

# **Tracerhydrologische Untersuchung der Sorption an Vegetation eines künstlichen Fließgewässers**



Diplomarbeit unter der Leitung von  
Prof. Dr. Jens Lange  
Freiburg, Dezember 2009



Institut für Hydrologie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Jan Pliwischkies

Tracerhydrologische Untersuchung der Sorption an Vegetation  
eines künstlichen Fließgewässers

Referent: Prof. Dr. Jens Lange  
Koreferent: Prof. Dr. Ralf Schulz



|                                                                   |          |
|-------------------------------------------------------------------|----------|
| <b>Inhaltsverzeichnis</b>                                         | <b>I</b> |
| <br>                                                              |          |
| Verzeichnis der Abbildungen                                       | III      |
| Verzeichnis der Abbildungen im Anhang                             | VI       |
| Verzeichnis der Tabellen                                          | VI       |
| Verzeichnis der Abkürzungen                                       | VII      |
| <br>                                                              |          |
| Zusammenfassung                                                   | X        |
| Summary                                                           | XI       |
| <br>                                                              |          |
| 1. Einleitung                                                     | 1        |
| 1.1 Motivation                                                    | 1        |
| 2. Stand der Forschung                                            | 3        |
| 2.1 Pflanzenschutzmittel und Sorption                             | 3        |
| 2.2 Eigenschaften von <i>Elodea nuttallii</i> (Planchon) St. John | 4        |
| 3. Material und Methoden                                          | 7        |
| 3.1 Die Versuchsanlage Landau                                     | 7        |
| 3.2 Tracer                                                        | 7        |
| 3.2.1 Fluoreszenztracer                                           | 8        |
| 3.2.1.1 Uranin                                                    | 8        |
| 3.2.1.2 Sulforhodamin B                                           | 10       |
| 3.2.1.3 Natrium-Naphthionat                                       | 10       |
| 3.2.1.4 Analytik der Fluoreszenztracer                            | 11       |
| 3.2.2 Natriumchlorid                                              | 12       |
| 3.2.2.1 Bestimmung der Salzkonzentrationen                        | 13       |
| 3.3 Fließgeschwindigkeiten                                        | 13       |
| 3.4 Mathematische Modellierung                                    | 14       |
| 3.5 Versuchsdurchführung                                          | 15       |
| 4. Ergebnisse                                                     | 20       |
| 4.1 Fließgeschwindigkeiten                                        | 20       |
| 4.2 Klimadaten                                                    | 21       |
| 4.3 Fluoreszenztracer                                             | 23       |

|                                                                             |        |
|-----------------------------------------------------------------------------|--------|
| 4.3.1 Tracerdurchgangskurven (TDK's) 09.07.09                               | 23     |
| 4.3.1.1 Feldkalibrierung                                                    | 33     |
| 4.3.2 Tracerdurchgangskurven (TDK's) 22.07.09                               | 35     |
| 4.3.2.1 Feldkalibrierung                                                    | 40     |
| 4.3.3 Kalibrierung                                                          | 42     |
| 4.3.3.1 Ergebnisse und Diskussion der Kalibrierung                          | 44     |
| 4.4. Salz (NaCl)                                                            | 50     |
| 4.4.1 Durchgangskurven 09.07.09                                             | 50     |
| 4.4.2 Durchgangskurven 22.07.09                                             | 52     |
| 4.5 Mathematische Modellierung mit Hilfe des 1-D<br>Dispersionsmodells (DM) | 54     |
| 4.6 APEG                                                                    | 59     |
| 4.7 Sediment & Elodea                                                       | 62     |
| 4.7.1 Analyse                                                               | 62     |
| 4.7.2 Ergebnisse der Synchronscans                                          | 62     |
| 5. Diskussion                                                               | 65     |
| 6. Schlussfolgerung und Ausblick                                            | 76     |
| <br>Literaturverzeichnis                                                    | <br>80 |
| Anhang                                                                      | 83     |

## Liste der Abbildungen:

*Abbildung 2.1:* Vergleich der Degradation von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), ein in flüssiger und sorbierter Phase mit Aktivkohle behandeltem schluffigen Lehm. AC0 = 0 µg/g, AC1 = 102 µg/g, AC2 = 1025 µg/g, AC3 = 2050 µg/g Aktivkohlepulver (GUO et.al 1999).

*Abbildung 2.2:* Verteilung von *Elodea nuttallii* im Carrigadrohid Reservoir, August 2006 (Central Fisheries Board, Ireland 2009, URL3)

*Abbildung 3.2.1:* pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz einiger ausgewählter Stoffe. U=Uranin, E=Eosin, RB=Rhodamin B, RG=Amidorhodamin G, RWT=Rhodamin WT, P=Pyranin, N=Natrium-Naphthionat (KÄSS 2004)

*Abbildung 3.2.2:* Prinzipbild eines modernen Spektralfluorimeter. L=Lichtquelle, S<sub>f</sub>=Festspalt, S<sub>v</sub>=verstellbare Spalte, M<sub>A</sub>=Anregungsmonochromator, M<sub>F</sub>=Fluoreszenzmonochromator, K=Küvette mit Wasserprobe, P<sub>k</sub>=Photoelektronenvervielfacher, R=Referenzstrahlempfänger, S=Analogausgang zum Schreiber, D=Digitalausgang zum Drucker, PC=Datenweiterverarbeitung und –speicherung, A=Ausgang zum digitalen oder analogen Anzeigegerät.

*Abbildung 3.5.1:* Versuchsaufbau und Messanordnung der bepflanzten Rinne „Nr.4“ am 09.07.2009

*Abbildung 3.5.2:* Versuchsaufbau und Messanordnung der bepflanzten Rinne „Nr.4“ am 22.07.2009

*Abbildung 4.1.1:* Fließgeschwindigkeitmessungen (cm/s) von Rinne „Nr.4“ mit den Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s des 22.07.2009

*Abbildung 4.2.1:* Wassertemperaturprofil an MP4 von „Rinne Nr.4“ inkl. Globalstrahlung (W/m<sup>2</sup>) des 22.07.2009.

*Abbildung 4.3.1:* Durchgangskurven von Sulforhodamin B an den Messpunkten MP1-MP4 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.2:* Durchgangskurven von Uranin an den Messpunkten MP1-MP4 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.3:* Durchgangskurven von Naphthionat an den Messpunkten MP1-MP4 in absoluten Konzentrationen der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.4:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP1 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.5:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP2 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.6:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP3 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.7:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP4 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.8:* Durchgangskurven von Uranin an den Messpunkten MP2 u. MP4 in absoluten Konzentrationen der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.9:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP2 der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.10:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP4 der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.11:* TDK von Uranin an MP2 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.12:* TDK von Uranin an MP4 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.13:* TDK von Uranin an MP2 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.14:* TDK von Uranin an MP4 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.15:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B und Uranin an MP4 in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.16:* Normierte Konzentrationen (C/EM) der TDK's von Sulforhodamin B und Uranin an MP4 in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.17:* TDK's von Uranin in den drei Tiefen 6,5 cm, 10 cm und 22 cm an MP4 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.18:* TDK's von Sulforhodamin B in den drei Tiefen 6,5 cm, 10 cm und 22 cm an MP4 der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.19:* TDK's von Sulforhodamin B für die Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.20:* TDK's von Sulforhodamin B für die Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.21:* TDK von Uranin an MP4 in 6,5 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.22:* TDK von Uranin an MP4 in 22 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.23:* Korrigierte TDK's von Uranin und Sulforhodamin B des vierten Messpunktes der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.24:* Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des vierten Messpunktes der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.25:* Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des zweiten Messpunktes der unbepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.26:* Sichtbare Schlierenbildung in der unbepflanzten Rinne

*Abbildung 4.3.27:* Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des vierten Messpunktes in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.28:* Gemessene und kalibrierte TDK's von Uranin des vierten Messpunktes in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.3.29:* Gemessene und kalibrierte TDK's von Uranin des vierten Messpunktes in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

*Abbildung 4.4.1:* TDK's der Salzmessungen von MP2 und MP4 der bepflanzten Rinne in 27 cm Tiefe und absoluten Konzentrationen..

*Abbildung 4.4.2:* TDK's der Salzmessungen von MP1,MP2 und MP4 der unbepflanzten Rinne in 27 cm Tiefe und absoluten Konzentrationen..

*Abbildung 4.4.3:* Salzprofil von MP4 in den drei Tiefen 6,5 cm, 16 cm und 27 cm der bepflanzten Rinne und dem Sedimentationsbecken bei einer Durchflussrate von 1 L/s.

*Abbildung 4.4.4:* Salzprofil von MP4 in den drei Tiefen 6,5 cm, 16 cm und 27 cm der bepflanzten Rinne und dem Sedimentationsbecken bei einer Durchflussrate von 2 L/s.

*Abbildung 4.5.1:* Modellanpassung an die TDK von Uranin an MP2 der bepflanzten Rinne des 09.07.2009 mit zwei Dispersionsmodellen.

*Abbildung 4.5.2:* Modellanpassung an die TDK von Uranin an MP4 mit zwei Dispersionsmodellen und den Parametern  $t_0$  und  $P_D$  von MP2.

*Abbildung 4.5.3:* Modellanpassungen an die TDK's von Uranin an MP4 in 6,5 cm und 22 cm Tiefe mit jeweils zwei Dispersionmodellen.

*Abbildung 4.5.4:* Modellanpassung an die TDK von MP4 der unbepflanzten Rinne des 09.07.2009 mit einem Dispersionmodell.

*Abbildung 4.6.1:* Synchronscans einiger gefilterter Proben des APEG aus „Rinne Nr.4“ mit charakteristischen Peaks auf der Absorptionswellenlänge von Sulforhodamin B( 565 nm).

*Abbildung 4.6.1:* Synchronscans einiger gefilterter Proben des APEG aus „Rinne Nr.6“ mit charakteristischen Peaks auf der Absorptionswellenlänge von Sulforhodamin B( 565 nm).

*Abbildung 4.6.3:* Konzentrationsverläufe der Rinnen „Nr.4“ und „Nr.6“ nach den Markerversuchen.

*Abbildung 4.7.1:* Synchronscan des DMF-Eluates der Probe von „MP1“ der Rinnen „Nr.4“ und „Nr.6“.

*Abbildung 4.7.2:* Synchronscan des DMF-Eluates der Elodeaprobe.

*Abbildung 5.1:* Kalibrierte TDK's von MP1-MP4 des Uranins der bepflanzten Rinne vom 09.07.2009.

*Abbildung 5.2:* Normierte und auf zwei Arten („2. Kal.“ & „LSQM“) kalibrierte Konzentrationsverläufe von Sulforhodamin B und Uranin in 6,5 cm Tiefe des vierten Messpunktes des 22.07.2009.

*Abbildung 5.3:* Normierte und auf zwei Arten („2. Kal.“ & „LSQM“) kalibrierte Konzentrationsverläufe von Sulforhodamin B und Uranin in 22 cm Tiefe des vierten Messpunktes (22.07.2009).

*Abbildung 5.4:* Normierte und kalibrierte TDK's der drei Tracer Naphthionat, Sulforhodamin B und Uranin in 10 cm Tiefe des vierten Messpunktes (09.07.2009).

## Liste der Abbildungen im Anhang:

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Abbildung A 1: Strömungsmessgerät FLO-MATE der Firma Flow Tronic S.A.        | 83 |
| Abbildung A 2: Automatisches Probenentnahmegerät (APEG)                      | 83 |
| Abbildung A 3: „Klimaturm“ (Theissen) mit Pyranometer und Niederschlagswippe | 83 |
| Abbildung A 4: in-situ Filterfluorometer                                     | 83 |

## Liste der Tabellen:

|                                                                                  |    |
|----------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 3.1: Absorptions- und Emissionsmaxima der Fluoreszenztracer.             | 12 |
| Tabelle 4.1.1: Fließgeschwindigkeiten in m/s.                                    | 20 |
| Tabelle 4.3.1: Konz.max. und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer | 26 |
| Tabelle 4.3.2: Konz.max. und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer | 30 |
| Tabelle 4.3.3: Konz.max. und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer | 35 |
| Tabelle 4.3.4: Konzentrationen der Kontrollmessung.                              | 44 |
| Tabelle 4.3.5: Fehlerspannen von „2.Kal.“ zu „LSQM“.                             | 49 |

|                                                                              |    |
|------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabelle 4.4.1: Konz.max. und verschiedene Fließzeiten von NaCl.              | 51 |
| Tabelle 4.4.2: Konz.max. und verschiedene Fließzeiten von NaCl.              | 53 |
| Tabelle 4.5.1: Dispersionsmodellparameter für Uranin und Naphthionat.        | 55 |
| Tabelle 5.1: Konz.max. der gemessenen und kalibrierten TDK's in Rinne „Nr.4“ | 66 |
| Tabelle 5.2: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.4“.   | 67 |
| Tabelle 5.3: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.6“.   | 67 |
| Tabelle 5.4: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.4“.   | 68 |
| Tabelle 5.5: Hydraulische Effizienz des Salzes in Rinne „Nr.4“.              | 68 |
| Tabelle 5.6: Abflussanteile aus den Uranin-TDK's.                            | 69 |
| Tabelle 5.7: Rückholraten der zwei Kalibrierungen.                           | 70 |
| Tabelle 5.8: Relative Massenverhältnisse von MP2 zu MP4.                     | 73 |

### Liste der Abkürzungen:

|        |                                         |
|--------|-----------------------------------------|
| DM     | Dispersionsmodell                       |
| DOC    | gelöster organischer Kohlenstoff        |
| e      | hydraulische Effizienz                  |
| EM     | Einspeisemenge                          |
| NA     | Naphthionat                             |
| RR     | Rückholrate                             |
| SRB    | Sulforhodamin B                         |
| $\tau$ | theoretische, volumetrische Verweilzeit |
| TDK    | Tracerdurchgangskurve                   |
| UA     | Uranin                                  |



## Vorwort

Als erstes möchte ich mich bei Prof. Dr. Jens Lange und Prof Dr. Markus Weiler für ihre Unterstützung und konstruktive Kritik in inhaltlichen Fragen bedanken.

Ich danke Tobias Schütz, Emil Blattman, Barbara Herbstritt und Harald Unrein für die Einweisung in Messtechnik und Räumlichkeiten sowie der Hilfestellung während der Diplomarbeit.

Weiter möchte ich Andreas Hartmann und Benjamin Gralher für die Korrektur und allen anderen Kommilitonen danken, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen.

## Zusammenfassung

Die Transporteigenschaften von Pestiziden können aufgrund ihrer Struktur und der Standortvielfalt sehr unterschiedlich sein. Die Schadenspotentiale der in der Agrarwirtschaft eingesetzten Pestizide sind durch wissenschaftliche Untersuchungen nur schwer erfassbar. Gerade in großräumigen Maßstäben sind Degradations- und Transformationsprozesse oft sehr unterschiedlich verteilt. Die Vielfalt an Pestiziden macht es daher umso schwieriger eine Vorhersage bzw. Abschätzung des Schadenspotentials auf die Umwelt zu tätigen.

Schnellwachsende Pflanzen wie *Elodea nuttallii* können eine wichtige Rolle sowohl bei der Retention als auch bei der Sanierung von schadstoffbelastetem Wasser spielen.

Im Rahmen des EU-Programmes „LIFE ENVIROMENT“ wurde vor etwa drei Jahren das Projekt ArtWET ins Leben gerufen. Mit Hilfe dieses Projektes sollen die Retentionseigenschaften von künstlichen Feuchtgebieten und vegetationsreichen Gräben untersucht werden. Zu diesem Zweck wurde an der Universität Koblenz-Landau eine Versuchsanlage in Betrieb genommen, um den Transport von Schadstoffen in solchen Gräben zu untersuchen.

In dieser Arbeit wurden in mehreren Markierversuchen zunächst drei Fluoreszenztracer, Uranin, Sulforhodamin B und Naphthionat sowie Natriumchlorid eingespeist.

Durch diese tracerhydrologische Untersuchung sollten sowohl die Fließmuster als auch mögliche Sorptionsprozesse ermittelt werden.

Die Ergebnisse lieferten keine eindeutigen Antworten auf die Forschungsfragen, jedoch konnten mit den ermittelten Parametern Rückschlüsse auf hydraulische und chemische Prozesse in diesem System gezogen werden.

## Summary

The fate of pesticides can differ a lot caused by their molecular structure or the diversity of sites. The vulnerability of the applied pesticides in agriculture is easy to assess with scientific studies.

Especially in large scale degradation and transformation processes vary significantly.

The variety of pesticides itself makes it even more difficult to predict their impacts on the environment. Fast growing macrophytes such as *Elodea nuttallii* can play an important role to pollution remediation of contaminated water.

In line with the EU programme „LIFE ENVIROMENT“ a project named ArtWET was launched to investigate retention capacities of artificial wetlands and vegetated ditches three years ago.

For this purpose the University of Koblenz-Landau established a testing facility with multiple vegetated ditches to examine the fate of potential pollutants.

In this particular study multiple tracer experiments with fluorescent dyes and sodium chloride had been performed. The aim of this study was to investigate the flow pattern and potential sorption processes.

The results do not provide clear answers to the objectives but with some of the determined parameters several conclusions were made relating to hydraulic and chemical processes.

# 1. Einleitung

In der Agrarlandschaft sind Pflanzenschutzmittel als Werkzeug zur Schädlingsbekämpfung und der damit erzielten Ertragssteigerung weit verbreitet. Einerseits verbessern sich die Wachstumsbedingungen der Kulturen, jedoch wird die Umwelt durch den Einsatz dieser Chemikalien beeinträchtigt.

Im Rahmen des EU-Programms „LIFE ENVIROMENT“ wurde das Projekt ArtWET (Rückhalt von diffusen Pflanzenschutzmitteleinträgen und Schadstoffabbau durch Pflanzen in künstlichen Feuchtgebieten) ins Leben gerufen.

Ziel von ArtWET ist die Instandsetzung künstlicher Feuchtgebiete bzw. vegetationsreicher Gräben um diffuse Pestizideinträge aus der Agrarlandschaft möglichst effizient zurückzuhalten um auf diese Weise die Wasserqualität sowohl des Grundwassers als auch der unterliegenden Gewässer zu verbessern, da die Bevölkerungen von diesen Wasserressourcen abhängig sind. Die Vegetation soll dabei eine kostengünstige Option der Wasseraufbereitung darstellen.

Als Teil dieses Projektes wurde auf dem Gelände der Universität Koblenz-Landau in Landau eine Fließgewässer nachahmende Versuchsanlage in Betrieb genommen.

Um die Effizienz der Rückhaltung zu ermitteln, wurden im Juli 2009 in diesen künstlichen Fließgewässern Markierversuche sowohl mit den Fluoreszenztracern Uranin, Sulforhodamin B und Natrium-Naphthionat als auch Natriumchlorid durchgeführt.

## 1.1 Motivation

Nach Etablierung der „Water Framework Directive“ (WFD) im Jahr 2000 folgten weitere Richtlinien, die Grenzwerte von Pestizidrückständen z.B. in Lebensmitteln und Gewässern vorgeben. In Letzteren liegt der Grenzwert bei 0,1 µg/L.

Grenzwertüberschreitungen und eine lange Liste an gefundenen Pestizidrückständen im Grundwasser sind schon seit längerem bekannt und nach wie vor aktuell (LEISTRA & BOESTEN 1989, HILDEBRANDT et al. 2008).

Daher soll durch das Projekt ArtWET das Wirkungsvermögen künstlicher Wassersanierungsanlagen abgeschätzt werden um europaweit neu entwickelte Methoden zu implementieren.

An der Universität Koblenz-Landau werden bis dato nach mehrfachen Pestizideinspeisungen im August 2009 Pflanzenproben auf Pestizidrückstände analysiert.

Ziel dieser Arbeit ist es sowohl einen speziellen Vegetationstyp (*Elodea nuttallii*) auf dessen Retentionseigenschaften zu untersuchen als auch das Fließverhalten in einem pflanzenbestandenen Graben zu charakterisieren.

Es sollten folgende Forschungsfragen behandelt werden:

- In wie weit übt das Fließverhalten im Gerinne Einfluss auf den Stofftransport aus?
- Gibt es eine durch die Vegetation bedingte Sorption?
- Ist diese Sorption selektiv? D.h. werden bestimmte Stoffe bevorzugt zurückgehalten?

## 2. Stand der Forschung

### 2.1 Pflanzenschutzmittel und Sorption

Es gibt eine Vielzahl von Pestiziden, welche in der Agrarwirtschaft Anwendung finden, um Schädlinge aller Art, z.B. Pilze, Insekten, Bakterien und andere Pflanzen zu bekämpfen.

Aufgrund der sehr unterschiedlichen Eigenschaften sind der Transport und die Sorption der Pestizide keine leicht bestimmbaren Größen.

Die Polarität eines Stoffes und einer Oberfläche sind maßgebend für die Neigung zur Sorption (SPARK & SWIFT 2002). Beispielsweise werden sich negativ geladene Pestizidmoleküle eher in der wässrigen Phase aufhalten wenn die Oberflächenpartikel von Bodensubstraten, Sedimenten oder Gesteinen ebenfalls negativ geladen sind.

Die Verteilung der Ladungen an Oberflächen kann sich je nach Zusammensetzung des Materials stark voneinander unterscheiden (SABATINI 2000). So weist Sandstein hauptsächlich negativ geladene Plätze auf wohingegen Kalkstein eher positiv geladen ist. Da solche Plätze nicht unendlich zu Verfügung stehen ist die Adsorption auch von der Zeit abhängig. Zeit die benötigt wird damit ein Pestizid abgebaut wird bzw. von einer Oberfläche desorbiert. Zudem werden Pestizide in wässriger Phase schneller degradiert (Abb. 2.1).

Der pH-Wert in einer Lösung kann jedoch die Polarität verschieben, was wiederum die Neigung zur Sorption des Stoffes in einem bestimmten Milieu verändert (GAO et al. 1997).

Von Grund auf unpolare Pestizide unterliegen keiner pH-Abhängigkeit. In diesem Fall ist die Löslichkeit bzw. der hydrophobe Charakter von Bedeutung. Eine schwache Löslichkeit resultiert in einer stärkeren Adsorption.

Wichtig beim Transportprozess von Pestiziden ist auch die Menge an organischem Material auf Oberflächen und in der flüssigen Phase. Organisches Material, z.B. Humus, vermag Pestizide stärker bzw. länger zu binden (SPARK & SWIFT 2002).

Auch Mikroorganismen können die Transformation von Pestiziden beschleunigen. Deshalb sind kleinere hydrologische Systeme mit langsamen Fließgeschwindigkeiten und günstigeren Lebensbedingungen für Mikroorganismen besser für die Pestizidrückhaltung geeignet (VINK et al. 1997).

Gelöste organische Kohlenstoffe („DOC“) können unpolare Pestizide wie z.B. Atrazin, einem Herbizid, komplexieren und damit sowohl deren Mobilität in der flüssigen Phase als auch

deren Desorption aus der festen Phase steigern (GAO et al. 1997). Die Zusammensetzung der DOC spielt dabei ebenfalls eine Rolle.

Bei gleichzeitigem Auftreten mehrerer Pestizide und Chemikalien hat der Anteil an DOC keinen Einfluss mehr auf die Sorption der Pestizide (SPARK & SWIFT 2002).

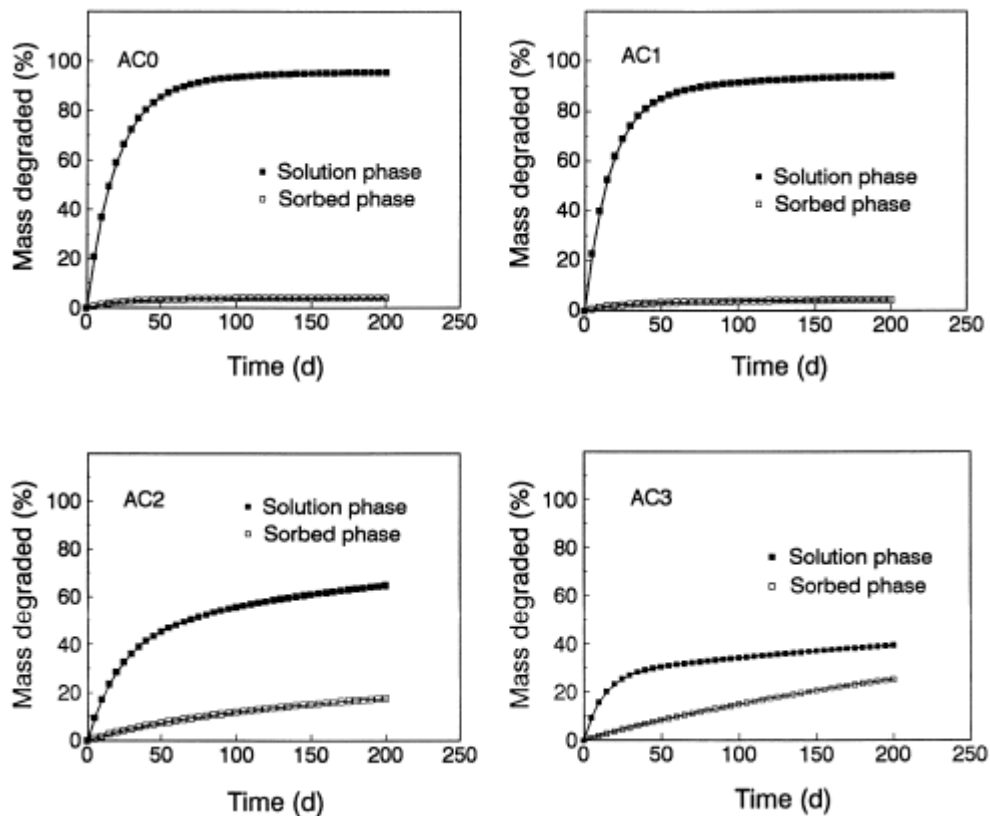


Abbildung 2.1: Vergleich der Degradation von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D), ein in flüssiger und sorbierter Phase mit Aktivkohle behandeltem schluffigen Lehm. AC0 = 0 µg/g, AC1 = 102 µg/g, AC2 = 1025 µg/g, AC3 = 2050 µg/g Aktivkohlepulver (GUO et.al 1999).

## 2.2 Eigenschaften von *Elodea nuttallii* (Planchon) St. John

*Elodea nuttallii*, zu Deutsch „Wasserpest“, ist eine aus Nordamerika Mitte der 70er Jahre invasive Spezies. Sie zeichnet sich u.a. durch ihr schnelles Wachstum aus (Abb. 2.2). Auch kleinste abgetrennte Sprosstteile einer Pflanze sind überlebensfähig, woraus sich ein hohes Verbreitungspotential in Fließgewässern ergibt. Die Pflanze wird auch sekundär durch Besitzer von Aquarien und Botanikern ausgebracht, wenn diese überschüssiges Pflanzenmaterial entsorgen. Daher wird diese auch in Zukunft Gebiete besiedeln in denen sie bisher noch nicht gesichtet wurde (KUNII 1981).

In Stillwasserzonen bzw. Bereichen mit niedrigen Fließgeschwindigkeiten können die Sprosse wieder zu großen Beständen heranwachsen (KOWARIK 2003, URL1). Die Bestände wachsen saisonal von März bis September bei Wassertemperaturen ab 10°C, danach beginnen die Triebe brüchig zu werden, können aber nach wie vor bis 4°C gedeihen, so dass sie in größerer Tiefe, wo die Temperaturen kaum unter 4°C fallen, bei ausreichenden Lichtverhältnissen überwintern können.

Pflanzeneigene Toxine, welche sich sowohl auf den Blatt- und Sprossoberflächen als auch im umgebenden Wasser befinden, können einen Vorteil gegenüber anderen Pflanzenarten bewirken. Diese sogenannten Allelochemikalien reduzieren beispielsweise das Wachstum epiphytischer Algen und verbessern so die Lichtkonditionen der Pflanze (ERHARD 2008).

Die Widerstandsfähigkeit bzw. Toleranz gegenüber Schwermetallen wie Cadmium, Zink aber auch Sulfaten und Nitraten (VAN DER WERFF & PRUYT 1982) kann sie in schadstoffbelasteten und eutrophen Gewässern gedeihen lassen. CUPPEN et al. (1997) fanden heraus, dass *Elodea nuttallii* nach anfänglichen Verlusten der Biomasse um etwa die Hälfte, bei anhaltender Exposition eines Pflanzenschutzmittels (Linuron), keine weiterer Abbau von *Elodea nuttallii* zu verzeichnen war.

Eine ausgeprägte Pflanzendecke fördert zudem durch eine Verlangsamung der Fließgeschwindigkeiten die Sedimentation, was einerseits die Wasserqualität steigert andererseits die Verlandungsgefahr in Seen erhöht (URL1).

Die Verdrängung gesundheitsschädlicher Arten, wie z.B. der Blaualge, ist ein weiterer positiver Effekt (URL2).

Ein Nachteil besteht jedoch für den Tourismus, denn für Bade- und Segelbetriebe fallen hohe Kosten zur Beseitigung an (URL1).

Die Schad- und Nährstofftoleranz sowie das übermäßige Vorkommen könnte jedoch genutzt werden, um kontaminiertes Wasser aus der Agrarwirtschaft oder der Industrie zu sanieren.



*Abbildung 2.2: Verteilung von Elodea nuttallii im Carrigadrohid Reservoir, August 2006 (Central Fisheries Board, Ireland 2009, URL3)*

### 3. Material und Methoden

#### 3.1 Die Versuchsanlage Landau

Die Stadt Landau liegt im Südosten des Bundeslandes Rheinland-Pfalz (49° 11' 52,9" N, 8° 7' 34,2" O) auf etwa 142 m ü. NN.

Die an der Universität Koblenz-Landau errichtete Anlage besteht aus sechs betonierten Rinnen mit jeweils einer Länge von 45 m, einer Breite von 0,4 m und einer Höhe von 0,5 m sowie aus einem 10 cm mächtigen Sediment.

Das Wasser wird mit Hilfe einer Pumpe aus einem 200 m<sup>3</sup> fassenden Vorratsbecken in die Rinnen gepumpt. Die Menge des einströmenden Wassers wird über Ventile mit Hilfe einer Wasseruhr geregelt und kann bis zu 2 L/s betragen. Ein Gefälle gibt es nicht, lediglich der Auslauf der Rinnen liegt ca. 10 cm tiefer.

Am Ende jeder Fließstrecke befindet sich ein Sedimentationsbecken, welches Anschluss zum Zirkulationssystem und zur Wasserentsorgung hat.

Im Frühling 2009 wurden fünf der sechs Rinnen mit *Elodea nuttallii* (Planchon) St. John bepflanzt.

#### 3.2 Tracer

Tracer sind für hydrologische Untersuchungen unentbehrliche Werkzeuge. Die Bandbreite an Tracern ist aufgrund ihrer sehr unterschiedlichen Eigenschaften groß. In Abhängigkeit des zu untersuchenden Systems und der jeweiligen Fragestellung reduziert sich die Anzahl in Frage kommender Tracer, je nach dem welche Prozesse untersucht werden sollen. Oft werden mehrere Tracer parallel eingesetzt, um mögliche Wechselwirkungen zu umgehen bzw. sichtbar zu machen. Daher wurde in dieser Studie Uranin als nicht sorptiver und Sulforhodamin B als sorptiver Tracer eingesetzt. Naphthionat weist eine ähnliche Neigung zur Sorption auf wie Uranin, ist jedoch photochemisch stabiler und kann neben diesen beiden Tracern praktisch störungsfrei eingesetzt und analysiert werden (KÄSS 2004). Natriumchlorid,

das für kleinräumige Versuche gut geeignet ist, diene als Alternative zu den Fluoreszenztracern (LEIBUNDGUT et al. 2009).

### 3.2.1 Fluoreszenztracer

Fluoreszenztracer zeichnen sich aufgrund ihrer niedrigen Nachweisgrenzen und guten Wasserlöslichkeit aus. Man benötigt deshalb nur geringe Einspeisemengen (EM). Sie sind relativ einfach zu analysieren und gelten größtenteils als nicht toxisch.

Nach KÄSS (2004) werden die in der Arbeit verwendeten Tracer in den folgenden Abschnitten beschrieben.

#### 3.2.1.1 Uranin

Uranin ( $C_{20}H_{10}Na_2O_5$ ), auch bekannt als Natriumfluoreszein, besitzt die stärkste Fluoreszenz aller bekannten Stoffe. Daraus ergibt sich mit Hilfe moderner Spektralfluorimeter eine sehr niedrige Nachweisgrenze von 0,002 µg/L. In Wasser ist es mit über 600 g/L (20°C) löslich. Je nach gelöster Menge ist die Farbe der Lösung zunächst rot bei sehr hohen Konzentrationen und grün bis gelb bei geringer konzentrierten Lösungen.

Das Fluoreszenzmaximum liegt bei einer Wellenlänge von 512 nm, das dazugehörige Absorptionsmaximum bei 491 nm.

Die Fluoreszenzintensität von Uranin ist jedoch pH-abhängig, da bei Werten unterhalb von pH 8,5 selbige abnimmt (Abb. 3.1). Beim neutralen pH-Wert von 7 sind es 80% Fluoreszenzausbeute. Die Intensität nimmt bei niedrigeren pH-Werten noch schneller ab und das Uraninmolekül liegt zunehmend als Kation vor, welches deutlich schwächer fluoresziert und wesentlich sorptiver ist als das Uraninanion. Deshalb ist es für die Bestimmung von Rückholraten wichtig den pH einer Probe mittels Alkalisierung in den Bereich mit maximaler Fluoreszenz zu bringen, da die Fluoreszenzlöschung durch niedrigere pH-Werte vollständig reversibel ist.

