivität von 44 ng (DMS) $g(TM)^{-1} h^{-1}$ bei 186 h nach Kontamination auf 407 ng (DMS) $g(TM)^{-1} h^{-1}$ nach 101 d in der nativen feuchten sauren Braunerde-Variante (FT, 80 % Wk_{max}) gemessen.

Die nicht kontaminierte Kontrolle wies ebenfalls einen starken Anstieg von 81 auf 361 ng (DMS) $\text{g(TM)}^{-1} \text{h}^{-1}$ im gleichen Zeitraum auf (**Abb. 25**). Dieser leichte Anstieg nach Durchlaufen des Minimums wurde in beiden Studien bestätigt. In der 1. Abbaustudie war nach 192 - 240 h die biologische Aktivität der sterilen Kontrollen höher als die Werte der verschiedenen Bodenvarianten (40, 80 % Wk_{max}). Hier war nach 192 h auch ein deutliches Pilzmycelwachstum an der Bodenoberfläche der sterilen Kontrollen der sauren Braunerde ((KST, 40 % Wk_{max}), (KSF, 80 % Wk_{max})) sichtbar.

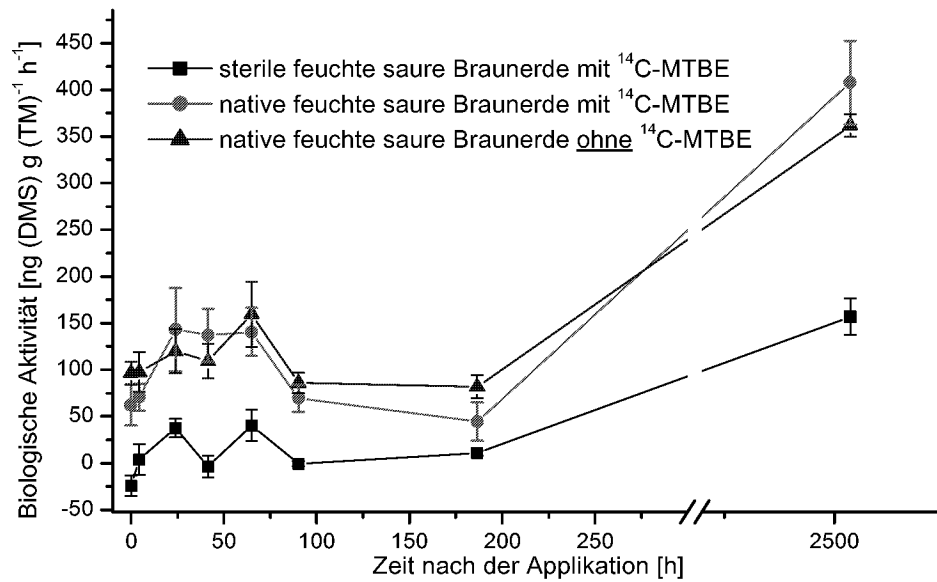


Abb. 25: 2. Abbaustudie mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in einer sauren Braunerde: Gemessene biologische Aktivität (ALEF, 1990) der einzelnen Varianten in der 2. Abbaustudie an den verschiedenen Probennahmeterminen.

4.2 Säulenversuche

Der Säulenversuchsaufbau zur Untersuchung des Transportverhaltens von flüchtigen Kohlenwasserstoffen im Boden bis in die Atmosphäre nach einer simulierten Leckage (Grundwasserkontamination) wurde in mehreren Experimenten validiert. Es wurden zwei Experimente (MTBE-S1, MTBE-S2) durchgeführt und ausgewertet. Ein drittes Experiment (MTBE-S3) wurde nach wenigen Tagen (4 d) abgebrochen, da sich durch einen Defekt an der Grundwassermwälzung (**Abb. 11**) Stau- und Bodenwasser bis über die Bodenoberfläche angestaut hatte.

4.2.1 Erster Säulenversuch mit MTBE

Eine wichtige Voraussetzung für Studien mit klimabeeinflussten Transportprozessen ist die Erfassung und Kontrolle der Temperaturen, der Feuchten und der Volumenströme. Wie in **3.2.2** beschrieben, wurden über den gesamten Versuchszeitraum verschiedene Klimadaten kontinuierlich per PC (**3.2.1.4**) erfasst und überwacht. **Abb. 26** zeigt alle aufgezeichneten Klimadaten im ersten Säulenversuch (MTBE-S1).

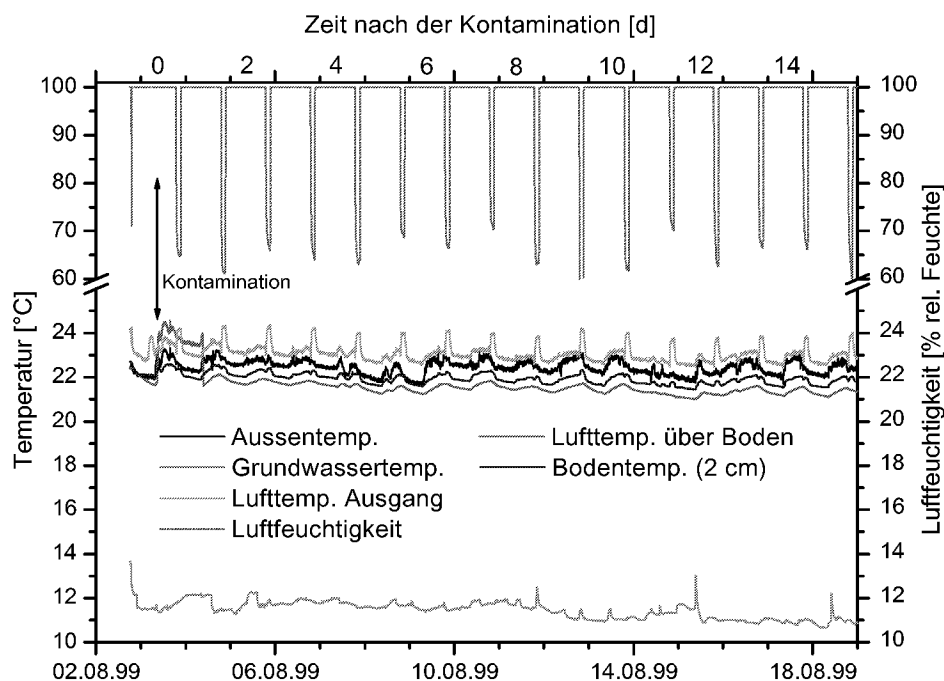


Abb. 26: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Klimatische Bedingungen des ersten Säulenversuchs (MTBE-S1) während des Versuchs.

Die Temperatur der Außenluft war über den Versuchszeitraum konstant und wies nur geringe Abweichungen vom Mittelwert (ca. 1%) auf. Dies war eine wichtige Voraussetzung für den Säulenaufbau, um über den Versuchszeitraum konstante und reproduzierbare Bedingungen zu gewährleisten. Innerhalb eines Versuchstages wurden Temperaturschwankungen von $\pm 0,3$ °C vom Tagesmittelwert gemessen.

Diese Schwankungen wirkten sich aufgrund des schlechten Wärmedurchgangs durch den Stahlmantel und den Bodenkörper nur geringfügig auf den Bodenmonolithen aus. Die deutlichen Peaks bei der Luftfeuchtigkeit und Lufttemperatur am Ausgang wurden durch die Referenzaußenluftbeprobung und die dazugehörige Ventilschaltung (3.2.2.3) verursacht und bei der Mittelwertbildung der entsprechenden Parameter eliminiert.

Die Grundwassertemperatur wies etwas größere Schwankungen ($\pm 3,4$ %) als die anderen Parameter auf. Teilweise waren kurzzeitige Thermostatstörungen oder Zulaufventilverstopfungen durch Rostpartikel für die deutlichen Temperaturanstiege (11 d und 13 d nach Kontamination) verantwortlich (LINNEMANN ET AL., 2000; **Abb. 27**). Auch bei der Konzentration von MTBE im Grundwasser wurde diese Störung deutlich. Die gemessene Konzentration lag mit 247 mg L^{-1} deutlich über der berechneten Konzentration, die sich aus dem gemessenen Vortagswert und der nachdosierten MTBE-Menge ergibt (ca. 198 mg L^{-1} , **Abb. 28**).

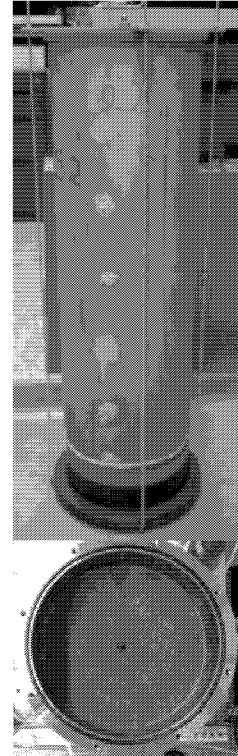


Abb. 27: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Grundwasserverunreinigung mit gelöstem $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und ungelöstem Fe_2O_3 durch Korrosion am Säulenfuß der Säulenversuchsanlage im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).

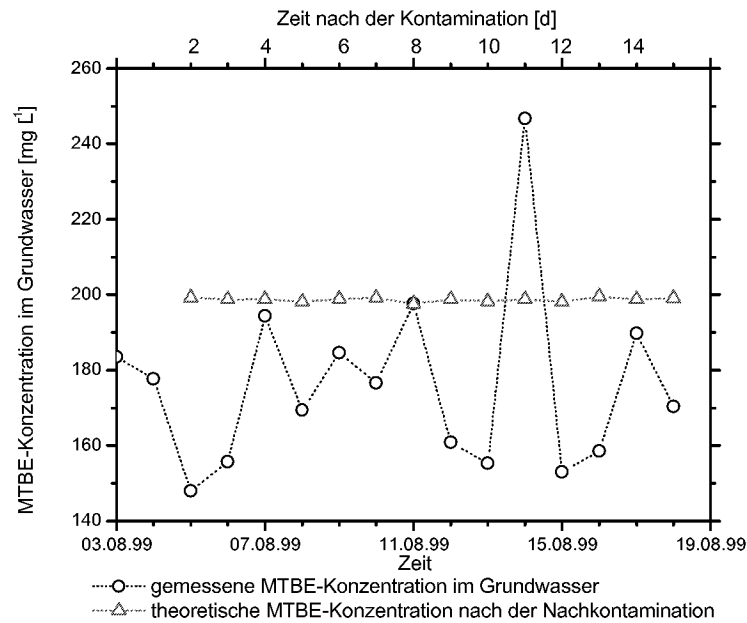


Abb. 28: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: MTBE-Konzentration im Grundwasser – gemessene und errechnete Gehalte im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) im Verlauf der Zeit.

Es wurde nach einer Startphase von 2 d jeweils die notwendige Menge an MTBE nachdosiert, um $198,7 \pm 0,5 \text{ mg L}^{-1}$ im Grundwasser zu erreichen. An keinem Tag mit Ausnahme des oben genannten Termins wurde eine Überschreitung dieser theoretischen Konzentration festgestellt. Meist lag ein deutlicher Verlust von MTBE aus dem Grundwasservorrat vor. Die gemessenen Gehalte an MTBE lagen bei $170,3 \pm 16,9 \text{ mg L}^{-1}$. In den ersten zwei Tagen nach der Kontamination wurde nicht wieder nachdosiert. Nachdem festgestellt wurde, dass die Verluste von MTBE aus dem Grundwasservorrat pro Tag sehr stark schwankten ($95,1 \pm 64,4 \text{ mg d}^{-1}$) und weit mehr als 10 % der Gesamtmenge an MTBE pro Tag aus dem wässrigen Kompartiment in den Boden gelangte, wurde täglich auf den Sollwert nachdosiert.

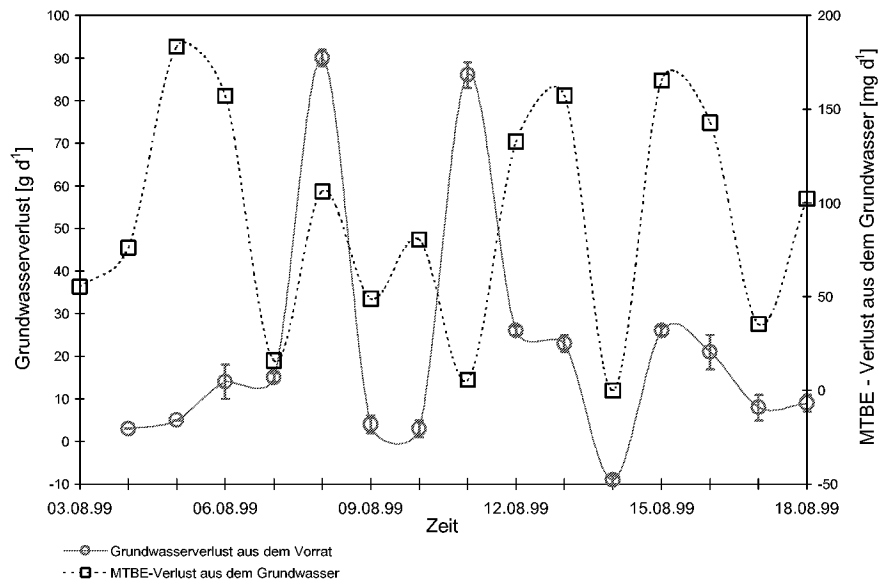


Abb. 29: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Abhängigkeit des MTBE-Verlustes vom Grundwasserverlust aus dem Vorratstank im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).

Innerhalb der Versuchszeit konnte kein konstanter MTBE-Verlust aus dem Grundwasser festgestellt werden. Es ließ sich jedoch ein qualitativer Zusammenhang des Grundwasserverlustes mit dem MTBE-Verlust im ersten Säulenversuch zeigen (Abb. 29). Mit einer Ausnahme (11.8.99) war immer mit einem verstärkten Wasserverbrauch aus dem simulierten Grundwasserleiter auch ein erhöhter MTBE-Verbrauch messbar. Ein quantitativer Zusammenhang ließ sich jedoch nicht ableiten, so dass keine einfache empirische Funktion für die Korrelation der beiden Parameter gefunden werden konnte. Durch den Ausfall des Grundwasserumwälzungssystems musste der Verlust an MTBE am 14.8.99 manuell auf Null gesetzt werden. Mit dem Neustart des Systems wurde dann auch ein deutlicher Anstieg des Grundwasserverbrauchs mit einhergehendem MTBE-Verbrauch sichtbar.

Die Bodenfeuchte war unter Berücksichtigung des Messfehlers über den Versuchszeitraum in den beiden gemessenen Höhen (20 und 40 cm GOK) konstant (Tab. A-31).

$$x_s = 0,622 \cdot \frac{p_s}{(p - p_s)} \quad (\text{Gl. 17})$$

$$p_s = 288,68 \text{ Pa} \cdot \left(1,098 + \frac{T}{100^\circ\text{C}} \right)^{8,02} \quad (\text{Gl. 18})$$

X_s	=	Feuchtegehalt bei Sättigung [$\text{kg}_{\text{Wasser}} \text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$]
p_s	=	Sättigungsdruck bei Temperatur T [Pa]
p	=	Gesamtdruck [101300 Pa]
T	=	Temperatur des Systems [22 °C]

Die Evaporation lässt sich aus der relativen Luftfeuchte bei Sättigung der Luft mit Formeln **(Gl. 17)** und **(Gl. 18)** (HYGROTEC, 1998) berechnen. Es ergibt sich für die Versuchstemperatur von 22 °C ein mittlerer Feuchtegehalt von 16,67 $\text{g}_{\text{Wasser}} \text{ kg}_{\text{Luft}}^{-1}$. Wenn man 138,4 L d⁻¹ als Gesamtluftmenge pro Tag annimmt und mit der Dichte der trockenen Luft ($\rho_{\text{Luft}} = 1,2928 \text{ g dm}^{-3}$) umrechnet, erhält man eine mittlere Evaporationsrate von 2,98 $\text{g}_{\text{Wasser}} \text{ d}^{-1} \text{ Säule}^{-1}$ ($\approx 0,095 \text{ mm d}^{-1}$). Rechnerisch lag somit eine konstante Evaporationsrate vor, da der Druck und die Temperatur konstant blieben (**Tab. A-31**). Der gemessene Grundwasserverlust lag jedoch wesentlich höher als der errechnete Evaporationswert (**Abb. 29**). **Tab. 14** zeigt die aus dem Grundwasserverlust errechneten Evaporationsraten. Maximale Abweichungen lagen um eine Größenordnung über den berechneten Werten. Um unter anderem diese Abweichungen zu verstehen, wurde im zweiten Säulenversuch ein Luftentfeuchter mit nachgeschalteten Temperatur-Feuchtesensor in den Säulenausgang eingebaut und die tatsächliche Evaporation sowohl gravimetrisch als auch rechnerisch ermittelt (**Tab. 16**).

Tab. 14: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Aus den Grundwasserverlusten berechnete Evaporationsraten im 1. Säulenversuch.

Tage nach Kontamination	Grundwasserverlust [kg d ⁻¹ Säule ⁻¹]	Evaporation [mm d ⁻¹]	Abweichung von Theorie [®] [%]
0	0,003	0,095	+0,67
1	0,005	0,159	+67,78
2	0,014	0,446	+369,78
3	0,015	0,477	+403,34
4	0,09	2,865	+2920,05
5	0,004	0,127	+34,22
6	0,003	0,095	+0,67
7	0,086	2,737	+2785,82)
8	0,026	0,828	+772,46
9	0,023	0,732	+671,79
10	-0,009	-0,286	-402,00
11	0,026	0,828	+772,46
12	0,021	0,668	+604,68
13	0,008	0,255	+168,45
14	0,009	0,286	+202,00
Mittelwert	0,022±0,028	0,688±0,882	

[®]Theoretischen Evaporation (0,098 mm d⁻¹) bei Sättigung der Luft (s.o.)

Neben den Messungen in der wässrigen Phase wurde der Luftstrom über der Bodenoberfläche kontinuierlich gesammelt und mittels TDS-GC/MS-Analyse der Gehalt an MTBE in der Luft bestimmt. Hierbei wurde jeweils die Luft über 144 min auf einem Thermodesorptionsrohr gesammelt und anschließend analysiert. Es wurden somit über 2,4 h Mittelwerte der Luftkonzentration erfasst und aus diesen dann der Tagesmittelwert berechnet. Bei der Auswertung der Spektren wurden zwei Verfahren angewendet, die sich nur in der Qualität bzw. Sicherheit der angegebenen Messdaten unterscheiden. Quantifiziert wurde nur über eine Target-Masse, welche in beiden Verfahren identisch war ($m/z = 73$ amu).

Im ersten Verfahren wurden nur solche Analysendaten ausgewertet, die zusätzlich zwei weitere Qualifier-Ionen im richtigen Verhältnis zum Target-Ion aufwiesen. Im zweiten Auswerteverfahren wurde nur ein Qualifier-Ion für ein positives Analyseergebnis benötigt (RAESE ET AL., 1995). **Abb. 30** zeigt die gefundenen Konzentrationen (2,4 h Mittelwerte) in der Gasphase mit der Zeit.

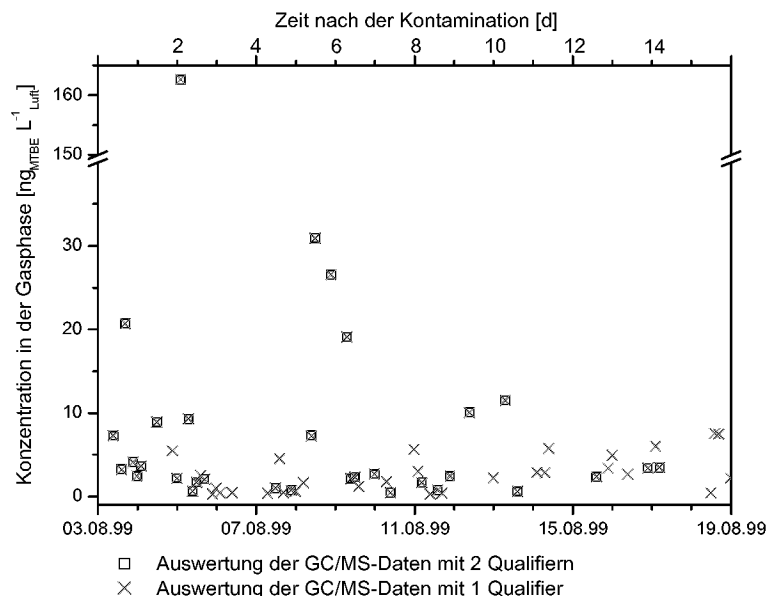


Abb. 30: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Auswertung der Thermodesorptions-GC/MS Messungen aus dem 1. Säulenversuch (MTBE-S1) mit verschiedenen sicheren Auswerteverfahren als MTBE-Konzentrationsangaben in der Luft.

Es wurde bereits im ersten Probennahmeintervall (0 - 2,4 h nach Kontamination) 7,29 ng L⁻¹ MTBE in der Gasphase über dem Boden nachgewiesen. Ein kontinuierlicher Transport aus dem Grundwasser durch den Boden in die Atmosphäre war jedoch nicht nachweisbar. Die gefundenen Konzentrationen lagen im Bereich von 0,3 und 168 ng L⁻¹ Luft mit einem Mittelwert bei 15,2 ng L⁻¹ (9,63 ng L⁻¹ bei 1 Qualifier) Luft. Es wurden bei der zweiten Auswertungsmethode deutlich mehr positive Ergebnisse bestimmt (×, **Abb. 30**) als bei der sicheren Methode (□, **Abb. 30**). Diese Messwerte liegen alle im niedrigen Konzentrationsbereich, bei dem eine Absicherung der Analysendaten gegenüber der Matrixbelastung aus dem Grundwasser wichtig ist. Abschließend wurden nur 20,5 % (bzw. 40,6 %) der vermessenen Proben mit einem positiven Messergebnis (> 0,2 ng L⁻¹ Luft) ausgewertet.

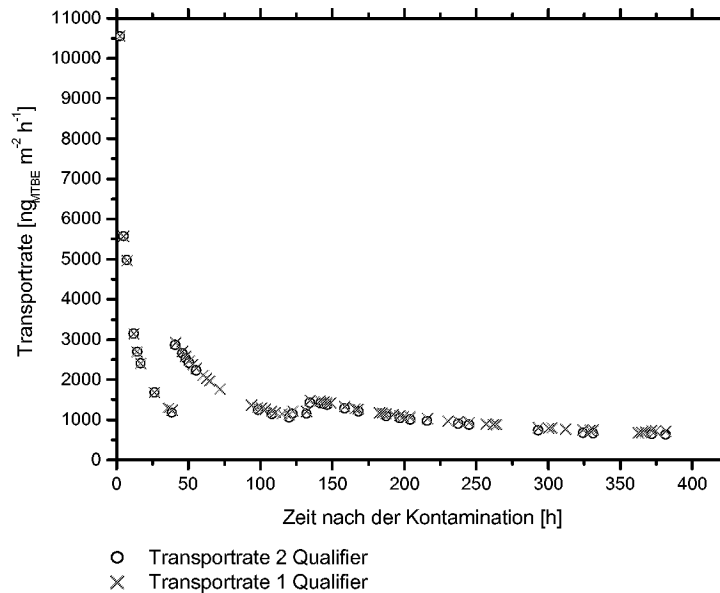


Abb. 31: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Transportraten von MTBE aus dem Boden in die Luft im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) als Verlauf mit der Zeit nach der Auswertung mit verschiedenen Qualitätsstufen.

Die Transportraten ließen sich aus den in der Luft gefundenen MTBE-Mengen und der zugehörigen Zeit nach der Kontamination errechnen. Die Raten lagen im Mittel bei $1,94 \pm 1,88 \mu\text{g m}^{-2} \text{h}^{-1}$. In **Abb. 31** sind die Transportraten als Funktion der Zeit dargestellt. Es wurde deutlich, dass sich mit zunehmender Zeit die Transportraten exponentiell verringern und 5 d nach der Kontamination einem Wert von etwa $800 \text{ ng m}^{-2} \text{h}^{-1}$ nähern. Der Kurvenverlauf wurde nur durch zwei Ausreißermessungen nach 40 h bzw. 134 h unterbrochen, die durch sehr hohe Messwerte einen sprunghaften Anstieg der Transportraten verursachten. Unter Vernachlässigung der Ausreißer lässt sich eine gute Korrelation des Verlaufs mit der Zeit finden ($R^2 = 0,97$). Auch bei einer Anpassung an die Originaldaten ergab sich noch eine akzeptable Korrelation (**Gl. 19**).

$$y = y_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-x}{t_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-x_0}{t_2}} \quad (\text{Gl. 19})$$

y_0	=	451,61	$\pm 22,54$	(471.14 $\pm$ 249.56)
A_1	=	15952,53	$\pm 2752,51$	(14395.59 $\pm$ 2710.92)
t_1	=	2,61	$\pm 0,46$	(3.79 $\pm$ 0.73)
A_2	=	3846,92	$\pm 476,61$	(1967.07 $\pm$ 235.85)
t_2	=	25,34	$\pm 2,82$	(151.65 $\pm$ 57.54)
R^2	=	0.97631		(0.910)
Chi^2	=	20.96288		(69.90)

(Werte in Klammern wurden mit dem Originaldatensatz ohne Ausreißereliminierung errechnet)

Die kumulierte Verflüchtigung ist zusammen mit dem kumulierten Verlust von MTBE aus dem Grundwasser in **Abb. 32** dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass nur ein minimaler Transport von MTBE aus dem Grundwasser in die Atmosphäre stattfindet. Das Verhältnis von in der Gasphase gemessenem MTBE zum im gleichen Zeitraum aus dem Grundwasser entwichenem MTBE ist $1:10^5$. Im Versuchszeitraum wurde insgesamt nur 0,004 ‰ der applizierten MTBE-Menge verflüchtigt. Nach Abbruch wurden noch 30,34 % des über den Versuchszeitraum in das Grundwasser insgesamt zudosierten MTBE (100 % = Summe appliziertes MTBE) nachgewiesen (**Tab. 16**).

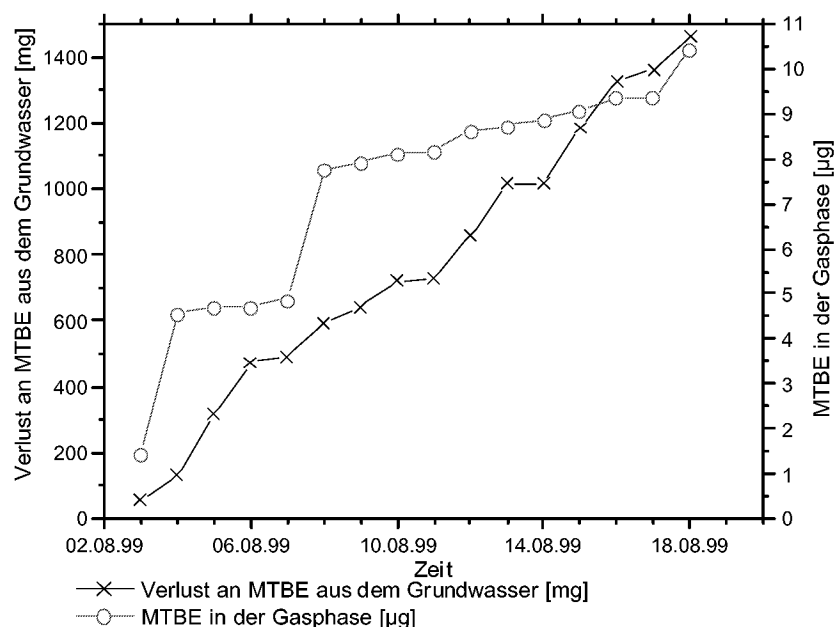


Abb. 32: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Kumulierte MTBE-Verluste aus dem Grundwasser und in der Gasphase gefundene MTBE-Mengen im 1. Säulenversuch (MTBE-S1).

Die bestimmte Menge an MTBE in der Gasphase nahm kontinuierlich mit einer geringeren Steigung zu als die aufsummierten MTBE-Verluste aus dem Grundwasser. Lediglich an den ersten beiden und am sechsten Tag nach der Applikation war eine um den Faktor 10 höhere Verflüchtigung als im Durchschnitt messbar.

Der Verlust an Grundwasser lag an drei Versuchstagen deutlich niedriger als an den übrigen Tagen. In **Abb. 32** lassen sich, wie bereits oben bei der Evaporation beschrieben, nur qualitative Vergleiche der MTBE-Quelle (Grundwasser) und der möglichen MTBE-Senke (Atmosphäre) ziehen. Nach Versuchsende wurde das Grundwasser abgelassen und der Bodenkern sofort beprobt (**3.2.2.4**). Die Extraktion der Bodenproben konnte trotz unverzüglichen Einfrierens der Bodenproben in fl. N_2 nach der Probennahme keine Aufschlüsse über die Verteilung von MTBE im Boden geben. Alle analysierten Bodenextrakte lagen unterhalb der Nachweisgrenze. Insgesamt war die Bilanz des Versuches mit 30,34 % der applizierten MTBE-Menge sehr

schlecht (**Tab. 15**). Aus diesem Grund wurde im zweiten Versuch die Radioisotopentechnik neben der konventionellen Analytik angewendet.

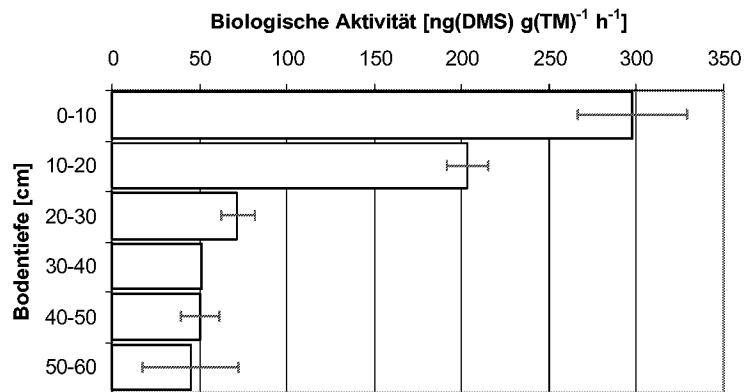


Abb. 33: 1. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den einzelnen Bodentiefen im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) nach Versuchsabbruch.

Neben den Schadstoffanalysen wurde bei Versuchsende die biologische Aktivität (**Abb. 33**), die Kohlenstoffverteilung sowie weitere Boden- und Grundwasseranalysen durchgeführt. Mit einem Handhumax entnommene Bohrkern wurden auf die biologische Aktivität in verschiedenen Bodentiefen untersucht. Mit zunehmender Bodentiefe sank die biologische Aktivität von fast 300 ng DMS g(TM)⁻¹ h⁻¹ auf unter 50 ng DMS g(TM)⁻¹ h⁻¹ bei 60 cm Tiefe. In diesem Segment war mindestens die Hälfte der Bodenschicht mit Grundwasser gesättigt (5 cm Grundwasseranstaue). Unterhalb der Pflugsohle (> 30 cm Bodenbearbeitungshorizont) war die biologische Aktivität nahezu konstant.

Eine Bodengasuntersuchung mit Adsorption des MTBE an Thermodesorptionsrohre konnte nicht ausgewertet werden, da die Nadeln zur Gasprobennahme im Boden durch die feinen Sandpartikel verstopften und somit nicht genügend Gasvolumen für eine Analyse gesammelt werden konnte (**3.4.1.2**).

Tab. 15: Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: MTBE-Bilanz des 1. Säulenversuchs (MTBE-S1) nach Versuchsende einschließlich der Verflüchtigung während der Versuchsdauer von 16 d sowie ausgewählte Klimabedingungen.

Netto applizierte Menge = 2050,45 mg (1 Hauptkontamination mit 12 Nachkontaminationen)

Versuch	Substanzmenge [mg]	% Appl. MTBE
Verflüchtigung:	0,01	0,004 ⁰ / ₀₀
Grundwasser:	622,20	30,34
Bodenextraktion:	n. d.	0,0
Σ MTBE (mg bzw. % appl. MTBE) ^①	622,21	30,34
Klimadaten^②:		
T _{Luft} über dem Boden	21,6 ± 0,6 °C	
T _{Aussenluft}	22,5 ± 0,2 °C	
T _{Boden} (2 cm)	21,9 ± 0,2 °C	
T _{Grundwasser}	11,5 ± 0,4 °C	
Volumen des Grundwassers	3,611 L (Start) – 3,287 L (Ende)	
T _{Luftstrom} /rH _{Luftstrom} (Säulenausgang)	23,0 ± 0,2 °C / > 99,5 %	
T _{Luft} /rH _{Luft} (Aussen)	23,8 ± 0,2 °C / 69,9 ± 4,3 %	
Volumenstrom (Luft)	0,1 L min ⁻¹	
Luftvolumen pro Probe	13,8 ± 0,0 L	
Gesamtluftvolumen pro Tag	138,4 ± 0,2 L	
Gesamtluftvolumen im Versuch	2214,4 L	

^① Abweichungen zwischen der Summe der Einzelwerte und der angegebenen Summe ergeben sich durch Rundungsfehler

^② Die Klima- bzw. Luftsammelndaten sind nur Mittel-/ oder Gesamtwerte (**Tab. A-31**)

4.2.2 Zweiter Säulenversuch mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$

Der 2. Säulenversuch (MTBE-S2) wurde unter ähnlichen Bedingungen wie die Studie MTBE-S1 durchgeführt. Hierbei wurde zusätzlich $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ zusammen mit nicht markiertem MTBE in das System injiziert und somit das Grundwasser auf eine Konzentration von 117 mg L^{-1} MTBE eingestellt. Neben der Hauptapplikation am 13.4.00 gab es weitere 3 Nachkontaminationen (17., 19. und 20.4.00), um den MTBE-Gehalt konstant zu halten. In **Abb. 34** sind die Klimadaten über den Versuchszeitraum von 14 Tagen dargestellt.

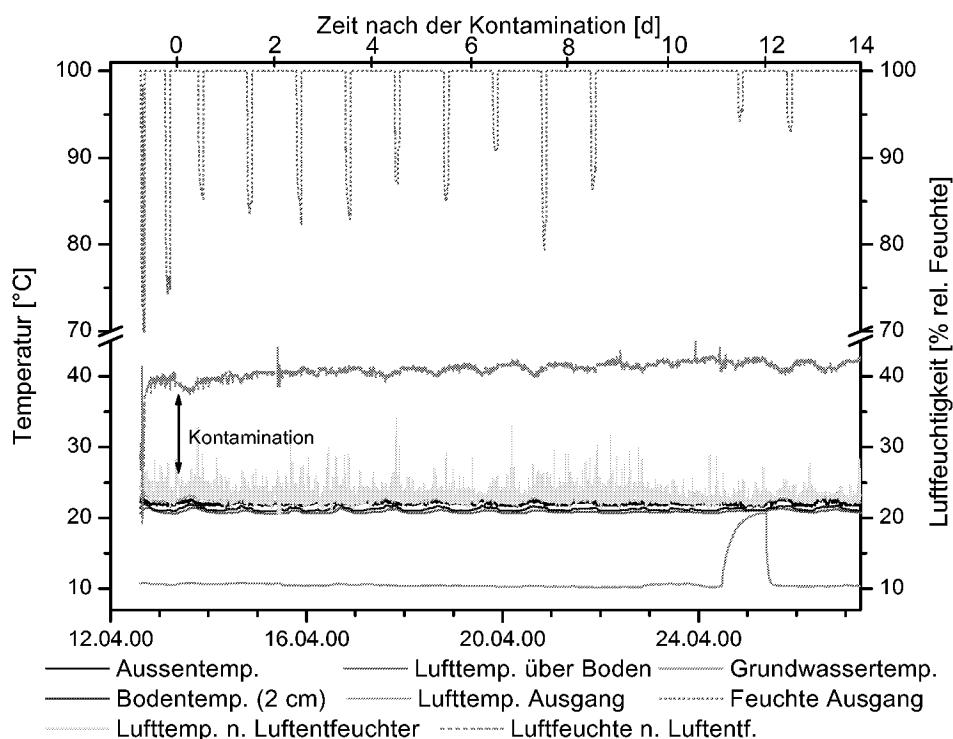


Abb. 34: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ in den simulierten Grundwasseranbau: Klimatische Bedingungen des 2. Säulenversuchs (MTBE-S2) während des Versuchs.

Alle oben dargestellten Temperaturen waren über den Versuchszeitraum nahezu konstant ($\pm 1\%$). Auch in diesem Versuch war der Tagesgang der Außenlufttemperatur deutlich erkennbar. Die Bodentemperatur lag mit $21,2 \pm 0,2 \text{ °C}$ etwa $0,8 \text{ °C}$ niedriger als die Außentemperatur. Die Lufttemperatur war im Versuchsmittel immer $1,4$ bzw. $0,5 \text{ °C}$ niedriger als die Bodentemperatur. Die Luftfeuchtigkeit nach dem Luftentfeuchter wies mit $40 \pm 4,7 \%$ eine deutlich höhere Schwankungsbreite als die anderen Parameter auf. Hier lagen die Abweichungen bei über 10% des Messwertes. Die zugehörige Lufttemperatur wies ebenso deutliche Schwankungen innerhalb eines Tages auf, welche durch einen sehr empfindlichen Luftfeuchtesensor verursacht wurden. Dieser Effekt war jedoch im Tagesmittel nicht mehr er-

kennbar, hier lagen die Schwankungen bei $\pm 0,3 - 0,6 \text{ \% rH}$. Durch einen Ausfall des Kühlwasserthermostaten stieg zwei Tage vor Versuchsende die Grundwassertemperatur fast auf Bodentemperatur an. Im gleichen Zeitraum war ein deutlicher Abfall in der MTBE-Grundwasserkonzentration, gemessen mit dem GC/MS-System, erkennbar (**Abb. 35**). Parallel wurde auch die ^{14}C -Aktivität in den Proben bestimmt. Hieraus ließen sich dann MTBE-Äquivalente berechnen. Wie in **Abb. 35** deutlich wird, unterliegen die so errechneten Konzentrationen nicht so starken Schwankungen ($117,4 \pm 4,1 \text{ mg L}^{-1}$) wie die direkt gemessenen Konzentrationen ($84,7 \pm 16,6 \text{ mg L}^{-1}$). Am 19.4.00 konnte keine GC/MS-Analyse vom Grundwasser durchgeführt werden.

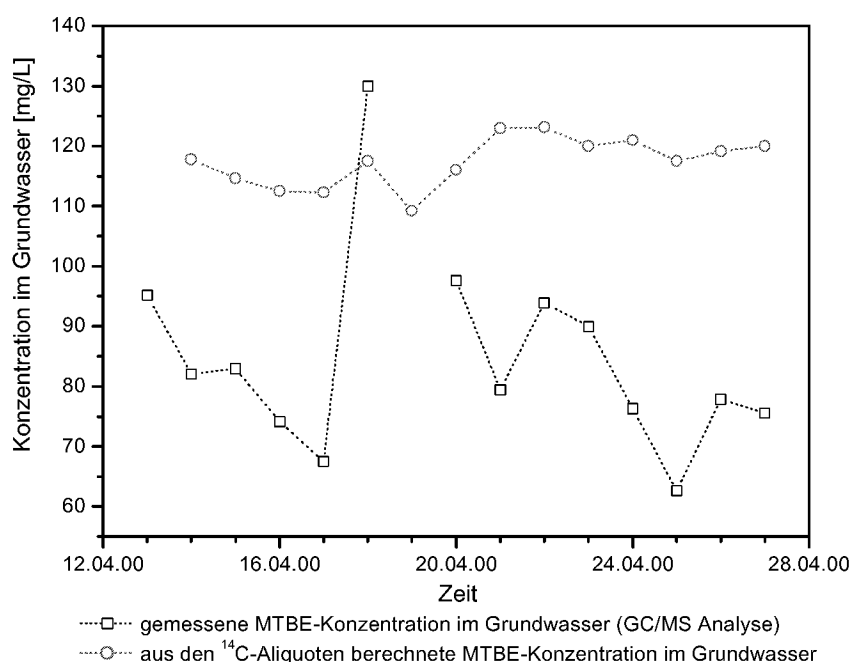


Abb. 35: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha' - ^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Konzentration von MTBE im Grundwasser im Verlauf des Versuchs (Berechnung mit zwei unabhängigen Analysenverfahren) im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).

4, 6 und 7 d nach der Erstkontamination wurden erneut MTBE und ^{14}C -markiertes MTBE nachdosiert, um die festgelegte Konzentration im Grundwasser annähernd konstant zu halten. In **Abb. 35** ist 1 d nach der 1. Nachapplikation (18.4.00) ein deutlicher Konzentrationsanstieg über die errechnete Konzentration von 117 mg L^{-1} zu beobachten. Alle weiteren Nachkontaminationen zeigten diesen Effekt nicht. Nach den beiden folgenden Nachapplikationen am 19./20.4.00 sank die mit dem GC/MS gemessene Konzentration zunächst. Die aus der ^{14}C -Aktivität berechneten MTBE-Äquivalente wiesen 1 d nach jeder Nachkontamination einen deutlichen Anstieg der Konzentration im Grundwasser auf. Nach 9 d stagnierte der nach dieser Methode berechnete Gehalt um einen Konzentrationswert von 120 mg L^{-1} .

