

Beitragsserien: Phytoremediation organischer Schadstoffe

Hrsg.: Stefan Trapp¹ und Ulrich Karlson²

¹ Miljø & Ressourcer, DTU, DK-2800 Kongens Lyngby, Dänemark

² Mikrobiel Ökologi & Bioteknologi, Danmarks Miljøundersøgelser, Postfach 358, DK-4000 Roskilde, Dänemark

Phytovolatilisation organischer Chemikalien

Oliver Baeder-Bederski-Anteda

Korrespondenzadresse: Oliver Baeder-Bederski-Anteda, Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH, Permoserstr. 15, D-04318 Leipzig; e-mail: bederski@san.ufz.de

DOI: <http://dx.doi.org/10.1065/uwsf2001.11.073>

Zusammenfassung. Bei der Sanierung kontaminierter Böden und Wässer mit Hilfe von Pflanzen sind eine Vielzahl teilweise noch nicht quantifizierter Eliminationspfade wirksam. Unter 'Phytovolatilisation' versteht man die Emission meist organischer Stoffe aus den oberirdischen Teilen der Pflanze in die Atmosphäre. Damit werden alle Stoffe einbezogen, die über die Wurzel aufgenommen, teilweise transformiert und in den Spross transportiert werden. Die Phytovolatilisation ist vor allem bei der Elimination flüchtiger Stoffe oberflächennaher Kontaminationen von praktischem Interesse. In Gasaustausch-Experimenten wurde die Dynamik dieser Emissionen untersucht und an Hand eines Modells geprüft, welche Stoffe auf Grund ihrer physikalischen Eigenschaften durch Pflanzen emittiert werden können.

Schlagwörter: Emissionen; organische Schadstoffe; Phytoremediation; Phytovolatilisation

Abstract. Phytovolatilisation of Organic Chemicals (Series)

During the phytoremediation of contaminated soils and water, a multitude of pathways, partly not yet quantified, are activated. 'Phytovolatilisation' is considered to be a process, where primarily organic compounds are emitted from the above-ground sections of the plant into the atmosphere. Thus, all compounds are included which are taken up by the root, partly transformed within the roots and transported into the sprout.

The phytovolatilisation is particularly suitable for the elimination of volatile compounds in shallow groundwater contaminations. In gas exchange experiments, the dynamics of these emissions were examined and, on the basis of a model, the compounds which are preferentially emitted by plants due to their physical characteristics was estimated.

Keywords: Emissions; Phytoremediation; Phytovolatilization; VOC

Einführung

Obwohl die Elimination potenzieller Schadstoffe durch die pflanzliche Aufnahme schon in den 70er Jahren gegenüber dem mikrobiellen Abbau im Boden als gering eingeschätzt wurde (Felgner et al. 1967, Meißner & Friedmann 1968), rückte in den 90er Jahren die Phytovolatilisation flüchtiger Schadstoffe vor allem in das Blickfeld ökonomischen Interesses, da die Emission von Kontaminanten eine Beschleunigung der Schadstoffelimination bei der pflanzengestützten Sanierung kontaminierter Flächen versprach. Die Untersuchung der Phytovolatilisation scheiterte in der Vergangenheit oft an der zu hohen Nachweisgrenze der analytischen Methoden. Bei Untersuchungen mit empfindlicheren Methoden durch Einsatz von radioaktiv markierten Substanzen wurde meist nur die kumulative Schadstoffelimination durch Verflüchtigung erfasst, die nur begrenzt Rückschlüsse auf den Mechanismus dieser Emissionen zuließ. Experimentelles Ziel war deshalb die Bestimmung der spezifischen Emissionsraten in ihrer Dynamik. Berücksichtigt man die Atmosphäre als zusätzliches Kompartiment im System Pflanze-Boden, sind folgende Verteilungs- und Transportprozesse zu betrachten (Abb. 1):

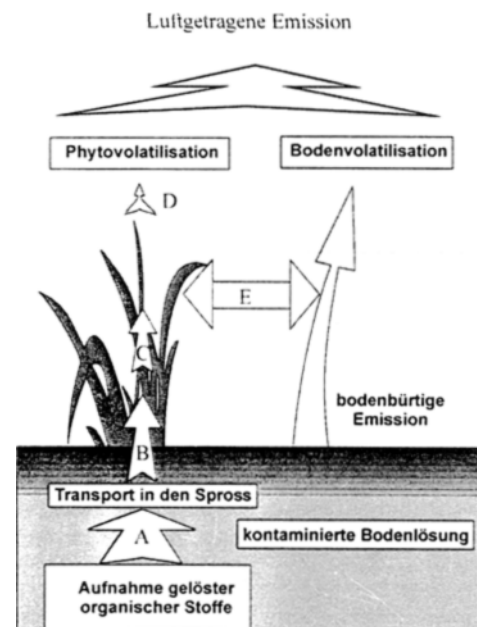


Abb. 1: Teilprozesse der Schadstoffverlagerung von einer bepflanzen Bodenfläche in die Atmosphäre

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

1 Material und Methoden

1.1 Gasaustauschkammer

Die Phytovolatilisation kann aufgrund der geringen Emissionsraten und der störenden Einflüsse anderer Emissionsquellen bislang quantitativ nur in präparierten Kammern vermessen werden. Die experimentellen Schwierigkeiten, die sich beim Einschluss lebender Pflanzen in Kammern ergeben, sind prinzipiell bekannt (Kreeb 1990). Bei der Untersuchung von Spurenemission aus Blättern erhöht sich der experimentelle Aufwand zusätzlich.

Die für diese Untersuchungen konstruierte Gasaustauschkammer besteht aus einer zweigeteilten Glasröhre (Höhe 1,20 m, Durchmesser 20 cm), in der die Pflanze von der Umgebungsluft abgeschlossen ist und als Hydrokultur in einer Nährlösung kultiviert wird (Abb. 2).

