Professur für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Matthias von Brasch

Modellierung des Verhaltens von Tracern in Mesokosmen

Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange

Freiburg im Breisgau 2016

Professur für Hydrologie

der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg i. Br.

Matthias von Brasch

Modellierung des Verhaltens von Tracern in Mesokosmen

Referent: apl. Prof. Dr. Jens Lange Korreferent: PD Dr. Christine Stumpp

Masterarbeit unter Leitung von apl. Prof. Dr. Jens Lange

Freiburg im Breisgau 2016

Inhaltsverzeichnis

Iı	[nhaltsverzeichnis			I
A	Abbildungsverzeichnis			
Т	Tabellenverzeichnis			V
T	abelle	enverz	eichnis im Anhang	VII
A	bbild	ungsv	erzeichnis (Anhang)	VIII
Z	usami	menfa	ssung	IX
1	Ei	nleitu	ng	1
2	St	and de	es Wissens	3
	2.1	Rüc	khalt und Abbau von Xenobiotika in Constructed Wetlands	3
	2.2	Was	ssertransport in Constructed Wetlands	6
	2.3	Tra	certests in Constructed Wetlands	8
	2.4	Mo	dellierung von Constructed Wetlands	11
	2.4	4.1	Einfache Transport- und Abbaumodelle 1. Ordnung	12
	2.4	4.2	Mechanistische/biokinetische Modelle	13
	2.4	4.3	Prozessbasierte Modelle	15
	2.4	4.4	Modellierung von Constructed Wetlands mit HYDRUS-1D	15
3	Pr	oblem	nstellung und Zielsetzung	18
4	М	ethod	en und Vorgehensweise	19
	4.1	Bes	chreibung des Experiments	19
	4.2	Mo	dellaufbau in HYDRUS-1D	21
	4.2	2.1	Räumliche und zeitliche Diskretisierung	21
	4.2	2.2	Randbedingungen	23
	4.2	2.3	Wassertransportmodell	25
	4.2	2.4	Stofftransportmodell	27
	4.2	2.5	Pflanzenaufnahme	28

	4.3	Kalibration und Validation	30
	4.3	.1 Vorgehen bei der Kalibrierung und Validierung des Modells	30
	4.3	.2 Kalibrierung der bodenhydraulischen Parameter und der Dispersivität	32
	4.3	.3 Kalibrierung der Stofftransportparameter	33
	4.4	Auswertung der Modellergebnisse	34
5	Erg	gebnisse	36
	5.1	Wassertransport und Hydraulik	36
	5.2	Bromid, Pflanzenaufnahme und Dispersivität	40
	5.3	Uranin	43
	5.4	Sulforhodamin B	46
	5.5	S-Metolachlor	48
	5.6	Stoffbilanzen nach Abschluss der Modellierung	50
6	Dis	skussion	52
	6.1	Hydraulik	52
	6.1	.1 Anfangs- und Randbedingungen	52
	6.1	.2 Bodenhydraulische Parameter und Hysterese	54
	6.2	Modellfehler in der Stoffbilanz	55
	6.3	Dynamik der Tracerdurchbruchskurven	56
	6.4	Pflanzenaufnahme und Dynamik von Bromid im Sediment	57
	6.5	Prozesse beim Rückhalt der reaktiven Tracer und des Pestizids	59
7	Scl	nlussfolgerung	62
L	iteratu	rverzeichnis	63
S	ymbol	verzeichnis	67
A	nhang		69
E	hrenw	örtliche Erklärung	74

Abbildungsverzeichnis

Maillard et al. (2016))
Abbildung 2: Screenshot der räumlichen Diskretisierung in HYDRUS-1D. 22 Abbildung 3: Entwicklung der Vegetation im zweiten Mesokosmos (Schreiber 2012). 25 Abbildung 4: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach manueller Anpassung der Parameterwerte des van-Genuchten- Mualem-Modells ohne Hysterese; RSME=0.00972; R ² =0.54. 37 Abbildung 5: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach inverser Optimierung der Parameter des van-Genuchten-Mualem- Modells mit Hysterese mit der Marquart-Levenberg-Methode; RSME=0.00438; R ² =0.84. Abbildung 6: Vergleich der mit RETC errechnete Retentionskurven aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern, sowie der im Labor gemessenen Retentionskurven. 39 Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid. 40 Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da. 42 Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des 42
Abbildung 3: Entwicklung der Vegetation im zweiten Mesokosmos (Schreiber 2012)
Abbildung 4: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach manueller Anpassung der Parameterwerte des van-Genuchten- Mualem-Modells ohne Hysterese; RSME=0.00972; R ² =0.54
Mualem-Modells ohne Hysterese; RSME=0.00972; R²=0.54. 37 Abbildung 5: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach inverser Optimierung der Parameter des van-Genuchten-Mualem- Modells mit Hysterese mit der Marquart-Levenberg-Methode; RSME=0.00438; R²=0.84. Abbildung 6: Vergleich der mit RETC errechnete Retentionskurven aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern, sowie der im Labor gemessenen Retentionskurven. 39 Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid. 40 Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum (RSME= 0.0442, R²=0.969). 42 Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da. 42 Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des
Abbildung 5: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach inverser Optimierung der Parameter des van-Genuchten-Mualem- Modells mit Hysterese mit der Marquart-Levenberg-Methode; RSME=0.00438; R ² =0.84. 38 Abbildung 6: Vergleich der mit RETC errechnete Retentionskurven aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern, sowie der im Labor gemessenen Retentionskurven. 39 Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid. 40 Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum (RSME= 0.0442, R ² =0.969). 42 Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch duer weggelassenen 25 min da. 42 Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da. 42
Abbildung 6: Vergleich der mit RETC errechnete Retentionskurven aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern, sowie der im Labor gemessenen Retentionskurven. 39 Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid. 40 Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum (RSME= 0.0442, R²=0.969). 42 Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da. 42 Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des
 Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid
 Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum (RSME= 0.0442, R²=0.969)42 Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da
 Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da
Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des
Modells über den gesamten Zeitraum nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (Schritt 4) (RSME= 7.643, R ² =0.376)
Abbildung 11: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des reaktiven
Tracers Uranin nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit
(Schritt 4); gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zugegebenes Wasservolumen und aus der apllizierten Masse berechnete
Tracerkonzentrationen
Tabelle 2: Ergebnisse der bodenhydraulischen Parameter von Rosetta, der manuellen
Anpassung und der inversen Optimierung mit der Marquart-Levenberg-Methode 38
Tabelle 3: Ergebnisse der schrittweisen Veränderung des Extinktionskoeffizieten und der im
Anschluss invers optimierten Dispersivität
Tabelle 4: Vergleich der modellierten und gemessenen Bromidkonzentrationen in verschieden
Sedimenttiefen
Tabelle 5: Ergebnisse der schrittweisen Anpassung des K _d -Wertes und der Halbwertszeit für
den reaktiven Tracer Uranin
Tabelle 6: Vergleich der modellierten und gemessenen Uraninkonzentrationen in verschieden
Sedimenttiefen
Tabelle 7: Ergebnisse der schrittweisen Anpassung des K _d -Wertes und der Halbwertszeit für
den reaktiven Tracer Sulforhodamin B 46
Tabelle 8: Vergleich der modellierten und gemessenen Konzentrationen des reaktiven Tracers
Sulforhodamin B in verschieden Sedimenttiefen
Tabelle 9: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und Frachten
des Pestizids S-Metolachlor nach einem konservativen Modelllauf
Tabelle 10: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und
Frachten des Pestizids S-Metolachlor nach einem Modelllauf mit den
Parameterwerten (K_d =1.98 l/kg; Halbwertszeit=28 d)
Tabelle 11: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und
Frachten des Pestizids S-Metolachlor nach manuell sukzessiv angepassten
Parameterwerten (K_d =0.095 l/kg; Halbwertszeit=10 d)
Tabelle 12: Vergleich der modellierten und gemessenen Konzentrationen des Pestizids S-
Metolachlor in verschieden Sedimenttiefen

Tabelle 13: Vergle	eich der Massenbilan	ız im Modell und	der Massenbila	nz in den gemess	enen
Daten (M	laillard et al. 2016) f	ïür Bromid (BR),	Uranin (UR), Su	ulforhodamin B (SRB)
und S-Me	etolachlor (S-Met)				51

Tabellenverzeichnis (Anhang)

Tabelle (Anhang) 1: Chemische Eigenschaften der Tracer und des Pestizids. 69
Tabelle (Anhang) 2: Vergleich der bodenhydraulischen Parameter der Marquart-Levenberg-
Methode unter Verwendung der Daten des ersten und dritten Piezometers mit
anschließender Optimierung der Dispersivität anhand der gemessenen
Bromidkonzentrationen im Auslass69
Tabelle (Anhang) 3: Vergleich der Modellergebnisse der Marquart-Levenverg-Methode unter
Verwendung der Daten des ersten und dritten Piezometers und der simultanen
Optimierung der Dispersivität anhand der Bromidkonzentrationen im Auslass 70
Tabelle (Anhang) 4: Optimierung der Dispersivität in Abhängigkeit vom
Extinktionskoeffizienten73

Abbildungsverzeichnis (Anhang)

Abbildung (Anhang) 1: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des ersten
Piezometers nach inverser Optimierung der bodenhydraulischen Parameter mit der
Marquart-Levenberg-Methode unter Berücksichtigung der Hysterese;
$RSME = 0.00543; R^2 = 0.7570$
Abbildung (Anhang) 2: Tiefenprofil der modellierten Bromidkonzentrationen im Sediment am
Ende der Modellierung71
Abbildung (Anhang) 3: Tiefenprofil der modellierten Uraninkonzentrationen im Sediment am
Ende der Modellierung71
Abbildung (Anhang) 4: Tiefenprofil der modellierten Sulforhodamin B- Konzentrationen im
Sediment am Ende der Modellierung72
Abbildung (Anhang) 5: Tiefenprofil der modellierten Konzentrationen im Sediment für das
Pestizid S-Metolachlor am Ende der Modellierung72

Zusammenfassung

Constructed Wetlands stellen ein probates Mittel zum Rückhalt von organischen Fremdstoffen (Xenobiotika) in anthropogenen Abwässern dar. Sowohl aus prozesswissenschaftlicher wie auch aus betrieblicher Sicht ist die Modellierung solcher Systeme besonders interessant und Gegenstand aktueller Forschung. Ein bepflanzter Batch-Mesokosmos wurde im Feld über einen Zeitraum von 12 Wochen auf seine Effizienz im Rückhalt auf das Herbizid S-Metolachlor untersucht. Begleitet wurde das Experiment von Tracerversuchen mit dem konservativen Tracer Bromid und den beiden reaktiven Tracern Uranin und Sulforhodamin B.

Um die Dynamik der Tracer und des Pestizids in dem Batch-Mesokosmos genauer zu untersuchen, wurde eine Modellierung mit HYDRUS-1D durchgeführt. Hierbei wurden vor allem die besondere Hydraulik des Systems, die Pflanzenaufnahme sowie Sorptions- und Abbauprozesse (photolytische Transformation und mikrobieller Abbau) untersucht. Die Herausforderung bestand darin, den komplexen Batch-Versuch unter Feldbedingungen über einen Zeitraum von 12 Wochen mit dem Modell zu simulieren. Entscheidend hierfür war die Auswahl geeigneter Randbedingungen sowie die Einführung der Hysterese. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Hydraulik des Systems durch das Modell gut abbilden lässt. Durch die Modellierung konnte gezeigt werden, dass die Pflanzenaufnahme einen Einfluss auf das Verhalten des konservativen Tracers Bromid hat. Für die reaktiven Tracer Sulforhodamin B und Uranin und das Pestizid zeigte sich, dass die Berücksichtigung von Sorption und Abbau das Modellergebnis positiv beeinflussen. In weiteren Arbeiten wäre zu untersuchen, ob sich das System durch ein zweidimensionales Modell besser modellieren lässt. Darüber hinaus sollte ein Schwerpunkt auf der Untersuchung der zeitlichen Variabilität der Abbau- und Sorptionsprozesse in Abhängigkeit von Wasserqualitätsparametern (pH, Temperatur Sauerstoffgehalt, etc.) liegen.

1 Einleitung

Im letzten Jahrhundert hat sich die Chemie- und Pharmaindustrie stark entwickelt. Synthetisch hergestellte Substanzen sind in jedem Lebensbereich zu finden. Diese intensive Nutzung von Chemikalien hat auch zu einem – einerseits geplanten (z. B. Pestizide), andererseits ungeplanten (z. B Pharmazeutika) – verstärkten Eintrag von chemisch hergestellten Fremdstoffen (Xenobiotika) in die Umwelt geführt (Dordio & Carvalho 2013).

Pestizide gelangen meist über diffuse Einträge in Wasserkörper. Ein wichtiger Prozess ist hierbei der Oberflächenabfluss, durch den Pestizide gelöst oder partikulär entlang der Oberfläche transportiert werden, oder der Abfluss in Dränagen (Vymazal & Tereza 2015). Der Einsatz von Constructed Wetlands ist eine Möglichkeit, um Pestizide aus solchen landwirtschaftlichen Abwässern zurückzuhalten und ihre weitere Verbreitung in Umweltsystemen zu verhindern (Vymazal & Tereza 2015). In natürlichen Feuchtgebieten laufen eine Vielzahl von abiotischen und biotischen Prozessen ab, die zu einem Rückhalt und Abbau von Xenobiotika führen (Kadlec & Wallace 2009). Mit der Anlage von Constructed Wetlands wird versucht, sich diese natürlichen Prozesse für die Wasseraufbereitung zu Nutze zu machen und diese prozesstechnisch zu optimieren.

Die Modellierung ermöglicht hierbei ein besseres Verständnis der Prozesse, die in Constructed Wetlands ablaufen. Darüber hinaus können durch die Modellierung wichtige Vorhersagen innerhalb der Planung und des Betriebs solcher Systeme gemacht werden. So ist die Modellierung von Constructed Wetlands von besonderem wissenschaftlichen Interesse. Allein in den Jahren 2011 – 2013 wurden 38 % aller wissenschaftlichen Veröffentlichungen publiziert, die mit den Worten "Constructed/Treatment Wetland" und "Modell/Modellierung" betitelt sind (Meyer et al. 2015). Das HYDRUS-Softwarepaket ist für die Modellierung des Wasser- und Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone entwickelt worden (Šimůnek et al. 2016) und konnte schon vielfach in der Modellierung von Constructed Wetlands eingesetzt werden (z.B. Fournel et al., 2013; Morvannou et al., 2014, 2013a; Rizzo et al., 2014).

In der Studie von Maillard et al. (2016) wurde die Effizienz im Abbau des Pestizids S-Metolachlor für zwei Mesokosmen mit unterschiedlichem hydraulischem Regime (kontinuierlich durchflossen und Batch-Modus) untersucht. Metolachlor ist ein Herbizid, welches bei der Eindämmung von einjährigen Gräsern und breitblättrigen Unkräutern weltweit Einsatz findet (Maillard et al. 2016). Mit dem Pestizid wurden gleichzeitig der konservative Tracer Bromid und die beiden reaktiven Tracer Uranin und Sulforhodamin B in das System eingespeist. Tracer können zeitlich hoch aufgelöst gemessen werden und sind daher gut geeignet, einzelne Prozesse beim Rückhalt von Xenobiotika besser zu verstehen (Lange et al. 2011).

Der Abbau von S-Metolachlor erreichte im zeitweilig ungesättigten Mesokosmos $89.7 \pm 4.1 \%$ und im dauerhaft gesättigten Mesokosmos $59.5 \pm 7.0 \%$ (Maillard et al. 2016). Auffällig war, dass die beiden Tracer Uranin ($75.7 \pm 1.9 \%$) und Sulforhodamin-B ($56.7 \pm 9.7 \%$) im zeitweilig ungesättigten System ebenfalls abgebaut wurden (Maillard et al. 2016). Für beide konnte ein biologischer Abbau bisher noch nicht eindeutig nachgewiesen werden.

Um das Verhalten der Tracer und des Pestizids in dem variabel gesättigten Mesokosmos besser zu verstehen, wurde eine Modellierung mit HYDRUS-1D durchgeführt. Ziel der Modellierung ist es ein besseres Verständnis für die Prozesse, die zum Rückhalt der Tracer und des Pestizids in dem System geführt haben, zu gewinnen.

2 Stand des Wissens

2.1 Rückhalt und Abbau von Xenobiotika in Constructed Wetlands

Eine entscheidende Funktion von Constructed Wetlands ist der Rückhalt und Abbau von industriell hergestellten organischen Molekülen. Diese Substanzen kommen in natürlichen Systemen nicht vor, können sich aber durch anthropogene Einflüsse dort anreichern. Daher werden Sie auch als Xenobiotika bezeichnet (Dordio & Carvalho 2013). Zu den Xenobiotika gehören u.a. Waschmittel, Pharmazeutika, und Pestizide.

Die Wechselwirkungen zwischen Pflanzen, Mikroorganismen und Sediment sind die Besonderheit in Constructed Wetlands und entscheidend für den Rückhalt und Abbau von Xenobiotika. Die einzelnen Prozesse, die zur Eliminierung von Xenobiotika führen, lassen sich einteilen in nicht-destruktive und destruktive Prozesse (Imfeld et al. 2009). Bei den nicht destruktiven Prozessen bleibt die chemische Struktur des Stoffs erhalten. Zu den nichtdestruktiven Prozessen zählen Sorption, Volatilisierung und Phytovolatilisierung sowie Pflanzenaufnahme und Phytoakkumulation. Bei den destruktiven Prozessen kommt es zu einer irreversiblen Zerstörung der chemischen Struktur, so z.B. durch Photodegradation und den biologischen Abbau durch Pflanzen und Mikroorganismen (Imfeld et al. 2009).

Durch Sorption werden größere organische Moleküle zurückgehalten und damit ihre Verweilzeit in dem System erhöht. Sie resultiert aus physikalischen und chemischen Wechselwirkungen von Molekülen an den Oberflächen der Bodenmatrix, organischen Bestandteilen oder den Wurzeln (Dordio & Carvalho 2013). Neben der Beschaffenheit des Sediments (v.a. Organik und Tongehalt) wirken sich auch die Eigenschaften des Wassers (gelöste organische Substanz (DOM), pH-Wert, Temperatur und die Konzentration von Elektrolyten) als auch von den Eigenschaften des Stoffes selbst (Löslichkeit, Diffusionskoeffizient, Molekulargewicht) (Dordio & Carvalho 2013; Leibundgut et al. 2009). Xenobiotika können reversibel oder irreversibel gebunden werden. Mit der Zeit kann es zu einer Sättigung der Sorptionsplätze kommen, was den Rückhalt der entsprechenden im System verringert (Dordio & Carvalho 2013; Imfeld et al. 2009).

Bei der Volatilisierung kommt es zu einem direkten Transfer von Schadstoffen in die Atmosphäre (Imfeld et al. 2009; Dordio & Carvalho 2013). Darüber hinaus sind manche Feuchtgebietspflanzen in der Lage Schadstoffe aufzunehmen und über den Transpirationsfluss

über die Wurzeln in Spross und Blattwerk und schließlich an die Atmosphäre abzugeben (Phytovolatilisierung) (Imfeld et al. 2009). Die Aufnahme von organischen Stoffen ist im Wesentlichen von ihrer Wasserlöslichkeit und ihrer Hydrophobizität abhängig. Ein Maß dafür ist der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient (K_{ow}) (Collins et al., 2006; Dettenmaier et al., 2009; Imfeld et al., 2009).

Die Aufnahme von organischen Substanzen durch Pflanzen ist ein passiver diffusiver Prozess mit wenigen Ausnahmen (Collins et al. 2006). Dabei ist das Konzentrationsgleichgewicht zwischen der Lösung in der Wurzel und in im umgebenden Medium entscheidend (Collins et al. 2006; Dettenmaier et al. 2009). Neben der Aufnahme durch die Pflanzen kommt es auch zur Sorption an Lipide in Zellwänden und -Membranen (Collins et al. 2006). Hydrophobe Substanzen mit einem logK_{ow} > 4 werden nicht in die Membran aufgenommen aufgrund des Rückhalts in der Wurzelepidermis (Imfeld et al. 2009). Substanzen mit einer hohen Polarität und einem niedrigen K_{ow}-Wert können die hydrophobe Lipidmembran schwerer überwinden und werden daher ebenso wenig aufgenommen (Collins et al. 2006). Dordio & Carvalho (2013) geben für log K_{ow} einen Wertebereich von 0.5 -3.5 an, innerhalb dessen Pflanzen organische Moleküle aufnehmen könnten. Dieser Wert kann aber auch abhängig vom pH-Wert sein. So konnten Oba und Poulson (2012), dass sich der logK_{ow}-Wert für Uranin in Abhängigkeit vom pH-Wert 5.5 – 7.5 zwischen 2.16 und -0.08 bewegt.