Betrachtet man den kumulierten Verlust von MTBE aus dem Grundwasser, so liegt dieser nach Ende des Versuches nicht auf dem gleichen Niveau bei den beiden Analysenmethoden.

Der aus den ^{14}C -Werten berechnete Gesamtverlust war um das zweifache niedriger (64,8 mg) als der chromatographisch bestimmte Wert (141 mg). **Abb. 36** zeigt den aufsummierten Verlust von MTBE/ $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE aus dem simulierten Grundwasser über den Versuchszeitraum von 14 d.

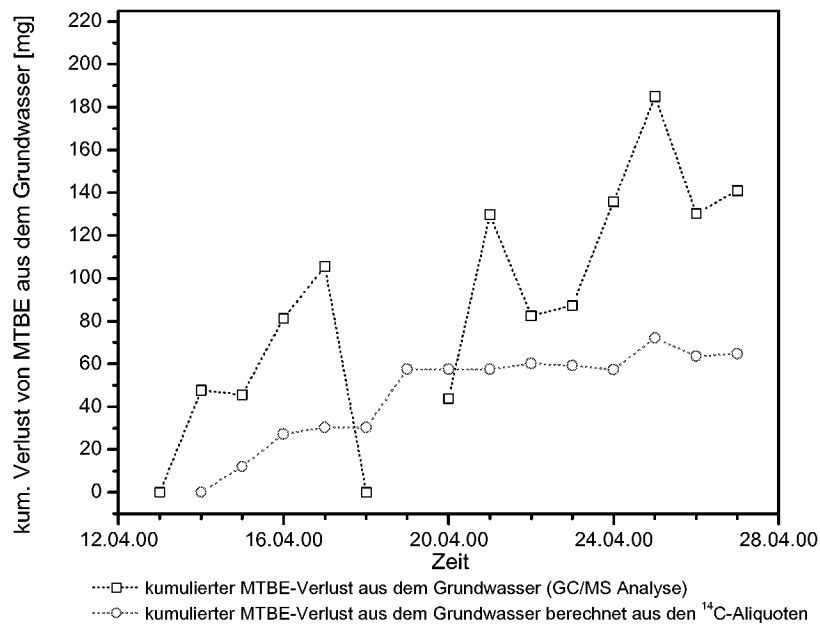


Abb. 36: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Kumulierter Verlust von MTBE aus dem Grundwasser berechnet nach zwei verschiedenen Analysenverfahren, der GC/MS-Analyse mit Direktinjektion und Umrechnung der ^{14}C -Aliquote in MTBE-Äquivalente im zweiten Säulenversuch (MTBE-S2).

Tab. 16: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Vergleich der Grundwasserverluste im 2. Säulenversuch und der aus den Kondenswassermengen am Luftentfeuchter errechneten wahren Evaporation.

Tage nach Kontamination	Grundwasserverlust[mm d ⁻¹]	wahre Evaporation [mm d ⁻¹]
0	0,00	0,000
1	0,73	0,107
2	0,35	0,068
3	2,13	0,059
4	0,70	0,071
5	0,16	0,068
6	-0,22	0,077
7	-1,18	0,065
8	0,35	0,070
9	0,80	0,068
10	-2,99	0,088
11	0,38	0,073
12	0,73	0,083
13	-0,80	0,078
14	1,15	0,059
Mittelwert	0,164 ± 1,21	0,074 ± 0,012

Es zeigte sich in diesem Säulenversuch, dass der Verlust von Grundwasser, wie schon im 1. Säulenversuch dargestellt (MTBE-S1, **Abb. 29**), auch hier qualitativ mit dem MTBE-Verlust zusammenhing (**Abb. 37**). Eine Ausnahme bildete der 7. d nach der Kontamination, wo die Verluste umgekehrt proportional verliefen. Auch hier konnte kein einfacher mathematischer Zusammenhang für diese Korrelation gefunden werden. Die nach (**Gl. 17**) berechnete maximale Evaporationsrate lag bei $0,093 \text{ mm d}^{-1}$ und war nur unwesentlich niedriger als im ersten Säulenversuch. Vergleicht man die tatsächliche Evaporation, welche aus dem abgeschiedenen Kondenswasser errechnet wurde, mit dem theoretischen Wert, so ergibt sich eine geringe Abweichung von $-20 \% \pm 13,4 \%$. Im Vergleich hierzu lag die Abweichung der aus dem Grundwasserverlust berechneten möglichen Evaporation zur theoretischen Evaporation mit $+76 \% \pm 1305 \%$ deutlich höher. Die gravimetrische Bestimmung der Evaporation bestätigte die angewandten Gleichungen zur Abschätzung der maximalen Evaporationsrate. Letztere waren auf diesen Versuch anwendbar, da der Luftstrom nach Verlassen der Säule gesättigt war ($> 99,5 \% \text{ rH}$). Auch hier zeigte sich, dass der Grundwasserverlust nicht zur Abschätzung der möglichen Evaporation aus dem Bodenmonolithen geeignet war.

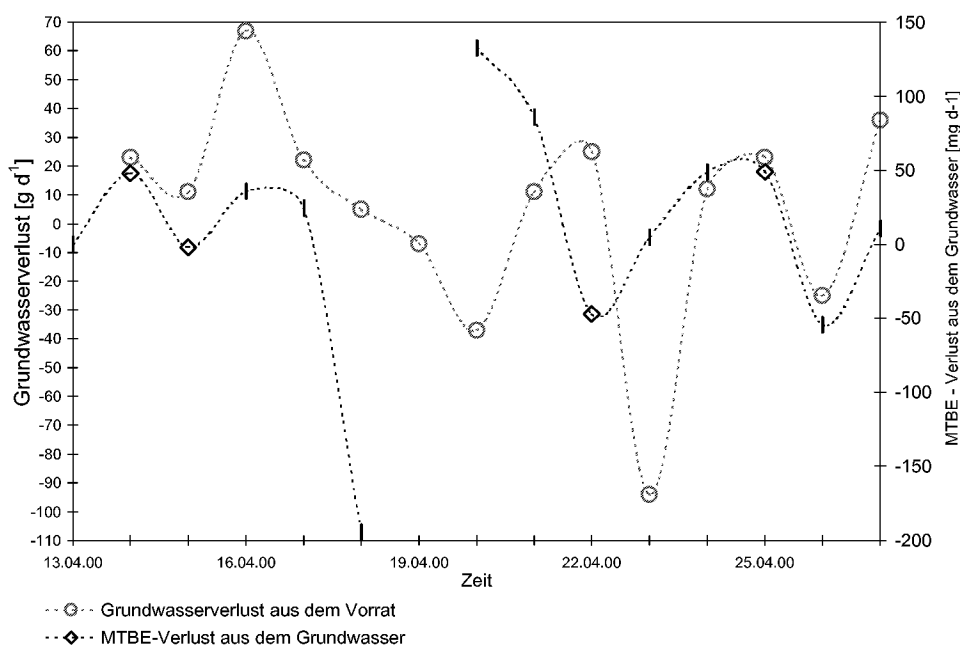


Abb. 37: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranbau: Abhängigkeit des MTBE-Verlustes vom Grundwasserverlust aus dem Vorratstank im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).

Im zweiten Säulenversuch wurde 7 d nach Versuchstart zum 2. Mal MTBE in das System zudosiert. Anschließend waren die gemessenen Verluste teilweise negativ, d.h. es wurde mehr MTBE gefunden, als theoretisch im System vorhanden sein konnte (**Abb. 38**). Um dieses Phänomen diskutieren zu können, wurden in der folgenden Abbildung mehrere Berechnungsverfahren für den kumulierten Verlust an ^{14}C -markiertem MTBE (% AR) aus dem simulierten Grundwasserleiter dargestellt. Schließt man alle negativen Werte als unmögliches Ereignis

aus, so ergibt sich ein ständiger Anstieg des MTBE-Gehaltes (**Abb. 38**). Nimmt man nur die Messwerte ohne weitere Berechnungen als Grundlage, so sank die gefundene ^{14}C -Aktivität unter ihr Maximum vom 7 d ab und erreichte innerhalb der Versuchszeit nicht mehr dieses Niveau. Der gefundene Gehalt an ^{14}C -MTBE schwankt um ca. 20 % AR. Eine weitere Methode der Auswertung ist die Annahme eines Messfehlers am 8. Tag und die Berechnung eines theoretischen Wertes für diesen Tag und die folgenden Versuchstage. Die möglichen Ursachen für einen solchen Versuchsverlauf sind in 5.2 genannt.

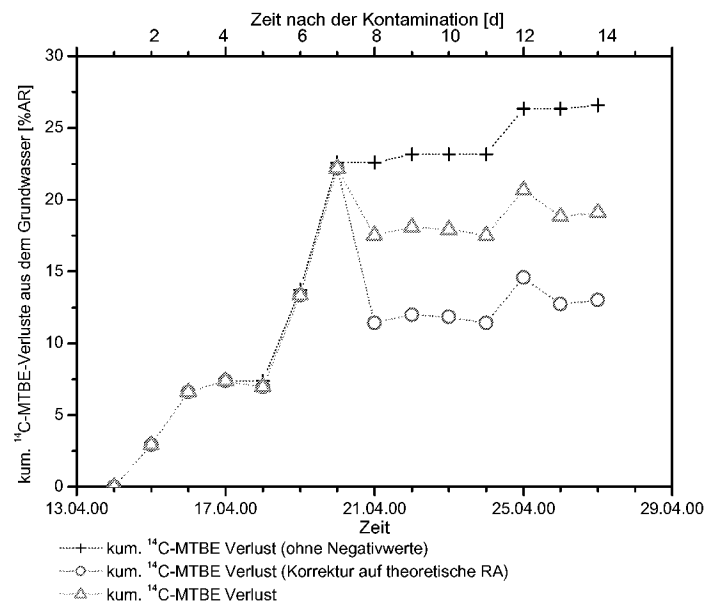


Abb. 38: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Kumulierte ^{14}C -MTBE-Verluste aus dem Grundwasser, berechnet nach verschiedenen Auswerteverfahren im 2. Säulenversuch (MTBE-S2).

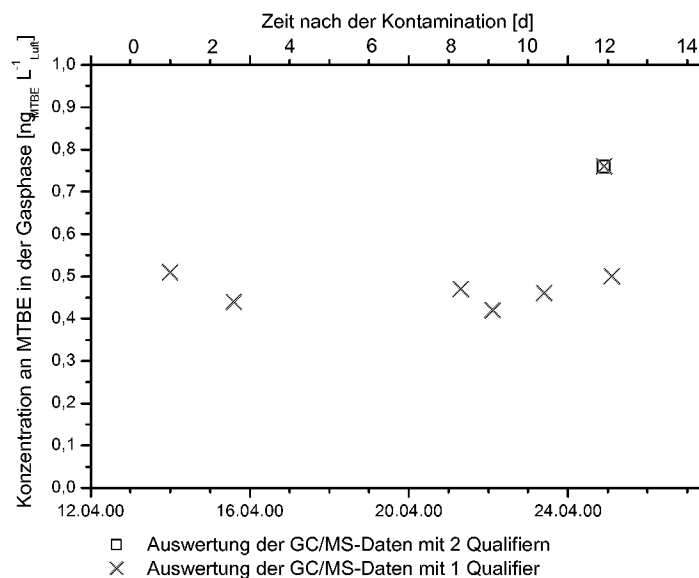


Abb. 39: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Auswertung der Thermodesorptions-GC/MS-Messungen aus dem 2. Säulenversuch (MTBE-S2) mit verschiedenen sicheren Auswerteverfahren.

Neben den Grundwasseranalysen wurde wie auch im 1. Säulenversuch (MTBE-S1) die Atmosphäre kontinuierlich mit 100 mL Luft min^{-1} durchströmt, dieser Luftstrom gesammelt und mittels TDS-GC/MS analysiert. Eine Quantifizierung konnte hierbei nur für das inaktive MTBE erfolgen, da die Kalibrierkurve nur für nicht markiertes MTBE aufgestellt wurde. Es ist dabei zu beachten, dass MTBE im Überschuss zum ^{14}C -MTBE vorlag und nur um seinen Anteil korrigiert werden musste. Ein Vergleich der MTBE-Verluste aus dem Grundwasser mit den in der Atmosphäre gefundenen MTBE-Mengen machte in diesem Versuch keinen Sinn, da nur geringe Mengen an MTBE in der Luft gemessen wurden. Von den insgesamt zur Verfügung stehenden Proben konnten nur 4,6 % (bzw. 0,7 % bei Zugrundelegung von 2 Qualifiern) mit einem positiven Ergebnis ausgewertet werden. Es konnte nur eine Messung eindeutig als MTBE identifiziert werden (2 Qualifier). Alle anderen Messwerte lagen im Bereich von 0,4 - 0,5 ng L^{-1} Luft (**Abb. 39**). Alle weiteren Analysen zeigten nicht auswertbare Daten, die unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,2 ng L^{-1} lagen. Als gesamtverflüchtigte Menge sind 49,26 ng im Versuchszeitraum gefunden worden. Die Durchbruchzeit lag bei 14,4 h nach der Kontamination. Berechnet man hieraus die möglichen Transportraten, so liegen diese im Mittel bei $6,49 \pm 4,28 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ bzw. $0,76 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ aus der sichereren Auswertung der Analysendaten. **Abb. 40** zeigt, dass es sich hierbei nicht um einen kontinuierlichen Transport, sondern eher um eine pulsformige Emission von MTBE handelt, wie es bereits auch im ersten Versuch beobachtet wurde. Im Vergleich zum ersten Säulenversuch ist kein exponentiell sinkender Verlauf erkennbar.

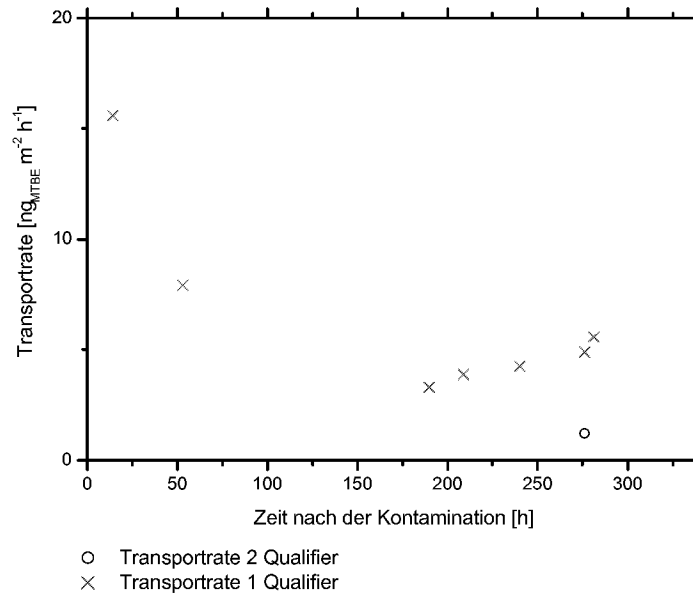


Abb. 40: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Transportraten von MTBE aus dem Boden in die Luft im 2. Säulenversuch (MTBE-S2) im Verlauf der Zeit nach Auswertung mit verschiedenen Qualitätsstufen.

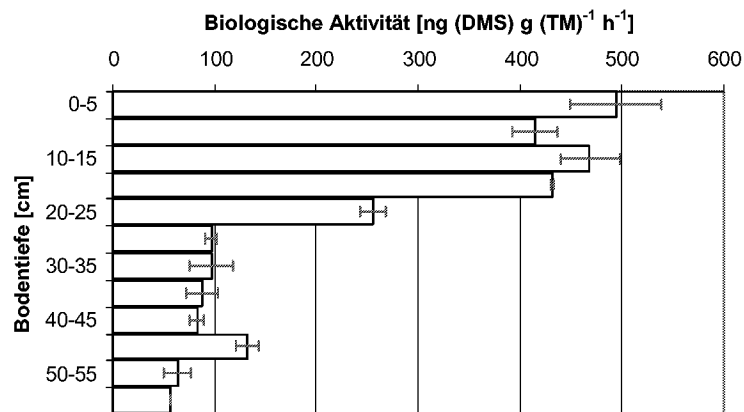


Abb. 41: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den einzelnen Bodentiefen im 2. Säulenversuch nach Versuchsende (Einteilung in 5 cm Segmente).

Nach dem Versuchsabbruch wurden auch hier die biologische Aktivität in den verschiedenen Horizonten sowie weitere bodenchemische Untersuchungen durchgeführt. Darüber hinaus wurde der Boden nach vorherigem Einfrieren in fl. N₂ mit CaCl₂-Lösung (10 mM) extrahiert. Der extrahierte Boden wurde luftgetrocknet, die nicht extrahierte Radioaktivität nach Veraschung im LSC bestimmt. Es zeigte sich eine kontinuierliche Abnahme der biologischen Aktivität mit der Bodentiefe (**Abb. 41**). Die Werte lagen in den obersten 10 cm um etwa 60 % über den Werten im ersten Versuch (**Abb. 33**), obwohl beide Säulen aus dem gleichen Schlag und vom gleichen Probenahmezeitpunkt stammen.

Durch die eingesetzte ¹⁴C-Aktivität war die Aufstellung einer Bilanz über alle untersuchten Kompartimente möglich (**Tab. 16**). Die Wiederfindung lag mit 102,35 % AR etwas über der applizierten Menge an [α,α' -¹⁴C]-MTBE. Hiervon waren am Versuchsende noch 89,05 % AR im Grundwasser enthalten. Die Verflüchtigung lag mit 0,0001 ‰ AR ebenso niedrig wie im ersten Versuch und ist für die Bilanzierung in diesem Versuch unerheblich. Aus dem Boden wurden in 30 min nur 0,01 % AR extrahiert. Diese ¹⁴C-Aktivität war nicht über den gesamten Boden verteilt, sondern lediglich in der untersten Schicht (55-60 cm unter GOK) nachweisbar. Alle anderen Extrakte wiesen Messwerte unterhalb der Nachweisgrenze von (0,3 Bq pro Probe) auf. Nach dieser Extraktion verblieben noch 13,3 % AR im Boden. Diese verteilten sich auf 3 Schichten (15 - 20 cm, 45 - 50 cm sowie 55 - 60 cm unter GOK). Hierbei zeigte sich eine deutliche Abstufung der gemessenen Radioaktivität mit der Bodentiefe. Auf eine Analyse der Bodenextrakte mit der GC/MS oder HPLC/GPC-Methode wurde aufgrund der schlechteren Bestimmungsgrenzen verzichtet.

Tab. 17: 2. Säulenversuch in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in den simulierten Grundwasseranbau: Radioaktivitätsbilanz des 2. Säulenversuchs (MTBE-S2) nach Versuchsende in Boden, Grundwasser und der Verflüchtigung des $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE in der Säulenversuchsanlage.

Netto applizierte Radioaktivität = 82409,089 Bq (einschließlich nicht markiertes MTBE = 477,49 mg)

(1 Hauptkontamination mit 3 Nachkontaminationen)

Versuchsdauer = 14 d

Versuch	^{14}C -Aktivität [Bq]	% AR	Bodenfeuchte [%]
Verflüchtigung:	0,008	0,0001 ⁰ / ₀₀	-
Grundwasser:	73387,2	89,05	-
Bodenextraktion:			
Nur in Bodenschicht (55-60 cm)	7,4	0,01	15,6 ± 0,4
Bodenveraschung (Σ , nicht extrahierte RA):	10951,5	13,29	
Bodenschicht (00-05 cm)	-	-	10,5 ± 0,6
Bodenschicht (05-10 cm)	-	-	13,9 ± 0,4
Bodenschicht (10-15 cm)	-	-	14,2 ± 0,8
Bodenschicht (15-20 cm)	1632,0	1,98	10,7 ± 0,6
Bodenschicht (20-25 cm)	n.b. ^③	-	9,8 ± 1,2
Bodenschicht (25-30 cm)	n.b. ^③	-	9,9 ± 0,3
Bodenschicht (30-35 cm)	n.b. ^③	-	11,3 ± 0,6
Bodenschicht (35-40 cm)	-	-	14,5 ± 0,7
Bodenschicht (40-45 cm)	-	-	13,6 ± 0,3
Bodenschicht (45-50 cm)	3611,2	4,38	14,9 ± 0,5
Bodenschicht (50-55 cm)	-	-	14,4 ± 1,2
Bodenschicht (55-60 cm)	5708,4	6,93	15,6 ± 0,4
Σ ^{14}C (Bq bzw. % AR) ^①	84326,4	102,35	
Klimadaten ^② :			
T _{Luft} über dem Boden	20,7±0,3 °C		
T _{Aussenluft}	22,1±0,1 °C		
T _{Boden} (2 cm)	21,2±0,2 °C		
T _{Grundwasser}	10,5±0,2 °C		
Volumen des Grundwassers	3,512 L (Start) – 3,440 L (Ende)		
T _{Luftstrom} /rH _{Luftstrom} (Säulenausgang)	22,5±0,1 °C / > 99,5 %		
T _{Luftstrom} /rH _{Luftstrom} (nach Luftentfeuchter)	23,2±0,3 °C / 40,0±4,7 %		
T _{Luft} /rH _{Luft} (Aussen)	23,2±0,1 °C / 91,7±6,2 %		
Volumenstrom (Luft)	0,1 L min ⁻¹		
Luftvolumen pro Probe	13,9±0,1 L		
Gesamtluftvolumen pro Tag	138,5 L		
Gesamtluftvolumen im Versuch	1939 L		

^① Abweichungen zwischen der Summe der Einzelwerte und der angegebenen Summe ergeben sich durch Rundungsfehler

^② Die Klima- bzw. Luftsammeldaten sind nur Mittel- oder Gesamtwerte (Tab. A-33)

^③ Bestimmungsgrenze des LSC ist auf 0,3 Bq pro Probe festgelegt

Vergleicht man die beiden Säulenversuche miteinander, so ergeben sich nicht in allen Bereichen Übereinstimmungen. Insbesondere im Bereich des Grundwasservorrates an MTBE gab es deutliche Unterschiede im Verhalten und den täglichen Verlusten. Im ersten Säulenversuch verschwand etwa eine Größenordnung mehr MTBE aus dem Grundwasser als im zweiten Säulenversuch. Die täglichen Verluste, berechnet aus der GC/MS-Analyse, schwankten im ersten Säulenversuch weniger als im zweiten. Beide Verläufe zeigten zwar den gleichen Trend, nur auf verschiedenen Skalen. Bei der Auswertung unter Nutzung der ^{14}C -Werte war der Unterschied, bezogen auf den Verlauf und die erreichten Endwerte, noch deutlicher. Die gefundene Menge an MTBE im Grundwasser war im 2. Versuch etwa doppelt so hoch wie im 1. Experiment. Mögliche Ursachen werden in 5.2 näher diskutiert.

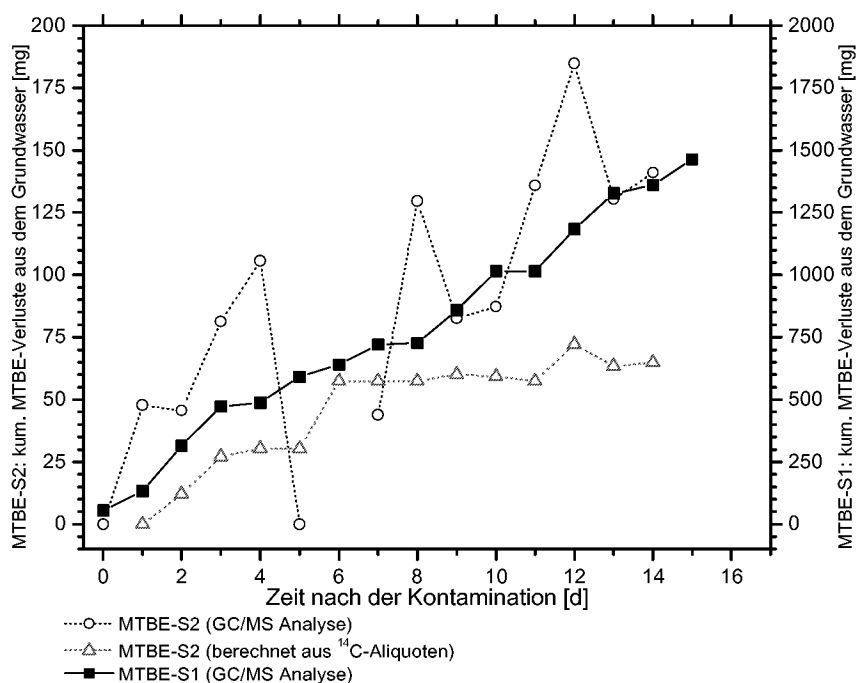


Abb. 42: Säulenversuche in einer sauren Braunerde nach Kontamination mit $[\alpha, \alpha' - ^{14}\text{C}]$ -MTBE und MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Vergleich der kumulierten MTBE-Verluste aus dem simulierten Grundwasser der beiden Säulenversuche (MTBE-S1, MTBE-S2) im Verlauf der Zeit.

Aus Zeit- und Materialmangel (konditionierte Bodensäulen, Radioaktivität, etc.) konnte kein weiterer Säulenversuch im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt werden.

4.3 Lysimeterversuch mit Windkanal

Beim Windkanalversuch zur Untersuchung des Transportverhaltens von [^{14}C -U]-MTBE aus dem Grundwasserleiter durch den Boden handelt es sich um den Versuch eines freilandähnlichen „Scale-up“ der vorher durchgeführten Säulenversuche mit ungestörten Bodenkernen (4.1 & 4.2). Zur Vorbereitung und während des Versuchs sind folgende Untersuchungen und Analysen durchgeführt worden: Die Validierung des High Volume Samplers (HVS) (4.3.1), Bodenfeuchtemessungen (4.3.2), Analysen und Klimadaten während des Versuches (4.3.3) sowie die Aufstellung der Radioaktivitätsbilanz (4.3.4).

4.3.1 Validierung des High-Volume-Samplers

Neben dem Umbau des Windkanals wurde auch die Probennahmeeinheit am Abluftturm (HVS) für die Messung von flüchtigen Kohlenwasserstoffen modifiziert. Die Verwendbarkeit des neu entwickelten Probennahmesystems für Verflüchtigungsversuche mit MTBE aus dem Boden wurde in 4 Vorversuchen überprüft. Die mittlere applizierte Radioaktivitätsmenge (bzw. Substanzmenge) lag bei $509,31 \pm 22,37 \text{ kBq}$ (bzw. $12,42 \pm 0,55 \text{ mg}$) pro Versuch. Nach Versuchsende wurden die Apparatur dekontaminiert, die beladenen Sammeleinheiten aufgearbeitet und die ^{14}C -Aktivitäten bestimmt. Die beladenen Multibett-Thermodesorptionsrohre wurden teilweise im GC/MS-System desorbiert und analysiert, sowie durch Veraschung und Messung im LSC die sorbierte ^{14}C -Radioaktivität bestimmt (3.3.1.1.2).

Tab. 18: Validierungsversuche des neu konzipierten HVS am Windkanal mit [^{14}C -U]-MTBE nach Applikation und Verflüchtigung in einer Verdampferapparatur mit kontinuierlichem Volumenstrom.

Angaben in [% AR]; Netto applizierte Radioaktivität = 100 %

Versuch	V1	V2	V3	V4
Netto appliziert [kBq]	533,71	513,53	479,53	510,5
Kontamination HVS	0	0,02	0,04	0
Kontamination Verdampfer	0,16	0,25	0,26	0,20
Glasfaserfilter Extrakt (HVS)	0,12	0,03	0,02	0,05
Aktivkohlekartusche (HVS)	93,66	73,64	81,71	65,77
$\Sigma \text{ } ^{14}\text{C}$ (% AR) [®]	93,94	73,95	82,03	65,97
Volumenstrom HVS [$\text{m}^3 \text{ 24h}^{-1}$]	288,50	248,89	329,74	255,35
Volumenstrom Verdampfer [$\text{m}^3 \text{ 24h}^{-1}$]	20,48	19,91	28,22	19,93
Volumenstrom in % HVS	7,1	8,0	8,6	7,8
Temperatur Luftstrom Verdampfer [°C]	-	47	47	45
Temperatur Verdampfer [°C]	60	60	60	60
Temperatur Luftstrom HVS [°C] oder $T_{\text{ausßen}}$	$18,0 \pm 0,1$	$18,3 \pm 0,6$	$18,5 \pm 0,2$	$14,4 \pm 0,0$
Parallelmessung			$(19,0 \pm 3,4)$	$(16,4 \pm 2,4)$
Relative Luftfeuchte [%]	$81,5 \pm 1,5$	$81,0 \pm 2,0$	$79,0 \pm 0,0$	$84,5 \pm 3,5$
Parallelmessung			$(74,1 \pm 19,0)$	$(82,4 \pm 16,8)$

[®] Abweichungen von 0,01 % AR zwischen der Summe der Einzelwerte und der angegebenen Summe ergeben sich durch Rundungsfehler

Die theoretisch verfügbare Menge an MTBE pro Thermodesorptionsrohr war in den Validierungsversuchen $186,33 \pm 8,18$ ng (bzw. $7,64 \pm 0,33$ Bq). Diese Werte waren deutlich über den Bestimmungsgrenzen der eingesetzten analytischen Systeme (**Tab. 23**). In **Tab. 18** sind neben den Radioaktivitätsbilanzen auch die Luftsammelbedingungen aufgelistet. In den ersten beiden Versuchen stand keine elektronische Datenerfassung für Temperatur- und Feuchtemessung zur Verfügung. Zur Vergleichbarkeit der Luftfeuchte und Lufttemperatur in den einzelnen Versuchen wurden neben den eigenen Messungen vor Ort (**Tab. 18**, Werte in Klammern) die Messdaten des meteorologischen Turms des Forschungszentrums mit aufgenommen. Es handelt sich hierbei immer um 2 d-Mittelwerte.

Die Validierungsversuche des neuen HVS zeigten unterschiedlich hohe Wiederfindungsraten, welche in einem Bereich von 66 - 94% lagen. Die Hauptmenge an Radioaktivität war auf der Aktivkohle-Kartusche wiederzufinden ($> 99,5$ %). Der Glasfaserfilter war in den durchgeführten Versuchen zu vernachlässigen, da kaum partikelgebundene Radioaktivität zu erwarten war. Dieses zeigten die Werte von 0,02 – 0,012 % AR. In einem Windkanalversuch auf Boden mit stark sorbierenden organischen Verbindungen spielt diese Sammeleinrichtung aber sehr wohl eine bedeutende Rolle (STORK, 1995).

Neben der gewünschten Adsorption an die Aktivkohle-Kartusche wurde ansonsten wenig wandhaftende Radioaktivität im HVS gefunden. Nach dem Verflüchtigungsversuch verblieb immer ein messbarer Rückstand an ^{14}C -Aktivität im Verdampfer. Dieser war stets annähernd gleich groß (ca. 0,2 % AR). Die Wiederfindung war in V4 mit nur 65,97 % AR deutlich niedriger als in den anderen Versuchen. Es wurden zugleich eine höhere Luftfeuchtigkeit (82 % rH) und eine niedrigere Lufttemperatur (16,4 °C) als in V3 gemessen. In V3 wurde mit 82,03 % AR bei 74 % rH und 19 °C eine bessere Wiederfindungsrate erreicht. Eine Abhängigkeit dieser ^{14}C -Werte von der Luftfeuchtigkeit ist wahrscheinlich und auch qualitativ in den Versuchen erkennbar. Im 1. (V1) und 2. (V2) Versuch waren die Klimabedingungen annähernd gleich und trotzdem wurden unterschiedliche Wiederfindungsraten ermittelt.

Auf den zusätzlich eingebauten Thermodesorptionsrohren konnte in keinem der Versuche, unabhängig von der Analysenmethode, MTBE nachgewiesen werden.

4.3.2 Bodenfeuchtemessungen

Wie in 3.3.2 beschrieben, wurde im Windkanalversuch semi-kontinuierlich (alle 30 min) die Bodenfeuchte per Doppelbestimmung in 5 verschiedenen Einbauhöhen im Versuchszeitraum von 4 Wochen gemessen (**Abb. 45**). Diese Messungen wurden mit einem Trase™-Bodenfeuchtemessgerät durchgeführt. Die Bodenfeuchtigkeit wurde mit 3-Stab-Messsonden bestimmt. Dieses Gerät errechnet aus einer Kalibrierkurve und den gemessenen Dielektrizitätskonstanten die Bodenfeuchte in Volumenprozent (Vol %). Eine Kalibrierung auf den Versuchsboden wurde nicht durchgeführt. Zunächst fand eine Überprüfung des bestehenden TDR-Systems mit einem kalibrierten Messsystem (Time Domain Reflectometry, Typ Trime FM, Fa. IMKO Micromodultechnik GmbH, Ettlingen) statt. In der folgenden Abbildung sind die Abweichungen der Trase-Messsonden vom kalibrierten System dargestellt (**Abb. 43**).

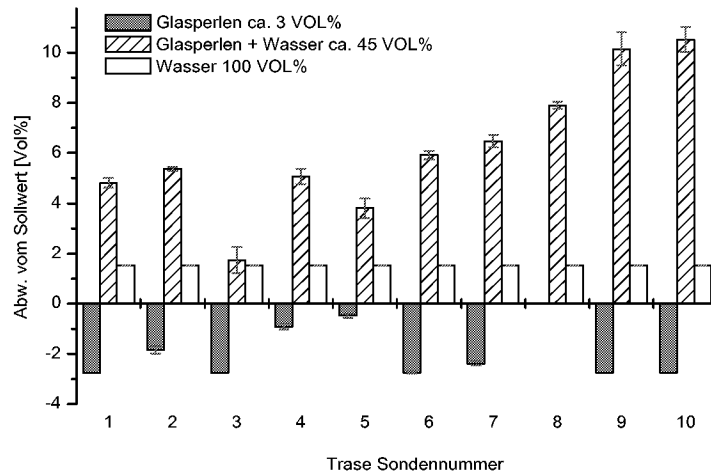


Abb. 43: Validierung des Bodenfeuchtemesssystems am Windkanalysimeter:
Selektion der nicht in den Spezifikationen liegenden Trase-TDR-Sonden nach einer
Vergleichsmessung mit einem kalibrierten Trime-TDR-System.

Wie aus **Abb. 43** deutlich wird, wiesen einige Sonden deutliche Abweichungen vom Sollwert des Trime-Systems auf. Nach genauerer optischer Prüfung waren an den Sonden Nr. 3, 8, 9 und 10 kleine Beschädigungen an Kabeln und Wellenleitern zu entdecken. Diese Sonden wurden durch neue Sonden im Versuch ersetzt. Stets wurden nur Sonden mit Abweichungen vom Sollwert < 6 % im Versuch verwendet, da sie gleiche Messergebnisse zeigten und eine genauere Übereinstimmung mit dem Trime-System aufgrund des Trase-Wellenleitertyps nicht zu erwarten war. Außerdem sollten nur relative Änderungen der Bodenfeuchte im Versuchsverlauf erfasst werden.

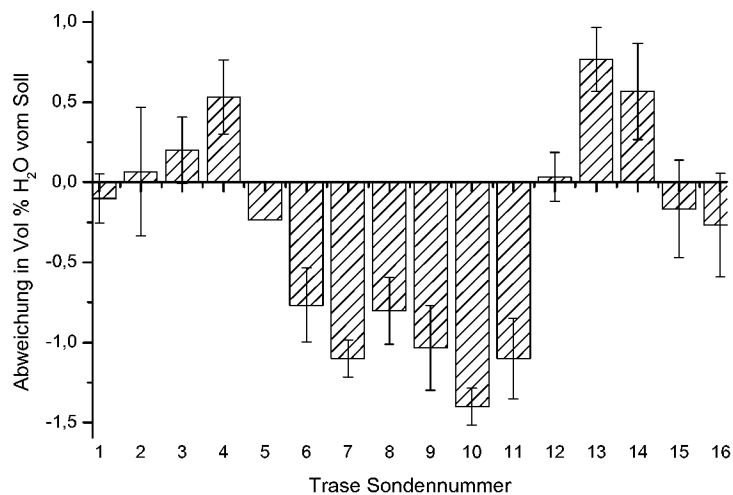


Abb. 44: Validierung des Bodenfeuchtemesssystems am Windkanalysimeter:
Einfluss des Multiplexers auf die Messwerte bei der Bodenfeuchtemessung mittels Trase-TDR-
System, untersucht an feuchten Glasbeads (ca. 45 Vol %).

Neben der Überprüfung der Sonden wurde auch der Einfluss des Multiplexersystems und der Kabel auf die Messungen der Bodenfeuchte untersucht. Durch Korrosion und Verwitterung hätten hier Messwertverfälschungen auftreten können. Es wurde bei dem bestehenden System keine Abweichung der Messwerte vom Sollwert, unabhängig von der verwendeten Sonde, gemessen (Fehler ± 2 Vol % zulässig).

Tab. 19: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaup: Mittelwerte und mittlere Abweichung der TDR-Sonden zur Bodenfeuchtemessung im Windkanalysimeter in Volumen-Prozent und Prozent relativ.

Einbautiefe [cm]	-	Mittelwert [Vol %]	[Vol %]	[%]
10		19,9		
	6	15,0		
Mittelwert		17,5	3,5	
30				
30	2	19,4		
			1	4,8
50	3	27,0		
	8			
Mittelwert		25,8		6,2
70		32,3		
	9	28,0		
Mittelwert		30,1	3,0	
90	5			
90		34,6		
			0,4	1

benen Summe ergeben sich durch Rundungsfehler

Im Windkanalversuch wurde die Bodenfeuchte kontinuierlich ausgewertet, um eine even-
ten zu können. In **Abb. 45** ist der Verlauf

sich bei den dargestellten Daten jeweils um Mittelwerte aus zwei Sonden pro Tiefe. Diese wa-
ren an entgegengesetzten Seiten des Lysimeters eingebaut, um Heterogenitäten im Boden mit
zu berücksichtigen. Die Mittelwerte und Abweichungen der einzelnen Sonden sind in **19**
aufgeführt. Die Abweichungen der einzelnen Sonden waren mit bis zu 3 Vol % groß. Je nach
Gesamtfeuchte betrug die relative Abweichung der Einzelsonden bis zu 20 %. Dieser hohe

in dieser Bodenschicht auch die größten Schwankungen der Bodenfeuchte über den Ver-
suchszeitraum zu verzeichnen. In **4.3.3** wird hierauf noch näher eingegangen. Bei allen ande-
um eine Veränderung der Bodenfeuchte
($\sigma_{\max}=0,42$ Vol %). Die höchste mittlere Bodenfeuchte wies dabei die unterste Anordnung der

spiegel). Vom 31.5. bis 1.6.00 gab es eine
nannten Zeitraum keine TDR Bodenfeuchtedaten vor.

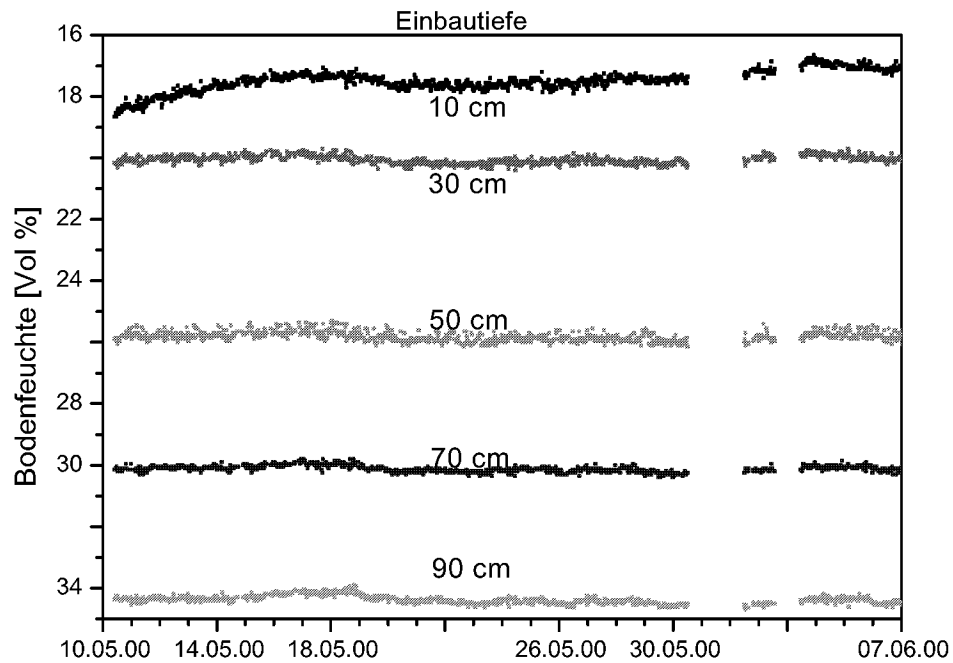


Abb. 45: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Darstellung der Bodenfeuchtemessungen im Windkanalysimeter in verschiedenen Einbautiefen (20, 40, 60, 80 und 100 cm) als Mittelwerte aus jeweils zwei Sonden pro Tiefe über den gesamten Versuchszeitraum von 4 Wochen.