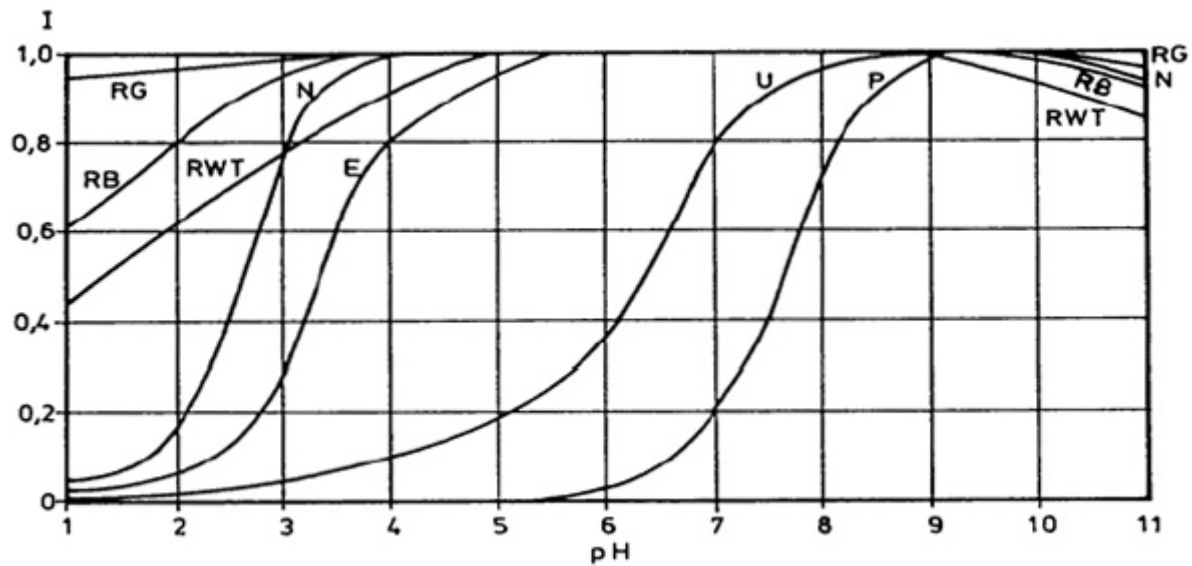


Abbildung 3.2.1: pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz einiger ausgewählter Stoffe. U=Uranin, E=Eosin, RB=Rhodamin B, RG=Amidorhodamin G, RWT=Rhodamin WT, P=Pyranin, N=Natrium-Naphthionat (KÄSS 2004)

Des Weiteren reagiert Uranin empfindlich auf Lichteinwirkung. Die Photolyse ist ein irreversibler Prozess und kann mit einer Zerfallsgleichung erster Ordnung beschrieben werden:

$$F(t) = F_0 e^{-\lambda t} \quad (3.1)$$

wobei  $F(t)$  die aktuelle und  $F_0$  die anfängliche Fluoreszenzintensität darstellt,  $t$  die Belichtungsdauer und  $\lambda$  die Zerfallskonstante. Die Zerfallskonstante  $\lambda$  ist mit der Gleichung:

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (3.2)$$

verknüpft. Für Uranin beträgt die Halbwertszeit unter Tageslichtbedingungen 11h (WERNLI 2003).

### 3.2.1.2 Sulforhodamin B

Das Molekül von Sulforhodamin B ( $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$ ) besitzt im Gegensatz zu Uranin neben einer negativen auch eine positive Ladung und ist im gelösten Zustand rot bzw. rosa. Die Wasserlöslichkeit beträgt ca. 10 g/L (20°C) und die Nachweisgrenze liegt bei 0,01 µg/L (WERNLI 2003). Die Maxima von Absorption und Fluoreszenz liegen bei 564 nm bzw. 583 nm, so dass der Nachweis neben Uranin kein Problem darstellt.

Die positive und negative Ladung erhöht die Sorptionsneigung gegenüber Uranin.

Sulforhodamin B wird daher nur geringfügig vom pH-Wert beeinflusst und die Fluoreszenz ist im pH-Bereich von 3,5 bis 9,5 maximal (Abb. 3.1), beträgt jedoch nur 30% der Fluoreszenzintensität von Uranin.

### 3.2.1.3 Natrium-Naphthionat

Natrium-Naphthionat ( $C_{10}H_8NNaO_3S$ ) liegt analog zu Uranin in Wasser gelöst als Anion vor, ist jedoch wie Sulforhodamin B weniger vom pH-Wert abhängig. Die maximale Fluoreszenz ist zwischen pH-Werten von 4 bis 9 konstant und die Wasserlöslichkeit beträgt 240 g/L (21°C).

Die Absorptions- und Fluoreszenzmaxima liegen bei 320 nm und 420 nm. Da in diesem Wellenlängenbereich der Messuntergrund durch Trübstoffe am stärksten erhöht ist und die relative Fluoreszenzintensität zu Uranin nur ca. 8% beträgt, liegt die Nachweisgrenze bei 0,2 µg/L (WERNLI 2003). Daher werden für Markerversuche mit Naphthionat deutlich größere Einspeisemengen benötigt.

### 3.2.1.4 Analytik der Fluoreszenztracer

Die quantitative Bestimmung der eingesetzten Fluoreszenzstoffe erfolgte im Labor mit einem Spektralfluorimeter. Das Messprinzip wird anhand von Abbildung 3.2 erläutert.

Über einen dünnen Schlauch wird die Probe in eine Küvette gesaugt und mit einer Lichtquelle, die durch einen Monochromator spektral zerlegt wurde, angeregt.

Durch die Anregung emittiert der fluoreszierende Stoff wiederum Licht einer höheren Wellenlänge, welches durch einen weiteren Monochromator gefiltert und anschließend mit einem Photoelektronenvervielfacher gemessen wird.

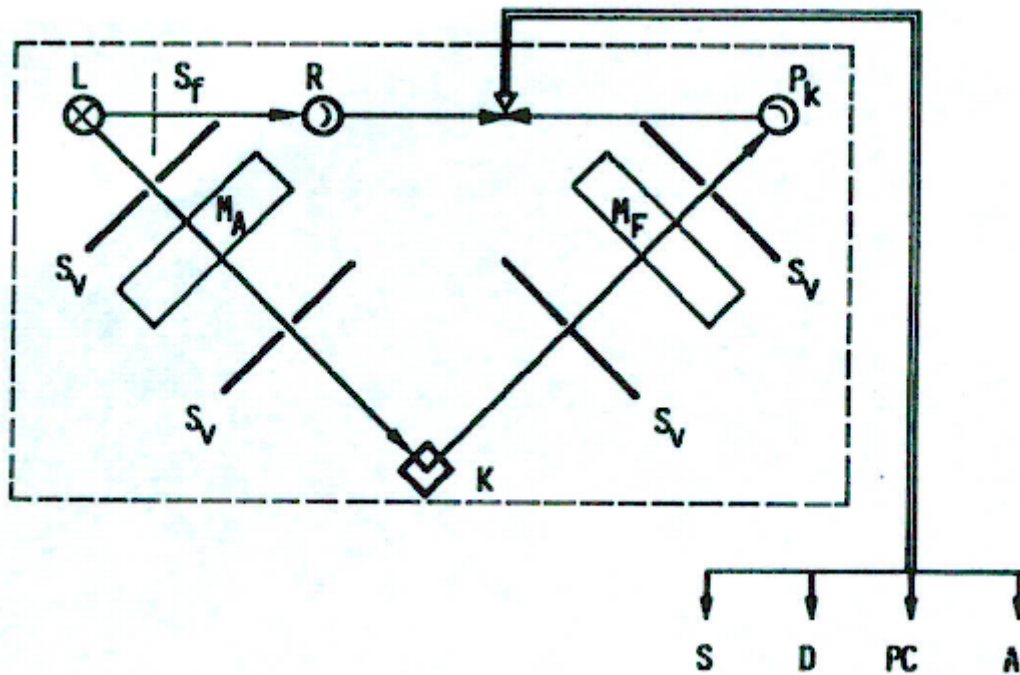


Abbildung 3.2.2: Prinzipbild eines modernen Spektralfluorimeters.  $L$ =Lichtquelle,  $S_f$ =Festspalt,  $S_v$ =verstellbare Spalte,  $M_A$ =Anregungsmonochromator,  $M_F$ =Fluoreszenzmonochromator,  $K$ =Küvette mit Wasserprobe,  $P_k$ =Photoelektronenvervielfacher,  $R$ =Referenzstrahlempfänger,  $S$ =Analogausgang zum Schreiber,  $D$ =Digitalausgang zum Drucker,  $PC$ =Datenweiterverarbeitung und -speicherung,  $A$ =Ausgang zum digitalen oder analogen Anzeigergerät.

Jeder Fluoreszenztracer verfügt über ein wellenlängenabhängiges Absorptions- und Emissionsmaximum. Dieser Wellenlängenunterschied zwischen beiden Maxima wird als  $\Delta\lambda$  bezeichnet. Wird dieser Abstand beibehalten kann das gesamte Spektrum gemessen werden. Diese Methode wird Synchronscan genannt und hat den Vorteil, dass man zwei verschiedene

Stoffe parallel messen kann, sofern die Anregungsmaxima nicht zu nah beieinander liegen und  $\Delta\lambda$  annähernd gleich ist.

Auf diese Weise können Uranin ( $\Delta\lambda=21\text{ nm}$ ) und Sulforhodamin B( $\Delta\lambda=19\text{ nm}$ ) gleichzeitig analysiert werden.

In dieser Arbeit wurde jedoch so verfahren, indem mit Hilfe einer sogenannten „Pre-Scan“-Funktion des Spektralfluorimeters die Absorptions- und Emissionsmaxima der drei verwendeten Fluoreszenztracer einzeln ermittelt wurden.

Für diesen Zweck wurde im Labor aus den vorhandenen Stammlösungen (1 g/L) für jeden Fluoreszenztracer eine Probe hergestellt und anschließend analysiert.

Die gemessenen Wellenlängen wichen leicht von den Literaturwerten ab (Tab 3.1).

Tabelle 3.1: Absorptions- und Emissionsmaxima der Fluoreszenztracer.

| Tracer      | Absorption (nm) | Emission (nm) |
|-------------|-----------------|---------------|
| Uranin      | 484,0           | 512,0         |
| SRB         | 565,6           | 581,8         |
| Naphthionat | 316,7           | 418,4         |

Zusätzlich wurden zwei Filterfluorometer (ANHANG) eingesetzt, welche die Tracerdurchgänge direkt vor Ort gemessen haben.

Durch eine Röhre wird das Wasser an mehreren Lampen, welche nacheinander einmal pro Messintervall aufleuchten, vorbeigeleitet. Jede Lampe besitzt dabei ein bestimmtes Anregungsmaximum im blauen, grünen und roten Spektralbereich, um die Tracer Naphthionat, Uranin und Sulforhodamin B zu messen.

Eine genaue Beschreibung Gerätetyps liefert SCHNEGG (2002).

### 3.2.2 Natriumchlorid

Natriumchlorid gehört als Salztracer mit zu den am längsten bekannten Tracern und stellt oft eine Ergänzung bei Markierversuchen anderer Tracer dar. Die Wasserlöslichkeit liegt bei 358,5 g/L (20°C). Hauptsächlich wird dabei das Chloridanion analysiert, da das Kation des Natriums oft dem Kationenaustausch unterliegt. Beide Ionen sind in natürlichen Fließgewässern und gut nachweisbaren Konzentrationen bereits vorhanden. Dadurch werden im Allgemeinen größere Einspeisemengen benötigt, um signifikante Anstiege der elektrischen Leitfähigkeit messen zu können.

Ein Nachteil besteht darin, dass zu große Einspeisemengen ein dichteabhängiges Absinken zur Folge haben. Eine einzuspeisende Lösung sollte daher nicht mehr als 3 g/L Chlorid haben, um dem Absinken vorzubeugen (KÄSS 2004). Kleinere hydrologische Systeme mit kleinen Wasserkörpern eignen sich daher am besten für die Untersuchung mit Natriumchlorid (LEIBUNDGUT et al. 2009).

### **3.2.2.1 Bestimmung der Salzkonzentrationen**

Um die gemessenen Leitfähigkeiten in Konzentrationen umzurechnen werden Eichgeraden der jeweiligen Leitfähigkeitssonden benötigt.

Für deren Erstellung wurden 250 ml Wasser aus dem Vorratsbeckens entnommen und die Grundleitfähigkeit bestimmt. Im Anschluss erfolgte die schrittweise Zugabe von 0,5 ml einer NaCl-Eichlösung (10 g/L).

Die gemessenen Leitfähigkeitswerte werden dann in die entsprechende Geradengleichung eingesetzt. Nach Auflösen der Gleichung erhält man den Konzentrationswert.

## **3.3 Fließgeschwindigkeiten**

Die Fließgeschwindigkeiten wurden mit Hilfe eines induktiven Strömungsmessgerätes namens „FLO-MATE“ (Abb. A 1) gemessen. Das Messprinzip basiert auf der Grundlage des Faraday'schen Prinzip.

Wenn sich ein Leiter durch ein Magnetfeld bewegt und dabei Feldlinien schneidet, wird eine Spannung induziert. Das Maß der induzierten Spannung ist direkt proportional zur Geschwindigkeit mit der sich der Leiter durch das Magnetfeld bewegt.

Trifft die Strömung frontal auf den Sensor so stehen die Fließrichtung, die Vektoren des Magnetfeldes und die Vektoren der induzierten Spannung senkrecht aufeinander. Folglich ist die gemessene Spannung repräsentativ für die Strömungsgeschwindigkeit an den Elektroden. Der Sensor ist mit einer elektromagnetischen Spule ausgestattet, von der das Magnetfeld aufgebaut wird. Ein paar Kohlestiftelektroden misst die Spannung, die durch die Geschwindigkeit des Leiters erzeugt wird. In diesem Fall ist der Leiter die strömende Flüssigkeit. Die gemessene Spannung wird von der Elektronik des Gerätes verarbeitet und als Messgröße der Fließgeschwindigkeit ausgegeben.

### 3.4 Mathematische Modellierung

Die Bewegung des Wassers kann mit Hilfe der 3D-Transportgleichung beschrieben werden.

MALOSZEWSKI (1994) liefert dafür eine eindimensionale Lösung (Gl. 3.3). Bei einer eindimensionalen Beschreibung des Systems müssen allerdings einige vereinfachende Annahmen getroffen werden:

- Die Stoffkonzentrationen müssen über die Messquerschnitte hinweg homogen verteilt sein
- Voraussetzung dafür ist ein komplett durchmischter Wasserkörper
- Stationäre Fließbedingungen
- Die Benutzung eines „idealen“ Tracers

Letztere wurde unter Berücksichtigung der Photolyse und der geringen Neigung zur Sorption für Uranin als erfüllt angesehen. Stationäre Fließbedingungen waren durch eine konstante Durchflussrate gegeben.

Die Bestimmung der Konzentrationen erfolgt mit Hilfe der Gleichung:

$$C(x,t) = \frac{M}{Qt_0} \frac{1}{\sqrt{4\pi P_D (t/t_0)^3}} \exp\left[-\frac{(1-t/t_0)^2}{4P_D t/t_0}\right] \quad (3.3)$$

wobei  $C(x,t)$  gleich der Tracerkonzentration an einem Punkt der Strecke  $x$  entspricht.  $M$  ist die eingespeiste Tracermasse,  $Q$  die Durchflussrate,  $t_0$  die mittlere Fließzeit des Wassers und  $P_D$  der Dispersionsparameter. Letzterer ist ein Maß für das Verhältnis von Dispersion zu Konvektion und wird definiert durch:

$$P_D = \frac{D_L}{v_a \cdot x} \quad (3.4)$$

mit dem longitudinalen Dispersionskoeffizienten  $D_L$  ( $m^2/s$ ) und der mittleren Abstandsgeschwindigkeit  $v_a$  ( $m/s$ ).

Die mittlere Fließzeit  $t_0$  (s) ist gegeben durch:

$$t_0 = \frac{x}{v} \quad (3.5)$$

$P_D$  und  $t_0$  sind die Parameter mit denen das Dispersionsmodell an die Tracerdurchgänge angepasst wird, um Informationen über das Ausmaß der Dispersion bzw. Konvektion zu erhalten. Je größer der Wert von  $P_D$  ist, umso größer ist die Dispersion im Vergleich zur Konvektion.

## 3.5 Versuchsdurchführung

### 1. Versuchstag (09.07.09)

Entlang der Rinne „Nr.4“ in der die Vegetation zu „100%“ ausgebildet war wurden vier Messpunkte festgelegt, um eine möglichst hohe Auflösung zu erzielen. Die Messpunkte lagen bei 9 m (MP1), 21 m (MP2), 33 m (MP3) und 44,5 m (MP4).

Nach der Zugabe von Salz (NaCl) und Messung der Leitfähigkeit sollte zunächst abgeschätzt werden wie lange es dauert bis die Salzfront, vor allem mit den höchsten Konzentrationen, die einzelnen Messpunkte erreichte, um so die Intervalle für die manuellen Beprobungen der Fluoreszenztracer festzulegen.

An MP1 und MP3 erfolgten nach dem Salzdurchgang ausschließlich manuelle Beprobungen mit Hilfe von Probeentnahmestangen und 100 ml Braunglasflaschen, um vor allem Uranin vor dem Lichtabbau zu schützen.

Die Messung an MP2 und MP4 erfolgte automatisch mit zwei Filterfluorometern (Typ „GGun Fl-30“), deren Messintervalle auf 30 Sekunden eingestellt waren. Beide Fluorometer („FL-121“ & „FL-111“) wurden in 10 cm Tiefe mittig in der Rinne aufgehängt. Um die gemessenen Tracerdurchgänge ggf. durch signifikante Temperatur- und pH-Unterschiede zu

kalibrieren, wurden hier zusätzlich Proben während des Tracerdurchganges mit einer geringeren zeitlichen Auflösung gezogen (LEIBUNDGUT et al. 2009). Die Durchflussrate betrug am 09.07.09 1 L/s.

Um den Salzdurchgang zu messen, wurden an allen Messpunkten Leitfähigkeitssonden in der Mitte des Gerinnebettes platziert. Um 09:15 MEZ erfolgte die Salzeinspeisung mit 200 g NaCl.

Nachdem die elektrische Leitfähigkeit auch am hintersten Messpunkt (MP4) auf das Anfangsniveau zurückgesunken war, wurden am Einlass direkt unter dem Überfall die Momentaneinspeisungen der Fluoreszenztracer Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat nacheinander vorgenommen.

Um 11:30 MEZ wurden 250 mg Sulforhodamin B eine Minute vor Uranin (50 mg) eingespeist. Nach fünf weiteren Minuten erfolgte die Einspeisung von 5 g Naphthionat.

Sobald sich an MP4 die Hintergrundkonzentrationen wieder eingestellt hatten, wurden an jedem Messpunkt Pflanzen- und Sedimentproben genommen. Hierzu wurden einige größere Sprosse abgeknipst und in verschließbaren Plastiktüten verpackt. Die Sedimentproben wurden durch Einstechen von Plastikbechern (ca. 350 cm<sup>3</sup> Vol.) bis zu deren halben Füllhöhe entnommen und anschließend im Labor bei einer Temperatur von 4°C luftdicht in Glasbehältern gelagert (HUPFER et al. 2001).

In der vegetationsfreien Rinne „Nr.6“ wurde in gleicher Weise vorgegangen, allerdings ohne die Messpunkte MP1 und MP3. Die erste Einspeisung erfolgte um 15.15 MEZ mit Sulforhodamin B und mit der gleichen zeitlichen Verzögerung erneut Uranin und Naphthionat.

Auch hier erfolgten nach den Tracerdurchgängen Beprobungen von Pflanzen- und Sediment an den jeweiligen Messpunkten.

Abschließend wurden am Auslass der beprobten Rinnen automatische Probenentnahmegерäte (Abb. A 2) aufgestellt. Das Messintervall betrug 2 Stunden, so dass bei einer Kapazität von 42 Flaschen pro Gerät die Messung über einen Zeitraum von ca. dreieinhalb Tagen gewährleistet war. Für diese Messreihe wurden beide Rinnen auf Ringzirkulation, d.h. ohne Frischwasser geschaltet.

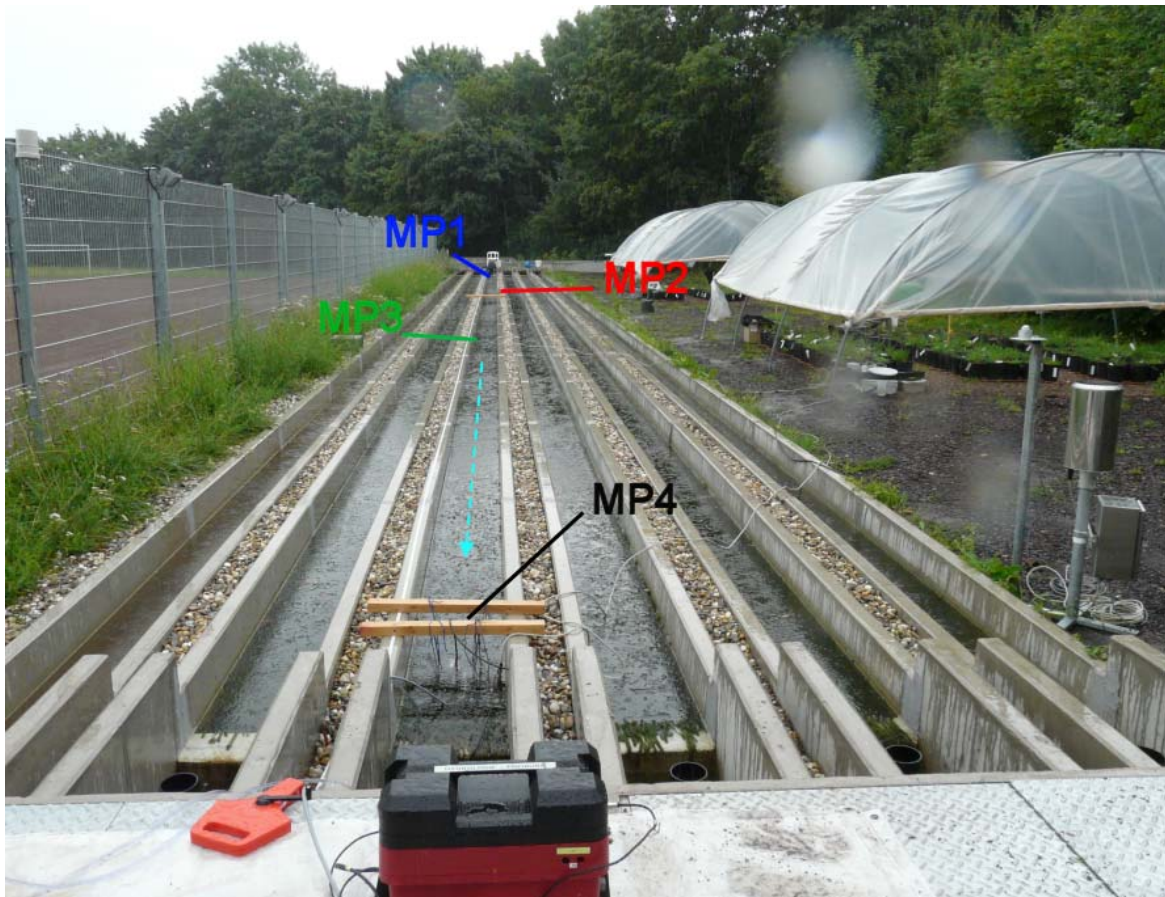


Abbildung 3.5.1: Versuchsaufbau und Messanordnung der bepflanzten Rinne „Nr.4“ am 09.07.2009

## 2. Versuchstag (22.07.09)

Am zweiten Versuchstag wurden die Fluorometer am vierten Messpunkt (44,5 m  $\pm$  0,2 m) in zwei unterschiedliche Tiefen (6,5 cm und 22 cm) installiert. Die leicht versetzte Lage sollte einen Rückstau vermeiden. Zusätzlich wurden drei Leitfähigkeitssonden in 5 cm, 16 cm und 27 cm Tiefe hinter die Fluorometer gehangen, um ebenfalls ein Profil der Salzdurchgänge, inklusive eines Temperaturprofils, zu messen. Eine vierte Sonde wurde in das Sedimentationsbecken in 14 cm Tiefe gehangen, um die Mischung der Salzfronten zu messen (Abb. 3.4).

Da auch ein zweiter Salzversuch mit 2 L/s in derselben Rinne geplant war wurde die Einspeisemenge (EM) gering gehalten, um die Flora & Fauna nicht zu sehr zu beanspruchen. Um 11:27 MEZ wurden in Rinne „Nr.4“ 96 g NaCl, gelöst in drei Litern Wasser des Vorratsbeckens, eingespeist. Ein Rest von 4 g im Behälter wurde nachträglich im Labor gewogen.

Um 12:00 MEZ und 12:01 MEZ erfolgte dann die Einspeisung von 250 mg Sulforhodamin B und 50 mg Uranin. Auch hier wurden Proben zur Kalibrierung gezogen, wobei der obere

Messpunkt immer als erstes in jeden Zeitschritt beprobt wurde. Dadurch ergab sich ein zeitlicher Versatz der Beprobung von ca. 10-20 Sekunden zum unteren Fluorometer. Nach Erreichen der Hintergrundkonzentrationen wurde anschließend um 14:50 MEZ die Durchflussrate auf 2 L/s erhöht und um 14:55 MEZ 100 g NaCl eingespeist. Eine letzte Einspeisung von Sulforhodamin B wurde um 15:10 MEZ vorgenommen.

Gegen 11:50 MEZ wurden erneut Pflanzen- und Sedimentproben entnommen, noch bevor das Salz den Messpunkt erreichte sowie um 15:00 MEZ und 16:50 MEZ jeweils nach den Durchgängen.

Zuletzt wurden die Fließgeschwindigkeiten beider Durchflussraten in den verschiedenen Höhen der Messgeräte, d.h. der drei Leitfähigkeitssonden und der beiden Fluorometer vor dem Messaufbau gemessen.

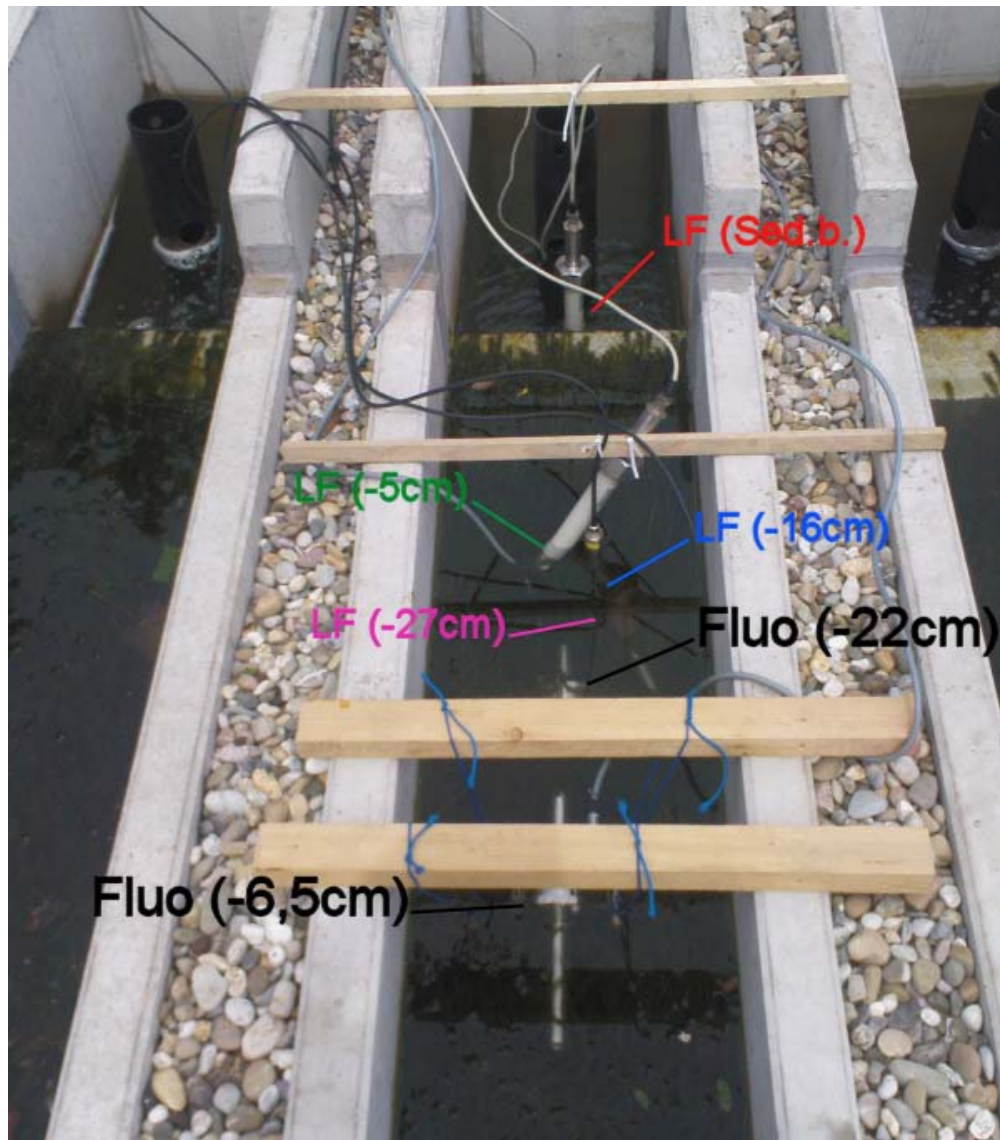


Abbildung 3.5.2: Versuchsaufbau und Messanordnung der bepflanzten Rinne „Nr.4“ am 22.07.2009

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Fließgeschwindigkeiten

Die Messungen der Fließgeschwindigkeiten ( $v$ ) wurden insgesamt in fünf verschiedenen Tiefen und bei zwei Durchflussraten durchgeführt.

Abbildung 4.1.1 zeigt beide Fließgeschwindigkeitsprofile mit jeweils äquidistanten Abständen zur Betonwand in der bepflanzten Rinne.

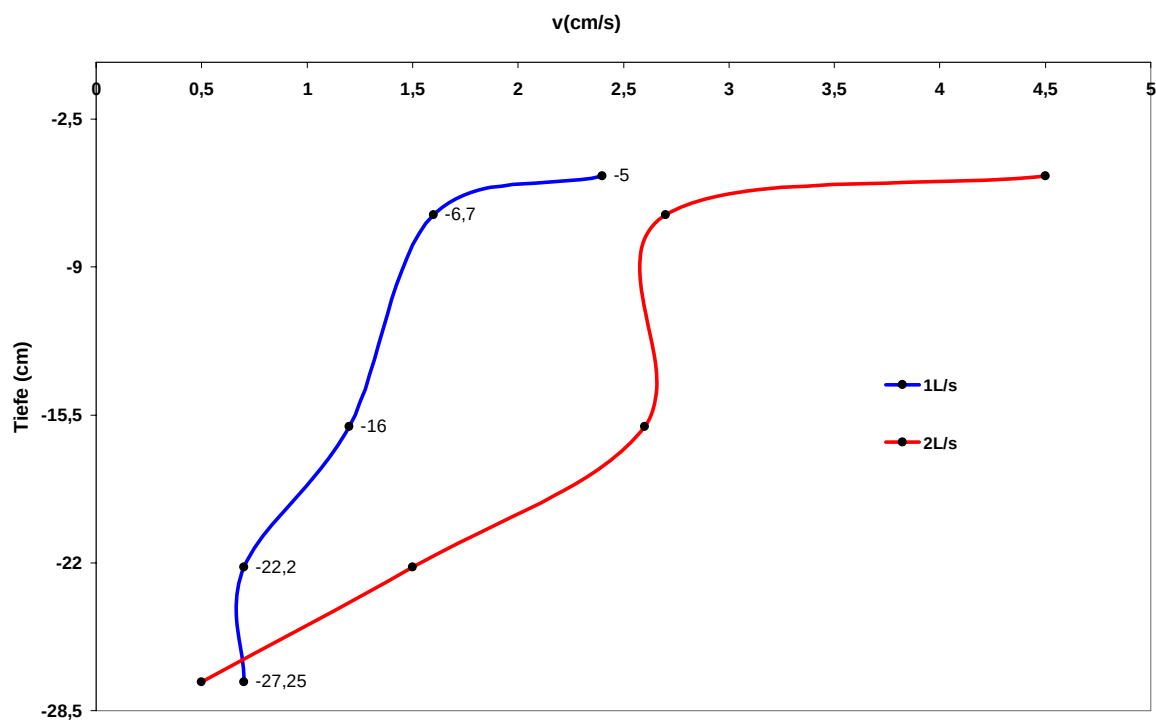


Abbildung 4.1.1: Fließgeschwindigkeitmessungen (cm/s) von Rinne „Nr.4“ mit den Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s des 22.07.2009.

Bis auf die Messung nahe der Sohle (27 cm) stiegen alle gemessenen Geschwindigkeiten an. Der größte absolute Anstieg wurde dabei in 5 cm Tiefe verzeichnet.

Die relativen Anstiege waren jedoch in der Schicht mit geringerer Vegetationsdichte (16 cm & 22 cm) höher als an den zwei obersten Messpunkten (Tab. 4.1.1).