Ein Problem bei der Gestaltung der Gasaustauschkammern war die Trennung von Blatt- und Wurzelraum. Bei krautigen Pflanzen bereitet die luftdichte Trennung zwischen Blatt- und Wurzelraum Schwierigkeiten, da der Spross nicht verholzt ist und die Dichtung nicht durch mechanischen Druck vorgenommen werden kann. In der Folge wurde versucht, durch eine modifizierte Gasführung diese Trennung zu erreichen. Der Wurzelraum ist durch eine Paraffinschicht abgedeckt, die auf der Glaskugelschüttung aufliegt und keinen direkten Kontakt mit der kontaminierten Nährlösung hat. Ein Zusatz von flüssigem Paraffin senkt die Schmelztemperatur des Paraffingemisches, sodass man bei 40°C eine sehr dünnflüssige Schmelze erhält, die auch in schmale Zwischenräume eindringen kann. Da Paraffin selbst flüchtige organische Verbindungen emittieren bzw. absorbieren kann, ist diese Trennschicht nicht ideal. Ein optimaler Werkstoff mit ausreichender Plastizität, geringer Permeabilität und geringem Absorptionsvermögen für organische Stoffe und ohne toxische Eigenschaften gegenüber Pflanzen ist in der Literatur noch nicht benannt. Günstiger ist es jedoch, nach Möglichkeit Pflanzen mit verholztem Spross und regelmäßiger Geometrie für die Untersuchungen auszuwählen und eine luftdichte Abdichtung einzurichten.

Das Bodengefäß zur Aufnahme der Wurzeln ist mit 5-mm-Glaskugeln aufgefüllt. Zur Durchmischung wurde die Nährlösung im Wurzelraum im Kreislauf gepumpt.

Das Glasoberteil zum Einschluss des Blatttraumes ist mit einem Frischlufteinlass versehen. Die Glasinnenflächen wurden zur Verminderung von Adsorptionseffekten silyliert. Für die Frischluft wird adsorptiv und katalytisch von organischen Inhaltsstoffen gereinigte Druckluft verwendet. Durch eigene und beispielsweise durch die Arbeit von Orchard et

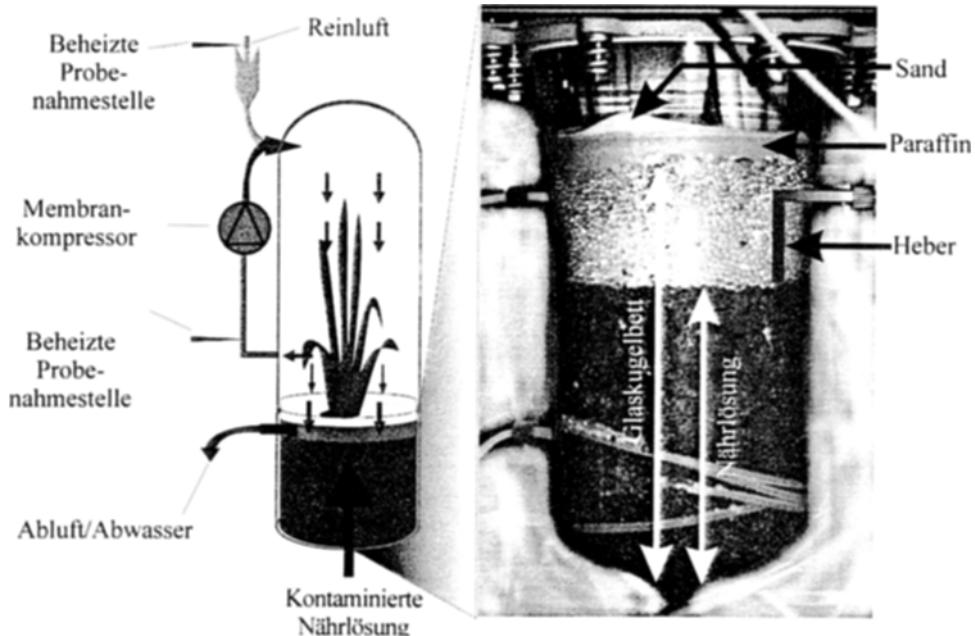


Abb. 2: Dynamische Gasaustauschkammer mit kontinuierlicher Dosierung kontaminierter Nährlösung

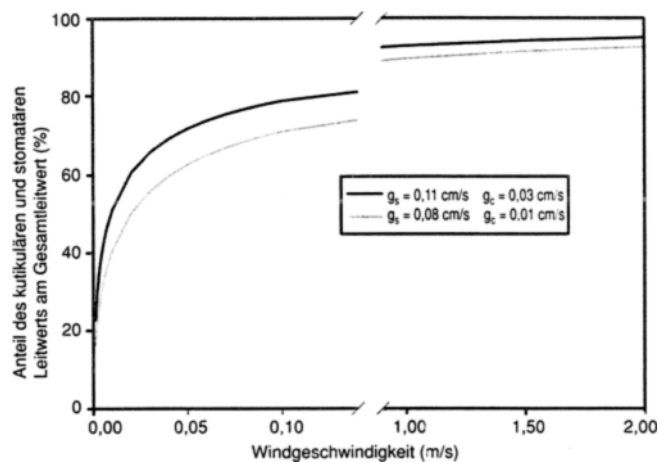


Abb. 3: Einfluss der Windgeschwindigkeit auf den Gesamtleitwert für Wasserdampf eines Blattes bei konstanten stomatären und kutikulären Leitwert

al. (2000) wurde deutlich, dass der Grenzschichtleitwert bei geringen Luftwechsellraten in der Kammer dominiert und damit der Stoffaustausch behindert wird. Bei einer bevorzugten Windrichtung zur Blattlängsachse kann der Grenzschichtleitwert abgeschätzt werden (Gates 80, S. 335).

In Abb. 3 ist beispielhaft für zwei stomatäre und kutikuläre Blattleitwerte der Einfluss der Windgeschwindigkeit auf den Gesamtleitwert dargestellt. In Gasaustauschkammern kann unterhalb einer bestimmten Windgeschwindigkeit ($< 1\text{ m/s}$) die Phytovolatilisationsrate systematisch unterschätzt werden. Aus diesem Grund wurde nachträglich die Luft im Blattraum durch einen externen Membrankompressor permanent im Kreislauf geführt (KNF Neuberger, 100 L/min, 0,5 kW). In den Versuchen wurde eine lineare Windgeschwindigkeit bis 0,06 m/s erreicht. Dies entspricht etwa 20% der in einem Pflanzenbestand gemessenen Windgeschwindigkeit bei einer Referenzwindgeschwindigkeit von 1,05 m/s (Ophoff 1998).