4.3.3 Versuchsbeschreibung

Wie bereits in 4.3.2 beschrieben, gab es die größten Bodenfeuchteunterschiede während des Versuchszeitraumes in der obersten Bodenschicht (10 cm Einbautiefe). Zunächst fiel die Bodenfeuchte bis zum 7 d leicht ab. Im gleichen Zeitraum lagen die Lufttemperaturen im Mittel relativ hoch bei 22 °C (Abb. 46). Die Bodentemperatur in den obersten 5 cm hatte etwa die gleiche Temperatur, nur gab es hierbei eine leichte Zeitverschiebung. Ab dem 7. Tag sanken die Lufttemperatur wie auch die Bodentemperatur deutlich auf einen Mittelwert von ca. 13 °C. In diesem Zeitraum stieg auch die Bodenfeuchte wieder leicht um ca. 1 Vol % an. Nach dem 20. Versuchstag kehrte sich dieser Effekt um. Die Einstrahlungsintensität war über den gesamten Versuch nicht einheitlich. Nur in der Startphase und gegen Versuchsende sorgte eine erhöhte Sonnenstrahlung für eine Erwärmung. Sehr deutlich ist auch der Tagesgang der Temperaturen und der Strahlungssituation bei allen dargestellten Klimadaten erkennbar.

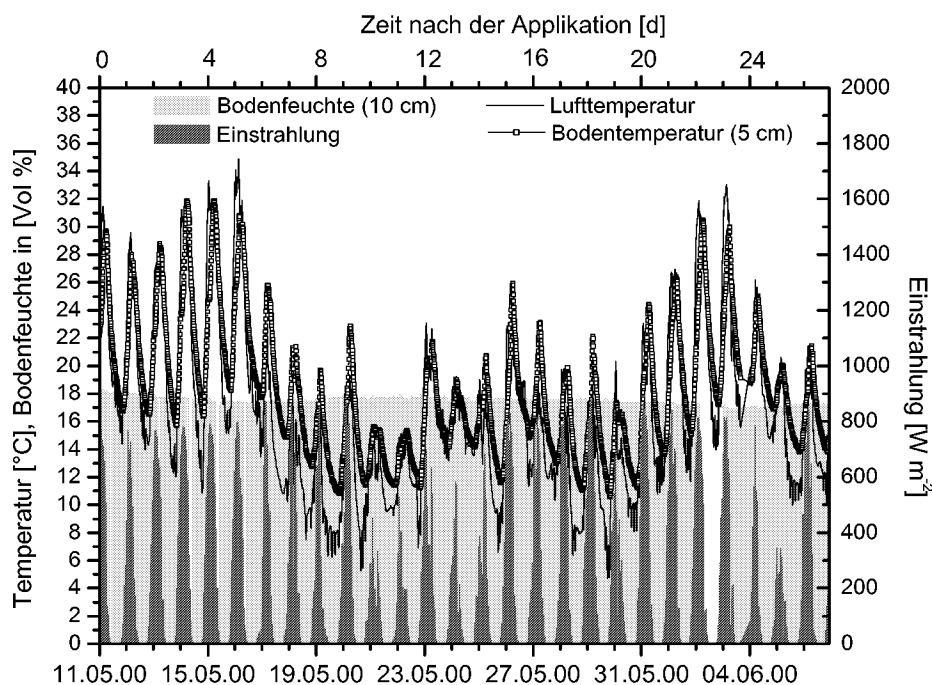


Abb. 46: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Klimatische Bedingungen während des Lysimeterversuches (Bodentemperatur in 5 cm Tiefe, Bodenfeuchte in 10 cm Tiefe, Einstrahlung auf die Bodenoberfläche und mittlere Lufttemperatur über dem Windkanallysimeter).

In **Abb. 47** sind die Luftfeuchten sowohl am Eingang als auch am Ausgang des Windkanals zusammen mit der Bodentemperatur in 5 cm Tiefe dargestellt. Insgesamt zeigte sich ein ähnlicher Trend wie bereits in **Abb. 46**. Nach dem 8. Versuchstag stiegen die Luftfeuchten deutlich an. Es war erkennbar, dass bei den Spitzen der Bodentemperatur die Luftfeuchtigkeit am Eingang des Windkanals höher lag als am Ausgang. In dieser Zeitphase nahm der Boden einen Teil der Luftfeuchtigkeit auf. Der Wassergehalt des Luftstroms nahm somit ab. Dieser Effekt kehrte sich bei niedrigen Bodentemperaturen wieder um. Eine qualitative Abschätzung dieser Effekte wird im folgenden beschrieben.

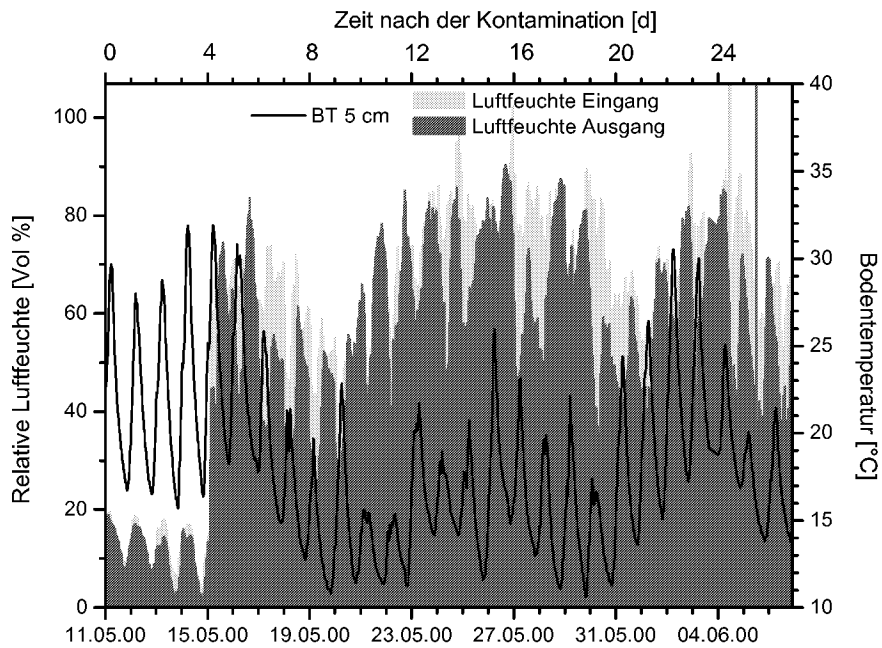


Abb. 47: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Relative Luftfeuchte am Windkanaleingang bzw. Ausgang und Bodentemperatur in 5 cm Tiefe während des Lysimeterversuchs.

$$x = 0,622 \cdot \frac{6,108 \cdot \exp\left(\frac{17,27 \cdot \vartheta_d}{237,3 + \vartheta_d}\right)}{p - 6,108 \cdot \exp\left(\frac{17,27 \cdot \vartheta_d}{237,3 + \vartheta_d}\right)} \quad (\text{Gl. 20})$$

x	=	Feuchtegehalt bei Sättigung [kg _{Wasser} kg _{Luft} ⁻¹]
p	=	Gesamtdruck [1013 hPa]
t	=	Temperatur des Systems
ϑ_d	=	Taupunkttemperatur [°C]

Aus der Messung der Luftfeuchtigkeit bzw. der Taupunkttemperatur (ϑ_d) mit einem Taupunktspiegel an Ein- und Ausgang des Windkanals ließ sich die tatsächliche Evaporation mit **(Gl. 20)** gut abschätzen (ALLEN, 1998). Mit dem Mischungsverhältnis (χ , HYGROTEC, 1998) und den Volumenströmen konnten die Evaporationsraten berechnet werden. Durch die hohe zeitliche Auflösung der Datenerfassung am Windkanal konnte die Evaporation sehr genau berechnet werden (mm h^{-1}). In **Abb. 48** ist zu erkennen, dass bei hohen Bodentemperaturen eine höhere Evaporation aus den Luftfeuchteunterschieden resultierte. Die Bodentemperatur ist nur um wenige Minuten im Verlauf mit der Evaporationsrate zeitverzögert. Bei niedrigen Bodentemperaturen ist eine hohe Auflösung der Evaporationsraten nicht mehr zu bestimmen. Im ganzen zeigte sich aber, dass die Evaporation im Mittel über den Versuch negativ ist. Insgesamt wurden 101 mm Luftfeuchtigkeit im Windkanal abgeschieden. Die mittlere „Evaporationsrate“ lag bei $-0,03 \pm 0,16 \text{ mm d}^{-1}$, mit Minimal- bzw. Maximalwerten bei $-2,53 \text{ mm}$ bzw. $2,28 \text{ mm}$. Eine Diskussion der oben beschriebenen Phänomene ist in **5.3** zu finden.

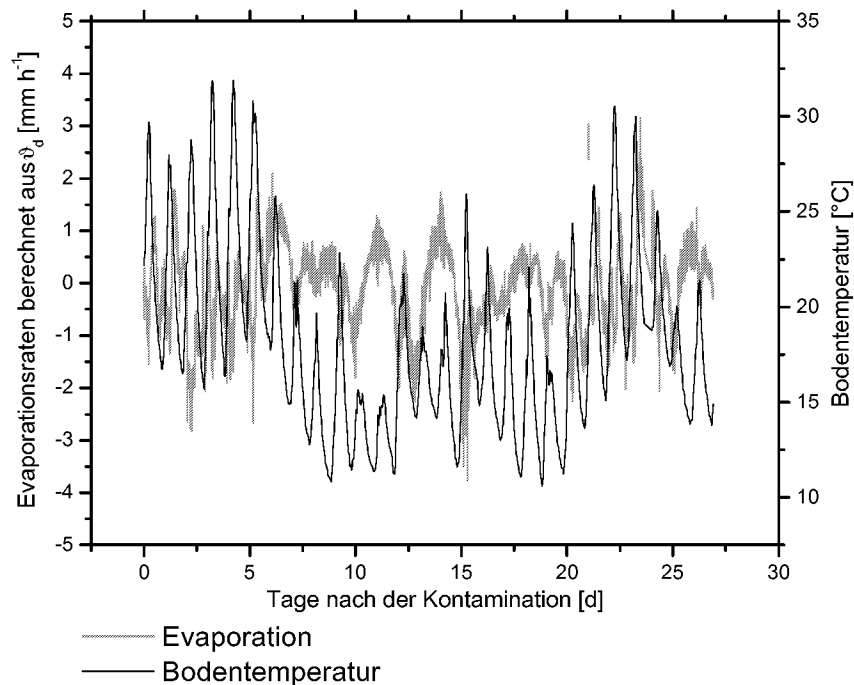


Abb. 48: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Berechnete Evaporation und gemessene Bodentemperatur während des Lysimeterversuchs in der Windkanalanlage.

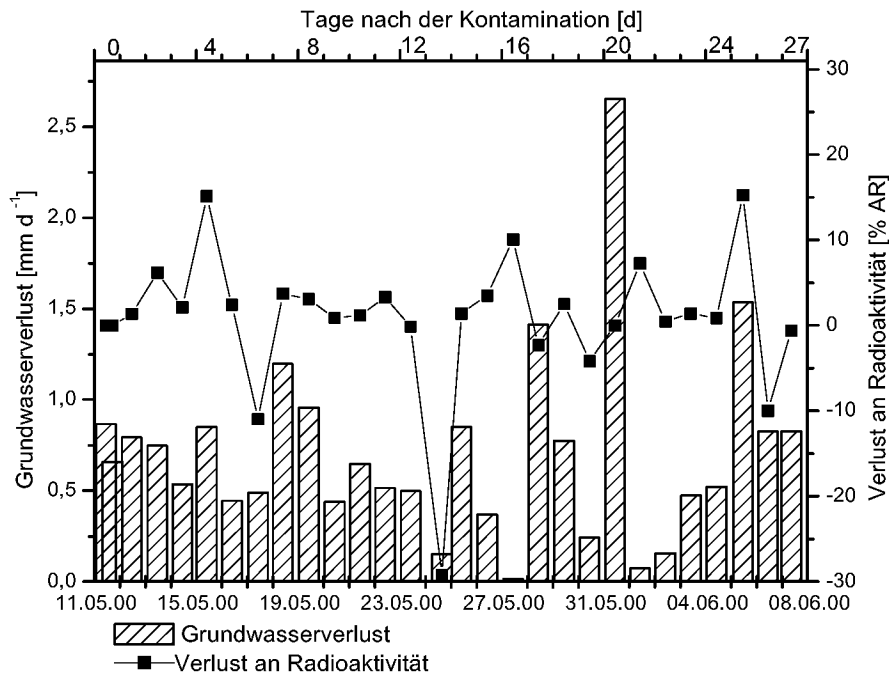


Abb. 49: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [¹⁴C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Abnahme an Grundwasser und täglicher Verlauf der gemessenen Radioaktivität (% der applizierten Radioaktivität) über den gesamten Versuchszeitraum.

Wie bereits in den Säulenversuchen wurden auch im Windkanalversuch täglich das Grundwasser beprobt und dessen Radioaktivität bestimmt. Zusätzlich wurde über ein Steigrohr am Grundwasservorrat der Verlust an Grundwasser bestimmt. In **Abb. 49** ist der Verlust an Grundwasser im Vergleich zum Verlust an Radioaktivität ([¹⁴C-U]-MTBE) während des Versuchs dargestellt. Im Gegensatz zu den Säulenversuchen war hier kein Zusammenhang zwischen dem Grundwasserverlust und Radioaktivitäts-Verlust erkennbar. Im Durchschnitt wurde ein Verlust von $0,96 \pm 8,49$ % AR d⁻¹ aus dem Grundwasser gemessen. Es gab jedoch einige starke Ausschläge bei der ¹⁴C-Aktivitätsabnahme ($\approx$ [¹⁴C-U]-MTBE-Abnahme), die sich am darauffolgenden Tag meist wieder mit einem entgegengesetzten Verhalten ausglich. Aus diesem Grund ist es korrekter, hierbei von Schwankungen der MTBE-Konzentration im Grundwasser zu sprechen als von einem Verlust.

Am 23. Tag nach der Kontamination wurden nochmals 22,61 MBq an [¹⁴C-U]-MTBE nachdosiert, um die Schadstoffkonzentration (MTBE) im Grundwasser annähernd konstant zu halten. An diesem Tag erfolgte ein Einbruch in der MTBE-Abnahme (% AR) und auch bei dem Verbrauch an Grundwasser. Dieser Abfall ist mit hoher Wahrscheinlichkeit durch die Bilanzierung auf eine höhere Gesamtradioaktivitätsmenge, eine noch nicht vollständig homogene Durchmischung und die Systematik beim Wiederauffüllen des Vorrattanks zurückzuführen. Jeweils nach dem Wiederauffüllen des Grundwassertanks am 7 d, 20 d, und 25 d wurden erhöhte Abnahmen im Grundwasser festgestellt. Durch eine kurze Startphase beim Neustart der Grundwasserumwälzung baute sich nicht schnell genug der nötige Unterdruck im System

auf, um das Grundwasser im Vorratstank zu halten. Somit lief eine erhöhte Menge an Grundwasser aus dem höhergelegenen Grundwasservorrat (s. **Abb. 15**) in die gasdichte Wanne unter dem Lysimeter.

Eine Analyse der Grundwasserproben mit der Radio-GPC ergab über den gesamten Versuchszeitraum keine MTBE-Metabolitenbildung im Grundwasser (**Abb. 50, Tab. A-30**). So blieb über den gesamten Versuchszeitraum die tert.-Butylalkohol-Konzentration (TBA) nahezu konstant bei 2 % AR. Auch tert.-Butylformiat (TBF) wurde vom Tag 0 bis zum Versuchsabbruch mit durchschnittlich 1,27 % AR detektiert. Neben diesen beiden Hauptmetaboliten wurden 1-2 % AR nicht identifizierte Radioaktivität (NIR) zwischen den einzelnen Peaks detektiert. Das eingesetzte MTBE hatte nach Herstellerangaben eine radiochemische Reinheit von 99,7 % AR und war mit Spuren an ^{14}C -TBA verunreinigt (**Abb. A-73**), so dass dieses immer als Nullwert der Metabolisierung zu berücksichtigen war. Eine eigene Analyse mit der GPC-Chromatographie ergab eine wesentlich geringere Reinheit mit 2,7% AR an TBA als Verunreinigung. In **Abb. 50** sind aufgrund der teilweise sehr kleinen Anteile nicht alle in der Legende aufgeführten Metabolite optisch erkennbar. Alle Messwerte sind deshalb in **Tab. A-30** aufgeführt.

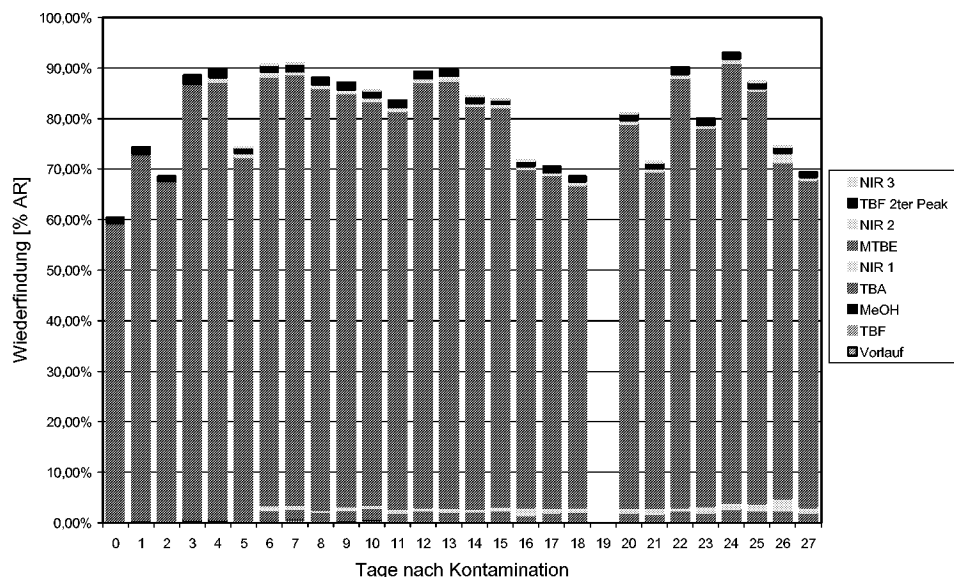


Abb. 50: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit ^{14}C -U-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Gelpermeationschromatographisch ermittelte Zusammensetzung der täglich entnommenen Grundwasserproben im Windkanalversuch (MTBE-L1) in % der applizierten Radioaktivität.

Tab. 20: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Im Luftstrom gefundene Radioaktivität unterteilt in Verflüchtigung (HVS) und Mineralisierung (MVS) während des Windkanalversuches (MTBE-L1).

Tag	MVS		HVS	
	[Bq 24 h ⁻¹]	[% AR]	[Bq 24 h ⁻¹]	[% AR]
1	- ^①	-	44858,1	0,05
2	12143,4	0,01	23054,1	0,02
3	- ^①	0,00	- ^①	-
4	20707,2	0,02	- ^①	-
5	2625,6	0,00	- ^①	-
6	15712,5	0,02	- ^①	-
7	- ^①	0,00	- ^①	-
8	7414,9	0,01	- ^①	-
9	- ^①	0,00	- ^①	-
10	-	-	20563,6	0,02
11	6419,1	0,01	- ^①	-
Σ	65022,7	0,05 ^②	88475,7	0,07 ^②

^① Unterhalb der Bestimmungsgrenze von 0,3 Bq 24 h⁻¹ maximales Probenvolumen⁻¹

^② Differenzen zwischen der Summe der Einzelwerte und der dargestellten Summe sind auf Rundungsfehler zurückzuführen

noch alle 48 h beprobt, um die Nachweisempfindlichkeit zu erhöhen. Über den Versuchszeitraum wurden an 6 Einzelterminen insgesamt 0,07 % AR als $^{14}\text{CO}_2$ gefunden (Tab. 20).

Neben der radiochemischen Analytik wurde auch eine Messung der Luft über Adsorption der Schadstoffe an das Adsorbens in den Thermodesorptionsrohren am HVS durchgeführt. Diese Messungen ergaben keine positiv auswertbaren Massenspektren.

Neben dem Grundwasser wurde auch täglich ein Teil des Hauptluftstroms durch den HVS (Verflüchtigte organische Verbindungen) und MVS ($^{14}\text{CO}_2$) geleitet und diese auf Radioaktivität, MTBE und Metaboliten im Labor untersucht (3.3.3.2). Während des Versuches wurden in den HVS-Proben nur an 3 Tagen messbare MTBE Mengen gefunden (Tab. 20). Die Ergebnisse aus den Säulenversuchen konnten somit bestätigt werden. Auch im Windkanalversuch wurde nicht kontinuierlich MTBE in der über den Bodenmonolithen strömenden Luft gemessen. Lediglich an den ersten beiden Versuchstagen und einmalig 8 Tage später konnte MTBE nachgewiesen werden. Die gefundenen Mengen lagen in der Summe bei etwa 0,1 % der applizierten Radioaktivität. Dieses entspricht 8,36 mg MTBE-Äquivalent absolut. Neben $^{14}\text{CO}_2$ wurden keine weiteren Metaboliten in Luftproben gefunden. Auch dieses Ergebnis bestätigt die Abbaustudien, in denen neben MTBE nur $^{14}\text{CO}_2$ detektiert wurde (4.1). Aufgrund der niedrigen Mengen an $^{14}\text{CO}_2$ wurde im Gegensatz zur HVS Messung der MVS ab dem 9. Tag nur

4.3.4 Endbeprobung und Radioaktivitätsbilanz

Nach 27 Tagen wurde der Lysimeterversuch beendet und, wie in 3.3.3.3 beschrieben, mit einem Wacker-Hammer-System beprobt. Das Probennahmeraster ist in **Abb. 51** dargestellt. Um mögliche Randeffekte auszuschließen wurden überwiegend im inneren Bereich der Lysimeteroberfläche Proben entnommen. Insgesamt wurden 8 Bohrkerngezogene. Hiervon wurden die Proben A - H in fl. N₂ eingefroren und anschließend extrahiert. Die Probe I wurde für die Messung der mikrobiellen Aktivität direkt in 20 cm Segmente unterteilt. Die TDR-Sonden an der Rückseite des Windkanals wurden vor der Probennahme entfernt und die Bohrungen abgeklebt, um eventuelle MTBE Verluste aus dem Boden zu verhindern. Lediglich Bohrkern B lag nahe an einem solchen gestörten Bodensegment, welches an 3 Höhen von TDR-Sensoren durchdrungen wurde.

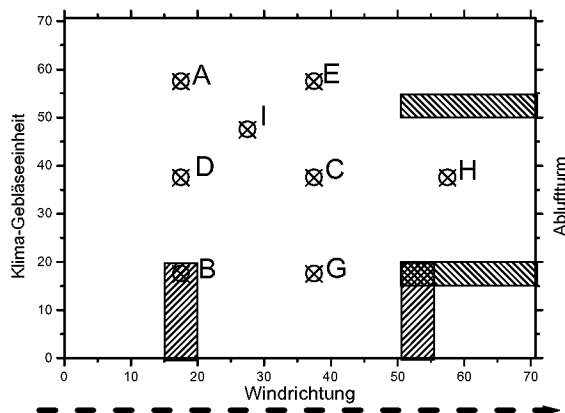


Abb. 51: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit [¹⁴C-U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstrau: Beprobungsraster (A-I) für die Bodenbeprobung des Windkanalversuchs bei Versuchsende mit dem Wacker-Hammer-System der Bayer AG.
(Schraffierte Flächen = gestörter Boden durch seitlichen Einbau der TDR-Sonden)

Die Einzelergebnisse der Bodenextraktion sind in **Tab. A-27** im Anhang dargestellt. Es wurden dabei nur Daten ausgewertet, deren Radioaktivitätsmenge pro Bodenextrakt mindestens 0,07 Bq mL⁻¹ aufwiesen. In den obersten Schichten waren die gefundenen Mengen an ¹⁴C-MTBE erwartungsgemäß unter dieser Bestimmungsgrenze. Erst unterhalb von 20 cm GOK wurde in einer Probe eine auswertbare Radioaktivitätsmenge gefunden. Bei 80-90 cm Tiefe wurden in allen Bohrkernen ausreichende Mengen an MTBE gefunden. Die unterste Schicht (100-110 cm u. GOK) wurde nur mit zwei Bohrkernen (A & G) erreicht. Hierbei wurde der Boden im oberen Horizont etwas gestaucht, da die Bohrkernhülsen nur 100 cm Länge hatten. Insgesamt wurden mit der Extraktion $9,71 \pm 2,15$ % AR aus dem Boden extrahiert. Die so erhaltenen Werte wurden zusammen mit ihren Koordinaten in ein Datendarstellungsprogramm eingegeben. Mit der Methode der „inversen Distanzen zu einer Potenz“ wurde eine mögliche Verteilung der gefundenen Radioaktivität in der jeweiligen Bodenschicht berechnet (Surfer, Vers. 6.04, Golden Software Inc.). Mit diesem gewichteten Mittelwertinter-

polator konnte eine exakte aber auch fließende Berechnung der Werte erfolgen. Die gewählte Potenz bestimmte, in welchem Maß sich die Gewichtungsfaktoren mit zunehmender Distanz zum Messpunkt verändern (Abb. 52). Ein möglicher Nachteil der Methode ist das Entstehen von sog. „Bull-eyes“ um die Messpunkte. Um diesen Effekt bei der Darstellung zu verringern, wurde eine gleitende Anpassung der Messwerte gewählt. Unterhalb einer Wassermenge von $0,12 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{TB}}^{-1}$ wurde auch keine Radioaktivität mehr aus dem Boden extrahiert. Dieses war in den oberen 60 cm des Bodenmonolithen der Fall.

Nach der Extraktion wurde der Boden luftgetrocknet und in jedem Bohrkern die nicht extrahierte Radioaktivität in den einzelnen Bodensegmenten nach Veraschung im LSC bestimmt (Tab. A-28). Eine Radioaktivitätsbilanz des Versuches ist in Tab. 21 aufgelistet.

Neben der Radioaktivitätsverteilung in den einzelnen Bodenschichten wurde aus den Bohrkernen auch die Bodenfeuchte bestimmt (Tab. A-29). Mit diesen Werten wurde, wie bei der Radioaktivitätsverteilung beschrieben, eine Flächenverteilung (Abb. 53) in den einzelnen Bodenschichten berechnet. Vergleicht man die jeweiligen Schichten in den Diagrammen Abb. 53 und Abb. 52 miteinander, so lässt sich keine direkte Abhängigkeit der Radioaktivitätsverteilung mit der Bodenfeuchte erkennen.

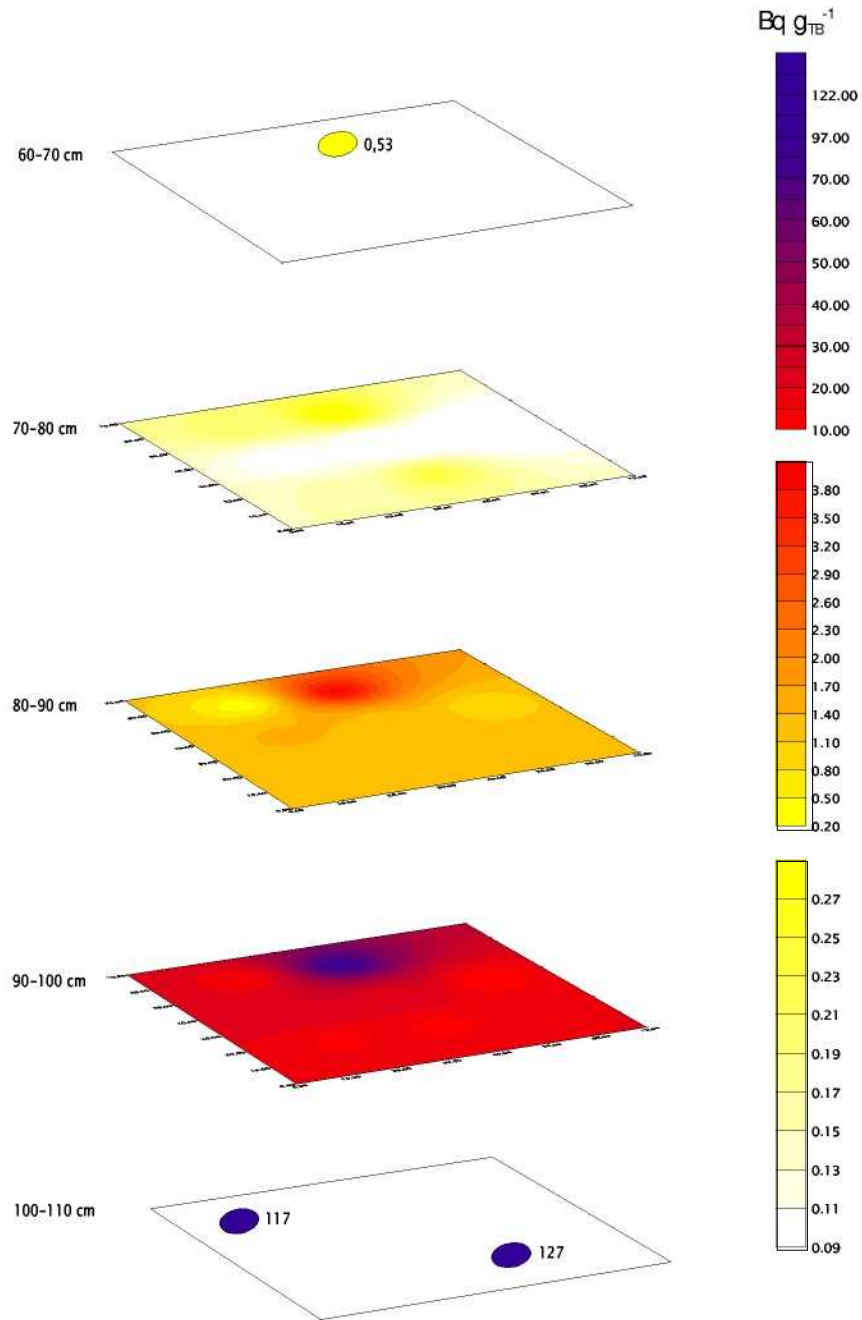


Abb. 52: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit ^{14}C -UJ-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau: Räumliche Darstellung der Radioaktivitätsverteilung ($\text{Bq g}_{\text{Trockenboden}}^{-1}$) bei der Endbeurteilung des Windkanalysimeters in 10 cm Segmente mit 7 Bohrkernen für die Bodenschichten ab 60 cm Bodentiefe nach einer Interpolation mit der Inversen Distanzen-Methode.

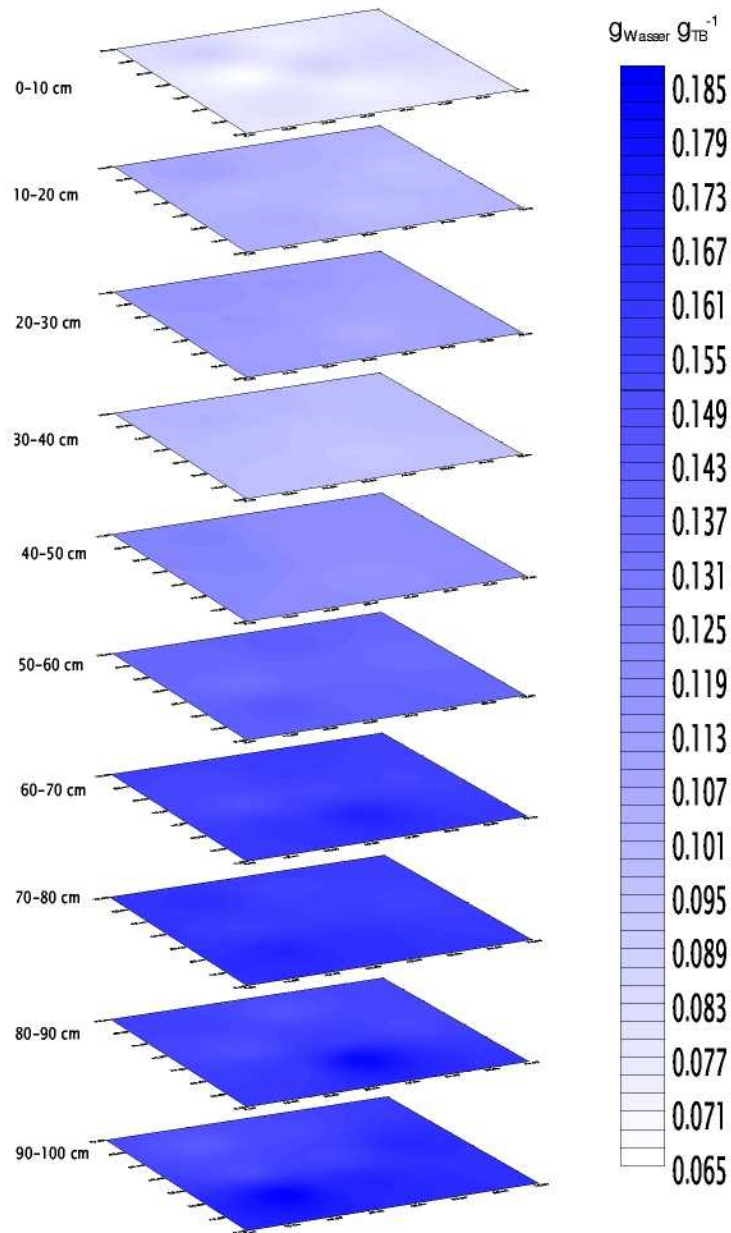


Abb. 53: Beendigung des Windkanalversuchs nach Kontamination mit $[^{14}\text{C}]\text{-UJ-MTBE}$ in den simulierten Grundwasseranstrau: Räumliche Darstellung der Bodenfeuchteverteilung (Massen-%) bei der Endbeurteilung des Windkanalysimeters in 10 cm Segmenten mit 7 Bohrkernen über die vollständige Bodentiefe (110 cm) nach einer Interpolation mit der Inversen Distanzen-Methode.

Tab. 21: Radioaktivitätsbilanz nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstau und Lysimeterversuch

Netto applizierte Radioaktivität = 120,864 MBq (inkl. nicht markiertes MTBE = 9,286 g)
(1 Hauptkontamination mit 1 Nachkontamination); Versuchszeit = 27 d

Versuch	^{14}C -Aktivität [Bq]	% AR	Bodenfeuchte [%]
Verflüchtigung:	88475,7	0,07	
Mineralisiertes MTBE ($^{14}\text{CO}_2$):	65022,7	0,05	
Grundwasser:	74354264,6	61,52	
Bodenextraktion:	11732131,5	Σ 9,71	
Bodenschicht (1-10 cm)	1318 $\pm$ 1333	< 0,01	7,8 $\pm$ 0,84
Bodenschicht (10-20 cm)	1874 $\pm$ 2659	< 0,01	10,2 $\pm$ 0,51
Bodenschicht (20-30 cm)	1260 $\pm$ 2372	< 0,01	11,2 $\pm$ 0,42
Bodenschicht (30-40 cm)	8555 $\pm$ 17691	0,01	9,7 $\pm$ 0,33
Bodenschicht (40-50 cm)	11209 $\pm$ 18224	0,01	12,1 $\pm$ 0,33
Bodenschicht (50-60 cm)	1067 $\pm$ 586	< 0,01	13,9 $\pm$ 0,44
Bodenschicht (60-70 cm)	6893 $\pm$ 14900	0,01	15,7 $\pm$ 0,73
Bodenschicht (70-80 cm)	11157 $\pm$ 8128	0,01	16,1 $\pm$ 0,54
Bodenschicht (80-90 cm)	112667 $\pm$ 87623	0,09	15,7 $\pm$ 1,19
Bodenschicht (90-100 cm)	1961403 $\pm$ 1837451	1,62	16,0 $\pm$ 1,45
Bodenschicht (100-110 cm)	9614726 $\pm$ 607089	7,95	16,1 $\pm$ 0,20
Bodenveraschung (nicht extrahierte RA): [Ⓢ]	124882	Σ 0,10	
Bodenschicht (10-20 cm)	39636	0,03	
Bodenschicht (30-40 cm)	4635	< 0,01	
Bodenschicht (40-50 cm)	63326	0,05	
Bodenschicht (80-90 cm)	7737	0,01	
Bodenschicht (90-100 cm)	5269	< 0,01	
Bodenschicht (100-110 cm)	4278	< 0,01	
Σ ^{14}C (Bq bzw. % AR): [Ⓢ]	86364777	71,46%	
Klimadaten:			
Lufttemperatur (außen) [$^{\circ}\text{C}$]:	16,4 $\pm$ 3,8		
Mittlere Lufttemperatur (WK) [$^{\circ}\text{C}$]:	16,7 $\pm$ 4,0		
Bodentemperatur (außen) [$^{\circ}\text{C}$]:	16,3 $\pm$ 2,7		
Bodentemperatur (WK) [$^{\circ}\text{C}$]:	18,3 $\pm$ 3,1		
Bodentemperatur (Oberfläche Boden) [$^{\circ}\text{C}$]:	18,2 $\pm$ 6,0		
Relative Luftfeuchte (außen) [%]:	64,2 $\pm$ 12,6		
Relative Luftfeuchte (WK) [%]:	61,4 $\pm$ 7,8		
Wind 0,2 m	0,5 $\pm$ 0,0		
Wind 0,02 m	0,16 $\pm$ 0,04		
Strahlung (außen) [W m^{-2}]:	128,3 $\pm$ 174,5		
Strahlung (WK) [W m^{-2}]:	172,0 $\pm$ 217		
Hauptluftstrom [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]:	283,7 $\pm$ 17,2		
HVS Volumenstrom [$\text{m}^3 \text{h}^{-1}$]:	13,3 $\pm$ 3,6 $\equiv$ 4,7 $\pm$ 1,3 [% HLS]		
MVS Volumenstrom [L min^{-1}]:	3,3 $\pm$ 0,2 $\equiv$ 0,067 $\pm$ 0,015 [% HLS]		

[Ⓢ] Abweichungen zwischen der Summe der Einzelwerte und der angegebenen Summe ergeben sich durch Rundungsfehler

[Ⓢ] Aufgeführt sind nur die Bodenschichten mit Messwerten über der Nachweisgrenze von 1 Bq $\text{g}_{\text{Boden}}^{-1}$
Die Klima- bzw. Luftsammeldaten sind nur Mittel- oder Gesamtwerte (Tab. A-25, Tab. A-26)

Die Auswertung aller Daten sowohl während der Versuchsdurchführung (4.3.3) als auch nach Versuchsende, ermöglichte es, eine Bilanz des Windkanalversuches zur Verflüchtigung von [^{14}C -U]-MTBE aus dem Grundwasserleiter durch einen ungestörten Bodenmonolithen in die Atmosphäre zu erstellen. Insgesamt wurden 71,46 % der applizierten Radioaktivität bei einer Versuchsdauer von 27 Tagen nach der Grundwasserkontamination wiedergefunden (Tab. 21). Der überwiegende Teil des MTBE war bei Versuchsende noch im Grundwasser (61,52 % AR). Im Bodenextrakt und der anschließenden Bodenveraschung wurden nach Versuchsende 9,81 % der applizierten Radioaktivität nachgewiesen. Die Verflüchtigung und Mineralisierung fielen in der Bilanz auf Grund ihrer niedrigen Werte (0,07 bzw. 0,05 % AR) nicht ins Gewicht. Im Vergleich mit den Ergebnissen der Abbaustudien war die Mineralisierung des [^{14}C -U]-MTBE im Windkanalversuch unter freilandähnlichen Bedingungen gering. Eine Gegenüberstellung der mikrobiellen Aktivität in den verschiedenen Versuchssystemen zeigte insgesamt niedrigere Werte im Boden des Windkanalversuchs (Abb. 54) als in den Abbaustudien (Abb. 24 & Abb. 25) und Säulenversuchen (Abb. 33 & Abb. 41). In den Bodentiefen, in denen auch MTBE in messbaren Menge nachgewiesen werden konnte, war die biologische Aktivität etwa um den Faktor 2 niedriger als in den vorausgegangenen Studien. Insgesamt war mit der Bodentiefe eine Verringerung der mikrobiellen Aktivität messbar. Die Menge an $^{14}\text{CO}_2$ wurde allerdings im Säulenversuch nicht erfasst und somit war ein Vergleich dieses Parameters zwischen den Versuchen mit ungestörten Bodenprofilen nicht möglich.