In der Pflanze werden die Substanzen, angetrieben vom Wasserpotentialgradienten und der Transpiration von der Wurzel, in andere Pflanzenbestandteile transportiert (Collins et al. 2006). Die Transpiration führt nicht nur zu einem Transport von Wasser und gelösten Stoffen innerhalb der Pflanze. Sie bewirkt auch vertikale Stoffflüsse innerhalb des Sediments. Bei Oberflächengewässer kommt es so zu einem Transport von Substanzen aus dem überstehenden Wasser über das Sediment bis zu den Wurzeln (Kadlec & Wallace 2009). Der durch die Transpiration angetriebene Transport ist um einiges größer als der diffusive Stofftransport in solchen Systemen (Kadlec & Wallace 2009). Einige Substanzen reichern sich in den Pflanzen (z.B. in den Vakuolen) an (Phytoakkumulation), allerdings besteht auch die Möglichkeit dass die Stoffe in dem Metabolismus der Pflanze abgebaut werden (Dordio and Carvalho, 2013; Imfeld et al., 2009). Dieser Mechanismus konnte schon in einigen Feuchtgebietspflanzen, wie *Phragmites australis* und *Typha latifolia*, nachgewiesen werden (Imfeld et al. 2009).

Darüber hinaus können Pflanzen das bakterielle Wachstum in der Wurzelzone beeinflussen (Phytostimulation) (Dordio & Carvalho 2013). In der Wurzelzone sind größere Bakterienpopulationen als im reinen Sediment zu finden, was auf die Vielzahl abgegebener organische Stoffe (z.B. totes Zellmaterial und Wurzelexsudate) zurückgeführt werden kann (Dordio & Carvalho, 2013).

Pflanzen geben verschiedene Kohlenstoffverbindungen mit vergleichsweise niedrigem Molekulargewicht (Wurzelexsudate) in das Sediment ab und erhöhen so den Anteil an organischem Kohlenstoff (Dordio & Carvalho 2013). Die Bakterien verwenden die Stoffe für ihr Wachstum oder zur Ausbildung von Biofilmen (Button et al. 2016). In den Biofilmen findet der meiste Stoffabbau statt. Sie bestehen im Wesentlichen aus bakteriellen Gemeinschaften, die durch eine Matrix von extrazellulären Polymeren zusammengehalten werden (Button et al. 2016). Einige dieser Wurzelexsudate können auch katalytisch wirken und so den Stoffabbau beeinflussen (Dordio & Carvalho, 2013).

Durch die Abgabe von Sauerstoff über die Wurzeln ans Sediment kann unter gesättigten Bedingungen lokal der aerobe Stoffabbau durch Bakterien gefördert werden (Dordio & Carvalho 2013; Button et al. 2016). Die Pflanzen unterscheiden sich letztendlich in ihrem Wachstum und der Morphologie der Wurzeln, und damit auch in der Abgabe von Wurzelexsudaten und dem Transfer von Sauerstoff (Button et al. 2016). Somit führen unterschiedliche Pflanzenarten auch zu einer sehr heterogenen Verteilung von Bakteriengemeinschaften und damit auch einer Heterogenität in ihrer metabolischen Funktion in Constructed Wetlands (Button et al. 2016).

Der mikrobiologische Abbau von Xenobiotika in Constructed Wetlands wird auch von den hydraulischen Bedingungen im System beeinflusst. Durch Abfälle im Wasserspiegel kommt es zeitweilig zu einer Veränderung der Redoxbedingungen. Dies verändert die mikrobiologische Fauna. Adrados et al. (2014) konnten anhand einer Clusteranalyse zeigen, dass die Spezieszusammensetzung von dem Design des Constructed Wetlands (gesättigt und ungesättigt) und der zugeführten Menge an organischem Kohlenstoff abhängt. Ávila et al. (2013) testen die Effizienz beim Abbau verschiedener Pharmazeutika in zwei Constructed Wetlands mit unterschiedlicher Betriebsart (permanent gesättigt und zeitweilig ungesättigt). Das System mit zeitweiligen Wasserstandschwankungen zeigt für jede Substanz eine höhere Effizienz im Abbau gegenüber dem gesättigten System. Rezanezhad et al. (2014) führten Versuche in Laborsäulen durch, um den Einfluss von Wasserspiegelschwankungen auf den Stoffumsatz und die Redox-Bedingungen zu untersuchen. Auch wenn sie keine signifikanten Unterscheide in der Artenzusammensetzung von Mirkoorganismen zwischen den Säulen beobachten konnten, hatten die Wasserstandschwankungen einen positiven Einfluss auf den Abbau von organischem Kohlenstoff. Vo & Kang (2013) untersuchten die enzymatischen Aktivitäten im Boden unter einer kurzzeitigen Trockenperiode. Sie zeigten, dass es durch das Trockenfallen zu einem Anstieg der enzymatischen Aktivitäten im Boden kam, der mit dem Redoxpotential korreliert war (P < 0.001). Darüber hinaus konnten sie zeigen, dass das Trockenfallen die enzymatische Aktivität nur so lange beeinflusste wie der Wasserstand über dem optimalen Level für die Katalyse blieb.

2.2 Wassertransport in Constructed Wetlands

Für die Betrachtung des Verhaltens von Xenobiotika in Constructed Wetlands ist der Wassertransport entscheidend. Biogeochemische Prozesse, die in Constructed Wetlands ablaufen, sind von der Kontaktzeit des belasteten Wassers mit dem Substrat und den darin enthaltenen Mikroorganismen abhängig (Kadlec & Wallace 2009). Der Wassertransport ist im Wesentlichen abhängig von den Wasserbilanzgrößen und den bodenhydraulischen Eigenschaften.

Die Wasserbilanz eines Feuchtgebietes ergibt sich im Wesentlichen durch Zufluss, Niederschlag, Verdunstung und Abfluss (Kadlec & Wallace 2009). Um eine optimale Leistung des Constructed Wetlands zu ermöglichen, müssen Niederschlag und Verdunstung möglichst genau bestimmt werden. Durch sommerliche Starkregenereignisse kann es zu einem oberirdischen Abfluss kommen, was die Verweilzeit verkürzt und zu einer verringerten Effizienz beim Rückhalt von Schadstoffen führt (Kadlec & Wallace 2009). Wird die Verdunstung unterschätzt, kommt es zu einem Abfall im Wasserstand. Neben der zugeführten Abwassermenge ist auch die Wahl des hydraulischen Regimes und der Fließrichtung entscheidend. Je nach Art der Anwendung können Wasserstandschwankungen die Effizienz des Systems verbessern (s. Kapitel 2.1). Die Hauptfließrichtung innerhalb des Systems kann vertikal oder horizontal sein (Kadlec & Wallace 2009).

Durch die Unsicherheiten in der Niederschlagsmessung und in der Bestimmung der aktuellen Verdunstung ist eine Vorhersage des Abflusses im System nur näherungsweise möglich. Wird der Niederschlag in unmittelbarer Nähe des Constructed Wetlands gemessen, lässt sich der Fehler reduzieren (Kadlec & Wallace 2009). Doch durch die unterschiedliche Bauart kommt es zu systemischen Fehlern, die zum Beispiel durch eine Deformation des Windfeldes ausgelöst werden können (Sevruk 2005). Da der gemessene Niederschlag auf die Fläche des Feuchtgebiets bezogen werden muss, muss diese genau bestimmt sein. Ist die Fläche die wirksam am Niederschlagseintrag teilnimmt größer als die bestimmte Feuchtgebietsfläche, so wird der tatsächliche Niederschlag unterschätzt (Kadlec & Wallace 2009).

Ist der Abfluss des Systems bekannt, so kann die Verdunstung anhand des gemessenen Niederschlags und des bekannten Zuflusses über die Wasserbilanzgleichung errechnet werden. Da das auf den meisten Flächen so nicht möglich ist, werden regionale Verdunstungsformeln herangezogen (Kadlec & Wallace 2009). Ergänzend lässt sich die potentielle Verdunstung aus verschiedenen Klimaparameter berechnen. Ein bekannter Ansatz ist der von Penman-Monteith. Dieser ermöglicht die Berechnung der Evapotranspiration in stündlicher Auflösung und benötigt dafür Strahlungs-, Wind-, Temperatur- und Luftfeuchtedaten (McMahon et al. 2013). Ist die Feuchtfläche gesättigt, kann man annehmen, dass die aktuelle Evapotranspiration der errechneten potentiellen Evapotranspiration entspricht. Es existieren jedoch Skaleneffekte, die im Hinblick auf die Größe der Feuchtfläche von Bedeutung sind (Kadlec & Wallace 2009). Bei kleineren Feuchtflächen oder Mesokosmen kann die Wärme des zugeführten Wassers sich auf die Verdunstung in dem System auswirken. Darüber hinaus kommt es zu einem Oaseneffekt, bei dem der Zustrom warmer Luft aus dem Umland die Verdunstung erhöhen kann (Kadlec & Wallace 2009). Typischerweise sind die Verdunstungsverluste höher je kleiner das System ist (Kadlec & Wallace 2009). Besteht die Möglichkeit, die Verdunstung in einem solchen System temporär zu messen, so können die errechneten Daten der regionalen potentiellen Verdunstung an die gemessenen Daten angepasst werden. Beebe et al. (2014) benutzen zu diesem Zweck eine Lineare Regression, bei der y-Achsenabschnitt als Basislinie die Wärme des zugeführten Wassers beschreibt und die Steigung als Pflanzenkoeffizit die Rolle der Pflanzen beschreiben soll.

Für die Verweilzeit und das Transportverhalten in einem System ist das verwendete Substrat entscheidend. Für Constructed Wetlands werden daher häufig Sand und Kies mit Porositäten zwischen 0.3 und 0.45 verwendet (Kadlec & Wallace 2009). Das aktive Wasservolumen eines solchen Systems weicht oft von dem nominalen Wasservolumen ab, da Teile des Porenraums durch Wurzeln oder Sediment blockiert sind und nicht aktiv am Wasser- und Stofftransport teilnehmen (Kadlec & Wallace 2009).

Der Porenraum in einem Constructed Wetland ist kein statisches Gebilde. Durch Ablagerung von gelösten Feststoffen und widerstandsfähigem organischen Material kommt es vor allem am Einlass zu einer mit der Zeit voranschreitenden Verstopfung des Porenraums (engl. "Clogging") (Kadlec & Wallace 2009). Die Ausbildung mikrobieller Biofilme und das Wurzelwachstum von Pflanzen haben den gleichen Effekt, und können sich schon innerhalb

des ersten Betriebsjahrs auswirken (Kadlec & Wallace 2009). Zhao et al. (2009) untersuchten im Labor, welchen Einfluss das Wachstum von Biofilmen und die Akkumulation organischer Partikel auf die effektive Porosität in vertikal durchflossenen Constructed Wetlands hat. Sie konnten nachweisen, dass beide Prozesse die effektive Porosität reduzierten. Allerdings hat die Akkumulation organischer Partikel einen größeren Anteil am Clogging-Prozess. In einem vertikal durchflossenen Constructed Wetland entwickelt sich die Clogging-Schicht von der Oberfläche nach unten (Sani et al. 2013).

Die Bestimmung der bodenhydraulischen Eigenschaften des Systems stellt daher eine Herausforderung dar. Für die Bestimmung der bodenhydraulischen Eigenschaften wird eine genaue Kenntnis der Anfangs- und Randbedingungen eines Systems benötigt, die im Feld nicht eindeutig bestimmt werden können (Morvannou et al. 2013a). Im Labor lassen sich bodenhydraulische Eigenschaften zwar genau bestimmen, allerdings sind diese Messungen aufgrund der Veränderung der Bodenstruktur durch die Probenahme und den unterschiedlichen räumlichen Skalen nicht direkt mit Feldbedingungen vergleichbar (Morvannou et al. 2013a). Durch die Unterschiede in der Art der Befeuchtung und in dem Wechsel zwischen Infiltration und Evaporation im Feld und Labor, kommt es zum Beispiel zu unterschiedlichen Verläufen in der Hysterese (Basile et al. 2003; Zhang et al. 2009).

Da die Unterschiede zwischen im Labor gemessenen und den effektiven bodenhydraulischen Eigenschaften sehr groß sein können, werden indirekte Methoden eingesetzt, indem die bodenhydraulischen Eigenschaften durch inverse Modellierung an vor Ort gemessene Daten angepasst werden (z. B. Morvannou et al. 2013a; Mertens et al. 2005). Dabei stellt sich jedoch die Frage, ob die Ergebnisse der inversen Modellierung tatsächlich die Bodenhydraulik widerspiegeln oder nur das Ergebnis einer optimalen Anpassung sind (Mertens et al. 2005). Ein kombinierter Ansatz aus Labor- und Feldmessungen sowie einer inversen Modellierung eignet sich gut für die Bestimmung der bodenhydraulischen Eigenschaften (Morvannou et al. 2013a).

2.3 Tracertests in Constructed Wetlands

Um die bodenhydraulischen Eigenschaften von Constructed Wetlands besser zu verstehen, werden künstliche Tracer eingesetzt. Hierbei handelt es sich um Stoffe, die sich mit dem Wasser durch das System bewegen und anhand deren Messung sich Rückschlusse auf Transportprozesse in dem System ziehen lassen (Leibundgut et al. 2009). Gerade in Constructed

Wetlands bei denen das Wasser unter der Oberfläche im Sediment fließt, ist keine direkte Messung der Fließgeschwindigkeit möglich. Mittels des gemessenen Tracerdurchgangs lässt sich die mittlere Verweilzeit des Wassers im System aber berechnen (Leibundgut et al. 2009). Ein idealer Tracer sollte gar keine oder nur eine geringfügige Belastung für die Umwelt darstellen. Er sollte nicht am Sediment sorbieren und chemisch inert sein. Darüber hinaus sollte die Hintergrundkonzentration in natürlichen Systemen möglichst gering sein, so dass das gemessene Signal klar abzutrennen ist. Häufig verwendet werden aus diesen Gründen Salz- und Fluoreszenztracer (Leibundgut et al. 2009; Flury & Wai 2003).

Salztracer eignen sich aufgrund ihrer höheren Nachweisgrenze nur für die Anwendung in vergleichsweise kleinen Systemen, da größere Mengen benötigt werden (Leibundgut et al. 2009). Bromid kommt in natürlichen Systemen nur in sehr geringen Konzentrationen weit unter der Nachweisgrenze (Bromid 50 µg/l) vor (Leibundgut et al. 2009). Da es darüber hinaus noch eine hohe Löslichkeit besitzt, wird es im Feld bevorzugt als Tracer eingesetzt (Leibundgut et al. 2009). Durch die negative Ladung des Bromids ist die Sorption an mineralische Böden sehr gering und es stellt daher einen idealen konservativen Tracer dar. Durch die hohe Ladungsdichte findet der Bromidtransport hauptsächlich in der Mitte der Pore statt. Dies wiederum bedingt, dass Bromid schneller durch das Sediment transportiert wird als die Wassermoleküle und sich die berechneten Verweilzeiten im Vergleich zu anderen Tracern unterscheiden können (Leibundgut et al. 2009). Der Einsatz von Bromid in CW zur Bestimmung von hydraulischen Eigenschaften ist jedoch problematisch, da Bromid von Pflanzen aufgenommen werden kann. Xu et al. (2004) führten dazu eine Studie in einem mit Typha latifolia und Phragmites australis bepflanzten Mikrokosmos durch. Sie stellten fest, dass es in beiden Spezies zu einer signifikanten Aufnahme von Bromid kam. Darüber hinaus konnten sie zeigen, dass Transpiration und Pflanzenaufnahme zu einer heterogenen Verteilung des Bromids und eine Verlagerung in obere Sedimentschichten führen (Xu et al. 2004).

Fluoreszenztracer werden in der Hydrologie häufig eingesetzt, da sie im Feld leicht gemessen werden können. Darüber hinaus ist die Nachweisgrenze vergleichsweise niedrig (Uranin 0,001 μ g/l; Sulforhodamin B 0,03 μ g/l (Leibundgut et al. 2009)) und es werden geringere Mengen an Tracer für die Versuchsdurchführung benötigt (Leibundgut et al. 2009). Dabei sind allerdings einige physikalische und chemische Charakteristika zu berücksichtigen. Verantwortlich für die Fluoreszenzeigenschaften der Moleküle ist die organische Ringstruktur mit den darin enthaltenen Doppelbindungen. Mit einer Zerstörung der Struktur zerstört geht somit ebenfalls die Fluoreszenzeigenschaft verloren (Leibundgut et al. 2009).

Uranin wird häufig wegen der hohen Intensität und der niedrigen Nachweisgrenze eingesetzt (Leibundgut et al. 2009). Allerdings kann es in Oberflächengewässern nur eingeschränkt eingesetzt werden, da es photolytisch abbaubar ist (Halbwertszeit 11 h (Leibundgut et al. 2009)). Gutowski et al. (2015) führten eine Studie mit dem Ziel einer Untersuchung des photolytischen und biologischem Abbaus von Uranin und seinen Abbauprodukten durch. Die Photolyse wurde für drei verschiedene Ausgangskonzentrationen (10, 20, 60 mg/l) im Labor mit einer Xenonlampe untersucht. Sie fanden heraus, dass sich die Halbwertszeit bei der Photolyse mit steigender Anfangskonzentration erhöhte und berichteten von 2,97 bis 5,33 h. Darüber hinaus konnte über einen Zeitraum von 28 Tagen kein signifikanter biologischer Abbau festgestellt werden. Ein geringfügiger Abbau könne jedoch nicht gänzlich ausgeschlossen werden (Gutowski et al. 2015).

Neben Sonnenlicht hat auch der pH-Wert einen Einfluss auf das Verhalten von Uranin und die Messung in natürlichen Systemen. Die Anlagerung von Protonen an den Benzolring kann Änderungen an der Ringstruktur bewirken und damit die Intensität der Fluoreszenz verändern. Uranin zeigt gerade im pH-Bereich natürlicher aquatischer Systeme zwischen 8 und 6 eine erhebliche Abnahme der Intensität auf ca. 40 % (Leibundgut et al. 2009). Außerdem verändert sich die elektrische Ladung des Moleküls mit Änderung des pH-Werts und damit die Sorption. Generell gilt je höher der pH-Wert desto geringer die Sorption (Leibundgut et al. 2009). Der Tracer Sulforhodamin B wird im Vergleich zu Uranin in geringerem Ausmaß photolytisch abgebaut (820 h (Leibundgut et al. 2009)) und sorbiert dafür allerdings stärker an die Bodenmatrix (Sabatini 2000; Leibundgut et al. 2009).

Neben den Wassertransporteigenschaften lassen sich Tracer wie Uranin und Sulforhodamin B, auch als reaktive Tracer zur Modellierung des Stofftransports von Xenobiotika verwenden (Lange et al. 2011). Dabei wird das nicht-konservative Verhalten der Tracer in Kombination mit ihrer vergleichsweise effizienten Messbarkeit genutzt, um einzelne Prozesse zu verstehen. Lange et al. (2011) verwendeten Uranin und Sulforhodamin B, um das Verhalten von dem Pestizid Isoproturon im Hinblick auf den photolytischen Abbau (Uranin) und die Sorption (Sulforhodamin B) abzubilden.

2.4 Modellierung von Constructed Wetlands

Die Modellierung von Constructed Wetlands ist aus verschiedenen Aspekten interessant. Zum einen können bei der Planung solcher Systeme im Vorfeld Modellberechnung durchgeführt werden, um so das System nach Möglichkeit an die gewünschte Anwendung anzupassen. Während des Betriebs kann es nötig sein, einzelne Systemparameter, wie zum Beispiel die zugeführte Abwassermenge, zu verändern. Die Modellierung bietet die Möglichkeit die Auswirkung solcher Änderungen im Betriebsablauf auf die Effizienz bei der Abwasseraufbereitung abzuschätzen. Zudem kann die Modellierung dabei helfen die Prozesse, die in Constructed Wetlands ablaufen, besser zu verstehen (Meyer et al. 2015).

Diese unterschiedlichen Anforderungen an die Modellierung haben in den letzten Jahren eine Vielzahl unterschiedlicher Modelle hervorgebracht. In Constructed Wetlands laufen unterschiedlicher Prozesse ab, die sich wechselseitig beeinflussen können (s. Kapitel 2.1). Die Abbildung dieser Komplexität gestaltet sich als herausfordernd. Daher wurden Constructed Wetlands lange Zeit als eine "Black Box" betrachtet und wenig Aufwand unternommen die Prozesse im Einzelnen zu berücksichtigen (Kadlec & Wallace 2009; Langergraber 2008; Langergraber et al. 2009b).

Allgemein lässt sich feststellen, dass die Modellkomplexität erhöht werden muss, um die Realität genauer beschreiben zu können (Meyer et al. 2015). Dies bedeutet aber auch wiederum eine Erhöhung der Anzahl relevanter Gleichungen und Modellparameter. Damit steigt der Aufwand geeignete Parameterwerte für die Modellierung zu bestimmen (Meyer et al. 2015). Die Anforderungen an die Daten unterscheiden sich von Modell zu Modell. Es bedarf daher eine vorsorgliche Planung bei der Messung der geeigneten Parameter und der Messfrequenz (Meyer et al. 2015).