Tabelle 4.1.1: Fließgeschwindigkeiten in m/s.

| Tiefe (cm) | 1L/s  | 2L/s  | Zunahme (%) |
|------------|-------|-------|-------------|
| 5          | 0,024 | 0,045 | 88%         |
| 6,7        | 0,016 | 0,027 | 69%         |
| 16         | 0,012 | 0,026 | 117%        |
| 22,2       | 0,007 | 0,015 | 114%        |
| 27,25      | 0,007 | 0,005 | -29%        |

## 4.2 Klimadaten

Abbildung 4.2.1 zeigt den Temperaturverlauf des Wassers in Abhängigkeit der Globalstrahlung unterschiedlicher Tiefen. Die Strahlung wurde mit Hilfe eines Pyranometers, die Wassertemperatur mit den vier Leitfähigkeitssonden gemessen. Die Temperaturmessungen der einzelnen Sonden wurden nachträglich mit einem unabhängigen Messgerät, einem Taschenkonduktometer (LF-92), kalibriert.

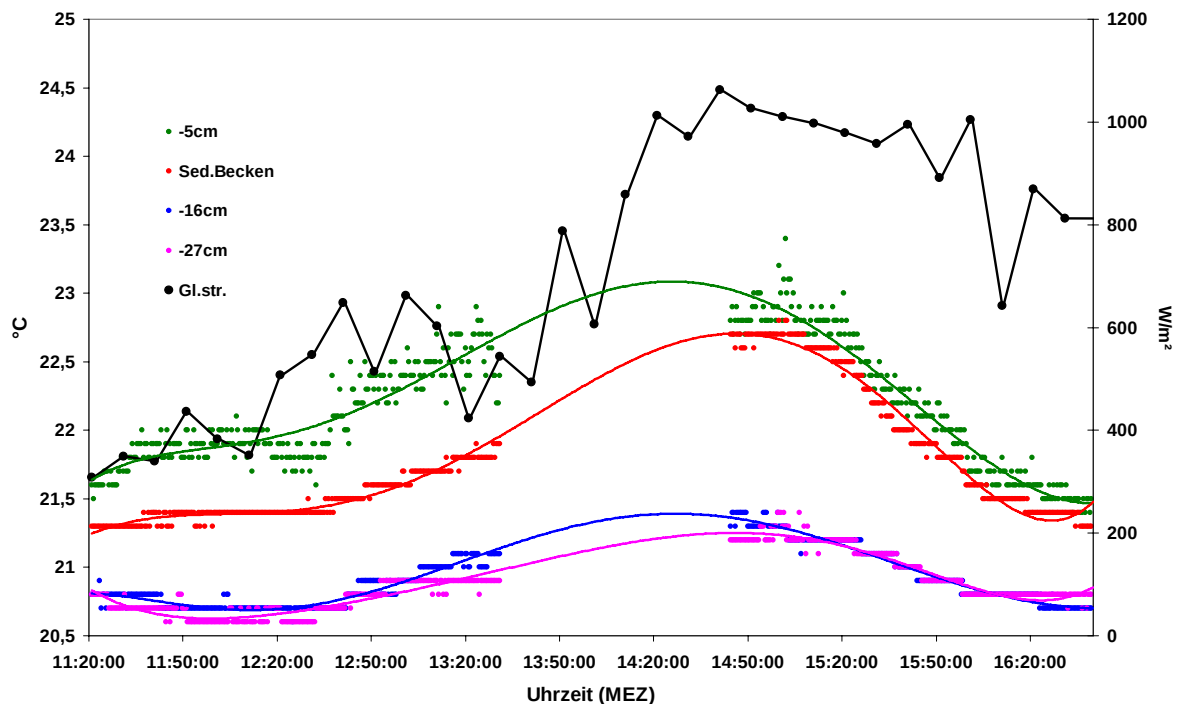


Abbildung 4.2.1: Wassertemperaturprofil an MP4 von „Rinne Nr.4“ inkl. Globalstrahlung ( $\text{W/m}^2$ ) des 22.07.2009.

Zu erkennen sind die Anstiege der Wassertemperaturen während der Mittagszeit. Die Messungen wurden für ca. eine Stunde unterbrochen, da die Datenlogger der Leitfähigkeitssonden nur während der Leitfähigkeitsmessungen eingeschaltet waren.

Die Temperatur in 16 cm und 27 cm Tiefe waren nahezu gleich und wiesen die geringste Amplitude auf, während in 5 cm Tiefe der Anstieg und Abfall wesentlich steiler war. Der starke Temperaturabfall gegen 14:50 Uhr folgte auf die Erhöhung der Durchflussrate. Die kürzere Fließzeit ließ das einströmende Wasser trotz hoher sommerlicher Strahlung ( $\text{W/m}^2$ ) weniger stark erwärmen.

Der Niederschlag wurde mit einer Niederschlagswippe gemessen. Die gemessenen Impulse nachdem die Wippe bei einer definierten Wassermenge nach dem Kippen durch einen Kontakt auslöste, wurden anschließend mit Hilfe eines Datenloggers automatisch in mm umgewandelt. Am 09.07.09 betrug der Gesamtniederschlag 2,9 mm. 0,9 mm fielen dabei zwischen 9:50 MEZ und 10:00 MEZ sowie weitere 1,2 mm zwischen 11:40 Uhr MEZ und 11:50 MEZ. Am 22.07.09 fiel kein Niederschlag während der Versuche.

## 4.3 Fluoreszenztracer

Die Analyse der manuell beprobten Messpunkte (MP1 & MP3) sowie aller Proben zur Kalibrierung der Fluorometerdurchgänge und die der automatischen Probenentnahmegerate („APEG“) wurden mit dem Perkin Elmer LS 50 B, einem Fluoreszenzspektrometer am Institut für Hydrologie der Universität Freiburg durchgeführt.

Im Anschluss an die Versuche wurde im Labor eine Eichgerade für jeden der drei Fluoreszenztracer erstellt:

$y = 0,0168x - 0,0204$  ( $R^2=1$ ) für Uranin,

$y = 0,3156x - 0,1146$  ( $R^2=0,9997$ ) für Sulforhodamin B und

$y = 0,0844x - 1,9511$  ( $R^2=0,9995$ ) für Naphthionat.

In den Geradengleichungen entspricht die Variable x der gemessenen Fluoreszenzintensität und y der resultierenden absoluten Konzentration.

### 4.3.1 Tracerdurchgangskurven (TDK's) 09.07.09

In den folgenden Abbildungen werden die Tracerdurchgangskurven („TDK“) der Fluoreszenztracermessungen am 09.07.09 in der bepflanzten und unbepflanzten Rinne beschrieben. Die Messpunkte 1-4 werden dabei mit MP1, MP2, MP3 und MP4 bezeichnet.

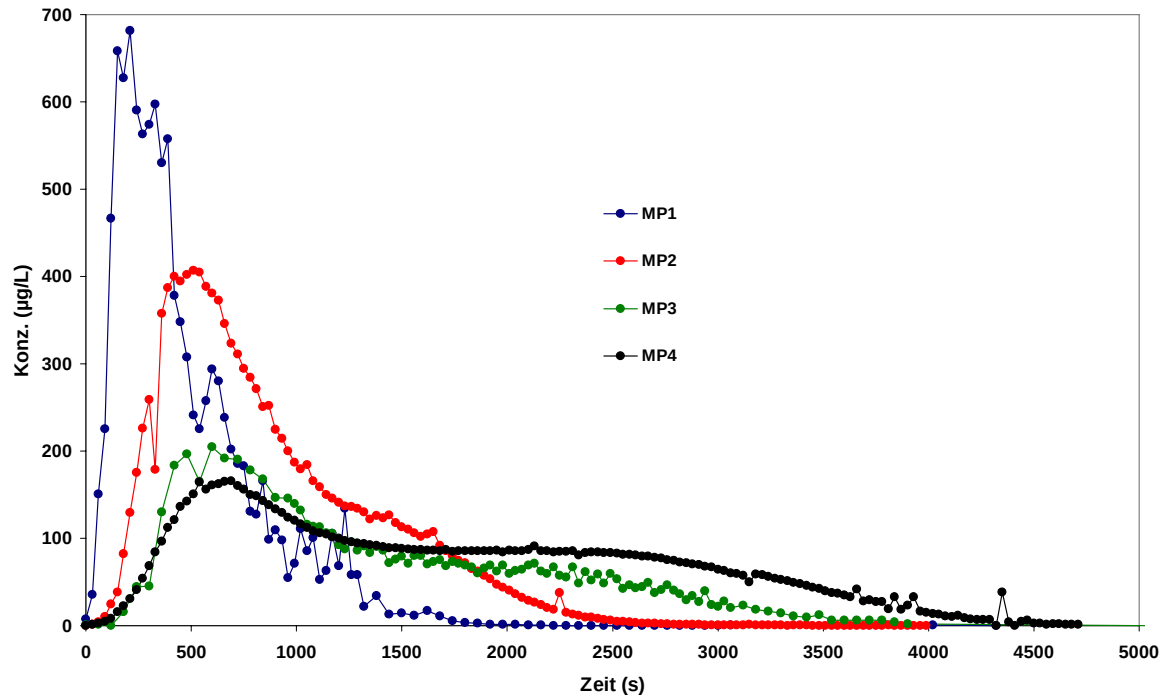


Abbildung 4.3.1: Durchgangskurven von Sulforhodamin B an den Messpunkten MP1-MP4 in absoluten Konzentrationen der bepflanzten Rinne.

Abbildung 4.3.1 zeigt die Tracerdurchgänge vom 09.07.09 in absoluten Konzentrationen von Sulforhodamin B in der bepflanzten Rinne. Auffällig sind die erheblichen Schwankungen der Konzentrationen an MP1, an dem die erste der beiden manuellen Beprobungen stattfand. Die Maximalkonzentration ( $C_{\max}$ ) fällt an MP2 um 40% von MP1 ab (Tab. 4.3.1). Am nächsten Messpunkt sind es noch einmal weitere 50% ehe die Abnahme vom zweiten manuell beprobten MP3 zu MP4 20% beträgt.

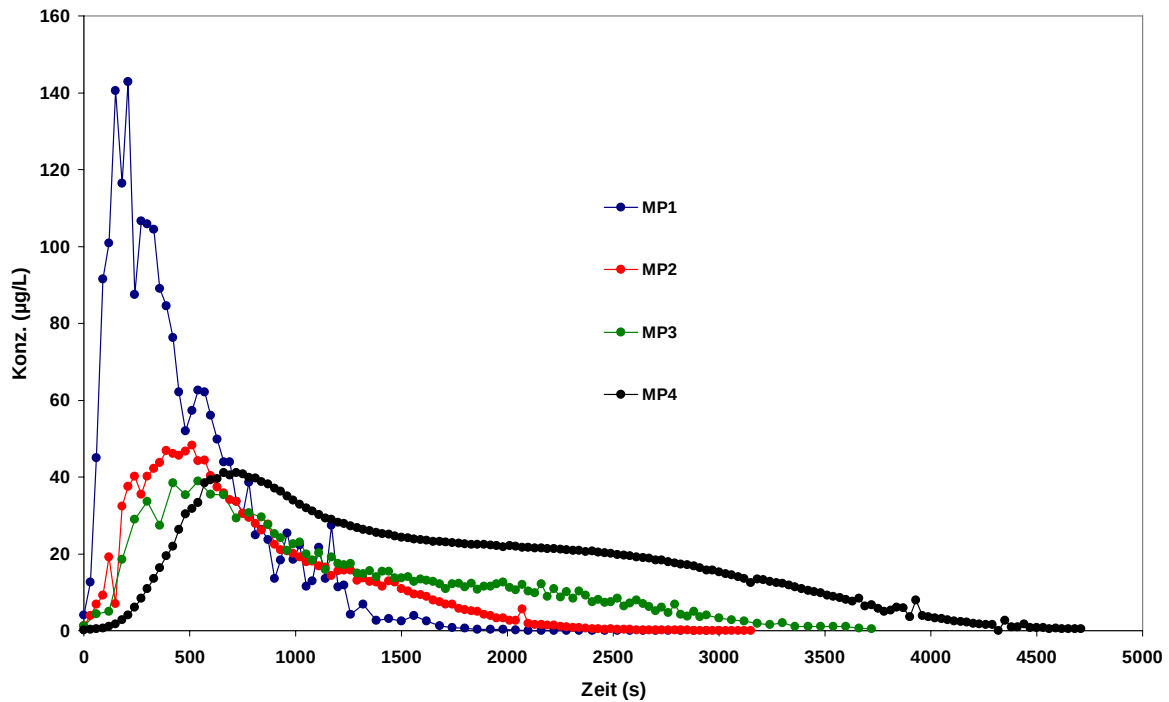


Abbildung 4.3.2: Durchgangskurven von Uranin an den Messpunkten MP1-MP4 in absoluten Konzentrationen der bepflanzten Rinne.

Die Abnahmen der Spitzenkonzentrationen der Uranindurchgänge sehen etwas anders aus (Abb. 4.3.2).  $C_{\max}$  des ersten Messpunktes, welcher auch hier starke Sprünge in den Konzentrationen aufweist, nimmt hier um ca. zwei Drittel zum nächsten Messpunkt (MP2) ab. Die Abnahme von MP2 zu MP3 liegt bei 20% und von diesem aus steigt die Konzentration bis hin zu MP4 um 6% an (Tab. 4.3.1).

Die Konzentrationssprünge des manuell beprobten MP3 sind, wie auch schon bei den Durchgängen von Sulforhodamin B, nicht mehr ganz so stark ausgeprägt wie an MP1.

Naphthionat (Abb. 4.3.3) weist die stärksten Konzentrationsschwankungen am ersten Messpunkt auf. Auch hier werden die Sprünge im Vergleich zu MP3 kleiner.

$C_{\max}$  sinkt um 51% zwischen den ersten beiden Messpunkten. An MP3 ist die Abnahme von MP2 mit 4% am geringsten. Zum letzten Messpunkt hin nimmt  $C_{\max}$  mit 46% wieder vergleichsweise stark ab. Die jeweilige Abnahme der manuell beprobten und automatisierten Messpunkte untereinander beträgt ca. 50% (Tab. 4.3.1).

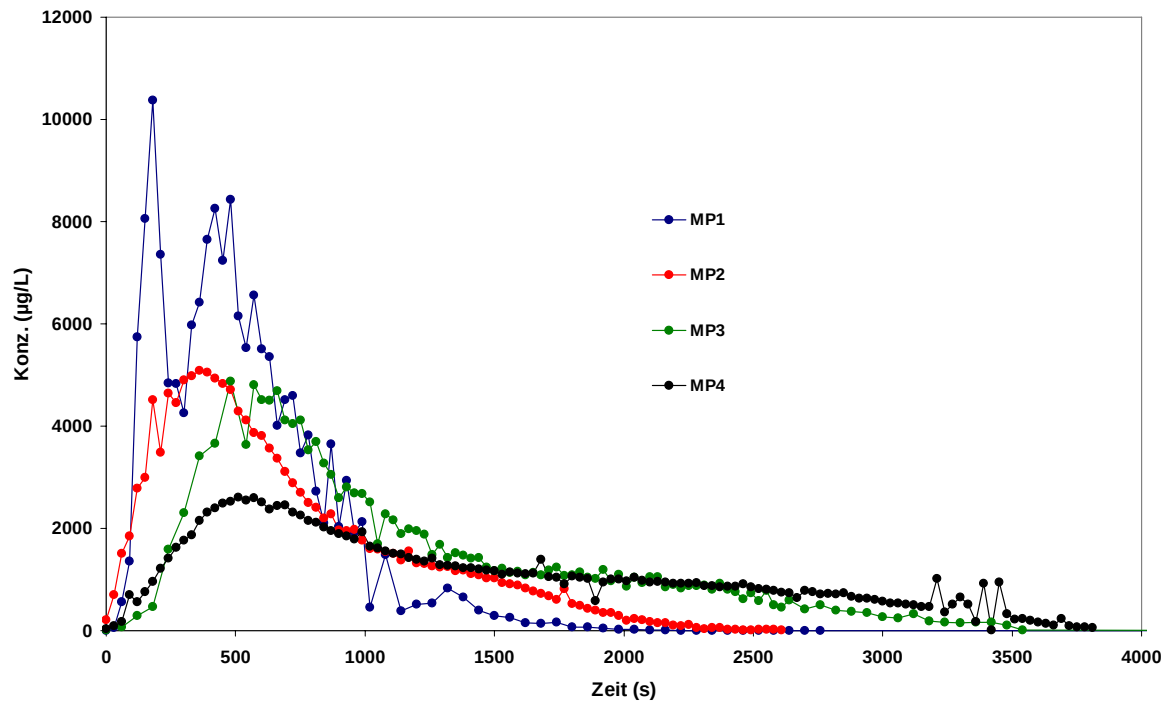


Abbildung 4.3.3: Durchgangskurven von Naphthionat an den Messpunkten MP1-MP4 in absoluten Konzentrationen der bepflanzten Rinne.

Die immer weniger steil ansteigen Äste und die schrittweise Ausdehnung einer Schulter mit zunehmender Entfernung zur Einspeisestelle sind bei allen drei Tracern zu erkennen.

Tabelle 4.3.1: Konzentrationsmaxima und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer

| 09.07 SRB (250mg)    | C <sub>max</sub> (µg/L) | Ab. in% | t <sub>min</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>dom</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>med</sub> (s) | Zn. in% |
|----------------------|-------------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| MP1 (9m)             | 681,46                  |         | 480                  |         | 690                  |         | 835                  |         |
| MP2 (21m)            | 406,4                   | 40%     | 1380                 | 188%    | 1890                 | 174%    | 2112                 | 153%    |
| MP3 (33m)            | 204,46                  | 50%     | 2160                 | 57%     | 2760                 | 46%     | 3516                 | 66%     |
| MP4 (44,5m)          | 165,6                   | 19%     | 3120                 | 44%     | 3810                 | 38%     | 4710                 | 34%     |
| 09.07 URANIN (50mg)  | C <sub>max</sub> (µg/L) | Ab. in% | t <sub>min</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>dom</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>med</sub> (s) | Zn. in% |
| MP1 (9m)             | 142,95                  |         | 480                  |         | 690                  |         | 826                  |         |
| MP2 (21m)            | 48,25                   | 66%     | 1500                 | 213%    | 2010                 | 191%    | 2126                 | 157%    |
| MP3 (33m)            | 38,87                   | 19%     | 2160                 | 44%     | 2820                 | 40%     | 3395                 | 60%     |
| MP4 (44,5m)          | 41,02                   | -6%     | 3060                 | 42%     | 3720                 | 32%     | 4621                 | 36%     |
| 09.07 NAPH. (5000mg) | C <sub>max</sub> (µg/L) | Ab. in% | t <sub>min</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>dom</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>med</sub> (s) | Zn. in% |
| MP1 (9m)             | 10379,25                |         | 420                  |         | 600                  |         | 868                  |         |
| MP2 (21m)            | 5087                    | 51%     | 1470                 | 250%    | 1860                 | 210%    | 2057                 | 137%    |
| MP3 (33m)            | 4872,15                 | 4%      | 2160                 | 47%     | 2640                 | 42%     | 3112                 | 51%     |
| MP4 (44,5m)          | 2610                    | 46%     | 3180                 | 47%     | 3720                 | 41%     | 4380                 | 41%     |

Mit Hilfe der nächsten Grafiken, werden die drei verwendeten Fluoreszenztracer an jedem Messpunkt miteinander verglichen, indem sie auf ihre Einspeisemenge (EM) normiert wurden.

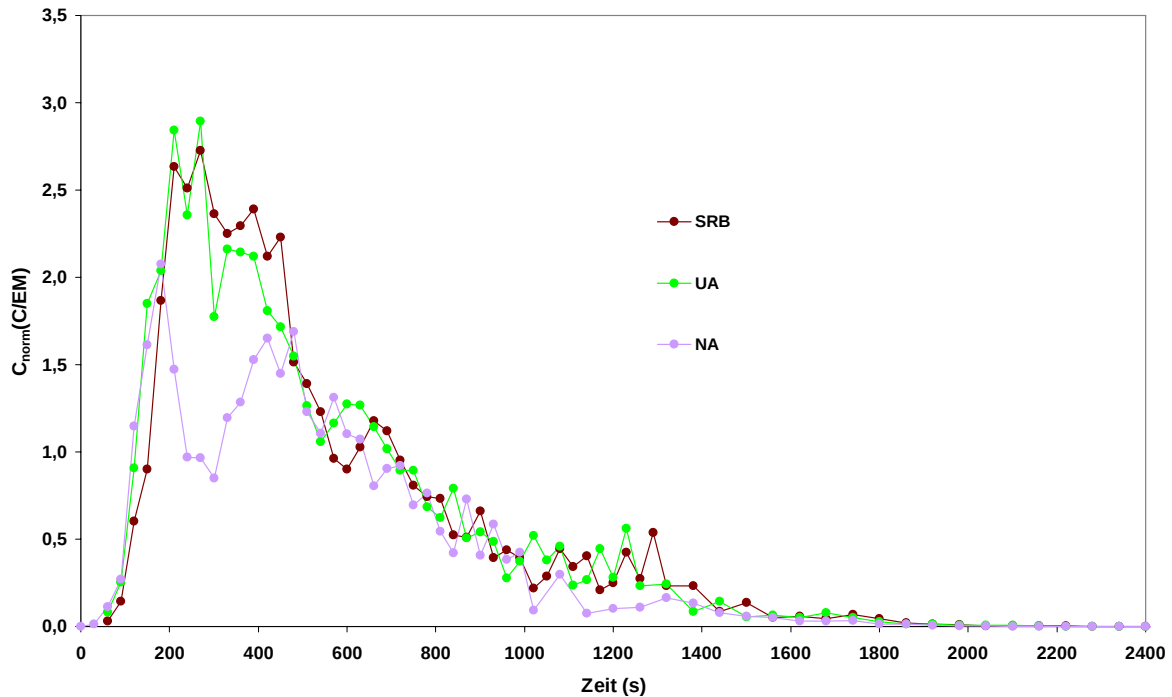


Abbildung 4.3.4: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP1 der bepflanzten Rinne.

In dieser Darstellung (Abb. 4.3.4) erreicht das Naphthionat als erstes den Messpunkt ( $t_{\min}$ ). Dabei wurde die zeitversetzte Einspeisung der drei Tracer mit berücksichtigt und der als erstes gemessene Tracer mit  $t(s)=0$  gleichgesetzt. Uranin und Sulforhodamin B treffen zeitgleich ein. Kennzeichnend für diesen Messpunkt sind die starken Konzentrationssprünge. Trotz des früheren Auftretens von Naphthionat und der kürzeren dominanten Fließzeit ( $t_{\text{dom}}$ ) ist die von Sulforhodamin B und Uranin nur leicht voneinander abweichende mediane Fließzeit ( $t_{\text{med}}$ ), also die Zeit bis 50% der Tracermasse des jeweiligen Durchganges den Messpunkt passiert haben, um ca. 30 sec geringer als die des Naphthionats (Tab. 4.3.1).

Am zweiten Messpunkt (Abb. 4.3.5) ist Sulforhodamin B mit 90 sec vor Naphthionat Vorsprung der schnellste Tracer und 120 sec vor Uranin. Jedoch hat das Naphthionat hier die kürzeste mediane Fließzeit und Uranin liegt mit weniger als 20 sec nur knapp hinter Sulforhodamin B (Tab. 4.3.1).

Die Anstiege der Tracerkonzentrationen sind jeweils von einem starken kurzzeitigen Konzentrationsabfall geprägt, welche nicht im gleichen Messintervall erfasst wurden. Die

TDK's von Naphthionat und Uranin liegen deutlich unterhalb Sulforhodamin B. Auch zu erkennen die größer werdende Ausbeulung im Bereich der sinkenden Konzentrationen aller Durchgangskurven.

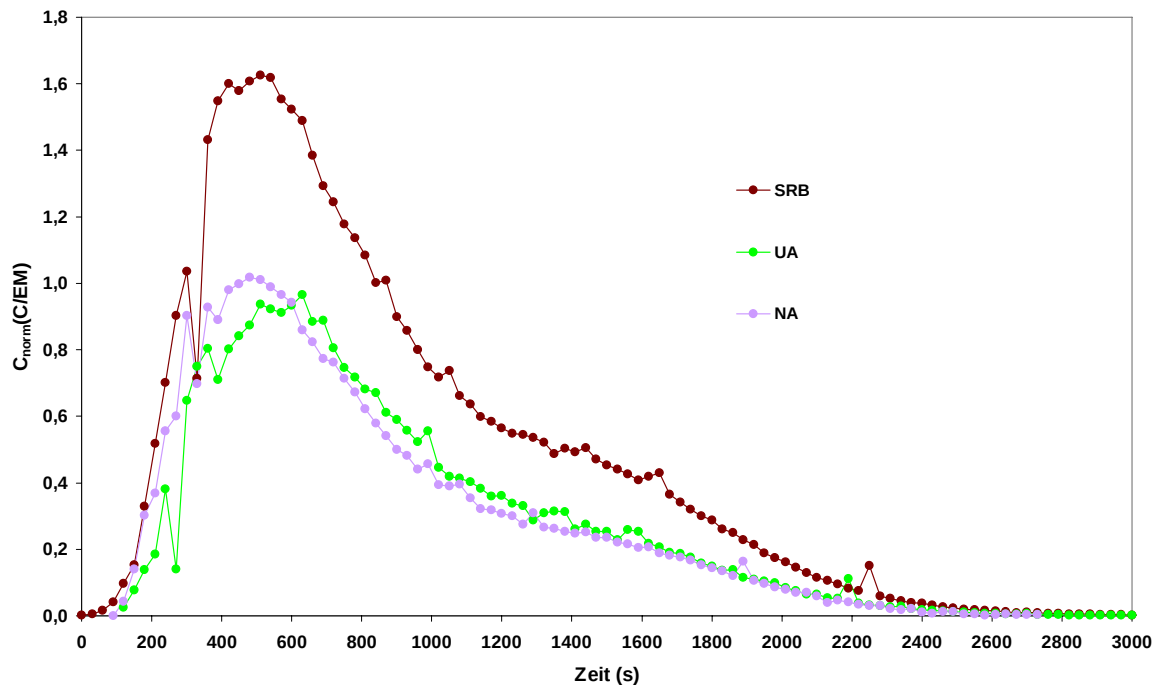


Abbildung 4.3.5: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP2 der bepflanzten Rinne.

Am dritten Messpunkt (Abb. 4.3.6) besitzen alle drei Tracer dieselbe minimale Fließzeit ( $t_{min}$ ).

Die Spitzenkonzentrationen des Naphthionats überragen die beiden übrigen TDK's.  $T_{med}$  von Naphthionat ist hier fast fünf Minuten geringer als  $t_{med}$  von Uranin und Sulforhodamin B nochmals zwei Minuten (Tab. 4.3.1).

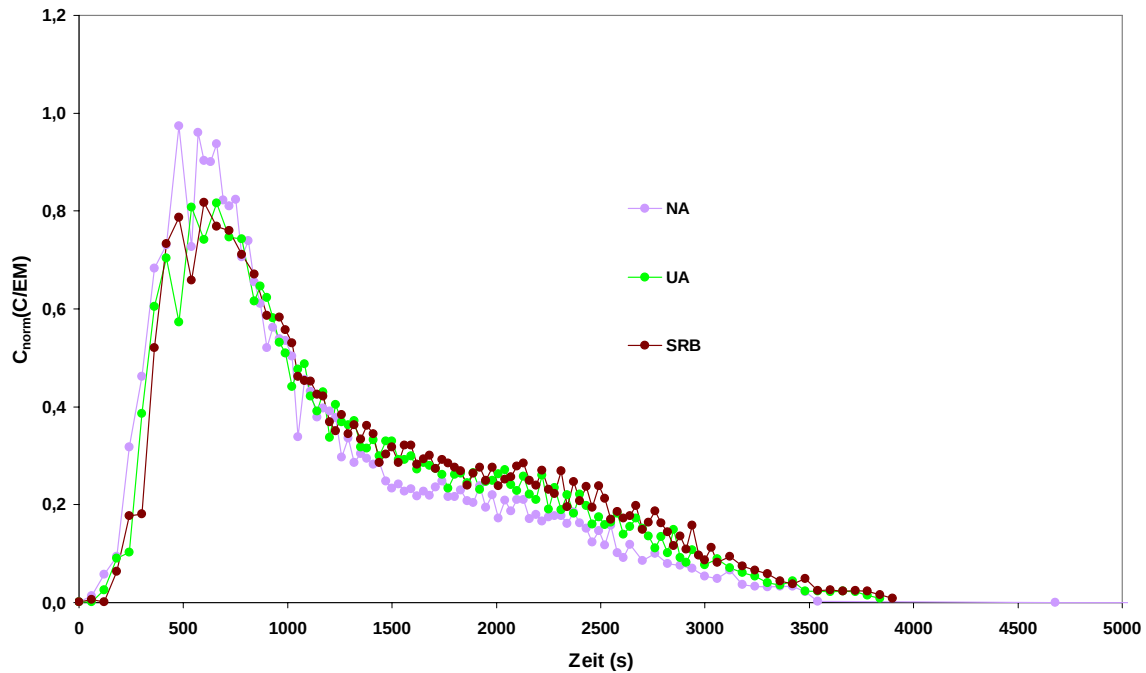


Abbildung 4.3.6: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP3 der bepflanzten Rinne.

Ähnliche Werte für  $t_{\text{med}}$  wurden auch am letzten Messpunkt (Abb. 4.3.7, Tab. 4.3.1) ermittelt, an dem die Hälfte des Naphthionats über 4 Minuten früher das Fluorometer passierte als Uranin. Sulforhodamin B überschritt als letztes die 50%-Marke, 90 sec hinter Uranin. Der Naphthionatdurchgang ist an diesem Fluorometer der flachste. Im Gegensatz dazu liegt nun der Durchgang von Sulforhodamin B unter dem von Uranin.

Uranin traf hier 90 sec vor Sulforhodamin B als erstes ein. Die Verzögerung von Naphthionat war noch einmal um 60 sec größer.

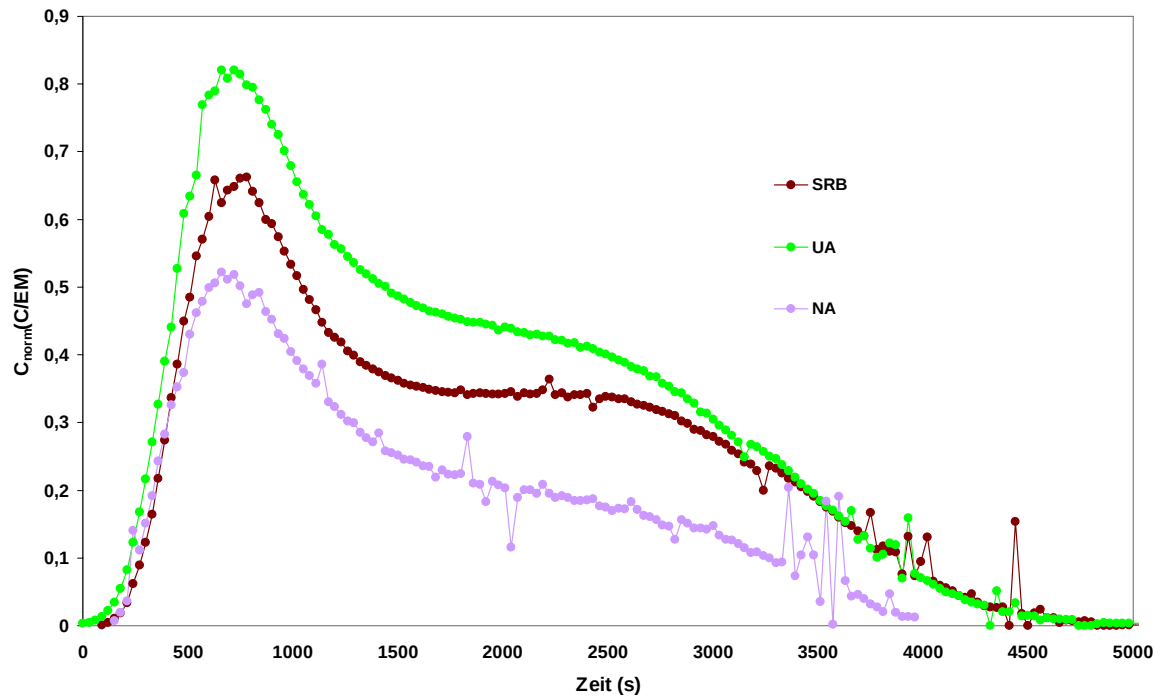


Abbildung 4.3.7: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulfurhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP4 der bepflanzt Rinne.

In der unbepflanzten Rinne „Nr.6“ wurden lediglich MP2 und MP4 in derselben Tiefe bei derselben Durchflussrate von 1 L/s gemessen.

Die erste Ähnlichkeit besteht darin, dass auch in dieser Rinne die Durchgangskurven mit zunehmender Strecke flacher und breiter werden, wie das Beispiel von Uranin zeigt (Abb. 4.3.8). Die Parameter der Fließzeiten und  $C_{max}$  sind Tabelle 4.3.2 zu entnehmen.