1.2 Analytik

Durch die Verdünnung der Phyllosphärenluft mit Frischluft sind äußerst geringe Analyt-Konzentrationen zu erwarten, die einen Anreicherungsschritt notwendig machen. Die Blatt-raumluft hatte eine durchschnittliche relative Luftfeuchte von 40–80%, sodass Wasser als Hauptkomponente von den Spuren organischer Stoffe abzutrennen war. Da das pflanzliche Kompartiment sehr reaktiv sein kann, können auch Metabolite emittiert werden. Um ein möglichst breites Spektrum an Inhaltsstoffen und Konzentrationen erfassen zu können, ist eine Anreicherung an unspezifischen, festen Adsorbentien die Methode der Wahl. Mit einem thermischen Desorptionsverfahren ist ein automatisierter Betrieb der Analytik zur Beobachtung der Tag/Nacht-Dynamik der Emissionsrate möglich. Für die automatisierte Probenahme und Auf-

konzentrierung wurde ein Anreicherungsgerät Preconcentrator 7000 angewendet (Entech Instruments Inc., Kalifornien, USA). Durch eine Temperaturbegrenzung der Desorptionsheizung auf 250°C konnten keine Kohlenstoffadsorbentien verwendet werden, sodass nur Tenax[®], ein poröses Polymer auf der Basis von 2,6-Diphenylphenol als Adsorbens in Frage kam. Führt man eine mehrstufige Anreicherung ein, können die Adsorptionsbedingungen weitestgehend unabhängig von den Erfordernissen der anreichernden Probenahme gestaltet werden. Der prinzipielle Aufbau ist in Abb. 4 dargestellt. Als 'Module' werden austauschbare Kammern bezeichnet, die mit Flüssigstickstoff bzw. einer elektrischen Heizung oder erhitzter Luft thermostatisiert werden.

Die Probeluft wird mit einer Vakuumpumpe über einen Massendurchflußregler und Volumenintegrator durch das glaskugelgefüllte Trap 1 in Modul 1 angesaugt. Dabei ist das Modul mit Flüssigstickstoff auf -150°C gekühlt, so dass bis auf Stickstoff, Sauerstoff und die Edelgase alle Komponenten ausfrieren. Nach diesem Schritt wird Trap 1 bei -150°C mit Helium gespült, um vor allem Sauerstoff zu entfernen. Bei geschlossenem Trap 1 wird die Temperatur in Modul 1 über 0°C (z.B. 20°C) angehoben, so dass der Hauptbestandteil Wasser flüssig vorliegt. Die bei dieser Temperatur flüchtigen Komponenten werden mit einem definierten Heliumstrom gestrippt und in den adsorbensgefüllten Trap 2 transferiert. Je nach gewählter Desorptionstemperatur und Dauer des Transfervorgangs bleibt ein großer Teil des Wassers in Modul 1 zurück. Durch die der adsorptiven Anreicherung vorgelagerte kryogene Anreicherung ergeben sich folgende Vorteile:

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

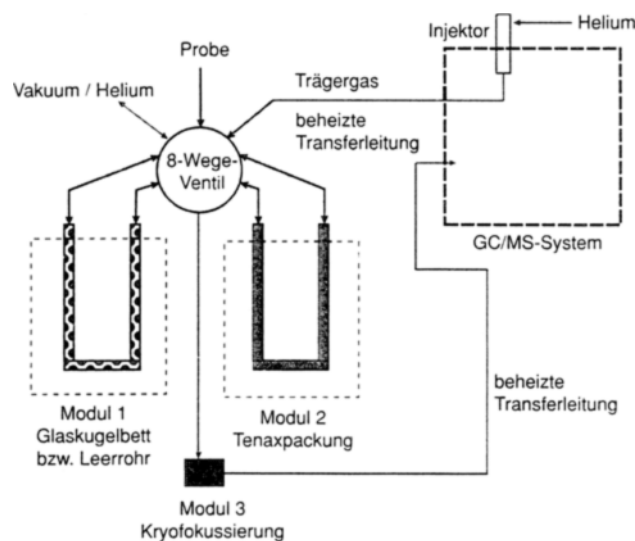


Abb. 4: Blockscha des Anreicherungsgerätes mit angeschlossenem Gaschromatographen

^{a)} 100% entspricht einem Gesamtleitwert ohne Grenzschichtwiderstand

- Wasser wird als Hauptkomponente effektiv vor der adsorptiven Anreicherung eliminiert.

Nach Adsorption in Trap 2 werden die Komponenten bei erhöhter Temperatur (z.B. 200°C) aus Trap 2 desorbiert und mit dem Helium-Trägergasstrom des Gaschromatographen auf dem zuvor gekühlten Trap 3 (z.B. -180°C) kryofokussiert. Zur Injektion der Probe auf die Trennkapillare wird Trap 3 mit heißer Luft innerhalb weniger Sekunden auf etwa 80–120°C aufgeheizt. Dazu strömt über ein Magnetventil im Ventilblock aufgeheizter Stickstoff in das Modul 3. Die Messungen und auch nachfolgende überschlägige Berechnungen zeigen, dass bei optimierter Anreicherungsmethode auch polare organische Stoffe wie 2,6-Dimethylphenol zu 95% wiedergefunden werden, während Wasser auf 2% abgereichert wird. Die so aufkonzentrierte Probe wurde mit Hilfe eines Helium-Trägergasstromes auf eine gaschromatographische Trennkapillare¹ aufgebracht und in einem Gaschromatographen HP 6890 mit einem angeschlossenen Quadrupol-Massenspektrometer (Fa. Hewlett Packard) analysiert. Das System wurde mit Hilfe einer Permeations-einrichtung kalibriert.

2 Versuchsprogramm

In zwei Versuchsreihen wurden auf die oben beschriebene Weise die Ausgasungen exponierter Pflanzen untersucht. Auf Grund ihrer Fähigkeit, auch in überstauten anaeroben Bodenschichten zu überleben und ihrer spezifisch hohen Transpirationsraten wurden so genannte Sumpfpflanzen (Helophyten) ausgewählt. Beispielhaft wurden die Pflanzen mit 2,6-Dimethylphenol (polar, geringe Flüchtigkeit) und den chlorierten Kohlenwasserstoffen Trichlorethylen, Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol (weniger polar, aber hohe Flüchtigkeit) exponiert (Tabelle 1).