Oft können einzelne Parameter nicht ohne weiteres durch Messungen unter Feldbedingungen bestimmt werden und im Labor durchgeführte Messung sind mit den Bedingungen im Feld nicht direkt vergleichbar (Morvannou et al. 2013a). Daher erfordert die Modellierung komplexer Systeme oft auch eine indirekte Bestimmung der Modellparameter anhand eines inversen Problems (Beven & Freer 2001). Dabei kann es sein, dass es innerhalb eines gewählten Modells viele verschiedene mögliche Parameterkombinationen gibt, die das beobachtete Verhalten des Systems ausreichend beschreiben. Dieses Phänomen wird als Äquifinalität beschrieben (Beven & Freer 2001). Ein Anstieg der Komplexität bedeutet daher immer auch eine Abnahme der praktischen Anwendbarkeit des Modells (Meyer et al. 2015) sowie eine Zunahme der Unsicherheit bei der inversen Bestimmung von Parameterwerten (Beven & Freer 2001).

Die Auswahl des geeigneten Modells ist daher entscheidend und nicht immer ist das komplexeste Modell für die geplante Anwendung das Beste. In vielen Fällen kann auch die Nutzung einfachere Modelle nützlich sein – unter Aufzeigung ihrer Grenzen (Meyer et al. 2015). Meist sind die Beispiele von Fehlern in der Praxis interessanter als die Vorzeigebeispiele, weil so die Grenzen der technischen Anwendung deutlich sichtbar werden (Meyer et al. 2015).

Modelle zur Modellierung von Constructed Wetlands gibt es viele. Sie lassen sich in folgende Klassen einteilen: (1) Modelle, die die Hydraulik und den Transport eines einzelnen gelösten Stoffs beschreiben, (2) mechanistische/biokinetische Modelle die den reaktiven Stofftransport mehrerer gelöster Substanzen beschreiben, (3) prozessbasierte Modelle, die versuchen einzelne Prozesse abzubilden und zu verstehen (Meyer et al. 2015; Langergraber et al. 2009b).

2.4.1 Einfache Transport- und Abbaumodelle 1. Ordnung

Die Modelle der ersten Klasse basieren auf den fundamentalen Gesetzen des Wasser- und Stofftransports, wie der Advektions-Dispersionsgleichung und der Massenbilanzgleichung und benötigen keine numerische Lösung (Langergraber et al. 2009b). Durch vereinfachte Annahmen zur Geometrie, dem Verhalten des Systems und den bekannten Randbedingungen, lassen sich geschlossene Gleichungen aufstellen und analytisch lösen (Langergraber et al. 2009b). Diese Modelle eignen sich für die Beschreibung des Wasser- und Stofftransports einzelner inerter Stoffe und erlauben so, Rückschlüsse auf die Verweilzeit im System zu ziehen. Bekannte Modelle dieser Klasse bei der Anwendung in Constructed Wetlands sind das "Plug-Flow-Dispersion"-Modell (PFD) sowie das "Tanks-in-series"-Modell (TIS) (Kadlec & Wallace 2009; Langergraber 2008; Langergraber et al. 2009b).

Ein Nachteil dieser Modelle ist, dass sie auf Anwendungen beschränkt sind, bei denen die getroffenen Annahmen zutreffen. Daher lassen sie sich nicht ohne Weiteres auf andere Systeme übertragen (Langergraber et al. 2009b; Kadlec & Wallace 2009). Eine weitere Einschränkung ist, dass sie meist auf der Annahme basieren, dass das Strömungsfeld eindimensional ist (Langergraber et al. 2009b). Darüber hinaus sind sie für die Modellierung des reaktiven Stoffabbaus in solchen Systemen ungeeignet (Langergraber et al. 2009b). Sie finden allerdings

häufige Verwendung in Tracerstudien (Langergraber 2008). Maloszewski et al. (2006) führten zum Beispiel einen Tracerversuch mit Bromid und Tritium in einem Constructed Wetland in Polen durch. Ziel war es, die Verweilzeiten sowie die hydraulischen Parameter in drei parallelen inhomogenen Kiesbetten zu bestimmen. Das verwendete "Multiflow-Dispersion-Model" berücksichtigt verschiedene Fließwege mit unterschiedlichen hydraulischen Eigenschaften. Der Tracerdurchbruch ließ sich mit dem Modell gut beschreiben. Darüber hinaus konnten die hydraulische Leitfähigkeit, mittlere Verweilzeiten, gesättigte Wassergehalte, longitudinale Dispersivitäten aus den Modellparametern abgeleitet werden.

Kinetische Sorption und Abbau werden oft als Prozesse erster Ordnung beschrieben. Dabei ist der Abbau oder die Sorption abhängig von einem Koeffizienten der die Abbau- bzw. Sorptionsrate beschreibt, sowie der Konzentration des Stoffes (Kadlec & Wallace 2009). Dabei werden die einzelnen Prozesse nicht als solche berücksichtigt, sondern in einem festen Koeffizienten zusammengefasst. Auch die zeitliche Variabilität in der Änderung von Umwelteinflüssen, die die Prozesse beeinflussen, kann hierdurch nicht berücksichtigt werden.

2.4.2 Mechanistische/biokinetische Modelle

Die zweite Klasse von Modellen beinhaltet reaktive Transportmodelle, die in der Lage sind, die biologischen Abbauprozesse und die mikrobielle Dynamik in Constructed Wetlands zu beschreiben. Für die Modellierung von Constructed Wetlands sind grundsätzlich fünf Komponenten besonders relevant: der Wasser- und Stofftransport, der biokinetische Abbau, die Pflanzenaufnahme von gelösten Stoffen und das Clogging (Langergraber & Šimůnek 2012). In dem Wetland-Modul von HYDRUS (2D/3D) sind alle Prozesse implementiert, bis auf das Clogging (Langergraber & Šimůnek 2012). Das Wassertransportmodell beschreibt den Wassertransport im ungesättigten Sediment anhand der Richardsgleichung und das Transportmodell den Stofftransport über die Advektions-Dispersions-Gleichung unter Berücksichtigung von Adsorpiton und Desorption. Diese Teilmodelle sind auch in einfacheren Modellen zum Wasser- und Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone enthalten, wie z.B. HYDRUS-1D (Šimůnek et al. 2016). Darüber hinaus ist ein biokinetisches Modell relevant, welches der Beschreibung von biochemischen Transformations- und Abbauprozessen sowie mikrobiellen Wachstum dient (Langergraber & Šimůnek 2012). Das Pflanzenmodell beschreibt

die Nährstoffaufnahme und Sauerstofffreisetzung der Wurzeln beschreiben (Langergraber & Šimůnek 2012).

Für die Modellierung des biochemischen Abbaus stehen das "Mulicomponent reactive transport module" (CW2D) (Langergraber & Šimůnek 2005) und das "Constructed Wetland Module No. 1" (CWM1) (Langergraber et al. 2009a) in HYDRUS (2D/3D) zur Verfügung. Sowohl CW2D als auch CWM1 sind im Wetland-Modul der Software HYDRUS (2D/3D) für Wasser- und Stofftransportmodellierung in der ungesättigten Bodenzone implementiert (Langergraber & Šimůnek 2012; Šimůnek et al. 2016).

In CW2D sind aerobe und anoxische Prozesse enthalten mit denen Prozesse in vertikal durchflossenen zeitweilig ungesättigten Constructed Wetlands für organische Substanz, Stickstoff und Phosphor (Langergraber & Šimůnek 2005; Langergraber & Šimůnek 2012). Der Code von CW2D enthält 12 Komponenten und benötigt 46 Parameter um 9 verschiedene Prozesse zu beschreiben (Meyer et al., 2015). Das CW2D Modell konnte bereits in mehreren Studien erfolgreich angewandt werden (z.B. Morvannou et al., 2014; Pálfy et al., 2016).

Im CWM1-Modell sind darüber hinaus auch anaerobe Prozesse enthalten. Dies ermöglicht somit ebenfalls eine Modellierung für Constructed Wetlands mit kontinuierlich gesättigten Bedingungen. CWM1 enthält 16 Komponenten und benötigt 65 Parameter um 17 Prozesse zu beschreiben (Meyer et al. 2015) und ist daher im Verhältnis nochmal um einiges komplexer. Rizzo et al. (2014) testeten das CWM1 Modell in einem Constructed Wetland, das mit einer zeitlich variablen Wassermenge und chemischen Sauerstoffbedarf betrieben wurde. Gemessen wurde die Effizienz in der Reduzierung des chemischen Sauerstoffbedarfs. Die Modellierungsergebnisse (68 % Effizienz) konnten die gemessenen Werte (67 % Effizienz) sehr gut abbilden. Sie kamen zu dem Schluss, dass CWM1 gut geeignet ist um Constructed Wetlands mit zeitlich variablen Inputmengen zu modellieren.

Neben dem Wetland-Modul von HYDRUS (2D/3D) existieren noch weitere anerkannte Modelle dieser Klasse: PHWAT (z.B. Brovelli et al., 2009), RETRASO (z.B. (Ojeda et al. 2008) und BIO_PORE (veränderte Version von CWM1 eingegliedert in die Plattform von Comsol Multiphysics[™]) (Samsó & Garcia 2013).

2.4.3 Prozessbasierte Modelle

Während biokinetische Modelle versuchen Constructed Wetlands in ihrer ganzen Komplexität zu beschreiben, gibt es auch Modelle, die sich darauf beschränken einzelne wichtige Prozesse zu verstehen (Meyer et al. 2015). Dies ist ein wichtiger Bestandteil in der Grundlagenforschung. Die Darstellung und mathematische Beschreibung einzelner Prozesse kann auch dazu dienen, mechanistische und biokinetische Modelle sinnvoll zu erweitern (Meyer et al. 2015).

Forquet et al. (2009) untersuchten den Einfluss von Luft auf die Hydrodynamik in einem vertikal durchflossenen Sandfilter. Sie entwickelten dazu ein Zwei-Phasen-Modell, welches numerisch die Richards-Gleichung für den Wasser- als auch den Lufttransport löst. Sie konnten zeigen, dass überstehendes Wasser (engl. "Ponding") bei dem Betrieb des Sandfilters nicht nur eine positive Auswirkung auf die Verteilung des Wassers hat, sondern dadurch auch Luft tiefer in den Filter eindringen kann.

Der Implementierung des Clogging-Prozesses in komplexere Modelle zur Modellierung von Constructed Wetlands ist notwendig, um solche Systeme über einen Zeitraum von mehreren Jahren effizient zu simulieren (Meyer et al. 2015). Sani et al. (2013) stellen ein Modell für eindimensionalen partikulären Transport vor. Im Rahmen der Studie sollten der Einfluss von Korngrößen im Sediment und Betriebsarten auf die Effizienz des Systems und den Clogging-Prozess untersucht werden. Das Modell ist in der Lage, die Sedimentation von Partikeln und ihren Einfluss auf das Clogging in Constructed Wetlands zu beschreiben.

2.4.4 Modellierung von Constructed Wetlands mit HYDRUS-1D

Die HYDRUS-1D 4.01 ist ein mechanistisches Modell zur Modellierung von Wasser- und Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone (Šimůnek et al. 2013). Dazu löst es die Richards-Gleichung für eindimensionalen Wassertransport und die Advektions-Dispersions-Gleichung für Wärme und Stofftransport (Šimůnek et al. 2012). Es existiert ein Senkenterm für die Aufnahme von Wasser und gelösten Substanzen durch Pflanzen (passiv und aktiv) (Šimůnek et al., 2016). HYDRUS-1D eignet sich daher vor allem für die Berechnung von Prozessen, wie Niederschlag und Beregnung, Infiltration, Evaporation, Wasseraufnahme durch Wurzeln (Transpiration), Speicherung von Bodenwasser, Kapillarer Aufstieg, Grundwasserneubildung und Oberflächenabfluss zu berechnen (Šimůnek et al. 2012). Außerdem kann der eindimensionale Stofftransport in der Bodensäule modelliert werden. Dafür stehen Teilmodelle der linearen und nicht-linearen Gleichgewichtssorption sowie der physikalischen und chemischen Nichtgleichgewichtssorption zu Verfügung (Šimůnek et al. 2012).

Die Modellierung von Constructed Wetlands mit HYDRUS-1D ist auf vertikaldurchflossene Constructed Wetlands beschränkt bei denen eindimensionales Fließen angenommen werden kann. Fournel et al. (2013) modellierten ein vertikal durchflossenes variabel gesättigtes Constructed Wetland zur städtischen Regenwasseraufbereitung mit HYDRUS-1D unter Berücksichtigung der Hydrodynamik. Die Besonderheit ihrer Studie war die Modellierung des gedrosselten Ausflusses am Auslass des Systems anhand einer in HYDRUS-1D implementierten virtuellen Bodenschicht. Die van-Genutchten-Parameter wurden im Feld und im Labor erhoben und anschließend auf ihre Sensitivität getestet. Die empirischen Parameter α und n sowie die hydraulische Leitfähigkeit (K_s) des Filtermaterials und der virtuellen Bodenschicht beeinflussten den Fluss während der gesättigten und ungesättigten Dränage des Filters maßgeblich. Diese Parameter wurden invers optimiert und das kalibrierte Modell zeigte eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Daten. Allerdings war das optimierte Modell nicht in der Lage, die Reaktion des Systems abzubilden, wenn Niederschlagsereignisse simuliert wurden, die nicht zur Kalibration verwendet wurden.

Morvannou et al. (2013a) versuchten mit einer Mischung aus Feld- und Labormethoden sowie der inversen Optimierung mit HYDRUS-1D die hydraulischen Eigenschaften des Filtermaterials eines vertikal durchflossenen Constructed Wetlands zu bestimmen. Die im Labor bestimmten Parameter wurden als Startwerte für eine inverse Modellierung mit HYDRUS-1D verwendet. Die Optimierung erfolgte anhand von im Feld bestimmten Bodenfeuchtedaten. Die angewandte Methodik führte zu einer verlässlichen Bestimmung der Parameter des Filtermaterials. Sie kamen zu dem Schluss, dass die inverse Optimierung anhand von Felddaten notwendig ist, um die Parameter eindeutig zu bestimmten. Labormessungen können allerdings gute Startwerte liefern.

Morvannou et al. (2013b) untersuchten das hydraulische Verhalten und den Stofftransport in einem vertikal durchflossenen Constructed Wetland im Hinblick auf präferentielles Fließen. Auch in Constructed Wetlands mit Kiesbett kommt es durch die Anreicherung mit organischem Material zur Ausbildung von präferentiellen Fließwegen (Morvannou et al. 2013b). Um die Hydraulik und den Stofftransport zu Modellieren verwendeten Morvannou et al. (2013b) das klassische Gleichgewichtsmodell sowie das Nicht-Gleichgewichtsmodell mit dualer Porosität (mobil -immobil), welche beide in HYDRUS-1D enthalten sind. Die Modellergebnisse wurden mit Durchbruchskurven von Uranin aus einem Tracerexperiment verglichen. Bei dem Tracerexperiment kam es nur zu einem Wiedererhalt von Uranin von 62 %. Der Verlust könnte nach Morvannou et al. (2013b) durch Photodegradation im überstehenden Wasser, Adsorption an organisches Material und Unsicherheit in der Messung erklärt werden. Die Konzentration im Einlass wurde daher korrigiert. Sowohl die hydraulischen Parameter und der Transferkoeffizient wurden invers optimiert. Der Vergleich zeigte, dass das Nicht-Gleichtgewichtsmodell zur Modellierung von Systemen mit präferentiellem Fließen geeigneter ist.

3 Problemstellung und Zielsetzung

In zwei bepflanzten Mesokosmen wurde der Abbau des Pestizids S-Metolachlor untersucht (Maillard et al., 2016). Begleitet wurde das Experiment von Tracerversuchen mit Bromid, Uranin und Sulforhodamin B, um Rückschlüsse auf die Hydraulik und den Stofftransport in dem System zu erlangen. Der erste Mesokosmos wurde über einen Zeitraum von zwei Wochen kontinuierlich mit Wasser durchströmt und es erfolgten zwei Injektionen mit einer Tracer- bzw. Pestizidlösung. Der Ausfluss und die Stoffkonzentrationen wurden kontinuierlich über die Dauer des Experiments gemessen. Der zweite Mesokosmos wurde in vier Zyklen jeweils mit der Tracer- bzw. Pestizidlösung aufgesättigt. Danach fand keine weitere Wasserbeigabe statt und durch Verdunstung stellten sich in dem System ungesättigte Bedingungen ein. Nach zwei Wochen wurde der Auslass des Systems geöffnet und die Wasserbeigabe bevor der Zyklus wiederholt wurde.

Die Massenbilanz am Versuchsende zeigte, dass der zweite Mesokosmos deutlich effizienter im Abbau des Pestizids ($89,7 \pm 4,1 \%$) als der erste ($59,5 \pm 7,0 \%$) war. Auffällig war zudem, dass die beiden Tracer Uranin ($75,7 \pm 1,9 \%$) und Sulforhodamin-B ($56,7 \pm 9.7 \%$) im zweiten Mesokosmos abgebaut wurden. Darüber hinaus konnte eine starke Aufnahme von Bromid in die Pflanzen nachgewiesen werden. Zuvor wurde der Versuch nur über die Gesamtmassenbilanzen ausgewertet.

Durch eine Modellierung mit HYDRUS-1D wurde die Hydraulik des Systems sowie das dynamische Verhalten der Tracer und des Pestizids im zweiten Mesokosmos untersucht. Dem liegt die Annahme zugrunde, dass die Hauptfließrichtung in dem System vertikal eindimensional ist. Für die Modellierung liegen Wasserstandmessungen sowie hoch aufgelöste Daten zur Wasserqualität in den Piezometern (Temperatur, Redox, Sauerstoffgehalt, pH-Wert und Leitfähigkeit) vor. Zeitlich aufgelöste Messungen der Tracer und des Ausflusses während der Dränage sind vorhanden. Ziel der Modellierung war es den Einfluss der Prozesse hydraulischer Transport, Sorption, Pflanzenaufnahme und photolytische Transformation sowie mikrobieller Abbau am Transport der Tracer und des Pestizids zu zeigen und zu quantifizieren.

4 Methoden und Vorgehensweise

4.1 Beschreibung des Experiments

Über einen Zeitraum von drei Monaten wurde von Maillard et al. (2016) in Colmar (Elsass, Frankreich) eine Studie zum Abbau von S-Metolachlor in bepflanzten Mesokosmen durchgeführt. Die Mesokosmen waren identisch aufgebaut und hatten eine Länge von 4 m, eine Breite von 1,8 m und eine mittlere Tiefe von 52 cm. Sie wurden gefüllt mit einer Kiesschicht von im Mittel 12 cm (Korngröße 4-8 mm) und einer darüber liegenden Sandschicht (Korngröße 0-4cm) von 40 cm. Um die Wirkung der Kiesschicht als Dränage zu erhöhen, wurde sie zum Ausfluss hin geneigt angelegt (Schreiber 2012). Es wurden drei Arten von Feuchtgebietspflanzen gepflanzt: Das gemeine Schilf (*Phragmites australis*) (20 Pflanzen), *Phalaris arundinacea* (3 Pflanzen) und *Glyceria maxima* (2 Pflanzen) (Maillard et al. 2016). Darüber hinaus wurden drei Piezometer im Abstand von jeweils einem Meter (s. Abbildung 1) bis zum Grund eingebettet.

Über die Piezometer 1 und 3 wurde der Wasserstand mit Wasserlevelloggern (1,0 m Länge, 0,8 mm Auflösung, Odyssey[®], Data Flow Systems, Christchurch, Neuseeland) gemessen (Maillard et al. 2016). Leider war der Wasserlevellogger während des ersten Zyklus defekt, sodass für diesen Zeitraum keine Daten vorliegen. Die Wasserqualitätsparameter (pH, Redox, gelöster Sauerstoff, Leitfähigkeit und Wassertemperatur) wurden im zweiten Piezometern mit der Hanna Instrument Multi Parameter Probe (HI 9828) kontinuierlich gemessen (Maillard et al. 2016).

Der untersuchte Mesokosmos wurde in vier Zyklen jeweils vollständig mit einer Pestizid- und Tracerlösung aufgesättigt. Nach einer Verweilzeit von zwei Wochen folgte zunächst die Dränage und danach eine weitere Woche unter ungesättigten Bedingungen. Anschließend wurde der Zyklus wiederholt. Um die einzelnen Zyklen miteinander zu vergleichen, wurden die gleichen Mengen an S-Metolachlor und Tracern (300 mg S-Metolachlor, 50 mg Uranin, 100 mg Sulforhodamin B, 77.65 g Bromid) zugegeben (Maillard et al. 2016). Während der Dränage wurden Wasserproben am Auslass zur Bestimmung von Tracer- und Pestizidkonzentrationen genommen. Die Frequenz der Probenahme war 1 min (zu Beginn der Dränage), 5 min (nach 5 min Dränage) und 15 min (Ende der Dränage) (Maillard et al. 2016). Des Weiteren wurden Uranin und Sulforhodamin B mit einem Durchflussfilter-Fluorometer GGUN-FL30



Abbildung 1: Schematische Dartsellung des untersuchten Mesokosmos (verändert nach Maillard et al. (2016)).

kontinuierlich gemessen (Maillard et al. 2016). Für das Pestizid wurden die Proben zusammengeführt. Einmal wöchentlich wurden Pestizidproben aus allen Piezometern genommen und zusammengeführt (Schreiber 2012).