Tabelle 4.3.2: Konzentrationsmaxima und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer

| 09.07 SRB (250mg)    | $C_{max}(\mu g/L)$ | Ab. in% | $t_{min}(s)$ | Zn. in% | $t_{dom}(s)$ | Zn. in% | $t_{med}(s)$ | Zn. in% |
|----------------------|--------------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|--------------|---------|
| MP2 (21m)            | 738,96             |         | 1320         |         | 1710         |         | 1370         |         |
| MP4 (44,5m)          | 271,96             | 63%     | 2520         | 91%     | 3300         | 93%     | 3328         | 143%    |
| 09.07 URANIN (50mg)  | $C_{max}(\mu g/L)$ | Ab. in% | $t_{min}(s)$ | Zn. in% | $t_{dom}(s)$ | Zn. in% | $t_{med}(s)$ | Zn. in% |
| MP2 (21m)            | 105,21             |         | 1290         |         | 1650         |         | 1679         |         |
| MP4 (44,5m)          | 78,05              | 26%     | 2460         | 91%     | 3240         | 96%     | 3306         | 97%     |
| 09.07 NAPH. (5000mg) | $C_{max}(\mu g/L)$ | Ab. in% | $t_{min}(s)$ | Zn. in% | $t_{dom}(s)$ | Zn. in% | $t_{med}(s)$ | Zn. in% |
| MP2 (21m)            | 10314              |         | 1320         |         | 1680         |         | 1728         |         |
| MP4 (44,5m)          | 5058               | 51%     | 2640         | 100%    | 3330         | 98%     | 3312         | 92%     |

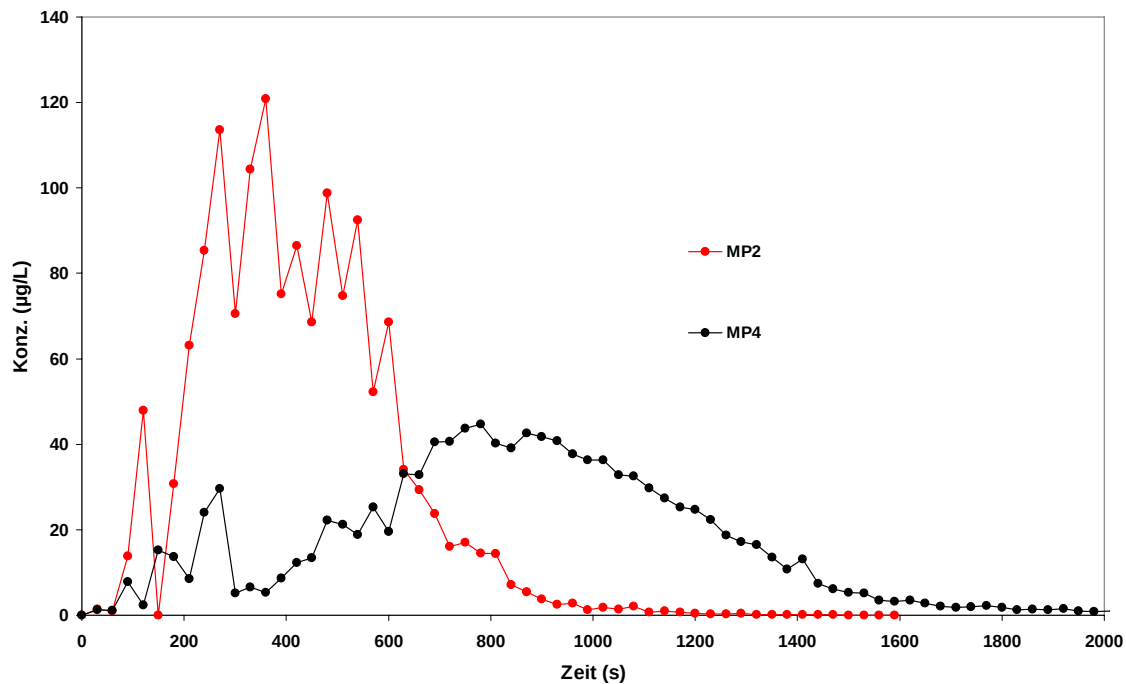


Abbildung 4.3.8: Durchgangskurven von Uranin an den Messpunkten MP2 u. MP4 in absoluten Konzentrationen der unbepflanzten Rinne.

An MP2 liegt (Abb. 4.3.9) die Durchgangskurve von Sulforhodamin B wieder über der von Uranin und Naphthionat. Zu erkennen sind auch die starken Konzentrationssprünge über die gesamten Kurvenverläufe.

Am vierten Messpunkt (Abb. 4.3.10) glätten sich die Kurven ein wenig, jedoch eilen einige Mengen der Tracer dem größten Anstieg voraus. Hier ergibt sich wie schon an MP4 in der bepflanzten Rinne ein umgekehrtes Bild der beiden Tracer Uranin und Sulforhodamin B, in dem nun Uranin oberhalb der anderen beiden TDK's liegt.

Die ersten gemessenen Signale der Tracer variieren ebenfalls. Naphthionat wurde am zweiten Messpunkt noch als erstes gemessen, an MP4 jedoch als letztes.

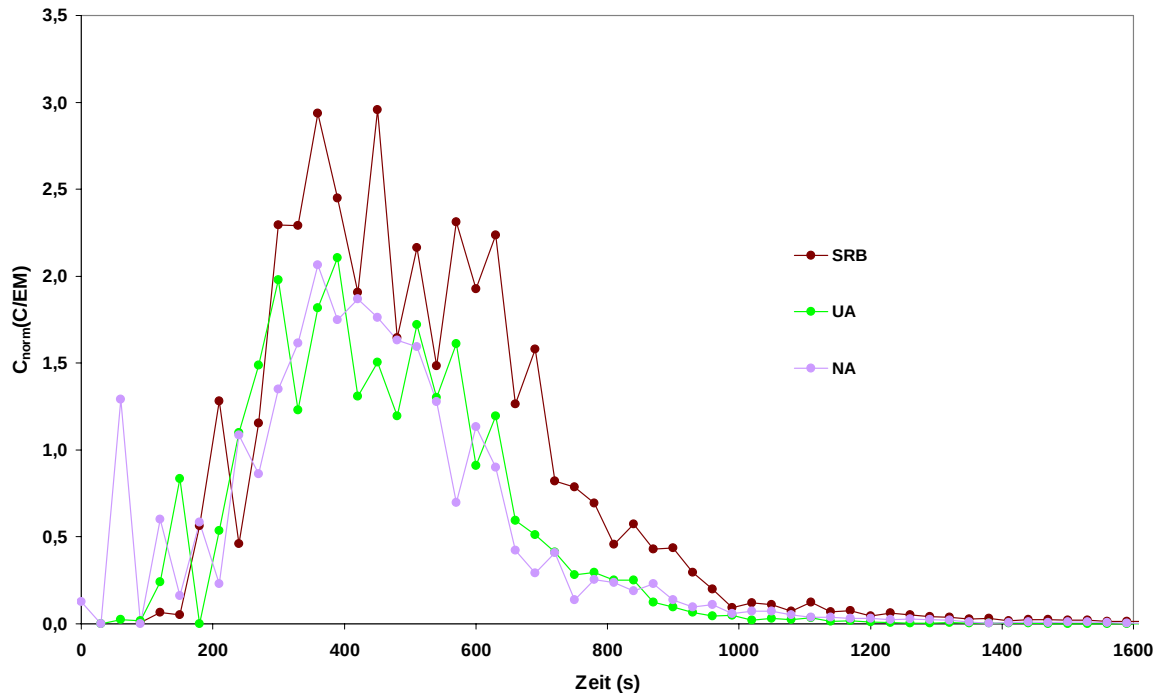


Abbildung 4.3.9: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP2 der unbepflanzten Rinne.

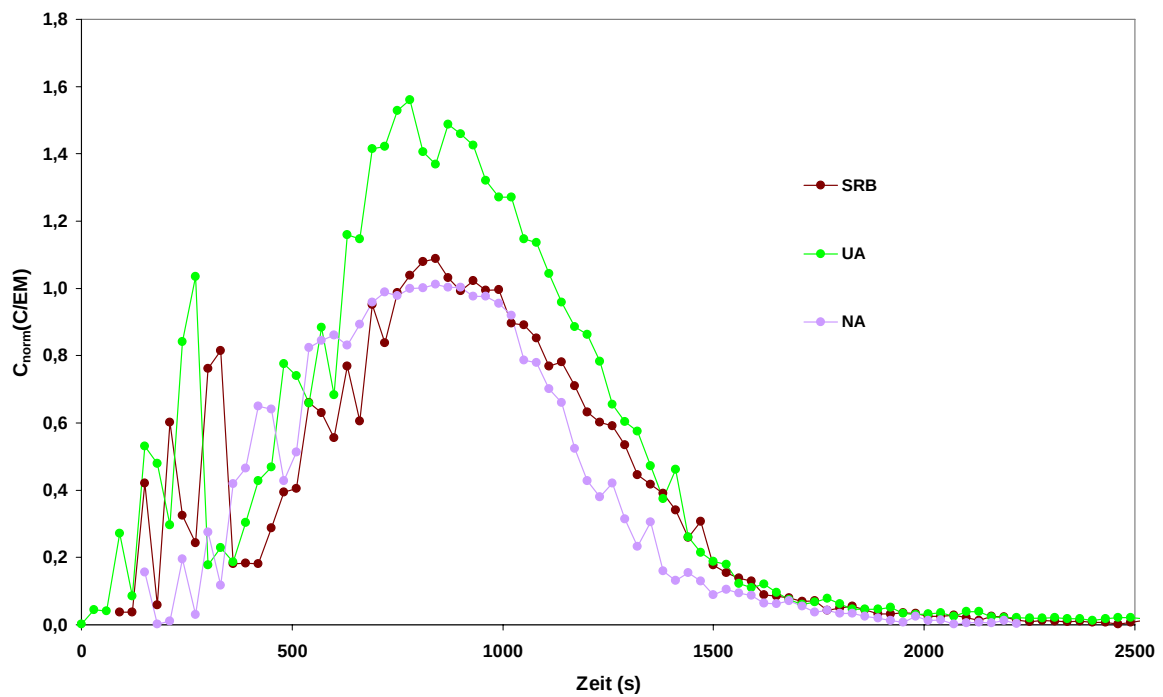


Abbildung 4.3.10: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B, Uranin und Naphthionat an MP4 der unbepflanzten Rinne.

#### 4.3.1.1 Feldkalibrierung

12 bis 15 Flaschenproben („F.kal.“) wurden in Zeitabständen von 2-30 Minuten hinter den Fluorometern („Fluo“) entnommen, wobei im Bereich des Konzentrationsmaximums die zeitliche Auflösung am höchsten war.

Am Beispiel der gemessenen Uraninkonzentrationen zeigt sich, dass die prozentualen Abweichungen zu den Kalibrierproben an MP2 in Rinne „Nr.4“ von –9% bis 132% reichen (Abb. 4.3.11). Nicht berücksichtigt sind Proben im Bereich vor Beginn der Durchgangskurven und des Tailings mit sehr geringen Konzentrationen, da in diesem Bereich die relativen Abweichungen bei einigen Durchgängen mehr als 1000% erreichten.

Am vierten Messpunkt liegen die meisten Proben mit negativen Abweichungen von –90% bis –27% unterhalb der gemessenen Durchgangskurve (Abb. 4.3.12). Die Konzentrationen der Proben von Sulforhodamin B und Naphtionat weisen ähnliche Abweichungen auf.

In der unbepflanzten Rinne weichen die Proben durch einen zeitlichen Versatz an MP4 (Abb. 4.3.14) und stark schwankenden Konzentrationen an MP2 (Abb. 4.3.13) von den Durchgangskurven noch stärker ab.

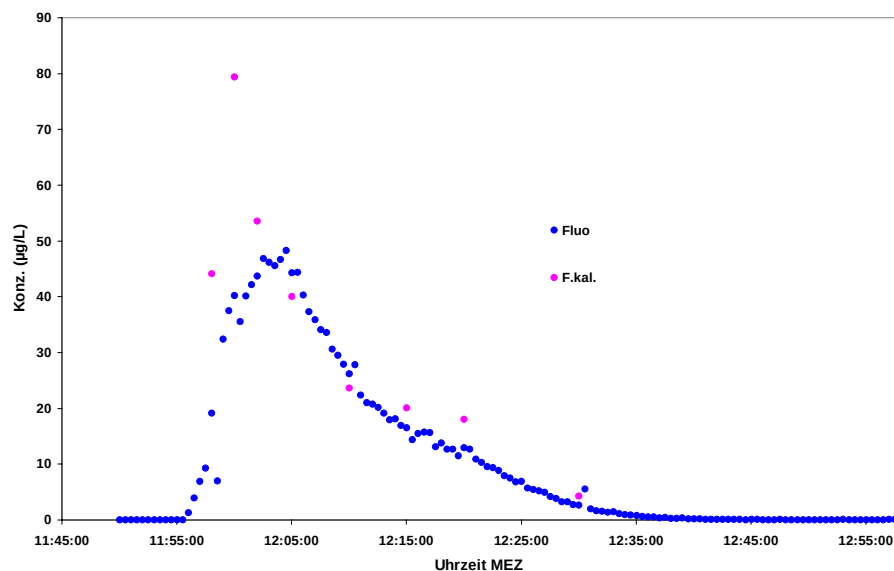


Abbildung 4.3.11: TDK von Uranin an MP2 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

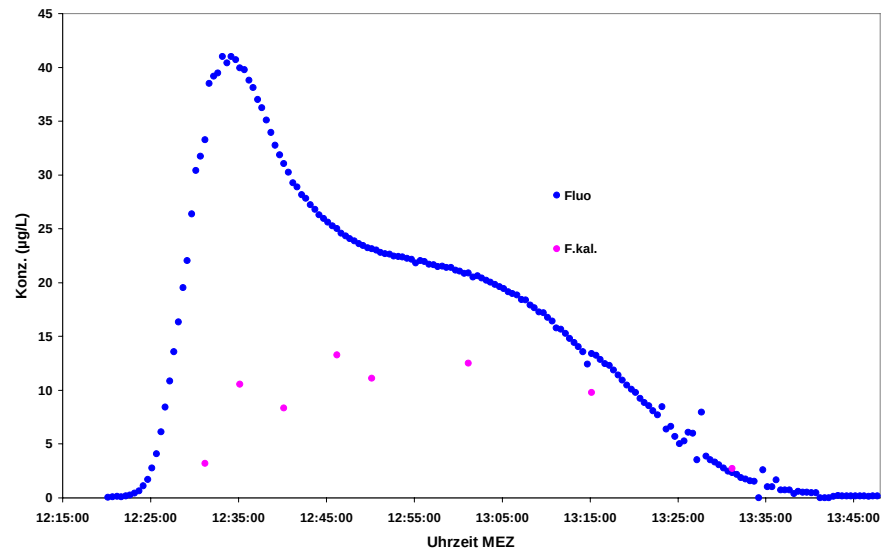


Abbildung 4.3.12: TDK von Uranin an MP4 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

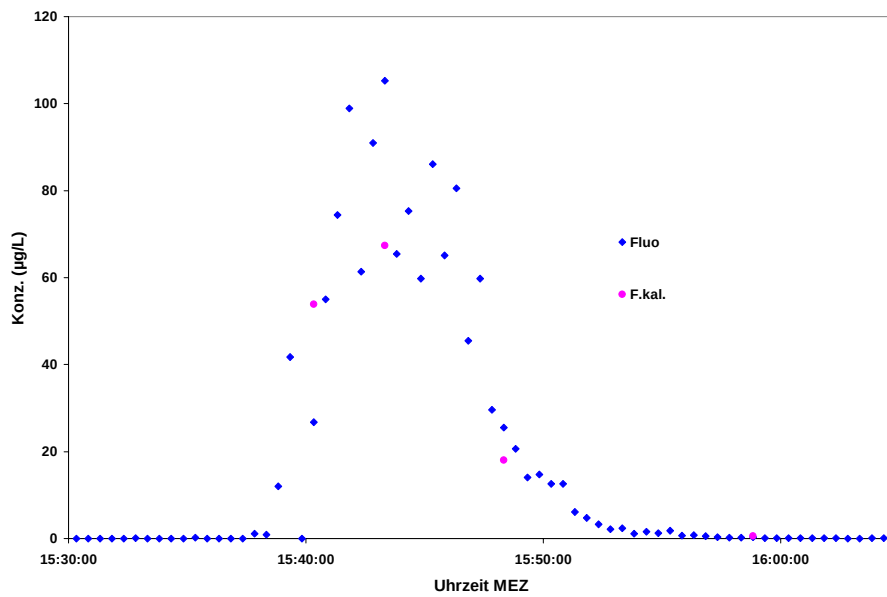


Abbildung 4.3.13: TDK von Uranin an MP2 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der unbepflanzten Rinne.

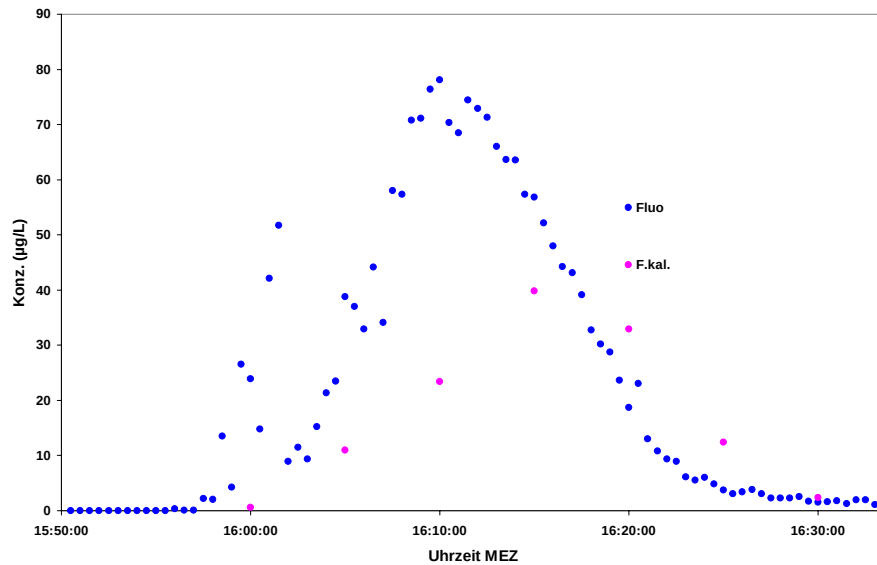


Abbildung 4.3.14: TDK von Uranin an MP4 in 10 cm Tiefe mit Kalibrierproben der unbepflanzten Rinne.

### 4.3.2 Tracerdurchgangskurven (TDK's) 22.07.09

Im zweiten Tracerexperiment wurden die Durchgangskurven in unterschiedlichen Tiefen des vierten Messpunktes gemessen um mehr Informationen über die vertikale Verteilung der Tracer zu gewinnen.

Der Uranindurchgang liegt in 6,5 cm Tiefe (Abb. 4.3.15) deutlich über dem von Sulforhodamin B und der Kurvenverlauf ähnelt dem an MP3 vom 09.07.09, welcher stark in die Breite gezogen ist.

Die Durchgangskurven in 22 cm Tiefe (Abb. 4.3.16) verlaufen hier deutlich steiler, wobei Sulforhodamin B oberhalb des Uranins liegt. In beiden Tiefen ist  $t_{\min}$  (Tab. 4.3.3) von Sulforhodamin B am kleinsten. In 6,5 cm und in 22 cm Tiefe ergaben sich 30 sec und vier Minuten Zeitunterschied.

Tabelle 4.3.3: Konzentrationsmaxima und verschiedene Fließzeiten der drei Fluoreszenztracer

| <b>22.07 SRB (250mg)</b>      | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>t<sub>min</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>dom</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> |
|-------------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| MP4(-6,5cm)                   | 81,45                        | 77%            | 3000                      | 10%            | 3690                      | 10%            | 4447                      | 22%            |
| MP4(-22cm)                    | 351,68                       |                | 2700                      |                | 3330                      |                | 3480                      |                |
| <b>22.07 URANIN (50mg)</b>    | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>t<sub>min</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>dom</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> |
| MP4(-6,5cm)                   | 27,74                        | 52%            | 3030                      | 3%             | 3690                      | 9%             | 4393                      | 20%            |
| MP4(-22cm)                    | 57,63                        |                | 2940                      |                | 3360                      |                | 3517                      |                |
| <b>22.07 SRB 2l/s (250mg)</b> | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>t<sub>min</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>dom</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> |
| MP4(-6,5cm)                   | 39,29                        | 85%            | 1650                      | 0%             | 2130                      | 7%             | 2698                      | 21%            |
| MP4(-22cm)                    | 264,56                       |                | 1650                      |                | 1980                      |                | 2144                      |                |

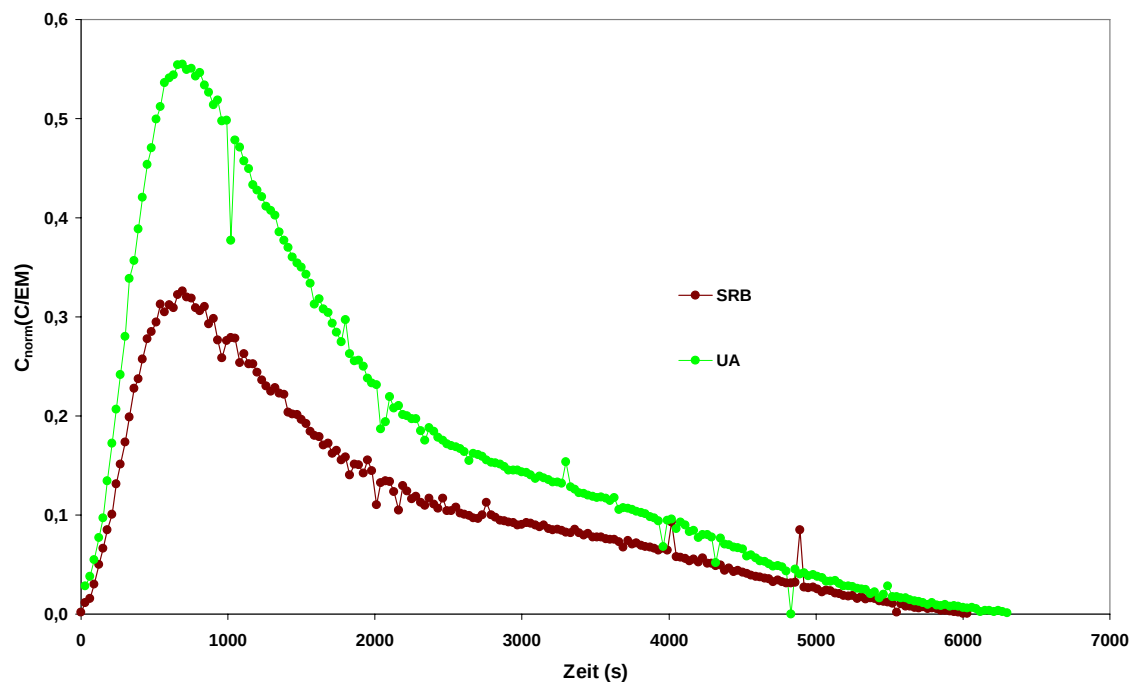


Abbildung 4.3.15: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B und Uranin an MP4 in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

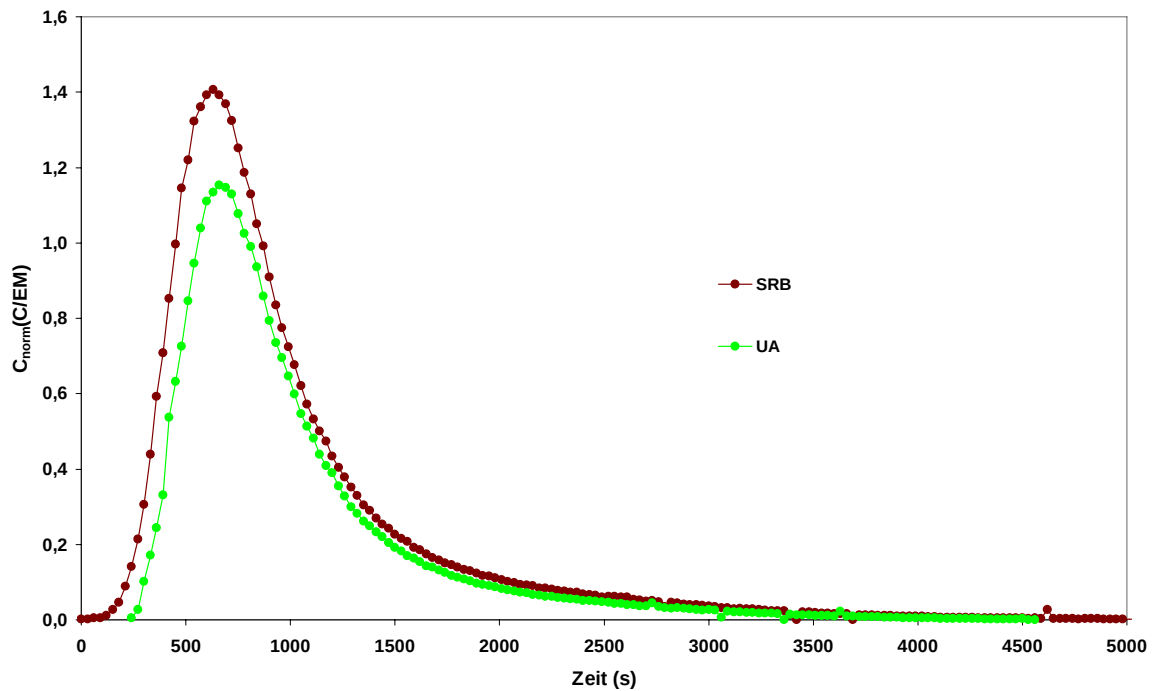


Abbildung 4.3.16: Normierte Konzentrationen ( $C/EM$ ) der TDK's von Sulforhodamin B und Uranin an MP4 in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

In Abbildung 4.3.17 und 4.3.18 wird sowohl ein Anstieg der Spitzenkonzentrationen mit zunehmender Tiefe als auch eine Verringerung von  $t_{\min}$  und  $t_{\text{med}}$ , mit Ausnahme der am 09.07.09 gemessenen Durchgänge, deutlich. Diese weisen in beiden Profilen die größten dominanten und medianen Fließzeiten auf (Tab. 4.3.1). Im Fall von Uranin beträgt die Abweichung von  $t_{\text{med}}$  5% zum Durchgang in 6,5 cm und 24% in 22 cm Tiefe.

Die Abweichungen der mittleren TDK von Sulforhodamin B betragen vergleichsweise ca. 6% und 26%.

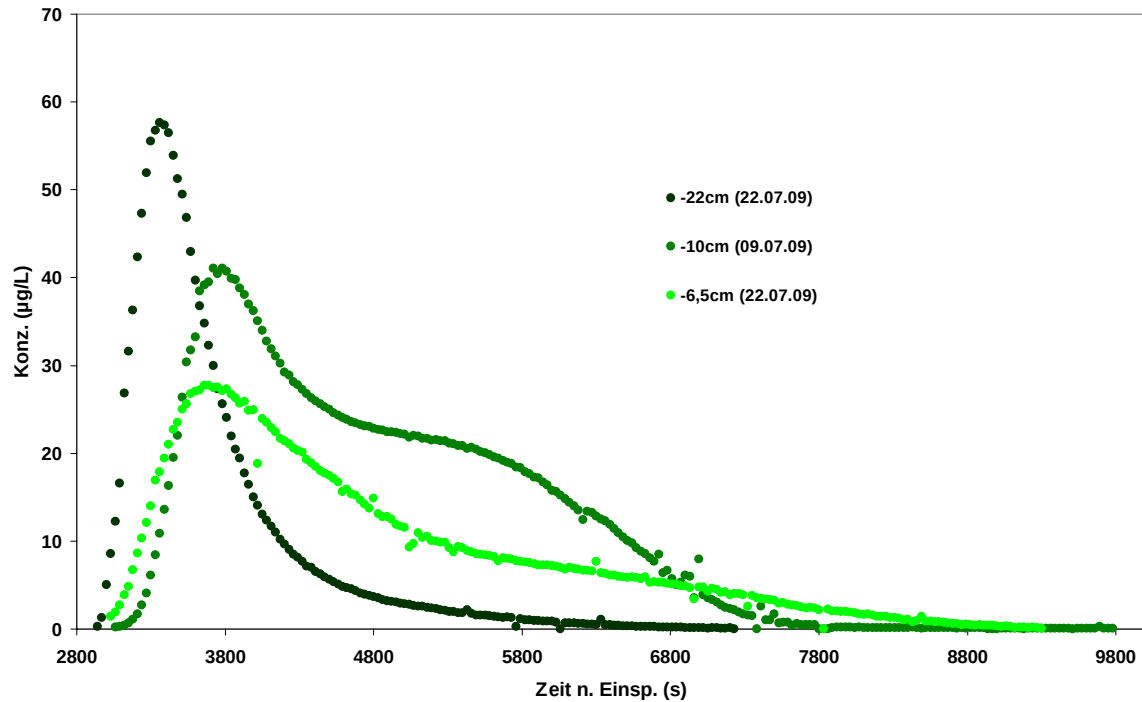


Abbildung 4.3.17: TDK's von Uranin in den drei Tiefen 6,5 cm, 10 cm und 22 cm an MP4 der bepflanzten Rinne.

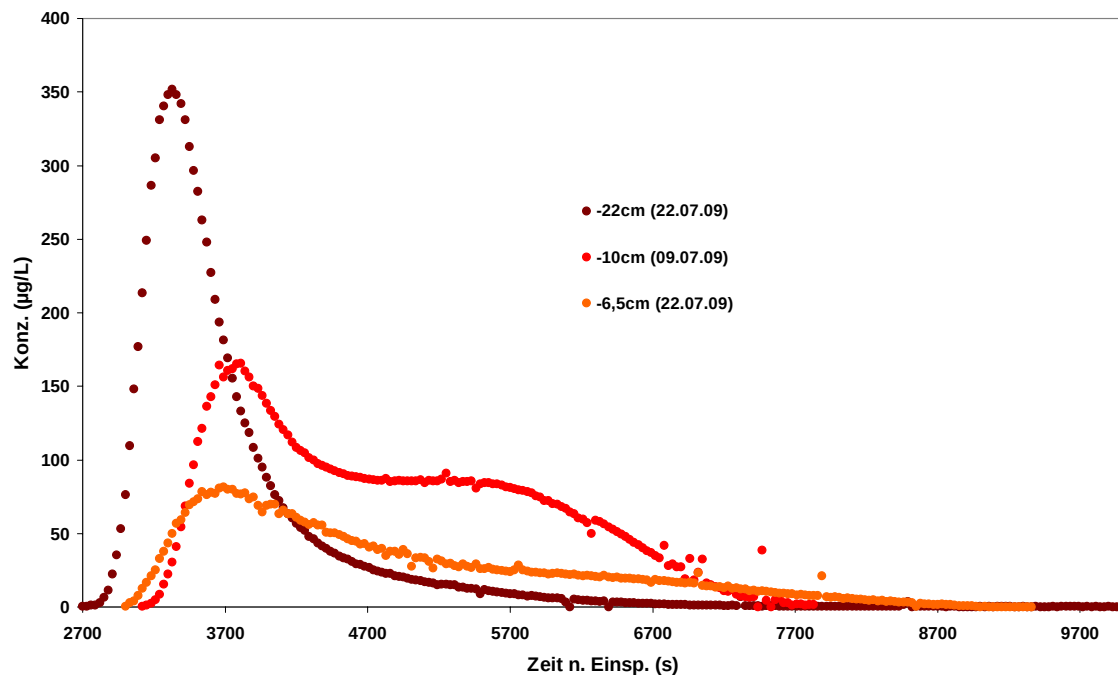


Abbildung 4.3.18: TDK's von Sulforhodamin B in den drei Tiefen 6,5 cm, 10 cm und 22 cm an MP4 der bepflanzten Rinne.

Abbildungen 4.3.19 und 4.3.20 zeigen zusätzlich den Vergleich der TDK's von Sulforhodamin B bei unterschiedlichen Durchflussraten. Nahe der Wasseroberfläche weist der Durchgang eine Doppelspitze auf, während der tiefere Durchgang sowohl durch eine Beule

unmittelbar vor dem Tailing gekennzeichnet ist als auch durch einen steileren Anstieg.  $C_{\max}$  sinkt in 6,5 cm Tiefe um ca. 50% und in 22 cm um ca. 25%. Aufgrund der zweifachen Durchflussrate sind alle Fließzeiten geringer geworden (Tab. 4.3.3).