3 Ergebnisse

3.1 Exposition einer Wasserminze mit 2,6-Dimethylphenol

Zu Beginn des Versuches wurden 317 mg 2,6-Dimethylphenol (26DMPh) in einem Vorratsbehälter von 30,8 L ge-

¹ z.B. DB1: Länge 30 m, Innendurchmesser 320 µm, Filmdicke 1 µm bzw. HP5: Länge 60 m, Innendurchmesser 320 µm, Filmdicke 0,5 µm

Tabelle 1: Versuchsbedingungen. ^a1. Versuchsphase, ^b2. Versuchsphase

Versuchspflanze	Wasserminze <i>Mentha aquatica</i>	Sumpfschwertlilie <i>Iris pseudacorus</i>
Blattfläche, einseitig [cm ²]	2030	4292
Kontaminanten	26DMPh	TCE, CB, 12DCB
Konzentration der Kontaminanten in der Nährlösung	10 mg/L zu Beginn	200 – 500 µg/L
Dosierung kontaminierter Nährlösung	einmalig (batch-Versuch)	kontinuierlich
Frischlufztzufuhr [L _N /min]	7,5	14,0 ^a / 4,5 ^b
Kreislaufuftstrom [L _N /min] im Blattraum	9,6	100
Beleuchtungszeit Leuchtstoffröhren [94 µmol/s m ²]	7:00 - 22:00	7:00-22:00
Beleuchtungszeit Metalldampflampe [304 µmol/s m ²]	9:00 - 20:00	9:00-20:00
Kammerdurchmesser [cm]	12	20

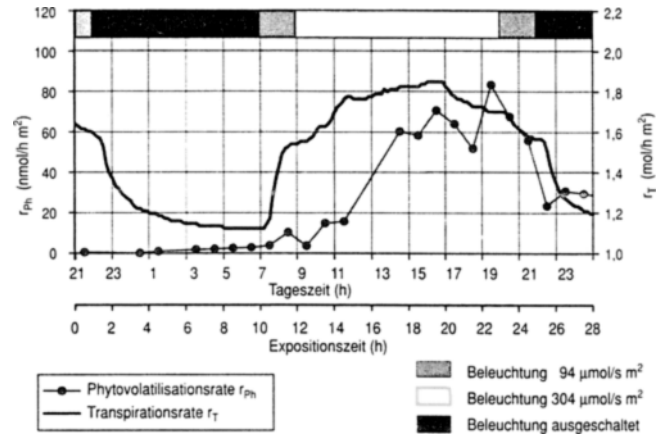


Abb. 5: Beginn der 26DMPh-Emission nach Kontamination des Wurzelraumes

löst und ein Nährlösungsumlauf von ca. 200 mL/min eingestellt. Ab diesem Zeitpunkt (21:00 Uhr) wurde die Pflanze noch 1 h mit ca. 90 µmol/s m² beleuchtet, danach schloss sich eine 9-stündige Nachtphase an. Ein Anstieg der 26DMPh-Konzentration im Blattraum der Kammer ist erst mit dem Einschalten der künstlichen Beleuchtung am nächsten Tag zu beobachten. Die Emissionsrate in der Dunkelphase nach Expositionsbeginn liegt zwischen 0–3 nmol/h m². Es ist erkennbar, dass diese Emissionsrate innerhalb von 10 Stunden leicht ansteigt (Abb. 5). Die Messwerte der Emissionsrate bei eingeschalteter Beleuchtung streuen im Vergleich zu den Dunkelemissionsraten wahrscheinlich auf Grund der Matrixeffekte (hohe Luftfeuchtigkeit) bei der Analyse stärker. Die durchschnittlichen Emissionsraten ändern sich mit der Schadstoffkonzentration im Wurzelraum und in der Blattraumluf (Abb. 6). Die leicht ansteigende 26DMPh-Konzentration in der Nährlösung zu Beginn des Versuches ist möglicherweise auf eine schnellere Wasseraufnahme durch die Pflanze gegenüber 26DMPh und auf eine lag-Phase des mikrobiellen Abbaus zurückzuführen.

3.2 Exposition einer Sumpfschwertlilie mit Chlorkohlenwasserstoffen

Im Zusammenhang mit der Altlastenproblematik auf dem ehemaligen Industriestandort 'Chemiekombinat Bitterfeld'

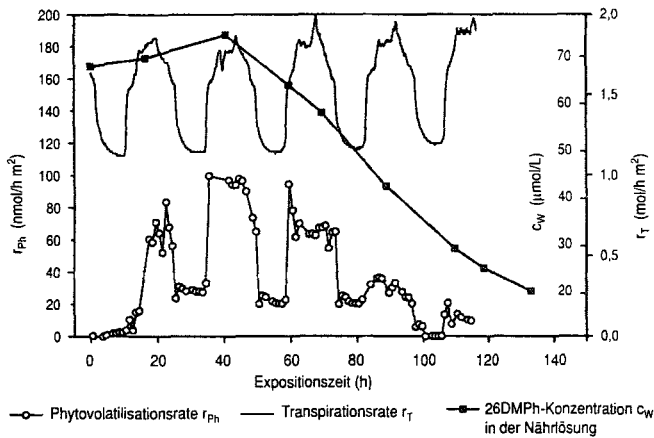


Abb. 6: Phytovolatilisation von 26DMPH einer exponierten Wasserminze in Abhängigkeit von der Kontaminantkonzentration im Wurzelraum

wurden Messungen mit den dort auftretenden Kontaminanten Trichlorethylen (TCE), Chlorbenzol (CB) und 1,2-Dichlorbenzol (12DCB) durchgeführt. Für die Versuche wurde Nährlösung mit diesen Hauptkomponenten kontaminiert und kontinuierlich in den Wurzelraum dosiert. Zwei Liter einer frischen Nährlösung wurden mit jeweils 10 µl TCE, CB und 12DCB versetzt und im Ultraschallbad 1 h behandelt. Diese kontaminierte Nährlösung wurde kontinuierlich in die umlaufende Nährlösung injiziert, so dass sich eine gleichbleibende CKW-Konzentration im Wurzelraum einstellen sollte. Die mittels SPME² ermittelten CKW-Konzentrationen im Wurzelraum liegen mit 500 µg/L TCE, 200 µg/L CB und 300 µg/L 12DCB durch gasförmigen Austrag über die abströmende Luft aus dem Wurzelraum weit unter der injizierten Konzentration.