Am Ende des Versuchs wurden Sand und Pflanzenproben genommen, um die Menge der Tracer- und Pestizidakkumulation in Sediment und Pflanzen zu bestimmen. Zwei Sedimentkerne wurden jeweils am "Einlass" und am "Auslass" des Systems entnommen und in drei verschiedenen Tiefen (0-10 cm, 20 – 30 cm, 40- 50 cm) unterteilt (Maillard et al. 2016). Die Analyse der Granulometrie erfolgte für jede Tiefe mit einem Lasergranulometer Beckman gesiebten Sediments (< Mischproben Coulter anhand des 2mm). aus einer gewichtsäquivalenten Mischung der Tiefenschichten wurden weiter untersucht. Die gesättigte Leitfähigkeit wurde mit einem Permeameter mit konstanter Druckhöhe bestimmt. Über die Standardmethode der hängenden Wassersäule unter Nutzung von Sand/Kaolinboxen und einem Drucktopf wurden Retentionskurven gemessen (schriftliche Kommunikation mit PhD. habil Gwenaël Imfeld).

Der Niederschlag wurde jede Minute mit einem OTT Pluvio Pluviometer (Ott, Deutschland) aufgezeichnet. Weitere meteorologische Daten (Strahlung, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Windgeschwindigkeit) wurden an der Meteo Frankreich Colmar-Meyenheim Wetterstation gemessen (07197, LFSC) (Maillard et al. 2016). Aus diesen Daten wurde in der vorangegangenen Arbeit (Schreiber 2012) mit dem Programm REF-ET Version 3.1 von der Universität Idaho die potentielle Evapotranspiration (ET_p) errechnet. Zur Berechnung stündlicher Evapotranspirationswerte wurde die ASCE Penman-Monteith Gleichung verwendet (Schreiber 2012):

$$ET_p = \frac{\Delta(R_n - G) + K_{Zeit} \cdot \rho_a \cdot c_p \cdot \frac{e_s - e_a}{r_a}}{\lambda_H (\Delta + \gamma_{psych} (1 + \frac{r_s}{r_a}))}$$
(1)

Wobei R_n die Globalstrahlung ist, G der Bodenwärmestrom, e_s ist Sättigungsdampfdruck der Luft, e_a ist der aktuelle Dampfdruck der Luft, ρ_a ist die mittlere Dichte der Luft bei konstantem Druck, c_p ist die spezifische Wärme der Luft, Δ is die Steigung der Sättigungsdampfdruck-Temperaturbeziehung, γ_{psych} ist die psychrometrische Konstante, r_s ist Oberflächenwiderstand, r_a ist der Luftwiderstand, λ_H ist die latente Verdampfungswärme und K_{Zeit} ist eine Zeiteinheitsumrechnung.

4.2 Modellaufbau in HYDRUS-1D

4.2.1 Räumliche und zeitliche Diskretisierung

Das Modell HYDRUS-1D eignet sich für die Modellierung von eindimensionalem Wasser- und Stofftransport in der ungesättigten Bodenzone. Für die Modellierung des Stofftransports in einem bepflanzten Mesokosmos mit HYDRUS-1D ist die Auswahl der Hauptprozesse entscheidend. Wasser- und Stofftransport lassen sich in HYDRUS-1D auswählen und getrennt modellieren. Darüber hinaus lässt sich die Wasser- und Stoffaufnahme durch Pflanzen einschalten. In einem ersten Modellschritt wurden zunächst nur der Wassertransport und die Wasseraufnahme durch Pflanzen modelliert.

Hierfür musste in HYDRUS-1D die räumliche und zeitliche Diskretisierung festgelegt werden. Betrachtet wurde eine Bodensäule von einem Quadratmeter Fläche und 0.4 Metern Tiefe. An dieser Stelle ist zu erwähnen, dass Einheiten in HYDRUS-1D konsistent verwendet werden müssen. Die Entscheidung für die Längeneinheit Meter hat zur Folge, dass alle weiteren Größen auf die Einheit Meter bezogen sind (Volumen in m³, Fläche in m²). Für den Stofftransport wurde die Einheit mg verwendet. In dem Modell wurden zunächst lediglich die oberen 0,4 m Sand berücksichtigt und es erfolgte keine Abgrenzung in verschiedene Bodenschichten. Dem liegt die Annahme zu Grunde, dass das Wasser vertikal durch die Sandschicht nach unten sickert, was einem eindimensionalen Fließen entspricht. Da die Kiesschicht eine größere Leitfähigkeit besitzt, ist die Verweilzeit des Wassers im Kies vernachlässigbar. Im Hinblick auf das Gesamtsystem konnte weiterhin angenommen werden, dass die Kiesschicht aufgrund der geringeren Mächtigkeit und Porosität keinen großen Einfluss auf den Rückhalt von Wasser und Stoff hat.

Die Bestimmung der Korngrößenverteilung im Labor ergab eine relativ homogene Verteilung in der Sandschicht, sodass eine Einteilung in verschiedene Bodenschichten vernachlässigt werden konnte. Für die numerische Berechnung des Wasser- und Stofftransports mit HYDRUS-1D musste die Bodensäule in räumliche Abschnitte eingeteilt werden (s. Abbildung 2). Dafür werden im "Graphical Editor" 41 Knotenpunkte ausgewählt, wonach jeder Abschnitt eine Länge von 1 cm hatte. Weiterhin wurde eine gleichmäßige Verteilung der Knotenpunkte über die Länge der Bodensäule angenommen.



Abbildung 2: Screenshot der räumlichen Diskretisierung in HYDRUS-1D.

Modelliert wurde in Minuten über den gesamten Zeitraum bis zum Ende der vierten Dränage (110647 min). HYDRUS-1D erstellt eine Zeitlinie beginnend von 0 - 110647 min. Als initialer

Zeitschritt wurde 1 min gewählt. Für die numerische Lösung ist es wichtig, dem Modell Flexibilität zu ermöglichen, weswegen der minimale Zeitschritt auf eine Sekunde und der maximale Zeitschritt 5500 Minuten gesetzt wurde. Des Weiteren wurde angenommen, dass der Mesokosmos zu Beginn des Versuchs kein Wasser und keine Tracer bzw. kein Pestizid enthielt. Der initiale Wasserstand wurde daher linear von -0.4 m am oberen Rand bis zu 0 m am unteren Rand aufgetragen. Die initiale Konzentration wurde null gesetzt.

4.2.2 Randbedingungen

Als nächster Schritt mussten die Randbedingungen für den Wassertransport in HYDRUS-1D ausgewählt werden. Für den oberen Rand wurde die Randbedingung "Atmopspheric Boundary Condition with Surface Layer" gewählt. Diese ermöglicht die Ausbildung eines festgelegten Wasserüberstands von großzügig geschätzten 0.3 m an der Oberfläche sowie die Eingabe von zeitlich variablen Randbedingungen wie Niederschlag und Verdunstung. Wird dieser Wasserstand überschritten, kommt es zu Oberflächenabfluss. Des Weiteren konnten an dieser Stelle Niederschlag und Verdunstung als zeitlich variable Randbedingung vorgegeben werden. Als untere Randbedingung wurde ein variabler Fluss eingestellt. So war es möglich, den Wasserfluss aus dem System zeitlich variabel festzulegen. Für die Zeit der Sättigung wurde der Fluss gleich null gesetzt, da in dieser Zeit das System geschlossen war. In der Zeit der Dränage wurde der gemessene Ausfluss [- m/m²] aus dem System vorgegeben. Hierfür musste darauf geachtet werden, dass die Uhrzeit des gemessenen Ausflusses richtig in die Zeitlinie in HYDRUS-1D überführt wurde. Für den Stofftransport wurde am unteren Rand die Einstellung "Zero Concentration Gradient" eingestellt.

Die zeitlich variablen Randbedingungen am oberen und unteren Rand können in die Eingabedatei "ATOSMPH.IN" eingetragen werden. Die Vorbereitung der Daten erfolgte in R (The R Foundation for Statistical Computing, Version 3.2.5). Der Niederschlag wurde jede Minute aufgezeichnet (s. Kapitel 4.1), sodass für jeden Zeitschritt eine Niederschlagswert in m/m²/min eingetragen werden konnte (110647). Die Wassermenge mit der der Mesokosmos zu Beginn von jedem Zyklus aufgefüllt wurde, wird ebenfalls als Niederschlag am oberen Rand angegeben. Dazu wird die Wassermenge nach Beginn des Füllvorgangs gleichmäßig auf 60 min aufgeteilt und zu dem gemessenen Niederschlag addiert. Am oberen Rand wurde über den Zeitraum des Füllvorgangs die Einstellung "Concentration Flux BC" gewählt und die
Konzentration des infiltrierenden Wassers in mg/m³ pro Minute vorgegeben. Hierfür wurde die Menge der Tracer bzw. des Pestizids auf zugegebene Wassermenge bezogen. Die gesamte zugegebene Wassermenge und die Konzentrationen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Zugegebenes Wasservolumen und aus der apllizierten Masse berechnete Tracerkonzentrationen.

	Füllvolumen [l]	Füllvolumen in [m]	Bromid [mg/m ³]	Sulforhodamin B [mg/m³]	Uranin [mg/m³]	S-Metolachlor [mg/m ³]
1. Zyklus	600.00	0.08	129416.67	166.67	83.33	500.00
2. Zyklus	110.02	0.02	705806.43	908.96	454.48	2726.88
3. Zyklus	104.98	0.01	739692.88	952.60	476.30	2857.80
4. Zyklus	349.99	0.05	221862.21	285.72	142.86	857.16

Darüber hinaus wird die potentielle Evapotranspiration zeitlich variabel angegeben. Dazu werden die stündlich errechneten Werte (s. Kapitel 4.1) in m/m²/min umgerechnet und gleichmäßig auf 60 min aufgeteilt. In HYDRUS-1D erfolgt eine Aufteilung der potentiellen Verdunstung in potentielle Evaporation und potentielle Transpiration anhand dem Beer'schen Gesetz, wie folgt (Šimůnek et al. 2013):

$$T_p = ET_p(1 - e^{-k*LAI})$$

$$E_p = ET_p e^{-k*LAI}$$
(2)

 ET_p , T_p , E_p sind potentiellen Evapotranspirations-, Transpirations und Evaporationsflüsse [m/m²/min], LAI entspricht dem Blattflächenindex [-] und k [-] ist eine Konstante, die für die Extinktion der Strahlung am Blattwerk wichtig ist. Der Extinktionskoeffizient (k) wurde zunächst auf 0.5 gesetzt und ein über die Zeit konstanter Blattflächenindex von 0.2 angenommen. Der Blattflächenindex wurde aus den Bildern in Schreiber (2012) geschätzt (s. Abbildung 3). Darauf ist auch zu erkennen, dass sich die Pflanzen in diesem Mesokosmos über die Zeit kaum entwickelt haben. Deswegen wurde der Blattflächenindex über den gesamten Zeitraum als konstant angenommen. Der Extinktionskoeffizient wurde während der Modellkalibration angepasst, um den Einfluss der Wasser- und Stoffaufnahme durch die Pflanzen zu untersuchen.





Abbildung 3: Entwicklung der Vegetation im zweiten Mesokosmos (Schreiber 2012).

HYDRUS-1D appliziert die errechnete potentielle Verdunstung als eine Newman-Randbedingung bis der minimal erlaubte Wasserstand an der Oberfläche (hCritA) erreicht ist (Šimůnek et al. 2013). Im Anschluss wird dieser Wasserstand konstant gehalten und die aktuelle Verdunstung wird berechnet als eine Lösung der Richards-Gleichung (Šimůnek et al. 2013). Daraus lässt sich ableiten, dass die oben eingegebene potentielle Verdunstung der aktuellen Verdunstung entspricht, solange der Wasserstand über einem bestimmten Wert hCritA liegt. Um die aktuelle Verdunstung zu errechnen, wurde eine Wasserbilanz erstellt. Da in dem Mesokosmos alle anderen Eingangs- und Ausgangsgrößen direkt bestimmt werden können, lässt sich die aktuelle Evapotranspiration näherungsweise über die Wasserbilanz errechnen. Die errechnete potentielle Evapotranspiration wurde mit einem Faktor angepasst um sie der aktuellen Evapotranspiration anzugleichen (Faktor = 0.55). Der Wert für hCritA war zu Beginn der Modellierung per Standardeinstellungen auf -10 m gesetzt. Im Verlauf der Modellkalibration wurde der Wert angepasst.

4.2.3 Wassertransportmodell

HYDRUS-1D löst die Richards-Gleichung für einen eindimensionalen Wassertransport (Šimůnek et al. 2012). Um die ungesättigten bodenhydraulischen Eigenschaften zu beschreiben, muss ein hydraulisches Modell ausgewählt werden. Hierfür wurde das Modell mit einfacher Porosität von van Genuchten und Mualem ausgewählt. Dieses beschreibt die Bodenfeuchte in Abhängigkeit vom Wasserpotential, wie folgt (Radcliffe & Šimůnek 2010; Šimůnek et al. 2013):

$$\theta(h) = \begin{cases} \theta_r \ \frac{\theta_s - \theta_r}{[1 + |\alpha h|^n]^m} & h < 0\\\\ \theta_s & h \ge 0 \end{cases}$$

$$K(h) = K_s S_e^l [1 - (1 - S_e^{1/m})^m]^2$$

$$m = 1 - \frac{1}{n}$$

$$(3)$$

Dabei sind θ_r [-] und θ_s [-] der residuale und gesättigte Wassergehalt, α [1/m], n [-], m [-] empirische Parameter, S_e [-] ist der effektive Wassergehalt, K_s [m/min] ist die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit und K(h) [m/min] die ungesättigte hydraulische Leitfähigkeit bei Wasserstand h.

Da die im Labor gemessenen Retentionskurven eine deutliche Hysterese aufweisen, wird im Laufe der Modellierung das van Genuchten-Mualem-Modell um die Hysterese erweitert. Dabei wird angenommen, dass die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit der Bewässerungs- und Entwässerungskurve gleich sind. Somit wird das Modell um zwei weitere Parameter α_w und θ_w ergänzt. Dabei ist α_w ein empirischer Parameter und θ_w ist der Wassergehalt der Bewässerungskurve.

Die Parameter θ_r , θ_s , α , n, K_s, α_w und θ_w werden invers optimiert. Um geeignete Startwerte für die inverse Modellierung zu erhalten ist in HYDRUS-1D Rosseta enthalten. In Rosetta sind Pedotransferfunktionen implementiert mit denen die bodenhydraulischen Parameter und die gesättigte Leitfähigkeit aus Daten zur Korngrößenverteilung errechnet werden (Šimůnek et al. 2013). Zu diesem Zweck wurden die im Labor bestimmten Korngrößenverteilungen in der Tiefe 20-30 cm im Sediment (Sand = 98.79 %, Schluff = 0.54 %, Ton = 0.67 %) in Rosetta eingegeben und die van-Genuchten-Mualem Parameter berechnet.

4.2.4 Stofftransportmodell

Die Modellierung des Stofftransports in HYDRUS-1D erfolgte über das Standardstofftransportmodell. Dabei löst HYDRUS-1D die Advektions-Dispersionsgleichung für eindimensionalen Stofftransport (Šimůnek et al. 2012). Für inerte Tracer wie Bromid sind dafür die Diffusionskoeffizienten, die Tortuosität und die Dispersion zu berücksichtigen. Die Diffusionskoeffizienten für die einzelnen Tracer wurden aus verschiedenen Literaturguellen entnommen (s. Tabelle (Anhang) 1). Die Tortuosität kann in HYDRUS-1D berücksichtigt werden, in dem die Diffusionskoeffizienten mit einem Tortuositätsfaktor multipliziert werden (Šimůnek et al. 2013). Dafür musste in HYDRUS-1D das Häkchen für die Benutzung des Tortuositätsfaktors gesetzt werden. Die Berechnung des Tortuositätsfaktors geschieht über die in HYDRUS-1D implementierte Methode von Millington und Quirk (Šimůnek et al. 2013). Die Dispersion wird durch inverse Modellierung bestimmt. Vanderborght und Vereecken (2007) entwickelten eine Datenbank von Dispersivitäten aus verschiedenen Studien. Neben den Dispersivitäten enthält die Datenbank Informationen über die Transportdistanz, die Skala des Experiments, Randbedingungen und die Bodentextur. Die Dispersivitäten in Feldversuchen in gröberen Sediment und einem Transportweg von 31 - 80 cm liegen grob zwischen 1 und 20 cm (Vanderborght & Vereecken 2007). Aus der Datenbank wurde eine geeigneter Startwert für die Dispersion (0.236 m) ermittelt. Der vergleichbare Versuch fand im Feld in einem lehmigen Sand statt. Die Transportdistanz betrug 0,4 m.

Für reaktive Tracer müssen Sorption und Abbau berücksichtigt werden. Dafür muss in HYDRUS-1D die Lagerungsdichte des Bodens angegeben werden. Die Lagerungsdichte (D_L) kann aus der während der Modellierung bestimmten Porosität des Sediments und der Substanzdichte (D_S) für Quarzsand (2.65 g/cm³) über folgende Gleichung berechnet werden (Marshall et al. 1996):

$$\theta_s = \frac{D_s - D_L}{D_s} = 1 - \frac{D_L}{D_s}$$

Daraus folgt:

(4)

$$D_L = (1 - \theta_s) D_S$$

Die Berechnung ergab eine Lagerungsdichte von 1697670000 mg/m³. Um die Sorption zu beschreiben, wird die lineare Gleichgewichtsadsorption verwendet (Radcliffe & Šimůnek 2010):

$$s = K_d c \tag{5}$$

Der K_d Wert ist der Verteilungskoeffizient [m³/mg] und die Steigung der Adsorptionsisotherme. Die Einheit resultiert aus dem Volumen des Bodenwassers gegenüber der Masse des Bodens (Radcliffe & Šimůnek 2010).

Für beide reaktiven Tracer wurde ein Abbau erster Ordnung in dem Modell berücksichtigt. Beide Parameter können für die Tracer durch inverse Modellierung bestimmt werden. Als Startwerte für die Abbaukoeffizienten erster Ordnung wurden die Halbwertszeiten für die Photolyse verwendet. Dabei gilt (Radcliffe & Šimůnek 2010):

$$\mu = \frac{\ln(2)}{T_{1/2}}$$
(6)

Wobei $T_{1/2}$ die Halbwertszeit des Stoffes ist und μ ist der Abbaukoeffizient erster Ordnung.

4.2.5 Pflanzenaufnahme

Die Wasseraufnahme durch Pflanzen wird in HYDRUS-1D durch ein Senkenterm in der Richards-Gleichung beschrieben. In HYDRUS-1D wird die Wasseraufnahme als eine Funktion des Wasserstands wie folgt modelliert (Radcliffe & Šimůnek 2010):

$$S(h) = \alpha(h)S_p \tag{7}$$

Dabei ist S_p die potentielle Wasseraufnahmerate bzw. die potentielle Transpiration, und $\alpha(h)$ ist eine dimensionslose Stressreaktionsfunktion (Feddes-Funktion) des Wasserstands ($0 \le \alpha \le 1$)

(Radcliffe & Šimůnek 2010). Es wird angenommen, dass der Wasserstand bei Sättigung 0 ist, aufgrund des Mangels an Sauerstoff in der Wurzelzone ($h \ge h_1$). Für Wasserstände kleiner als h₄, was dem Wasserstand des permanenten Welkepunkts entspricht, ist die Wasseraufnahme ebenfalls 0. Die Wasseraufnahme erreicht ihr Optimum zwischen den Wasserständen h2 und h3 (Radcliffe & Šimůnek 2010). Für verschiedene landwirtschaftliche Nutzpflanzen gibt es in HYDRUS-1D eine Datenbank mit den dazugehörigen Feddes-Parametern (Šimunek et al. 2013). Da es für Feuchtgebietspflanzen keine geeigneten Werte in der Datenbank gibt, wurden Werte selbstständig angepasst. Da anzunehmen ist, dass die eingesetzten die Feuchtgebietspflanzen (s. Kapitel 4.1) gut an gesättigte Bedingungen angepasst sind, können h₁ und h₂ nahe 0 gesetzt werden. Eine Orientierung lässt sich in Fuchs et al. (2007), die VFCWs in HYDRUS-2D unter Verwendung der Feddes-Funktion simuliert haben.