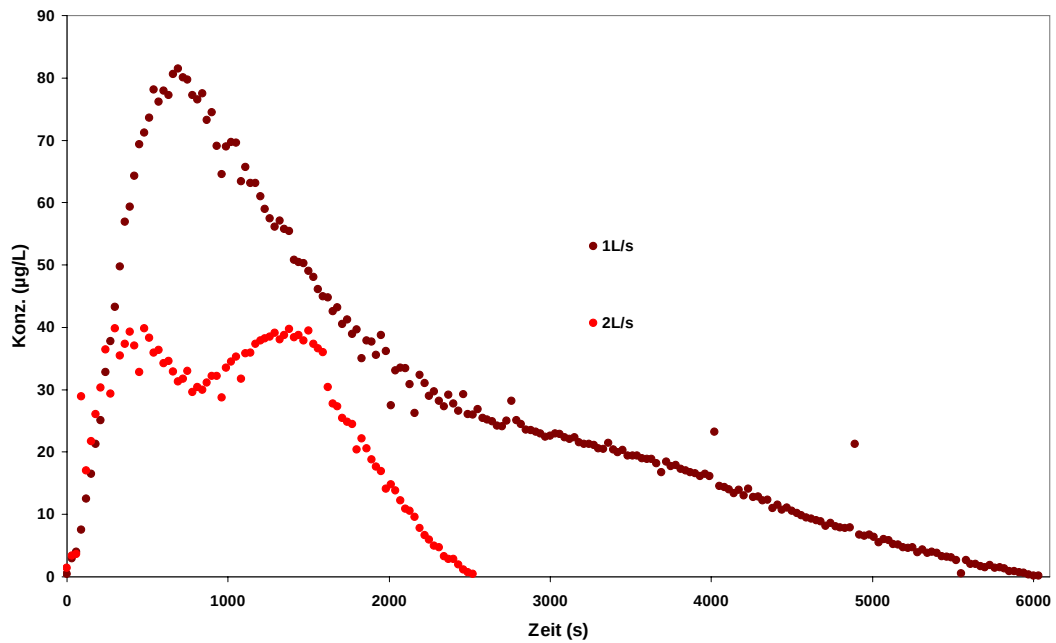


Abbildung 4.3.19: TDK's von Sulforhodamin B für die Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

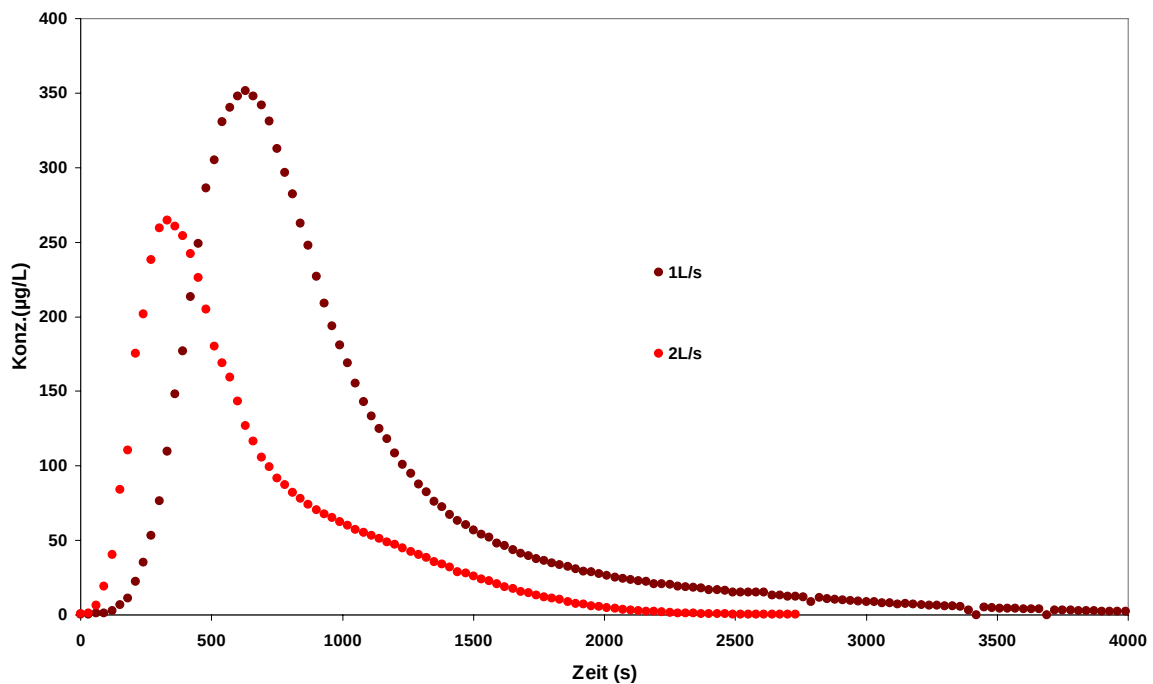


Abbildung 4.3.20: TDK's von Sulforhodamin B für die Durchflussraten 1 L/s und 2 L/s in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

#### 4.3.2.1 Feldkalibrierung

Auch an diesem Versuchstag wurden für beide Fluorometer Proben zur Kalibrierung der Durchgänge genommen.

Zuerst wurde immer die obere Messstelle in 6,5 cm Tiefe beprobt. Durch die nach hinten versetzte Lage des Fluorometers in 22 cm Tiefe wurde dem zeitlichen Versatz der Beprobung ein wenig entgegengewirkt, da zwischen der Probennahme beider Tiefen etwa 20 sec lagen.

Die Abweichungen der Konzentrationen aus den Kalibrieproben zur gemessenen TDK in 6,5 cm Tiefe liegen für Sulforhodamin B zwischen -1% bis 265% und sind damit höher als die Abweichungen der Uraninwerte (-51% bis -29%, Abb. 4.3.21). In 22 cm Tiefe betragen sie für Sulforhodamin B -1% bis 180% und für Uranin -18% bis 295% (Abb. 4.3.22).

Für den Versuch mit 2 L/s liegen die Abweichungen in 6,5 cm und 22 cm Tiefe bei 60% bis 290% bzw. -38%-164%.

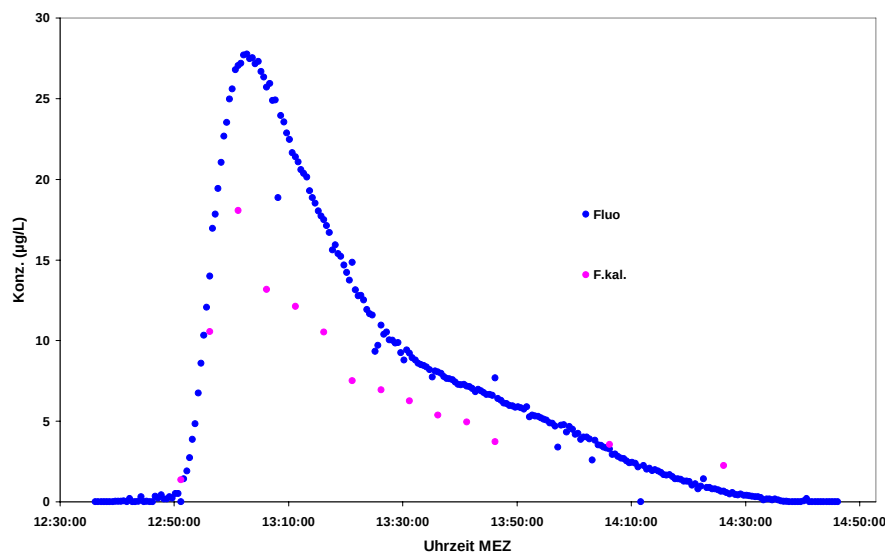


Abbildung 4.3.21: TDK von Uranin an MP4 in 6,5 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

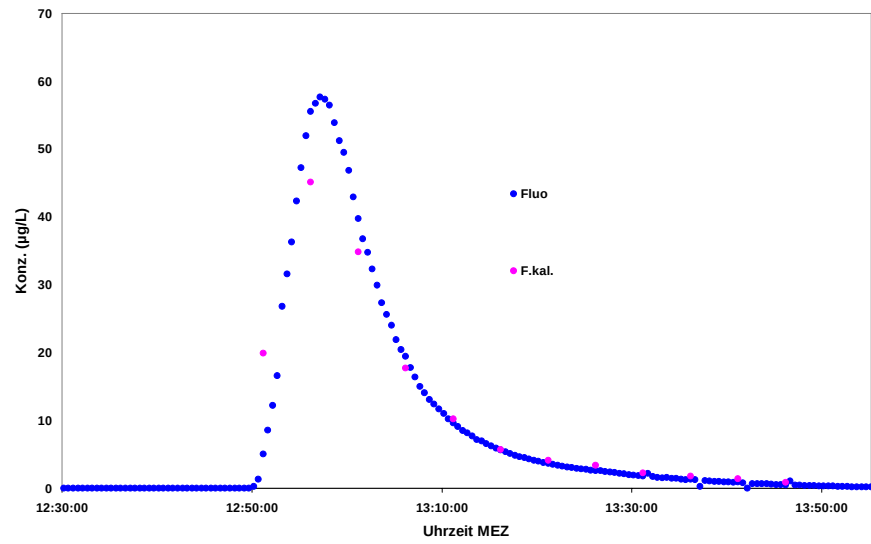


Abbildung 4.3.22: TDK von Uranin an MP4 in 22 cm Tiefe mit Kalibrierproben der bepflanzten Rinne.

### 4.3.3 Kalibrierung

Der Großteil der analysierten Kalibrierproben beider Versuchstage war zunächst nicht zur Anpassung geeignet.

Der pH-Wert wurde im Rahmen einer anderen Forschungsarbeit in den folgenden Wochen zweimal im Abstand von zwei Wochen am Zulauf der Rinnen gemessen. Dabei wurden Werte von 8,8 und 8,9 erreicht, so dass an MP2 und MP4 (09.07.09) die pH-Abhängigkeit von Uranin keine Fluoreszenzverluste hervorruft.

Die Temperaturunterschiede des Wassers in der Anlage und der Lufttemperatur im Labor in dem die Proben analysiert wurden können die großen Abweichungen ebenfalls nicht erklären. Auch im Fall von Sulforhodamin B, das von den verwendeten Tracern am empfindlichsten auf Temperaturunterschiede reagiert, kann dieser Effekt die Abweichungen nicht erklären. Über die Gleichung (KÄSS 2004):

$$F(t) = F_0 e^{-n(t-t_0)} \quad (4.1)$$

wobei  $t_0$  die Temperatur und  $F_0$  die Fluoreszenzintensität unter Laborbedingungen darstellt.  $F(t)$  und  $t$  drücken die Werte während der Messung aus. Der Temperaturkoeffizient  $n$  ist für jeden der Tracer verschieden. Eine geschätzte Temperaturdifferenz von 5°C, ausgehend von der Wassertemperatur (ca.18°C) und der Labortemperatur (23°C) am 09.07.09, wäre die Fluoreszenz von Sulforhodamin B mit  $n=0,029$  (KÄSS 2004) im Wasser der Anlage um 15% erhöht. Viele Proben liegen jedoch sowohl an MP2 als auch an MP4 unterhalb der Kurve von Sulforhodamin B.

Die Gründe sind daher in der Art der Beprobung zu suchen. Abbildung 4.3.17 zeigt den Anstieg der Uraninkonzentrationen mit zunehmender Tiefe. Beim Eintauchen der Probeflaschen können sich demnach unterschiedliche Konzentrationen der Tracer miteinander vermischen und so eine Kalibrierung der gemessenen Durchgänge unmöglich machen.

Die Tatsachen, dass unabhängig von der gemessenen Tiefe, die Konzentrationen von Sulforhodamin B immer deutlich über den Uraninkonzentrationen lagen (Abb. 4.3.16 & 4.3.5), welche mit dem Fluorometer „FL-121“ gemessen wurden und der Großteil der

Kalibrierproben extreme Abweichungen aufwiesen, veranlasste eine zweite Kalibrierung im Labor, welche im Folgenden beschrieben wird.

Es wurden fünf Liter des Wassers aus dem Vorratsbecken der Versuchsanlage abgefüllt, welches durch den Verbrauch und der Lagerung im Labor mittlerweile einen pH-Wert von 7,3 anzeigte. Die fünf Liter wurden in einen Eimer gegeben und die drei Tracer mit den untenstehenden Konzentrationen einzeln zwischen jede Messung beigemischt:

1. Uranin                80 µg/L (400 µL aus 1 g/L Stammlsg.)
2. SRB                 400 µg/L ( 2 ml aus 1 g/L Stammlsg.)
3. Naphthionat 5000 µg/L ( 25 ml aus 1 g/L Stammlsg.)

Nach Zugabe von Uranin zeigte das „FL-121“ einen Wert von 120 µg/L an. Durch das Hinzufügen von Sulforhodamin B sank diese auf 60 µg/L. SRB wurde mit 520 µg/L und Naphthionat mit ca. 4500 µg/L gemessen.

Das „FL-111“ zeigte kein Absinken der Uraninkonzentration nach Zugabe von Sulforhodamin B. Hier lagen die Werte bei ca. 120 µg/L für Uranin, 420 µg/L für Sulforhodamin B und 3950 µg/L für Naphthionat.

Da ein pH von 7,3 die Fluoreszenz von Uranin um ca. 15% unterdrückt (vgl. Abb. 3.2.1), wurde die Konzentration des Fluorometers „FL-111“ auf 138 µg/L und im Fall des „FL-121“ auf 69µg/L korrigiert.

Diese Messung gab zu erkennen, dass bei Anwesenheit von Sulforhodamin B das „FL-121“ die reale Uraninkonzentration um ca. 14% unterschätzt, bei Abwesenheit jedoch dieselbe Überschätzung von 72,5% anzeigt wie das „FL-111“. Die Konzentrationen des Sulforhodamin B wurden jeweils um 30% (FL-121) und 5% (FL-111) und für Naphthionat wurden sie um 10% bzw. 21% unterschätzt. Der Grund für diese Abweichungen könnte in der ersten Gerätekalibrierung liegen, da diese sich als schwierig gestaltete. Denn der Erfolg oder das Scheitern des Kalibriervorganges mit der produkteigenen Software konnte nicht nachvollzogen werden, da bei mehreren Versuchen dieselbe Vorgehensweise eingehalten wurde.

Für sämtliche Durchgangskurven der in-situ gemessenen Messpunkte wird daher ein Korrekturfaktor (Tab. 4.3.4) eingeführt.

Tabelle 4.3.4: Konzentrationen der Kontrollmessung.

| Tracer      | Eimer ( $\mu\text{g/L}$ ) | FL-121( $\mu\text{g/L}$ ) | Korr.Faktor | FL-111( $\mu\text{g/L}$ ) | Korr.Faktor |
|-------------|---------------------------|---------------------------|-------------|---------------------------|-------------|
| Uranin      | 80,00                     | 69                        | 1,16        | 138                       | 0,58        |
| SRB         | 400,00                    | 520                       | 0,77        | 420                       | 0,95        |
| Naphthionat | 5000,00                   | 4500                      | 1,11        | 3950                      | 1,27        |

#### 4.3.3.1 Ergebnisse und Diskussion der Kalibrierung

Durch die Anwendung der in Tabelle 4.3.4 berechneten Korrekturfaktoren ergibt sich ein völlig anderes Bild der Durchgangskurven (Abb. 4.3.23).

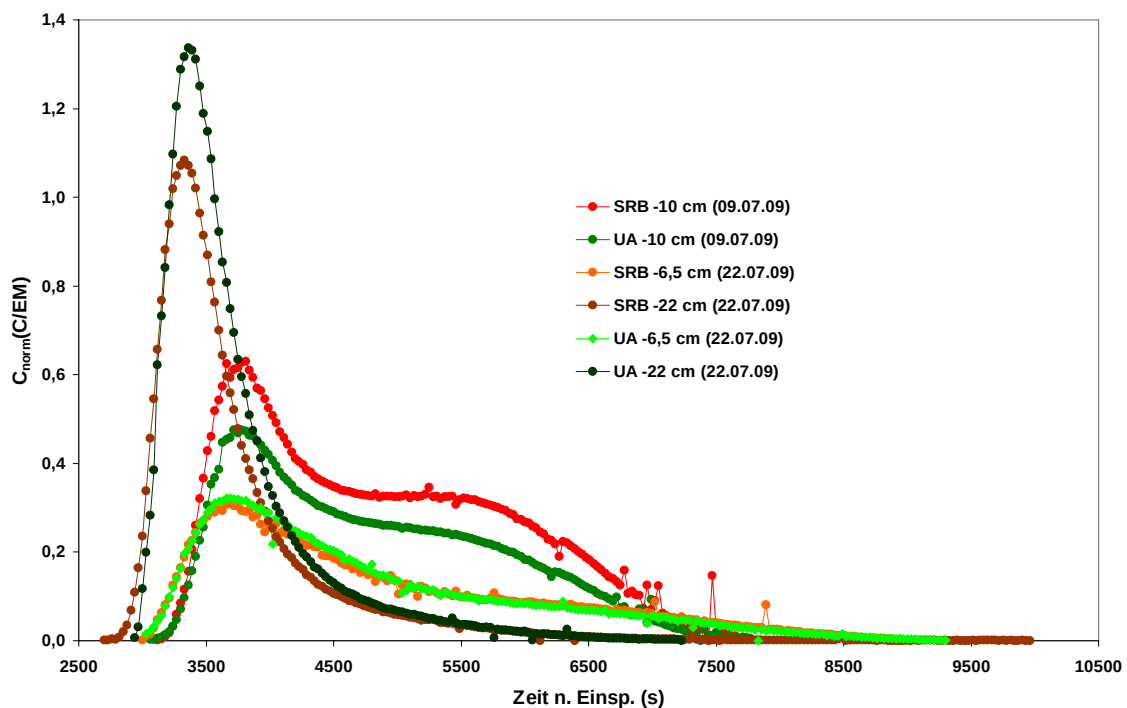


Abbildung 4.3.23: Korrigierte TDK's von Uranin und Sulfurhodamin B des vierten Messpunktes der bepflanzten Rinne.

Im Vergleich zu Abbildung 4.3.15 liegen die Durchgangskurven von Sulfurhodamin B und Uranin in 6,5 cm Tiefe fast deckungsgleich übereinander. In 22 cm Tiefe liegt nun der Uranindurchgang über dem von Sulfurhodamin B. In 10 cm allerdings hat sich das Verhältnis von Sulfurhodamin B und Uranin umgekehrt, da jetzt die TDK von Sulfurhodamin B über dem Uranindurchgang liegt.

Aus den Korrekturfaktoren der zweiten Laborkalibrierung („2.Kal.“) ergaben sich größtenteils deutlich kleinere Abweichungen gegenüber den Kalibrierproben („F.kal.“, Abb. 4.3.27).

Da dies aber nicht auf alle Durchgänge zutrifft, wurde für die weitere Auswertung so verfahren, dass zunächst die Fluoreszenzschwächung bzw. -erhöhung infolge des Temperaturunterschiedes zwischen Laborkalibrierung und gemessenen Konzentrationen einkalkuliert (Gl. 4.1) wurde und im Anschluss eine weitere Anpassung der neu berechneten Durchgänge an die Kalibrierproben mit Hilfe der Methode der kleinsten quadratischen Abweichungen, sofern es vertretbar war, erfolgte.

In der bepflanzten Rinne traf dies für die Kalibrierung der Durchgänge am 09.07.09 nicht zu. Die Proben, welche zur Anpassung dienen sollten wurden hier mit unzureichender Genauigkeit entnommen. Die Ungenauigkeit beinhaltet eine inkonsistente Beprobung durch unterschiedlich tiefes und schnelles Eintauchen der Flaschen. Dies führte zu starken Unterschätzungen der Konzentrationen (Abb. 4.3.24).

Dieses Problem ist für die unbepflanzte Rinne nicht mehr so deutlich abzugrenzen, da eine unzureichende Durchmischung bzw. Verteilung der Tracer durch die niedrige Fließrate zur Bildung von Schlieren in der Rinne geführt hat, wodurch sich starke Konzentrationssprünge ergaben (Abb. 4.3.25 & 4.3.26).

Daher wurden für den 09.07.09 einzig und allein die Korrekturfaktoren aus der zweiten Laborkalibrierung („2.Kal.“) zur Anpassung verwendet.

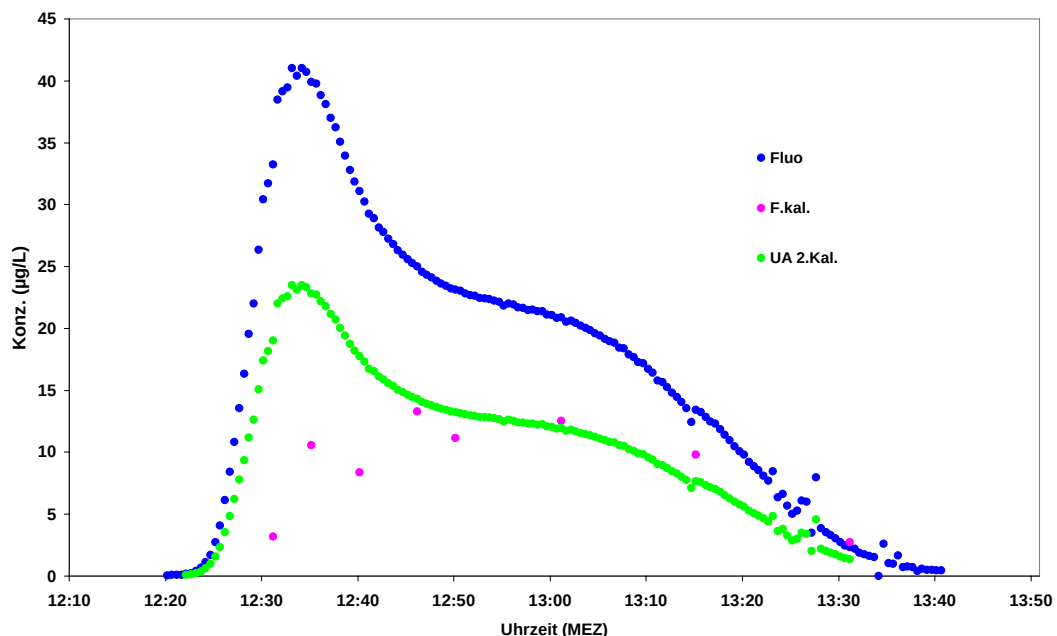


Abbildung 4.3.24: Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des vierten Messpunktes der bepflanzten Rinne.

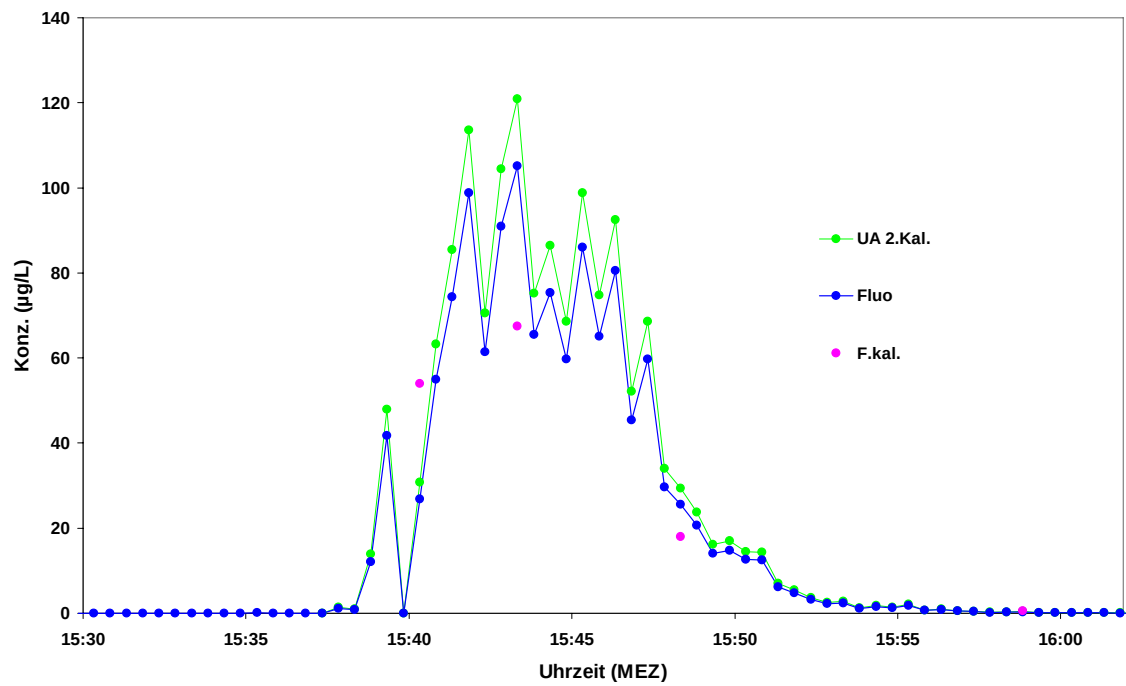


Abbildung 4.3.25: Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des zweiten Messpunktes der unbepflanzten Rinne.



Abbildung 4.3.26: Sichtbare Schlierenbildung in der unbepflanzten Rinne

Im Fall des Uranindurchganges in 6,5 cm Tiefe am 22.07.09 (Abb. 4.3.27) lässt sich durch den Gebrauch des entsprechenden Korrekturfaktors (0,58) eine bessere Übereinstimmung mit den Kalibrierproben finden.

Hier war zudem der Fehler welcher durch die Beprobung entstehen konnte verhältnismäßig klein, da die Eintauchtiefe der Probenflaschen geringer war und so Vermischungen von unterschiedlichen Konzentrationen unwahrscheinlicher gewesen sind. Dadurch wurde die Kalibrierung um einiges verlässlicher.

Um eine Fehlerabschätzung zwischen Kalibrierproben und zweiter Laborkalibrierung zu erhalten wurde deren Fehlerspannen ermittelt (Tab. 4.3.5). Diese reicht vom bisher angewandten Korrekturfaktor bis zu dem Faktor, welcher sich aus der kleinsten Summe der quadratischen Abweichungen (LSQM) von Durchgangskurve und Kalibrierproben ergab.

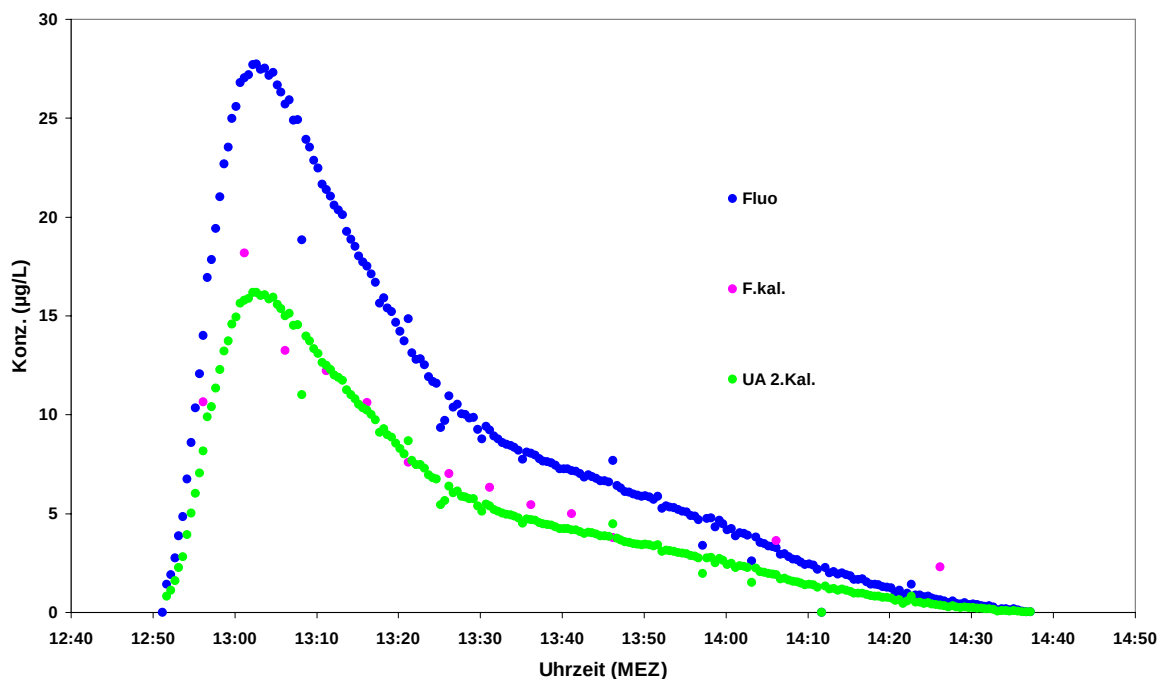


Abbildung 4.3.27: Gemessene und kalibrierte TDK von Uranin des vierten Messpunktes in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

Nach Berücksichtigung des Temperatureffektes und dem Gebrauch von LSQM („UA LSQM“) ergab sich eine Fehlerspanne von ca. 3% (Abb. 4.3.28).

Auf diesen zweiten Anpassungsschritt (LSQM) folgte für Uranin noch ein dritter Schritt, welcher die Photolyse berücksichtigte. In den folgenden Grafiken ist dieser Schritt nicht dargestellt, da die Fehlerspanne dieselbe bleibt.

$T_{1/2}$  wird mit 11 Stunden für Uranin angenommen (WERNLI 2003). Dieser Wert wurde aus Versuchsreihen im Labor unter Tageslichtbedingungen ermittelt. Dabei sollte man nicht außer Acht lassen, dass die Halbwertszeit auch wesentlich geringer sein kann. WERNLI (2003) ermittelte im Freien bei einer mittleren Globalstrahlung von  $650 \text{ W/m}^2$  eine Halbwertszeit von ca. 16 min einer  $10 \text{ µg/L}$  -haltigen Uraninlösung.

Unter der Annahme, dass die Vegetation in Rinne „Nr.4“ eine gewisse Teilabschirmung bewirkte und in der unbepflanzten Rinne zum Zeitpunkt des Markierversuches die Globalstrahlung bereits Werte von unter  $200 \text{ W/m}^2$  erreicht hatte, wurde diese Halbwertszeit in erster Näherung für sämtliche Uranindurchgänge beibehalten.

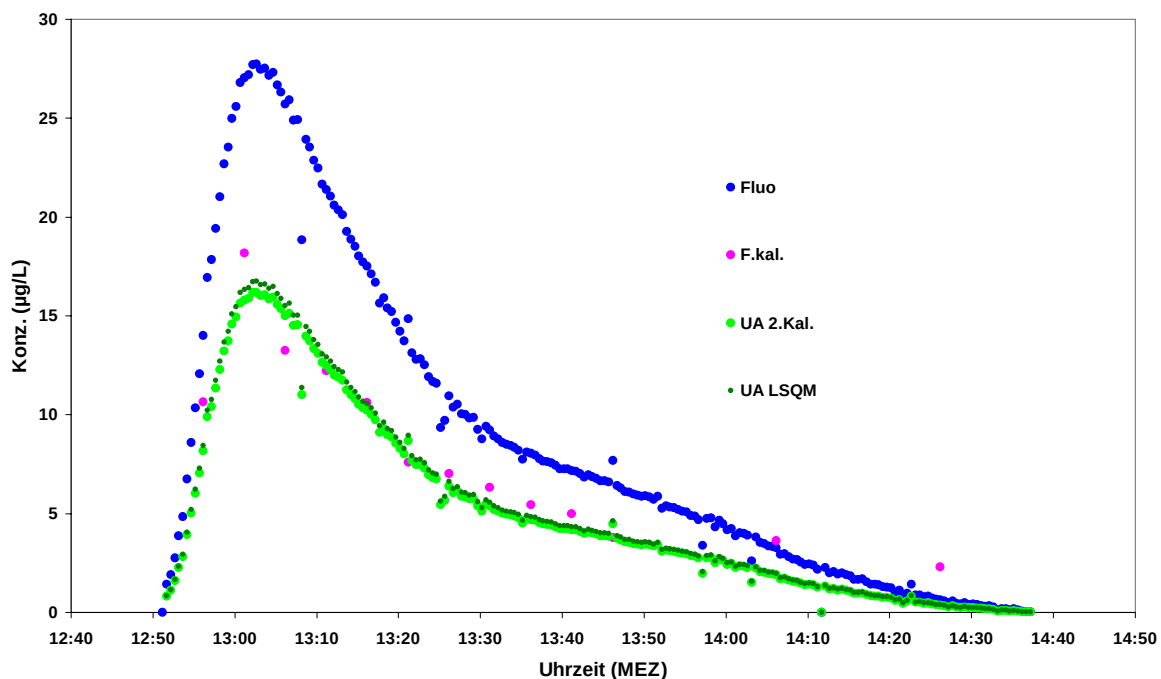


Abbildung 4.3.28: Gemessene und kalibrierte TDK's von Uranin des vierten Messpunktes in 6,5 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

Für Sulforhodamin B und Naphthionat wurde der Anteil des strahlungsinduzierten Zerfalls aufgrund der längeren Halbwertszeiten von ca. 825 h und 40 h (KÄSS 2004), nicht berechnet. Aus Abbildung 4.3.29 geht hervor, dass die Spanne zwischen erster und zweiter Laborkalibrierung nicht zwangsweise die größte sein muss, da die zuerst berechneten Korrekturfaktoren größere und kleinere Werte als 1 annehmen.