Die Verflüchtigungsraten waren im Lysimeterversuch 175 bis 7000-fach höher als in den Säulenversuchen. Hierbei sind jedoch die verschiedenen Klimabedingungen und Luftwechselsraten in den Systemen zu berücksichtigen. Im Windkanal war der Luftstrom wesentlich höher als in den Säulenversuchen (47000 : 1). Außerdem schwankten die Boden- und Lufttemperaturen dabei stärker als in den Säulenversuchen, in denen auch der Lichteinfall in das System ausgeschlossen wurde.

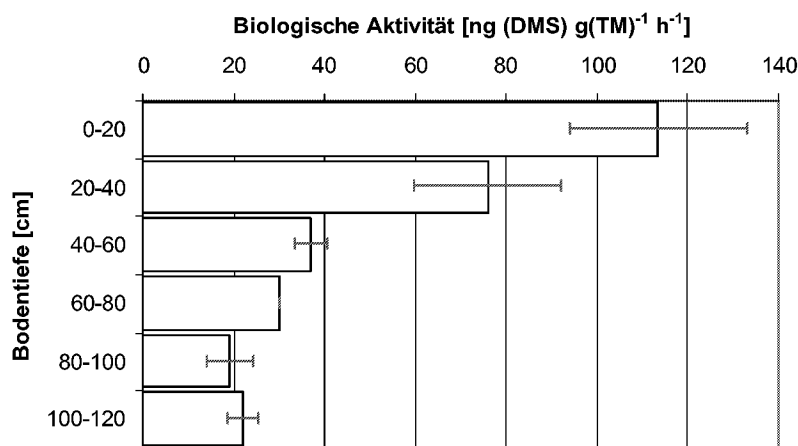


Abb. 54: Biologische Aktivität (ALEF, 1990) in den Bodenschichten des Lysimeterprofils am Ende des Versuchs mit [^{14}C -U]-MTBE-Kontamination in den simulierten Grundwasseranstaue.

4.4 Analytik

4.4.1 Probennahme

Wie in 3.4.1.1.2 beschrieben, wurden zunächst verschiedene Feststoffsorbentien auf ihr Adsorptionsvermögen für MTBE, MeOH und TBA getestet. Teilweise wurden auch Literaturdaten als Basis für die Berechnungen in **Tab. 22** verwertet. Als Maß für das Adsorptionsvermögen wurde das Durchbruchvolumen (B_v) verwendet. Dieses konnte mit Hilfe von (Gl. 12) aus der experimentell bestimmten Retentionszeit, der Flussrate und der Adsorbensmenge (W_A) berechnet werden. Wie aus **Tab. 22** zu erkennen ist, sind alle getesteten Adsorbentien geeignet, die hier getesteten Verbindungen aus Luftproben zu fixieren. Alle Sorbentien wiesen eine geringe Affinität zu Wasserdampf auf und können somit auch bei variierenden Luftfeuchten eine quantitative Probennahme dieser organischen Verbindungen gewährleisten. Chromosorb 106 und Tenax TA können auch für die quantitative Extraktion von VOC aus Wasser verwendet werden.

Tab. 22: Durchbruchvolumina (B_v), Probennahmeholumina (V_B) und Elutionsvolumen (V_E) von MTBE, MeOH, TBA und Wasser auf verschiedenen Adsorbentien bei Raumtemperatur sowie von MTBE am Multibett-Adsorbens bei verschiedenen Temperaturen.

Adsorbens	B _v	V _B	V _E	Flussrate	W _A	Retentionszeit
Testsubstanz	[L g _{Ads.} ⁻¹]	[L g _{Ads.} ⁻¹]	[L g _{Ads.} ⁻¹]	[L min ⁻¹]	[g]	[min]
Tenax TA						
MTBE	0,07	0,04	0,14	0,060	0,16	0,19±0,01
TBA	0,13	0,06	0,25	0,060	0,16	0,33±0,01
MeOH	0,29	0,14	0,58	0,060	0,16	0,76±0,02
Wasser [•]	0,06	0,03	0,12	-	-	-
Carbosieve SIII						
MTBE	7,72	3,86	15,43	0,170	0,52	23,6
MeOH [•]	7,5	3,75	15	-	-	-
Wasser [•]	0,32	0,16	0,64	-	-	-
Chromosorb 106 (60/80 mesh)						
MTBE	7,17	3,58	14,34	0,138	0,5	25,97
Wasser [•]	hydrophob					
Multibett (Carbotrap/Carboxen 1000) (Abb. 55)						
MTBE 120°C	7,93±0,23	3,97	15,86	0,047	0,25	41,84±1,34
MTBE 160°C	1,09±0,14	0,55	2,18	0,036	0,25	7,49±0,96
MTBE 200°C	0,20±0,04	0,1	0,4	0,029	0,25	1,69±0,37
MTBE 22°C [•]	21,91	10,96	43,83	-	-	-
Wasser [•]	0,05 [•]	0,02	0,1	-	-	-

[•] Durchbruchvolumen entnommen aus einer Datenbank von SIS (1997a)

[•] WOOLFENDEN & McCLEENY (1999)

[•] Berechnet mittels Interpolation aus den Werten bei höheren Temperaturen
($B_v = 18,038 \times T^{-1} - 39,232$; $R^2=0,8718$)

[•] Mittelwert für beide Adsorbentien

Tenax TA zeigte für MTBE, TBA und MeOH kaum Adsorptionseigenschaften. Mit zunehmendem Kohlenstoffcharakter (Carbosorb 106) und höherer Porösität (Carboxen 1000) wird das Adsorptionsvermögen für MTBE und andere niedermolekulare Stoffe größer. Das Multibettssystem aus Carbotrap und Carboxen wies hierbei das höchste Durchbruchsvolumen ($B_v=21,91 \text{ L g}_{\text{Ads.}}^{-1}$) auf. Nach FIGGE ET AL. (1987) soll ein linearer Zusammenhang zwischen der reziproken Temperatur (in Kelvin [K]) und der gemessenen Retentionszeit einer Substanz auf dem untersuchten Adsorbens bestehen. Somit kann bei höheren Temperaturen die Durchbruchzeit gemessen werden und anschließend eine Interpolation auf die Luftsammeltemperatur vorgenommen werden. Durch die höheren Temperaturen sind die Peakform besser interpretierbar und die Retentionszeiten eindeutiger zu bestimmen. Bei Raumtemperatur (Luftsammeltemperatur) hat man eine deutliche Peakverbreiterung bis zur Nichtbestimmbarkeit des Peaks (**Abb. A-80**). Diese Interpolation konnte nicht in zufriedenstellender Weise auf die Multibett-Adsorber angewendet werden. Die Lineare Regression war sehr schlecht und somit der bei Raumtemperatur bestimmte Wert zu ungenau, um damit das Probennahmenvolumen abzuschätzen.

Aus diesem Grund wurde eine zweite Bestimmungsmethode angewendet. Hierbei wurden zwei Multibett Adsorbensrohre (Menge Adsorbens = 250 mg; **Abb. 55**) hintereinander geschaltet und das erste mit 1 μL MTBE beladen. Anschließend wurde diese Anordnung mit 30 L Luft durchströmt. Auch nach 30 L Beladungsvolumen konnte auf dem nachgeschalteten Adsorbens kein MTBE nachgewiesen werden. Somit war das Durchbruchsvolumen $B_v > 120 \text{ L g}_{\text{Ads.}}^{-1}$ und deutlich höher als das berechnete (**Tab. 22**; $B_v=21,91 \text{ L g}_{\text{Ads.}}^{-1}$). Das maximale Probennahmenvolumen (V_b) sollte dann pro Adsorberrohr nicht viel größer als 15 L sein. Das minimale Elutionsvolumen (V_e) zur Konditionierung des Adsorberrohres sollte 60 L betragen.

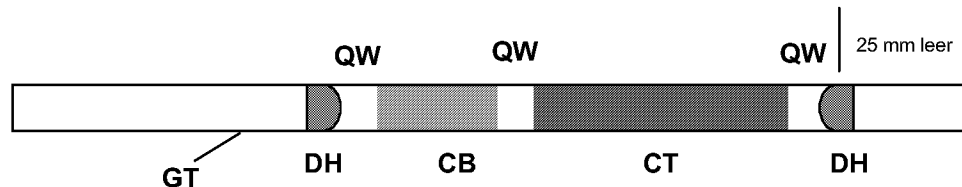


Abb. 55: Schema der für die Säulenversuche und die Lysimeterstudie mit Windkanal entwickelten Multibett-Thermodesorptionsrohre.

CB = Carboxen 1000; CT = Carbotrap; DH = Drahthütchen; GT = Glasrohr; QW = Quarzwolle

Neben den modifizierten Kohlenstoffadsorbentien wurde auch Aktivkohle in den Abbau-studien (3.1) und den Versuchen im Windkanal (3.3) als Adsorbens für luftgetragenes ^{14}C -markiertes MTBE und seine Metaboliten verwendet. Die Adsorbenseigenschaften von Aktivkohle für Abbaustudien wurde bei JAGETSBERGER (2000) gezeigt. Die Ergebnisse der HVS-Aktivkohle Validierung sind in 4.3.1 dargestellt.

4.4.2 Messmethoden

4.4.2.1 Radioaktivitätsmessungen

Die Ergebnisse der Radioaktivitätsmessungen von festen und flüssigen Proben ist bei den einzelnen Versuchen (4.1-4.3) beschrieben.

4.4.2.2 GC/MS

Nachdem eine geeignete Chromatographiesäule für die Trennung von MTBE und seinen Metaboliten (**Abb. 4; Abb. 5**), und zwar unabhängig von der Injektionsart (Thermodesorption, wässrigen Proben) gefunden war, wurde die Trennung mittels Parametereinstellungen (**Tab. 7**) so weit optimiert, dass zwischen den Elutionszeiten der einzelnen Substanzen mindestens 1 min lag. Dieses gelang bis auf die Trennung von Aceton und Isopropanol (**Abb. 56**). Auf der unpolaren Säule eluieren zunächst alle polaren Komponenten und dann die weniger polaren Substanzen wie MTBE und TBF. Wasser eluiert als erstes von der Trennsäule, ist aber mit dem Massenspektrometer durch verzögertes Aktivieren der Energie in der Ionenquelle nicht erfasst worden, um die Filamente und damit die Lebensdauer des Gerätes zu schützen. Bei den gefundenen Substanzen war immer ein Tailing zu erkennen, welches durch den Dickfilm der stationären Phase und durch Restspuren von Wasser auf dieser Trennphase (unpolares OV-1-Material) verursacht wurde. Außerdem kann es bei höheren Konzentrationen schnell zur Überladung der Trennphase mit Substanz kommen.

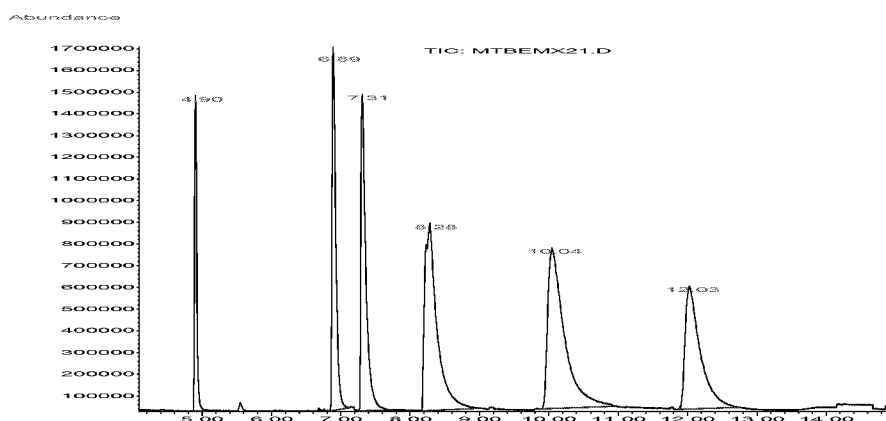


Abb. 56: GC/MS-Chromatogramm (Totalionenstrom) der Trennung von MTBE und möglicher Metabolite auf einer Dickfilmsäule FS-OV-1-CB-1 Säule (60 m × 0.25 mm Ø, 1.2 µm Filmdicke, Parameter Tab. 7, aber Splitverhältnis 200:1 mit einem Injektionsvolumen von 0,2 µL des Cocktails).

Bei der Bewertung eines Analysenverfahrens sind neben der Trennleistung für das gestellte Analysenproblem auch die Nachweis- bzw. Bestimmungsgrenze die entscheidenden Parameter. Die Nachweisgrenze kann aus dem kleinsten vom Untergrund mit Sicherheit unter-

scheidbaren Messsignal abgeleitet werden. Für die Quantifizierung ist aber die Bestimmungsgrenze die ausschlaggebende Größe. Sie ist eine pragmatisch festgelegte Größe und gibt die untere Gehaltsgrenze für einen maximal tolerierbaren Zufallsfehler an (DOERFFEL ET AL., 1994). Die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der in den Versuchen verwendeten Analyseverfahren sind in **Tab. 23** aufgeführt. Die für das GC/MS-system angegebenen Grenzwerte gelten nur für den „Selected Ion Mode“ (SIM) und die Retentionszeitbestimmung der zu analysierenden Proben. Es war deutlich erkennbar, dass die GC/MS wesentlich niedrigere Bestimmungsgrenzen als die HPLC oder GPC aufwies. Für die Flüssiginjektionen wäre eine niedrigere Bestimmungsgrenze erreichbar, wenn das Lösungsmittel der Proben organisch wäre. Dieses ist zum Beispiel mit der Festphasenextraktion oder Festphasenmikroextraktion aus Wasser möglich (**2.1.4**). Wegen der Verluste bei der Probenvorbereitung wurde die Direktinjektionsmethode zur Grundwasseranalyse vorgezogen. Bei matrixbelasteten Proben wie den Bodenextrakten oder auch teilweise Grundwasserproben war der Einsatz der Radio-HPLC oder Radio-GPC von großem Vorteil und erhöhte die Nachweisempfindlichkeit gegenüber den gesuchten Analyten. Ein weiterer Vorteil dieser Methodik ist das hohe Injektionsvolumen (bis zu 200 µL), mit dem die Absolutmenge, welche im Detektor bei der Analyse zur Verfügung steht, um den Faktor 200 gegenüber der GC/MS-Analyse erhöht ist.

Tab. 23: Übersicht über die Nachweis- und Bestimmungsgrenzen der eingesetzten Analyseverfahren in den einzelnen Versuchen (Abbaustudien [MTBE-A], Säulenversuche [MTBE-S] und Windkanalversuch [MTBE-L1]).

Methode	Studie		Nachweisgrenze		Bestimmungsgrenze	
			[kBq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]	[kBq L ⁻¹]	[mg L ⁻¹]
HPLC	MTBE-A ^①	BE	12,5	72,4	41,7	241,3
		AKE	25	144,8	83,3	482,5
	MTBE-S2 ^②	GW	12,5	72,4	41,7	241,3
	MTBE-L1		-	-	-	-
GPC	MTBE-A		12,5	0,34	41,7	1,13
	MTBE-S2	GW	12,5	72,4	41,7	241,3
	MTBE-L1	GW	12,5	1,2	41,7	3,9
GC/MS	MTBE-S	Gas	-	0,2 ng L ⁻¹	-	0,6 ng L ⁻¹
		GW	-	1	-	3
	MTBE-L1	Gas	-	0,2 ng L ⁻¹	-	0,6 ng L ⁻¹
		GW	-	1	-	3

^① Abhängigkeit vom möglichen Injektionsvolumen BE=200 µL; AKE=100µL

^② Theoretischer Wert; keine Analysen mit der HPLC/GPC

AKE=Aktivkohleextraktion (ACN); **BE**=Bodenextraktion (CaCl₂-LSg. (10 mM));

GW=Grundwasserproben; **Gas**=Luftanalysen mit Thermodesorption

4.4.2.3 HPLC/GPC

Die HPLC konnte im Windkanalversuch nur unzureichend MTBE und seine Metaboliten trennen. Aus diesem Grund wurde die GPC in der Studie MTBE-L1 verwendet. Die GPC erreichte eine wesentlich bessere Trennung des Analyten und seiner Abbauprodukte (**Abb. 57**). Ein Problem bei der GPC war allerdings die schlechte Wiederfindung der injizierten

Radioaktivitätsmenge. Im Mittel lag die Wiederfindung bei $81,04 \pm 9,13$ % der Radioaktivität in der Probe (**Tab. A-30**). Mögliche Ursachen hierfür werden im Diskussionsteil (5) näher beleuchtet. Eine Analyse eines MTBE-Standards ergab folgende Verteilung: TBF (0,34 % AR), MeOH (0,08 % AR), TBA (2,74 % AR), NIR 1 (0,54 % AR), MTBE (75,32 % AR), TBF 2ter Peak (1,66 % AR), NIR (1,67 % AR). Die Summe dieser Werte ergibt eine Wiederfindung der injizierten Radioaktivität des Standards von nur 82,34 % AR. Bei der Diskussion der Werte ist dieses immer zu berücksichtigen.

Es wurde außerdem deutlich, dass das gelieferte MTBE nicht sehr rein war. Es wurde immer TBA (2,74 % AR), einem Ausgangsprodukt bei der MTBE-Synthese, gefunden.

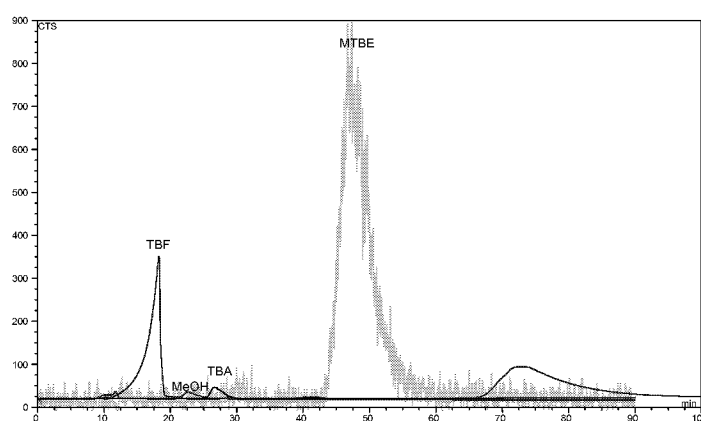


Abb. 57: GPC-Chromatogramme von MTBE, TBA, TBF, MeOH mit einer Promochem Hema-Bio Linear-Trennsäule auf der Gynkotek P850 GPC-Anlage, dargestellt als Überlagerung von Einzelchromatogrammen.
(MTBE = ^{14}C -Signal [grau], TBF [blau], TBA [schwarz], MeOH [rot]) = DAAD-Signal)

5 Diskussion

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Studien dienten der Entwicklung eines skalenübergreifenden Versuchsansatzes, um nach einer MTBE-Kontamination des Grundwasserleiters dessen Transport durch einen ungestörten Bodenkern in die Atmosphäre zu verfolgen. Hierzu wurde eine Versuchsanlage mit ungestörten Bodensäulen neu konzipiert und gebaut. In zwei standardisierten Versuchen wurden in dieser Anlage erste Einblicke in die Transportphänomene gewonnen. Aufgrund der Heterogenität des Bodens und den daraus resultierenden unterschiedlichen Ergebnissen (**4.2**) sollten weitere Säulenversuche bei anderen Umweltbedingungen durchgeführt werden, um eindeutiger Aussagen und Vorhersagen des Transportverhaltens machen zu können. In **5.2** werden die Ergebnisse zunächst separat und dann im Vergleich detailliert betrachtet.

Ein „Scale-up“ zur Übertragbarkeit der gefundenen Ergebnisse aus den Säulenversuchen auf die Freilandsituation unter variablen Klimabedingungen wurde durchgeführt und zeigte für MTBE im Trend ein ähnliches Verhalten wie in den Säulenversuchen (**4.3**). Die Ergebnisse dazu sind in **5.3** näher diskutiert. Unter anderem werden hier auch die Umbauten und die Neukonzeptionen am Windkanal und der Probennahmeeinheit bewertet.

Neben den reinen Transportprozessen sollte auch das natürliche Abbaupotential der Bodenmikroorganismen für MTBE beleuchtet werden. In zwei Abbaustudien konnte der aerobe Abbau von MTBE im Boden gezeigt werden (**4.1**). Unter Berücksichtigung der Verweilzeiten und Konzentrationen von MTBE im Boden werden die Ergebnisse in **5.1** eingehend diskutiert und eine Abbaukinetik ermittelt. Außerdem konnte in diesen Versuchen eine quantitative Beschreibung der Verflüchtigung von MTBE von der Oberfläche (verwendeter Bodentyp: saure Braunerde) erzielt werden (**5.1**).

Die Bewertung der gewählten Probennahmetechniken und der analytischen Methoden (**4.4**) ist nicht mehr gesondert aufgeführt und wird in **5.1 - 5.3** an den einzelnen Versuchen erörtert.

5.1 Abbaustudien

Wie in 3.1 beschrieben, wurden zwei Abbaustudien mit $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE im Hinblick auf verschiedene Fragestellungen durchgeführt. Es konnte keine signifikante Abhängigkeit der $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE-Mineralisierung von der Bodenfeuchte gefunden werden. Die Mengen an $^{14}\text{CO}_2$ waren am 8. Tag nach der Kontamination bei den nativen, feuchten Varianten der sauren Braunerde (FF, 80 % Wk_{max}) größer als bei den weniger feuchten Varianten (FT, 40 % Wk_{max}), kehrten sich aber nach 10 Tagen genau um (**Abb. 20, Tab. A-35**). Auch die Messung der mikrobiellen Aktivität in den verschiedenen Varianten zeigte hier keine Abhängigkeit von der Bodenfeuchte (**Abb. 24**). In der ersten Abbaustudie wurde die Auswertung der Daten am 18. Tag nach der Kontamination bezüglich des Abbaus erschwert, da hier auch in den sterilen Kontrollen $^{14}\text{CO}_2$ und eine erhöhte mikrobielle Aktivität gefunden wurden. Wie bereits in 4.1 beschrieben, trat zeitgleich eine deutlich sichtbare Pilzmycelbildung in den sterilen und unbehandelten Varianten auf. In den Varianten hatte sich somit am Ende der ersten Studie offensichtlich eine Pilzkultur durchgesetzt, welche zum einen den Sterilisationsprozess überstanden hatte, als auch sich in den nicht sterilisierten Varianten gegenüber den Bodenbakterien stärker vermehrt hatte.

Dass Pilze in der Lage sind, MTBE zu eliminieren, konnten HARDISON ET AL. (1997) belegen. Somit ist eine Differenzierung der gefundenen $^{14}\text{CO}_2$ -Mengen zwischen den Mikroorganismen am 18. Tag nicht möglich. Eine Abhängigkeit der Mineralisierungsrate vom Wassergehalt des Bodens lässt sich in der Literatur nur indirekt beim anaeroben Abbau von MTBE aufzeigen. Mit zunehmender Bodenfeuchte sinkt die Verfügbarkeit an Sauerstoff im Bodengefüge und die Mikroorganismen arbeiten unter anaeroben meist denitrifizierten Bedingungen (GISI, 1990). BRADLEY ET AL. (2001) fanden bei konstantem NO_3^- -Gehalt unter anaeroben Verhältnissen in 71 Tagen mit bis zu 25 % der applizierten Radioaktivität eine erhebliche Mineralisierung von MTBE. In größeren Versuchssystemen (z.B. im Lysimeterversuch) oder bei Feldversuchen kann dieses von Bedeutung sein. Im für die Abbaustudien verwendeten Versuchsaufbau konnte trotz hoher Bodenfeuchte (bis zu 80% Wk_{max}) nicht von anaeroben Bedingungen ausgegangen werden.

In der Literatur werden die gebildeten Metabolite (u.a. TBA) als für die MTBE abbauenden Mikroorganismen toxische Verbindungen beschrieben (YEH & NOVAK, 1994). Um dieses auch für die untersuchte saure Braunerde zu überprüfen, wurde parallel zu den mit MTBE versetzten Mikrokosmen auch eine saure Braunerdeprobe ohne MTBE-Applikation auf ihre mikrobielle Aktivität an den einzelnen Beprobungstagen mit untersucht. Es konnten jedoch keine signifikanten Unterschiede zur unbehandelten, feuchten Variante mit MTBE gefunden werden. Dieses wird bestätigt durch das Fehlen von TBA als möglichen Metaboliten.

Die Temperaturabhängigkeit und Sauerstoffabhängigkeit des Abbaus wurde nicht untersucht. PARK & COWAN (1997) fanden eine stärkere Eliminierung von MTBE sowohl mit steigender Temperatur im Versuchssystem als auch mit zunehmender Menge an verfügbarem Sauerstoff.

Bei fast allen in der Literatur beschriebenen Studien zum mikrobiellen Abbau von MTBE ist zu beachten, dass es sich hierbei um den Abbau im wässrigen Milieu (Nährlösung oder Grundwasser) handelt. Zur Zeit existieren nur wenige Abbaustudien zum MTBE-Abbau im Boden, vorzugsweise unter anaeroben Bedingungen (BRADLEY ET AL., 2001). Ursache hierfür ist das hohe Verflüchtigungspotential des MTBE von Oberflächen und Oberflächengewässern. Ein experimenteller Ansatz zum aeroben Abbau von leicht flüchtigen und wenig am Boden adsorbierenden organischen Verbindungen wie MTBE ist in der Literatur nicht beschrieben. Viele Autoren, die von Feldversuchen berichten, können anhand ihrer Ergebnisse nicht zwischen dem MTBE-Abbau in der gesättigten und der ungesättigten Zone des Bodens unterscheiden (SALANITRO ET AL., 2000; SCHIRMER ET AL., 1998).

Eine Abhängigkeit der Mineralisierungsrate vom Bodentyp konnte in der ersten Abbaustudie gezeigt werden. Bei der zuvor in der Bodenhistorie mit MTBE unbelastenden sauren Braunerde wurde $^{14}\text{CO}_2$ langsamer gebildet als bei dem Auengley, welcher einem vorher mit Kraftstoffen kontaminierten Standort entnommen worden war (**Tab. 12**). Verschiedene Autoren berichten von teilweise langen „Lag“-Phasen nach der Kontamination mit MTBE, bis es zu einem nennenswerten Abbau dieses Schadstoffes kommt (SALANITRO ET AL., 1994; MORMILLE ET AL., 1994). Im Auengley waren offenbar schon einige auf den Abbau von Kraftstoffen spezialisierte Mikroorganismenstämme vorhanden, während in der sauren Braunerde erst eine natürliche Selektion stattfinden musste. Wie in 4.1 beschrieben, erreichte die Mineralisierung am 8. Tag beim Auengley ihr Maximum. Eine mögliche Ursache hierfür kann die Versuchsführung sein. Da der Auengley dem grundwassernahen fAh-Go-Horizont entnommen worden war, waren die Mikroorganismen hier auf einen anaeroben Abbau von organischen Molekülen eingestellt. Somit erklärt sich auch die durchweg niedrigere biologische Aktivität im Auengley über den Versuchszeitraum im Vergleich zur sauren Braunerde (**Abb. 24**). Für die Mikroorganismen hier war die aerobe Versuchsführung optimal, da im Pflughorizont (Ap-Horizont) normalerweise aerobe Bedingungen vorherrschen. Dieses zeigt sich auch in der stetig wachsenden Mineralisierungsrate in der zweiten Abbaustudie (**Abb. 22, Tab. A-36**).

Insgesamt betrachtet muss man im Vergleich zur Literatur von einer sehr geringen Mineralisierung sprechen, die eine Größe von 1,6 % applizierter Radioaktivität erst nach 101 Tagen erreichte. Dieses entspricht aber durchaus den in der Literatur zu findenden Daten für eine natürliche Eliminierung (PRINCE, 2000). Hierbei ist jedoch zu beachten, dass sich innerhalb kürzester Zeit der überwiegende Teil des MTBE aus dem Versuchssystem verflüchtigt hatte und somit einem Abbau im Boden nicht mehr zur Verfügung stand (s.u.). Nach 101 Tagen waren insgesamt auch nur 1,73 % der applizierten Radioaktivität verfügbar (**Tab. A-36**). Es handelt sich hierbei um die Summe der extrahierten Radioaktivität, der nicht extrahierten Radioaktivität und der Menge an $^{14}\text{CO}_2$. Das verflüchtigte MTBE stand nicht mehr für eine Mineralisierung zur Verfügung. Bezieht man die gefundene $^{14}\text{CO}_2$ -Menge auf das verfügbare MTBE, so erhält man eine stetig steigende Mineralisierungsrate von bis zu 37 % (0,1 % nach 0,3 d und 37 % nach 101 d). MO ET AL. (1997) berichten von einer Mineralisierung von 8 % der applizierten Radioaktivität in sieben Tagen und SALANITRO ET AL. (1994) von sogar 40 % der applizierten Radioaktivität für ausgewählte Kulturen. BRADLEY ET AL. (1999) fanden sogar in einem, mit dem in dieser Arbeit verwendeten Auengley ähnlichen, vorher kontaminierten

Aquifermaterial eine Mineralisierung von MTBE von bis zu 70 % der applizierten Radioaktivität. In aerob gefahrenen Bioreaktoren lag die Mineralisierungsrate nochmals höher (**2.1.3.1**).

Wie in **4.1** beschrieben, ließ sich die Mineralisierung in der zweiten Abbaustudie sehr gut mit einer Funktion erster Ordnung, bezogen auf die Zeit (**Gl. 16**), beschreiben. Dieses deutet bei der Abbaureaktion von $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ zu $^{14}\text{CO}_2$ darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung von TBA ist und nicht die Mineralisierung der gebildeten Metaboliten. Ähnliche Kurvenverläufe für die Mineralisierung von MTBE sind bei HANSON ET AL. (1999) und LIU ET AL. (2001) zu finden. Für o.g. These spricht auch, dass weder in den Boden- noch in den Aktivkohleextrakten der Abbaustudien mögliche Metabolite (**Abb. 4**) wie z.B. TBA gefunden wurden (**Abb. A-63 - Abb. A-72**). Im Vergleich dazu fanden BRADLEY ET AL. (2001) und FINNERAN & LOVLEY (2001) für den anaeroben Abbau von MTBE auch eine teilweise sehr hohe Mineralisierung, aber keine Metabolitenbildung. Im Gegensatz dazu konnten SALANITRO ET AL. (1994) und STEFFAN ET AL. (1997) TBA eindeutig als Metabolit beim aeroben MTBE-Abbau identifizieren. Für das hier beschriebene Versuchsdesign können somit zwei Hypothesen aufgestellt werden. Entweder ist der Abbau von TBA zu Kohlendioxid sehr schnell, so dass dieses nicht als Intermediat nachgewiesen werden konnte oder bei dem insgesamt sehr geringem Abbau von MTBE (ca. 1 % AR) konnten aufgrund der Nachweisgrenzen in der Radio-HPLC (**Tab. 23**) keine Metaboliten eindeutig bestimmt werden. Ein Durchbruch von MTBE oder eine ungenügende Adsorption an die Aktivkohle kann aufgrund der Versuche von JAGETSBERGER (2000) ausgeschlossen werden.

Neben der Erfassung der Mineralisierung und Bestimmung der mikrobiellen Aktivität wurde in den einzelnen Proben auch die nicht extrahierte Radioaktivität quantifiziert. Diese war in allen unbehandelten sauren Braunerdevarianten der beiden Abbaustudien höher als in den sterilen Varianten (**Abb. 20, Abb. 23**). Dieses deutet eine teilweise Einlagerung von Radiokohlenstoff aus den Markierungspositionen des $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ in die Biomasse der Mikroorganismen an. Bei der Fraktion der gebundenen ^{14}C -Aktivität kann es sich teilweise auch um eine chemische oder physikalische Bindung des MTBE oder seiner Metaboliten an die Bodenpartikel (s.a. **2.1.2.4**) handeln, da in den sterilen Varianten keine aktive Biomasse mehr vorhanden war (Ausnahme: Studie 1, Probennahmetermin 18 Tage nach Kontamination, s.o.), und hier auch nur Spuren an nicht extrahierter ^{14}C -Aktivität gefunden wurden.

Ein weiterer wichtiger Fokus in den Abbaustudien war die Bestimmung der Verflüchtigung von Oberflächen in Abhängigkeit vom Bodentyp und der Bodenfeuchte. Dieses war zum einen für das Verständnis der Transportprozesse in den oberen Bodenschichten aber auch für die Beurteilung des mikrobiellen Abbaus von Bedeutung. Die den CO_2 -Fallen vorgeschalteten Aktivkohlepackungen verhinderten zum einen eine Überschätzung der Mineralisierungsrate durch eventuell am Natronkalk sorbiertes MTBE und andere flüchtige Metaboliten (**Abb. 6**), zum anderen ermöglichten sie eine Erfassung des verflüchtigten $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]\text{-MTBE}$ zum jeweiligen Probennahmezeitpunkt. Im Rahmen der ersten Abbaustudie konnte eine Abhängigkeit der Verflüchtigung von der Bodenfeuchte gezeigt werden. In den feuchteren sauren Braunerdevarianten (KSF, 80 % Wk_{max}) war über die Versuchszeit die Verflüchtigung niedriger als bei den weniger feuchten sterilen sauren Braunerdevarianten (KST, 40 % Wk_{max}). Dieses wird auch in der Literatur von NICHOLS ET AL. (2000) und DEVAULL ET AL. (1998) beschrieben. In der

wässrigen Phase ist die Diffusion um den Faktor 10^4 gegenüber der Gasphase erniedrigt. Bei einer höheren Bodenfeuchte im ungesättigten Boden verteilt sich das MTBE mehr in die Wasserphase und die Transportgeschwindigkeit ist somit gebremst. Wie in **4.1** gezeigt, waren die Unterschiede gerade in den ersten Tagen nach der Kontamination am größten. Nach drei bzw. vier Tagen hatte sich ein Gleichgewicht in allen Varianten eingestellt und die Verflüchtigungsrate war sehr gering und nahezu konstant. Dieses zeigt, dass wie bei JEFFREY (1997) beschrieben, eine spontane Verflüchtigung von der trocknen Oberfläche, gesteuert durch den hohen Dampfdruck (**Tab. 1**), und anschließend nur eine langsame Nachlieferung aus den unteren feuchteren Bodenschichten und dem Bodenwasser (s.o.) stattfand. Der geschwindigkeitsbestimmende Transportmechanismus ist in diesem Fall der Transport zur Oberfläche (SQUILLACE ET AL., 1997). Außerdem ist von einer geringen Sorption aufgrund des niedrigen K_{ow} von MTBE (**Tab. 1**) und dem niedrigen organischen Anteil in der sauren Braunerde auszugehen (**Tab. 11**, MACKAY ET AL., 1993). Dieses fördert unabhängig von der Bodenfeuchte die insgesamt in allen gefundenen Varianten hohe Verflüchtigungsrate.

Eine Abhängigkeit der Verflüchtigung vom Bodentyp konnte nicht wie bei ARTHURS ET AL. (1995) gezeigt werden, da es keine sterile Variante des Auengleys zum direkten Vergleich mit den sauren Braunerde Proben gab (s.a. **4.1**) und die gefundenen Ergebnisse nicht eindeutig nur die Verflüchtigung beschreiben.

5.2 Säulenversuche

Wie in **4.2** beschrieben, wurden zwei Säulenversuche mit ungestörten Bodensäulen zum einen mit einer Kontamination mit MTBE (**4.2.1**) sowie mit [α, α' - ^{14}C]-MTBE (**4.2.2**) im simulierten Grundwasseranstrau durchgeführt. Der Versuchsaufbau sowie die Konzeption, Auslegung der neuen Versuchsanlage und die Versuchsdurchführung sind in **3.2** ausführlich beschrieben.

In der Literatur sind bisher keine Studien bekannt, die den Transport von MTBE aus dem Grundwasserleiter durch den ungestörten Bodenkern in die Atmosphäre beschreiben. Für den diffusionsbasierten Transport von MTBE und BTEX Aromaten im Boden gibt es nur eine Studie mit gepackten Bodensäulen (DEVALL ET AL., 1998). Die Autoren haben durch ihren Versuchsansatz zwar den mikrobiologischen Abbau von MTBE in verschiedenen Böden erfasst, aber der Stoffübergang von der wässrigen in die gasförmige Phase und der langsame, diffusionskontrollierte Transport in der Wasserphase (z.B. Grundwasser) zur Phasengrenze wurde nicht mituntersucht. Die von DEVALL ET AL. (1998) gefundenen Ergebnisse können somit nur begrenzt auf die reale Situation in der Umwelt übertragen werden. Außerdem ist die natürliche Lagerungsstruktur des Bodens, wie in (**Gl. 4**) und (**Gl. 9**) beschrieben, nicht berücksichtigt worden. Für die Entwicklung eines Diffusionsmodells für den Transport von organischen Molekülen in der ungesättigten Phase mit biologischer Reaktion war die Studie aber sehr hilfreich und die Modellrechnungen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den gefundenen Ergebnissen.

Neben dieser Studie gibt es einige Feldversuche zum Schicksal von MTBE in der Umwelt nach einer Grundwasserkontamination. Diese werfen aufgrund der fehlenden Erfassung aller notwendigen Daten (Heterogenität des Bodens, natürliches Abbaupotential des Bodens für den Schadstoff, vollständige Erfassung der Aquiferströme und der Verflüchtigung) viele neue Fragen auf (SCHIRMER ET AL., 1998; BORDEN, 1997).

Wie in der Einleitung schon genannt, wurde somit ein reproduzierbares, unter definierten Bedingungen durchzuführendes neues Versuchskonzept geplant, um den Transport von MTBE aus einem simulierten Grundwasserleiter durch den Boden in die Atmosphäre verfolgen zu können. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse aus den Säulenversuchen (Laboransatz) auf die Freilandsituation wird in **5.3** diskutiert. Neben den gewonnenen Datensätzen aus den Versuchen werden auch die in **3.4.2** vorgestellten Messmethoden am Beispiel der Säulenversuche kritisch beleuchtet (**4.4**).

Im ersten Versuch wurde eine Grundwasserkontamination mit MTBE von ca. $198,7 \text{ mg}_{\text{MTBE}} \text{ L}^{-1}$ und im zweiten Versuch von $117 \text{ mg}_{\text{MTBE-Aquivalent}} \text{ L}^{-1}$ als konstantzuhaltende Konzentration eingestellt (**3.2**). Diese Werte liegen in einer Größenordnung, die in der Literatur als gemessene Grundwasserbelastungen zitiert sind (EFFENBERGER ET AL., 2001; U.S. EPA, 1999; CHEMTEC, 1998; GARRETT ET AL., 1989). Die Ergebnisse (**4.2**) aus den Säulenversuchen sind somit auf eine reale Schadensfallsituation anwendbar.

Wie in **2.1.2.4** beschrieben, ist der Transport von MTBE in der ungesättigten Zone des Bodens sehr stark von der Bodenfeuchte und den Bodeneigenschaften abhängig. In beiden Säulenversuchen wurde aus diesem Grunde die Bodenfeuchte und die Variation der Grundwassermenge täglich registriert (**Abb. 29 & Abb. 37**). Die Bodenfeuchte war über den Versuchszeitraum konstant, was zum einen auf eine ausreichende Konditionierung (**3.2.2.2**) und einen guten Kapillaranschluss des Bodens an das Grundwasser (**3.2.1.3**) hinweist. Die Temperaturen (Boden, Grundwasser) waren in beiden Versuchen nahezu gleich (**Abb. 26 & Abb. 34**). Im Mittel lagen die Bodentemperaturen bei $21 - 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und die Grundwassertemperaturen bei $10 - 11 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Diese Werte sind mit Feldmessungen der entsprechenden Parameter durchaus vergleichbar (PÜTZ, 2001; HARMS, 2001).

Die Änderungen der Grundwassermenge wurden täglich gravimetrisch und im zweiten Säulenversuch zusätzlich noch optisch ermittelt. In beiden Versuchen konnte ein qualitativer Zusammenhang zwischen der Änderung der Grundwassermenge und dem MTBE-Verlust aus diesem hergestellt werden (**Abb. 29 & Abb. 37**). Mit steigenden Grundwasserverlusten wurde auch mehr MTBE aus dem Grundwasser eliminiert. Im ersten und im zweiten Säulenversuch gab es jeweils eine Ausnahme. Erklärt werden konnte dieses Phänomen bisher noch nicht. Es ergab sich keine graphisch auswertbare Korrelation der beiden Größen, so dass kein quantitativer Zusammenhang gefunden werden konnte.