Die Parameter wurden wie folgt festgesetzt: $h_1=0$ m, $h_2=0$ m, $h_3=-0,3$ m für hohe Transpirationsraten und $h_3=-0,5$ m für niedrige Transpirationsraten und $h_4=-10$ m. Darüber hinaus wurde die Wurzelverteilung in HYDRUS-1D eingegeben. Kadlec & Wallace (2009) geben an, dass 90 % der Wurzelmasse von *Phragmites australis*, welches die häufigste Pflanze im Mesokosmos ist, in den oberen 30 cm zu finden ist. Daher wurde die Wurzelverteilung so ausgewählt, dass sie linear von der Oberfläche bis zum unteren Rand (0.4 m) abnimmt.

In HYDRUS-1D lässt sich die passive und aktive Stoffaufnahme modellieren. Solange die aktuelle Wasseraufnahme der potentiellen Wasseraufnahme entspricht, ist die aktive Stoffaufnahme gleich der passiven Stoffaufnahme (Šimůnek et al. 2013). Wird die Wasseraufnahme der Pflanze durch die Feddes-Funktion reduziert, nimmt der passive Stofftransport ab. Wird aktiver Stofftransport berücksichtigt, kann die aktuelle Stoffaufnahme trotzdem die Potentielle erreichen (Šimůnek et al. 2013). Für den konservativen Tracer Bromid wurde die passive Stoffaufnahme durch Pflanzen berücksichtigt, da in den Pflanzen eine größere Menge Bromid gemessen wurde (90.3 \pm 110 g) (Maillard et al. 2016). Dafür muss lediglich die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanze angegeben werden, welche besonders hoch gesetzt wurde (100000 mg/m³). Bei den beiden reaktiven Tracern Uranin und Sulforhodamin B sowie dem Pestizid wurde keine Stoffaufnahme berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Stoffaufnahme berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt und die maximal erlaubte Konzentration in der Pflanzeh berücksichtigt.

4.3 Kalibration und Validation

4.3.1 Vorgehen bei der Kalibrierung und Validierung des Modells

Die Wassertransportparameter sowie die Stofftransportparameter wurden getrennt kalibriert. Die Kalibration des Modells erfolgte durch inverse Optimierung. Dabei wurden Modellparameter solange verändert bis das Modellergebnis mit den gemessenen Daten möglichst gut übereinstimmt. Die Parameter können entweder manuell sukzessiv von Hand angepasst oder mit der in HYDRUS-1D implementierten Marquart-Levenberg-Methode optimiert werden (Šimůnek et al. 2012). Dabei handelt es sich um einen numerischen Optimierungsalghorithmus bei dem eine Zielfunktion basierend auf dem Ansatz der kleinsten Quadrate durch stetige Veränderung der Parameter minimiert wird (Šimůnek et al. 2013).

Die Marquart-Levenberg-Methode ist eine lokale Optimierungsmethode und benötigt Startwerte für die Optimierung (Šimůnek et al. 2012). Abhängig von den Startwerten kann die Lösung der Kalibration nicht das globale Minimum, sondern nur ein lokales Minimum der Zielfunktion sein (Šimůnek et al. 2012). Aus diesem Grund musste die Kalibrierung mit verschiedenen Startwerten wiederholt werden.

Zu Beginn wurde der gesamte Zeitraum aufgeteilt. Anhand der gemessenen Daten im ersten Zeitraum (1-88000 min) wurde das Modell kalibriert. Der zweite Zeitraum diente der Validierung des kalibrierten Modells (88001-110647). Die Aufteilung erfolgte so, dass der komplette vierte Zyklus inklusive Füllvorgang und Dränage in dem Validationszeitraum enthalten ist. Für die Kalibration wurde ein eigenes Projekt erstellt, dass über den verkürzten Zeitraum lief. Die so optimierten Parameter konnten anschließend in das Projekt über den gesamten Zeitraum überführt und damit ein Modelllauf gestartet werden. Am Ende des Modelllaufs wird die Modellgüte überprüft.

Für die Kalibrierung des Modells standen die manuell am Auslass entnommenen Konzentrationen der Tracer und des Pestizids und die hochaufgelösten Wasserstanddaten (alle 10 min) des ersten und dritten Piezometers zur Verfügung. Allerdings lagen über den gesamten ersten Zyklus keine kontinuierlichen Wasserstandmessungen vor. Um den modellierten Wasserstand in diesem Zeitraum zu validieren, wurden die wöchentlichen Handmessungen des Wasserstands an beiden Piezometern verwendet. Da zu diesen Werten lediglich das Datum dokumentiert war, wurde eine Messung des Wasserstandes um 12 Uhr des jeweiligen Tages angenommen. Die gemessenen Tracerkonzentrationen mussten zunächst in R so vorbereitet werden, dass der Zeitpunkt der Messung mit dem Zeitpunkt auf der Zeitlinie von HYDRUS-1D übereinstimmt. Darüber hinaus war eine Umrechnung der gemessenen Konzentrationen in mg/m³ erforderlich.

Im Rahmen der inversen Modellierung muss ausgewählt werden, ob die bodenhydraulischen Parameter und/oder die Stoffparameter modelliert werden sollen. Wird der Stofftransport invers modelliert, so muss die Art der verwendeten Konzentrationen spezifiziert werden. Hier wurde die Option "Flusskonzentrationen" gewählt. Darüber hinaus mussten die Menge der Datenpunkte sowie die maximale Anzahl der Iterationen (20) festgelegt werden.

Die gemessenen Werte müssen an einem definierten Beobachtungspunkt im System eingetragen werden. Die Positionen der Wasserstandlogger in den Piezometern ist vorliegend nicht exakt bestimmt worden. Daher war es erforderlich, den Abstand des Loggers zur Oberfläche aus den Daten auszulesen. Hierbei wurde angenommen, dass eine optische Schätzung der Oberfläche des Systems aus dem abrupten Abfallen des Wasserstands in den gemessenen Daten möglich und damit auch die Position des Wasserstandloggers bestimmbar ist. Im ersten Piezometer wurde der Beobachtungspunkt auf 39 cm Tiefe gesetzt. Der Wasserstandlogger im dritten Piezometer befand sich unterhalb der modellierten 40 cm in der Kiesschicht. Die Datenreihe musste deshalb um sieben Zentimeter nach oben verschoben werden. Darüber hinaus musste im Fall der Modellierung des Einlasspiezometers der Parameter hCritA auf -0.35 m und im Fall des Auslasspiezometers auf -0.4 m gesetzt werden, da die Amplitude des Wasserstands im ersten Piezometer niedriger war und nicht die gesamten 0.4 m des modellierten Systems abdeckte. Der Beobachtungspunkt liegt somit am unteren Rand. Die Konzentrationen der gemessenen Tracer mussten ebenfalls am unteren Rand aufgetragen werden.

Neben der Position muss auch der Typus der Daten in HYDRUS-1D festgelegt werden. Für die Wasserstanddaten wurde die Option 1 "Wasserstandmessungen an bestimmtem Beobachtungspunkt gewählt". Für die Tracer- bzw. Pestizidkonzentrationen wurde die Option 4 "Konzentrationen an bestimmten Beobachtungspunkten" gewählt. Es wurde keine Gewichtung in den Daten vorgenommen.

4.3.2 Kalibrierung der bodenhydraulischen Parameter und der Dispersivität

Zunächst wurde ein Modelllauf mit den aus den Korngrößen über Rosetta bestimmten Startwerten gestartet. Im Anschluss wurden die Parameter θ_r , θ_s , α , n und K_s anhand der Wasserstanddaten des dritten Piezometers manuell sukzessiv angepasst, um intuitiv ihre Sensitivität auf das Modell zu testen und gute Startwerte für den Optimierungsalgorithmus zu erhalten. Dabei wurde zunächst stets die optische Übereinstimmung der gemessenen mit der modellierten Kurve überprüft. Im Anschluss wurde die automatisierte Kalibrierung durchgeführt. In einem weiteren Modellschritt wurde die Hysterese mit den zwei weiteren Parametern θ_w und α_w hinzugenommen und die Parameter erneut manuell sukzessiv angepasst, um geeignete Startwerte für die inverse Modellierung mit der Marquart-Levenberg-Methode zu erhalten. Bei der automatisierten Optimierung wurde die Modellgüte neben der optischen Übereinstimmung auch anhand des Wasser- und Stoffbilanzfehlers des Modells beurteilt, sowie mittels der Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung (RSME) und dem Bestimmtheitsmaß (R²). Die automatisierte Optimierung der bodenhydraulischen Parameter erfolgte jeweils anhand der Wasserstanddaten am ersten und am dritten Piezometer. Im Anschluss an die Optimierung des Wasserstands wurde über die gemessenen Bromidkonzentrationen die Dispersivität angepasst. In einem weiteren Schritt wurde zu den jeweiligen Wasserstanddaten noch die gemessene Bromidkonzentration am Auslass in das Modell eingegeben und die Dispersivität zusammen mit den bodenhydraulischen Parametern angepasst. Die bodenhydraulischen Parameter wurden festgesetzt.

Die Tracerkonzentrationen wurden am Auslass des Systems gemessen, können aber in dem Modell nur am unteren Rand der Sandschicht aufgetragen werden. Es ist daher anzunehmen, dass zu Beginn der Dränage Wasser und Stoff aus der Kiesschicht und nicht aus der modellierten Sandschicht des Systems stammen. Da die Leitfähigkeit und das Volumen der Kiesschicht anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig bestimmt werden können, ist die mittlere Verweilzeit des Wassers im Kies unbekannt. Es werden im weiteren Verlauf die ersten 25 min der Bromiddurchbruchskurven verworfen, um zu testen, ob eine bessere Abbildung der gemessenen Daten durch das Modell so möglich ist. Die Abtrennung erfolgte optisch anhand der gemessenen Bromiddurchbruchskurven, da angenommen werden kann, dass die Dynamik der Durchbruchskurven im Fall von Bromid im Wesentlichen durch die Unterschiede in der Hydraulik von Sand und Kies beeinflusst wird und nicht durch Sorptionsprozesse.

Zudem kann ebenfalls angenommen werden, dass der Transport des Bromids durch die Stoffaufnahme der Pflanzen beeinflusst wird (s. Kapitel 4.2.5). Diese wird im Wesentlichen durch den LAI und den Extinktionskoeffizienten bestimmt. Diese beiden Parameter können in HYDRUS-1D allerdings nicht mit der Marquart-Levenberg-Methode optimiert werden. Nach Gleichung (2) beeinflussen beide Parameter das Modell in gleichem Maße. Daher wurde der LAI weiterhin auf 0.2 festgesetzt und der Extinktionskoeffizienten in Schritten verändert. An jedes Szenario schloss sich eine erneute inverse Optimierung der Dispersivität der verkürzten Bromiddurchbruchskurven an. Die optimierte Dispersivität und der Extinktionskoeffizient wurden im weiteren Verlauf der Modellierung festgesetzt.

4.3.3 Kalibrierung der Stofftransportparameter

Im Folgenden werden die Tracer und das Pestizid auf Sorption und Abbau bzw. photolytische Transformation untersucht. Dafür wurden der K_d-Wert und die Abbaurate bzw. Halbwertszeit angepasst (s. Kapitel 4.2.4).

Sulforhodamin B wurde zunächst als konservativer Tracer im ersten Modelllauf betrachtet. Danach wurde die lineare Gleichgewichtssorption hinzugenommen. Da für den K_d-Wert keine geeigneten Startparameter vorlagen, wurde der Startwert manuell sukzessiv angepasst und daran jeweils der Optimierungsalgorithmus verwendet. In einem weiteren Modellschritt wurde ein Abbau erster Ordnung hinzugenommen, um zu testen, ob sich so die Tracerdurchbruchskurven während der Dränage besser abbilden lassen. Zunächst wird hierfür die angegebene Halbwertszeit für die photolytische Transformation in eine Abbaurate umgerechnet, die Abbaurate festgesetzt und der K_d-Wert mit dem Optimierungsalgorithmus invers optimiert. Im Anschluss daran werden beide Parameter mit dem Optimierungsalgorithmus invers optimiert.

Uranin wird im ersten Modelllauf zunächst als konservativer Tracer betrachtet. Im zweiten Modelllauf wird ein Abbau erster Ordnung an dem Tracer getestet. Hierfür wird die Halbwertszeit des Tracers in eine Abbaurate umgerechnet und damit ein Vorwärtslauf gemacht. Im Anschluss daran wird die Abbaurate manuell sukzessiv verändert und im Anschluss daran mit dem Optimierungsalgorithmus invers optimiert. Im Anschluss an die inverse Modellierung der Abbaurate wurde die lineare Gleichgewichtssorption getestet. Da auch für Uranin kein Startwert vorlag, wurde der K_d-Wert manuell sukzessiv angepasst und dann der K_d-Wert und die Abbaurate mit dem Optimierungsalgorithmus invers optimiert.

Für das Pestizid lagen keine Durchbruchskurven vor, sondern lediglich die mittlere Konzentration und die darüber bestimmbare Fracht während jeder Dränage. Daher wurde das Pestizid jeweils vorwärts modelliert und am Ende der Modellierung die mittlere Konzentration und die Fracht in jeder Dränage berechnet. Die so errechneten mittleren Konzentrationen und Frachten des Modells wurden mit den Gemessenen verglichen. Zu diesem Zweck wurde der RSME berechnet. Zunächst wird das Pestizid konservativ modelliert. Im Anschluss daran wurden die Werte von Shaner et al. (2006) verwendet ($K_d = 1.98 \text{ ml/g}$; $T_{1/2} = 28 \text{ d}$) (s. auch Tabelle (Anhang) 1). Diese wurden im Labor für einen sandigen Lehm mit einem pH-Wert von 7.4 und einem Organikanteil von 1.5 % bestimmt. In einem weiteren Schritt wurden die beiden Werte manuell sukzessiv solange angepasst bis die mittlere Fracht des Modells möglichst nahe an die gemessene herankommt.

4.4 Auswertung der Modellergebnisse

Der Output von HYDRUS-1D kann direkt über die Benutzeroberfläche visualisiert werden. Außerdem gibt HYDRUS-1D Dateien in dem jeweiligen Projektordner aus. Die "Obs_Node.out"-Datei enthält u.a. die Informationen zum Wasserstand und der Konzentration an dem gewählten Beobachtungspunkt. Diese Datei wurde zur Erstellung von Graphiken in R (The R Foundation for Statistical Computing, Version 3.3.1) geladen. Da das Modell die Zeitschritte variiert, erfolgt die Modellausgabe teilweise in Bruchteilen einer Minute. Daher musste der Modelloutput zunächst zu Minutenwerten aggregiert werden. Die mit R erstellten Graphiken wurden mit dem Grafikprogramm Libre Office Draw zu optischen Zwecken nachbearbeitet.

Aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern wurden mit RETC (van Genuchten et al. 1991) die Be- und Entwässerungskurve des Systems errechnet und mit den gemessenen Retentionskurven verglichen.

Sowohl für die Tracer als auch für das Pestizid wird für das Modell mit den optimierten Parametern eine Massenbilanz aufgestellt und diese mit der Massenbilanz im Paper verglichen. Dazu wird aus der Datei "solute1.out" die kumulative Pflanzenaufnahme (im Fall von Bromid), die kumulative Menge im Abfluss und der kumulative Abbau erster Ordnung ausgelesen. Darüber hinaus kann über die Benutzeroberfläche in der Massenbilanzinformation die Menge des Stoffes im gesamten Modell ermittelt werden. Alle Werte müssen noch mit der Fläche des Systems (7.2 m²) multipliziert werden.

Darüber hinaus lässt sich über die Datei "Nodinf.out" die Profilinformation des Systems zu festgelegten Ausgabezeiten auslesen. Als Ausgabezeit wird der Endzeitpunkt der Modellierung (110647 min) definiert. Über die in der Datei enthaltenen Informationen für Bodenfeuchte und Konzentration pro Zelle wird versucht, die Menge der enthaltenen Stoffe zu berechnen. Dabei wird über das Volumen der Zelle, der bestimmten Porosität des Systems und dem Wassergehalt in jeder Zelle, die enthaltene Wassermenge berechnet. Mit der Wassermenge kann über die in der Information enthaltene Konzentration jeder Zelle die Masse des Stoffs berechnet werden. Über die in Kapitel 4.2.4 errechnete Lagerungsdichte konnte die Masse des Stoffs auf die Masse des Stoffs auf die Masse des Stoffs in der einzelnen Zellen des Modells wurde aufsummiert, um die gesamte Masse in 10 Zellen (10 cm) zu erhalten. Mit der errechneten Lagerungsdichte wurde die Masse des Bodens für 10 cm errechnet. Die Masse des Stoffs in der jeweiligen Bodenschicht wurde auf die Masse der Bodenschicht bezogen und in mg/kg bzw. µg/kg umgerechnet.

5 Ergebnisse

5.1 Wassertransport und Hydraulik

Der Modellaufbau gestaltete sich zunächst als schwierig. Für die Modellierung des Mesokosmos über den gesamten Zeitraum war die Einführung eines festen Wertes für den minimal erlaubten Wasserstand an der Oberfläche (hCritA) entscheidend. Andernfalls wäre das Modell nicht in der Lage gewesen den gleichbleibend geringen Wasserstand während der ungesättigten Phase zwischen der Dränage und der nächsten Füllung zu beschreiben. Es war zu beobachten, dass der modellierte Wasserstand in diesem Zeitraum immer weiter abfiel und auch durch starke Niederschläge und den Füllvorgang den gemessenen Wasserstand nicht mehr erreichte. Der Parameter hCritA musste für die Wasserstandzeitreihe am ersten Piezometer auf -0.35 m (s. Abbildung (Anhang) 1)und für die Wasserstandzeitreihe am zweiten auf -0.4 m gesetzt werden.

Darüber hinaus war die Reduzierung der errechneten potentiellen Verdunstung wichtig für die Modellierung des Systems, da ansonsten der Wasserstand zu früh abfiel. Dabei ergab sich aus dem Niederschlag (152,6 mm), der Füllung (161,81 mm), dem Ausfluss (88.19 mm) und der potentiellen Verdunstung (472 mm) ein Wasserbilanzfehler von -245.79 mm. Durch den Faktor von 0.55 wurde die potentielle Verdunstung auf 259 mm reduziert. Der Fehler in der Wasserbilanz lag somit bei -32.78 mm. Die aktuelle Verdunstung des Systems wurde also immer noch überschätzt.

Die Verwendung der von Rosetta aus den Korngrößenverteilungen bestimmten Startparameter bedingte den Abbruch der numerischen Lösung (s. Tabelle 2). Durch eine manuell sukzessive Veränderung der Parameter (s. Tabelle 2) konnte ein Modellergebnis erzielt werden, welches die Dynamik des schnellen Abfalls und Anstiegs vor allem gegen Ende hin abbilden konnte (s. Abbildung 4). Eine anschließende inverse Optimierung mit der Marquart-Levenberg-Methode führte mehrfach zu einem Abbruch der numerischen Lösung.

Die Berücksichtigung der Hysterese mit zwei weiteren Parametern führte zu einer Verbesserung des Modellergebnisses (s. Tabelle 2). Die von Hand bestimmten Parameterwerte (s. Tabelle 2) wurden als Startwerte für den automatisierten Optimierungsalgorithmus gewählt. Die inverse Modellierung mit der Marquart-Levenberg-Methode ermöglicht eine weitere Verbesserung des Modells. Der Wasserstand des dritten Piezometers konnte besser durch das



Abbildung 4: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach manueller Anpassung der Parameterwerte des van-Genuchten-Mualem-Modells ohne Hysterese; RSME=0.00972; $R^2=0.54$.

Modell beschrieben werden als der Wasserstand des ersten Piezometers. In beiden Fällen konnte mit der Hinzunahme der gemessenen Bromidkonzentration in Kombination mit der Optimierung der Dispersivität die Hydraulik des Systems besser abgebildet werden. Die optimierten Parameterwerte der einzelnen Modellierungsschritte sind im Anhang (Tabelle (Anhang) 2 und Tabelle (Anhang) 3) aufgelistet. In jedem Fall war die Modellgüte über den Validationszeitraum schlechter als über den Kalibrationszeitraum.

Letztendlich konnten durch das Modell die Wasserstanddaten am dritten Piezometer in Kombinationen mit den Bromiddaten am besten abgebildet werden. Abbildung 5 zeigt die Modellierung des Wasserstands über den gesamten Zeitraum. Die bestimmten Parameter und die dazugehörigen Gütemaße sind in Tabelle 2 aufgelistet. Das Modell bildet die Dynamik des Systems gut ab. Die Dynamik des Wasserstands während des Validierungszeitraums wird ebenfalls gut abgebildet. Sobald der Wasserstand unter die Bodenoberfläche sinkt, kommt es zu einem vergleichsweise schnellen Abfall. Starke Regenfälle oder der Füllvorgang führen zu einem rapiden Anstieg des Wasserstandes im System. Allerdings tritt der Abfall des Wasserstands bei Erreichen der Bodenoberfläche in Zyklus 2 und 4 verzögert auf. In Zyklus 3 fällt er zu früh ab. Insgesamt lässt sich auch der Überstand gut abbilden. Lediglich in Zyklus 2 und 3 sowie 3 und 4 wird durch das Modell gut abgebildet.