Auf Grund einer Kontamination der zugeführten Frischluft mit 1–3 pmol/L CB und 12DCB konnte sicher nur die Emission von TCE beobachtet werden. Die Emissionsmaxima des TCE zeigen eine Periodizität von 24 h synchron mit Beginn der Lichtphase (Abb. 7).

² Solid Phase Micro Extraction (Chai et al. 1993)

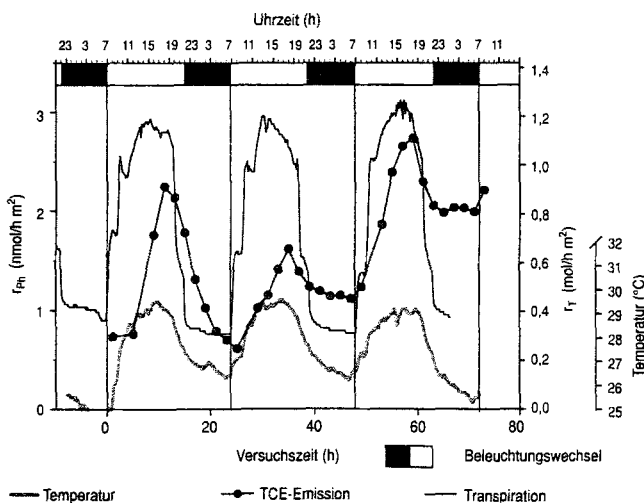


Abb. 7: TCE-Emission aus *Iris pseudacorus* (1. Versuchphase)

In einer zweiten Versuchsphase sollte der Einfluss der Kontaminantkonzentration im Wurzelraum auf die Emissionsrate untersucht werden. Dazu wurde die Injektion kontaminierter Nährlösung abgestellt. Aufgrund des Ausfalls der Turbomolekularpumpe des GC/MS-Systems mussten die Emissionen mit einem geringer empfindlichen Wärmeleitfähigkeitsdetektor unter veränderten Strömungsverhältnissen in der Gasaustauschküvette fortgesetzt werden. Damit sind die absoluten Emissionsraten zwischen 1. und 2. Versuchsphase nicht vergleichbar (vgl. Abb. 3).

Überraschend ist, dass die CKW nach wie vor emittiert werden. TCE war nach 30 h (entspr. 300 h Versuchszeit), die übrigen CKW nach 100 h (entspr. 370 h Versuchszeit) in der umlaufenden Nährlösung nicht mehr nachweisbar. Während die TCE Emissionsrate nach Expositionsende stetig fällt, ist bei 12DCB ein Anstieg der Emissionsrate zu verzeichnen (Abb. 8). Im Vergleich zur Emission des polareren 26DMPH muss bei den geringer wasserlöslichen CKW ein weiterer Kontaminationsherd Ursache dieser Emission sein.

Um nach diesem Experiment andere mögliche Emissionsquellen, insbesondere die Paraffin- bzw. Quarzsandschicht, auszuschließen, wurden die oberirdischen Pflanzenteile durch Blattschnitt entfernt.

Etwa 24 Stunden nach dem Blattschnitt wurden erneut Emissionsraten gemessen und auf die ursprüngliche Blattfläche bezogen (Abb. 9). Unmittelbar nach Abschneiden der Blätter ist zwar ein steiler Anstieg der CKW-Emissionsrate über die maximalen Tageswerte der pflanzenbesetzten Küvette zu verzeichnen, die Emissionsrate sinkt aber innerhalb von 17 h unter die spezifische Dunkelemissionsrate der pflanzenbesetzten Küvette. Mit Beginn der Lichtphase nach dem Blattschnitt ist in der unbesetzten Küvette kein Anstieg der CKW-Emissionsrate zu beobachten. Die TCE-Emission erreicht ein Plateau bei ca. 2 nmol/h m² (entspr. 0,7 nmol/h) trotz Temperaturanstieg in der Küvette. Der periodische Wechsel der Emissionsrate ist deshalb nicht auf eine temperaturbeeinflusste Desorption der CKWs aus der kontaminierten Paraffinschicht zurückzuführen. Der anfängliche Anstieg der

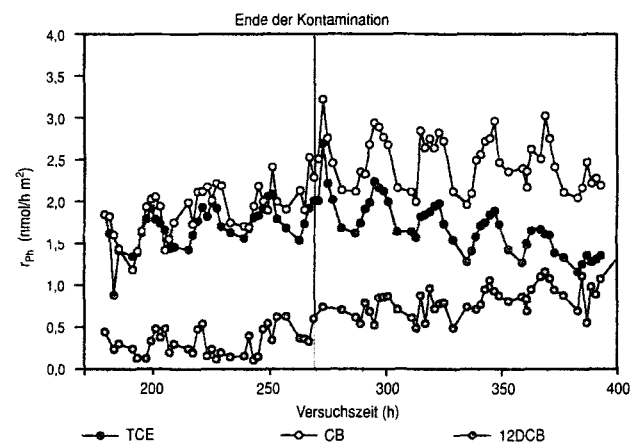


Abb. 8: Emissionsmessungen nach Beendigung der Kontamination des Wurzelraumes (2. Versuchphase)