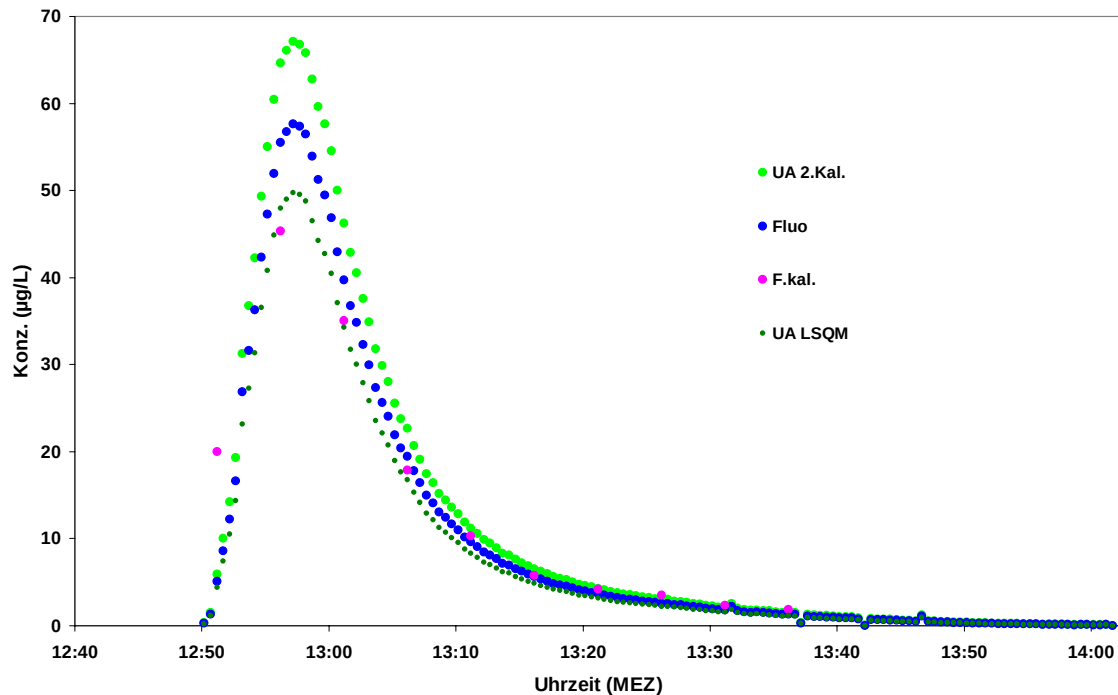


Abbildung 4.3.29: Gemessene und kalibrierte TDK's von Uranin des vierten Messpunktes in 22 cm Tiefe der bepflanzten Rinne.

Tab. 4.3.5 enthält die Fehlerspanne der kalibrierten Durchgänge. Die Fehlerspanne ergibt sich aus dem Verhältnis von zweiter Laborkalibrierung und LSQM-Anpassung.

Tabelle 4.3.5: Fehlerspannen von „2.Kal.“ zu „LSQM“

| 22.07.09              | Fehler-<br>spanne |
|-----------------------|-------------------|
| <b>Rinne 4 (1L/s)</b> |                   |
| SRB -6,5cm            | 14%               |
| UA -6,5cm             | 3%                |
| SRB -22cm             | 4%                |
| UA -22cm              | 26%               |
| <b>(2L/s)</b>         |                   |
| SRB -6,5cm            | 43%               |
| SRB -22cm             | 14%               |

## 4.4. Salz (NaCl)

### 4.4.1 Durchgangskurven 09.07.09

Am 09.07.09 wurden entlang der Rinnen „Nr.4“ und „Nr.6“ die elektrische Leitfähigkeit nach den Salzeinspeisungen gemessen, die für die folgenden Grafiken mit Hilfe der ermittelten Eichgeraden für jede dazugehörige Sonde in absolute Konzentrationen (mg/L) umgerechnet wurden. Die Tiefe von 27 cm ergibt sich aus der Differenz von gesamter Wassertiefe (28,5 cm) und dem ungefährem Radius der Sonden, die mit einer Schutzhülle umgeben waren.

Abbildung 4.4.1 zeigt die Salzdurchgänge von MP2 und MP4. Eine vermeidliche Fehlfunktion der ersten Sonde (MP1) führte 13 min nach der Einspeisung zum Abschalten des Datenloggers für 11 min und so zu einer zeitweiligen Unterbrechung der Messung an MP1. Diese Messung wurde daher nicht weiter berücksichtigt. Die Salzmessung wurde noch vor Eintreffen des Salzes an MP2 neu gestartet. Für  $t(s)=0$  wurden die ersten signifikanten Konzentrationsanstiege aller Messpunkte gleichgesetzt.

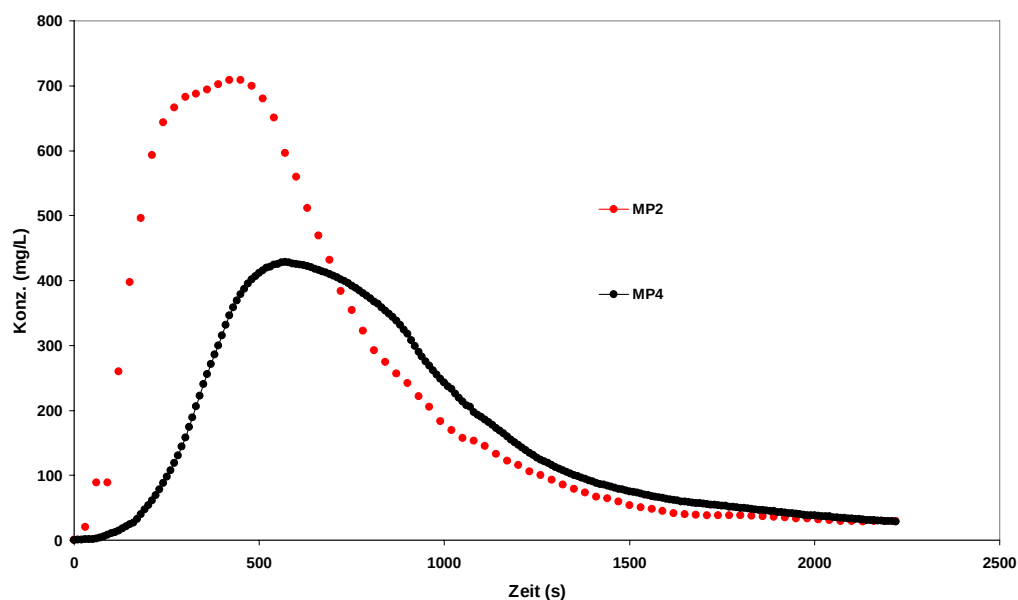


Abbildung 4.4.1: TDK's der Salzmessungen von MP2 und MP4 der bepflanzten Rinne in 27 cm Tiefe und absoluten Konzentrationen..

Mit zunehmender Entfernung zur Einspeisestelle flacht der Salzdurchgang ab und gewinnt zudem an Breite (Tab. 4.4.1). Die Leitfähigkeitssonde an MP3 lieferte unplausible Messwerte, wodurch auch der Ausfall während des zweiten Versuches erklärt wird.

Tabelle 4.4.1: Konzentrationsmaxima und verschiedene Fließzeiten von NaCl.

| 09.07 Salz 100-200g | C <sub>max</sub> (µg/L) | Ab. in% | t <sub>min</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>dom</sub> (s) | Zn. in% | t <sub>med</sub> (s) | Zn. in% |
|---------------------|-------------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|----------------------|---------|
| MP2 (21m)           | 708,47                  |         | 2100                 |         | 2520                 |         | 2639                 |         |
| MP4 (44,5m)         | 428,24                  | 40%     | 3540                 | 69%     | 4110                 | 63%     | 4321                 | 64%     |

Die Messungen der restlichen Sonden in Rinne „Nr.6“ zeichnen sich durch Diskontinuitäten aus. Die Sonde an MP1 weist ein steilen Anstieg sowie Abfall der Kurve mit einer Delle im Bereich der größten Konzentrationen auf. Der Anstieg an MP2 ist ebenfalls sehr steil, jedoch ähneln die Spitzenkonzentrationen einem Trapez. Die Messung wurde hier nach fast 3 Stunden abgebrochen da die Grundleitfähigkeit nicht mehr erreicht wurde. Am vierten Messpunkt zeichnete die Sonde starke Sprünge in den Konzentrationen auf. Die mediane Fließzeit nahm von MP1 zu MP2 z.B. um ca. 200% zu, jedoch zum vierten Messpunkt um 5% ab.

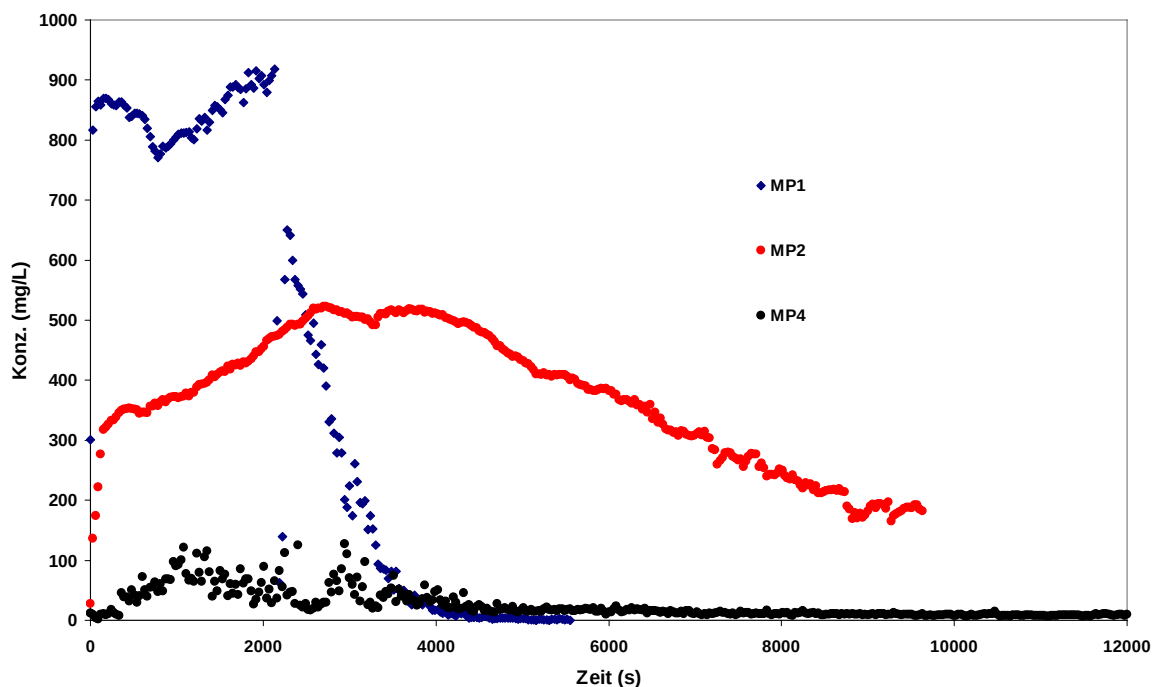


Abbildung 4.4.2: TDK's der Salzmessungen von MP1,MP2 und MP4 der unbepflanzten Rinne in 27 cm Tiefe und absoluten Konzentrationen..

#### 4.4.2 Durchgangskurven 22.07.09

Am zweiten Versuchstag wurden die Leitfähigkeitssonden am vierten Messpunkt in drei verschiedenen Tiefen plziert. Eine vierte Sonde wurde in das Sedimentationsbecken („Sed.becken“) gehangen, um die Mischung der drei Salzdurchgänge zu messen.

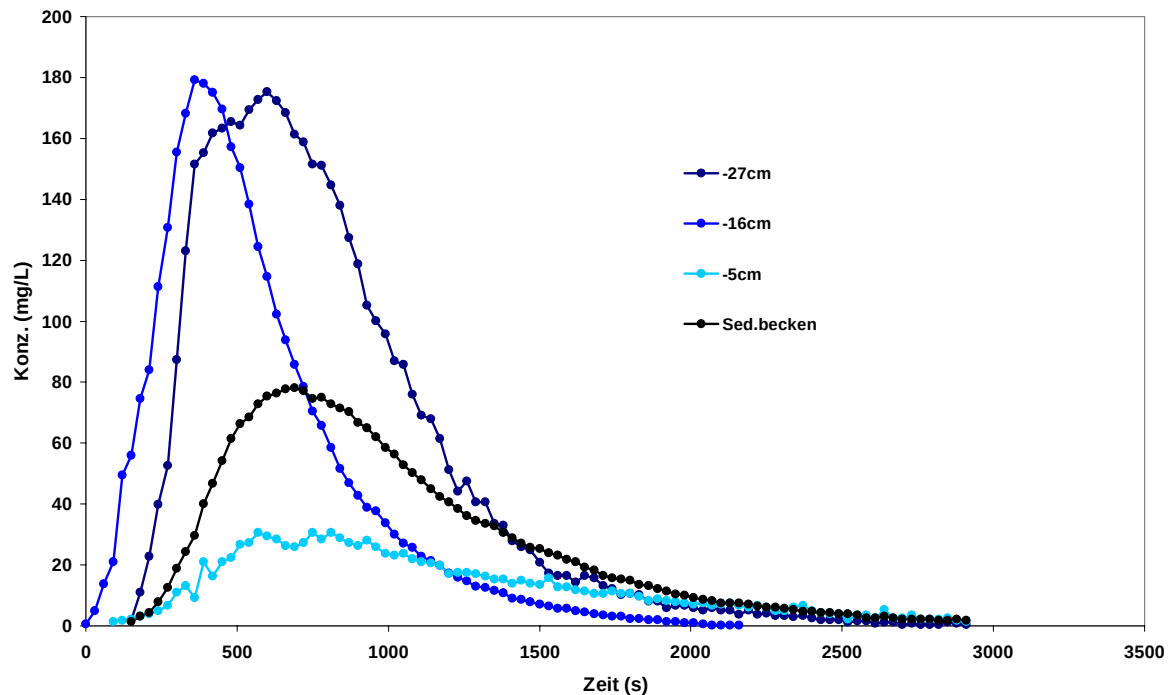


Abbildung 4.4.3: Salzprofil von MP4 in den drei Tiefen 6,5 cm, 16 cm und 27 cm der bepflanzten Rinne und dem Sedimentationsbecken bei einer Durchflussrate von 1 L/s.

In Abbildung 4.4.3 ist zu sehen, dass der Durchgang an der mittig plzierten Sonde (16 cm) als erstes den Messpunkt erreichte.

Als nächstes erreichte die Salzfront in 5 cm Tiefe den Messpunkt, deren Kurve stark abgeflacht und in die Breite gezogen ist. Die Spitzenkonzentration ( $C_{\max}$ ) beträgt hier weniger als 20% des mittleren Durchgangs (Tab. 4.4.2).

In 27 cm Tiefe ist der komplette Durchgang ähnlich breit und wurde 150 sec nach dem ersten Durchgang registriert, wobei  $C_{\max}$  nur etwa 2% vom Höchstwert des Profils abweicht. Zeitgleich wurde auch im Sedimentationsbecken der erste Anstieg gemessen. Das dazugehörige  $C_{\max}$  liegt ca. 50% unter der am vorangehenden Profil gemessenen Maximalkonzentrationen.

Tabelle 4.4.2: Konzentrationsmaxima und verschiedene Fließzeiten von NaCl.

| <b>22.07 Salz 1L/s 96g</b>  | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>t<sub>min</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>dom</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|---------------------------|----------------|
| MP4-27cm                    | 175,25                       | 2%             | 3120                      | 5%             | 3570                      | 7%             | 3667                      | 6%             |
| MP4-16cm                    | 179,28                       |                | 2970                      |                | 3330                      |                | 3444                      |                |
| MP4-5cm                     | 30,69                        | 83%            | 3060                      | 3%             | 3540                      | 6%             | 3983                      | 16%            |
| Sed.becken                  | 78,06                        | 56%            | 3120                      | 5%             | 3660                      | 10%            | 3850                      | 12%            |
| <b>22.07 Salz 2L/s 100g</b> | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>t<sub>min</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>dom</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>Zn. in%</b> |
| MP4-27cm                    | 108,6                        |                | 1590                      |                | 1830                      |                | 1910                      |                |
| MP4-16cm                    | 106,54                       | 2%             | 1650                      | 4%             | 1890                      | 3%             | 1956                      | 2%             |
| MP4-5cm                     | 30,25                        | 72%            | 1770                      | 11%            | 2010                      | 10%            | 2084                      | 9%             |
| Sed.becken                  | 61,49                        | 43%            | 1650                      | 4%             | 1950                      | 7%             | 2156                      | 13%            |

Während des Versuches mit einer Durchflussrate von 2 L/s veränderten sich die Verhältnisse (Abb. 4.4.4). Die Durchgangskurve der Salzfront in 27 cm Tiefe sieht jetzt der Kurve in 16 cm Tiefe wesentlich ähnlicher. Der unterste Salzdurchgang ist zwar immer noch der breiteste, jedoch erreichte dieser als erstes den Messpunkt und C<sub>max</sub> ist 2% größer als C<sub>max</sub> des Folgedurchganges in 16 cm Tiefe. Beide Durchgänge zeigten ein um etwa 40% gesunkenes Konzentrationsmaximum. C<sub>max</sub> des Sedimentationsbeckens liegt hier bei knapp 50% der gemessenen Höchstkonzentrationen des Profils. Die langsamste Salzfront wurde in 5 cm Tiefe gemessen. Diese erreichte den Messpunkt nochmals zwei Minuten später als die Durchgänge im Sedimentationsbecken und in 16 cm Tiefe. C<sub>max</sub> hat hier mit ca. 30 mg/L nahezu den gleichen Wert wie bei einer Durchflussrate von 1 L/s.

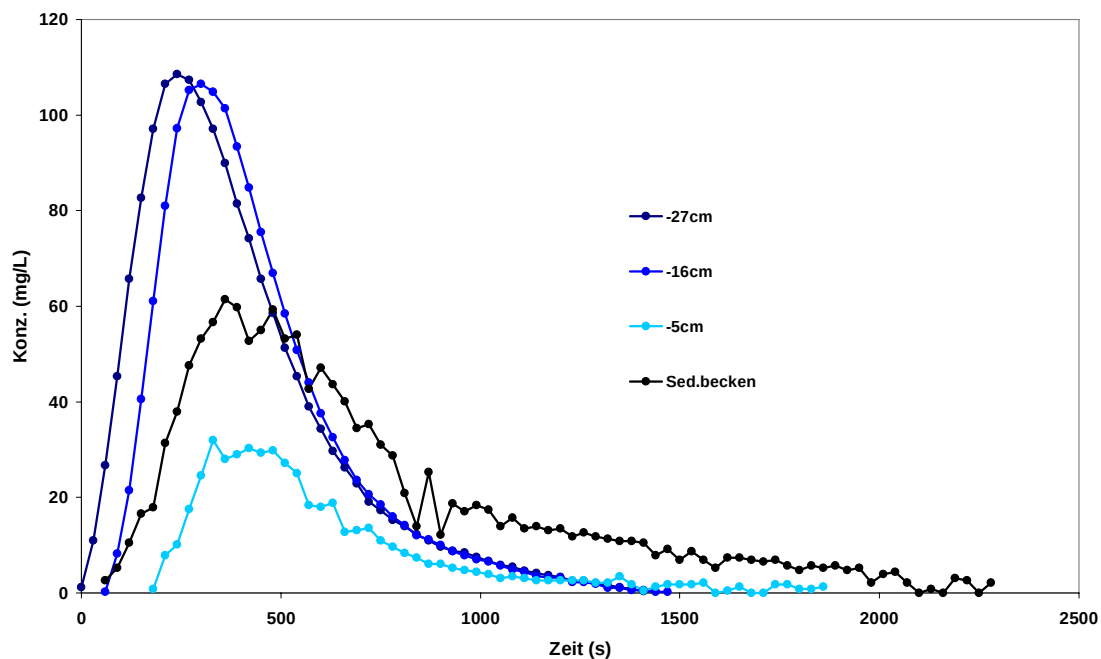


Abbildung 4.4.4: Salzprofil von MP4 in den drei Tiefen 6,5 cm, 16 cm und 27 cm der bepflanzten Rinne und dem Sedimentationsbecken bei einer Durchflussrate von 2 L/s.

## 4.5 Mathematische Modellierung mit Hilfe des 1-D Dispersionsmodells (DM)

Um eine Anpassung der gemessenen Tracerdurchgänge vorzunehmen, wurden zunächst einige Annahmen getroffen. Es wurde davon ausgegangen, dass sich aufgrund der unterschiedlichen Vegetationsdichte im oberen und unteren Bereich des Messquerschnittes, zwei nahezu eigenständige Fließwege ausgebildet haben. Erkennbar sind diese an einer ersten steilen Spitze und einer flacheren Schulter der Durchgangskurven (vgl. Abb. 4.3.24). Uranin wurde in drei verschiedenen Höhen gemessen und nach der Kalibrierung als quasi-idealer Tracer, mit der geringsten Neigung zur Sorption, angesehen. Diese Annahme basierte darauf, dass die Rinne mit frischem Wasser vor den Markierversuchen durchgespült wurde, um einen Großteil der Algen zu entfernen, da Uranin bei signifikanten Anteilen organischer Substanz stärker zur Sorption neigt (SABATINI et al. 2000) und in dem verwendeten Dispersionmodell die Sorption nicht berücksichtigt wurde. Die Struktur der Vegetation entlang der Fließstrecke wurde zusätzlich als homogen angesehen.

Eine erste Anpassung mit zwei Dispersionsmodellen, stellvertretend für je einen Fließweg, erfolgte anhand der Durchgangskurve von MP2 (Abb. 4.5.1). Die schwarze Linie stellt die Summe beider Dispersionsmodelle dar. Diese wurde über eine Ausgleichsrechnung („LSQM“) gesucht. Die Anpassungsparameter  $t_0$  und  $P_D$  wurden dabei solange variiert bis die

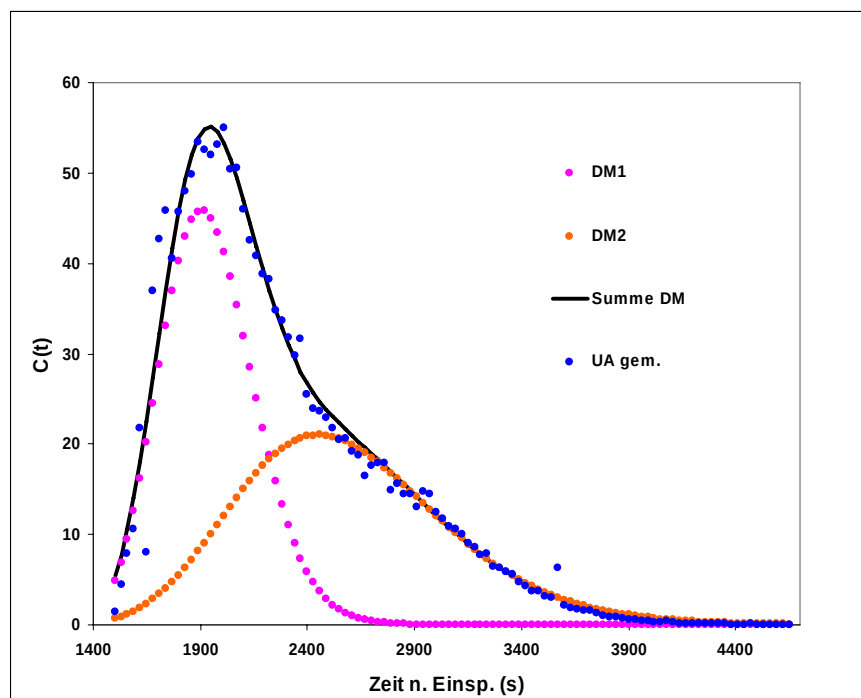


Abbildung 4.5.1: Modellanpassung an die TDK von Uranin an MP2 der bepflanzten Rinne des 09.07.2009 mit zwei Dispersionsmodellen.

Summe der quadratischen Abweichungen am kleinsten war (Tab. 4.5.1). Die Konzentrationswerte von  $C(t)$  sind nicht real, da der Abfluss  $Q$  an den einzelnen Messpunkten nicht bestimmt werden konnte. Deshalb wurde stets ein Abfluss von 1 L/s in Gleichung 3.3 eingesetzt. Folglich sind die Konzentrationen überschätzt.

Tabelle 4.5.1: Dispersionsmodellparameter für Uranin und Naphthionat.

| <b>Rinne4</b> | <b><math>P_D</math></b> | <b><math>t_0</math></b> | <b><math>D_L</math></b> | <b><math>v_a</math></b> |
|---------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|
| UA MP2 (DM1)  | 0,00644                 | 1944                    | 0,00146                 | 0,0108                  |
| UA MP2 (DM2)  | 0,01822                 | 2593                    | 0,0031                  | 0,0081                  |
| NA MP2 (DM1)  | 0,00295                 | 1756                    | 0,00074                 | 0,01196                 |
| NA MP2 (DM2)  | 0,00720                 | 2021                    | 0,00157                 | 0,01039                 |
| <b>Rinne6</b> | <b><math>P_D</math></b> | <b><math>t_0</math></b> | <b><math>D_L</math></b> | <b><math>v_a</math></b> |
| UA MP2        | 0,00658                 | 1707                    | 0,0017                  | 0,0123                  |
| UA MP4        | 0,00439                 | 3346                    | 0,0026                  | 0,0133                  |
| NA MP2        | 0,00640                 | 1765                    | 0,0016                  | 0,0119                  |
| NA MP4        | 0,00436                 | 3321                    | 0,0026                  | 0,0134                  |

Dieselben Parameter dieser Anpassung wurden dann auch für den vierten Messpunkt benutzt, da die beiden Fluorometermesspunkte in derselben Tiefe installiert waren und mit dem gleichen Gerätetyp gemessen wurden. MP1 wurde in einer größeren Tiefe beprobt, da sich hier verhältnismäßig höhere Konzentrationen ergaben als in Nähe der Wasseroberfläche (vgl. Abb. 4.3.17 & 4.3.2).

Dieser Versuch misslang, denn das erste DM (DM1) verfehlte die Spitze der gemessenen Kurve um sechs Minuten und es entstanden zwei größere Lücken zwischen gemessener und modellierter Kurve (Abb. 4.5.2).

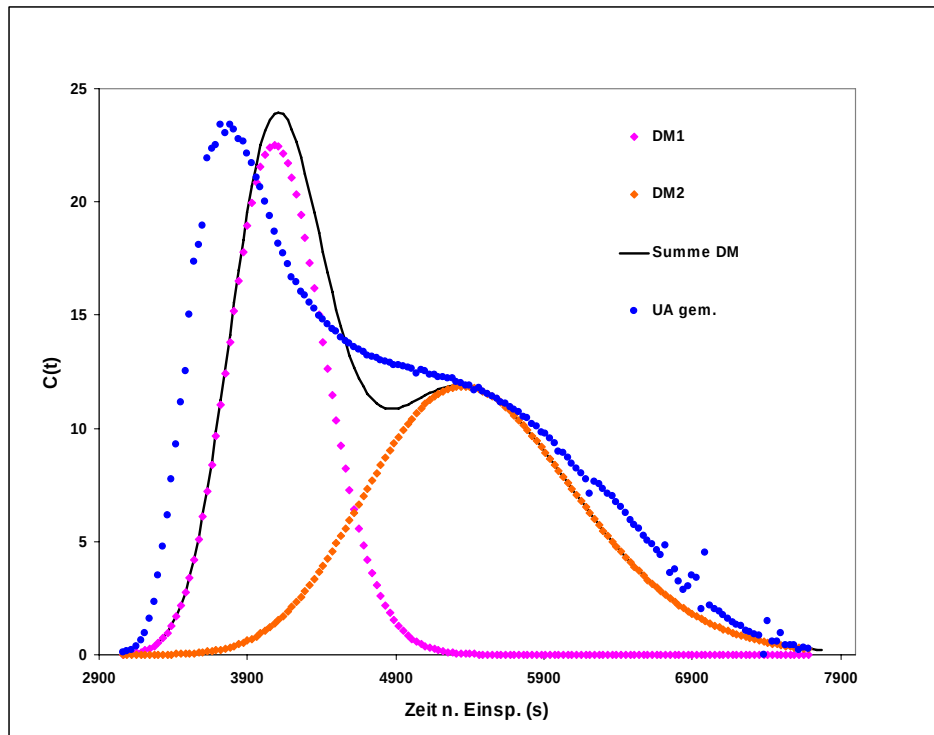


Abbildung 4.5.2: Modellanpassung an die TDK von Uranin an MP4 mit zwei Dispersionsmodellen und den Parametern  $t_0$  und  $P_D$  von MP2.

Da Naphthionat eine noch geringer ausgeprägte Schulter erkennen ließ, also u.U. die geringste Neigung zur Sorption aufwies (vgl. Abb. 5.4), wurde mit diesem Tracer ein weiterer Anpassungsversuch unternommen. Das Problem blieb jedoch annähernd dasselbe. Die Peakkonzentrationen von gemessener zu modellierter Kurve lagen fünf Minuten auseinander und es entstanden erneut zwei Lücken.

Der Versuch unter Verwendung eines dritten DM's blieb ebenso so erfolglos. Erst mit einem vierten DM konnte auch dieser Durchgang an MP4 in 10 cm Tiefe angepasst werden. Da die Ausbreitung der Vegetation über die gesamte Fließstrecke als homogen angesehen wurde, ist die Anwendung von mehr als zwei Dispersionsmodellen nicht folgerichtig im Bezug auf eine streckenabhängige Aufteilung in mehr als zwei Fließwege.

In dieser Tiefe würde man die Maximalkonzentration eines potentiellen Schadstoffes dadurch auf einer Strecke von ca. 20 m um etwa sechs Minuten und  $t_{med}$  um ca. eine Minute unterschätzen. Die Fläche der modellierten Kurve ist um ca. 15% geringer als die der gemessenen. Für diese Angabe wurden die Konzentrationen der modellierten und gemessenen Kurve ins Verhältnis gesetzt.

Der Grund dafür hätte darin liegen können, dass in 10 cm Tiefe die Überlagerung zweier Fließwege unter Einwirkung von Turbulenzen und Rückstauwirkungen in einer Art Schichtgrenze über die Gerinnestrecke hinweg zu groß bzw. unterschiedlich ist.

Versuche die Uranindurchgänge des 22.07.09 in 6,5 cm und 22 cm Tiefe anzupassen unterlagen denselben Widrigkeiten. Ein DM für jeweils einen der beiden Durchgänge reichte nicht aus. Die Annahme, dass sich die Überlagerung in die obersten und untersten cm der Rinne fortpflanzt und schwächer wird konnte auch nicht erfüllt werden.

Die Voraussetzung, dass der Anteil des schnellen Fließweges (DM1) in Nähe der Wasseroberfläche kleiner wird war zwar anhand der DM's gegeben, es entstanden jedoch in beiden Fällen wieder große Lücken (Abb. 4.5.3), welche nur mit einer größeren Anzahl DM's geschlossen werden konnte.

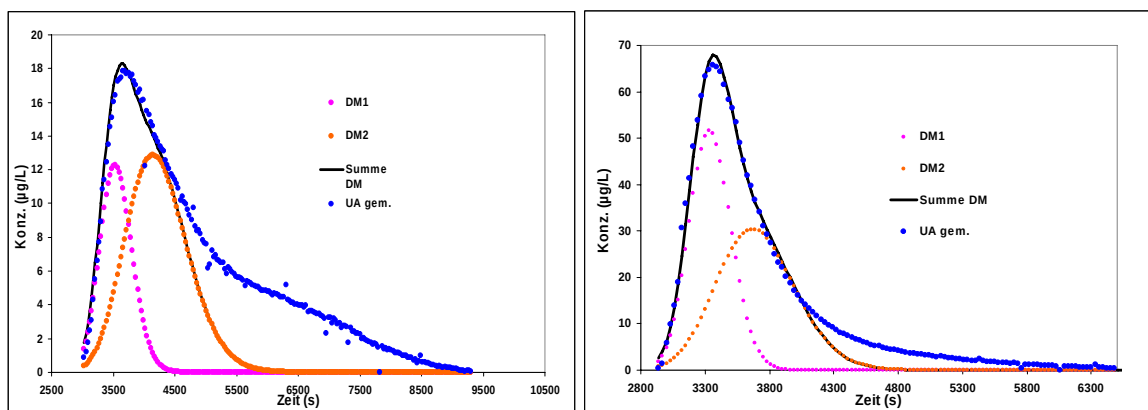


Abbildung 4.5.3: Modellanpassungen an die TDK's von Uranin an MP4 in 6,5 cm und 22 cm Tiefe mit jeweils zwei Dispersionmodellen.

Die Salzdurchgänge konnten ebenfalls nur mit mehr als zwei DM's ohne große Lücken angepasst werden.

Für die Konzentrationsverläufe der unbepflanzten Rinne wurde lediglich ein DM benötigt (Abb. 4.5.4).

Wie auch zuvor in der bepflanzten Rinne war es nicht möglich die Parameter  $t_0$  und  $P_D$  eines Messpunktes erfolgreich auf einen anderen Messpunkt zu übertragen.

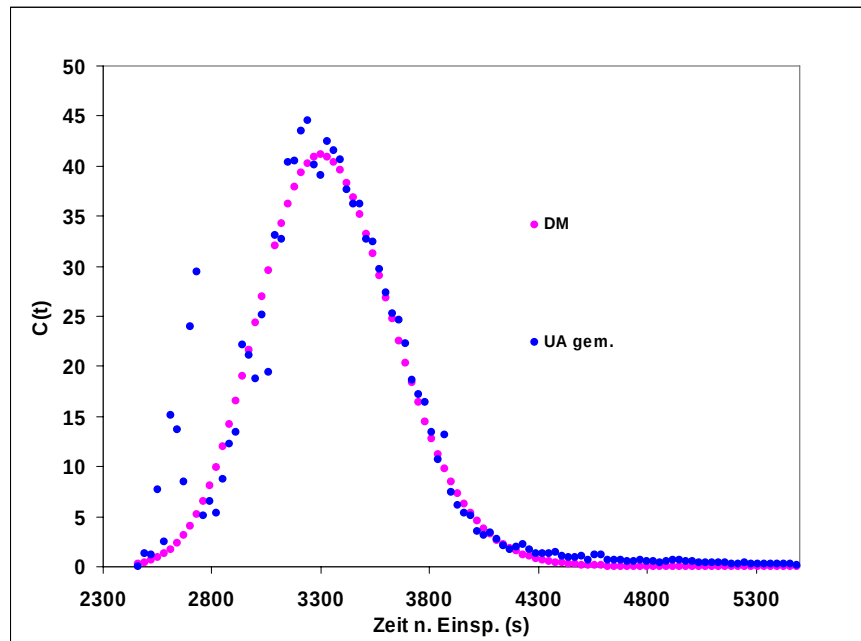


Abbildung 4.5.4: Modellanpassung an die TDK von MP4 der unbepflanzten Rinne des 09.07.2009 mit einem Dispersionmodell.