		Manuell			
	Rosetta	(Single Porosity)		Manuell (Hysteresis)	ML-Methode
θ [-]	0.0515		0	0.015	0.015
θ[-]	0.3763		0.6	0.36	0.35937
α [1/m]	3.39		0.9	6	5.9917
n [-]	4.1447		2	2	1.8079
Ks [m/min]	0.0086		0.005	0.005	0.01
1[-]	0.5		0.5	0.5	0.5
θ[-]	-		-	0.36	0.35937
θ[-]	-		-	0.32	0.3162
α [1/m]	-		-	2	2
KsW [m/min]	-		-	0.005	0.01
R ²	-		0.54	0.82	0.84
RSME	-	0.	00972	0.00472	0.00438
Massenbilanzfehler [%]	-		3.76	2.29	5.84

Tabelle 2: Ergebnisse der bodenhydraulischen Parameter von Rosetta, der manuellenAnpassung und der inversen Optimierung mit der Marquart-Levenberg-Methode.



Abbildung 5: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des dritten Piezometers nach inverser Optimierung der Parameter des van-Genuchten-Mualem-Modells mit Hysterese mit der Marquart-Levenberg-Methode; RSME=0.00438; $R^2=0.84$.

Aus den während der Modellierung bestimmten Parametern lassen sich mit RETC die beiden Retentionskurven abbilden. Der Vergleich mit den im Labor bestimmten Retentionskurven zeigte erhebliche Unterschiede auf. Die im Labor bestimmten Wassergehalte beider Kurven setzen deutlich höher an als die durch die Optimierung mit HYDRUS-1D invers Bestimmten. Der Wassergehalt (0.359) der mit HYDRUS-1D optimierten Entwässerungskurve stimmt dagegen mit der in Maillard *et al.* (2016) angegebenen Gesamtporosität des Systems (0.35) und mit dem durch die Pedotransferfunktion bestimmten Startwert (0.376) vergleichsweise gut überein. Die invers bestimmte gesättigte hydraulische Leitfähigkeit (0.01 m/min) ist deutlich höher als die im Labor bestimmten gesättigten hydraulischen Leitfähigkeiten am "Einlass" (0.005) und am "Auslass" des Systems (0.006).

Der Verlauf der im Labor gemessenen Entwässerungskurve und der Modellierten stimmt vergleichsweise gut überein (s. Abbildung 6). Der Verlauf der Bewässerungskurve dagegen unterscheidet sich maßgeblich von der im Labor bestimmten.



Abbildung 6: Vergleich der mit RETC errechnete Retentionskurven aus den mit HYDRUS-1D bestimmten bodenhydraulischen Parametern, sowie der im Labor gemessenen Retentionskurven.

5.2 Bromid, Pflanzenaufnahme und Dispersivität

Die inverse Modellierung der Dispersivität sowohl direkt in Kombination mit dem Wasserstand oder auch separat im Anschluss, ergab ziemlich hohe Werte und die Modellgüte war vergleichsweise schlecht (s. Tabelle (Anhang) 2 und Tabelle (Anhang) 3). Darüber hinaus konnten die Tracerdurchbruchskurven für Bromid nicht gut abgebildet werden. In Abbildung 7 sind die Tracerdurchbruchskurven aus der simultanen Anpassung der bodenhydraulischen Parameter und der Dispersivität an den Wasserstand des dritten Piezometers und der Bromidkonzentrationen im Auslass dargestellt.



Abbildung 7: Modellierte (schwarz) und gemessene (rot) Tracerdurchbruchskurven für Bromid.

Durch das Abschneiden der ersten Minuten der Tracerdurchbruchskurve und der schrittweisen Veränderung des Extinktionskoeffizienten konnte die Dispersivität deutlich besser bestimmt werden (s. Tabelle 3 und Tabelle (Anhang) 4). Bei einer invers bestimmten Dispersivität von 0.81119 und einem Extinktionskoeffizienten von 1 konnte die beste Modellgüte für die Modellierung des Bromiddurchbruchs erzielt werden. Der bestimmte Wert ist immer noch ca. vier Mal höher als der von Vanderborght und Vereecken (2007) angegebene Wertebereich (1-20) für Sediment mit vergleichbaren Eigenschaften (s. Kapitel 4.2.4).

Extinktions-	Dispersivität	DMSE	D2	Kumulative Pflanzenaufnahme	Kumulative Pflanzenaufnahme
KUEIIIZIEIII	[111]	KNISE	K-	[g/111-]	
0.4	1.0506	0.1297	0.980	1.6643	11.98296
0.5	1.1166	0.0999	0.984	2.0716	14.91552
0.6	1.0405	0.0767	0.982	2.4766	17.83152
0.8	0.91782	0.0492	0.977	3.2666	23.51952
1	0.81119	0.0422	0.969	4.0291	29.00952
1.2	0.73878	0.0445	0.963	4.7626	34.29072
1.5	0.68056	0.0500	0.956	5.8076	41.81472
2	0.61564	0.0553	0.951	7.4133	53.37576

Tabelle 3: Ergebnisse der schrittweisen Veränderung des Extinktionskoeffizieten und der im Anschluss invers optimierten Dispersivität.

Die Modellierung der Dynamik ergab einen stufenartigen Konzentrationsverlauf, verursacht durch einen Anstieg der Konzentration am unteren Rand während der Dränage gefolgt von einer kaum merklichen Konzentrationsänderung (s. Abbildung 8). Auffällig war auch, dass die Konzentration am unteren Rand während des ersten Füllvorgangs nicht anstieg. Insgesamt konnte der Konzentrationsverlauf über den gesamten Zeitraum gut abgebildet werden, lediglich die Bromidkonzentrationen während der vierten Dränage im Validierungszeitraum konnten nicht gut dargestellt werden. Das zeigt sich auch bei einer zeitlich höher aufgelösten Betrachtung der einzelnen Dränagen (s. Abbildung 9). Die modellierten Tracerdurchbruchskurven für Bromid zeigen den Verlauf einer Sättigungskurve, der die gemessenen Bromiddurchbruchskurven im Auslass insgesamt nicht gut beschreibt. Es lässt sich auch erkennen, dass das Tailing der gemessenen Durchbruchskurven durch das Modell besser beschrieben werden kann.

Die Berechnung der Tiefenprofile im Modell ergab, dass die Konzentration im Sediment mit der Tiefe deutlich zunahm. Das zeigt sich sowohl in dem erstellten Konzentrationsprofil (s. Abbildung (Anhang) 2) als auch in den festgelegten Sedimentschichten (s. Tabelle 4). Die im Labor gemessenen Bromidkonzentrationen zeigten dagegen höhere Konzentrationen in den oberen Sedimentschichten des Systems (s. Tabelle 4).



Abbildung 8: Konzentrationsverlauf des konservativen Tracers Bromid am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum (RSME = 0.0442, $R^2 = 0.969$).



Abbildung 9: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des konservativen Tracers Bromid; gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da.

	mod. Konzentration	gem. Konzentration	Messunsicherheit
Tiefe [cm]	[mg/kg]	[mg/kg]	[mg/kg]
1-10	22.55	33.14	2.33
11-20	22.78	33.14	2.33
21-31	23.05	12.97	4.25
31-40	23.29	12.97	2.33

Tabelle 4: Vergleich der modellierten und gemessenen Bromidkonzentrationen in verschieden Sedimenttiefen.

5.3 Uranin

Die Modellierung von Uranin als konservativem Stoff führte zu keiner guten Übereinstimmung zwischen dem modellierten Tracerdurchbruch und dem Gemessenen (s. Tabelle 5). Durch die Einführung eines Abbaukoeffizienten erster Ordnung, der aus der Halbwertszeit der Photolyse errechnet wurde, konnte das Modell die gemessenen Uraninkonzentrationen besser abbilden (s. Tabelle 5). Die inverse Optimierung des Parameters führte zu einer weiteren Verbesserung des Modells. Durch die Hinzunahme der linearen Gleichgewichtssorption als weiteren Prozess und der inversen Optimierung des K_d-Wertes, konnte die beste Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen Tracerkonzentrationen im Auslass erzielt werden (s. Tabelle 5). Die Verwendung der kalibrierten Parameter im Validationszeitraum hatte in jedem Fall eine Verschlechterung der Modellgüte zur Folge (s. Tabelle 5). Die derart Halbwertszeit des Tracers ist höher als der in der Literatur angegebene Wert für die photolytische Transformation (s. Tabelle 5).

	1.Schritt (konservativ)	2. Schritt (Photolyse)	3. Schritt (Abbau)	4. Schritt (Sorption + Abbau)	
Dispersivität [m]	0.811	0.811	0.811		0.811
K _d [l/kg]	-	-	-		0.112
Halbwertszeit [d]	-	0.5	3.679		5.746
R ² (Kalibration)	-	-	0.859		0.918
RSME (Kalibration)	-	-	6.264		0.813
R ² (Validation)	0.271	0.0005	0.024		0.376
RSME (Validation)	98.65	16.6	12.010		7.643

Tabelle 5: Ergebnisse der schrittweisen Anpassung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit für den reaktiven Tracer Uranin.

Der Verlauf der Uraninkonzentrationen am unteren Rand über den gesamten Zeitraum konnte durch das Modell gut wiedergegeben werden. Das Modell zeigte ebenfalls keinen Anstieg während des ersten Füllvorgangs (s. Abbildung 10). Die Konzentrationen stiegen mit jeder Dränage an und fielen dann langsam ab. Die Konzentrationen im Validierungszeitraum während der vierten Dränage konnten nicht durch das Modell beschrieben werden.

Die Dynamik der einzelnen Tracerdurchbruchskurven konnte auch im Fall des Uranins nicht abgebildet werden. Auch hier zeigt die Kurve den Verlauf einer Sättigungskurve, während in den gemessenen Uraninkonzentrationen zuerst ein starker Abfall in der Konzentration gefolgt von einem leichten Anstieg zu beobachten ist. Das Modell konnte das Tailing der ersten Dränage gut abbilden, überschätzte die beiden Folgenden und unterschätzte die Letzte deutlich. Sowohl das Tiefenprofil (s. Abbildung (Anhang) 3) als auch die errechnete Konzentration in den einzelnen Sedimentschichten (s. Tabelle 6) ergab keine großen Konzentrationsunterschiede mit der Tiefe. Der Konzentrationsverlauf zeigt leicht höhere Werte an der Oberfläche, fällt dann zunächst ab und steigt ab einer Tiefe von 0.15 m wieder an. Die gemessen Uraninkonzentrationen in den Sedimentschichten ergeben ebenfalls einen leichten Konzentrationsunterschied. Die modellierten Konzentrationen im Sediment liegen in jeder Sedimentschicht deutlich niedriger als die Gemessenen (s. Tabelle 6).



Abbildung 10: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Uranin am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (Schritt 4) (RSME= 7.643, R^2 =0.376).



Abbildung 11: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des reaktiven Tracers Uranin nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (Schritt 4); gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da.

Tabelle 6: Vergleich der modellierten und gemessenen Uraninkonzentrationen in verschieden Sedimenttiefen.

	Konzentration im	gem. Konzentration	
Tiefe [cm]	Modell [µg/kg]	[µg/kg]	Messunsicherheit [µg/kg]
1-10	2.34	5.04	0.62
11-20	2.20	5.04	0.62
21-31	2.36	6.50	2.33
31-40	2.71	6.50	0.62

5.4 Sulforhodamin B

Die Berücksichtigung der linearen Gleichgewichtssorption und die inverse Optimierung des K_d-Werts führte zu einer deutlichen Verbesserung des Modellergebnisses im Vergleich zu dem konservativen Modelllauf. Die Ergebnisse der einzelnen Modellschritte sind in Tabelle 7 dargestellt. Die Hinzunahme eines aus der Halbwertszeit der Photolyse des Tracers berechneten Abbaukoeffizienten erster Ordnung konnte das Modell zudem weiter verbessern. Durch eine inverse Modellierung beider Parameter konnte der beste Modelllauf erzielt werden. Die Validierung mit den zuvor kalibrierten Parametern führte in jedem Fall zu einer Verschlechterung der Modellgüte (s. Tabelle 7). Die so bestimmte Halbwertszeit liegt deutlich niedriger als die des Uranins, aber höher als der in der Literatur angegebene Wert für die Photolyse von Sulforhodamin B (s. Tabelle (Anhang) 1).

			3. Schritt	4. Schritt
	1.Schritt	2. Schritt	(Sorption +	(Sorption +
	(konservativ)	(Sorption)	Photolyse)	Abbau)
Dispersivität [m]	0.811	0.811	0.811	0.811
KD [l/kg]	-	7.115	0.628	0.364
Halbwertszeit [d]	-	-	34	26.179
R ² (Kalibration)	-	0.679	0.694	0.702
RSME (Kalibration)	-	4.821	4.366	3.93
R ² (Validation)	0.569	0.403	0.432	0.45
RSME (Validation)	142.1	11.06	9.733	6.618

Tabelle 7: Ergebnisse der schrittweisen Anpassung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit für den reaktiven Tracer Sulforhodamin B.

Der modellierte Konzentrationsverlauf am unteren Rand kann die gemessenen Konzentrationen insgesamt gut wiedergeben (s. Abbildung 12). Das Modell zeigt einen Anstieg während jeder Dränage, gefolgt von einem leichten Abfall bis zur nächsten Dränage. Während des ersten Füllvorgangs, wie auch bei den anderen Tracern zu sehen war, kommt es zu keinem Anstieg der Konzentration am unteren Rand. Das Modell bildet die Konzentrationen im Validierungszeitraum während der Dränage gut ab.

Die einzelnen Tracerdurchbruchskurven werden durch das Modell nicht gut beschrieben. Das Modell zeigt den Verlauf einer Sättigungskurve, wohin gegen die gemessenen



Abbildung 12: Konzentrationsverlauf des reaktiven Tracers Sulforhodamin B am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (Schritt 4) (RSME= 6.618, R^2 =0.45).

Durchbruchskurven einen Konzentrationspeak mit einem leichten Anstieg im Tailing aufweisen (s. Abbildung 13). Obwohl das Modell den Konzentrationsverlauf am unteren Rand insgesamt gut abbildet (s. Abbildung 12), ist die Übereinstimmung der gemessenen und der berechneten Tracerdurchbruchskurven im Verlauf der vierten Dränage des Systems nicht zufriedenstellend.

Das errechnete Konzentrationsprofil für Sulfrorhodamin B zeigt höhere Konzentrationen an der Sedimentoberfläche, gefolgt von einem leichten Abfall der Konzentrationen und dann einem erneuten Anstieg zum unteren Rand (s. Abbildung (Anhang) 4). Der Vergleich der errechneten Konzentrationen mit den gemessenen Konzentrationen in den jeweiligen Sedimentschichten ergibt (s. Tabelle 8), dass die gemessenen Konzentrationen deutlich höher liegen. Die Messungen zeigen ebenfalls höhere Konzentrationen in den oberen Sedimentschichten als die Modellierten.

Tiefe [cm]	Konzentration im Modell [μg/kg]	gem. Konzentration [µg/kg]	Messunsicherheit [µg/kg]	
1-10	6.67	33.24	16.41	
11-20	5.70	33.24	16.41	
21-31	5.44	18.14	10.17	
31-40	5.79	18.14	16.41	

Tabelle 8: Vergleich der modellierten und gemessenen Konzentrationen des reaktiven Tracers Sulforhodamin B in verschieden Sedimenttiefen.



Abbildung 13: Gemessener (schwarz) und modellierter (rot) Tracerdurchbruch des reaktiven Tracers Sulforhodamin B nach inverser Optimierung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (Schritt 4); gekreuzte Datenpunkte stellen die Daten innerhalb der weggelassenen 25 min da.

5.5 S-Metolachlor

Die verwendeten Parameterwerte nach Shaner et al. (2006) für den K_d-Wert (1.98 l/kg) und die Halbwertszeit (28 d) resultieren in einer besseren Übereinstimmung der modellierten mittleren Konzentrationen und Frachten gegenüber dem reinen konservativen Transport (vgl. Tabelle 9 und Tabelle 10). Die manuell sukzessive Anpassung der beiden Parameterwerte (K_d=0.095 l/kg; Halbwertszeit=10 d) anhand der mittleren gemessenen Frachten ermöglichte eine noch weitere Verbesserung der Modellgüte (s. Tabelle 11). In Abbildung 14 ist der Konzentrationsverlauf am unteren Rand abgebildet. Es zeigt sich, wie bereits bei den Tracern gesehen werden konnte, dass es erst durch die Dränage zu einem Anstieg der Konzentrationen kommt. Wie auch bei den reaktiven Tracern kommt es nach der Dränage zu einem stetigen Abfall der Konzentrationen. Die gemessenen Konzentrationen des Pestizids zeigen, dass in den oberen Sedimentschichten eine höhere Konzentration vorliegt (s. Tabelle 12). Diese können jedoch durch das Modell nicht abgebildet werden. So zeigt sowohl das Konzentrationsprofil (s. Abbildung (Anhang) 5) als auch die modellierten Konzentrationen im Sediment einen starken Abfall mit der Tiefe.

Tabelle 9: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und Frachten des Pestizids S-Metolachlor nach einem konservativen Modelllauf.

	1. Dränage	2. Dränage	3. Dränage	4. Dränage	RSME	
Gemessene Fracht [mg]	12.96	15.38	11.31	20.11		
Modellierte Fracht [mg]	32.41	64.20	94.42	110.61		66.82
Gemessene Konz. [µg/l]	87.21	111.98	66.90	111.72		
Modellierte Konz. [µg/l]	218.07	465.47	558.62	614.30		398.9

Tabelle 10: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und Frachten des Pestizids S-Metolachlor nach einem Modelllauf mit den Parameterwerten $(K_d=1.98 \ l/kg; Halbwertszeit=28 \ d)$.

	1. Dränage	2. Dränage	3. Dränage	4. Dränage	RSME
Gemessene Fracht [mg]	12.96	15.38	11.31	20.11	
Modellierte Fracht [mg]	0.03	0.23	1.11	3.57	13.91
Gemessene Konz. [µg/l]	87.21	111.98	66.90	111.72	
Modellierte Konz. [µg/l]	0.02	1.63	6.56	19.84	89.25

Tabelle 11: Vergleich der modellierten und gemessenen mittleren Konzentrationen und Frachten des Pestizids S-Metolachlor mit den manuell sukzessiv angepassten Parameterwerten $(K_d=0.095 \ l/kg; Halbwertszeit=10 \ d).$

	1. Dränage 2. Dränage 3. Dränage		4. Dränage	RSME	
Gemessene Fracht [mg]	12.96	15.377	11.307	20.11	
Modellierte Fracht [mg]	12.88	15.66	14.27	15.97	2.55
Gemessene Konz. [µg/l]	87.21	111.98	66.9	111.72	
Modellierte Konz. [µg/l]	86.65	113.52	84	88.72	14.35



Abbildung 14: Konzentrationsverlauf des Pestizids S-Metolachlor am unteren Rand des Modells über den gesamten Zeitraum nach manuell sukzessiver Anpassung des K_d -Wertes und der Halbwertszeit (RSME=14.35).

Tabelle	12:	Vergleich	der	modellierten	und	gemessenen	Konzentrationen	des	Pestizids	<i>S</i> -
Metolac	hlor	in verschie	eden	Sedimenttiefe	n.					

Tiefe [cm]	Konzentration im Modell [µg/kg]	gem. Konzentration [µg/kg]	Messunsicherheit [µg/kg]
1-10	13.81	24.05	-
11-20	13.84	-	-
21-31	15.43	1.95	-
31-40	18.07	-	-

5.6 Stoffbilanzen nach Abschluss der Modellierung

Am Ende der Modellierung wurden Massenbilanzen für die Tracer und das Pestizid erstellt, um sie mit den Stoffbilanzen von Maillard et al. (2016) zu vergleichen. Die einzelnen Kompartimente sind Ausfluss, Sediment und gegebenenfalls Pflanzen und kumulativer Abbau erster Ordnung. Bei der Berechnung der einzelnen Kompartimente fiel auf, dass nur ein Teil der in das Modell eingegebenen Masse der Stoffe innerhalb der Kompartimente des Modells

wiedergefunden werden konnte. Dadurch lässt sich die Stoffbilanz des Modells nicht quantitativ mit der Stoffbilanz in der Messung vergleichen.

Für Bromid ergibt die errechnete aufgenommene Bromidmenge durch die Pflanzen einen Wert von 29 g. Der in den Pflanzen gemessene Wert beträgt 90.3 ± 110 g (Maillard et al. 2016). Der errechnete Wert liegt somit innerhalb des Vertrauensbereichs der Messung. Die Berechnung der zurückgebliebenen Bromidmenge im Modell ergab 143.8 g und lag damit über der im Sediment bestimmten Bromidmenge. Die kumulative Bromidmenge liegt bei 79 g und damit etwas unter der gemessenen Bromidmenge (96.1 g). Insgesamt konnten im Modell nur 251.8 g der eingegebenen 310 g wiedergefunden werden.