Wie oben beschrieben, war die Bodenfeuchte unter Berücksichtigung der Messgenauigkeit der Messfühler ($\pm 2 \text{ Vol } \%$) in den Bodentiefen 20 und 40 cm über die Versuchszeit nahezu konstant. Ein Versuch, aus den Grundwasserverlusten die Evaporationsrate im jeweiligen Versuch abzuleiten, gelang nicht. Die aus der Luftfeuchtheitsdifferenz mit (**Gl. 17**) und (**Gl. 18**) berechneten Werte lagen um eine Größenordnungen niedriger als die Grundwasserverluste pro Zeiteinheit (**Tab. 16**). Im zweiten Versuch wurden zusätzlich mit einer gravimetrischen

Bestimmung der kondensierten Luftfeuchtigkeit die verwendeten Gleichungen abgesichert (**C**, **Abb. 11**). Die wahre Evaporation hatte im Versuchsmittel für MTBE-S2 einen Wert von $0,074 \pm 0,012 \text{ mm d}^{-1}$. Die theoretische Evaporation lag in beiden Versuchen bei ca. $0,098 \pm 0,005 \text{ mm d}^{-1}$. Durch den niedrigen Luftstrom (100 mL min^{-1}) über der Bodenoberfläche konnte wahrscheinlich nicht genügend Wasser abtransportiert werden. In (**Gl. 17**) ist die Windgeschwindigkeit nicht enthalten und es wird ein nicht limitierter Abtransports des Wassers mit der Luft angenommen. Deswegen waren die ermittelten Wassergehalte in der Luft gegenüber den tatsächlichen Daten etwas erniedrigt. Ein höherer Luftstrom war wegen eines eventuellen Durchbruchs von MTBE auf den Sammelröhrchen nicht möglich (**2.2.2** & **4.4.1**). Die von der Oberfläche verdampfte Wassermenge war unabhängig von den Grundwasserverlusten. Aufgrund der Säulenlänge (60 cm) und der Versuchszeit (14 bzw. 16 d) ist dieses jedoch nachvollziehbar, da die Evaporationsraten gering waren. Eine Ableitung der Evaporationsrate aus den Grundwasserverlusten ist somit nicht zulässig. Die Berechnung der Evaporation kann näherungsweise mit den o.g. Formeln (**Gl. 17**) & (**Gl. 18**) berechnet werden. Dies belegt die gute Übereinstimmung mit den Daten im zweiten Säulenversuch.

Die Berechnung der theoretischen Evaporation ist aber sehr sensitiv für Druckunterschiede (p) in der Atmosphäre (**Gl. 17**). Durch den Volumenstrommesser am Säuleneingang, welcher einen zu hohen Anströmwiderrstand hatte, und mit der Absaugung der Luft aus der Säule am Ausgang wurde wahrscheinlich ein Unterdruck im Luftraum über der Bodensäule erzeugt und damit die Evaporation etwas erhöht. Die Berechnung der theoretischen Evaporation ist also für den ersten Versuch eventuell zu niedrig. Im zweiten Versuch wurde der Volumenstrommesser durch einen fast widerstandlosen Senkkörperdurchflussmesser ausgetauscht. Die Ergebnisse zeigen eine gute Übereinstimmung der Theorie mit den gemessenen Evaporationswerten (**Tab. 16**). Für weitere Versuche sollte ein Druckaufnehmer im System installiert werden, um einen Unterdruck registrieren und notwendige Gegenmaßnahmen einleiten zu können, damit das Versuchssystem unter Normaldruck gefahren werden kann. Eine weitere Ursache für die Unterschiede in den Grundwasserverlusten zu den Evaporationsraten kann in der Ungenauigkeit der Waage und dem fluktuierenden Kühlwassergehalt im Grundwassertank (**Abb. 11**, WT) liegen. Hierdurch könnten eventuell Fehlmessungen erfolgen und damit falsche Rückschlüsse auf die Grundwasserverluste gezogen werden. Für eine genauere Messung sollte per Ultraschallsensor die Füllhöhe im Grundwasservorrat bestimmt werden.

Wie in **Abb. 28** zu erkennen ist, war im ersten Säulenversuch die Grundwasserkonzentration nahezu konstant bei 198 mg L^{-1} angestrebt. Die gemessenen Werte wiesen jedoch deutliche Schwankungen auf. Der starke Abfall der MTBE-Konzentration in den ersten Tagen ist mit der Anreicherung des Wasser gesättigten Bereichs in der Bodensäule (Grundwasserhöhe, 5 cm) mit MTBE zu begründen. Anschließend wurden nicht mehr so niedrige MTBE-Gehalte gemessen. Der MTBE-Verlust 11 Tage nach Versuchsstart war negativ, d.h. es wurde kein MTBE verbraucht. Durch den Ausfall des Umwälzungssystems für das Grundwasser, verursacht durch Rostpartikel (**Abb. 27**), wurden nach dem Neustart des Systems wieder Werte im normalen Schwankungsbereich gefunden. Der zu hohe Messwert war also auf eine fehlende Durchmischung des Systems und damit einer nicht ausreichenden Verteilung des nachdosierten MTBE's begründet. Ähnliche Schwankungen wie im ersten Säulenversuch wurden auch bei der MTBE-Konzentrationsbestimmung im zweiten Säulenversuch gefunden. Wie oben

beschrieben, sollte das Versuchssystem sich nach wenigen Tagen im Gleichgewicht befinden. Trotzdem wurden Schwankungen bei der MTBE-Konzentration im Grundwasser festgestellt. Eine mögliche Ursache kann die mangelnde Reproduzierbarkeit bei den GC/MS-Analysen sein. CHURCH ET AL. (1997) und BRODACZ (1998) berichten ebenso für die Direkt-Injektion von wässrigen Proben in der Gaschromatographie dieses Phänomen neben einem möglichen Retentionszeitshift (POTTER, 1996) und einer Verringerung der Lebensdauer der Trennsäule (GROB, 1984) (**2.2.1**). Aus diesem Grund wurde, um die Messwerte abzusichern, bei den Wasseranalysen jeweils eine Dreifachbestimmung durchgeführt. Die Schwankungsbreite lag bei einer Konzentration von 222 mg L⁻¹ bei bis zu 58 mg L⁻¹. Eine Analyse der wässrigen Proben mit der HPLC war nicht möglich, da MTBE im UV keine ausreichende Empfindlichkeit aufwies und die Konzentrationen von MTBE unter der Nachweisgrenze in der Radio-HPLC lagen.

Im zweiten Säulenversuch bestand durch den Einsatz des [α,α' -¹⁴C]-MTBE die Möglichkeit, mit einer ¹⁴C-Aktivitätsmessung auf MTBE-Äquivalente umzurechnen. Hierbei wurden wesentlich schwächere Tagesunterschiede als bei den GC/MS-Analysen festgestellt (**Abb. 35**). Die Nachdosierung auf den angestrebten MTBE-Gehalt erfolgte nach den aus den ¹⁴C-Daten berechneten MTBE-Verlusten. Im zweiten Säulenversuch wurde sieben Tage nach Versuchsstart ein gleichgewichtsähnlicher Zustand im System erreicht. Ab diesem Zeitpunkt war kein MTBE-Verlust aus dem simulierten Grundwasser messbar und demzufolge musste kein MTBE mehr nachdosiert werden (**Abb. 36**).

Im kumulierten Verlauf der MTBE-Verluste waren zwei deutliche Maxima erkennbar. Das Erste trat nach der ersten Nachdosierung (18. April) und das Zweite nach einem Thermostat-ausfall (24. April) und einer daraus resultierenden Erwärmung des Grundwassers (**Abb. 34**) auf. Eine Erklärung für den zweiten Anstieg kann wie folgt begründet werden: Die Verteilung des MTBE zwischen der Wasserphase und dem Luftporenraum des Bodens über dem Grundwasseranstrau ist abhängig vom HENRY-Koeffizienten (**Gl. 10**). Aus (**Gl. 11**) wird der Einfluss der Temperatur auf das Verteilungsgleichgewicht deutlich (ROBBINS ET AL., 1993). Bei einer Temperaturerhöhung des Grundwassers von 11 auf 20 ° C wird der Anteil des MTBE im Luftporenraum etwa verdoppelt. Insgesamt betrachtet ist das Verhältnis von MTBE in der Bodenluft zum MTBE in der Wasserphase < 1:100. Die Abschätzung der für die Aufnahme von verdampften MTBE zur Verfügung stehenden Bodenluft ist nur näherungsweise möglich (210 cm³ Bodengassonde⁻¹). Insgesamt hat die Bodensäule ein Bodenluftvolumen von ca. 5,6 L. In **Abb. 38** ist der kumulierte Verlust an ¹⁴C-Aktivität dargestellt. Ein deutlicher Anstieg der ¹⁴C-Verluste aus dem Grundwasser erfolgte jeweils nach den Nachdosierungen ins Grundwasser. Nach der dritten Nachfüllung war scheinbar eine Übersättigung des Systems erreicht und MTBE wurde aus dem Bodenwasser an das Grundwasser zurückgegeben (negativer MTBE-Verlust).

Betrachtet man das Grundwasser als Quelle für den MTBE-Transport durch den Boden und Abgabe in die Atmosphäre, also den Luftraum über der Bodensäule, als Senke für das MTBE, so ließen sich in den beiden durchgeführten Studien unterschiedliche Mengen an MTBE in der Luft nachweisen. Diese stehen in keinem Zusammenhang mit der etwas geringeren Ausgangskonzentration von MTBE im Grundwasser des zweiten Versuches. Im ersten Säulenver-

such konnte bereits nach wenigen Stunden MTBE in der Atmosphäre nachgewiesen werden (**Abb. 30**). Das gefundene MTBE trat immer nur pulsartig in der Luft auf und konnte nicht kontinuierlich detektiert werden. Der überwiegende Teil der Messwerte war mit 15 ng L^{-1} Luft noch deutlich über der Bestimmungsgrenze für gasförmige Proben am GC/MS-Gerät (**Tab. 23**). Abgesichert waren die Analysendaten durch 2 Qualifier-Ionen und die Quantifizierung erfolgte über eine Target-Masse. Andere Autoren, wie RAESE ET AL. (1995), sicherten ihre Daten mit nur einem Qualifier-Ion ab. Im ersten Säulenversuch wurde die mittlere Luftkonzentration durch die weniger sichere Methode (1 Qualifier-Ion) auf $9,63 \text{ ng L}^{-1}$ Luft gesenkt, da hier mehr Messwerte mit niedriger Konzentration und einem höheren Signal-Rausch-Verhältnis mit einbezogen wurden. In der Berechnung der möglichen Außenluftkonzentration durch Transport aus dem Grundwasser wurde mit dem Computer-Model zum RBCA Tier1-Screening ähnlich hohe Luftkonzentrationen ermittelt (DEVALL ET AL., 1994). Berechnet man aus den gefundenen MTBE-Gehalten in der Luft die Transportrate aus dem Boden, so lag diese im Mittel im ersten Versuch bei $1,94 \pm 1,88 \text{ } \mu\text{g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. DEVALL ET AL. (1998) fanden einen Fluss von $1 - 15 \text{ g m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ nach einer direkten MTBE-Dampf-Kontamination am unteren Säulende. Der Durchgang des MTBE von der wässrigen in die Bodenluft-Phase ist aber ein limitierender Faktor für den Stofftransport aus dem Grundwasser in die Atmosphäre. Somit sind die aus der Literatur bekannten höheren Flussraten des MTBE durch den Boden nachvollziehbar, zumal die Diffusion im Gasraum um den Faktor 10^4 schneller ist als im Wasser.

Eine Anpassung an die Messwerte ergab einen exponentiellen Abfall der Transportraten mit der Zeit. Es konnte eine zusammengesetzte Exponentialfunktion gefunden werden, die eine gute Übereinstimmung mit den errechneten Transportraten aufwies ($r^2 = 0,976$) (**Gl. 19**). Nach fünf Tagen hatte sich ein Gleichgewicht eingestellt und die Werte näherten sich einer Transportrate von ca. $800 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ (bei $\text{Zeit} \rightarrow \infty$ ist dieser Wert $\cong y_0 = 450$ in (**Gl. 19**)). Einen deutlicher Anstieg der Luftkonzentrationen konnte jeweils nach starken MTBE-Verlusten aus dem Grundwasser verzeichnet werden, bzw. nach der Nachdosierung des MTBE's ins Grundwasser. Eine Erklärung hierfür kann das Auftreten von „Hot-Spots“ oder NAPL's sein, d.h. hohen, noch nicht gelösten oder vollständig vermischten MTBE-Mengen (**2.1.2.1**). Insbesondere nach der Erstapplikation war dieses Phänomen sichtbar (**Abb. 32**). Daneben wird in der Abbildung die Größenordnung der Verflüchtigung deutlich. Die gefundenen MTBE Mengen in der Luft entsprechen nur einem Bruchteil ($1: 10^5$) der MTBE-Verluste aus dem Grundwasser. Im zweiten Säulenversuch wurde fast kein MTBE in der Luft detektiert. In nur 5 % aller Analysen konnte MTBE nachgewiesen werden und dabei auch nur mit Messwerten nahe der Bestimmungsgrenze (**Abb. 39**). Eine Absicherung der Daten mit zwei Qualifier-Ionen war nicht möglich. Die errechneten Transport-Raten aus dem Boden in die Atmosphäre lagen bei $6,49 \pm 4,28 \text{ ng m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, wobei eine sinnvolle Berechnung aufgrund der wenigen Messwerte fragwürdig ist. Eine mögliche Erklärung für den leichten Anstieg der Luftbelastung mit MTBE am 24 – 25 April kann der Ausfall des Thermostaten für die Grundwassertemperierung sein (s.o.; **Abb. 34**).

Nach Versuchsende wurden die Bodensäulen sofort beprobt und die Bohrkerns in flüssigem Stickstoff gelagert. Die Bodenproben wurden segmentiert und extrahiert (**3.2.2.4**). Mit diesem Verfahren sollten die MTBE-Rückstände, welche sorbiert am Boden oder gelöst im Bodenwasser vorlagen, miterfasst werden, um eine abschließende Bilanz aufstellen zu können. Im ersten

Versuch lag die Wiederfindung bei 30,3 %, wobei das MTBE fast ausschließlich im Grundwasser zu finden war (**Tab. 15**). Aufsummiert verflüchtigten nur 0,004 ‰ des insgesamt eingesetzten MTBE's. In den Bodenextrakten war kein MTBE nachzuweisen. Dieses kann in der zu hohen Bestimmungsgrenze für wässrige MTBE-Analysen auf dem GC/MS-Gerät begründet sein (**Tab. 23**). Andere modernere Analysenverfahren wie die SPME-Extraktion mit GC/MS-Analyse reichern zuerst den Schadstoff an und trennen ihn dann von der Matrix (hier Grundwasser) ab (CASSADA ET AL., 2000). Bei diesem Verfahren können wässrige Proben im ppt-Bereich (ng L^{-1}) bestimmt werden (ACHTEN & PÜTTMANN, 2000; PIAZZA ET AL., 2001) und damit um den Faktor 10^6 empfindlicher gemessen werden als bei der Direktinjektion. Somit wären vielleicht einige Bodenproben positiv bestimmt worden. Eine andere Ursache kann die Beprobung selbst sein. Das Entnehmen der Säule aus dem Grundwasserreservoir sowie die Bohrkernentnahme dauerten länger als 1 h und so kann nach JEFFREY (1997) MTBE spontan von Oberflächen, die durch die Beprobung freigelegt wurden, verflüchtigen (**4.1**).

Durch (**Gl. 6**) und (**Gl. 7**) kann die Menge des an die Bodenpartikel adsorbierten MTBE mit Hilfe des Verteilungskoeffizienten K_d abgeschätzt werden. Für einen C_{org} Gehalt von 0,362 % in 30 - 60 cm Tiefe (**Tab. 11**) und einen K_{oc} -Wert von $12,3 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (**Tab. 1**) ergibt sich ein K_d -Wert von $0,045 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Alleine an den unteren Bodenschichten sollten 4,5 % des vorhandenen MTBE adsorbieren. Dieses entspricht etwa den Mengen, die im zweiten Säulenversuch im Boden gefunden wurden (**Tab. 17**). Hier waren diese Werte sogar noch deutlich höher, wobei bei Probennahme und Extraktion auch das MTBE im Bodenwasser der entsprechenden Bodenschichten mit bestimmt wurde. Dieses Bodenwasser hatte gerade im Grundwasserbereich eine hohe ^{14}C -Aktivität, welche der Grundwasserkonzentration entsprach. Außerdem wurde für den verwendeten Boden in den Säulenversuchen eine Retardation des MTBE in der gesättigten Zone ermittelt (55 - 60 cm GOK). Mit einer mittleren Bodendichte ρ_b von $1,69 \text{ g cm}^{-3}$ und einem Gesamtporenvolumen (n) von 39,2 % ergibt sich nach Anwendung von (**Gl. 8**) ein R-Wert von 1,19. Dieser Wert ist deutlich größer als eins, was eine Retardation von MTBE zur Folge hat. Die Retardation in der ungesättigten Bodenzone war deutlich höher, aber aufgrund der Heterogenität des Bodens (Bodenfeuchte, Bodendichte, C_{org}) sowie den verschiedenen Angaben zum HENRY-Koeffizienten und dessen Temperaturabhängigkeit nur sehr ungenau zu erfassen. Die Gesamtbilanz des zweiten Säulenversuches war mit 102,35 % sehr gut. Bei der Bodenanalyse (Extraktion und Veraschung) kann es allerdings durch Hochrechnung der gefundenen ^{14}C -Aktivitäten aus den Aliquoten auf die Bodensäule zu einer Überschätzung der Gesamtaktivität im Boden kommen.

Um einen Rückschluss auf das Selbstreinigungsverhalten im verwendeten Boden zu erhalten, wurde jeweils bei Versuchsende die mikrobielle Aktivität im Boden in Abhängigkeit von der Bodentiefe bestimmt (**Abb. 33 & Abb. 41**). Es wurde erwartungsgemäß eine Abnahme der biologischen Aktivität mit der Bodentiefe gefunden. Insbesondere im Ap-Horizont wurden nahezu konstante Werte von 300 – 500 ng (DMS) $\text{g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ gefunden. Im ersten Versuch lag dieser Wert etwa 60 % unter dem des zweiten Säulenversuches. Im Vergleich zu den Abbastudien lagen die Parameter in der gleichen Größenordnung. Somit sind die Ergebnisse aus den Abbastudien hier übertragbar, zumal speziell die Temperatur gleich war. In dem Versuchszeitraum von zwei Wochen wäre somit eine Mineralisierung von ca. 1 % AR zu erwarten. Im verwendeten Versuchsdesign konnte aber $^{14}\text{CO}_2$ nicht mit erfasst werden.

5.3 Lysimeterversuch mit Windkanal

Der Lysimeterversuch zur Verflüchtigung von [^{14}C]-U]-MTBE aus dem Grundwasser durch das 1,1 m Profil einer sauren Braunerde in die Atmosphäre diente der Validierung der Ergebnisse aus den Säulenversuchen (4.2). OPHOFF ET AL. (1998) konnten in vorangegangenen Experimenten die Übertragbarkeit der Datensätze aus Windkanalversuchen auf den Feldmaßstab zeigen. Der umkonzipierte Windkanal mit Grundwassersimulation (3.3.1.2.) stellt im Vergleich zu einigen Feldstandorten ein wohl definiertes, geschlossenes System dar, in dem mit einer schnellen Probennahme im Gegensatz zu Feldversuchen (SCHIRMER ET AL., 1998; SCHIRMER ET AL., 1997) eine gute Wiederfindung erreicht werden konnte (Tab. 21).

Der Windkanal ist ein vom Konzept her etabliertes und in vielen Versuchen validiertes Großgerät für Freilandversuche zur Erfassung von Verflüchtigung und Mineralisierung speziell ^{14}C -markierter organischer Stoffe nach Applikation auf oder in Agrarökosystemabschnitte (OPHOFF, 1998; STORK, 1995). Die auf Polyurethanschäum basierende Probennahme im High-Volume-Sampler (HVS) war hier jedoch für flüchtige niedermolekulare Kohlenwasserstoffe wie MTBE nicht geeignet. Somit musste für diese Stoffklasse ein neuer Adsorber gesucht werden (3.3.1.1). In einigen Vorversuchen wurde der neue HVS mit Aktivkohlekartusche validiert. Die Experimente zeigten trotz hoher Volumenströme eine gute Abscheideleistung (Tab. 18). Die Wiederfindung schwankte zwischen 66 und 94 % der applizierten Radioaktivität. Bei den Vorversuchen variierten jedoch auch die Klimabedingungen wie Luftfeuchte und Temperatur (4.3.1). Beides sind entscheidende Größen für das Durchbruchvolumen und daraus folgend die Abscheideleistung eines Adsorbens für die gewählte Substanz. Hohe Luftfeuchten senken das Durchbruchvolumen eines Stoffes dadurch, dass ein Teil der Sorptionsplätze mit Wasser anstatt der organischen Moleküle belegt ist und diese somit nicht mehr für den eigentlichen Abscheidevorgang zur Verfügung stehen. Die Sammeltemperatur wirkt sich über den Dampfdruck der zu adsorbierenden Verbindung auf das Durchbruchvolumen aus. Mit sinkenden Temperaturen kann eine größere Menge an MTBE sorbiert werden (FIGGE ET AL., 1987). Bei dem Validierungsversuch V4 lag zwar eine niedrigere Temperatur vor als bei den anderen Versuchen, jedoch war auch die Luftfeuchtigkeit deutlich erhöht (Tab. 18). Diese Luftfeuchtigkeit kann somit eine Ursache für die schlechtere Wiederfindung sein und scheint sich stärker auf die Sammelleistung auszuwirken als die Temperatur. Ein direkter Vergleich ist zwischen dem Validierungsversuch V3 und V4 möglich, da hier auch die Luftstromtemperatur nach dem HVS bestimmt wurde. Mit den zusätzlich angebrachten Thermodesorptionsrohren (TDT, Abb. 13) konnten trotz der guten Nachweisgrenze im GC/MS-System kein MTBE nachgewiesen werden. Eine mögliche Ursache kann die Leistung der Beprobungspumpe sein, die eventuell im Dauerbetrieb nicht ausreichte, um gegen den HVS-Volumenstrom ein Aliquot zu entnehmen. In einer eigenen, neuen Studie gelang durch Austausch gegen eine leistungstärkere Pumpe eine positive Adsorption von verschiedenen Pflanzenschutzmitteln an Tenax TA[®] in einem Windkanalversuch.

Neben der Validierung des HVS wurde auch die Feuchtemessung im Boden vor Versuchsbeginn überprüft (4.3.2). Die Abhängigkeit des Stofftransports in der ungesättigten Bodenzone von der Bodenfeuchte ist in (Gl. 9) beschrieben. Um eine vergleichende Abschätzung

des Einflusses der Bodenfeuchte auf die Transportprozesse in den verschiedenen Bodenhorizonten vornehmen zu können, sollten alle TDR-Sensoren möglichst übereinstimmende Messergebnisse zeigen (**Abb. 43**). Im Vergleich mit dem kalibrierten Trime-System überschätzen die im Versuch verwendeten Trase-TDR-Sonden bei höheren Feuchten die Messwerte. Bei niedrigen Feuchten gilt dies umgekehrt (**4.3.2**). Nach diesem Vergleich wurden nur ähnlich messende Sonden im Versuch eingesetzt. Die unterschiedlichen Feuchtigkeitsgehalte der beiden Messsysteme liegen in der Bauart der Sonden begründet. Der durch die äußeren Verhältnisse stark verwitterte Multiplexer, welcher für das zeitgleiche Erfassen von bis zu 16 TDR Sonden mit einem Messgerät verantwortlich ist, übte keinen Einfluss auf die Messergebnisse aus [Messgenauigkeit (± 2 Vol %) **Abb. 44**].

Im Versuch war die Bodenfeuchte in allen Bodenschichten (10, 30, 50, 70, 90 cm GOK), wie auch in den Säulenversuchen nahezu konstant (**4.3.2**). Mit der Bodentiefe wurde eine zunehmende Bodenfeuchte bis zur Wassersättigung im Grundwasseranstrau erwartet und auch gefunden. In jeder Einbauhöhe wurden zwei TDR-Sonden verwendet, um die Heterogenitäten im Bodenmonolithen mit zu berücksichtigen. In 70 cm und 10 cm Einbautiefe waren stärkere Unterschiede in der Bodenfeuchte innerhalb einer Schicht festzustellen. Nur in der obersten Anordnung (10 cm) wurden leichte Schwankungen der Bodenfeuchte mit der Versuchszeit und dem wechselnden Klima gemessen. Eine Erklärung hierfür ist der geringe Abstand der Sonde zur Oberfläche (10 cm) und damit auch eine Abhängigkeit der Bodenfeuchte von Sonnenstrahlung, Bodentemperatur und Luftfeuchte (**Abb. 46**) (**4.3.3**). Am Versuchsanfang trocknete die saure Braunerde an der Oberfläche aus. In 10 cm Tiefe unter der Bodenoberfläche wurde noch eine Bodenfeuchte von ca. 17 Vol % gemessen (**Abb. 45**). Mit der Abkühlung des Außenklimas (**Abb. 46**) wurde die oberste Bodenschicht wieder rückbefeuchtet, was an einer Abreicherung des Luftstroms an Wassergehalt beim Überströmen des Lysimeters im Windkanal sichtbar war.

Aus diesen Luftfeuchteunterschieden im Windkanaleingang und -ausgang sowie der Lufttemperatur an den Messorten konnte mit (**Gl. 20**) die Evaporation berechnet werden. Es wurde ein guter qualitativer Zusammenhang zwischen der Evaporation und den Bodentemperaturen gefunden (**Abb. 48**). Mit steigender Boden- und Lufttemperatur konnte eine zunehmende Evaporation berechnet werden. Insgesamt wurde der Luftstrom über den Versuchszeitraum gemittelt an Wassergehalt abgereichert. Aufgrund der Bodenstruktur konnte nicht genügend Feuchtigkeit aus dem Grundwasser nachgeliefert werden, wie durch den Wind austrocknete. Somit wurde insbesondere bei niedrigeren Temperaturen mehr Wasser in den obersten Bodenschichten abgeschieden. Ein Messfehler ist auszuschließen, da der Taupunktspiegel täglich kalibriert wurde. Eine wichtige Größe wäre die Messung der Luftdrücke an verschiedenen Stellen im und außerhalb des Windkanals, um (**Gl. 20**) richtig anzuwenden und die Luftdruckabhängigkeit berücksichtigen zu können.

In **Abb. 49** sind die Änderungen der Grundwassermenge und der MTBE-Verlust gegenübergestellt. Es konnte nicht wie bei den Säulenversuchen ein qualitativer Zusammenhang der beiden Größen gefunden werden. Jeweils nach den Wiederauffüllungen des Grundwasserreservoirs (**Abb. 15**) waren die Grundwasserverluste erhöht. An den darauffolgenden Tagen war eine unterdurchschnittliche Reduzierung der Grundwassermenge zu erkennen. Diese

Schwankungen sind konstruktionsbedingt und in **4.3.3** näher erläutert. Bei dem Neustart des Grundwasservorrats (**Abb. 15**) lief zuviel Wasser in den Grundwasserbehälter (GW, **Abb. 14**), bis sich eine stabile Zirkulation bildete. Dieser Wasserüberschuss wanderte in den folgenden Tagen in den Boden und somit wurde aus dem Vorrat kein weiteres Wasser benötigt. Der Verlust an [^{14}C -U]-MTBE aus dem Grundwasser variierte bei Werten um ca. 3 % der applizierten Radioaktivität. Für Ausreisser gibt es bis heute keine Erklärung.

Die in **3.4.2.3** beschriebene Gelpermeationschromatographie (GPC) kam bei der Analyse des Grundwassers zum Einsatz. Durch die gute Trennleistung (**Abb. 57**) konnte hier radiochemisch das Grundwasser auf MTBE und seine Metaboliten untersucht werden, ohne die bei der Wasseranalyse mittels GC/MS auftretenden Probleme zu haben (**5.2**). Außerdem war es möglich, die niedrigere Nachweisgrenze durch eine LSC Messung der Fraktionsmitschnitte auszunutzen zu können. Bei dieser Analysen-Technik wurden aber immer nur ca. 90 % der theoretisch applizierten ^{14}C -Aktivität wiedergefunden (**Abb. 50**). Es ist nicht auszuschließen, dass durch die Sammlung der GPC-Eluenten-Mitschnitte in offene Gefäße ein Teil der flüchtigen organischen Bestandteile wie z.B. [^{14}C -U]-MTBE verdampfte bevor es im LSC gemessen wurde. Es wurde auch festgestellt, dass das gelieferte [^{14}C -U]-MTBE nicht mehr seine ursprüngliche radiochemische Reinheit von 99,7 % der applizierten Radioaktivität hatte, sondern nur noch 97,3 %. So wurde bereits im Standard und in den ersten Analysen ^{14}C -tert-Butylalkohol (^{14}C -TBA) detektiert und dessen Menge variierte bis zum Versuchsende nicht, obwohl bei einem Metabolismus von MTBE im Grundwasser sich das weniger flüchtige TBA anreichern sollte (PANKOW ET AL., 1996). Zusammen mit der sehr geringen Mineralisierung (**Tab. 21**) ist von einer äußerst geringen MTBE-Eliminierung durch den mikrobiologischen anaeroben Abbau im Grundwasser auszugehen (0,05 % AR), da TBA nicht als Markermolekül auftritt (BRADLEY ET AL., 2001; FINNERAN & LOVLEY, 2001).

Neben den Grundwasseranalysen und der Bestimmung der Evaporationsraten wurde auch die Verflüchtigung und Mineralisierung von [^{14}C -U]-MTBE kontinuierlich im HVS und MVS erfasst (**Tab. 20**). In den vier Wochen Versuchszeit wurde jedoch nur bis zum 10. Tag nach Versuchsstart und dort lediglich an drei Tagen MTBE in der Luft nachgewiesen (Summe 8,36 mg_{MTBE} in 27 Tagen). Die Verflüchtigung war mit 0,07 % der applizierten Radioaktivität deutlich stärker als in den Säulenversuchen (Faktor 175-7000) aber insgesamt noch sehr niedrig. Hierbei muss darüber hinaus der größere Volumenstrom pro Bodenoberfläche im Vergleich zur Bodensäule mit berücksichtigt werden (Faktor $3 \times 10^3:1$) (ASTM, 1996). Es zeigt sich dann eine gute Korrelation der beiden Versuchsansätze nach der o.g. Normierung. Die Mineralisierung war nur bis zum 11. Versuchstag messbar und trotz einer Sammeldauer über einen Zeitraum von 2 Tagen wurde anschliessend kein $^{14}\text{CO}_2$ mehr im Luftstrom detektiert. Diese pulsförmigen und unregelmäßigen Messwerte traten ebenfalls bei den Säulenversuchen auf (**4.2.2**). Eine mögliche Erklärung für die fehlende Mineralisierung ab dem 11. Tag kann die Toxizität des TBA für Mikroorganismen in der anaeroben gesättigten Zone des Bodens sein (BRADLEY ET AL., 2001). Diese Vermutung würde auch durch die um den Faktor 2 niedrigeren Werte für die mikrobielle Aktivität (**Abb. 54**) im Vergleich zu den Abbaustudien (**Abb. 24 & Abb. 25**) und Säulenversuchen (**Abb. 33 & Abb. 41**) gestützt. Die in den Abbaustudien gefundenen Mineralisierungsraten lagen deutlich höher bei ca. 1 % der applizierten Radioaktivität. Mögliche Ursachen für die Unterschiede sind bereits oben diskutiert, wobei auch eine gerin-

gere MTBE-Verweilzeit und -Menge in den aeroben Bodenhorizonten Einfluss auf die niedrige Mineralisierung gehabt haben könnten.

Unmittelbar nach Versuchsende wurden der Bodenkern mit einem Wacker-Hammer-System beprobt und die Bohrkern in flüssigem Stickstoff gelagert (3.3.3.3). Die Beprobung bis auf ca. 100 cm Tiefe war sehr schnell im Vergleich zur Handbeprobung in den Bodensäulenversuchen. Die Verflüchtigungsverluste wurden dadurch sehr gering gehalten. Dieses wird auch durch die ^{14}C -Aktivitätsverteilung in den einzelnen Bodenschichten deutlich (Abb. 52). Ab einer Tiefe von 80 – 90 cm wurde in allen 6 Bohrkernen einer Bodenschicht eine ausreichende Aktivitätsmenge gefunden. Durch einen Planungsfehler waren die PVC-Kartuschen des Beprobungssystems etwa 5-10 cm zu kurz, so dass nur in 2 von 6 Proben der gesättigte Bereich vollkommen mitbeprobte wurde. Es konnte kein quantitativer Zusammenhang zwischen der Bodenfeuchte und der ^{14}C -Aktivitätsverteilung hergestellt werden. Tendenziell nahm die Bodenfeuchte nach unten im Bodenkörper zu und ebenso die gefundene ^{14}C -Aktivität in jeder Bodenschicht. Unterhalb von $0,12 \text{ g}_{\text{Wasser}} \text{ g}_{\text{TB}}^{-1}$ wurde keine Radioaktivität gemessen. Dieser Trend ist auch aus (Gl. 9) ableitbar (Tab. 24). Die Retardation in der ungesättigten Bodenzone ist von der Bodenfeuchte und dem Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_d) abhängig. Tab. 24 gibt die berechneten Retardationsfaktoren sowie K_d -Werte in den einzelnen Horizonten wieder. Die beiden Größen sind ein Maß für die Adsorption und die Rückhaltekraft im Boden für eine organische Substanz. Im Gegensatz zu den Bodensäulenversuchen ist in der gesättigten Zone des Lysimeterversuches aufgrund des niedrigeren C_{org} -Gehaltes keine Retardation zu erwarten ($R \approx 1,0$).

Tab. 24: Windkanalversuch mit einer sauren Braunerde nach Kontamination mit [^{14}C -U]-MTBE in den simulierten Grundwasseranstaue: Retardationsfaktor (R) von MTBE in der gesättigten und den ungesättigten Bodenzone sowie die Boden-Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_d) in den einzelnen Bodenschichten in Abhängigkeit von der Bodenfeuchte (θ_w), des Luftporenraums (θ_a) und der Dichte des Bodens (ρ_b) nach SQUILLACE ET AL. (1997).

Parameter Bodenschicht	C_{org} [%]	K_d° [cm ³ g ⁻¹]	θ_w [cm ³ cm ⁻³]	θ_a [cm ³ cm ⁻³]	ρ_b [g cm ⁻³]	R
0 – 30 cm	1,007	0,124	0,175	0,277	1,41	64 [°]
30 - 62 cm	0,362	0,045	0,230	0,162	1,69	93 [°]
62 – 80 cm	0,193	0,024	0,301	0,158	1,53	107 [°]
80-100 cm	0,076	0,009	0,344	0,089	1,57	201 [°]
100 – 110 cm	0,076	0,009	0,344	0	1,57	1,033 [°]

[°] Berechnet nach (Gl. 7)

[°] Berechnet nach (Gl. 8)

[°] Berechnet nach (Gl. 9)

Für die Berechnung von R wurde ein K_H von 0,02 angenommen (MACKAY ET AL., 1993).

Nach Auswertung aller Daten konnte eine Bilanz über die Verteilung der ^{14}C -Aktivität während und nach dem Windkanalversuch aufgestellt werden (Tab. 21). Die Wiederfindung von 71% der applizierten Radioaktivität nach Versuchsende wies einige Schwächen bei der Versuchsdurchführung auf. Der überwiegende Teil der fehlenden ^{14}C -Aktivität dürfte in den untersten Zentimetern des Grundwasseranstaues verblieben sein. Hier konnte aufgrund der mangelnden Bohrhülsenlänge nicht bis auf den Lysimeterboden beprobt werden (3-5 cm).

Gerade in diesem Bereich waren hohe Konzentrationen durch das mit [^{14}C -U]-MTBE kontaminierte Grundwasser aufzufinden. Im Vergleich zum zweiten Säulenversuch (89 % AR) war die im Grundwasser verbliebene [^{14}C -U]-MTBE-Menge gering (61 % AR). Eine weitere mögliche Fehlerquelle hier kann eine nicht vollständige Erfassung des gesamten Grundwassers durch unvollständiges Abpumpen sein. Geringe Mengen wurden auch als nicht extrahierte ^{14}C -Aktivität im Boden gefunden (0,1 % AR, **Tab. 21**). Für die Tatsache, dass die Radioaktivität nur in zwei Bodensegmenten in den oberen Bodenschichten nachgewiesen wurde, gibt es noch keine Erklärung. Wie in **Abb. 46 & Abb. 47** zu entnehmen ist, herrschten über den Versuchszeitraum Luftfeuchten zwischen 60 – 80 % relative Feuchte und Temperaturen bis zu 34 °C. Die hohen Temperaturen könnten einen schnelleren Durchbruch von MTBE durch die Aktivkohleeinheit am HVS verursacht haben und somit eine geringere Abscheideleistung (s.o.) zur Folge gehabt haben.

5.4 Zusammenfassende Diskussion, Bewertung und Ausblick

In der vorliegenden Dissertation wurde auf verschiedenen Größenskalen der Transport von MTBE durch einen ungestörten Bodenkörper nach einer Kontamination durch eine simulierte Leckage oder andere Punktquelle in den Grundwasserleiter untersucht (3.1 - 3.3, sowie 4.1 - 4.3). Die verwendeten Grundwasserkonzentrationen lagen im Bereich der an realen Schadensstandorten auftretenden Konzentrationen von bis zu mehreren hundert Milligramm pro Liter Grundwasser, z.B. in der Nähe der Punktquelle (EFFENBERGER ET AL., 2001). Im folgenden sind die wichtigsten Zusammenhänge und Ergebnisse im Hinblick auf die Zielsetzung (1) zusammengefasst und ein kurzer Ausblick auf zukünftige Fragestellungen angefügt.

In dem dreistufigen Versuchskonzept wurden folgende Ergebnisse erarbeitet:

- Es wurde ein geringer aerober mikrobieller Abbau von MTBE im Boden gefunden (max. 1,6 % der applizierten Radioaktivität als $^{14}\text{CO}_2$ in 101 Tagen). Bezogen auf die noch im System vorhandene Menge an $[\alpha, \alpha'\text{-}^{14}\text{C}]$ -MTBE lag diese Rate stetig steigend bei bis zu 37 %. Somit kann von einer guten Umsetzung des vorhandenen MTBE ausgegangen werden. Die gemessene Mineralisierung war nicht abhängig von der Bodenfeuchte. Wie in der Literatur beschrieben, konnten die Mikroorganismen in einem mit Kraftstoffen vorbelasteten Auengley eine schnellere Mineralisierung erreichen als in der vorher nicht kontaminierten sauren Braunerde.
- Die von JEFFREY (1997) aufgrund des hohen Dampfdrucks von MTBE formulierte These einer spontanen Verflüchtigung der Substanz von Oberflächen konnte in der zweiten Abbaustudie bestätigt und mit einer einfachen Exponentialfunktion sehr gut beschrieben werden.
- Die konzipierte Säulenversuchsanlage konnte in zwei Versuchen mit ungestörten Monolithen einer sauren Braunerde mit Grundwasseranstaup validiert werden. Die eingestellten Versuchsbedingungen waren über den Versuchszeitraum konstant und lieferten somit die Basis für definierte reproduzierbare Versuchsbedingungen. Hierbei zeigte sich unter Berücksichtigung der zur Verfügung stehenden Probenvorbereitungs- und Analysenverfahren der unverzichtbare Einsatz von ^{14}C -markiertem MTBE, um dieses auch in der Bodenmatrix nachweisen zu können. Nur so ist die Aufstellung einer Massen- bzw. Radioaktivitätsbilanz erst möglich. Bei Einbeziehung von Pflanzen in das Versuchssystem ist zur Verfolgung einer Aufnahme die Radiotracer-technik zudem zwingend.
- Die eingesetzten Bodensäulen wiesen nach Grundwasseranstaup ein unterschiedliches Transportverhalten von MTBE durch den Boden auf. Dieses kann, wie oben diskutiert, konstruktionstechnische Ursachen haben oder durch die Heterogenitäten im Boden verursacht sein. Die im ersten Säulenversuch gefundenen Konzentrationen an MTBE in der Luft lagen im Bereich von 0,1 – 47 ppb mit einem Mittelwert von 4,6 ppb. Diese Werte liegen um Größenordnungen von den für den Menschen akuten und chronisch toxischen Konzentrationen entfernt (2.1.4.3). Nach dem aktuellen

Stand der Forschung ist MTBE in der gefundenen Größenordnung nicht kanzerogen, zumal es sich immer nur um pulsweise emittierte Mengen handelt. Die in Deutschland, Schweden, Finnland und den USA gesetzlich geregelten MAK-Werte (40 - 50 ppm) liegen um den Faktor 10^3 über den hier gefundenen Konzentrationen. Lediglich die Geruchsschwelle von 3,4 - 1000 ppb dürfte bei den festgestellten MTBE-Gehalten in der Luft erreicht werden.