## 4.6 APEG

Um die Proben der APEG's analysieren zu können, mussten diese mit einem  $0,45\ \mu\text{m}$  Cellulose-Acetat-Filter filtriert werden, da nach Einschalten der Ringzirkulation in der Anlage mit fortschreitender Dauer die Schwebstofffracht in den Probeflaschen sichtbar zunahm und damit den Messuntergrund so stark anstiegen ließ, dass ein Nachweis der verwendeten Markierstoffe nicht möglich war.

Da für Uranin und Naphthionat keine charakteristischen Spektralkurven zu erkennen waren, wurde in diesem Abschnitt nur Sulforhodamin B behandelt. Für die Bestimmung der Konzentrationen war das Erstellen einer neuen Eichgerade für die gefilterten Proben nötig:

$$y = 0,2615x - 0,0555 \quad (R^2=0,9989), \text{ Sulforhodamin B}$$

Abbildungen 4.6.1 und 4.6.2 zeigen für die beiden beprobten Rinnen eine Kurvenschar der Synchronscans ausgewählter Proben.

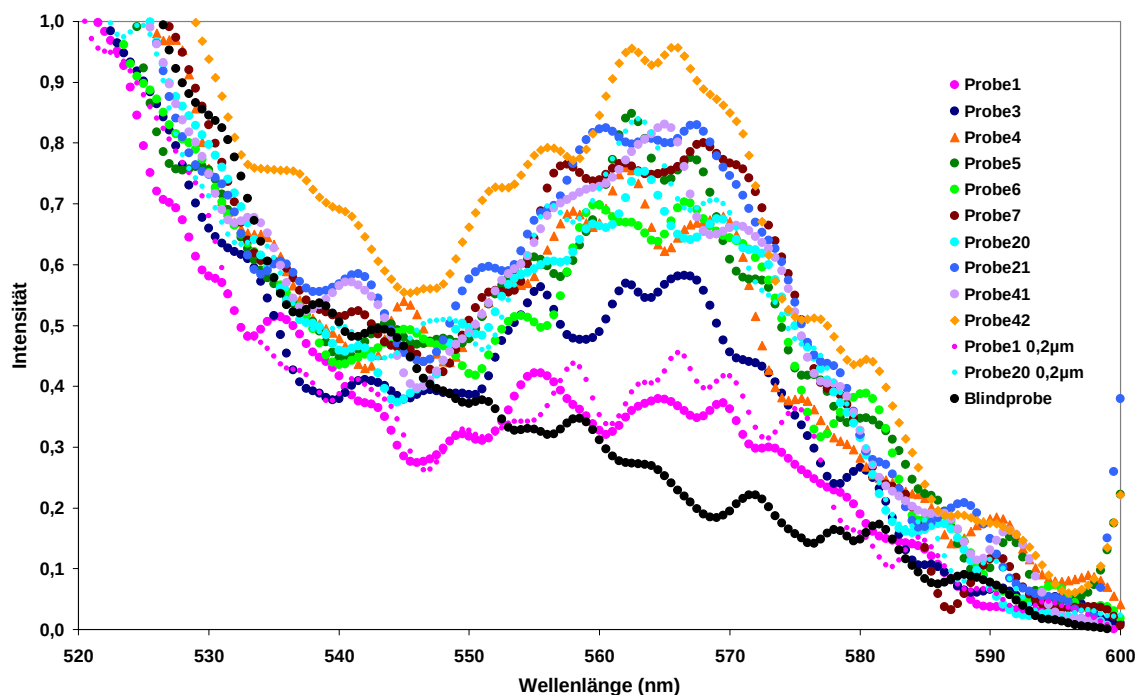


Abbildung 4.6.1: Synchronscans einiger gefilterter Proben des APEG aus „Rinne Nr.4“ mit charakteristischen Peaks auf der Absorptionswellenlänge von Sulforhodamin B (565 nm).

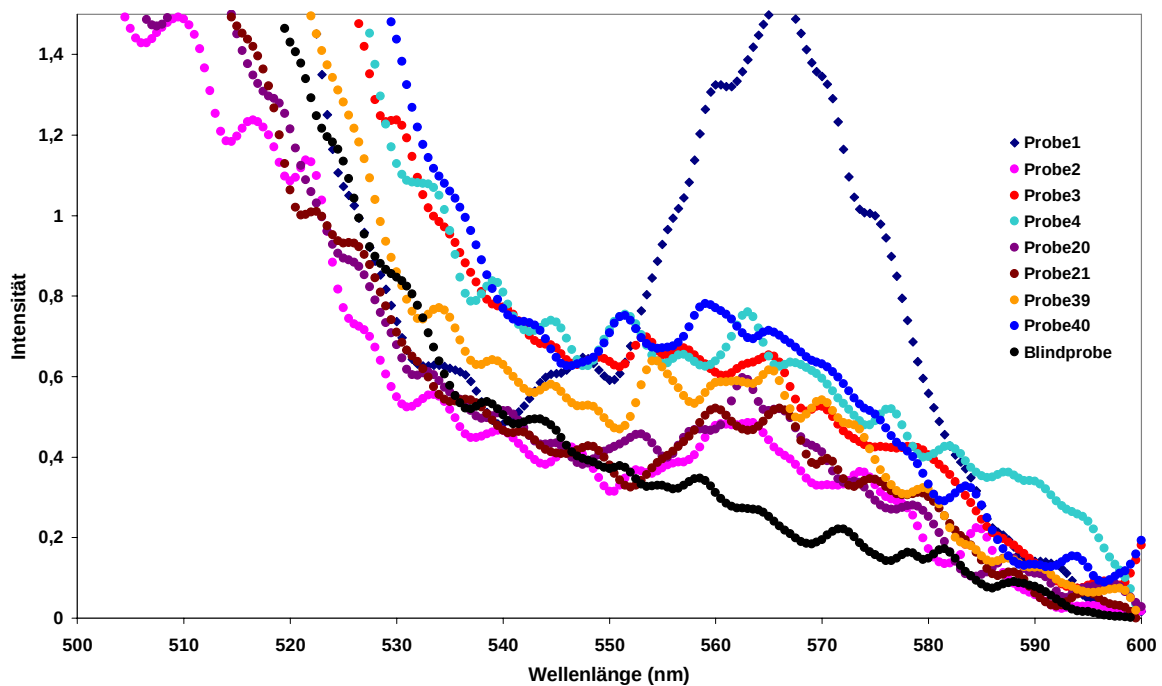


Abbildung 4.6.1: Synchronscans einiger gefilterter Proben des APEG aus „Rinne Nr.6“ mit charakteristischen Peaks auf der Absorptionswellenlänge von Sulforhodamin B( 565 nm).

In den Proben der bepflanzten Rinne sind die Spitzen von Sulforhodamin B bei ca. 565 nm deutlicher zu identifizieren als in der unbepflanzten. Wie in Abbildung 4.6.2 zu erkennen ist, gehört die Konzentration der ersten Probe noch zum Tailing des Markierversuches von Rinne „Nr.6“, da in dieser nicht nur Sulforhodamin B sondern auch Uranin und Naphthionat zu finden waren.

In der nächsten Grafik sind nun die aus der Eichgeraden berechneten absoluten Konzentrationen von Sulforhodamin B sehen (Abb. 4.6.3).

Der Konzentrationsverlauf von Rinne „Nr.4“ scheint sich nach einem Anstieg in den ersten 24 h nach ca. zwei Tagen einem Wert von ca. 0,2  $\mu\text{g/L}$  anzunähern. Ähnliches gilt auch für Rinne „Nr.6“ in der die Konzentrationsschwankungen bis auf die Probe Nr. 37 (72h) nach zwei Tagen ebenfalls abnehmen. Die Konzentrationen liegen hier nach zwei Tagen zwischen 0,1  $\mu\text{g/L}$  und 0,15  $\mu\text{g/L}$ .

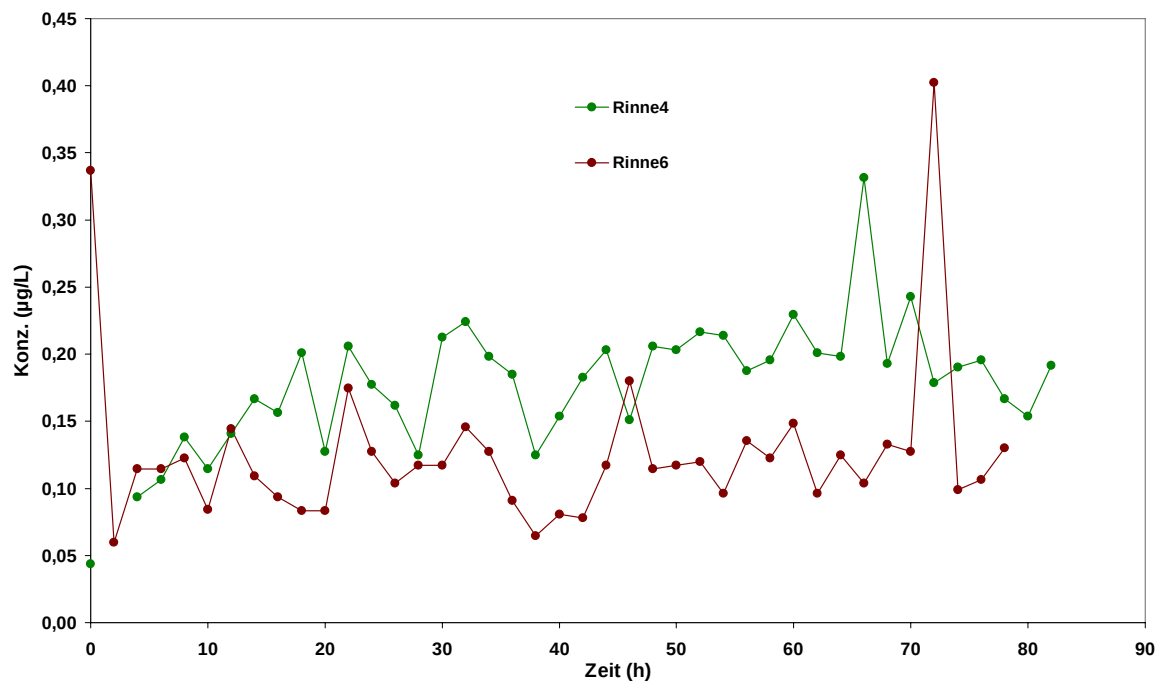


Abbildung 4.6.3: Konzentrationsverläufe der Rinnen „Nr.4“ und „Nr.6“ nach den Markierversuchen.

## 4.7 Sediment & Elodea

### 4.7.1 Analyse

Für die Untersuchung des Sediments auf Fluoreszenztracer wurde eine Methode angewendet die dem Schema der Aktivkohlesondenbeobachtung ähnelt, mit dem Unterschied, dass anstelle der Aktivkohle das aus den Rinnen abgefüllte Sediment untersucht wurde. Als Basis für die Gewinnung der angewandten Markierstoffe sollte ein Extraktionsmittel dienen welches schon erfolgreich angewendet wurde. Aus LANGE & LEIBUNDGUT (1997) geht hervor, dass man mit dem Lösungsmittel *N,N*- Dimethylformamid (DMF) Uranin und Sulforhodamin B gleichermaßen gut extrahieren kann.

Hierzu wurde ein DMF-Gemisch von 80% DMF und 20% destiliertem Wasser (aq. dest.) verwendet.

Die Menge der Analyseproben, nachdem diese im Ofen bei ca. 100°C bis zum ausbleibenden Gewichtsverlust getrocknet wurde, betrug jeweils 1,5 g. Zusätzlich waren 21 ml „DMF/aq.dest.“ nötig (KÄSS 1992).

Nach Zusammenfügen beider Reagenzien wurde die Probe kurz geschüttelt und für eine Extraktionszeit von 24 h abgestellt. Am Folgetag wurde der Überstand bzw. das Eluat abpipettiert und anschließend im Spektralfluorimeter analysiert.

Die Daten, u.a. die Zusammensetzung der Kornfraktionen des Sediments lagen bis zum Abgabetermin nicht vor, da dessen Analyse an eine externe Stelle vergeben wurde, so dass lediglich eine Fingerprobe nach DIN 19682-2 zur Bestimmung des Materials diene.

Der kaum feststellbare Anteil größerer Kornfraktionen und die Labilität des Substrates nach Wasserzugabe ließ einen geringen Sand- und Tonanteil vermuten, so dass es sich wahrscheinlich um ein schluffiges (Uu) Sediment handelt.

### 4.7.2 Ergebnisse der Synchronscans

Der hohe Messuntergrund der DMF-Lösung machte einen Nachweis zunächst nicht möglich. Mit Hilfe eines 0,2 µm Membranfilter gelang es den Messuntergrund soweit zu senken, dass im Bereich von ca. 560 nm ein Peak von Sulforhodamin B zu erkennen war (Abb. 4.7.1). In der DMF-Lösung verschiebt sich das Spektrum von Sulforhodamin B leicht nach links und die Nachweisgrenze ist in DMF etwa 100mal höher und liegt bei ca. 1 µg/L (LANGE &

LEIBUNDGUT 1997). Die Nachweisgrenze von Uranin liegt hier bei  $0,1\mu\text{g/L}$  (KÄSS 1998). Uranin konnte allerdings nicht nachgewiesen werden, dessen Fluoreszenzmaximum auf  $530\text{nm}$  verschoben ist. Der Nachweis von Naphthionat in DMF gestaltet sich generell als schwierig, da im Bereich der Naphthionatfluoreszenz der Messuntergrund am größten ist.

Der Peak von Sulforhodamin B in Abbildung 4.7.1 stammt von MP1 der unbepflanzten Rinne, welcher eigentlich nur als Referenz dienen sollte, da in Rinne „Nr.6“ auf 9 m und 33 m keine Messpunkte aufgenommen wurden. An diesem Messpunkt wurde im Gegensatz zu allen anderen Messpunkten bei denen die Becher ( $350\text{ cm}^3$ ) bis zur Hälfte hereingestochen wurden, nur die oberste Schicht des Sediments abgeschabt. Diese Probe war auch die einzige in der Sulforhodamin B nachgewiesen werden konnte.

Der Messuntergrund erhöht sich sobald kleinste Verunreinigungen, die hier durch das Sediment entstanden sind, auch nach Filterung das Eluat verunreinigen (Abb. 4.7.1). Daher ist auf der Ordinate lediglich der Intensitätswert der Fluoreszenz angegeben, da keine Eichgerade für diese Analyse erstellt wurde.

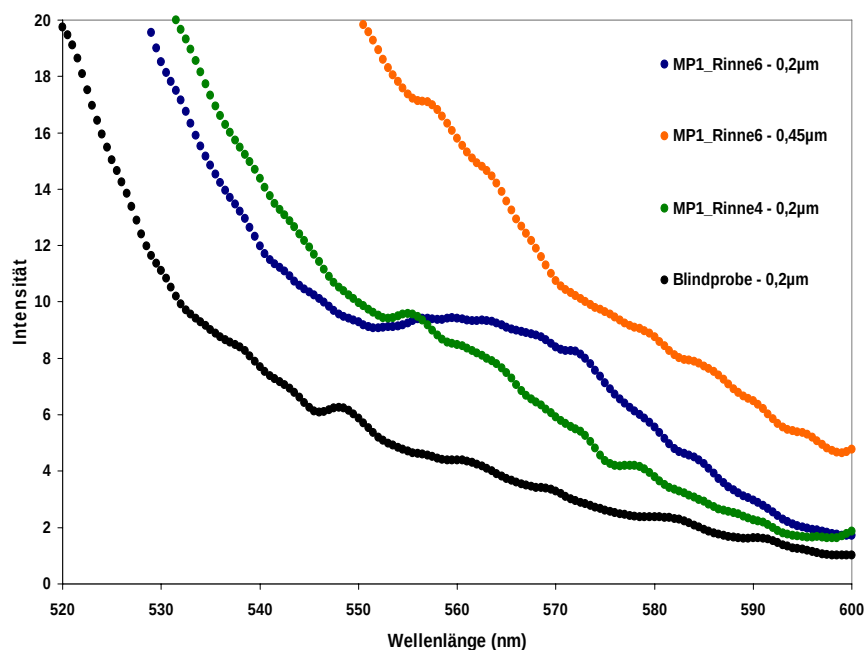


Abbildung 4.7.1: Synchronscan des DMF-Eluates der Probe von „MP1“ der Rinnen „Nr.4“ und „Nr.6“.

Für die Analyse der Pflanzenproben konnten nur sehr geringe Mengen entnommen werden um die Struktur der Pflanzendecke nicht zu verändern.

Die Trockensubstanz dieser Pflanzenproben an allen Messpunkten reichte für diese Art der Analyse nicht aus. Es konnte lediglich genug Material vom Überfall am Auslass der Strecke entnommen werden (Abb. 3.5.2).

Das Eluat der Pflanzenprobe wies auch nach der Filterung eine durch das gelöste Chlorophyll tiefgrüne Farbe auf. Der Scan ließ durch die starke Fremdfluoreszenz keine charakteristischen Peaks erkennen (Abb. 4.7.2).

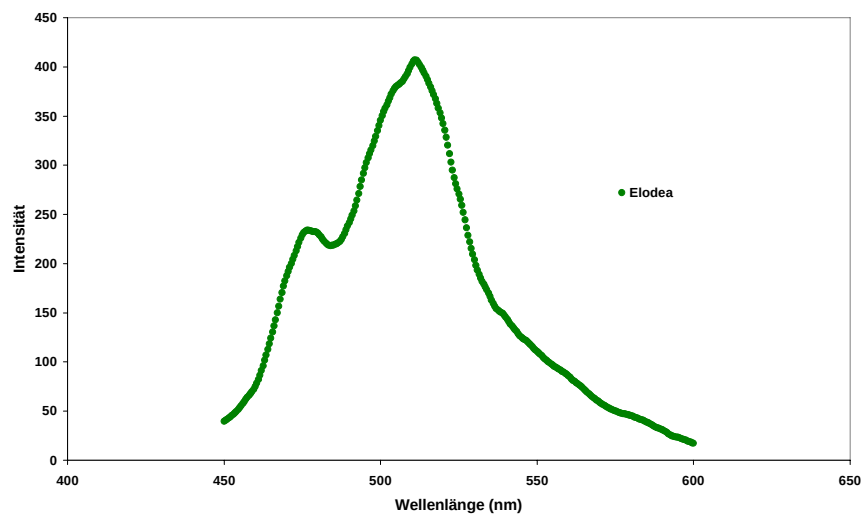


Abbildung 4.7.2: Synchronscan des DMF-Eluates der Elodeaprobe.

## 5. Diskussion

Die folgende Abbildung zeigt die kalibrierten („2.Kal.“) Uranindurchgänge entlang der Gerinnetrecke. Zu erkennen sind die sinkenden Konzentrationen und Ausdehnungen der TDK's mit zunehmender Entfernung (Abb. 5.1).

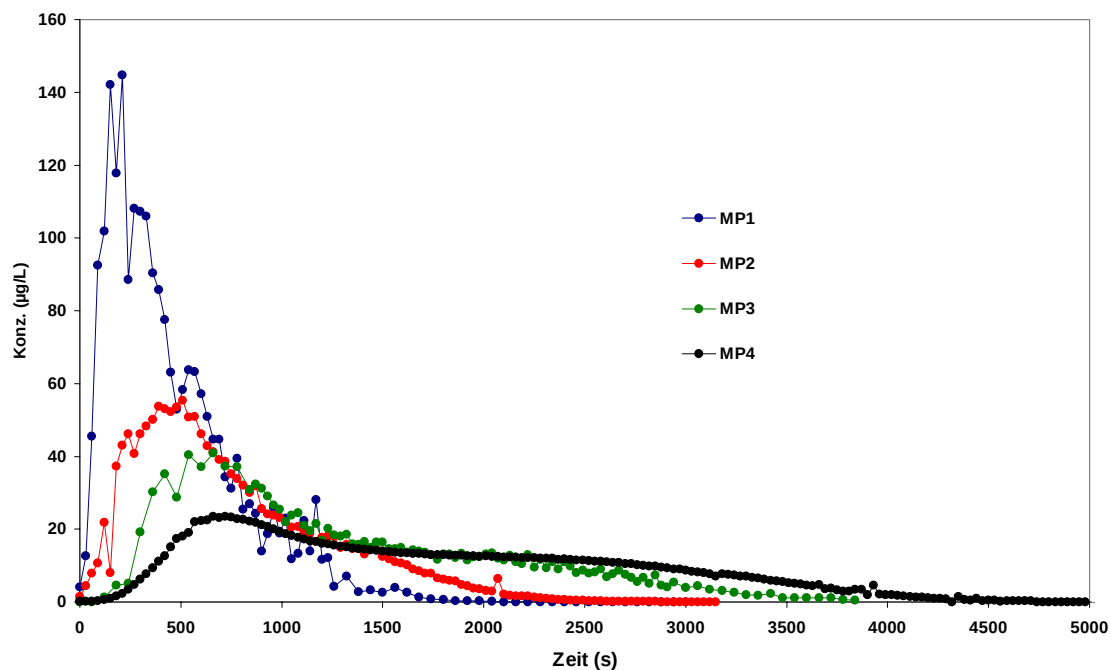


Abbildung 5.1: Kalibrierte TDK's von MP1-MP4 des Uranins der bepflanzten Rinne vom 09.07.2009.

Der verhältnismäßig hohe Peak ( $C_{\max}$ ) am ersten Messpunkt ist auf die Beprobungstiefe zurück zu führen, in welcher sich der Tracer stärker konzentrierte. Zum zweiten Messpunkt hin fällt die Spitze relativ stark ab, da hier das Fluorometer näher an der Wasseroberfläche gemessen hat (vgl. Abb. 4.3.17 & Tab. 4.3.1). Im Falle des Naphthionats jedoch brach die Spitze des Durchgangs ein, an MP3 (Abb. 4.3.6) überragen die Naphthionatkonzentrationen deutlich die Spitzen von Uranin und Sulforhodamin B, was auch anhand der prozentualen Abnahme von nur 14% des Naphthionats von MP2 zu MP3 zu sehen ist. Diese Ergebnisse sind durch physikalische Prozesse nur schwer zu erklären, da zu erwarten war, dass sich die drei Tracer ähnlich verhalten. Aufgrund der hohen Einspeisemenge (5 g) des Naphthionats ergab sich vor allem bei hohen Konzentrationen eine größere Anzahl an Verdünnungsschritten, welche für die Analyse notwendig waren. Somit könnte ein Fehler während der Verdünnungsprozedur für diese sonst schwer erklärbaren Resultate verantwortlich sein.

Tabelle 5.1: Konzentrationsmaxima der gemessenen und kalibrierten TDK's in Rinne „Nr.4“

| <b>09.07 SRB (250mg)</b>    | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>Kal.(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> |
|-----------------------------|------------------------------|----------------|-------------------|----------------|
| MP1 (9m)                    | 681,46                       |                | 681,46            |                |
| MP2 (21m)                   | 406,4                        | 40%            | 291,20            | 57%            |
| MP3 (33m)                   | 204,46                       | 50%            | 204,46            | 30%            |
| MP4 (44,5m)                 | 165,6                        | 19%            | 142,13            | 30%            |
| <b>09.07 URANIN (50mg)</b>  | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>Kal.(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> |
| MP1 (9m)                    | 142,95                       |                | 144,68            |                |
| MP2 (21m)                   | 48,25                        | 66%            | 55,42             | 62%            |
| MP3 (33m)                   | 38,87                        | 19%            | 40,84             | 26%            |
| MP4 (44,5m)                 | 41,02                        | -6%            | 23,46             | 43%            |
| <b>09.07 NAPH. (5000mg)</b> | <b>C<sub>max</sub>(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> | <b>Kal.(µg/L)</b> | <b>Ab. in%</b> |
| MP1 (9m)                    | 10379,25                     |                | 10379,25          |                |
| MP2 (21m)                   | 5087                         | 51%            | 5646,57           | 46%            |
| MP3 (33m)                   | 4872,15                      | 4%             | 4872,15           | 14%            |
| MP4 (44,5m)                 | 2610                         | 46%            | 3314,70           | 32%            |

Tabelle 5.2 zeigt das Verhältnis von den gemessenen medianen Fließzeiten mit denen aus der Formel für die theoretische, volumetrische Verweilzeit (KADLEC 1994):

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (5.1)$$

für  $V$  = Volumen der Wassermenge und  $Q$  = Durchfluss.

Aus beiden Werten ergibt sich nach THACKSTON et al. (1987) der Anteil an wirksamen Wasservolumen

$$e = \frac{t_{med}}{\tau} = \frac{V_{eff}}{V_{total}} \quad (5.2)$$

Tabelle 5.2: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.4“.

| 09.07 SRB (250mg)    | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
|----------------------|----------------------|--------|---------------------|
| MP1 (9m)             | 835                  | 1026   | 81%                 |
| MP2 (21m)            | 2112                 | 2394   | 88%                 |
| MP3 (33m)            | 3516                 | 3762   | 93%                 |
| MP4 (44,5m)          | 4710                 | 5073   | 93%                 |
| 09.07 URANIN (50mg)  | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
| MP1 (9m)             | 826                  | 1026   | 81%                 |
| MP2 (21m)            | 2126                 | 2394   | 89%                 |
| MP3 (33m)            | 3395                 | 3762   | 90%                 |
| MP4 (44,5m)          | 4621                 | 5073   | 91%                 |
| 09.07 NAPH. (5000mg) | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
| MP1 (9m)             | 868                  | 1026   | 85%                 |
| MP2 (21m)            | 2057                 | 2394   | 86%                 |
| MP3 (33m)            | 3112                 | 3762   | 83%                 |
| MP4 (44,5m)          | 4380                 | 5073   | 86%                 |

Bei einer konstanten Durchflussrate von 1 L/s und dem geschätzten Wasservolumen bis zum jeweiligen Messpunkt liegen in der bepflanzten Rinne die gemessenen Verweilzeiten 7%-19% unterhalb der theoretischen Fließzeiten (Tab. 5.2). In der unbewachsenen Rinne sind es 28%-43%. Gleichung 5.1 setzt voraus, dass der zu messende Stoff im Wasserkörper gut durchmischt ist und keine Stillwasserzonen existieren.

Das Verhältnis beider Zeiten ist ein Maß für die hydraulische Effizienz (THACKSTON et al. 1987).

Der schlierenförmige Transport in Rinne „Nr.6“ unterlag einer geringeren Reibung, da sich die Tracerfront mit sichtbarem Abstand zur Wand fortbewegt hat (vgl. Abb. 4.3.26). Das relativ ebene Sediment und die geringe Durchflussrate führten zu einer unvollständigen Durchmischung (Tab. 5.3). Ähnliches gilt auch für die bepflanzte Rinne, mit dem Unterschied, dass die Vegetation eine scheinbar bessere Verteilung der Tracer über den Messquerschnitt gewährleistet.

Tabelle 5.3: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.6“.

| 09.07 SRB (250mg)    | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
|----------------------|----------------------|--------|---------------------|
| MP2 (21m)            | 1370                 | 2394   | 57%                 |
| MP4 (44,5m)          | 3328                 | 5073   | 66%                 |
| 09.07 URANIN (50mg)  | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
| MP2 (21m)            | 1679                 | 2394   | 70%                 |
| MP4 (44,5m)          | 3306                 | 5073   | 65%                 |
| 09.07 NAPH. (5000mg) | t <sub>med</sub> (s) | V/Q(s) | t <sub>med</sub> /τ |
| MP2 (21m)            | 1728                 | 2394   | 72%                 |
| MP4 (44,5m)          | 3312                 | 5073   | 65%                 |

Für die TDK's des 22.07.09 gilt, dass in 22 cm Tiefe t<sub>med</sub> vergleichbar niedrig wie t<sub>med</sub> aus der unbepflanzten Rinne ist und in 6,5 cm Tiefe ähnliche Werte wie in 10 cm Tiefe (Tab. 5.4). Grund dafür ist die größere Vegetationsdichte nahe der Wasseroberfläche. Die Pflanzendecke

bildete im oberen Bereich weitaus mehr seitliche Verästelungen aus, welche durch das höhere Strahlungsangebot erklärbar sind (KUNII 1981).

Tabelle 5.4: Hydraulische Effizienz der Fluoreszenztracer in Rinne „Nr.4“.

| 22.07 SRB (250mg)      | $t_{med}(s)$ | $V/Q(s)$ | $t_{med}/\tau$ |
|------------------------|--------------|----------|----------------|
| MP4(-6,5cm)            | 4447         | 5073     | 88%            |
| MP4(-22cm)             | 3480         | 5073     | 69%            |
| 22.07 URANIN (50mg)    | $t_{med}(s)$ | $V/Q(s)$ | $t_{med}/\tau$ |
| MP4(-6,5cm)            | 4393         | 5073     | 87%            |
| MP4(-22cm)             | 3517         | 5073     | 69%            |
| 22.07 SRB 2l/s (250mg) | $t_{med}(s)$ | $V/Q(s)$ | $t_{med}/\tau$ |
| MP4(-6,5cm)            | 2698         | 2536,5   | 106%           |
| MP4(-22cm)             | 2144         | 2536,5   | 85%            |

Ein Vergleich von  $t_{med}$  der TDK's von Sulforhodamin B bei unterschiedlichen Durchflussraten am 22.07.09 zeigt, dass bei einer Verdopplung der Durchflussrate von 1 L/s auf 2 L/s in 6,5cm  $t_{med}$  6% größer als  $\tau$  wurde (Tab. 5.4). Das bedeutet zunächst, dass bei höheren Durchflussraten die turbulenter Strömung die Durchmischung verbesserte. Denkbar sind auch stärkere Rückstaueffekte durch schwingende Pflanzenteile.

Leider können die gemessenen Fließgeschwindigkeiten ( $v$ ) die Tracerdaten kaum unterstützen, da entgegen der schnelleren Ankunft der Tracer in 22 cm Tiefe dort niedrigere Fließgeschwindigkeiten gemessen wurden. Es konnte lediglich die Tendenz gemessen werden, dass bei 2 L/s  $v$  in 22 cm Tiefe stärker zu nimmt als in 6,5 cm Tiefe (vgl. Tab. 4.1.1). Diese Tendenz könnte jedoch eine Erklärung dafür sein, dass die gemessene Salzfront in 27 cm Tiefe während des Versuches mit 2 L/s im Gegensatz zum vorangehenden Versuch mit 1 L/s deutlich schneller an MP4 eintraf. Bei 2 L/s schien die Vegetation einen größeren Reibungseinfluss als die Sohle zu haben, so dass der Durchgang in 16 cm Tiefe deutlich langsamer geworden ist (vgl. Abb. 4.4.4). Eine Beeinflussung des Strömungsfeldes durch die beiden Fluorometer unmittelbar vor den Sonden ist ebenfalls nicht auszuschließen (vgl. Abb. 3.2.5). Dennoch verbesserten sich auch bei den Salz-Durchgängen die hydraulischen Effizienzen (Tab. 5.5).

Tabelle 5.5: Hydraulische Effizienz des Salzes in Rinne „Nr.4“.

| <b>09.07 Salz (100-200g)</b>  | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>V/Q(s)</b> | <b>t<sub>med</sub>/τ</b> |
|-------------------------------|---------------------------|---------------|--------------------------|
| MP2 (21m)                     | 2279                      | 2394          | 95%                      |
| MP4 (44,5m)                   | 4321                      | 5073          | 85%                      |
| <b>22.07 Salz (96g)</b>       | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>V/Q(s)</b> | <b>t<sub>med</sub>/τ</b> |
| MP4-27cm                      | 3667                      | 5073          | 72%                      |
| MP4-16cm                      | 3444                      | 5073          | 68%                      |
| MP4-5cm                       | 3983                      | 5073          | 79%                      |
| Sed.becken                    | 3850                      | 5130          | 75%                      |
| <b>22.07 Salz 2L/s (100g)</b> | <b>t<sub>med</sub>(s)</b> | <b>V/Q(s)</b> | <b>t<sub>med</sub>/τ</b> |
| MP4-27cm                      | 1910                      | 2536,5        | 75%                      |
| MP4-16cm                      | 1956                      | 2536,5        | 77%                      |
| MP4-5cm                       | 2084                      | 2536,5        | 82%                      |
| Sed.becken                    | 2156                      | 2565,5        | 84%                      |

Da die TDK's eine integrative Größe repräsentieren, muss man ihnen mehr Aufmerksamkeit schenken als den gemessenen Fließgeschwindigkeiten. Möglicherweise störte die Art der Messung von  $v$  das Fließmuster an einem Punkt so sehr, dass sich hier widersprüchliche Daten gegenüberstehen.

Deshalb wurde versucht, die Rückholrate des „idealen“ Tracers (Uranin) über eine Bestimmung der Abflussanteile mit Hilfe dessen TDK's in 6,5 cm und 22 cm Tiefe zu ermitteln.

Die Berechnung erfolgte mit den zwei Arten der Kalibrierung, d.h. die zweite Laborkalibrierung („2.Kal.“) und LSQM-Kalibrierung.

Die Abflussanteile ergeben sich aus den ins Verhältnis gesetzten Summen der Konzentrationen.