Für die reaktiven Tracer und das Pestizid wurde die Pflanzenaufnahme nicht berücksichtigt. Die kumulative Masse im Ausfluss wurde von dem Modell für jeden Stoff unterschätzt. Für Uranin und Sulforhodamin B wurde die zurückgebliebene Menge im Sediment unterschätzt, im Fall von S-Metolachlor jedoch deutlich überschätzt.

		Applizierte Masse	Ausfluss	Pflanzen	Sediment	Wiedererhalt	Abbau 1. Ordnung	Massen- bilanzfehler Modell
BR	Messung [g]	310.6	96.1	93	115.4	304.5	-	-
	Modell [g]	310.6	79.0	29.0	143.8	251.8	-	58.8
UR	Messung [mg]	200	15.1	1.6	31.8	48.5	-	-
	Modell [mg]	200.00	5.2	0.0	21.0	26.2	135.1	38.7
SRB	Messung [mg]	400.0	19.6	14.5	139.0	173.1	-	-
	Modell [mg]	400.0	8.5	0.0	132.9	141.4	106.9	151.6
S-Met	Messung [mg]	1200.0	59.8	1.7	62.5	124.0	-	-
	Modell [mg]	1200.0	45.8	0.0	124.3	170.1	551.5	478.4

Tabelle 13: Vergleich der Massenbilanz im Modell und der Massenbilanz in den gemessenen Daten (Maillard et al. 2016) für Bromid (BR), Uranin (UR), Sulforhodamin B (SRB) und S-Metolachlor (S-Met).

6 Diskussion

6.1 Hydraulik

6.1.1 Anfangs- und Randbedingungen

Die Hydraulik des Systems ließ sich durch die Modellierung mit HYDRUS-1D insgesamt gut abbilden und bestätigt damit die Erkenntnisse vorangegangener Arbeiten (s. Kapitel 2.4.4). Die Besonderheit dieser Arbeit bestand darin, einen Feldversuch im Batch-Modus über einen Zeitraum von 12 Wochen zu modellieren. Eine Herausforderung war hierbei die Auswahl geeigneter Randbedingungen, um die Komplexität des Systems über einen vergleichsweise langen Zeitraum ausreichend abzubilden.

Bei der Modellierung wurde angenommen, dass das modellierte System zu Beginn der Modellierung kein Wasser und keine Tracer enthielt. Die Wassermenge, die zur Füllung des Systems verwendet wurde, war aber auf das gesamte System bezogen und nicht nur auf die Sandschicht, indem ein initialer Wasserstand an der Oberfläche von -0.4 m und 0 m am unteren Rand festgelegt wurde. Somit liegt der Wasserstand direkt am unteren Rand an. Da das Modell eine lineare Verteilung zwischen dem Wert am oberen Rand und dem am unteren Rand annimmt, ist der Porenraum nach oben hin trotzdem mit Wasser gefüllt. Es ist somit anzunehmen, dass das Modell den Wasserstand zu Beginn überschätzt, was auch mit den Ergebnissen der Handmessungen in diesem Zeitraum übereinstimmt (s. Kapitel 5.1).

Auffällig war, dass der Abfall des Wasserstands über den gesamten modellierten Zeitraum zeitlich verfrüht oder verzögert gegenüber dem gemessenen Wasserstand auftritt. Wie schnell der Wasserüberstand durch das Modell abgebaut wird, ist von der Menge des überstehenden Wassers und der aktuellen Verdunstung abhängig und kann durch eine Optimierung der bodenhydraulischen Parameter nicht direkt verbessert werden. Lediglich der gesättigte Wassergehalt hat darauf einen Einfluss, da er die Wasserspeicherkapazität in dem System beeinflusst und damit auch, wie hoch der Wasserstand nach dem Füllvorgang oder starken Niederschlagsereignissen ansteigt. In dem Modellaufbau wurde angenommen, dass sich der gesättigte Wassergehalt in dem System über den Zeitraum von 12 Wochen nicht ändert. Durch das Wurzelwachstum oder in geringerem Ausmaß durch das Wachstum von Biofilmen könnte sich die effektive Porosität des Systems geändert haben (s. Kapitel 2.2). Der Clogging-

Prozesses bzw. eine zeitlich variable Porosität ist Gegenstand aktueller Forschung und bislang nicht in HYDRUS-1D implementiert (s. Kapitel 2.4.2 und 2.4.3).

Der verzögerte bzw. verfrühte Abfall des modellierten Wasserstands resultiert in erster Linie aus der Ungenauigkeit in der Berechnung der aktuellen Verdunstung. Um die stündliche potentielle Verdunstung an die Aktuelle anzugleichen, wurde die Zeitreihe mit einem Faktor reduziert. Die aktuelle Verdunstung wird dabei immer noch überschätzt. Aufgrund des Wasserüberschusses während der Anfangsphase der Modellierung, kann die leicht überschätzte aktuelle Verdunstung diesen Überschuss ausgleichen. Darüber hinaus wird bei der Berechnung die zeitliche Variabilität im Unterschied zwischen potentieller und aktueller Evapotranspiration nicht berücksichtigt. Es wird angenommen, dass die beiden Zeitreihen in einem linearen Bezug zu einander stehen. Es existieren diverse regionale Verdunstungsformeln zur Berechnung der aktuellen und potentiellen Verdunstung (Kadlec & Wallace 2009; McMahon et al. 2013). Ein weiterer Ansatz wäre es mehrere solcher Verdunstungsformeln zu testen, um sich so der aktuellen Verdunstung des Systems weiter anzunähern. Mit regionalen Verdunstungsformeln kann die aktuelle Verdunstung in dem System allerdings nur näherungsweise berechnet werden (McMahon et al. 2013). Es ist daher fraglich, ob durch den Ansatz tatsächlich ein besseres Ergebnis erzielt werden könnte.

Im Weiteren war in der Wasserstandmessung auffällig, dass der Wasserstand oft auf einen bestimmten Wert rasant abfiel und dann konstant blieb, bis es durch Niederschlag oder Füllvorgang zu einem erneuten Anstieg in dem System kam. Der Grund liegt im Wechsel zwischen Sand und Kiesschicht. Solange der Wasserstand innerhalb der Sandschicht liegt, kann durch kapillaren Aufstieg immer weiter Wasser in die Verdunstungszone an der Oberfläche nachgeliefert werden (Schreiber 2012). Fällt der Wasserstand erst einmal in die Kiesschicht ab, kann Wasser aufgrund der Wirkung nur noch in Form von Wasserdampf an die Oberfläche gelangen. Das führt letztendlich auch zu einer Verringerung der Verdunstung. Die Kiesschicht als solche wurde in dem Modell nicht berücksichtigt. Allerdings konnte durch die Einführung des Parameters hCritA ein weiteres Abfallen des Wasserstandes verhindert werden.

Der Parameter dient der Umrechnung der potentiellen in die aktuelle Verdunstung (s. Kapitel 4.2.2). Der Wert für hCritA musste für die Modellierung des ersten Piezometers 0.05 m nach oben verschoben werden. Daraus lässt sich ableiten, dass die Kiesschicht am "Einlass" des Systems höher liegen und die Sandschicht eine geringere Mächtigkeit haben könnte. Schreiber (2012) dokumentierte, dass die Kiesschicht geneigt ist und am "Einlass" eine Mächtigkeit von 0.05 m und am Auslass eine Mächtigkeit von 0,2 m besitzt. Eventuell kam es dort bei der

Konstruktion des Systems zu Ungenauigkeiten in den Schichttiefen. Eine weitere Möglichkeit wäre an dieser Stelle, die Einführung einer Kiesschicht am unteren Rand. Über diese Kiesschicht könnte überprüft werden, ob wirklich der Wechsel in den bodenhydraulischen Eigenschaften zwischen Sand und Kies für den gleichbleibenden Wasserstand am unteren Rand verantwortlich ist.

6.1.2 Bodenhydraulische Parameter und Hysterese

Es ist anzunehmen, dass durch das verzögerte bzw. verfrühte Abfallen des Wasserstandes auch die inverse Bestimmung der Parameter durch HYDRUS-1D schwieriger wird, da beide Kurven nicht direkt übereinanderliegen. Auffällig war, dass der gesättigte Wassergehalt relativ gut mit dem durch die Pedotransferfunktion berechneten Wasserstand und der im Feld bestimmten Gesamtporosität übereinstimmte. Indem alle Ein-und Ausgangsgrößen in der Wasserbilanz bestimmt und in HYDRUS-1D eingegeben werden konnten, führt die inverse Modellierung vermutlich eher zu einer Bestimmung der Gesamtporosität als zur Bestimmung der Porosität der Sandschicht. So zeigen die beiden im Labor bestimmten Retentionskurven deutlich höhere Werte für den gesättigten Wassergehalt. Dies kann aber auch durch Messunsicherheiten in der Probenahme und bei der Messung der Retentionskurven erklärt werden. Allgemein lassen sich Labormessungen nur bedingt mit den Bedingungen im Feld vergleichen (s. Kapitel 2.2).

Das schnelle Abfallen nach Absinken des Wasserstands unter die Oberfläche und der starke Anstieg nach Niederschlägen konnte durch das Modell gut abgebildet werden. Vor allem die Einführung der Hysterese brachte insgesamt eine deutliche Verbesserung des Modellergebnisses. Die Parameter a und n der Entwässerungskurve bestimmen maßgeblich das schnelle Abfallen des Wasserstands. Der Parameter α steht in Beziehung zum Lufteintrittspotential, also dem Matrixpotential bei dem die Luft zuerst eintritt (Radcliffe & Šimůnek 2010). Kleine Werte für α bedeuten, dass der Lufteintrittsbereich der Retentionskurve relativ gesehen breiter ist. Der Parameter n bestimmt die Steigung der Retentionskurve. Hohe Werte für n ergeben eine besonders starke Steigung (Radcliffe & Šimůnek, 2010). Für einen breiteren Lufteintrittsbereich der Bewässerungskurve spricht, dass der Parameter α_w durch das Modell kleiner eingeschätzt wird. Dadurch wird insgesamt bei der Infiltration weniger Wasser benötigt, um das System zu sättigen. Das wird auch in dem niedrigeren invers bestimmten Wassergehalt für die Bewässerungskurve deutlich. Die modellierte und die gemessene Bewässerungskurve unterscheiden sich deutlich (s. Kapitel 5.1). Da die Art der Bewässerung des Sediments im Labor sich maßgeblich von den Bedingungen im Feld unterscheidet, kann es auch zu unterschiedlichen Verläufen in der Hysterese kommen (s. Kapitel 2.2).

Auch wenn die invers bestimmte, gesättigte hydraulische Leitfähigkeit relativ gut mit den im Labor bestimmten gesättigten hydraulischen Leitfähigkeiten übereinstimmt, ist eine eindeutige Bestimmung der hydraulischen Leitfähigkeit in dem System nicht möglich. In dem tatsächlichen System existieren drei unterschiedliche hydraulische Leitfähigkeiten, die in dem Modell in einem Parameter zusammengeführt werden. Dabei sind die hydraulische Leitfähigkeit im Sand, die in der Kiesschicht sowie die hydraulische Leitfähigkeit des Rohrs am Systemauslass zu unterscheiden. Letztere wird wohl die Leitfähigkeit des Systems während der Dränage maßgeblich beeinflussen. Bei der Modellierung des Wasserstands spielt die gesättigte hydraulische Leitfähigkeit eine untergeordnete Rolle. Der Einfluss der hydraulischen Leitfähigkeit hat hauptsächlich einen Einfluss auf die Dränage des Systems. Durch die Vorgabe der gemessenen ausgeflossenen Konzentration lässt sich vielleicht auch erklären, weshalb die Kombination der Wasserstanddaten mit der gemessenen Bromidkonzentration im Auslass eine Verbesserung der Hydraulik erzielte.

Die Kiesschicht hat nicht nur einen Einfluss auf die inverse Bestimmung der gesättigten hydraulischen Leitfähigkeit, sondern natürlich auch auf die inverse Bestimmung der Dispersivität. Die invers bestimmte Dispersivität weicht deutlich von vergleichbaren Dispersivitätswerten in solchen Systemen ab (s. Kapitel 4.2.4 und 5.2). Das System wird eindimensional unter der Annahme betrachtet, dass die Hauptfließrichtung eindimensional ist. Indem der Ausfluss an einem Punkt gesammelt wird, ergeben sich für die Tracer im System jedoch unterschiedlich lange Fließwege. Zudem müssen Wasser und Stoff zunächst noch die Kiesschicht durchlaufen. Die bestimmte Dispersivität ist daher weniger als die tatsächliche Dispersivität der Sandschicht, sondern eher als die effektive Dispersivität des gesamten Systems anzusehen.

6.2 Modellfehler in der Stoffbilanz

Am Ende der Modellierung konnte innerhalb des Modells nur ein Teil der in das Modell eingegebenen Masse der Stoffe wiedergefunden werden. Da dies für jeden eingebrachten Stoff zutrifft, wenn auch in unterschiedlichem Maße, ist davon auszugehen, dass es sich hierbei um einen systemischen Fehler im Modellaufbau handelt. In dem Modell wurden bei der Analyse alle Komponenten, wie kumulative Menge im Abfluss, kumulative Menge in den Pflanzen, zurückgebliebene Menge im Modell und gegebenenfalls kumulativ abgebaute Menge, berücksichtigt. Somit ist vorliegend ein Fehler bei der Eingabe der Stoffe in das Modell anzunehmen.

Da sich die Konzentrationen der Tracer am unteren Rand gut abbilden lassen, könnte der Fehler in der Berechnung der Flusskonzentrationen liegen, der sowohl für die eingegebenen als auch die gemessenen Konzentrationen im Auslass greifen würde. Unter diesem Aspekt, lassen sich die modellierten Werte nicht quantitativ anhand der Massenbilanzen und der gemessenen Konzentrationen im Sediment vergleichen. Lediglich qualitative Aussagen über die Dynamik können getroffen werden.

6.3 Dynamik der Tracerdurchbruchskurven

Insgesamt lässt sich der Konzentrationsverlauf der Tracer am unteren Rand gut durch das Modell beschreiben. Auffällig war jedoch, dass die Konzentration bei allen eingegebenen Stoffen mit Beginn des Füllvorgangs nicht anstieg. Die Begründung hierfür liegt in den Kapitel 6.1 bereits diskutierten Anfangsbedingungen. So liegt in dem System eine lineare Bodenfeuchteverteilung vor und das System ist zu Beginn nicht ganz leer. Dadurch dringt das mit Tracer belastete Wasser nicht vollständig bis nach unten durch. Offenbar reichte die Diffusion als Prozess über einen Zeitraum von zwei Wochen nicht aus, um einen Konzentrationsanstieg zu bewirken. So zeigt sich auch im Fall des konservativen Tracers Bromid, dass sich die Konzentrationen zwischen den einzelnen Dränagen kaum verändern. Die Konzentrationen während der vierten Dränage (bis auf Sulforhodamin B) konnten durch

das Modell nicht gut abgebildet werden. Das könnte zum einen damit zu tun haben, dass die vierte Dränage für die Validierung der optimierten Parameter genutzt wurde. Darüber hinaus könnte aber auch die Hydraulik des Systems während des Validationszeitraums die Ursache dafür sein. So ist in den gemessenen Daten des Wasserstands deutlich zu erkennen, dass der Wasserstand durch Verdunstung vergleichsweise schnell tief abfällt. Durch ein sommerliches Starkregenereignis wird das komplette System aber noch einmal aufgefüllt und die Tracer und das Pestizid nach unten verlagert. Da das Modell diese Dynamik im Wasserstand nicht so gut abbildet, könnte sich das auch direkt auf die Dynamik der Tracer und des Pestizids auswirken.

Die Modellierung lief über einen Zeitraum von 12 Wochen und die Zeitfenster der Dränagephasen, in denen gemessene Konzentrationen vorliegen, sind relativ kurz (ca. 2 - 3 h). Aus diesem Grund ist eine perfekte Übereinstimmung zwischen Modell und Messung nicht zu erwarten.

Die Dynamik der gemessenen Tracerdurchbruchskurven ließ sich weder für Bromid noch für die folgenden reaktiven Tracer abbilden. Das Modell zeigt den klassischen Verlauf einer Sättigungskurve während die gemessenen Kurven einen sehr heterogenen Verlauf zeigen. Dabei ist die Konzentration meist zu Beginn sehr hoch, fällt dann stark ab, um dann wiederum leicht anzusteigen. Für Bromid konnte gezeigt werden, dass das Weglassen der ersten 25 Minuten, eine bessere Abbildung der Dynamik durch das Modell möglich war. Die Tracerdurchbruchskurven der reaktiven Tracer zeigen ein ähnliches Bild und bestätigen, dass die Abtrennung auch hier sinnvoll war.

Dieses Ergebnis legt den Schluss nahe, dass die Kiesschicht ebenfalls für die Dynamik in den gemessenen Tracerdurchbruchskurven verantwortlich ist. In dem Zusammenhang wäre eine zweidimensionale Modellierung des Systems unter Berücksichtigung der Kiesschicht interessant. Eine weitere Möglichkeit wäre die Einführung einer virtuellen Bodenschicht in HYDRUS-1D am unteren Rand des Modells orientiert an Fournel et al. (2013) (s. Kapitel 2.4.4). Damit könnten die Eigenschaften der Kiesschicht und des gedrosselten Abflusses am Auslassrohr zumindest scheinbar berücksichtigt werden und so eventuell die gemessenen Tracerdurchbruchskurven besser abgebildet werden.

Bei der Konstruktion des Systems kann es auch an den seitlichen Rändern zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Sediments und damit zu Randeffekten kommen. Dadurch entstehen präferentielle Fließwege, die Dynamik des Wasser- und Stofftransports maßgeblich beeinflussen können. Präferentielle Fließwege, z.B. im Rahmen eines dualen Porositätsmodells, wurden in dem Modell nicht berücksichtigt, können aber nicht gänzlich ausgeschlossen werden und die Dynamik der Tracer maßgeblich beeinflussen.

6.4 Pflanzenaufnahme und Dynamik von Bromid im Sediment

Durch die Erhöhung der Pflanzenaufnahme anhand der schrittweisen Veränderung des Extinktionsfaktors konnte das Modell die gemessene Bromiddurchbruchskurve besser abbilden. Daraus lässt sich ableiten, dass der Einfluss der Pflanzen bei der Modellierung des Bromids ein entscheidender Faktor sein könnte. Dies bestätigt auch die These von Xu et al. (2004), dass sich Bromid in bepflanzten Systemen nicht wie ein konservativer Tracer verhält. Aufgrund der Ungenauigkeit in der Bestimmung der Konzentration in den Pflanzen und dem Modellfehler beim Wiedererhalt der eingegebenen Bromidkonzentration, lässt sich schwer sagen, ob die modellierte Aufnahmemenge realistisch ist. Der Extinktionskoeffizient fungiert in dem Fall eher als ein Maß für den Anteil der Pflanzen an der Verdunstung und damit ihrer passiven Stoffaufnahme. Es war im Vorfeld der Modellierung schwierig den Anteil der Pflanzen aus den vorhandenen Informationen in dem System richtig abzuschätzen und v.a. die vorhandenen Informationen passend in das Modell zu übertragen. Auf den gezeigten Fotos (s. Kapitel 4.2.2, Abbildung 3) ist zu sehen, dass sich die Vegetation in dem untersuchten Mesokosmos kaum entwickelt. Allerdings kann darüber keine Aussage über die Entwicklung des Wurzelwerks getroffen werden.

Da der Extinktionskoeffizient mit der Marquart-Levenberg-Methode nicht optimiert werden kann, wäre hier die inverse Optimierung mit einem externen Optimierungsalgorithmus interessant gewesen. Xu et al. (2004) konnten zeigen, dass es durch Transpiration und Pflanzenaufnahme zu einer heterogenen Verteilung von Bromid im Boden kommt. Kadlec & Wallace (2009) berichten von vertikalen Transpirationsflüssen und einer Verlagerung von Stoffen aus dem überstehenden Wasser von Feuchtgebieten mit freier Wasseroberfläche ins darunterliegende Sediment. Im Hinblick darauf wäre auch eine Untersuchung der Verteilung des Bromids im System interessant gewesen. Die einzigen Informationen, die über die Verteilung des Bromids Aufschluss sind die bestimmten geben können, Bromidkonzentrationen in den Sedimentschichten. Diese konnten durch das Modell nicht gut abgebildet werden (s. Kapitel 5.2). Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Mesokosmos nur bis zum Ende der vierten Dränage modelliert wurde, aber die Sedimentproben erst eine Woche später entnommen wurden. In dem Zeitraum war es vergleichsweise Trocken und der Wasserstand lag tief (Maillard et al. 2016). Daher könnte es in diesem Zeitraum durch Transpirationsströme oder kapillaren Aufstieg nochmal zu einer Umverteilung des Bromids im System gekommen sein. Darüber hinaus machte der Modellfehler (s. Kapitel 6.2) den Vergleich zwischen modellierter und gemessener Sedimentkonzentrationen nicht möglich.