- Die gewählten Grundwasserkonzentrationen von 117 - 200 mg L⁻¹ liegen deutlich über der Geschmacksschwelle von 29 µg L⁻¹. Auch die höchstzulässige Trinkwasserkonzentration von 20 - 40 µg L⁻¹ ist um ein Vielfaches überschritten. Allerdings ist zu beachten, dass sich mit zunehmender Entfernung von der Punktquelle aus Leckagen die Konzentrationen schnell durch Verdünnung reduzieren.
- Der Windkanalversuch wie auch der zweite Säulenversuch zeigten ein fast analoges Transportverhalten von MTBE im Boden und im Übergang Boden/Atmosphäre. Somit ist der „Scale-up“ gelungen und bei einer größeren Zahl an Säulenversuchen könnte auch die Reproduzierbarkeit bewiesen werden. In Übereinstimmung mit der Literatur verteilte sich MTBE nur wenig im Bodenkörper und wurde es auch nur in geringen Mengen sorbiert. Die Beprobung des Bodens muss für flüchtige Verbindungen wie MTBE noch optimiert werden, um Verluste bis zur analytischen Aufarbeitung möglichst auszuschließen.
- Die verwendete Analytik der Grundwasserproben mittels DAI-GC/MS muss bezüglich der Reproduzierbarkeit und Nachweisgrenzen optimiert werden. Eine Möglichkeit des empfindlicheren Nachweises von VOC in Wasser ist die Verwendung der Stirr-Barr-Sorptive-Extraktion-GC/MS (SBSE - „Twister“) oder die SPME-GC/MS. Im Gegensatz dazu waren die TDS-GC/MS-Analysen der Luftproben sehr empfindlich und lieferten auch bei hohen Luftfeuchten noch gute Ergebnisse. Die gewählte Sammeltechnik auf Thermodesorptions-Feststoffadsorbentien war gut reproduzierbar und hatte eine hohe Sammeleffizienz.

In weiterführenden Studien mit der Säulenversuchsanlage wäre die Untersuchung des MTBE-Transportes durch verschiedene Bodentypen nach Leckagen in das Grundwasser mit einer größeren Anzahl an Parallel-Versuchen aufschlussreich. Sowohl der Windkanal als auch die Bodensäulen können für Studien mit Pflanzenbewuchs eingesetzt werden. Insbesondere die Aufnahme von MTBE in Pflanzen aus Luft, Wasser und Boden in einem ungestörten Ökosystemausschnitt und die Auswirkungen auf die Transportraten wären eine interessante Ergänzung zu bisher vorliegenden Ergebnissen (SCHROLL ET AL., 1994). Die in der Phytoremediation von Grundwasserschäden oft eingesetzten Bäume können allerdings hiermit nicht untersucht werden (LARSEN ET AL., 2001). Eine Fortführung der Untersuchungen ist mit steigendem Einsatz von MTBE als Kraftstoffzusatz in der EU und vor dem Hintergrund der in den USA aufgetretenen und jetzt auch in Deutschland beobachteten Umweltprobleme aktuell und kann zum besseren Verständnis und zur Problemlösung wichtige Beiträge leisten.

6 Literaturverzeichnis

- Achten, C. & Püttmann, W. (2000): Determination of methyl tert-butyl ether in surface water by use of solid-phase microextraction. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 1359-1364.
- Alef, K. & Kleiner, D. (1989): Rapid and sensitive determination of microbial activity in soils and in soil aggregates by dimethylsulfoxide reduction. *Biol. Fertil. Soils*, **8**, 349-355.
- Alef, K. (1990): Bestimmung der mikrobiellen Aktivität und Biomasse in Boden und Kompost mit der Dimethylsulfoxid-Reduktion. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.*, **2**, 76-78.
- Alef, K. (1991): *Methodenhandbuch Bodenmikrobiologie*. Ecomed Verlagsgesellschaft mbH, Landsberg/Lech, 101-106.
- Alef, K. (1994): *Biologische Bodensanierung Methodenhandbuch*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 61.
- Allen, R.G.; Pereira, L.S.; Raes, D. & Smith, M. (1998): Crop evapotranspiration - Guidelines for computing crop water requirements. *FAO Irrigation and Drainage Paper*, **56**, FAO - Food and Agriculture Organization of the United Nations, Rome.
- Anderson, J.P.E. (1975): Einfluss von Temperatur und Feuchte auf Verdampfung, Abbau und Festlegung von Diallat im Boden. *Z. PflKrankh. PflSchutz. - SH VII*, 141-146.
- Anderson, J.P.E. & Domsch, K.H. (1975): Measurement of bacterial and fungal contributions to respiration of selected agricultural and forest soils. *Can. J. Microbiol.* **21**, 314-322.
- Anonym (2000): White House vows to remove MTBE from gasoline supplies. *Environ. Sci. Technol.*, **34**, 208A-209A.
- API (1997): American Petroleum Institute. Ten frequently asked questions about MTBE in water. American Petroleum Institute Technical Bulletin, Version 1.0, 1-3.
- Arthurs, P.; Stiver, W.A.; Zytner, R.G. (1995): Passive volatilization of gasoline from soil. *J. Soil Contam.*, **4**, 1-13.
- ASTM (1996): *Standard Guide for Risk-Based Corrective Action Applied at Petroleum Release Sites*. Publication No. E 1739-95, American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 1-51.
- ASTM (1999): *RBCA Fate and Transport Models: Compendium and Selection Guidance*. American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 1-81.

- ASTM (2001): Standard Test Methods for Sampling and Determination of Particulate Matter in Stack Gases. Test Method D3685/D3685M-98, American Society of Testing and Materials, West Conshohocken, PA, USA, 1-17.
- ATSDR (1997): Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Methyl tert-butyl ether (MTBE). U.S. Department of Health and Human Services, ATSDR ToxFAQs-Factsheet, Vers. September 1997, 1-3.
- Baehr, A.L.; Baker, R.J. & Lahvis, M.A. (1997): Transport of methyl tert-butyl ether across the water table to the unsaturated zone at a gasoline-spill site in Beaufort, S.C.. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 417-418.
- Barrett, E. & Pollitt, T. (1993): Auswirkungen einer veränderten Benzinzusammensetzung in Europa. UBA-Bericht 94-028, November 1993, 1-28.
- BBA (Biologische Bundesanstalt) (1986): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-1, „Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden - Abbau, Umwandlung und Metabolismus“, Braunschweig, 1-35.
- BBA (Biologische Bundesanstalt) (1990): Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil IV, 4-3, „Lysimeterversuche“, Braunschweig, 1-11.
- Belpoggi, F.; Soffritti, M.; Filipini, F. & Maltoni, C. (1997): Results of long-term experimental studies on the carcinogenicity of methyl tert-butyl ether. In: Annals of the New York Academy of Sciences, 837, 77-95.
- Betts, K.S. (1998): Field trial for MTBE bioremediation method. Environ. Sci. Technol., 32, 403A.
- Birkelbach, M. (2000): Selektive Kohlenstoff/Wasserbestimmung in Feststoffen. GIT, 8/2000, 914-918.
- Bonin, M.A.; Ashley, D.L.; Cardinali, F.L.; McCraw, J.M. & Wooten, J.V. (1995): Measurement of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in human blood by purge- and-trap gaschromatography-mass spectrometry using an isotope-dilution methode. J. Anal. Toxicol., 19, 187-191.
- Borden, R.C. (1997): Intrinsic bioremediation of MTBE and BTEX: Field and laboratory results. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 426-427.
- Borghoff, S.J.; Prescott-Mathews, J.S. & Poet, T.S. (1996): The mechanism of male rat kidney tumors induced by methyl tert-butyl ether and its relevance in assessing human risk. CIIT Activities, 16 (10), 1-11.
- Bradley, P.M.; Landmeyer, J.E.; Chapelle, F.H. (2001): Methyl t-butyl ether mineralization in surface-water sediment microcosms under denitrifying conditions. Appl. Environ. Microbiol., 67, 1975-1978.

- Bradley, P.M.; Landmeyer, J.E.; Chapelle, F.H. (1999): Aerobic mineralization of MTBE and *tert*-butyl alcohol by stream-bed sediment microorganisms. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 1877-1879.
- Brandt, S. (1997): Persönliche Mitteilung Dezember 1997.
- Breum, R. (1998): Raffiniertes Gemisch-Ökotest Benzin. *Öko-Test-Magazin*, 4/98, 63-68.
- Brodacz, W. (1998): Lösungsmittelwahl in der GC. *Laborpraxis*, 9/98, 14-19.
- Brown, R.H. & Purnell, C.J. (1979): Collection and analysis of trace organic vapour pollutants in ambient atmospheres – The performance of a Tenax-GC adsorbent tube. *J. Chromatogr.*, 178, 79-90.
- Brown, R.H. (1996): What is the best sorbent for pumped sampling-thermal desorption of volatile organic compounds? Experience with the EC sorbents project. *Analyst* 121, 1171-1175.
- Brown, S.L. (1997): Atmospheric and potable water exposures to methyl *tert*-butyl ether (MTBE). *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, 25, 256-276.
- Burkhardt (1999): Laboranalytische Ergebnisse der Bodenproben vom Altstandort „KFA-Tankstelle“. Interner Bericht IRA 5/99, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1-4.
- Budavari, S.; O'Neil, M.J.; Smith, A. & Heckelman, P.E. (1989): *The Merck Index*, 11th ed. Merck & Co., Inc., Rahway, NJ, 1-951.
- Cal-EPA (1998): California Environmental Protection Agency. MTBE Briefing Paper. Cal-EPA, Internet: <http://www.arb.ca.gov/cbg/pub/pub.htm>, 3. Sept.1998, 1-28.
- CD Römpp (1995): CD Römpp Chemie Lexikon. Vers. 1.0, Georg Thieme Verlag, Stuttgart/New York.
- Cassada, D.A.; Zhang, Y; Snow, D.D. & Spalding, R.F. (2000): Trace analysis of ethanol, MTBE, and related oxygenated compounds in water using solid-phase microextraction and gaschromatography/mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 72, 4654-4658.
- CHEMTEC Engineering Leuna GmbH (1998): Ökologisches Großprojekt Leuna – Grundwasserreinigungsanlage – Maßnahme "MTBE-Beseitigung Spergau". Kurzbeschreibung der Technologie, 1-4.
- Church, C.D.; Isabelle, L.M.; Pankow, J.F.; Rose, D.L. & Tratnyek, P.G. (1997): Method for determination of methyl *tert*-butyl ether and its degradation products in water. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3723-3726.
- Connor, B.F.; Rose, D.L.; Noriega, M.C.; Murtagh, L.K. & Abney, S.R. (1998): Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory – determination of 86 volatile organic compounds in water by gas chromatography/mass spectrometry, including detections less than reporting limits. USGS Open-File Report 97-829, USGS, Denver, Colorado, USA, 1-84.
- Cooney, C.M. (1999): EPA puts MTBE water degradation before air quality benefits. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 401 A - 402 A.

- Davidson, J.M. (1995): Fate and transport of MTBE – the latest data. In: Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Compounds in Ground Water Prevention, Detection and Remediation Conference, November 29. – December 1., 1995, Houston Texas. 285-301.
- Deeb, A.; Scow, K.M.; Alvarez-Cohen, L. (2000): Aerobic MTBE biodegradation: An examination of past studies, current challenges and future research directions. *Biodegradation*, 11, 171-186.
- Deeb, A.; Hu, H.; Hanson, J.R.; Scow, K.M.; Alvarez-Cohen, L. (2001): Substrate interactions in BTEX and MTBE mixtures by an MTBE-degrading isolate. *Environ. Sci. Technol.*, im Druck, 1-6.
- Delzer, G.C.; Zogorski, J.S.; Lopes, T.J. & Bosshart, R.L. (1996): Occurrence of the gasoline oxygenate MTBE and BTEX compounds in urban stormwater in the United States, 1991-95. *Water-Resources Investigations Report* 96-4145, 1-6.
- DeVaull, G.E.; Dortch, I.J.; Salanitro, J.P.; Ettinger, R.A.; Gustafson, J.B. (1998): Transport and aerobic degradation of gasoline vapor constituents in a diffusive soil column – Theory and experiments. *Interne Bericht*, 1 Juni 1998, Equillon Enterprises, Houston, Texas, USA, 1-110.
- DeVaull, G.E.; Salanitro, J.P.; Ettinger, R.A.; Gustafson, J.B. (1997): Benzene, Toluene, Ethylbenzene, and Xylenes [BTEX] degradation in vadose zone soils during vapor transport: First-order rate constants. In: Proceedings of the Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Ground Water - Prevention, Detection and Remediation Conference, November 12-14, 1997, Houston Texas. 365-379.
- DeVaull, G.E.; Ettinger, R.A.; Hansen, E.; MacDonald, R.; Johnsen, P. & Stanley, C. (1994): Tier 1 Guidance Manual for Risk-Based Corrective Action, Including Computer Based Tier 1 Summary Report Worksheets. *Interne Gebrauchsanleitung der Shell Oil Company*, Houston, TX, USA, 1-78.
- DIN (1993a): Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge, Dieselmotorkraftstoff, Mindestanforderungen und Prüfverfahren. Deutsche Fassung DIN EN 590. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1-2.
- DIN (1993b): Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge, unverbleite Ottomotorkraftstoffe, Mindestanforderungen und Prüfverfahren. Deutsche Fassung DIN EN 228. Beuth Verlag GmbH, Berlin, 1-2.
- Doerffel, K.; Geyer, R. & Müller, H. (1994): *Analytikum – Methoden der analytischen Chemie und ihre theoretischen Grundlagen*. 9. Auflage, Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 643.
- ECETOC (1997): European Centre for Ecotoxicology and Toxicology of Chemicals. Methyl tert-butyl ether (MTBE). Health risk characterization. Technical Report No. 72, ECETOC, Brüssel.
- Effenberger, M.; Weiß, H.; Popp, P. & Schirmer, M. (2001): Untersuchungen zum Benzininhaltsstoff Methyl-tertiär-butylether (MTBE) in Grund- und Oberflächenwasser in Deutschland. *Grundwasser*, 2/2001, 51-60.

- EFOA (2000): The European Fuel Oxygenates Association. The MTBE Resource Guide. Vers. Dezember 2000, EFOA, Brüssel, Belgien, 1-47.
- EN (1993a): Europäische Norm. Dieselmotorkraftstoff, Mindestanforderungen und Prüfverfahren. In: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge, Deutsche Fassung EN 590, Comité Européen de Normalisation (CEN), Brüssel, 1-5.
- EN (1993b): Europäische Norm. Unverbleite Ottomotorkraftstoffe, Mindestanforderungen und Prüfverfahren. In: Kraftstoffe für Kraftfahrzeuge, Deutsche Fassung EN 228, Comité Européen de Normalisation (CEN), Brüssel, 1-6.
- EN (1998): Europäische Norm. Probenahme und Analyse flüchtiger organischer Verbindungen durch Sorptionsröhrchen/thermische Desorption/Kapillar-Gaschromatographie – Teil 1: Probenahme mit einer Pumpe. In: Innenraum, Außenluft und Luft am Arbeitsplatz, Deutsche Fassung Entwurf prEN ISO 16017-1, Comité Européen de Normalisation (CEN), Brüssel, 1-30.
- ENN (1998): Environmental News Network. MTBE is not a carcinogen, California rules. ENN, Internet: <http://www.enn.com/enn-news-archive/1998/12/121598/camtbe.asp>.
- Eriksson, M.; Swartling, A. & Dalhammar, G. (1998): Biological degradation of diesel fuel in water and soil monitored with solid-phase micro-extraction and GC-MS. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 50, 129-134.
- Figge, K.; Rabel, W. & Wiek, A. (1987): Adsorptionsmittel zur Anreicherung von organischen Luftinhaltsstoffen. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 327, 261-278.
- Finneran, K.T. & Lovley, D.R. (2001): Anaerobic degradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBA). *Environ. Sci. Technol.*, 35, 1785-1790.
- Fortin, N.Y. & Deshusses, M.A. (1999): Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 1. Reactor startup, steady-state, performance, and culture characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2980-2986.
- Fortin, N.Y. & Deshusses, M.A. (1999): Treatment of methyl tert-butyl ether vapors in biotrickling filters. 2. Analysis of the rate-limiting step and behavior under transient conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 33, 2987-2991.
- Führ, F. & Hance, R.J. (1992): Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. BCPC Monograph No. 53, The Lavenham Press Ltd., Lavenham, Suffolk, 9-21.
- Führ, F.; Burauel, P.; Dust, M.; Mittelstaedt, W.; Pütz, T.; Reinken, G. & Stork, A. (1998): Comprehensive tracer studies on environmental behavior of pesticides: The lysimeter concept. In: 'The Lysimeter Concept'. (Hrsg.: Führ, F., Hance, R.J., Plimmer, J.R., Nelson, J.O.), ACS Symposium Series 699, 1-20.
- Froines, J.F. et. al. (1998): An evaluation of the scientific peer-reviewed research and literature on human health effects of MTBE, its metabolites, combustion products and substitute compounds. In: 'Health & Environmental Assessment of MTBE'. Report to the Governor and Legislature of the State of California (Hrsg.: Keller, A.; Froines, J.; Koshland, C.; Reuter, J.; Suffet, I.; Last, J.), Vol. II, 1-210.

- Fujiwara, Y.; Kinoshita, T.; Sato, H. & Kojima, I. (1984): Biodegradation and bioconcentration of alkylethers. *Yugagaku*, 33, 111-114.
- Garnier, P.M.; Auria, R.; Augur, C. & Revah, S. (1999): Cometabolic biodegradation of methyl t-butyl ether by *Pseudomonas aeruginosa* grown on pentane. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 51, 498-503.
- Garret, P.; Moreau, M. & Lowry, J.D. (1989): MTBE as a ground water contaminant. In: Proceedings of the NWWA/API Conference on Petroleum Hydrocarbons and Organic Chemicals in Goundwater, 12-14.11.86, Houston, USA, 227-238.
- GESTIS (2001): Gefahrstoffinformationssystem der gewerblichen Berufsgenossenschaften. Methyl-tert-butylether. Internet: <http://www.hvbg.de/d/bia/fac/zesp/zesp.htm>, 1-13.
- Gisi, U. (1990): Bodenökologie. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1-304.
- Grady, S.J. (1997) : Distribution of MTBE in ground water in New England by aquifer type and land use. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 392-394.
- Grob, K. (1984): Further development of direct aqueous injection with electron-capture detection in gas chromatography. *J. Chromatogr.*, **299**, 1-11.
- Grosjean, E. ; Grosjean ,D. ; Gunawardena, R. & Rasmussen, R.A. (1998): Ambient concentrations of Ethanol and Methyl tert-Butyl Ether in Porto Alegre, Brazil, March 1996-April 1997. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 736-742.
- Hagemann, E. (1999): Räumliche Verteilung der Wassertracer Bromid und 2,6-Difluorbenzoesäure sowie des ¹⁴C-markierten Totalherbizides Ethidimuron in einer Parabraunerde als Abschlussbilanz eines Kleinparzellenversuches. Diplomarbeit, Fachbereich Chemieingenieurwesen, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1-148.
- Haider, M. & Malissa, H. jr. (1999): A versatile and uncomplicated method for the analysis of volatile organic compounds in ambient urban air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 363, 391-398.
- Hanson, J.R.; Ackermann, C.E. & Scow, K.M. (1999): Biodegradation of methyl tert-butyl ether by a bacterial pure culture. *Appl. Environ. Microbiol.*, 65, 4788-4792.
- Hardison, L.K.; Curry, S.S.; Ciuffetti, L.M. & Hyman, M.R. (1997): Metabolism of diethyl ether and cometabolism of methyl tert-butyl ether by a filamentous fungus, a *Graphium* sp. *Appl. Environ Microbiol.* 63, 3059-3067.
- Harms, R. (2001): Grundwassertemperaturen von der Jülicher Zwischenscholle im Rahmen des PEGASE-Projektes. Persönliche Mitteilung, Oktober 2001.
- Harper, M.; O'Lear, C. & Fiore, A.A. (1996): Determination of gasoline oxygenates in air using a diffusive sampler. *Analyst*, 121, 1265-1268.
- Hickman, G.T. & Novak, J.T. (1998): Relationship between subsurface biodegradation rates and microbial density. *Environ. Sci. Technol.*, 23, 525-532.

- Hogue, C. (2000): Getting the MTBE out – Administration seeks to ban gasoline additive that taints groundwater. C&EN, **March 27**, 6.
- Hong, S.; Duttweiler, C.M. & Lemley, A.T. (1999): Analysis of methyl tert.-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionisation detection systems. J. Chromatogr. A, 857, 205-216.
- Hubbard, C.E.; Barker, J.F.; O'Hannesin, S.F.; Vandegriendt, M. & Gillham, R.W. (1994): Transport and Fate of Dissolved Methanol, Methyl-tertiary-Butyl-Ether, and Monoaromatic Hydrocarbons in a Shallow Aquifer. American Petroleum Institute (API), Publication No. 4601, 1-226.
- Hygrotec GmbH (1998): Feuchtemesstechnik – Klimatechnische Begriffe, Feuchtemessverfahren, Formeln und Konstanten. 4. Auflage, Eigenverlag, Titisee-Neustadt, 1-16.
- IARC (1999): International Association of Research on Cancer. Some Chemicals that Cause Tumours of the Kidney or Urinary Bladder in Rodents, and Some Other Substances. IARC Monograph Vol. 73, 1-674.
- Iob, A.; Buenafe, R.; Abbas, N.M. (1998): Determination of oxygenates in gasoline by FTIR. Fuel, 77, 1861-1864.
- Jagetsberger, R. (2000): Erfassung des Abbauverhaltens eines Kraftstoffadditives im Boden unter standardisierten Bedingungen am Beispiel von 2-Methoxy-2-methyl-propan (MTBE). Diplomarbeit, Fachbereich Chemie und Biotechnik, Fachhochschule Aachen, Abteilung Jülich, 1-104.
- Javanmardian, M. & Glasser, H.A. (1997): In-situ biodegradation of MTBE using biosparging. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37,424-426.
- Jeffrey, D. (1997): Physico-chemical properties of MTBE and predictions of preferred environmental fate and compartmentalization. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37,397-399.
- Johnson, R.; Pankow, J.; Bender, D.; Price, C. & Zogorski, J. (2000): MTBE – To what extent will past releases contaminate community supply wells? Environ. Sci. Technol., 34, 2A-9A.
- Kaiser, R. (2002): Kleinparzellen- und Feldversuche zur Beschreibung der räumlichen Variabilität des Verlagerungsverhaltens der Wassertracer 2,6-Difluorbenzoesäure und Bromid, sowie des ^{13/14}C-markierten Wirkstoffs Ethidimuron in einer Parabraunerde. Dissertation in Vorbereitung, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn.
- Kanaskie, L.A. (2000): MTBE phaseout: A boon for ethanol producers. Environ. Sci. Technol., 34, 205 A.

- Kelly, T.J.; Callahan, P.J.; Piell, J. & Evans, G.F. (1993): Method development and field measurements for polar volatile organic compounds in ambient air. *Environ. Sci. Technol.*, 27; 1146-1153.
- Kennedy, E.R.; Fischbach, T.J.; Song, R.; Eller, P.M. & Shulman, S.A. (1996): Summary of the NIOSH guidelines for air sampling and analytical method development and Evaluation. *Analyst*, 121, 1163-1169.
- Klan, M.J. & Carpenter, M.J. (1994): A risk-based drinking water concentration for methyl tertiary butyl ether (MTBE). In: *Proceedings of the API/NGWA Conf. for Petrol, Hydrocarbons and Organic Chemicals in Groundwater*, 91-106.
- Lacy, M.J.; Robbins, G.A.; Wang, S. & Stuart, J.D. (1995): Use of sequential purging with the static headspace method to quantify gasoline contamination. *J. Hazard. Mater.*, 43, 31-44.
- Lahvis, M.A. & Baehr, A.L. (1997): Documentation of R-UNSAT, A computer model for the simulation of reactive, multispecies transport in the unsaturated zone. *USGS Open-File Report 97-630*, 1-104.
- Landmeyer, J.E.; Pankow, J.F. & Church, C.D. (1997): Occurrence of MTBE and tert-butyl alcohol in a gasoline-contaminated aquifer. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 414-415.
- Larsen, L.C.; Zambrano, K.C.; Christiansen, H.; Köhler, A.; Karlson, U. & Trapp, S. (2001): Bepflanzung einer verlassenen Tankstelle mit Weiden. *UWSF – Z. Umweltchem. Ökotox.*, 13, 227-236.
- Lee, C.-W. & Weisel, C.P. (1998): Determination of methyl tert-butyl ether and tert-butyl alcohol in human urine by high-temperature purge-and-trap gas chromatography-mass spectrometry. *J. Anal. Toxicol.*, 22, 1-5.
- Lemley, A.T. (1999): Analysis of methyl tert.-butyl ether and its degradation products by direct aqueous injection onto gas chromatography with mass spectrometry or flame ionization detection systems. *J. Chromatogr. A*, 857, 205-216.
- Lindsey, B.D.; Breen, K.J. & Daly, M.H. (1997): MTBE in water from fractured-bedrock aquifers, Southcentral Pennsylvania. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 399.
- Linnemann, V. & Jagetsberger, R. (2000): Abbauverhalten des Kraftstoffadditives MTBE (2-Methoxy-2-methyl-propan) im Boden. In: *Belastung von komplexen Systemen – Umweltveränderungen und ihre Bewertung*, 5. deutschsprachige SETAC Tagung, Tagungsband, Hamburg, 11-12.9.00, 86-87.
- Linnemann, V.; Jagetsberger, R.; Mittelstaedt, W. & Führ, F. (2000): Movement of MTBE through soil after groundwater contamination-2nd Interim Report. *Interner Bericht 1/2000*, 1-21.

- Liu, C.Y; Speitel Jr., G.E. & Georgiou, G. (2001): Kinetics of methyl t-butyl ether cometabolism at low concentrations by pure cultures of butane-degrading bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.*, 67, 2197-2201.
- Lopes, T.J. & Bender, D.A. (1998): Nonpoint sources of volatile organic compounds in urban areas - relative importance of land surfaces and air. *Environ. Pollution*, 101, 221-230.
- Mackay, D; Shiu, W.Y.; Ma, K.C. (1993): *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals-Volatile Organic Chemicals*. Vol. III, Lewis, Chelsea, Michigan, USA, 747-885.
- Mancini, E.R. (1997): Aquatic toxicity data for methyl tertiary-butyl ether (MTBE): Current status, future research. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 427-429.
- Manura, J.J. (1995): Analysis of volatile organics in soils by automated headspace GC. SIS Application Note No. 27, Februar 1995, 1-8.
- Manura, J.J. (1997): Calculation and use of breakthrough volume data. Internet, <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin10.htm>, 1-12.
- McKee, R.; Molyneux, M. & Simpson, B.J. (1997): The health hazards and exposures associated with gasoline containing MTBE. CONCAWE Publication 97/54, 1-18.
- Medlin, J. (2000): MTBE's effects - A sensitive issue. *Environ. Health Perspectives*, 108, A371.
- Mehlman, M.A. (2000): Misclassification of carcinogenic methyl tertiary butyl ether (MTBE) by National Toxicology Program Board: Smokescreen in, science out? *Archives Environ. Health*, 55, 73-74.
- Meusinger, R. (1999): Qualitative and quantitative determination of oxygenates in gasolines using ¹H nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, **391**, 277-288.
- Mennear, J.H. (1997): Carcinogenicity studies on MTBE: Critical review and interpretation. *Risk Analysis*, 17, 673-681.
- Miller, M.J.; Ferdinandi, E.S.; Klan, M.; Andrews, L.S.; Fielding, D. & Kneiss, J.J. (1997): Pharmacokinetics and disposition of methyl t-butyl ether in Fischer-344 Rats. *J. Appl. Toxicol.*, 17, 3-12.
- Miyake, T & Shibamoto, T (1999): Formation of formaldehyd from methyl tert-butyl ether (MTBE) upon UV irradiation. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62, 416-419.
- Mo, K.; Lora, C.O.; Wanken, A.E.; Javanmardian, M.; Yang, X.; Kulpa, C.F. (1997): Biodegradation of methyl t-butyl ether by pure bacterial cultures. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 47, 69-72.

- Møller Jensen, H. & Arvin, E. (1990): Solubility and degradability of the gasoline additive MTBE, methyl-tert.-butyl-ether, and gasoline compounds in water. *Contaminated Soil*, 90, 445-448.
- Morgenroth, E. & Arvin, E. (1999): The European perspective to MTBE as an oxygenate in fuels. In: *Proceedings of the International Congress on Ecosystem and Health – Managing for Ecosystem Health*, Sacramento, CA, USA, 15-20.8.99, 1-14.
- Mormille, M.R.; Liu, S. & Suflita, J.M. (1994) : Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates: Extrapolation of information to multiple sites and redox conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 28, 1727-1732.
- Moskopp, G. (1998): Adsorbentien für Luftschadstoffe - Lösungsmitteldesorption und Thermodesorption. *Informationsschrift Supelco Deutschland GmbH*, 1-6.
- Mosteller, D.C.; Reardon, K.F.; Bourquin, A.W.; Desilets, B.; Dumont, D.; Hines, R. & Kilkenny, S. (1997): Biotreatment of MTBE-contaminated ground water. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 420-421.
- Mrasek, V. (1999): Die Luft wird reiner – auf Kosten des Wassers. *Berliner Zeitung, Wissenschaftsbeilage*, 08.09.99.
- Müller-Jung, J. (1999): Bessere Luft, schlechteres Wasser? *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 28.09.99.
- MWV (2001): Aus der Sprache des Öls. 12. überarbeitete Auflage, Juli 2001, Mineralölwirtschaftsverband e.V., Hamburg, 1-82.
- NEN (1998): Technical data sheet of Methyl t-Butyl Ether-[¹⁴C-U]. NENTM Life Science Products, Massachusetts, USA.
- Nadim, F.; Zack, P.; Hoag, G.E. & Liu, S. (2001): United States experience with gasoline additives. *Energy Policy*, 29, 1-5.
- Nakamura, D.N. (1998): The end of MTBE? *Hydrocarb. Process.*, 1/1998, 15.
- Nichols, E.M.; Einarson, M.D. & Beadle, S.C. (2000): Strategies for Characterizing Subsurface Releases of Gasoline Containing MTBE. American Petroleum Institute (API), Publication No. 4699, 1-116.
- Nihlén, A.; Löf, A. & Johanson, G. (1998a) : Experimental exposure to methyl tertiary-butyl ether – I. Toxicokinetics in humans. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 148, 274-280.
- Nihlén, A.; Walinder, R.; Löf, A. & Johanson, G. (1998b) : Experimental Exposure to Methyl tertiary-butyl ether – II. Acute effects in humans. *Toxicol. Appl. Pharm.*, 148, 281-287.
- Nikolopoulos, A.A.; Kogelbauer, A.; Goodwin, J.G. Jr. & Marcelin, G. (1996): Gas phase synthesis of MTBE on Triflic-Acid-modified Zeolites. *J. Catalysis*, 158, 76-82.

- NTP (2001): National Toxicology Program. 9th Report on Carcinogens. Vers. Januar 2001, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service, Internet: <http://ehis.niehs.nih.gov/roc/toc9.html>.
- Odencrantz, J.E. (1998): Implications of MTBE for intrinsic remediation of underground fuel tank sites. *Remediation*, Summer 1998, 7-16.
- Ophoff, H.; Stork, A.; Veerkamp, W. & Führ, F. (1996): Volatilisation and mineralization of [3-¹⁴C]fluoranthene after soil incorporation and soil surface application. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 64, 97-109.
- Ophoff, H. (1998): Verflüchtigung und Mineralisierung von Fluoranthen, Parathion-methyl und Fenpropimorph unter simulierten Freilandbedingungen. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1-205.
- Ophoff, H.; Stork, A.; Smelt, J.; van den Berg, F.; Smid, R. & Führ, F. (1998): Volatilisation of pesticides – comparison of semi-field and field conditions. 9th IUPAC Congress, London, Poster 6e-0007.
- Ophoff, H.; Linnemann, V. & Mittelstaedt, W. (1999): Movement of MTBE through soil after groundwater contamination – Interim Report, Interner Bericht 1/99, 1-11.
- OSTP (1996): Office of Science and Technology Policy. Interagency assessment of potential health risks associated with oxygenated gasoline. National Science and Technology Council Committee on Environment and Natural Resources, 1-75.
- Oxeno (1996): Produktinformation MTBE-Driveron – Methyl-tert.-butyl ether. 11.13.015 d,e, 1.7.1996, Oxeno Olefinchemie GmbH, Marl, 1-2.
- Pahlke, G. & Friedrich, A. (1992): Anforderungen an Mineralöladditive unter besonderer Berücksichtigung von Umweltaspekten. *Mineralöl – Mineralölrundschau*, 40, 173-180.
- Pahlke, G.; Leonhard, H. & Tappe, M. (2000): Mögliche Umweltbelastungen durch die Nutzung von MTBE als Kraftstoffzusatz in Deutschland und Westeuropa. *Erdöl Erdgas Kohle*, 116, 498-504.
- Pankow, J.F.; Rathbun, R.E. & Zogorski, J.S. (1996): Calculated volatilization rates of fuel oxygenate compounds and other gasoline-related compounds from rivers and streams. *Chemosphere*, 33, 921-937.
- Pankow, J.F.; Thomson, N.R.; Johnson, R.L.; Baehr, A.L. & Zogorski, J.S. (1997): The urban atmosphere as a non-point source for the transport of MTBE and other volatile organic compounds (VOCs) to shallow groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2821-2828.
- Pankow, J.F.; Luo, W.; Isabelle, D.A.; Bender, D.A. & Baker, R.J. (1998): Determination of a wide range of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using multisorbent adsorption/thermal desorption (ATD) and gas chromatography/mass spectrometry (GC/MS). *Anal. Chem.* 70, 5213-5221.

- Park, K. & Cowan, R.M. (1997): Effects of oxygen and temperature on the biodegradation of MTBE. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 418-419.
- Pavne, R.E.; Novick, N.J. & Gallagher, M.N. (1997): Demonstrating intrinsic bioremediation of MTBE and BTEX in ground water at a service station site. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 421-424.
- Piazza, F.; Barbieri, A.; Violante, F.S. & Roda, A. (2001): A rapid and sensitive method for methyl tert-butyl ether analysis in water samples by use of solid phase micro-extraktion and gas chromatography-mass spectrometry. *Chemosphere*, 44, 539-544.
- Piquet, B; Heroux, S.; Chebbi, A. ; Doussin, J.-F. ; Durand-Jolibois, R. ; Monod, A. ; Loirat, H. & Carlier, P. (1998): Kinetics of the reactions of OH radicals with some oxygenated volatile organic compounds under simulated atmospheric conditions. *Int. Chem. Kinet.*, 30, 839-847.
- Popp, P.; Paschke, H.; Effenberger, M.; Schirmer, M. & Weiß, H. (2001): Quantitative Bestimmung von Methyltertiärbutylether (MTBE) in Wässern. *GIT*, 8, 840-844.
- Potter, T. (1996): Analysis of petroleum-contaminated water by GC/FID with direct aqueous injection. *Ground Water Monitoring Review*, Summer 1996, 157-162.
- Powers, S.E.; Rice, D.; Doohar, B. & Alvarez, P.J.J. (2001): Will ethanol-blended gasoline affect groundwater quality? *Environ. Sci. Technol.*, 35, 24A-30A.
- Prince, R.C. (2000): Biodegradation of methyl-tertiary-butyl ether (MTBE) and other fuel oxygenates. *Crit. Rev. Microbiol.*, 26, 163-178.
- Pütz, Th. & Klimsa, K. (1991): Profilbeschreibung und Analysenergebnisse des Standortes Kaldenkirchen-Hülst. Interner Bericht IRA 6/91, Forschungszentrum Jülich GmbH, 1-10.
- Pütz, Th. (2001): Bodentemperaturen vom Feldstandort der Agrosphäre in Merzenhausen. Persönliche Mitteilung, Oktober 2001.
- Rademacher, H. (1999): Wunder der Westküstenluft. *Frankfurter Allgemeine Zeitung*, 3.4.1999.
- Raese, J.W.; Sandstrom, M.W. & Rose, D.L. (1995): U.S. Geological Survey Laboratory Method for Methyl tert.-butyl ether and other fuel oxygenates. USGS Fact Sheet 219-95, USGS, Denver, Colorado, USA, 1-9.
- Reuter, J.E.; Allen, B.C.; Richards, R.C. ; Pankow, J.F.; Goldman, C.R.; Scholl, R.L. & Seyfried, J.S. (1998): Concentrations, sources, and fate of the gasoline oxygenate methyl tert-buthyl ether (MTBE) in a multiple-use lake. *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 3666-3672.
- Robbins, G.A. ; Wang, S. & Stuart, J.D. (1993): Using the static headspace method to determine Henry's Law constants. *Anal. Chem.*, 65, 3113-3118.

- Robbins, G.A.; Henebry, B.J.; Schmitt, B.M.; Bartolomeo, F.B.; Green, A. & Zack, P. (1999): Evidence for MTBE in heating oil. GWMR, Spring 1999, 65-69.
- Rössler, A. (1999): Methyl-t-butylether als Treibstoffadditiv. ChiuZ, **33**, 306-307.
- Rose, D.L. & Schroeder M.P.(1995): Methods of analysis by the U.S. Geological Survey National Water Quality Laboratory – Determination of volatile organic compounds in water by purge and trap capillary gas chromatography/mass spectrometry. USGS Open-File Report 94-708, USGS, Denver, Colorado, USA, 1-30.
- Rousch, J.M. & Sommerfeld, M.R. (1998): Liquid-gas partitioning of the gasoline oxygenated Methyl *tert*-Butyl Ether (MTBE) under laboratory conditions and its effect on growth of selected algae. Arch. Environ. Toxicol., **34**, 6-11.
- Rowe, B.L.; Landrigan, S.J.; Lopes, T.J. (1997): Summary of aquatic toxicity information and water quality criteria for selected volatile organic compounds. U. S. Geological Survey, Open-File Report 97-563, 1-60.
- Salanitro, J.P.; Diaz, L.A.; Williams, M.P. & Wisniewski, H.L. (1994): Isolation of a bacterial culture that degrades methyl t-butyl ether. Appl. Environ. Microbiol., **60**, 2593-2596.
- Salanitro, J.P.; Johnson, P.C.; Spinnler, G.E.; Maner, P.M.; Wisniewski, H.L.; Bruce, C. (2000): Field-scale demonstration of enhanced MTBE bioremediation through aquifer bioaugmentation and oxygenation. Environ. Sci. Technol., **34**, 4152-4162.
- Scheffer, F. & Schachtschabel, P (1989): Lehrbuch der Bodenkunde. 12. Auflage, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 113-126.
- Schirmer, M.; Barker, J.F.; Hubbard, C.E.; Church, C.D.; Pankow, J.F. & Tranyek (1997): The Borden field experiment - Where has the MTBE gone? 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, **37**, 415-417.
- Schirmer, M., Barker, J.F. & Hubbard, C.E.(1998): Delineation and Characterisation of the Borden MTBE Plume: An Evaluation of Eight Years of Natural Attenuation Processes. American Petroleum Institute (API), Publication No. 4668, 1-90.
- Schirmer, M. & Barker, F.(1998): A study of long-term MTBE attenuation in Borden aquifer, Ontario, Canada. Ground Water Monit. R., **18**, 113-122.
- Schirmer, M.(1999): Das Verhalten des Benzininhaltsstoffes Methyltertiärbutylether (MTBE) in Grundwasser. Grundwasser- Zeitschrift der Fachsektion Hydrogeologie, **3**, 95-102.
- Schroll, R.; 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.
- Schwartz, D.A. (1999): MTBE health assessment may loosen California's drinking water standard. Environ. Sci. Technol., **33**, 60A-61A.

- Seeberger, H.; Herbst, K.H. & Uliczka, R. (1999): Baumaßnahme: Forschungszentrum Jülich GmbH, Abbruch Tankstellengebäude – Bericht über die gutachterliche Begleitung der Rückbauarbeiten. Interner Bericht BD-H 1999, Forschungszentrum Jülich GmbH.
- Sevilla, A.; Beaver, P. & Cherry, P. (1997): Effect of MTBE on the treatability of petroleum hydrocarbons in Water. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 403-405.
- Sigma (1999): Product Information Methyl t-Butyl Ether-(Alpha, Alpha'-¹⁴C) – M2052. Sigma-Aldrich, St. Louis, Missouri.
- SIS (1997a): Scientific Instrument Services. How to select an adsorbent resin for an application. Internet, <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin8.htm>, 1-2.
- SIS (1997b): Scientific Instrument Services. Use of mixed resin beds. Internet, <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin9.htm>, 1-2.
- SIS (1997c): Scientific Instrument Services. Preparation and conditioning of desorption tubes and resin beds. Internet, <http://www.sisweb.com/index/referenc/resin6.htm>, 1-2.
- Squillace, P.J.; Zogorski, J.S.; Wilber, W.G. & Price, C.V. (1995a): A preliminary assessment of the occurrence and possible source of MTBE in ground water of the United States, 1993-94. U.S. Geological Survey Open-File Report 95-456, 1-12.
- Squillace, P.J.; Zogorski, J.S.; Wilber, W.G. & Price, C.V. (1995b): A preliminary assessment of the occurrence and possible source of MTBE in ground water of the United States, 1993-1994. Environ. Sci. Technol., 30, 1721-1730.
- Squillace, P.J.; Pope, D.A. & Price, C.V. (1995c): Occurrence of the gasoline additive MTBE in shallow ground water in urban and agricultural areas. United States Geological Survey National Quality Assessment Program, Fact Sheet FS-114-95.
- Squillace, P.J., Pankow, J.F., Korte, N.E. & Zogorski, J.S. (1997): Review of the environmental behavior and fate of methyl tert-butyl ether. Environ. Toxicol. Chem., 16, 1836-1844.
- Squillace, P.J., Pankow, J.F., Korte, N.E. & Zogorski, J.S. (1998): Environmental Behavior and Fate of Methyl tert. Butyl Ether (MTBE), U.S. Geological Survey Fact Sheet FS-203-96, 1-6.
- Stackelberg, P.E; O'Brien, A.K. & Terracciano, S.A. (1997): Occurrence of MTBE in surface and groundwater, Long Island, New York, and New Jersey. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 394-397.
- Stanley, C.C. (1998): MTBE – The need for a balanced perspective. In: Proceedings of the Southwest Focused Ground Water Conference - Discussing the Issue of MTBE and Perchlorate in Ground Water, National Ground Water Association, Anaheim, Cal., 3-4 Juni, 76-77.