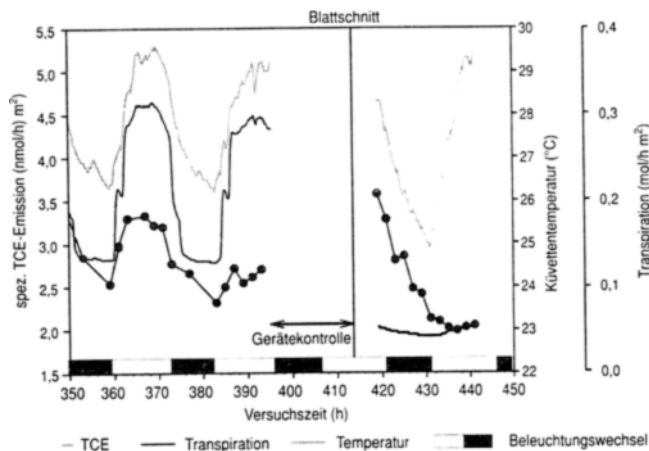


Abb. 9: TCE-Emissionsrate bei intakter Pflanze und nach dem Blattschnitt

TCE-Emissionsrate lässt vielmehr den Schluss zu, dass durch das Aufschneiden des Blattgewebes ein Kontaminationsherd in den verbleibenden Pflanzenteilen geöffnet wurde. Der aus den Blattstümpfen austretende Xylemsaft sollte wegen der äußerst geringen CKW-Konzentration im Wurzelraum nur einen geringen Beitrag zur CKW-Emission liefern. Da die CKW-Emission relativ schnell zum Erliegen kommt, könnte es sich um einen begrenzten CKW-Pool in der Wurzel handeln. Es ist möglich, dass die lipophilen, flüchtigen CKW im Wurzelgewebe adsorbiert wurden, in einem Desorptionsschritt das luftgefüllte Aerenchymgewebe erreichen und so zu der beobachteten Steigerung der Emission beigetragen haben.

4 Abschätzung der Phytovolatilisationsrate

In Modellrechnungen wurde nach Stoffen gesucht, bei denen besonders hohe Phytovolatilisationsraten zu erwarten sind. Der Emission von Stoffen von der Blattoberfläche sind eine Reihe von Verteilungs- und Transportprozessen vorgelagert. Ein übersichtliches Modell auf der Grundlage physikalisch-chemischer Stoffparameter sowie physiologische Parameter der Pflanze wurde von Trapp und Matthies (1995, 1996) entwickelt. Die oberirdischen Pflanzenteile werden in diesem Modell vereinfachend als ein Kompartiment angenommen, so dass eine analytische Lösung für die Massenbilanzgleichung existiert. Dieses Einkompartiment-Modell stellt eine Vereinfachung eines vorhandenen Vierkompartiment-Modells (Trapp et al. 1994) dar. Es wird die zeitliche Änderung der Schadstoffmenge in den oberirdischen Teilen der Pflanze auf der Grundlage einer Differenzialgleichung berechnet. Auf der Grundlage dieses Ein-Kompartiment-Modells von Trapp und Matthies wurde eine Abschätzung der Emissionsraten ausgewählter Stoffe vorgenommen. Die Emissionsrate ist aus der Kontaminant-Konzentration im Blattvolumen nach Einstellen des Fließgleichgewichtes berechnet worden (Baeder-Bederski 2001).

Um den Einfluss der physikalisch-chemischen Eigenschaften der Stoffe auf die zu erwartende Emissionsrate deutlich

zu machen, wurde die Berechnung zunächst für eine konstante Chemikalienkonzentration in der Bodenlösung von $8,0 \text{ E-}5 \text{ mol/L}$ und einer spezifischen Transpirationsrate der Pflanze von $1,8 \text{ mol/h m}^2$ ohne Berücksichtigung von Metabolisierung/Wachstum und für eine unkontaminierte Atmosphäre durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird die Emissionsrate im Modell nur von der Aufnahme der Chemikalie durch die Pflanze beeinflusst (Szenarium 1). Die Aufnahme wurde mit Hilfe des Transpirationsstromkoeffizienten (TSCF, Briggs et al. 1982) berechnet.

Durch die Sorption an der organischen Bodenmatrix verringert sich die Verfügbarkeit der Stoffe für die Pflanze. Während für das vorhergehende Szenarium ein Kohlenstoffgehalt im Boden von $0 \text{ Ma}\%$ angenommen wurde, soll er hier $2 \text{ Ma}\%$ betragen (Szenarium 2).

Im System Boden-Pflanze unterliegen insbesondere organische Stoffe einer Metabolisierung. Dieser für die Sanierung kontaminierter Böden und Wässer wichtige Schritt kann hier nur unvollkommen berücksichtigt werden, da er nicht sinnvoll auf alleiniger Grundlage von Stoffparametern beschrieben werden kann. Bezüglich der Phytovolatilisation wird bei den meisten Stoffen eine Verringerung der Emissionsraten durch Metabolisierung zu erwarten sein, da insbesondere Fremdstoffe in den Zellvakuolen festgelegt werden. Dies trifft jedoch nicht immer zu. Beispielsweise wird überwiegend mikrobiell aus Seleniten bzw. Selenaten flüchtiges Dimethylselenid bzw. Dimethyldiselenid gebildet und über die Pflanzen emittiert (Beath et al. 1935, Lewis et al. 1966, Terry et al. 1992, Terry und Zayed 1994, Bañuelos et al. 1997, Hansen et al. 1998). Für diese Beispielrechnung wird eine aus der experimentellen Werten ermittelte Metabolisierungsgeschwindigkeit für 26DMPH von $0,08 \text{ h}^{-1}$ für alle Stoffe angenommen (Baeder-Bederski 2001). Die gleichzeitige stattfindende Metabolisierung dieser Stoffe im Boden bleibt unberücksichtigt (Szenarium 3).

Die Phytovolatilisationsrate wird auch durch die Gleichgewichtseinstellungen zwischen Blattvolumen und Atmosphäre beeinflusst. In einem nächsten Szenarium ist deshalb die Kontamination der Phyllosphäre durch die bodenbürtige Emission berücksichtigt. Diese Emission ist sowohl von stoffspezifischen Eigenschaften der Stoffe als auch von der Bodenstruktur und dem Grenzschichtwiderstand über dem Boden abhängig (s. Jury et al. 1990). Jury und Mitarbeiter berechneten z.B. eine maximale Benzol-Emission³ von ca. 5300 nmol/h m^2 aus sandigem Boden und von 5 nmol/h m^2 in tonigem kontaminiertem Boden. Damit ist der Anteil der bodenbürtigen Emission an der Verflüchtigung gegenüber der Phytovolatilisation nicht vernachlässigbar. Durch beide Emissionsquellen erhöht sich in Abhängigkeit von der Windgeschwindigkeit die Kontaminantkonzentration in der unmittelbaren umgebenden Atmosphäre (Phyllosphäre). Die Emissionsraten werden sich auf Grund der veränderten Gleichgewichtslage verringern. Stark vereinfachend wurden