Tabelle 5.6: Abflussanteile aus den Uranin-TDK's.

| <b>Tiefe</b> | <b>LSQM</b> | <b>2.Kal.</b> |
|--------------|-------------|---------------|
| 6,5          | 47%         | 40%           |
| 22           | 53%         | 60%           |

Mit der Gleichung zur Berechnung der Rückholrate (WERNLI 2003):

$$RR[\%] = \sum_{i=1}^k (C_i \cdot Q_i \cdot \Delta t_i) \cdot 100 / EM \quad (5.3)$$

und den jeweiligen Abflussanteilen ließen sich die wiedergefunden Tracermengen berechnen. Für die Abflussanteile und RR wurde indes die durch Photolyse abgebaute Masse hinzugerechnet (vgl. Kap. 4.3.3.1).

Tabelle 5.7: Rückholraten der zwei Kalibrierungen.

| <b>Tiefe</b> | <b>RR LSQM</b> | <b>RR 2.Kal.</b> |
|--------------|----------------|------------------|
| 6,5cm        | 33%            | 28%              |
| 22cm         | 43%            | 65%              |
| Gesamt       | <b>76%</b>     | <b>93%</b>       |

Mit der „2. Kal.“ erhält man im unteren Bereich (22 cm) im Vergleich zur Kalibrierung mit LSQM ca. 22% mehr Uranin zurück. Im oberen Teil hingegen 5% weniger (Tab. 5.7).

Aufgrund der relativ geringen Eintauchtiefe sollte der Vermischungseffekt bei der Probennahme gerade im oberen Bereich klein sein. Die Kalibrierung durch LSQM in dieser Tiefe wurde deshalb als verlässlicher betrachtet, da die „2. Kal.“ mit nur einer Konzentration für jeden Tracer durchgeführt wurde. In 22 cm Tiefe könnte die größere Eintauchtiefe jedoch dazu geführt haben das Konzentrationen verfälscht wurden, so dass die „2. Kal.“ hier augenscheinlich nur eine geringere Unsicherheit hat.

Die Rückholrate der Salzeinspeisungen konnte mit Hilfe des Durchganges im Sedimentationsbecken bestimmt werden, da hier alle Tiefen mit einander vermischt gemessen wurden. Für die Versuche mit 1 L/s und 2 L/s liegt die RR bei 80% und 85%.

Dabei ist zu beachten, dass die Messung im Sedimentationsbecken u.U. Rückstauwirkungen unterlag.

Ein Blick auf die TDK's von Sulforhodamin B beider Tiefen lässt die Situation noch komplexer erscheinen.

Die relativen Abweichungen der 2. Kal. zur LSQM-Kalibrierung in 6,5 cm Tiefe der TDK's von Uranin und Sulforhodamin B betragen ca. 3% und 14% (Abb. 5.2). In 22 cm Tiefe sind es jedoch 26% und 4% (Abb. 5.3).

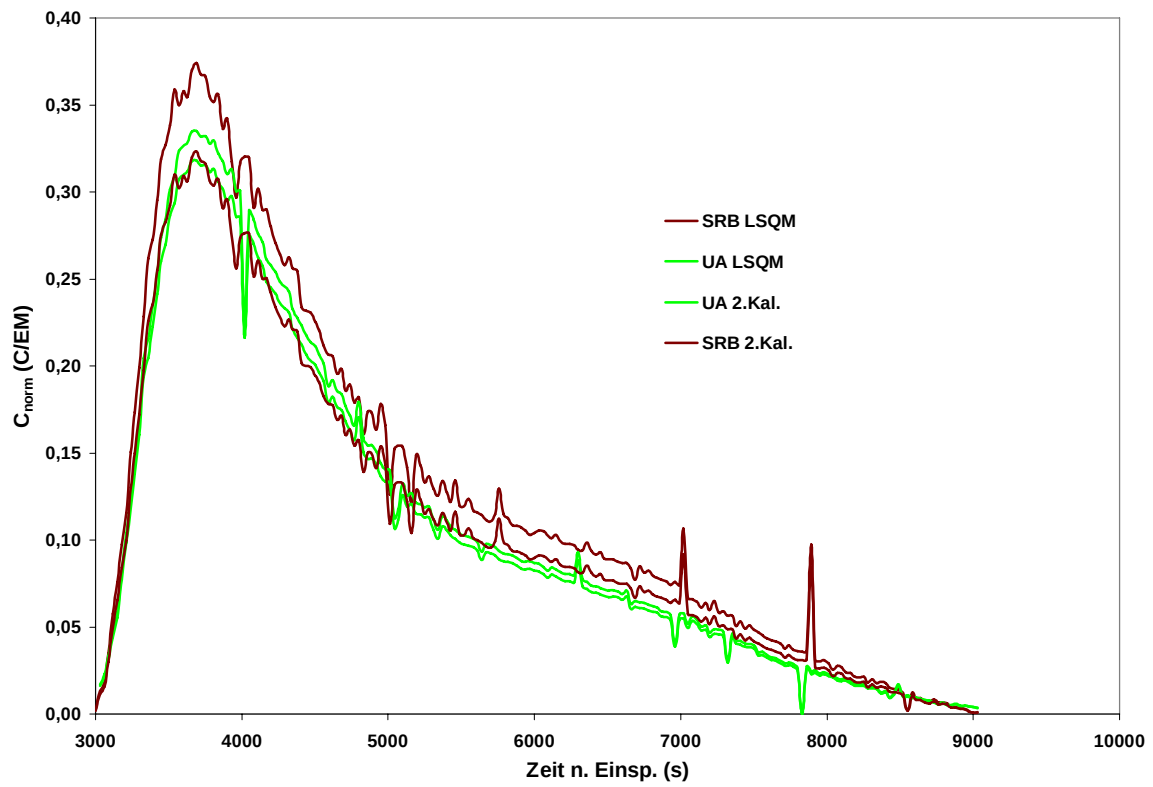


Abbildung 5.2: Normierte und auf zwei Arten („2. Kal.“ & „LSQM“) kalibrierte Konzentrationsverläufe von Sulforhodamin B und Uranin in 6,5 cm Tiefe des vierten Messpunktes des 22.07.2009.

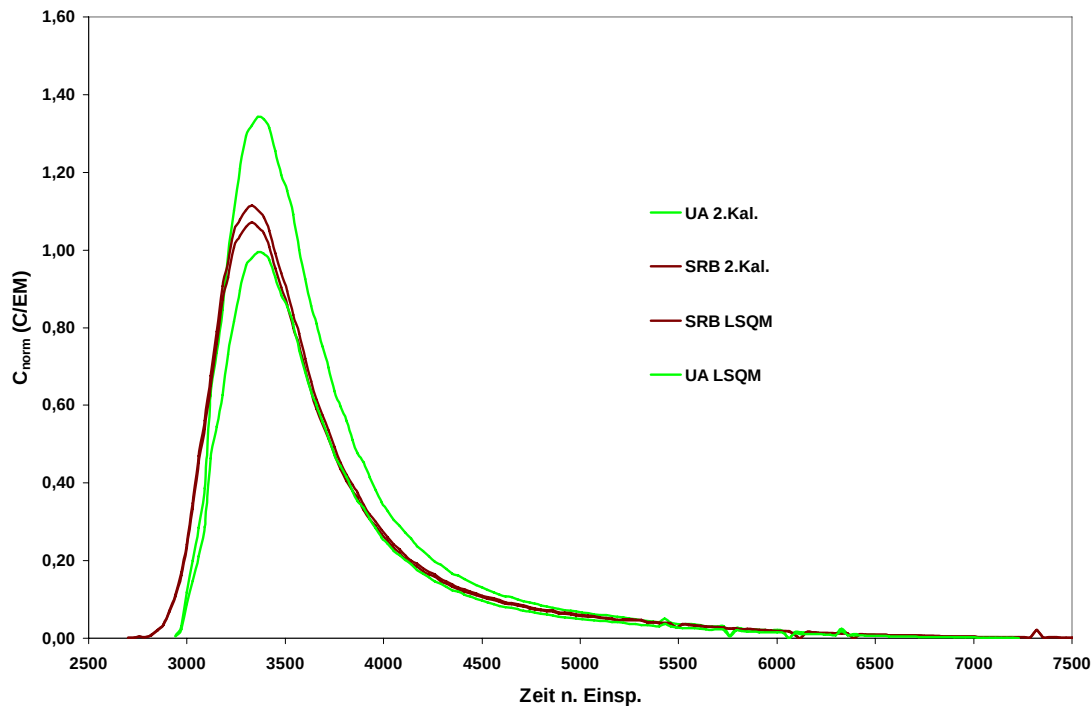


Abbildung 5.3: Normierte und auf zwei Arten („2. Kal.“ & „LSQM“) kalibrierte Konzentrationsverläufe von Sulforhodamin B und Uranin in 22 cm Tiefe des vierten Messpunktes (22.07.2009).

Das bedeutet, dass die Eintauchtiefe und die damit in Verbindung gebrachte Vermischung nicht der alleinige Grund sein kann.

Eine Unterschätzung des photochemischen Effektes im unteren Bereich kann in diesem Zusammenhang auch ausgeschlossen werden, da bei einer weiteren Korrektur der Uraninkonzentrationen das Problem dann in den oberen Bereich verlagert wird.

Es kann also anhand dieser Durchgangskurven einerseits kein genauer Tracerrückhalt berechnet werden und andererseits keine eindeutige Aussage darüber getroffen werden, ob im unteren Bereich Sulforhodamin B sorbiert, was aus der Differenz der Kurven in normierter Darstellung (C/EM) der „2. Kal.“ zunächst hervorgehen könnte.

Die Verlässlichkeit beider Kalibrierungen in 6,5 cm Tiefe (Abb. 5.2) bzw. die relativ geringen Abweichungen im Bezug auf die Einspeismengen von Uranin und Sulforhodamin B werden durch die an MP3 (vgl. Abb. 4.3.6) gemessenen Durchgänge unterstützt. Die Proben wurden hier etwas näher an der Wasseroberfläche entnommen, so dass sich die Kurvenverläufe sehr ähnlich sind.

Im Bezug auf die Sorption lässt sich in der dicht bewachsenen Schicht an MP3 und MP4 nur eine äußerst geringe Tendenz reversibler Sorption erkennen, da sich die Schultern der Sulforhodamin B-Durchgänge nur ein klein wenig emporheben.

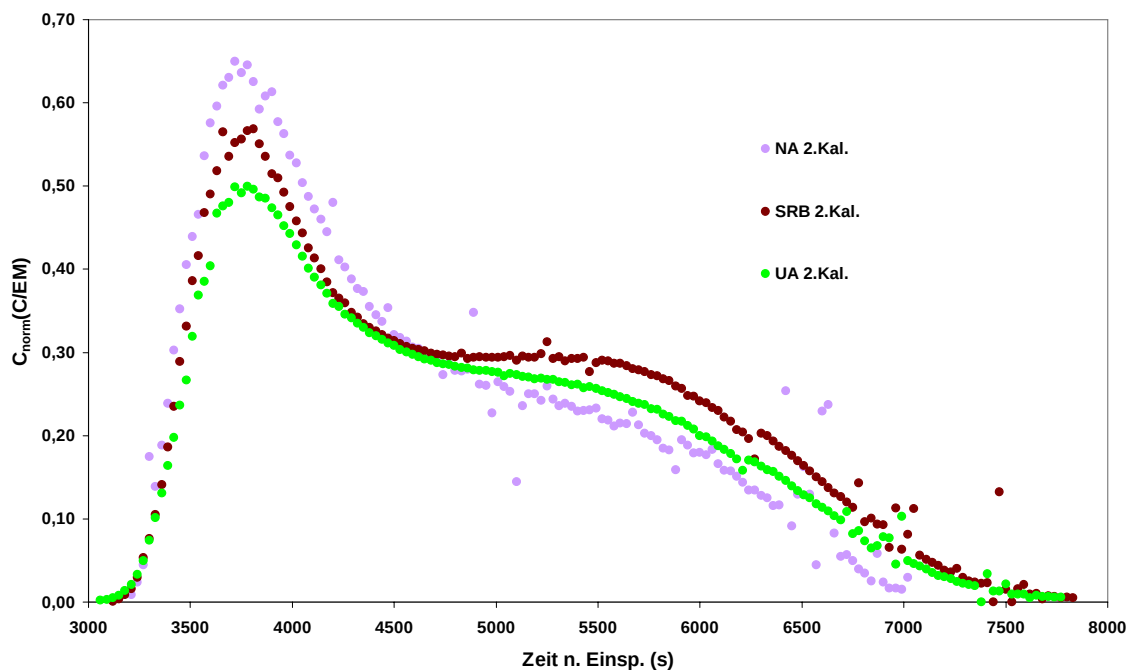


Abbildung 5.4: Normierte und kalibrierte TDK's der drei Tracer Naphthionat, Sulforhodamin B und Uranin in 10 cm Tiefe des vierten Messpunktes (09.07.2009).

In 10 cm Tiefe allerdings sehen die Verhältnisse anders aus. Nach der 2. Kal. liegen nun die Uraninkonzentrationen deutlich unterhalb von Sulforhodamin B (Abb. 5.4). Naphthionat hat die höchste Spitze und die am geringsten ausgeprägte Schulter. Vergleicht man die Durchgänge von MP4 in 10 cm mit denen von MP2 (vgl. Abb. 4.3.5) in derselben Tiefe wird deutlich, dass sich die Verhältnismäßigkeiten der normierten Konzentrationen der drei Tracer stark verändert haben. Auch in dieser Abbildung wurde die Photolyse mitberücksichtigt.

Tabelle 5.8 zeigt für jeden der angewandten Tracer am 09.07.09 das Verhältnis der kalibrierten Durchgangskurven von MP2 zu MP4 beider Rinnen.

Tabelle 5.8: Relative Massenverhältnisse von MP2 zu MP4

| 09.07.2009     | UA   | SRB  | NA   |
|----------------|------|------|------|
| <b>Rinne 4</b> |      |      |      |
| MP2/MP4        | 1,24 | 1,1  | 0,96 |
| <b>Rinne 6</b> |      |      |      |
| MP2/MP4        | 1,41 | 1,23 | 0,88 |

Daraus lässt sich eine relative Massendifferenz in dieser Tiefe berechnen. An MP4 ergeben sich gegenüber MP2 für Uranin und Sulforhodamin B in der bepflanzten Rinne scheinbare

Verluste von 24% bzw. 10% und ca. 41% und 23% in der unbepflanzten. Im Fall von Naphthionat sind die Relationen umgekehrt.

Die am geringsten ausgeprägte Schulter von Naphthionat (Abb. 5.4) und dessen höchster Peak lassen vermuten, dass Naphthionat die geringste Sorptionsneigung in diesem System besitzt.

Der Peak von Uranin liegt jedoch unterhalb von Sulforhodamin B, obwohl dessen Schulter schwächer ausgeprägt ist. Das Verhältnis der normierten Konzentrationen der drei Tracer zeigt, dass Uranin und Naphthionat während dieser Messung um ca. 11% und 6% geringer vertreten sind.

Zudem tritt Uranin in 10 cm Tiefe an MP4 als erstes auf ( $t_{\min}$ ), jedoch wird  $C_{\max}$  von Sulforhodamin B in 22 cm Tiefe 30 sec früher gemessen. Daher können an MP4 die Sorptionseffekte anhand der TDK's nur schlecht interpretiert werden.

Die einzige Sedimentprobe in der Sulforhodamin B nachgewiesen werden konnte, wurde nur kurze Zeit nach den Tracerdurchgängen am 09.07.09 entnommen. Da die vergleichbare Probe an MP1 in Rinne „Nr.4“, welche mehr Material aus der Tiefe des Sediments beinhaltete, negativ ausgefallen war, schien der Wasseraustausch mit dem Porenraum des Sediments gering gewesen zu sein. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die Adsorptionsprozesse nur in einer geringen Tiefe stattfinden und nicht übermäßig signifikant sind.

Die einzige Pflanzenprobe, die auf gleiche Weise analysiert werden konnte wie das Sediment, fiel negativ aus, da trotz der Filterung mit einem 0,2  $\mu\text{m}$  Membranfilter das gelöste Chlorophyll eine zu hohe Fremdfluoreszenz beinhaltete.

Der Anstieg der Konzentrationen von Sulforhodamin B in den Proben der APEG's (vgl. Abb. 4.6.3) ließ zunächst auf eine Desorption schließen. Wieviel Sulforhodamin B nach den allmählichen konstanter werdenden Konzentrationen noch adsorbiert war bleibt ungeklärt. Ein Anstieg auf ca. 0,2  $\mu\text{g/L}$  in Rinne „Nr. 4“ entspricht dabei etwa 1 mg gelöstem Sulforhodamin B auf ungefähr 6  $\text{m}^3$  Wasser. Das sind ca. 50% mehr Sulforhodamin B als in der unbepflanzten Rinne.

Auch wenn eine genauere Bestimmung der sorbierten Masse nicht möglich war, lässt sich daraus zumindest eine höhere Retention durch die Vegetation schließen.

Das Fließmuster in der bepflanzten Rinne scheint dadurch von weitaus größeren Unregelmäßigkeiten beeinflusst zu sein als es zunächst angenommen wurde. Die Beweglichkeit der Pflanzen und die nicht eindeutige Trennbarkeit der Vegetationsdichte durch einen eher unscharfen Übergang von weniger dichtem und dichtem Bewuchs bewirkte offenbar starke Heterogenitäten des Strömungsfeldes und somit auch des Stofftransportes.

Die Ergebnisse deuten auf unbekannte Prozesse im System, die mit dem verwendeten Messaufbau nicht ausreichend erfasst wurden.

Es müssen daher Transportwege in Betracht gezogen werden, welche nicht von jedem Tracer in gleicher Weise genutzt wurden, was bedeuten könnte, dass die Verteilung eines Stoffes unter Umständen gänzlich zufällig geschieht.

## 6. Schlussfolgerung und Ausblick

Die Motivation für diese Arbeit bestand darin ein mit *Elodea nuttallii* bepflanztes künstliches Fließgewässer sowohl auf dessen sorptive Eigenschaften als auch auf das herrschende Fließverhalten zu untersuchen. Die gewonnenen Erkenntnisse liefern zwar keine eindeutigen Antworten auf die formulierten Forschungsfragen, jedoch können diese neuen Informationen für weitere Bestrebungen in dieser Richtung hilfreich sein.

Die Annahme, dass sich das in dieser Arbeit untersuchte Gerinnesystem aus zwei eindeutig bestimmbar Fließwegen zusammensetzt musste aufgrund des sehr heterogenen Fließmusters verworfen werden.

Versuche die Fließwege anhand der Tracerdurchgänge und mathematischer Modellierung mit Hilfe des 1-D Dispersionsmodelles zu identifizieren schlugen fehl, da die Anpassungsparameter  $t_0$  und  $P_D$  des zweiten Messpunktes auf den vierten Messpunkt derselben Tiefe und Rinne für keinen der verwendeten Tracer reproduzierbar waren.

Ausschlaggebend dafür waren die Massendifferenzen von MP2 und MP4. Während Uranin und SRB scheinbar ca. 10 % abbauten, nahm Naphthionat um 4% zu. Des weiteren war entgegen der Erwartung die dominante und mediane Fließzeit in 22cm Tiefe von Uranin etwa 30 s größer als von SRB.

Anhand der Uranin und SRB-Durchgänge konnte eine Erhöhung der hydraulischen Wirksamkeit ( $e$ ) von ca. 80% (MP1) auf 90% (MP2-4) beobachtet werden. Im Fall des Naphthionats lag sie jedoch nahezu konstant bei 85%.

Die unvollständige Durchmischung der Rinnen hatte somit ein präferenzielles Fließen der Tracer zur Folge, wobei offenbar an der Schichtgrenze der Vegetationsdichten an MP4 nicht jede Tracerwolke dieselbe Dimension besaß bzw. dieselben bevorzugten Fließwege in gleicherweise beanspruchten.

Der Versuch mit 2 L/s zeigte, dass aufgrund der turbulenteren Strömung im oberen und unteren Bereich der Rinne  $e$  um über 15% gestiegen ist.

Diese Tatsachen deuten darauf hin, dass sich sowohl die Dispersivität, ausgedrückt durch den longitudinalen Dispersionskoeffizienten ( $D_L$ ), als auch die mittlere Abstandsgeschwindigkeit ( $v_a$ ) auf natürliche Weise verändern, jedoch in den durchgeführten Versuchen nicht naturgetreu abgebildet werden konnten.

Das Relief bzw. Gefälle in Agrarlandschaften stellt jedoch eine feste Größe da, so dass eine Erhöhung Fließgeschwindigkeit nicht ohne weiteres möglich wäre. Entscheidend ist jedoch die absolute Aufenthaltszeit, da bei längeren Fließzeiten auch die Degradation eines Schadstoffes durch photolytische Zersetzung und Biotransformation größer ist.

Manche Pestizide vermögen jedoch Metabolite zu bilden, die stabiler und toxischer sein können (Mansour et al. 1997). Daher ist die Rückhaltefunktion auch von den individuellen Eigenschaften der Pestizide abhängig.

Die sorptiven Eigenschaften der künstlichen Gewässer konnten nur bedingt ermittelt werden, da durch das heterogene Fließen im mittleren und unteren Bereich der Rinnen eine Gegenüberstellung der Tracer nicht möglich war.

Im Bereich der hohen Vegetationsdichte allerdings schienen die Verhältnisse relativ ausgeglichen zu sein. Die normierten Konzentrationen an MP3 und MP4 in 6,5cm Tiefe ließen eine leichte Tendenz zu reversibler Sorption erkennen, da die Schultern der Tracerdurchgänge unterschiedlich stark ausgeprägt waren. Da die normierten Spitzenkonzentrationen und Anstiege der Durchgänge nahezu deckungsgleich waren konnte keine nennenswerte kompetitive Sorption festgestellt werden.

Würde man sich allein auf die zweite Laborkalibrierung verlassen, so sind die Konzentrationsverläufe in 6,5cm nach wie vor deckungsgleich. In 22cm Tiefe überwiegt dann allerdings der Uranindurchgang, so dass eine deutliche stärkere Sorption von SRB gegenüber Uranin zu erkennen wäre. Die positive Sedimentprobe unterstützt dieses Resultat zwar, trotzdem konnte das Ausmaß der Sorption aufgrund der genannten Heterogenitäten nicht quantifiziert werden. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, dass auch ein gewisser Teil des Uranins und Naphthionats sorbiert wurde. Der Nachweis von Naphthionat mit der DMF-Methode gestaltet sich aufgrund des hohen Messuntergrundes des Eluates jedoch generell als schwierig. Der Nachweis von sorbiertem Uranin kann zudem durch die Lichtanfälligkeit und die fünffach geringere Einspeismenge (50 mg; SRB=250 mg) negativ ausgefallen sein.

Die Kenntnis über den Anteil an gelöstem und festem organischen Kohlenstoff im Fließgewässer wäre nützlich, um das Sorptionspotential der eingesetzten anionischen Tracer besser abschätzen zu können. Zumindest konnten im Fall von Sulforhodamin B sorptive Prozesse erkannt werden. Zum einen die Adsorption unmittelbar nach dem Tracerdurchgang (Sediment & Pflanze), die Desorption der folgenden 10-15 Stunden und ein tendenzieller Gleichgewichtszustand der nächsten beiden Tage.

Auch wenn die Degradation von Pestiziden in der flüssigen Phase schneller verläuft, so ist eine kurzzeitige Adsorption eigentlich ein wünschenswerter Effekt, da die absolute Aufenthaltszeit in einem Wassersanierungssystem dadurch erhöht wird. Eine längere Adsorption rückt zwar den schnelleren Abbau durch epiphytische Mikroorganismen stärker in den Vordergrund, die Pestizide bzw. deren Zerfallsprodukte können sich allerdings je nach Toxizität und Stabilität negativer auf die Flora und Fauna auswirken. So kann ein Verlust der Biomasse bzw. von Pflanzenoberflächen auch einen Rückgang der Mikroorganismen zur Folge haben (CUPPEN et al. 1996). Eine irreversible Sorption würde die Aufnahmekapazität des Sediments relativ schnell erschöpfen. Eine stärkere Sorption oder Aufnahme durch *Elodea nuttallii* wäre weniger problematisch, da sie nach ihrer Entfernung wieder schnell nachwächst. Hier stellt sich jedoch die Frage, ob die Zeit zwischen den drei Pestizidausbringungen zum Nachwachsen der Pflanzendecke genügt.

Eine wichtige Rolle bei der Pestizidrückhaltung mit *Elodea nuttallii* können auch die pflanzeigenen Toxine spielen. Ist das Strahlungsangebot hoch werden durch Ausschüttung dieser Allelochemikalien Mikroorganismen von der Pflanzenoberfläche verdrängt, was die sorptiven Eigenschaften der Pflanze verändern kann und daraufhin den Transport bzw. Rückhalt der Pestizide beeinflusst.

Genauere Kenntnisse über die Menge bzw. fachgerechte Ausbringung von Pestiziden und über deren Zerfallsprodukte sowie Toleranzen verschiedener Mikroorganismen und Pflanzen wären an dieser Stelle von Nutzen.

Um ferner den Stofftransport besser abschätzen zu können gibt es zunächst zwei Möglichkeiten.

Eine höhere Auflösung des Messquer- und -längsschnittes beispielsweise könnte noch mehr Aufschluss darüber geben wie sich die Stoffe in pflanzenbestandenen Gräben ausbreiten.

Dieser Ansatz birgt jedoch einen hohen Kosten- und Zeitaufwand. Außerdem finden die verfügbaren Messapparaturen nur bedingt Platz in Gräben mit diesen Ausmaßen. Deshalb sind für weitere Versuche mit vergleichbarer Ausrüstung eine Vielzahl an Einspeisungen nötig, die wiederum Änderungen im System Flora-Fauna-Sediment hervorrufen können.

Eine u.U. elegantere Methode wäre eine flächendifferenzierte Modellierung des Fließverhaltens mit einem Stofftransportmodell wie OTIS (One-dimensional transport with inflow and storage, RUNKEL 1998). Mit Hilfe dieses Modells kann eine Fließstrecke in eine beliebige Anzahl von Segmenten unterteilt werden, wobei den Segmenten unterschiedliche

Eigenschaften bzw. Austauschkoeffizienten zugewiesen werden können, die den Transport beeinflussen.

Dabei sollte jedoch überprüft werden, ob ein auf solche Weise simuliertes künstlich erschaffenes System auf natürliche Fließgewässer übertragbar ist.

Eine wichtige Rolle spielen dabei die Wasserstände. Bei niedrigen Wasserständen beispielsweise verringert sich die Transportkapazität bzw. die Mobilität von Pestiziden und der Rückhalteeffekt der Pflanzendecke kann nur einen Teil ihres Potentials ausschöpfen.

Klimatische Veränderungen, vor allem die der Temperatur- und Niederschlagsregime nehmen, erhöhen ebenfalls die Variabilität des Pestizidtransportes.

Fallen z.B. nach einer längeren Trockenperiode Entwässerungssysteme in Agrarlandschaften trocken, können je nach Beschaffenheit der Sohle bzw. des Untergrundes Porenräume modifiziert werden. Trockenrisse, welche einen vergleichsweise großen Äquivalentdurchmesser besitzen (BEVEN & GERMANN 1982), sind in der Lage nach einem Niederschlagsereignis zum Teil erhebliche Wassermengen von der Oberfläche abzuleiten. Dadurch können neu mobilisierte Pestizide schneller in den Untergrund gelangen und so auch das Grundwasser kontaminieren.

Landnutzungsänderungen *infolge* klimatischer Veränderungen haben dabei möglicherweise einen größeren Einfluss auf den Pestizidtransport (BLOOMFIELD et al. 2006).

Deshalb besteht ein großer Forschungsbedarf die Pestizide auf ihre Wechselwirkungen mit der Umwelt und anderen Pestiziden zu untersuchen.

## Literaturverzeichnis:

- Beven, K. & Germann, P. (1982): Macropores and Water Flow in Soils. Water Resources Research, Vol. 18, pp. 1311-1325.
- Bloomfield, J.P. , Williams, R.J., Goody, D.C., Cape, J.N., Guha P. (2006). Impacts of climate change on the fate and behaviour of pesticides in surface and groundwater - a UK perspective. Science of the Total Environment Vol. 369. pp. 163-177.
- Cuppen, J.G.M., Van den Brink, P.J., Van der Woude, H., Zwaardemaker, N., Brock, T.C.M. (1997). Sensitivity of macrophyte-dominated freshwater microcosms to chronic levels of the herbicide linuron. Ecotoxicology and Environmental Safety, Vol. 38, pp. 25-35
- DIN 19682-2 (2007). Bodenbeschaffenheit - Felduntersuchungen - Teil 2: Bestimmung der Bodenart. Beuth, Berlin. 10 pp.
- Erhard, D. (2008). Chemoecological investigations of the invasive waterweeds *Elodea* spp. Dissertation. Chapter 4.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). I: Equilibrium assessments, Effect of organic carbon content and pH. Water Research Vol. 32, No. 5, pp. 1662-1672.
- Gao, J.P., Maguhn, J., Spitzauer, P., Kettrup, A. (1998). Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (Southern Germany). II: Competitive adsorption, desorption of aged residues and effect of dissolved organic carbon. Water Research Vol. 32, No. 7, pp. 2089-2094.
- Guo, L., Jury, W.A., Wagenet, R.J., Flury, M. (2000). Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. Journal of Contaminant Hydrology Vol.43, pp. 45-62.

- Hildebrandt, A., Guillaumon M., Lacorte S., Tauler, R., Barceló, D. (2008). Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain), Abstract. Water Research, Volume 42, Issue 13, pp. 3315-3326.
- Hupfer, M., Tiemann, J., Tippmann, P., Petersen, W. (2001). Untersuchung und Bewertung von Sedimenten: Ökotoxikologische und chemische Testmethoden. Springer. S. 71.
- Kadlec, R.H. (1994). Detention and mixing in free water wetlands. Ecological Engineering Vol.3, pp. 345-380.
- Kowarik, I. (2003): Biologische Invasionen: Neophyten und Neozoen in Mitteleuropa. Ulmer. Stuttgart. S. 202 ff. 380 pp.
- Kunii, H. (1981). Characteristics of the winter growth of detached *Elodea nuttallii* (Planch.) St. John in Japan. Aquatic Botany, Vol. 11, pp. 57-66
- Käss, W. (2004). Geohydrologische Markierungstechnik. Gebrüder Borntraeger. Berlin, Stuttgart, 2. Auflage. pp. 557
- Lange, J. & Leibundgut, C. (1997). Floodwater Alluvium Relations. Abschlussbericht (75) des Institut Hydrologie, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C. (2009). Tracers in Hydrology. John Wiley & Sons. Kap. 4. 432 pp.
- Maloszewski P. (1994). Mathematical Modelling of Tracer Experiments in Fissured Aquifers. Freiburger Schriften zur Hydrologie. Freiburg i. Br. pp. 107.
- Mansour, M. , Feicht, E.A. , Behechti, A. , Scheunert, I. (1997). Experimental approaches to studying the photostability of selected pesticides in water and soil. Chemosphere, Vol.35. pp. 39-50.
- Runkel R. (1998). One-dimensional transport with inflow and storage (OTIS): A solute transport model for streams and rivers, U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 98-4018, pp. 73.

- Sabatini, D.A. et al. (2000). Sorption and intraparticle diffusion of fluorescent dyes with consolidated aquifer media. *Ground Water* Vol. 38, no.5, pp. 651-656.
- Schnegg P.A. (2002). An inexpensive field fluorometer for hydrogeological tracer tests with three tracers and turbidity measurement. *Groundwater and Human Development*. pp. 1484–1488.
- Smart, P. L., Laidlaw, I. M. S. (1977). An Evaluation of Some Fluorescent Dyes for Water Tracing. *Water Resources Research*. Vol.13, No.1. pp. 15-33.
- Spark, K.M., Swift, R.S. (2002). Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *The Science of the Total Environment* 298, pp. 147-161.
- Thackston, E.L., Shields, F.D., Schroeder, P.R. (1987). Residence time distributions of shallow basins. *Journal of Environmental Engineering*, Vol. 113, No.6. pp. 1319-1332.
- Umweltbundesamt (2006). Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der Landwirtschaft – Ergebnisse von Untersuchungen des Umweltbundesamtes und Vergleich mit Erkenntnissen der Länder. Dessau, 10. Januar.
- van der Werff, M., Pruyt, M.J. (1982). Long-term effects of heavy metals on aquatic plants. *Chemosphere*, Vol.11, No.8, pp. 727-739.
- Wernli, H.R. (2003): Einführung in die Tracerhydrologie. Geographisches Institut der Universität Bern, Labor. Skript, 120 pp.
- URL1: ENGEES (2007). Le projet Life Environment ArtWET,  
<http://www.artwet.fr/pages.jsp?idsite=630> (27/10/2009)
- URL2: DLRG Landesverband Bremen e.V.,  
<http://www.bremen.dlrg.de/Blualgen.phtml> (08/12/2009)
- URL3: Central Fisheries Board, Ireland 2009,  
<http://www.cfb.ie/> (08/12/2009)

## Anhang



Abbildung A 1: Strömungsmessgerät FLO-MATE der Firma Flow TronicS.A.



Abbildung A 2: Automatisches Probenentnahmegerät (APEG)



Abbildung A 3: „Klimaturm“ (Theissen) mit Pyranometer und Niederschlagswippe



Abbildung A 4: in-situ Filterfluorometer



## Ehrenwörtliche Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe.

Datum, Unterschrift