- Steffan, R.J.; McClay, K.; Vainberg, S.; Condee, C.W. & Zhang, D. (1997): Biodegradation of the gasoline oxygenates methyl tert-butyl ether, ethyl tert-butyl ether, and tert-amyl ether by propane-oxidizing bacteria. *Appl. Environ. Microbiol.* 63, 4216-4222.
- Steffens, W.; Mittelstaedt, W.; Stork, A. & Führ, F. (1992): The Lysimeter station at the Institute of Radioagronomy of the Research Center Jülich, Germany In: 'Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil'. (Hrsg.: Führ, F. & Hance, R.J.) BCPC Monograph No. 53, The Lavenham Press Ltd., Lavenham, Suffolk, 21-34.
- Stein, V.B. & Narang, R.S. (1996): Determination of aldehydes, ketones, esters, and ethers in air using Porapak N and charcoal. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 30, 476-480.
- Stelljes, M. (1997): Issues associated with the toxicological data on MTBE. 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 401-403.
- Stork, A.; Witte, R. & Führ, F. (1994): A wind tunnel for measuring the gaseous losses of environmental chemicals from the soil/plant system under field-like conditions. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 1, 234-245.
- Stork, A. (1995): Windkanalanlage zur Bestimmung gasförmiger Verluste von Umweltchemikalien aus dem System Boden/Pflanze unter praxisgerechten Bedingungen mit direkten luftanalytischen Methoden unter Nutzung der ¹⁴C-Traceranalytik. Dissertation, Landwirtschaftliche Fakultät der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 1-402.
- Stork, A.; Matzerath, K.; Ophoff, H. & Führ, F. (1996): Comparative behavior of pesticides under field-like and field conditions—volatilization and soil residues of fenpropimorph, parathion-methyl and terbutylazine. In: *Proceedings of the X Symposium Pesticide Chemistry* (Hrsg. Del Re, A.A.M.; Capri, E.; Evans, S.P. & Trevisan, M.), 30.9.-2-10.1996, Piacenza, Italien, 272-278.
- Stork, A.; Ophoff, H.; Smelt, J. & Führ, F. (1998): Volatilisation of clopyralid and terbutylazine under field conditions: Comparison of field and wind-tunnel experiments. *Z. PflKrankh. PflSchutz.*, SH XVI, 745-755.
- Stout, S.A.; Uhler, A.D.; Naymik, T.G. & McCarthy, K.J. (1998): Environmental forensics – Unraveling site liability. *Environ. Sci. Technol.*, 32, 260A-264A.
- Stubblefield, W.A.; Burnett, S.L.; Hockett, J.R. & Naddy, R. (1997): Evaluation of the acute and chronic aquatic toxicity of Methyl Tertiary-Butyl Ether (MTBE). 213th ACS National Meeting, Division of Environmental Chemistry, Preprints of Extended Abstracts, San Francisco, 13-17.4.1997, 37, 429-430.
- Suenram, R.D.; Lovas, F.J.; Pereyra, W.; Fraser, G.T. & Hight Walker, A.R. (1997): Rotational spectra, structure, and electric dipole moments of methyl and ethyl tert-butyl ether (MTBE and ETBE). *J. Mol. Spec.*, 181, 67-77.

- Suflita, J.M. & Mormile, M. (1993): Anaerobic biodegradation of known and potential gasoline oxygenates in the terrestrial subsurface. *Environ. Sci. Technol.* 27, 976 -978.
- Symington, R.M. (1993): MTBE as a Contaminant. Pacific Hydrology Consultants Ltd., Vancouver, 101-107.
- Tenenbaum, D.J. (2000): Alternative fuels – Moving beyond MTBE. *Environ. Health Perspectives*, 108, A 351.
- Tesseraux, I. & Koss, G. (1999): Toxikologie von Methyl-tertiärer-Butylether (MTBE) als Bestandteil des Otto-Motoren-Kraftstoffes. *Bundesgesundheitsbl. Gesundheitsforsch. Gesundheitsschutz*, 42, 332-343.
- Thomas, D.H. & Delfino, J.J. (1991): A gas chromatographic/chemical indicator approach to assessing ground water contamination by petroleum products. *GWMR*, 11, 90-100.
- Tratnyek, P.G.; Church, C.D.; Isabelle, L.M.; Pankow, J.F. & Rose, D.L. (1997): Method for determination of methyl-tert-butyl ether and its degradation products in water. *Environ. Sci. Technol.* 31, 3723-3726.
- Tschurlovits, M. (1977): Zur Festlegung der Nachweisgrenze bei nichtselektiver Messung geringer Aktivitäten. *Atomenergie*, 29, 266-269.
- USGS (1998): National Water-Quality Assessment (NAWQA) Program: A National Assessment of Volatile Organic Chemicals in Major Aquifer Systems and Rivers. Internet <http://www.sd.cr.usgs.gov/nawqa/vocns>.
- U.S. EPA (1993): U.S. Environmental Protection Agency. Technical Information Review. Methyl Tertiary Butyl Ether (CAS No. 1634-04-4). Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. EPA, Washington, D.C..
- U.S. EPA (1994): U.S. Environmental Protection Agency. Chemical summary for methyl-tert-butyl ether. Office of Pollution Prevention and Toxics, U.S. EPA, 1-10.
- U.S. EPA (1998): U.S. Environmental Protection Agency. Determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography. In: *Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2te Auflage, U.S. EPA, Cincinnati, Ohio, USA, 1-110.
- U.S. EPA (1998): U.S. Environmental Protection Agency. Health advisory set for fuel oxygenate MTBE. *Environ. Sci. Technol.* 32, 83A.
- U.S. EPA (1999): U.S. Environmental Protection Agency. Achieving clean air and clean water: The report of the Blue Ribbon Panel on oxygenates in gasoline. EPA420-R-99-021, 1-116.
- U.S. EPA (2000): Clinton-Gore administration acts to eliminate MTBE, Boost Ethanol. U.S. EPA, Headquarters Press Release, 20.03.2000, 1-8.

- Van Grieken, R; Ovejero, G.; Serrano, D.P.; Uguina, M.A. & Melero, J.A (1996): Synthesis of MTBE from isobutane using a single catalytic system based on titanium-containing ZSM-5 zeolite. Chem. Commun., 1145-1146.
- VDI (1975): Verband Deutscher Ingenieure. Staubmessungen in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung. Übersicht. In: 'VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft', Band 4, Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 2066, Blatt 1.
- VDI (1981): Verband Deutscher Ingenieure. Manuelle Staubmessung in strömenden Gasen. Gravimetrische Bestimmung der Staubbeladung. Filterkopfgerät. In: 'VDI-Handbuch Reinhaltung der Luft', Band 4, Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 2066, Blatt 2.
- VDI (1986a): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen-Mehrkomponentenmessung organischer Verbindungen. Grundlagen der gas-chromatographischen Bestimmung Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 1, 1-20.
- VDI (1986b): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen-Gaschromatographische Bestimmung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen. Momentprobennahme. Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 2, 1-8.
- VDI (1986c): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen-Gaschromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen. Momentprobennahme. Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 3, 1-8.
- VDI (1986d): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen- Gaschromatographische Bestimmung von organischer Verbindungen mit Kapillarsäulen- Probennahme durch Anreicherung an Aktivkohle – Desorption mit Lösungsmittel. Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 4, 1-15.
- VDI (1986e): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen- Gaschromatographische Bestimmung von aromatischen Kohlenwasserstoffen- Probennahme durch Anreicherung an Aktivkohle – Desorption mit Lösungsmittel. Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 5, 1-14.
- VDI (1988): Verband Deutscher Ingenieure. Messen von gasförmigen Immissionen- Gaschromatographische Bestimmung organischer Verbindungen- Probennahme durch Anreicherung- Thermische Desorption. Verein Deutscher Ingenieure, Richtlinie 3482, Blatt 6, 1-22.
- Wallington, T.J.; Dagaut, R.; Liu, R. & Kurylo, M.J. (1988): Gas-phase reactions of hydroxy radicals with the fuel additives methyl tert-butyl ether and tert.-butyl alcohol over temperature range 240-440 K. Environ. Sci. Technol., 22, 842-844.
- Weaver, J.W.; Haas, J.E. & Wilson, J.T. (1996): Analysis of the gasoline spill at East Patchogue, New York. Proceedings of the American Society of Civil Engineers Conference on Non-aqueous Phase Liquids in the Subsurface Environment: Assessment and Remediation, November 12-14, 1996, Washington, D.C., 1-12.
- Wenzlau, B. (1998): An evaluation of MTBE impacts to California Groundwater. Persönliche Mitteilung vom 23.6.98, Pacific Environmental Group, San Jose, Cal., 1-8.

- Werner, I.; Koger, C.S.; Deanovic, L.A.; Hinton, D.E. (2001): Toxicity of methyl-tert-butyl ether for freshwater organisms. *Environm. Pollution*, 111, 83-88.
- WHO (1998): World Health Organization. Environmental Health Criteria No. 206: Methyl tertiary-butyl ether. International Programme on Chemical Safety (IPCS), 1-199.
- Witte, R. (1993): Aufbau und Validierung von Luftprobennahmeapparaturen zur Bestimmung des Abbau- und Verflüchtigungsverhaltens von ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln unter feldnahen Bedingungen an einem Windkanal. Abschlussarbeit Universität-Gesamthochschule-Paderborn Abteilung Soest, Fachbereich Landbau, 1-113.
- Woelfenden, E.A. & McClenny, W.A. (1999): Compendium method To-17: Determination of volatile organic compounds in ambient air using active sampling onto sorbent tubes. In: *Compendium Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air*, 2te Auflage, (Hrsg.: U.S. Environmental Protection Agency), 1-53.
- Yeh, C.K. & Novac, J.T. (1994): Anaerobic biodegradation of gasoline oxygenates in soils. *Water Environ. Res.* 66, 744-752.
- Zogorski, J.S.; Morduchowitz, A.; Baehr, A.L.; Baumann, B.J.; Conrad, D.L.; Drew, R.T.; Korte, N.E.; Lapham, W.W.; Pankow, J.F.; Washington, R.E. (1997): Fuel oxygenates and water quality: Current understanding of sources, occurrence in natural waters, environmental behavior, fate, and significance. In: *Interagency Assessment of Oxygenated Fuels*, Office of Science & Technology Policy, Executive Office of the President, Washington, D.C., USA.

7 Anhang

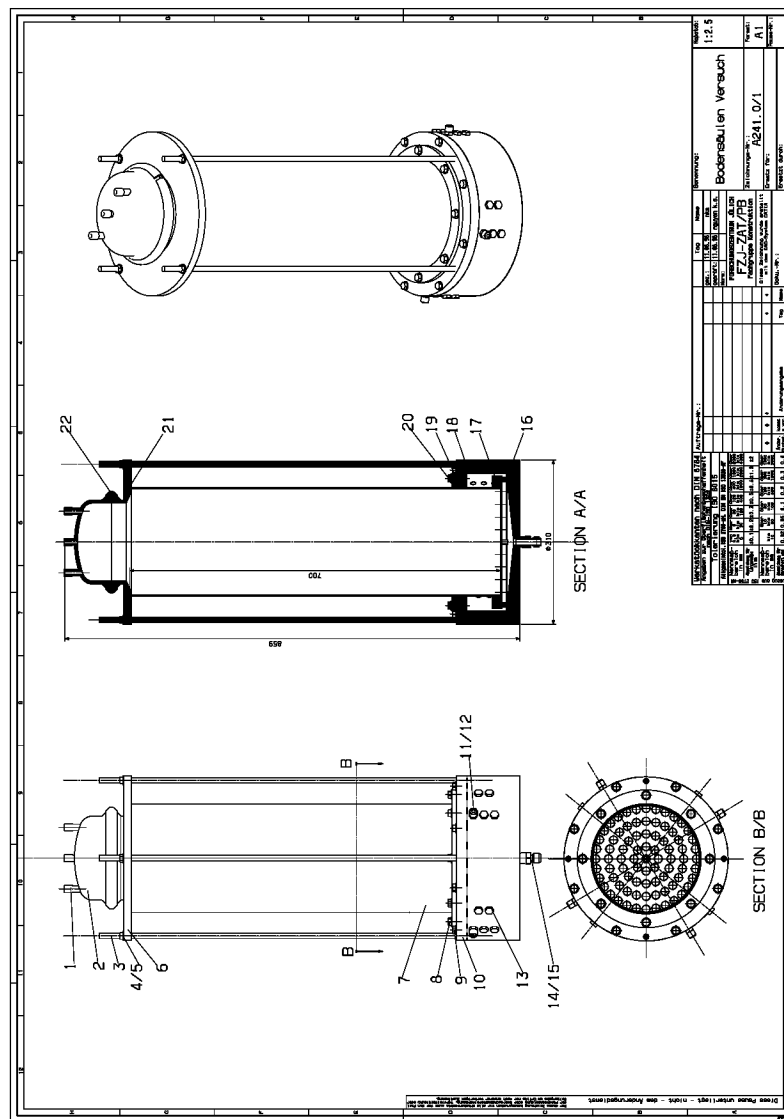


Abb. A-58: Technische Zeichnung der drei Umweltkompartimente in der Säulenversuchsanlage und der Einzelbauteile.

(1=GL 14-Verschraubung; 2=Glasdeckel; 3=Gewindestangen; 4/5=Mutter; 6=Säulenkopf; 7=Bodensäule; 8,9,13=Schrauben; 10=Grundwasserbehälterdeckel; 11/12=Überlauf; 14/15=Zulauf; 16=Grundwasserbehälter; 17=Säulenfuß; 19= Quetschdichtung; 18,20,21=Dichtring; 22=Spannring)

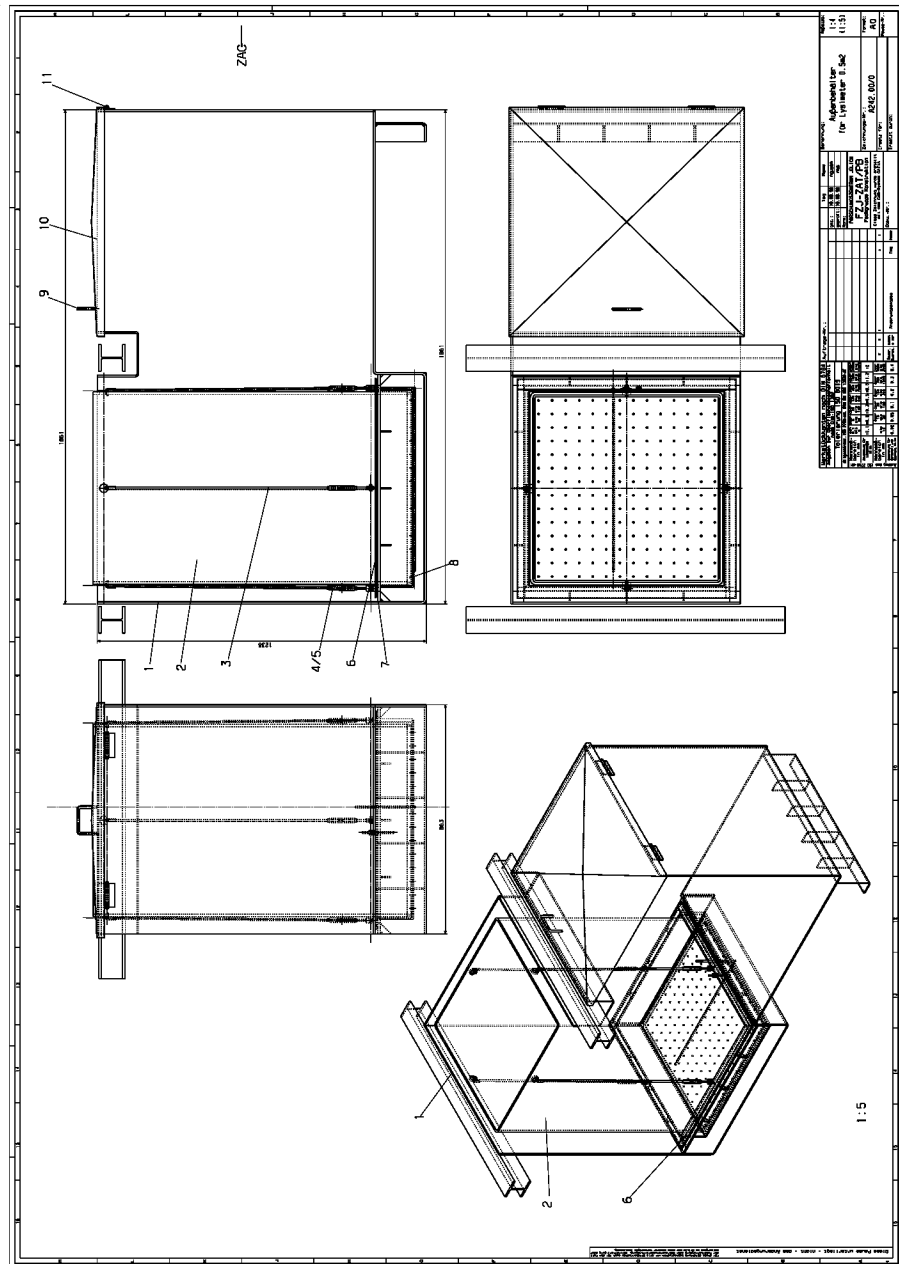
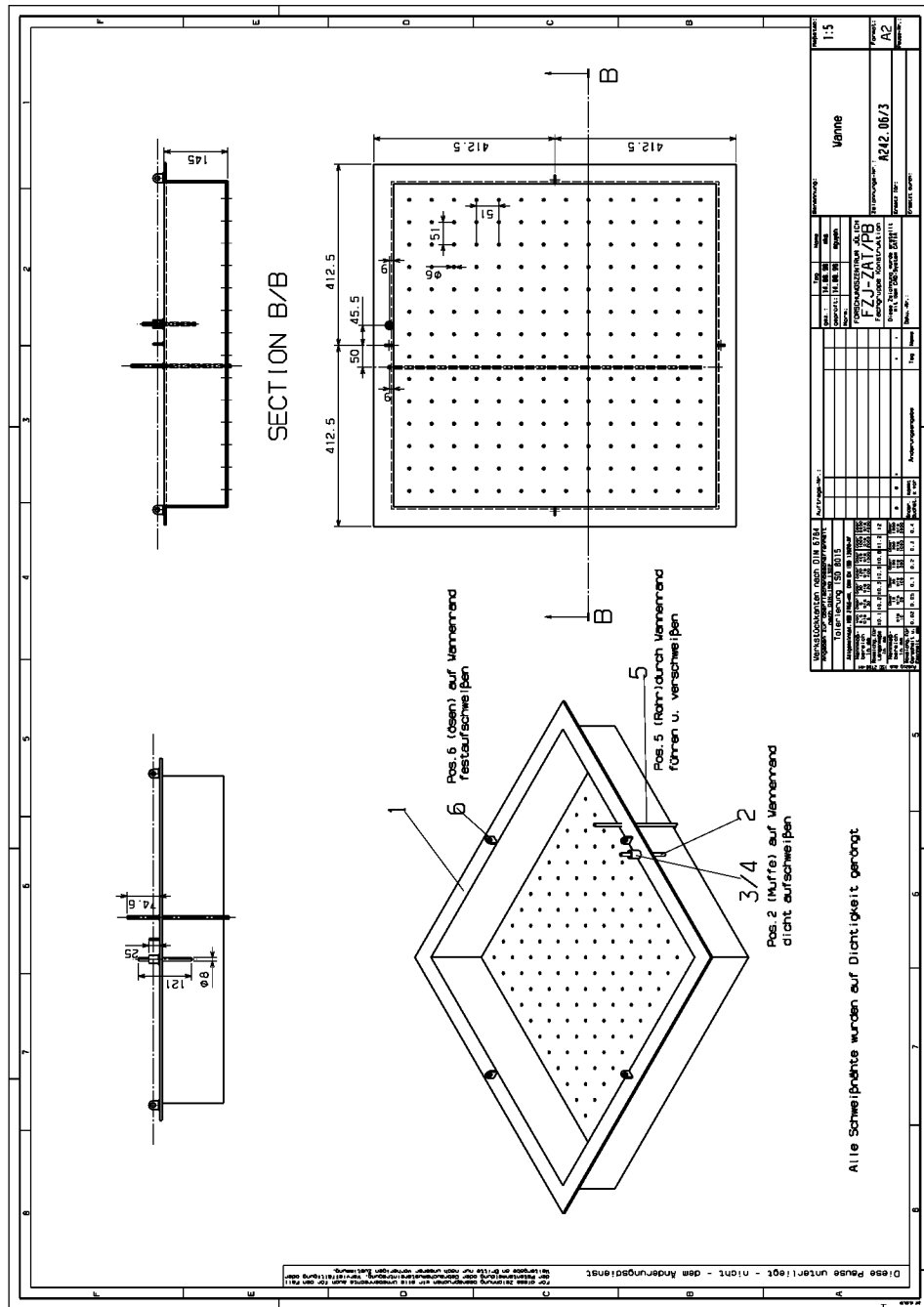


Abb. A-59: Technische Zeichnung des begehbaren Außenbehälters unter dem Windkanal im Freigelände des Institutes für Radioagronomie.

(1=Außenbehälter; 2=Lysimeter; 3=Gewindestange; 4,5=Spannkupplung; 6=gasdichte Wanne; 7,8=PTFE-Dichtungsband; 9=Griff; 10=Deckel; 11=Scharnier)



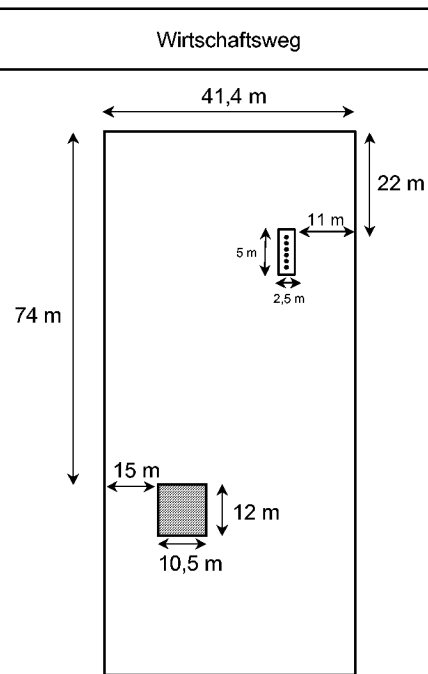


Abb. A-61: Entnahmestelle der Lysimeter und Bodensäulen bei Kaldenkirchen-Hülst, Ackerschlag von J. van den Brock, Gemarkung Bruch, Flur – Nr. 18, Parzellen Nr. 169-170, Schlagbezeichnung „Am Hüsgesweg“.

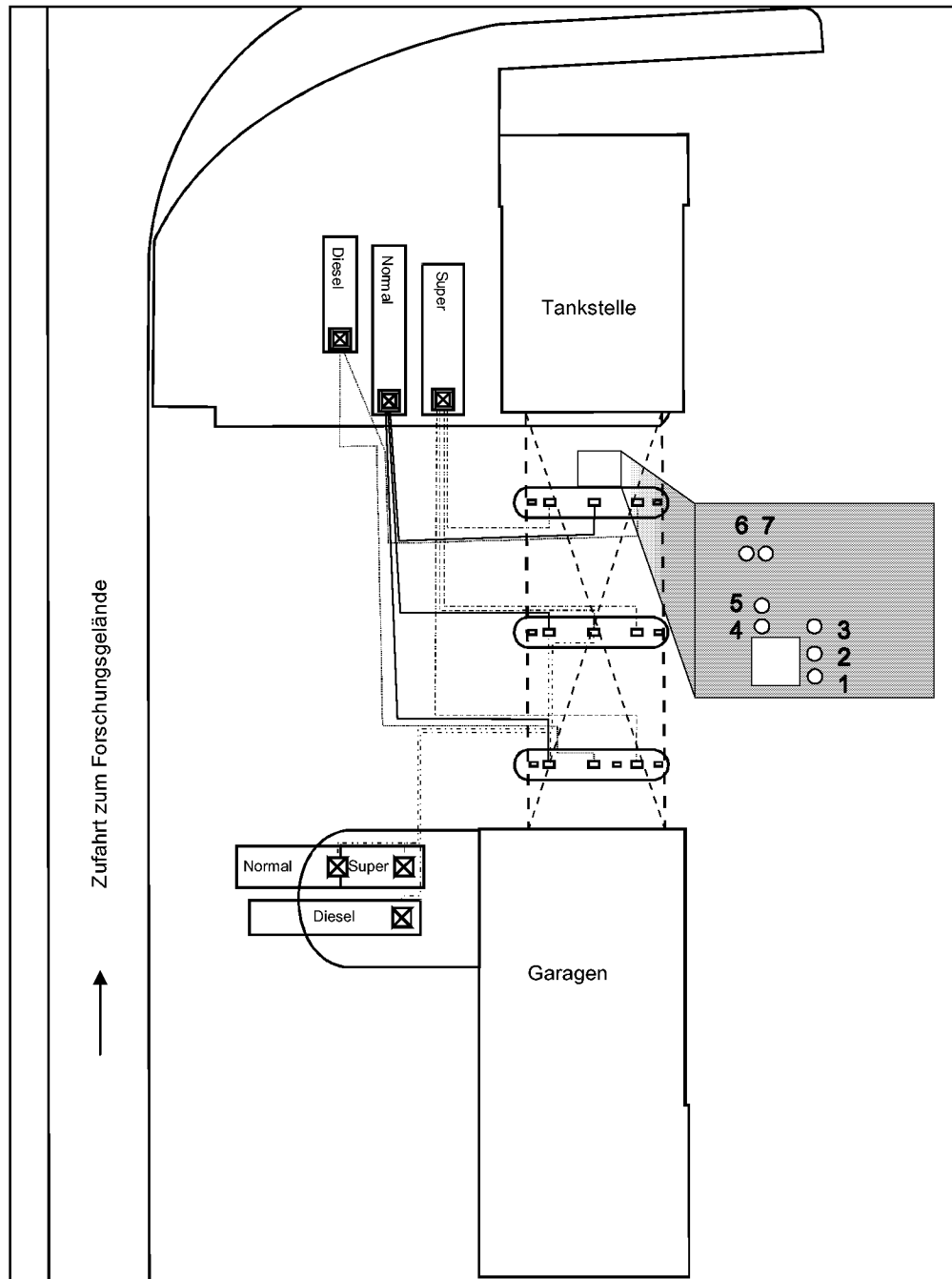


Abb. A-62: Entnahmestelle der Lysimeter, Bodensäulen und Bodenproben in Jülich, Forschungszentrum Jülich GmbH, ehem. Tankstelle.

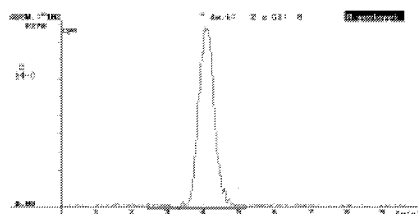


Abb. A-63: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 3 d, 50µL.

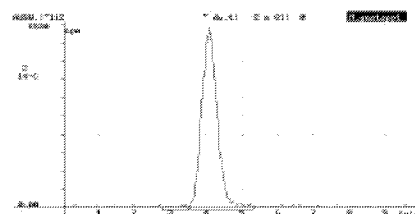


Abb. A-64: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 8 d, 50µL.

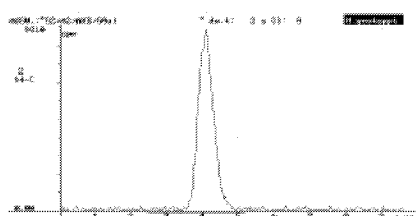


Abb. A-65: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Aktivkohleextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 0,5 d, 50µL.

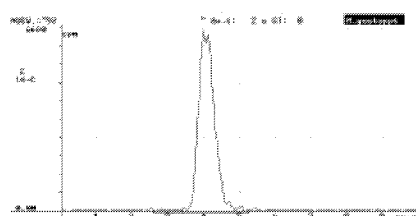


Abb. A-66: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Aktivkohleextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 1 d, 50µL.

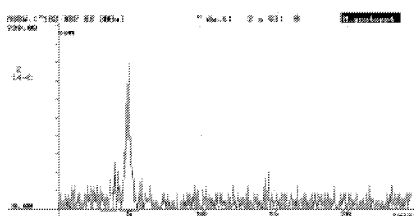


Abb. A-67: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Bodenextrakt, sterile Kontrolle 80% Wk_{max} (KSF), 3 d, 200µL.

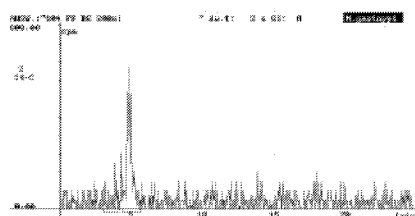


Abb. A-68: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-studie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF), 3 d, 200µL.

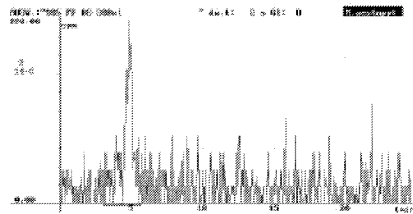


Abb. A-69: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-
studie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF),
3 d, 200 μ L.

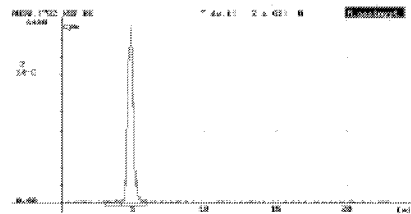


Abb. A-70: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-
studie – Bodenextrakt, sterile Kontrolle 80%
 Wk_{max} (KSF), 0,5 d, 200 μ L.

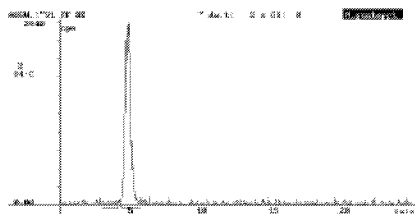


Abb. A-71: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-
studie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF),
1 d, 200 μ L.

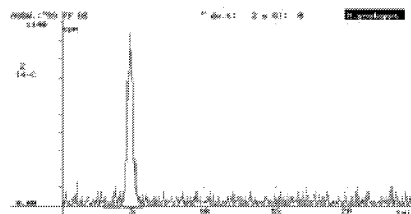
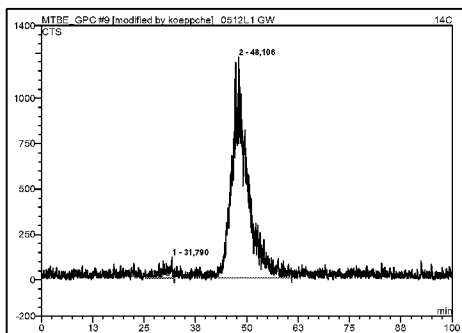
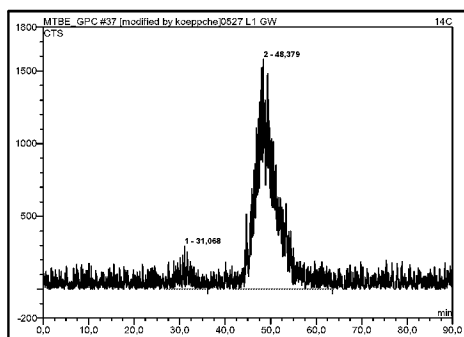


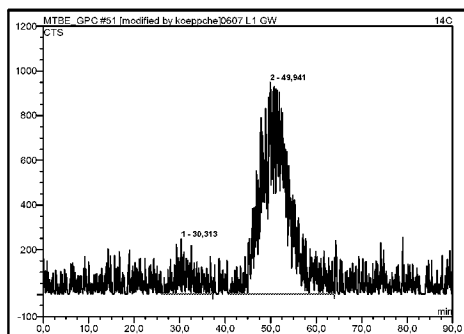
Abb. A-72: HPLC-Chromatogramm der 2. Abbau-
studie – Bodenextrakt, native Probe 80% Wk_{max} (FF),
4 d, 200 μ L.



Probennahme am 13.05.01
Kurz nach Versuchsstart
Injektionsvolumen 200 µL
¹⁴C-Signal



Probennahme am 28.05.01
Injektionsvolumen 200 µL
¹⁴C-Signal



Probennahme am 7.06.01
Versuchsende
Injektionsvolumen 200 µL
¹⁴C-Signal

Abb. A-73: Beispiele an GPC-Chromatogrammen des Grundwassers nach Kontamination mit [¹⁴C-U]-MTBE im Windkanalversuch (MTBE-L1) an verschiedenen Probennahmezeitpunkten.

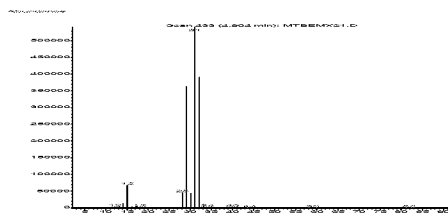


Abb. A-74: Massenspektrum von Methanol Uvasol (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 4,90 min Abb. 56.

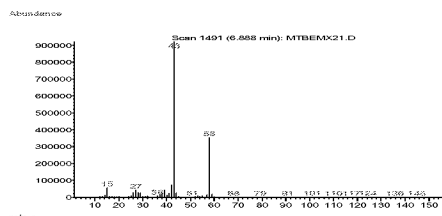


Abb. A-75: Massenspektrum von Aceton (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 6,89 min Abb. 56.

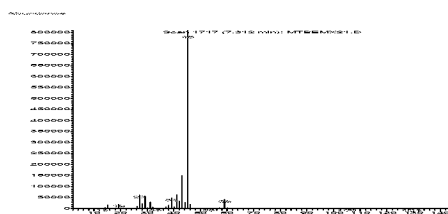


Abb. A-76: Massenspektrum von Isopropanol (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 7,31 min Abb. 56.

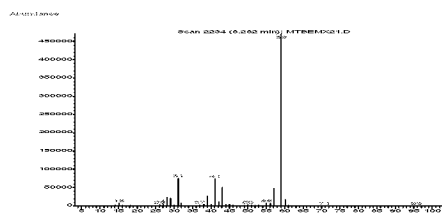


Abb. A-77: Massenspektrum von TBA (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 8,28 min Abb. 56.

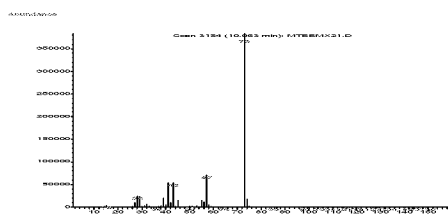


Abb. A-78: Massenspektrum von MTBE (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 10,04 min Abb. 56.

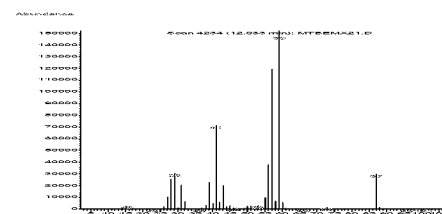
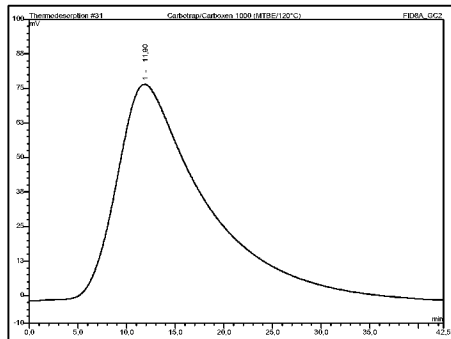
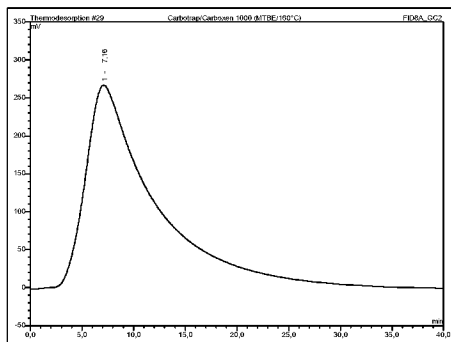


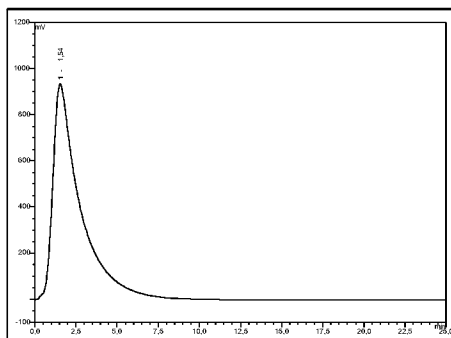
Abb. A-79: Massenspektrum von TBF (3.6.2): SCAN – Modus (15-150 AMU), HP 5973 Massenspektrometer, Retentionszeit 12,03 min Abb. 56.



Temperatur = 120 °C



Temperatur = 160 °C



Temperatur = 200 °C

Abb. A-80: Retentionszeitbestimmung der Multibett-Adsorptionsrohre (Carbotrap/Carboxen 1000) an einem Gaschromatographie-FID-Gerät bei verschiedenen Temperaturen.

Tab. A-25: Windkanalexperiment mit [¹⁴C-U]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstau von 10 cm an einer pseudovergleichten sauren Braunerde (MTBE-L1): Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftsammelbedingungen bis zur Nachapplikation.