³ bezogen auf Bodenoberfläche aus 1 m Tiefe mit einer Benzolkonzentration von $3,2 \text{ E-}4 \text{ mol/L}$

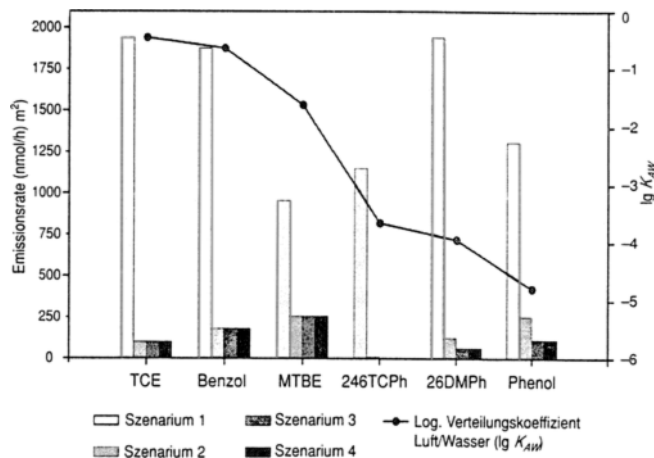


Abb. 10: Phytovolatilisationsraten in verschiedenen Szenarien (s. Text)

hier die Einflüsse auf die Höhe der Kontaminantkonzentration in der Phyllosphäre auf die Flüchtigkeit aus wässriger Lösung reduziert. Ausgehend von einer typischen Benzolkonzentration von $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Durchschnittswert in Stadtluft, Rippen 1999, Benzol) wurden die Konzentrationen der anderen Stoffe in Abhängigkeit von ihrer relativen Flüchtigkeit aus der wässrigen Lösung gegenüber Benzol berechnet (Szenarium 4). Die Simulationsergebnisse sind in Abb. 10 dargestellt.

Das Szenarium 1 'Freie Emission' stellt die günstigsten, wenngleich unrealistischen Bedingungen bezüglich der Phytovolatilisation dar. Sobald die Sorption der Stoffe an die organische Bodenmatrix berücksichtigt wird (Szenarium 2), sinkt die Phytovolatilisationsrate wie im Beispiel von 246TCPh von ca. $1000 \text{ nmol}/\text{h m}^2$ auf $10 \text{ nmol}/\text{h m}^2$. Unabhängig von ihrer Flüchtigkeit und ihren sonstigen Transporteigenschaften (insbesondere dem $TSCF$) verringert sich die Emissionsrate mit zunehmender Lipophilie durch Sorptionsvorgänge. Die weiteren Szenarien haben nur bei weniger flüchtigen Stoffen ($\lg K_{AW} < -3$) Einfluss auf die berechnete Emissionsrate. Sinkt die Konzentration im Blatt durch Metabolisierung (Szenarium 3) werden vor allem Stoffe mit hohen Verteilungskoeffizienten Blatt/Luft in besonders geringem Maß emittiert.

5 Schlussfolgerungen

Phytovolatilisationsraten wurden aus der aktuellen Kontaminant-Konzentration der Kammerluft einer in Blatt- und Wurzelraum geteilten Gasaustauschkammer bestimmt, so dass die tageszeitliche Änderung der Emissionsraten mit der Beleuchtungsintensität beobachtet werden konnte. Zur Erfassung der organischen Spurenbestandteile der Kammerluft wurden zwei mehrstufige Verfahren auf Basis der adsorptiven Anreicherung und thermischen Desorption angewendet. Die in der Gasaustauschkammer gemessenen Emissionsraten sind in ihrer tageszeitlichen Ausprägung auf Emissionen von der Blattoberfläche in Abhängigkeit von der Lichtein-

strahlung bzw. Stomataöffnung zurückzuführen. Dies konnte durch Emissionsmessungen nach einem vollständige Blattschnitt sicher festgestellt werden.

Die Trichlorethylen-Emission einer exponierten Sumpfschwertlilie (*Iris pseudacorus*) betrug auf Grund der schnelleren Verflüchtigung aus der kontaminierten Nährlösung und der damit verbundenen niedrigen Kontaminant-Konzentration im Wurzelraum nur wenige $\text{nmol}/\text{h m}^2$. Die Phytovolatilisation von Chlorbenzol und 1,2-Dichlorbenzol war auf Grund einer erhöhten Untergrundemission und einer unsicheren Bestimmung der Wurzelraumkonzentration nur qualitativ nachweisbar. Im Unterschied zur ebenfalls untersuchten 26DMPH-Emission eine Wasserrminze (*Mentha aquatica*) reagierte die Emission der Chlorkohlenwasserstoffe nur langsam auf eine Änderung der Konzentration in der Bodenlösung. Es ist zu vermuten, dass in der Wurzel diese Stoffe sorbiert werden und bei einer intakten Pflanze langsam auch über das Aerenchymgewebe ausgasen.

Um den Einfluss der Phytovolatilisation vorgelagerter Teilprozesse zu simulieren, wurden auf der Grundlage eines Transportmodells die Emissionsraten von Stoffen mit einem $\lg K_{OW}$ zwischen 1,1 und 3,6 für verschiedene Szenarien berechnet. Stoffe mit einem $\lg K_{OW}$ zwischen 1 und 3 sollten effektiv von der Pflanze aufgenommen und potentiell emittiert werden. Bezieht man jedoch die Sorption dieser Stoffe an den organischen Bodenbestandteilen ein, verringert sich die berechnete Emissionsrate drastisch und der optimale K_{OW} -Bereich verschiebt sich zugunsten hydrophiler und ausreichend flüchtiger Stoffe. Diese Modellrechnungen zeigen, dass sich die Sorption potentiell flüchtiger Stoffe an organischen Bodenbestandteilen (einschließlich der Wurzeln) auf die Phytovolatilisation stark limitierend auswirken kann. Der Transferfaktor ($TSCF$) und die Flüchtigkeit (K_{AW}) der Stoffe spielen dann eine sekundäre Rolle. Methyltertiärbuthylether mit einem $\lg K_{OW}$ von ca. 1 und einem $\lg K_{AW}$ von ca. -2 wird im Vergleich zu Trichlorethylen und Benzol im Ergebnis der Simulation effektiver durch die Pflanze emittiert. Hong und Mitarbeiter berichten von einem Pilotprojekt zur Sanierung eines MTBE-belasteten Standortes durch eine Pappelpflanzung in Texas (Hong et al. 2001). Ein indirekter Nachweis der MTBE-Emission durch Pappeln ist im Labor gelungen.