Datum 2000	Tage nach Applikation													Mittelwerte des Experiments
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
T _{Luft} außen	21,6±2,2	21,7±4,6	20,1±5,8	21,4±7,0	23,2±6,1	22,8±5,3	14,9±3,0	11,9±2,5	9,9±2,8	12,2±3,9	11,4±1,9	12,3±2,0	17,3±2,7	16,4±3,8
T _{Luft} WT Eingang	20,7±4,2	19,3±4,1	19,3±4,6	20,2±5,5	22,2±5,0	22,7±5,7	13,8±2,9	11,4±2,5	9,4±2,4	11,1±2,8	11,0±1,5	11,6±1,7	16,5±1,8	15,7±3,1
T _{Luft} WT Ausgang	22,7±5,5	21,7±5,9	22,1±7,1	23,4±6,4	25,2±7,6	24,4±6,0	15,9±4,7	13,1±3,8	10,7±3,7	13,4±5,2	12,1±2,4	13,1±2,7	18,3±3,6	17,7±5,0
T _{Freisetz}	21,7±5,3	20,6±4,9	20,7±5,8	21,8±6,8	23,7±6,2	23,5±6,8	14,8±3,8	12,3±3,0	10,1±3,0	12,2±4,0	11,6±1,9	12,4±2,1	17,4±2,6	16,7±4,0
ΔT _{Luft} WT außen	0,1±1,1	0,5±0,9	0,6±1,5	0,4±2,1	0,5±2,1	0,7±1,2	-0,1±1,4	0,4±0,9	0,2±0,7	0,0±1,0	0,2±0,5	0,1±0,7	0,0±0,9	0,3±1,1
T _{Boden} außen	19,9±3,1	19,1±5,2	19,3±3,8	20,9±4,8	21,8±4,4	21,8±4,2	16,9±2,8	14,2±2,4	12,3±2,0	13,3±2,8	12,1±1,2	12,2±1,0	15,1±1,7	16,3±2,7
T _{Boden} WT	22±4,2	21,3±3,6	21,7±4,2	23,2±4,9	24,2±4,3	23,7±4,2	19,2±3,6	16,2±2,7	13,9±2,6	15,6±3,6	13,4±1,5	13,4±1,3	17,3±2,4	18,3±3,1
ΔT _{Boden} WT außen	2,1	2,2	2,4	2,3	2,4	1,3	2,3	2,0	1,6	2,3	1,3	1,2	2,2	1,9
T _{Bodenoberfläche} WT	22,6±7,4	22,9±7,9	24,7±8,7	24,7±8,6	26,4±8,2	25,0±8,1	18,4±7,2	14,7±5,5	11,8±5,0	14,6±6,6	11,8±2,9	12,6±3,0	17,9±4,6	18,2±6,0
ΔT _{Bodenberk.} T _{Boden} WT	0,9	2,4	4,0	2,9	2,7	1,5	3,6	2,4	1,7	2,4	0,2	0,2	0,5	1,6
ΔT _{Bodenberk.} T _{Boden} WT	2,3	1,6	3,0	1,5	2,2	1,3	-0,8	-1,5	-2,1	-1,0	-1,6	-0,8	0,6	0,0
rH _{Luft} außen	62,6±15,8	63,2±14,8	55,7±18,9	49,8±19,9	43,7±17,9	60,6±20,9	59,1±8,4	66,9±8,9	77,6±10,4	66,3±13,7	75,1±5,5	82,0±5,0	58,6±11,1	64,2±12,6
rH _{WT} Mittel	59,5±6,1	60,6±9,0	52,4±6,5	47,8±7,1	42,0±7,0	44,7±8,1	57,9±9,0	60,7±10,1	67,9±7,8	70,0±8,9	70,0±4,5	77,0±6,5	63,8±5,4	61,4±7,8
ΔrH _{WT} außen	-3,11	-2,7	-3,3	-1,94	-1,7	-15,9	-1,2	-6,2	-9,72	3,6	-5,1	-5,0	5,2	-3,0
Wind 0,2 m	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0
Wind 0,05 m	0,14±0,06	0,17±0,05	0,17±0,05	0,18±0,06	0,17±0,05	0,16±0,04	0,16±0,03	0,15±0,03	0,15±0,03	0,15±0,03	0,14±0,01	0,14±0,02	0,15±0,03	0,16±0,04
Rad _{Luft} außen	70,9±141,4	145±167,8	175±216,1	201,8±269,7	197,2±259,4	132,3±207,2	115,2±173,7	95,2±195,9	77,4±108,4	140,8±207,9	52,8±87,9	74,6±83,5	117,8±190,7	128,3±174,5
Rad _{WT} Mittel	178,7±239,9	207,6±236,5	234,4±270	259,1±207,2	261,1±301,5	184,4±256,5	161,6±237,9	148,4±208	113,3±167	171±231,7	72,2±94,8	101,8±115	173,1±184,5	172,0±217
ΔRad _{WT} außen	107,8	62,6	53,9	57,3	63,6	52,1	46,4	53,1	35,9	30,17	19,4	7,2	55,9	43,6
HLS	213,0	282,8	270,0	306,7	285,6	282,2	286,9	286,0	295,2	296,3	284,6	288,4	279,9	283,7±17,2
HVS	14,2	11,1	9,6	16,5	12,1	18,7	11,5	19,4	11,5	11,5	10,3	21,8	10,3	13,3±3,6
HVS [% HLS]	6,7	3,9	3,6	5,4	4,2	6,6	4,0	6,8	3,9	3,9	3,6	7,6	3,7	4,7±1,3
MVS	3,3	3,3	3,2	3,4	3,2	3,3	3,3	3,4	3,3	3,3	2,6	3,5	3,3	3,3±0,2
MVS [% HLS]	0,092	0,070	0,071	0,066	0,067	0,071	0,069	0,071	0,067	0,067	0,055	0,074	0,070	0,067±0,015

T = Temperatur;

WK = Windkanal;

Δ = Differenz;

rH = relative Luftfeuchte;

Wind = Windgeschwindigkeit;

Rad. = Einstrahlung;

HLS = Haupttutstrom;

MVS = High-Volume Sampler;

MVS = Medium-volume Sampler

Tab. A-26: Windkanalexperiment mit [¹⁴C-U]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstaup von 10 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-L1): Fortsetzung der Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftsammelbedingungen nach der Nachapplikation.

Datum 2000	24./25.5.	25./26.5.	26./27.5.	27./28.5.	28./29.5.	29./30.5.	30./31.5.	31.5./1.6.	1.6./2.6.	2.6./3.6.	3.6./4.6.	4.6./5.6.	5.6./6.6.	6.6./7.6.	Mittelwerte des Experiments
Tage nach Applikation	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	
TLuft außen	15,8±1,4	12,9±3,3	17,8±3,5	13,9±2,1	11,5±3,3	11,5±3,3	12,0±2,7	16,3±3,9	19,4±5,1	22,2±6,8	23,9±6,4	18,9±3,5	13,8±3,1	14,6±2,8	16,4±3,8
TLuft WT Eingang	15,4±1,4	11,9±2,6	16,8±2,8	13,1±1,2	10,6±3,0	10,7±2,5	11,5±2,1	15,1±2,5	18,4±3,9	21,4±5,0	23,2±4,8	17,9±2,7	13,6±2,9	14,0±2,0	15,7±3,1
TLuft WT Ausgang	16,3±2,1	13,5±4,1	19,0±4,4	14,9±3,2	12,4±4,5	13,0±4,7	12,9±3,5	17,8±5,2	21,2±6,3	24,2±7,5	25,8±7,3	19,9±2,6	14,5±3,6	15,6±3,7	17,7±5,0
Tmittel	15,8±1,6	12,7±3,3	17,9±3,4	14,0±2,1	11,5±3,8	11,9±3,5	12,2±2,8	16,5±3,8	19,8±5,1	22,8±5,2	24,5±6,2	18,9±3,5	14,0±3,2	14,8±2,9	16,7±4,0
ΔTLuft WT außen	0,1±0,7	-0,1±0,8	0,1±1,0	0,1±0,8	0,5±1,0	0,3±1,2	0,2±0,8	0,1±1,3	0,4±1,2	0,5±1,4	0,6±1,2	-0,1±0,8	0,2±0,6	0,1±0,7	0,3±1,1
TBoden außen	15,0±1,2	13,2±2,4	17,8±3,5	13,7±2,4	12,0±2,5	12,6±2,5	12,8±1,5	15,9±2,7	17,3±2,7	20,4±3,5	22,5±3,3	18,4±2,2	15,4±1,9	15,4±2,0	16,3±2,7
TBoden WT	16,2±1,5	15,4±2,7	18,5±3,2	16,6±3,1	14,7±3,0	15,1±3,1	14,1±2,0	17,6±3,4	19,9±3,6	22,7±4,2	24,2±3,3	19,9±2,5	16,5±2,1	17,0±2,4	18,3±3,1
ΔTBoden WT außen	1,2	2,2	0,7	2,9	2,7	2,5	1,3	1,7	2,6	2,3	1,7	1,5	1,1	1,6	1,9
TBd.oberfläche WT	15,7±2,7	13,8±4,6	19,4±5,0	15,6±5,0	13,5±5,0	14,2±5,3	12,7±3,9	18,4±5,5	21,2±7,2	24,5±8,5	26,1±8,4	19,4±4,9	14,4±3,6	15,7±4,5	18,2±5,0
ΔTBd.oberfl. Tluft WT	-0,1	1,1	1,5	1,6	2,0	2,3	0,5	1,9	1,4	1,7	1,6	0,5	0,4	0,9	1,6
ΔTBd.oberfl. TBd. WT	-0,5	-1,6	0,9	-1,0	-1,2	-0,9	-1,4	0,8	1,3	1,8	1,9	-0,5	-2,1	-1,3	0,0
rH außen	78,9±7,0	67,6±5,3	49,3±10,3	48,9±5,7	64,8±1,1	68,9±17,4	75,2±15,4	56,6±17,1	62,1±15,7	61,8±16,5	60,4±18,2	67,5±11,5	80,1±9,4	70,7±5,3	64,2±12,6
rH WT Mittel	72,6±7,5	69,3±5,5	56,3±5,9	52,8±5,9	55,8±5,8	63,5±9,9	70,3±6,3	61,2±6,7	53,0±1,0	56,3±7,9	55,4±6,2	71±7,5	70,8±4,8	70,6±5,2	61,2±7,4
ΔrH WT außen	-6,3	1,7	7,0	3,9	-9,0	-5,4	-4,9	4,6	-9,1	-5,5	-5,0	3,5	-9,3	-0,1	-3,0
Wind 0,2 m	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0	0,5±0,0
Wind 0,02 m	0,15±0,03	0,14±0,02	0,16±0,04	0,15±0,03	0,15±0,04	0,15±0,04	0,14±0,02	0,16±0,05	0,17±0,05	0,17±0,05	0,17±0,05	0,15±0,02	0,14±0,01	0,15±0,02	0,16±0,04
Rad. Außen	60,4±84,1	97,9±133,5	174,2±251,7	130,9±196,7	124,7±173,4	146,7±205,2	87,3±132,5	183,7±235,8	169,2±198,3	204,1±298	203,4±253,9	108,1±151	58,4±75	116,2±172,1	128,3±174,5
Rad. WT Mittel	80,7±102,2	121,0±148,5	208,8±268,1	160,1±218,4	170,8±225,4	193,6±248,4	112,1±154,1	234,3±281,1	227,6±280,1	258,8±302,5	278,3±310,3	128,4±171,3	79,7±104,4	144±198,7	172,0±217
ΔRad. WT außen	20,3	23,1	34,6	29,2	46,1	44,9	24,8	50,6	58,5	54,9	74,8	20,2	21,3	27,8	-43,6
HLS	281,7	295,5	274,3	299,8	285,7	290,4	278,6	289,3	272,5	310,6	279,2	280,7	290,0	273,8	283,7±17,2
HVS	12,3	10,8	13,4	11,2	17,4	10,3	12,9	10,6	11,8	11,9	22,5	10,4	12,7	12,1	13,3±3,6
HVS	4,4	3,7	4,9	3,7	6,1	3,5	4,6	3,7	4,3	3,8	8,1	3,7	4,4	4,4	4,7±1,3
MVS	3,3	2,5	3,3	3,3	3,3	3,3	3,4	3,3	3,3	3,4	3,3	3,3	3,3	3,5	3,3±0,2
MVS	0,070	0,050	0,072	0,066	0,069	0,068	0,073	0,068	0,072	0,066	0,070	0,070	0,073	0,070	0,067±0,015

T = Temperatur;

WK = Windkanal;

Δ = Differenz;

rH = relative Luftfeuchte;

Wind = Windgeschwindigkeit;

HLS = Hauptluftstrom;

MVS = Medium-volume Sampler

Rad. = Einstrahlung;

HVS = High-Volume Sampler;

Tab. A-32: Schadstoffverteilung von MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstau von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S1): Tagesmittelwerte der Gaskonzentrationen.

Datum 1999		3.8./4.8.	4./5.8.	5./6.8.	6./7.8.	7./8.8.	8./9.8.	9./10.8.	10./11.8.	11./12.8.	12./13.8.	13./14.8.	14./15.8.	15./16.8.	16./17.8.	17./18.8.	18./19.8.	Mittelwerte des Experiments
Tage nach Applikation		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Menge an MTBE (1 Qualifier, AMU=57)	[ng TDS ⁻¹]	181±242	521±366	17,1±12,1	5,9±1,6	12,4±2,3	479±440	28,1±6,0	37,2±33,6	13,4±13,8	109,7±69,5	29,2±18,0	79,88	49,3±18,2	53,9±20,3	0,0±0,0	153±240	133±380
Anzahl der TDS mit nachweisbaren MTBE		7	5	7	2	6	5	5	4	4	3	3	1	3	4	0	6	4
Konzentration in der Luft	[ng L _{Luft} ⁻¹]	13,1±17,5	37,7±66,9	1,3±0,9	0,4±0,1	0,9±0,2	34,6±31,7	2,0±0,6	2,7±2,2	0,97±1,0	7,9±5,0	2,1±1,3	5,77	3,6±1,3	3,9±1,5	0,0±0,0	11,2±7,7	9,6±23,9
Transport aus dem Boden in Atmosphäre	[µg m ² h ⁻¹]	2,5±3,3	7,1±13,2	0,2±0,2	0,08±0,02	0,17±0,03	6,5±6,0	0,38±0,1	0,51±0,42	0,18±0,19	1,5±0,95	0,40±0,25	1,09	0,67±0,25	0,74±0,28	0,0±0,0	2,1±3,29	1,82±4,51
Menge an MTBE (2 Qualifier, AMU=57,43)	[ng TDS ⁻¹]	181±242	632±1077	20,5±10,5	0,0±0,0	20,9±21,1	479±440	33,1±6,1	14,9±11,7	22,0±16,3	149,4±14,6	8,41	0,0±0,0	32,52	47,9±0,0	0,0±0,0	337±425	210±430
Anzahl der TDS mit nachweisbaren MTBE		7	4	3	0	2	5	3	2	2	2	1	0	1	2	0	2	2
Konzentration in der Luft	[ng L _{Luft} ⁻¹]	13,1±17,5	45,8±78,0	1,5±0,8	0,0±0,0	1,5±1,5	34,6±31,7	2,4±0,3	1,1±0,8	1,6±1,2	10,8±1,0	0,60	0,0±0,0	2,35	3,4±0,0	0,0±0,0	24,8±71,3	15,2±31,1
Transport aus dem Boden in Atmosphäre	[µg m ² h ⁻¹]	2,5±3,3	8,6±14,7	0,3±0,1	0,0±0,0	0,3±0,3	6,5±6,0	0,45±0,06	0,20±0,16	0,30±0,22	2,04±0,20	0,11	0,0±0,0	0,44	0,66±0,0	0,0±0,0	4,6±5,8	2,87±5,87
Volumenstrom	[L min ⁻¹]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Volumen pro Probe	[L]	13,8±0,1	13,8±0,0	13,8±0,1	13,8±0,1	13,8±0,1	13,9±0,1	13,8±0,1	13,8±0,0	13,8±0,1	13,9±0,0	13,8±0,1	13,8±0,1	13,8±0,1,0	13,9±0,1	13,8±0,1	13,9±0,1	13,8±0,0
Gesamtvolumen	[L]	138,3	138,3	138,3	138,4	138,4	138,5	138,2	138,3	138,4	138,6	138,2	138,3	138,4	138,9	138,1	138,5	138,4±0,2

TDS = Thermodesorptionsrohr (Beladungszeit ca. 240 min mit 100 ml min⁻¹)

Tab. A-33: Zweiter Säulenversuch mit [α,α'-¹⁴C]-MTBE nach Grundwasserkontamination: Grundwasseranstau von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S2): Mittelwerte des klimatischen Szenarios und der Luftsammelbedingungen.

Datum 2000	13./14.4.	14./15.4.	15./16.4.	16./17.4.	17./18.4.	18./19.4.	19./20.4.	20./21.4.	21./22.4.	22./23.4.	23./24.4.	24./25.4.	25./26.4.	26./27.4.	Mittelwerte des Experiments
Tage nach Applikation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
T Luft über dem Boden [°C]	20,9±0,3	20,7±0,2	20,7±0,1	20,1±0,2	20,1±0,2	20,8±0,2	20,8±0,2	20,9±0,1	20,8±0,1	20,8±0,0	20,8±0,1	20,9±0,1	21,0±0,2	21,0±0,1	20,7±0,3
T Aussenluft [°C]	22,1±0,3	22,0±0,2	22,0±0,1	22,1±0,2	22,1±0,2	22,1±0,2	22,0±0,2	22,1±0,2	22,1±0,2	22,0±0,1	22,0±0,1	22,0±0,2	22,1±0,3	22,2±0,3	22,1±0,1
T Boden (2 cm) [°C]	21,4±0,3	21,2±0,2	21,2±0,2	21,3±0,3	21,3±0,3	21,3±0,2	21,2±0,2	21,3±0,2	21,2±0,1	21,2±0,1	21,2±0,1	20,4±0,1	21,4±0,2	21,4±0,2	21,2±0,2
T Grundwasser [°C]	10,7±0,0	10,7±0,0	10,5±0,1	10,6±0,1	10,4±0,1	10,4±0,0	10,3±0,0	10,3±0,0	10,3±0,0	10,5±0,2	10,5±0,2	18,0±3,2	10,5±0,5	10,4±0,1	10,5±0,2 ^①
T Säulenausgang [°C]	22,7±0,3	22,4±0,2	22,3±0,2	22,5±0,2	22,4±0,2	22,4±0,2	22,4±0,2	22,5±0,2	22,4±0,2	22,4±0,2	22,4±0,2	22,4±0,2	22,5±0,2	22,6±0,2	22,5±0,1
rH Säulenausg. [%]	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100±0,0	100,0±0,0
T Luft nach Luftfeuchter [°C]	23,9±1,1	23,2±1,0	23,1±1,2	23,2±1,2	23,3±0,8	23,3±0,9	23,0±0,9	23,4±1,2	23,4±1,3	23,2±1,1	22,7±0,8	22,7±0,7	23,1±0,7	23,0±0,5	23,2±0,3
rH nach Luftfeuchter [%]	23,9±1,1	40,2±0,4	40,6±0,5	40,8±0,3	40,7±0,5	41,0±0,5	41,2±0,5	41,2±0,6	41,5±0,5	41,7±0,4	42,2±0,4	42,1±0,4	41,6±0,6	41,6±0,6	40,0±4,7
T Luft Aussen [°C]	23,3±0,3	23,1±0,4	23,0±0,1	23,1±0,3	23,2±0,3	23,2±0,3	23,1±0,3	23,3±0,3	23,2±0,4	23,3±0,4	23,1±0,4	23,1±0,4	23,5±0,4	23,4±0,3	23,2±0,1
rH Aussen [%]	88,1±3,4	86,1±4,1	85,9±2,7	85,2±2,2	89,9±3,4	87,6±3,8	92,5±2,7	84,0±5,3	88,8±0,4	100±0,0	100±0,0	95,9±1,7	94,6±2,2	100±0,0	91,7±6,2
Volumenstrom [L min ⁻¹]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Volumen pro Probe [L]	13,8±0,1	13,8±0,0	13,8±0,0	13,8±0,1	13,9±0,1	13,9±0,0	13,8±0,0	13,8±0,1	13,8±0,1	13,9±0,0	13,9±0,1	13,9±0,1	13,8±0,0	13,8±0,1	13,9±0,1
Gesamt volumen [L]	138,4	138,5	138,4	138,3	138,7	138,7	138,4	138,5	138,4	138,6	138,9	138,8	138,3	138,4	138,5

T = Temperatur;

^① = ohne die Messwerte von Tag 12

rH = relative Luftfeuchte;

Tab. A-34: Schadstoffverteilung von [α,α' - ^{14}C]-MTBE nach Grundwasserkontamination im zweiten Säulenversuch: Grundwasseranstau von 5 cm an einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-S2): Tagesmittelwerte der Gaskonzentrationen.

Datum 2000	13./14.4.	14./15.4.	15./16.4.	16./17.4.	17./18.4.	18./19.4.	19./20.4.	20./21.4.	21./22.4.	22./23.4.	23./24.4.	24./25.4.	25./26.4.	26./27.4.	Mittelwerte des Experiments
Tage nach Applikation	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	
Menge an MTBE (1 Qualifier, AMU=57) [ng TDS ⁻¹]	7,4±0,0	0,0±0,0	6,12±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	6,54±0,0	5,86±0,0	0,0±0,0	6,42±0,0	25,92±8,6	0,0±0,0	0,0±0,0	7,04±1,5
Anzahl der TDS mit nachweisbaren MTBE	1	0	1	0	0	0	0	1	1	0	1	2	0	0	1
Konzentration in der Luft [ng L _{Luft} ⁻¹]	0,51±0,0	0,0±0,0	0,44±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,47±0,0	0,42±0,0	0,0±0,0	0,46±0,0	0,63±0,18	0,0±0,0	0,0±0,0	0,51±0,11
Transport aus dem Boden in Atmosphäre [µg m ⁻² h ⁻¹]	0,10±0,0	0,0±0,0	0,08±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,09±0,0	0,08±0,0	0,0±0,0	0,09±0,0	0,12±0,03	0,0±0,0	0,0±0,0	0,96±0,02
Menge an MTBE (2 Qualifier, AMU=57,43) [ng TDS ⁻¹]	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	10,4±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	10,4±0,0
Anzahl der TDS mit nachweisbaren MTBE	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0	0	0
Konzentration in der Luft [ng L _{Luft} ⁻¹]	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,76±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,76±0,0
Transport aus dem Boden in Atmosphäre [µg m ⁻² h ⁻¹]	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,14±0,0	0,0±0,0	0,0±0,0	0,14±0,0
Volumenstrom [L min ⁻¹]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Volumen pro Probe [L]	13,8±0,1	13,8±0,0	13,8±0,1	13,8±0,1	13,9±0,1	13,9±0,0	13,8±0,0	13,8±0,1	13,8±0,1	13,9±0,0	13,9±0,1	13,9±0,0	13,8±0,0	13,8±0,1	13,9±0,1
Gesamtvolumen [L]	138,4	138,5	138,4	138,3	138,7	138,7	138,4	138,5	138,4	138,6	138,9	138,8	138,3	138,4	138,5

Tab. A-35: Tabellarische Aufstellung der Radioaktivitätsverteilung in der Abbaustudie 1 von [α, α' - ^{14}C]-MTBE in verschiedenen Böden und Bodenfeuchten (MTBE-A1).

Tage nach Applikation	Variante	Extrahierbares ^{14}C -MTBE Aktivität [Bq]	% AR	Nicht extrahierte Radioaktivität Aktivität [Bq]	% AR	Verflüchtigtes ^{14}C -MTBE Aktivität [Bq]	% AR	$^{14}\text{CO}_2$ Aktivität [Bq]	% AR
0	KSF	105642,31	99,68±0,00	335,10	0,32±0,00	n. d.	0,00±0,00	n. d.	0,00±0,00
0	FF	97858,71	98,44±0,03	1554,27	1,56±0,00	n. d.	0,00±0,00	n. d.	0,00±0,00
0	KST	91288,33	99,75±0,05	222,87	0,25±0,00	n. d.	0,00±0,00	n. d.	0,00±0,00
0	FT	98878,20	98,26±0,32	1718,20	1,74±0,00	n. d.	0,00±0,00	n. d.	0,00±0,00
0	TB	112742,74	99,28±0,23	752,33	0,72±0,00	n. d.	0,00±0,00	n. d.	0,00±0,00
3	KSF	12221,73	7,47±1,21	434,87	0,27±0,01	150241,57	92,25±1,22	12,46	0,01±0,00
3	FF	1963,44	1,27±0,89	1234,73	0,81±0,13	149857,12	97,66±0,77	401,13	0,26±0,05
3	KST	1789,90	1,11±0,04	318,33	0,20±0,01	158586,87	98,68±0,05	13,65	0,01±0,00
3	FT	475,26	0,31±0,01	1083,53	0,72±0,15	150087,23	98,71±0,20	383,67	0,25±0,04
3	TB	715,00	0,49±0,06	441,13	0,30±0,03	145262,69	98,83±0,06	556,31	0,38±0,05
8	KSF	1424,34	0,93±0,48	540,47	0,36±0,03	150105,67	98,58±0,30	195,88	0,13±0,21
8	FF	624,31	0,69±0,43	1373,07	1,43±0,62	106610,42	96,85±1,65	944,32	1,03±0,61
8	KST	1329,22	0,86±0,01	450,80	0,29±0,05	152888,87	98,84±0,00	14,59	0,01±0,01
8	FT	455,39	0,22±0,01	1503,73	0,74±0,29	198506,47	98,47±0,26	1144,66	0,57±0,02
8	TB	417,70	0,18±0,15	525,90	0,22±0,19	1668418,00	98,99±0,35	1015,11	0,61±0,09
10	KSF	1353,02	0,78±0,31	581,73	0,33±0,06	172881,80	98,84±0,32	90,03	0,05±0,04
10	FF	542,58	0,33±0,03	1297,73	0,78±0,09	162130,73	98,30±0,19	971,63	0,59±0,16
10	KST	722,48	0,43±0,19	382,93	0,23±0,01	168447,35	99,29±0,15	93,15	0,05±0,05
10	FT	230,11	0,14±0,01	1379,33	0,85±0,13	159522,53	98,26±0,20	1214,44	0,75±0,11
10	TB	337,59	0,21±0,00	538,73	0,34±0,00	159801,13	98,99±0,36	752,44	0,46±0,36
18	KSF	478,69	0,30±0,05	360,80	0,22±0,06	1630363,00	99,27±0,04	336,22	0,21±0,14
18	FF	242,22	0,16±0,00	1558,07	1,01±0,09	151814,13	98,49±0,17	529,93	0,34±0,22
18	KST	247,50	0,15±0,01	376,47	0,23±0,02	163562,93	99,36±0,04	436,43	0,27±0,14
18	FT	152,54	0,10±0,01	1247,87	0,84±0,06	147547,40	98,89±0,07	256,65	0,17±0,01
18	TB	258,37	0,22±0,01	436,50	0,36±0,03	118840,40	99,14±0,11	341,53	0,28±0,16

KSF = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierte sterile Kontrolle bei 80% Wk_{max} Bodenfeuchte

FF = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierte natürlicher Boden bei 80% Wk_{max} Bodenfeuchte

KST = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierte sterile Kontrolle bei 40% Wk_{max} Bodenfeuchte

FT = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierte natürlicher Boden bei 40% Wk_{max} Bodenfeuchte

TB = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierter Auengley bei 40% Wk_{max} Bodenfeuchte

Tab. A-36: Tabellarische Aufstellung der Radioaktivitätsverteilung in der Abbaustudie 2 von [α, α' - ^{14}C]-MTBE in einer pseudovergleyten sauren Braunerde (MTBE-A2) bei einer Bodenfeuchte von 80 % $W_{k_{\max}}$.

Tage nach Applikation	Variante	Extrahierbares ^{14}C -MTBE		Nicht extrahierte Radioaktivität		Verflüchtigtes ^{14}C -MTBE		$^{14}\text{CO}_2$	
		Aktivität [Bq]	% AR	Aktivität [Bq]	% AR	Aktivität [Bq]	% AR	Aktivität [Bq]	% AR
0	KSF	144203,85	99,99 $\pm$ 0,00	15,43	0,01 $\pm$ 0,00	0	0,00 $\pm$ 0,00	0	0,00 $\pm$ 0,00
0	FF	146646,27	99,97 $\pm$ 0,00	40,29	0,03 $\pm$ 0,00	0	0,00 $\pm$ 0,00	0	0,00 $\pm$ 0,00
0,3	KSF	90219,68	49,28 $\pm$ 6,18	17,80	0,01 $\pm$ 0,00	93250,30	50,71 $\pm$ 11,70	11,53	0,01 $\pm$ 0,00
0,3	FF	89761,63	54,52 $\pm$ 2,74	45,27	0,03 $\pm$ 0,00	74944,08	45,40 $\pm$ 5,89	86,45	0,05 $\pm$ 0,02
1	KSF	58853,18	29,98 $\pm$ 1,43	17,89	0,01 $\pm$ 0,00	137301,46	70,00 $\pm$ 6,74	14,62	0,01 $\pm$ 0,00
1	FF	46897,10	27,71 $\pm$ 3,1	45,42	0,03 $\pm$ 0,00	122199,38	72,20 $\pm$ 1,44	105,75	0,06 $\pm$ 0,00
2	KSF	23192,52	12,71 $\pm$ 2,16	17,71	0,01 $\pm$ 0,00	159846,21	87,27 $\pm$ 6,88	15,42	0,01 $\pm$ 0,00
2	FF	20759,42	13,68 $\pm$ 1,21	50,12	0,03 $\pm$ 0,01	132044,73	86,01 $\pm$ 17,92	418,23	0,28 $\pm$ 0,02
3	KSF	11443,75	6,59 $\pm$ 3,48	14,80	0,01 $\pm$ 0,00	161377,37	93,38 $\pm$ 5,03	43,70	0,03 $\pm$ 0,02
3	FF	5436,02	3,51 $\pm$ 0,12	38,49	0,03 $\pm$ 0,00	148821,52	96,06 $\pm$ 8,72	621,40	0,41 $\pm$ 0,05
4	KSF	2893,49	1,47 $\pm$ 0,06	19,93	0,01 $\pm$ 0,01	193551,10	98,50 $\pm$ 10,59	35,72	0,02 $\pm$ 0,01
4	FF	2896,91	1,96 $\pm$ 0,35	48,51	0,03 $\pm$ 0,00	146466,39	97,52 $\pm$ 21,45	699,20	0,49 $\pm$ 0,07
8	KSF	1402,82	1,06 $\pm$ 0,32	15,59	0,01 $\pm$ 0,00	137264,09	98,87 $\pm$ 30,81	75,91	0,06 $\pm$ 0,05
8	FF	1123,69	0,96 $\pm$ 0,03	54,74	0,05 $\pm$ 0,00	114569,43	98,03 $\pm$ 1,14	1121,76	0,96 $\pm$ 0,01
101	KSF	638,48	0,49 $\pm$ 0,00	23,07	0,02 $\pm$ 0,00	129442,18	99,16 $\pm$ 0,0	431,12	0,33 $\pm$ 0,00
101	FF	126,08	0,09 $\pm$ 0,00	54,83	0,04 $\pm$ 0,00	139056,98	98,28 $\pm$ 0,00	2257,55	1,60 $\pm$ 0,00

KSF = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierte sterile Kontrolle bei 80% $W_{k_{\max}}$ Bodenfeuchte

FF = [α, α' - ^{14}C]-MTBE kontaminierter natürlicher Boden bei 80% $W_{k_{\max}}$ Bodenfeuchte

1. **Energiemodelle in der Bundesrepublik Deutschland. Stand der Entwicklung**
IKARUS-Workshop vom 24. bis 25. Januar 1996
herausgegeben von S. Molt, U. Fahl (1997), 292 Seiten
ISBN: 3-89336-205-3
2. **Ausbau erneuerbarer Energiequellen in der Stromwirtschaft**
Ein Beitrag zum Klimaschutz
Workshop am 19. Februar 1997, veranstaltet von der Forschungszentrum Jülich GmbH und der Deutschen Physikalischen Gesellschaft
herausgegeben von J.-Fr. Hake, K. Schultze (1997), 138 Seiten
ISBN: 3-89336-206-1
3. **Modellinstrumente für CO₂-Minderungsstrategien**
IKARUS-Workshop vom 14. bis 15. April 1997
herausgegeben von J.-Fr. Hake, P. Markewitz (1997), 284 Seiten
ISBN: 3-89336-207-X
4. **IKARUS-Datenbank - Ein Informationssystem zur technischen, wirtschaftlichen und umweltrelevanten Bewertung von Energietechniken**
IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien
Abschlußbericht Teilprojekt 2 „Datenbank“
H.-J. Laue, K.-H. Weber, J. W. Tepel (1997), 90 Seiten
ISBN: 3-89336-214-2
5. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 1. Szenarien und Maßnahmen zur Minderung von CO₂-Emissionen in Deutschland bis zum Jahre 2005
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 410 Seiten
ISBN: 3-89336-215-0
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 2. Emissionsminderungsmaßnahmen für Treibhausgase, ausgenommen energiebedingtes CO₂
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1997), 110 Seiten
ISBN: 3-89336-216-9

7. **Modelle für die Analyse energiebedingter Klimagasreduktionsstrategien**
IKARUS. Instrumente für Klimagas-Reduktionsstrategien
Abschlußbericht Teilprojekt 1 „Modelle“
P. Markewitz, R. Heckler, Ch. Holzapfel, W. Kuckshinrichs, D. Martinsen,
M. Walbeck, J.-Fr. Hake (1998), VI, 276 Seiten
ISBN: 3-89336-220-7
8. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 3. Methodik-Leitfaden für die Wirkungsabschätzung von Maßnahmen zur Emissionsminderung
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1998), VIII, 95 Seiten
ISBN: 3-89336-222-3
9. **Horizonte 2000**
6. Wolfgang-Ostwald-Kolloquium der Kolloid-Gesellschaft
3. Nachwuchstage der Kolloid- und Grenzflächenforschung
Kurzfassungen der Vorträge und Poster
zusammengestellt von F.-H. Haegel, H. Lewandowski, B. Krah-Urban (1998),
150 Seiten
ISBN: 3-89336-223-1
10. **Windenergieanlagen - Nutzung, Akzeptanz und Entsorgung**
von M. Kleemann, F. van Erp, R. Kehrbaum (1998), 59 Seiten
ISBN: 3-89336-224-X
11. **Policy Scenarios for Climate Protection**
Study on Behalf of the Federal Environmental Agency
Volume 4. Methodological Guideline for Assessing the Impact of Measures for Emission Mitigation
edited by G. Stein, B. Strobel (1998), 103 pages
ISBN: 3-89336-232-0
12. **Der Landschaftswasserhaushalt im Flußeinzugsgebiet der Elbe**
Verfahren, Datengrundlagen und Bilanzgrößen
Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im
Flußeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 1.
von R. Kunkel, F. Wendland (1998), 110 Seiten
ISBN: 3-89336-233-9

13. **Das Nitratabbauvermögen im Grundwasser des Elbeeinzugsgebietes**
Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im
Flußeeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 2.
von F. Wendland, R. Kunkel (1999), 166 Seiten
ISBN: 3-89336-236-3

14. **Treibhausgasminderung in Deutschland zwischen nationalen Zielen und
internationalen Verpflichtungen**
IKARUS-Workshop am 27.05.1998, Wissenschaftszentrum Bonn-Bad
Godesberg. Proceedings
herausgegeben von E. Läge, P. Schaumann, U. Fahl (1999), ii, VI, 146 Seiten
ISBN: 3-89336-237-1

15. **Satellitenbildauswertung mit künstlichen Neuronalen Netzen zur
Umweltüberwachung**
Vergleichende Bewertung konventioneller und Neuronaler Netzwerkalgorithmen
und Entwicklung eines integrierten Verfahrens
von D. Klaus, M. J. Canty, A. Poth, M. Voß, I. Niemeyer und G. Stein (1999),
VI, 160 Seiten
ISBN: 3-89336-242-8

16. **Volatile Organic Compounds in the Troposphere**
Proceedings of the Workshop on Volatile Organic Compounds in the
Troposphere held in Jülich (Germany) from 27 – 31 October 1997
edited by R. Koppmann, D. H. Ehhalt (1999), 208 pages
ISBN: 3-89336-243-6

17. **CO₂-Reduktion und Beschäftigungseffekte im Wohnungssektor durch das
CO₂-Minderungsprogramm der KfW**
Eine modellgestützte Wirkungsanalyse
von M. Kleemann, W. Kuckshinrichs, R. Heckler (1999), 29 Seiten
ISBN: 3-89336-244-4

18. **Symposium über die Nutzung der erneuerbaren Energiequellen Sonne und
Wind auf Fischereischiffen und in Aquakulturbetrieben**
Symposium und Podiumsdiskussion, Izmir, Türkiye, 28.-30.05.1998.
Konferenzbericht
herausgegeben von A. Özdamar, H.-G. Groehn, K. Ülgen (1999), IX, 245 Seiten
ISBN: 3-89336-247-9

19. **Das Weg-, Zeitverhalten des grundwasserbürtigen Abflusses im Elbeeinzugsgebiet**
Analyse von Wasserhaushalt, Verweilzeiten und Grundwassermilieu im Flußeinzugsgebiet der Elbe (Deutscher Teil). Abschlußbericht Teil 3.
von R. Kunkel, F. Wendland (1999), 122 Seiten
ISBN: 3-89336-249-5

20. **Politiksznarien für den Klimaschutz**
Untersuchungen im Auftrag des Umweltbundesamtes
Band 5. Szenarien und Maßnahmen zur Minderung von CO₂-Emissionen in Deutschland bis 2020
herausgegeben von G. Stein, B. Strobel (1999), XII, 201 Seiten
ISBN: 3-89336-251-7

21. **Klimaschutz durch energetische Sanierung von Gebäuden. Band 1**
von J.-F. Hake, M. Kleemann, G. Kolb (1999), 216 Seiten
ISBN: 3-89336-252-2

22. **Electroanalysis**
Abstracts of the 8th International Conference held from 11 to 15 June 2000 at the University of Bonn, Germany
edited by H. Emons, P. Ostapczuk (2000), ca. 300 pages
ISBN: 3-89336-261-4

23. **Die Entwicklung des Wärmemarktes für den Gebäudesektor bis 2050**
von M. Kleemann, R. Heckler, G. Kolb, M. Hille (2000), II, 94 Seiten
ISBN: 3-89336-262-2

24. **Grundlegende Entwicklungstendenzen im weltweiten Stoffstrom des Primäraluminiums**
von H.-G. Schwarz (2000), XIV, 127 Seiten
ISBN: 3-89336-264-9

25. **Klimawirkungsforschung auf dem Prüfstand**
Beiträge zur Formulierung eines Förderprogramms des BMBF
Tagungsband des Workshop „Klimaforschung“, Jülich, vom 02. bis 03.12.1999
von J.-Fr. Hake, W. Fischer (2000), 150 Seiten
ISBN: 3-89336-270-3

26. **Energiezukunft 2030**
Schlüsseltechnologien und Techniklinien
Beiträge zum IKARUS-Workshop 2000 am 2./3. Mai 2000
herausgegeben von U. Wagner, G. Stein (2000), 201 Seiten
ISBN: 3-89336-271-1

27. **Der globale Wasserkreislauf und seine Beeinflussung durch den Menschen**
Möglichkeiten zur Fernerkundungs-Detektion und -Verifikation
von D. Klaus und G. Stein (2000), 183 Seiten
ISBN: 3-89336-274-6

28. **Satelliten und nukleare Kontrolle**
Änderungsdetektion und objektorientierte, wissensbasierte Klassifikation von
Multispektralaufnahmen zur Unterstützung der nuklearen Verifikation
von I. Niemeyer (2001), XIV, 206 Seiten
ISBN: 3-89336-281-9

29. **Das hydrologische Modellsystem J2000**
Beschreibung und Anwendung in großen Flußgebieten
von P. Krause (2001), XIV, 247 Seiten
ISBN: 3-89336-283-5

30. **Aufwands- und ergebnisrelevante Probleme der Sachbilanzierung**
von G. Fleischer, J.-Fr. Hake (2002), IV, 64 Blatt
ISBN: 3-89336-293-2

31. **Nachhaltiges Management metallischer Stoffströme**
Indikatoren und deren Anwendung
Workshop, 27.-28.06.2001 im Congresszentrum Rolduc, Kerkrade (NL)
herausgegeben von W. Kuckshinrichs, K.-L. Hüttner (2001), 216 Seiten
ISBN: 3-89336-296-7

32. **Ansätze zur Kopplung von Energie- und Wirtschaftsmodellen zur
Bewertung zukünftiger Strategien**
IKARUS-Workshop am 28. Februar 2002, BMWi, Bonn. Proceedings
herausgegeben von S. Briem, U. Fahl (2003), IV, 184 Seiten
ISBN: 3-89336-321-1

33. **TRACE. Tree Rings in Archaeology, Climatology and Ecology**
Volume 1: Proceedings of the Dendrosymposium 2002,
April 11th – 13th 2002, Bonn/Jülich, Germany
edited by G. Schleser, M. Winiger, A. Bräuning et al., (2003), 135 pages, many
partly coloured illustrations
ISBN: 3-89336-323-8

34. **Klimaschutz und Beschäftigung durch das KfW-Programm zur CO₂-
Minderung und das KfW-CO₂-Gebäudesanierungsprogramm**
von M. Kleemann, R. Heckler, A. Kraft u. a., (2003), 53 Seiten
ISBN: 3-89336-326-2

35. **Klimaschutz und Klimapolitik: Herausforderungen und Chancen**
Beiträge aus der Forschung
herausgegeben von J.-Fr. Hake, K. L. Hüttner (2003), III, 231 Seiten
ISBN: 3-89336-327-0

36. **Umweltschutz und Arbeitsplätze, angestoßen durch die Tätigkeiten des
Schornsteinfegerhandwerks**
Auswertung von Schornsteinfeger-Daten
von M. Kleemann, R. Heckler, B. Krüger (2003), VII, 66 Seiten
ISBN: 3-89336-328-9

37. **Die Grundwasserneubildung in Nordrhein-Westfalen**
von H. Bogen, R. Kunkel, T. Schöbel, H. P. Schrey, F. Wendland (2003), 148
Seiten
ISBN: 3-89336-329-7

38. **Dendro-Isotope und Jahrringbreiten als Klimaproxy der letzten 1200 Jahre
im Karakorumgebirge/Pakistan**
von K. S. Treydte (2003), XII, 167 Seiten
ISBN: 3-89336-330-0

39. **Das IKARUS-Projekt: Energietechnische Perspektiven für Deutschland**
herausgegeben von P. Markewitz, G. Stein (2003), ca. 300 Seiten
ISBN: 3-89336-333-5

40. **Umweltverhalten von MTBE nach Grundwasserkontamination**
von V. Linnemann (2003), XIV, 179 Seiten
ISBN: 3-89336-339-4



Forschungszentrum Jülich
in der Helmholtz-Gemeinschaft



Band / Volume 40
ISBN 3-89336-339-4

Umwelt
Environment