Andererseits lassen die meist hohen Verteilungskoeffizienten zwischen Blatt und Atmosphäre und die Metabolisierung der aus der Luft aufgenommenen organischen Stoffe den Schluss zu, dass sich die Nettoemission gering flüchtiger, lipophiler Verbindungen aus einer kontaminierten Fläche durch eine Bepflanzung verringern sollte. In Laborversuchen wird meist nur mit substratfreien Hydrokulturen und unter Ausschluss der 'bodenbürtigen' Emission gearbeitet, so dass wesentliche Einflussfaktoren der Phytovolatilisation ausgeblendet werden. Experimentell steht der Nachweis einer erhöhten Nettoemission von oberflächennahen, flüchtigen Kontaminanten durch eine Bepflanzung gegenüber der Emission eines unbepflanzten kontaminierten Areals aus.

Literatur

- Baeder-Bederski O (2001): Emission organischer Chemikalien durch Sumpfpflanzen auf kontaminierten Standorten. Dissertation, UFZ-Bericht 3/2001
- Bañuelos GS, Ajwa HA, Terry N, Zayed A (1997): Phytoremediation of selenium laden soils: A new technology. *Journal of Soil & Water Conservation* 52 (6) 426-430
- Beath OA, Eppson HF, Gillbert CS (1935): Bulletin. University of Wyoming, Agricultural Experiment Station Laramie, Wyo., 206, 1-55
- Briggs GG, Bromilov RH, Evans AA (1982): Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-Ionised Chemicals by Barley. *Pestic. Sci.* 13, 495-504
- Chai M, Arthur CL, Pawliszyn J, Belardi RP, Pratt KF (1993): Determination of Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Air and Water With Solid-Phase Microextraction. *Analyst* 118, 1501-1505
- Felgner G, Meißner B, Seeboth H (1967): Untersuchungen zur Frage der Phenolaufnahme durch die Flechtbinse. *Wasserwirtschaft-Wassertechnik* 17 (8) 279-281
- Gates DM (1980): *Biophysical Ecology*. Springer, New York
- Hansen D, Duda PJ, Zayed A, Terry N (1998): Selenium Removal by Constructed Wetlands: Role of Biological Volatilization. *Environ. Sci. Technol.* 32, 591-597
- Hong H, Farmayan WD, Dortch DJ, Chiang CY, McMillan LK, Schnoor JL (2001): Phytoremediation of MTBE from a Groundwater Plume. *Environ. Sci. Technol.* 35, 1231-1239
- Jury WA, Russo D, Streile G, Hesham EA (1990): Evaluation of Volatilization by Organic Chemicals Residing Below The Soil Surface. *Water Resources Research* 26 (1) 13-20
- Kreeb KH (1990): *Methoden zur Pflanzenökologie und Bioindikation*. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, 2. Aufl.
- Lewis BG, Johnson CM, Delwiche CC (1966): Release of Volatile Selenium Compounds by Plants: Collection Procedures and Preliminary Observations. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 14, 638-640
- Meißner B, Friedmann E (1968): Abwasserreinigung mit Teichsimsen in Abwasserteichen. *Wasserwirtschaft Wassertechnik* 18 (11/12) 420-425
- Ophoff H (1998): Verflüchtigung und Mineralisierung von Fluoranthren, Parathionmethyl und Fenpropimorph unter simulierten Freilandbedingungen. Dissertation, Univ. Bonn
- Orchard BJ, Doucette WJ, Chard JK, Bugbee B (2000): Uptake of trichloroethylene by hybrid poplar trees grown hydroponically in flow-through plant growth chambers. *Environmental Toxicology and Chemistry* 19 (4 I) 895-903
- Rippen G (1999): *Handbuch der Umwelt-Chemikalien. Band V: Datensammlung über Umweltchemikalien*. ecomed Verlagsgesellschaft, Landsberg
- Schwarzenbach R, Westall J (1981): Transport of Nonpolar Organic Compounds From Surface Water to Groundwater: Laboratory Sorption Studies. *Environ. Sci. Technol.* 15, 1360-1367
- Terry N, Carlson C, Raab TK, Zayed AN (1992): Rates of Se Volatilization Among Crop Species. *J. Environ. Quality* 21, 341-344
- Terry N, Zayed AM (1994): Selenium Volatilization by Plants. In: Frankenberger WT jr, Benson S (eds): *Selenium in the Environment*. Marcel Dekker, 343-367
- Trapp St, Matthies M (1995): Generic One-Compartment Model for Uptake of Organic Chemicals by Foliar Vegetation. *Environ. Sci. Technol* 29, 2333-2338
- Trapp St, Mc Farlane C, Matthies M (1994): Model for Uptake of Xenobiotics Into Plants: Validation With Bromacil Experiments. *Environmental Toxicology and Chemistry* 13 (3) 413-422
- Trapp St, Matthies M (1996): *Dynamik von Schadstoffen-Umweltmodellierung mit Cemos*. Springer Verlag

Eingegangen: 24. 10. 2001
 Akzeptiert: 26. 10. 2001
 OnlineFirst: 06. 11. 2001

Zum Autor

Oliver Bederski studierte Chemie (Diplom) an der Universität Leipzig mit der Vertiefungsrichtung Theoretisch-Physikalische Chemie. Nach dem Diplom im Bereich Technische Chemie arbeitete er in der Verfahrensentwicklung im Chemieanlagenbau zur Kohlehochdruckhydrierung. Nach einem Zusatzstudium des Chemieingenieurwesens an der Universität Karlsruhe (TH) promovierte er über die Emission organischer Chemikalien durch Sumpfpflanzen. Seit 2000 arbeitet er im Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle GmbH im Rahmen eines deutsch-mexikanischen Verbundprojektes zur Hygienisierung von Abwässern durch Pflanzenkläranlagen.