Wie bereits in Kapitel 6.3 diskutiert, wird der Mesokosmos über einen relativ langen Zeitraum von 12 Wochen modelliert. Detaillierte Systeminformationen liegen aber nur über einen begrenzten Zeitraum vor. Um die Dynamik des Bromids im Sediment besser zu verstehen, wäre

auch die Konzentrationsmessung an definierten Punkten über Saugkerzen interessant gewesen. Dies würde die Modellierung der Bromidkonzentrationen im System ermöglichen.

6.5 Prozesse beim Rückhalt der reaktiven Tracer und des Pestizids

Für die reaktiven Tracer und das Pestizid konnte durch die Einführung der linearen Gleichgewichtssorption und eines Abbaus erster Ordnung eine bessere Übereinstimmung des Modells mit den gemessenen Konzentrationen im Auslass erzielt werden. Dabei konnte festgestellt werden, dass Sulforhodamin B stärker sorbiert als Uranin, was sich mit den im Vorfeld getroffenen Annahmen deckt. Für das Pestizid gestaltete sich die Modellierung schwierig, da hier lediglich die mittleren Konzentrationen und Frachten der jeweiligen Dränagen vorlagen. Durch die von Hand angepassten Parameterwerte konnten die mittleren Frachten im Modell am besten beschrieben werden. Die so ermittelte Halbwertszeit war deutlich höher (10 d) als die von Shaner et al. (2006), was auf einen erhöhten Abbau schließen lässt. Dies ist nicht verwunderlich, da die verwendeten Parameter aus Laborversuchen mit einem lehmigen Sand stammen und vor diesem Hintergrund davon auszugehen ist, dass die Bedingungen in einem variabel gesättigten Mesokosmos sich maßgeblich hiervon unterscheiden. Trotz des Modellfehlers war die ermittelte Konzentration am Ende der Modellierung im Sediment deutlich höher als die Gemessene. Das lässt darauf schließen, dass die von Hand bestimmten Werte, die Sorption des Stoffes überschätzen und den Abbau unterschätzen.

Durch die Berücksichtigung eines Abbaus erster Ordnung konnte das Modellergebnis für beide Tracer verbessert werden. Für Uranin lag die Halbwertszeit im Modell niedriger als für Sulforhodamin B. Die Halbwertszeit für die photolytische Transformation ist für Uranin auch deutlich höher als für Sulforhodamin B. Für beide Tracer wich die invers bestimmte Halbwertszeit deutlich von der Halbwertszeit für die photolytische Transformation ab. Die Abweichung der invers bestimmten Halbwertszeiten von den bekannten für die photolytische Transformation, lässt sich nicht als Indiz für einen mikrobiellen Abbau werten. So kann die Abweichung auch dadurch erklärt werden, dass ein Teil des Wassers und somit der gelösten Tracer sofort ins Sediment infiltriert und somit nicht der photolytischen Transformation erliegt. Der räumliche Unterschied zwischen dem Abbau des Stoffes an der Oberfläche und dem mehr oder weniger konservativen Verhalten in tieferen Sedimentschichten wird durch das Modell
nicht berücksichtigt. Der Abbau wird daher über das gesamte System in einem Koeffizienten gemittelt und dieser an die gemessenen Daten angepasst. In den gemessenen Daten konnte beobachtet werden, dass die Uraninkonzentration im Auslass immer dann am höchsten war, wenn der gemessene Wasserstand ziemlich früh abfiel. Durch ein frühes Abfallen des Wasserstandes wurde die photolytische Transformation vermutlich früher unterbunden und es konnte ein größerer Teil des Tracers wiedergefunden werden. Es lässt sich allerdings auch nicht ausschließen, dass in dem System ein mikrobieller Abbau der Tracer stattfand. Hier wäre die Entwicklung eines prozessorientierten Modells interessant, in dem räumlich unterschiedliche Abbauraten möglich sind. So könnten für den Abbau im Wasserüberstand und den Abbau im Sediment zwei unterschiedliche Abbaukoeffizienten eingeführt werden. Wird nur der Abbau im Überstand angepasst und das Modell kommt zu einem guten Ergebnis, so ist wahrscheinlich, dass es der Hauptprozess die photolytische Transformation ist.

Auch der Einfluss der Sorption lässt sich mit dem gewählten Ansatz nicht eindeutig quantifizieren, da in dem Modell die beiden Parameter allein anhand der Durchbruchskurven bzw. der mittleren Frachten angepasst werden. Dabei wird die Masse des Stoffes nicht berücksichtigt, die noch in dem System zurückbleibt. Somit ist es auch schwer zwischen kinetischer Sorption und Abbau zu unterscheiden. Ersteres wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht näher untersucht. Die Konzentrationen der Tracer und des Pestizids im Sediment sind für die Kalibrierung des Modells leider ungeeignet. Durch den Modellfehler lassen sich die modellierten und gemessenen Konzentrationen nicht vergleichen. Darüber hinaus muss die Konzentration in HYDRUS-1D an einem Punkt im System angegeben werden. Die Konzentration wurde aber über eine Sedimenttiefe von 10 cm gemittelt bestimmt. Dadurch lassen sich die Konzentrationswerte nur näherungsweise mit dem Modell vergleichen und sind für die Kalibration der Modellparameter eher ungeeignet.

Für die Tracer und das Pestizid lagen auch einmal wöchentlich Daten zu Konzentrationen der Tracer und des Pestizids in den Piezometern vor. Diese sind für die Kalibration mit HYDRUS-1D ungeeignet, da sich durch den schwankenden Wasserstand der Punkt an dem die Probe gezogen wurde nicht genau bestimmen lässt. Außerdem spiegeln die Konzentrationen im Piezometer auch nicht die Konzentration an einem Punkt im System wieder. In dem Piezometer findet eine Durchmischung der Konzentrationen in verschiedenen Sedimenttiefen statt, sodass der gemessene Wert nicht einem Konzentrationswert an einem bestimmten Punkt in dem System zugewiesen werden kann. Die Prozesse Sorption und mikrobieller Abbau sind in natürlichen Systemen v.a. von den Wasserqualitätsparametern (pH, Sauerstoffgehalt und Temperatur) und den Eigenschaften des Stoffes selbst abhängig (s. Kapitel 2.1). Einzelne gemessene Wasserqualitätsparameter, wie der pH-Wert, das Redoxpotential und der Sauerstoffgehalt können nicht direkt im Standardstofftransportmodell von HYDRUS-1D berücksichtigt werden und haben keinen Einfluss auf die Sorption und den Abbau in dem Modell. Darüber hinaus wird die Eigenschaft des Stoffes nur auf seinen Diffusionskoeffizienten in wässriger Lösung beschränkt und weitere Stoffeigenschaften wie die Löslichkeit und die Hydrophobizität nicht direkt berücksichtigt.

Eine Möglichkeit wäre an die Modellierung mit HYDRUS-1D noch eine statistische Modellierung anzuschließen, um zu versuchen, Vorhersagen über die Differenz zwischen Messung und Modell an einem Beobachtungspunkt aus den Wasserqualitätsparametern zu treffen. Dafür müssten allerdings eine kontinuierliche Zeitreihe an Konzentrationen und Wasserqualitätsparametern an einem oder mehreren Punkten im System vorhanden sein. Dafür könnten Saugkerzen in das System installiert werden, mit denen Proben an einem Punkt im System gezogen werden und auf die Konzentration der gemessenen Tracer und die Wasserqualitätsparameter analysiert werden.

Außerdem wäre die Modellierung des Systems mit den in HYDRUS-2D/3D implementierten Wetland-Modul, indem eine Vielzahl von Prozessen in Feuchtgebieten berücksichtigt sind, interessant gewesen (s. Kapitel 2.4.2). Die Komplexität dieser Modelle und die Vielzahl an verwendeten Parametern macht die sinnvolle Verwendung dieser Modelle im Nachhinein nur schwer möglich. Dafür braucht es eine genaue Planung des Experiments und der durchgeführten Messungen, um die Vielzahl an benötigten Parameterwerten zu bestimmen und die Unsicherheit bei der Modellierung zu minimieren.

7 Schlussfolgerung

Die Herausforderung der Arbeit bestand darin einen Batch-Mesokosmos über einen Zeitraum von zwölf Wochen mit HYDRUS-1D zu simulieren. Dabei konnte gezeigt werden, dass der Wasserstand und die Hydraulik im beobachteten Mesokosmos gut abgebildet werden können. Entscheidend hierfür war die Auswahl geeigneter Randbedingungen sowie die Einführung der Hysterese. Die Tracerdurchbruchskurven des konservativen Tracers Bromid und der beiden reaktiven Tracer konnten im Detail durch das Modell nicht gut abgebildet werden.

Das Modell war aber in der Lage den Konzentrationsverlauf der Tracer und des Pestizids am unteren Rand wieder zu geben. Hierbei konnte sowohl für das Pestizid als auch für die reaktiven Tracer durch die Berücksichtigung von Sorption und eines Abbaus erster Ordnung eine Verbesserung des Modellergebnisses erzielt werden. Für Bromid konnte gezeigt werden, dass die Stoffaufnahme durch Pflanzen einen entscheidenden Einfluss auf die Dynamik des konservativen Tracers hat. Im Falle der reaktiven Tracer konnte mit dem gewählten Modellansatz keine direkte Abgrenzung der Prozesse photolytische Transformation und mikrobieller Abbau vorgenommen werden. Die Prozesse Sorption und Abbau sind u.a. von den Wasserqualitätsparametern abhängig und in einem so dynamischen System über einen derart langen Zeitraum vermutlich zeitlich variabel. Die zeitliche Variabilität in den Wasserqualitätsparametern konnte in dem Modellansatz nicht berücksichtigt werden.

Um die Modellierung solcher Systeme in Zukunft zu erleichtern, sollten Messungen an definierten Beobachtungspunkten im System durchgeführt werden. In weiterführenden Arbeiten wäre außerdem zu untersuchen, wie sich Änderungen in den Wasserqualitätsparametern auf den Abbau und die Sorption in dem System auswirken. Hierbei wäre auch interessant, ob sich die gemessen Tracerdurchbruchskurven unter einer zweidimensionalen Betrachtung besser modellieren lassen.

Literaturverzeichnis

- Adrados, B., Sánchez, O., Arias, C.A., Becares, E., Garrido, L., Mas, J., Brix, H., Morato, J., 2014. Microbial communities from different types of natural wastewater treatment systems: Vertical and horizontal flow constructed wetlands and biofilters. *Water Research*, 55, pp.304–312.
- Ávila, C., Reyes, C., Bayona, J. M., García, J., 2013. Emerging organic contaminant removal depending on primary treatment and operational strategy in horizontal subsurface flow constructed wetlands : Influence of redox., 47, pp.315–325.
- Basile, A., Ciollaro, G., Coppola, A., 2003. Hysteresis in soil water characteristics as a key to interpreting comparisons of laboratory and field measured hydraulic properties. *Water Resources Research*, 39(12), pp.1–12.
- Beebe, D.A., Castle, J.W., Molz, F.J., Rodgers Jr., J. H., 2014. Effects of evapotranspiration on treatment performance in constructed wetlands: Experimental studies and modeling. *Ecological Engineering*, 71, pp.394–400.
- Beven, K., Freer, J., 2001. Equifinality, data assimilation, and uncertainty estimation in mechanistic modelling of complex environmental systems using the GLUE methodology. *Journal of Hydrology*, 249, pp.11–29.
- Brovelli, A., Malaguerra, F., Barry, D.A., 2009. Bioclogging in porous media: Model development and sensitivity to initial conditions. *Environmental Modelling & Software*, 24(5), pp.611–626.
- Button, M., Rodriguez, M., Brisson, J., Weber, K.P., 2016. Use of two spatially separated plant species alters microbial community function in horizontal subsurface flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 92, pp.18–27.
- Collins, C., Fryer, M., Grosso, A., 2006. Plant Uptake of Organic Chemicals. *Environmental Science & Technology*, 40, pp.45–52.
- Dettenmaier, E.M., Doucette, W.J., Bugbee, B., 2009. Chemical hydrophobicity and uptake by plant roots. *Environmental Science and Technology*, 43(2), pp.324–329.
- Dordio, A. V, Carvalho, A.J.P., 2013. Organic xenobiotics removal in constructed wetlands, with emphasis on the importance of the support matrix. *Journal of Hazardous Materials*, 252–253, pp.272–292.
- Flury, M., Wai, N.N., 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Reviews of Geophysics*, 41(1), p.1001.
- Forquet, N., Wanko, A., Mosé, R., Sadowski, A., 2009. Diphasic modelling of vertical flow filter. *Ecological Engineering*, 35(1), pp.47–56.
- Fournel, J., Forquet, N., Molle, P., Grasmick, A., 2013. Modeling constructed wetlands with variably saturated vertical subsurface-flow for urban stormwater treatment. *Ecological Engineering*, 55, pp.1–8.
- Fuchs, V.J., Gierke, J.S., Mihelcic, J.R., 2007. Hydraulic Model Comparison of Vertical-flow Regimes in Constructed Wetlands. *Water Environment Federation*, pp.1039–1055.
- Gutowski, L., Olsson, O., Lange, J., Kümmerer, K., 2015. Photolytic transformation products and biological stability of the hydrological tracer Uranine. *Science of the Total Environment*, 533, pp.446–453.

- Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kuschk, P., Richnow, H.H., 2009. Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere*, 74(3), pp.349–362.
- Kadlec, R.H., Wallace, S.D., 2009. Treatment Wetlands 2nd ed., Boca Raton: CRC Press.
- Knorr, B., Maloszewski, P., Krämer, F., Stumpp, C., 2016. Diffusive mass exchange of nonreactive substances in dual-porosity porous systems - column experiments under saturated conditions. *Hydrological Processes*, 30(6), pp.914–926.
- Lange, J., Schuetz, T., Gregoire, C., Elsässer, D., Schulz, R., Passeport, E., Tournebize, J., 2011. Multi-tracer experiments to characterise contaminant mitigation capacities for different types of artificial wetlands. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 91, pp.768–785.
- Langergraber, G., Šimůnek, J., 2005. Modeling Variably Saturated Water Flow and Multicomponent Reactive Transport in Constructed Wetlands. *Vadose Zone Journal*, 4(4), pp.924–938.
- Langergraber, G., 2008. Modeling of Processes in Subsurface Flow Constructed Wetlands: A Review. *Vadose Zone Journal*, 7(2), pp.830–842.
- Langergraber, G., Rousseau, D.P.L., García, J., Mena, J., 2009a. CWM1: A general model to describe biokinetic processes in subsurface flow constructed wetlands. *Water Science and Technology*, 59(9), pp.1687–1697.
- Langergraber, G., Giraldi, D., Mena, J., Meyer, D., Peña, M., Toscano, A., Brovelli, A., Korkusuz, E.A., 2009b. Recent developments in numerical modelling of subsurface flow constructed wetlands. *Science of the Total Environment*, 407(13), pp.3931–3943.
- Langergraber, G., Šimůnek, J., 2012. Reactive Transport Modeling of Subsurface Flow Constructed Wetlands Using the HYDRUS Wetland Module. *Vadose Zone Journal*, 11(2), p.14.
- Leibundgut, C., Maloszewski, P., Külls, C., 2009. *Tracers in Hydrology*, 1st ed. Wiley-Blackwell.
- Maillard, E., Lange, J., Schreiber, S., Dollinger, J., Herbstritt, B., Millet, M., Imfeld, G., 2016. Dissipation of hydrological tracers and the herbicide S-metolachlor in batch and continuous-flow wetlands. *Chemosphere*, 144, pp.2489–2496.
- Maloszewski, P., Wachniew, P., Czupryński, P., 2006. Study of hydraulic parameters in heterogeneous gravel beds: Constructed wetland in Nowa Slupia (Poland). *Journal of Hydrology*, 331(3–4), pp.630–642.
- Marshall, T.J., Holmes, J.W., Rose, C.W., 1996. *Soil Physics* 3rd ed., Cambridge: Cambridge University Press.
- McMahon, T.A., Peel, M.C., Lowe, L., Skrikanthan, R., McVicar, T.R., 2013. Estimating actual, potential, reference crop and pan evaporation using standard meteorological data: a pragmatic synthesis. *Hydrol. Earth Syst. Sci*, 17, pp.1331–1363.
- Mertens, J., Madsen, H., Kristensen, M., Jacques, D., Feyen, J., 2005. Sensitivity of soil parameters in unsaturated zone modelling and the relation between effective, laboratory and in situ estimates. *Hydrological Processes*, 19(8), pp.1611–1633.

- Meyer, D., Chazarenc, F., Claveau-Mallet, D., Dittmer, U., Forquet, N., Molle, P., Morvannou, A., Pálfy, T., Petitjean, A., Rizzo, A., Campá, R.S., Scholz, M. Soric, A., Langergraber, G., 2015. Modelling constructed wetlands: Scopes and aims a comparative review. *Ecological Engineering*, 80, pp.205–213.
- Morvannou, A., Forquet, N., Vanclooster, M., Molle, P., 2013a. Characterizing hydraulic properties of filter material of a vertical flow constructed wetland. *Ecological Engineering*, 60, pp.325–335.
- Morvannou, A., Forquet, N., Vanclooster, M., Molle, P., 2013b. Which hydraulic model to use for vertical flow constructed wetlands? *4th International Conference HYDRUS Software Applications to Subsurface Flow and Contaminant Transport Problems*, pp.245–255.
- Morvannou, A., Choubret, J., Vanclooster, M., Molle, P., 2014. Modeling nitrogen removal in a vertical flow constructed wetland treating directly domestic wastewater. *Ecological Engineering*, 70, pp.379–386.
- Oba, Y., Poulson, S., 2012. Octanol-water partition coefficients (Kow) vs. pH for fluorescent dye tracers (fluorescein, eosin Y), and implications for hydrologic tracer tests. *Geochemical Journal*, 46, pp.517–520.
- Ojeda, E., Caldentey, J., Saaltink, M.W., García, J., 2008. Evaluation of relative importance of different microbial reactions on organic matter removal in horizontal subsurface-flow constructed wetlands using a 2D simulation model. *Ecological Engineering*, 34(1), pp.65–75.
- Pálfy, T.G., Molle, P., Langergraber, G., Troesch, S. Gourdon, R., Meyer, D., 2016. Simulation of constructed wetlands treating combined sewer overflow using HYDRUS/CW2D. *Ecological Engineering*, 87, pp.340–347.
- Radcliffe, D.E., Šimůnek, J., 2010. Soil Physics with HYDRUS Modeling and Applications 1st ed., Boca Raton: CRC Press.
- Rezanezhad, F., Couture, R.-M., Kovac, R., O'Connell, D., Van Cappellen, P., 2014. Water table fluctuations and soil biogeochemistry: An experimental approach using an automated soil column system. *Journal of Hydrology*, 509, pp.245–256.
- Rizzo, A., Langergraber, G., Galvao, A., Boano, F., Revelli, R., Ridolfi, L., 2014. Modelling the response of laboratory horizontal flow constructed wetlands to unsteady organic loads with HYDRUS-CWM1. *Ecological Engineering*, 68, pp.209–213.
- Sabatini, D., 2000. Sorption and intraparticle diffusion of fluorescent dyes with consolidated aquifer media. *Groundwater*, 38(5), pp.651–656.
- Samsó, R., Garcia, J., 2013. BIO_PORE, a mathematical model to simulate biofilm growth and water quality improvement in porous media: Application and calibration for constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 54, pp.116–127.
- Sani, A., Scholz, M., Babatunde, A., Wang, Y., 2013. Impact of Water Quality Parameters on the Clogging of Vertical-Flow Constructed Wetlands Treating Urban Wastewater. *Water, Air, & Soil Pollution*, 224, pp.1–18.
- Schreiber, S., 2012. *Reference Tracers to study Transport and Attenuation of Metolachlor in Constructed Wetlands*. Freiburg.
- Sevruk, B., 2005. Rainfall Measurement : Gauges. In *Encyclopedia of Hydrological Sciences*. John Wiley & Sons, Ltd., pp. 1–7.

- Shaner, D.L., Brunk, G., Belles, D., Westra, P., Nissen, S., 2006. Soil dissipation and biological activity of metolachlor and S-metolachlor in five soils. *Pest Management Science*, 62, pp.617–623.
- Šimůnek, J., Šenja, M., Saito, H., Sakai, M., van Genuchten, M.T., 2013. The HYDRUS-1D Software Package for Simulating the One-Dimensional Movement of Water, Heat, and Multiple Solutes in Variably-Saturated Media. Version 4.17.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šenja, M., 2012. HYDRUS: Model Use, Calibration and validation. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 55(1987), pp.1261–1274.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.T., Šenja, M., 2016. Recent Developments and Applications of the HYDRUS Computer Software Pac. *Vadose Zone Journal*, 15(7), p.25.
- van Genuchten, M.T., Leij, F.J., Yates, S.R., 1991. The RETC Code for Quantifying the Hydraulic Function of Unsaturated Soils., p.93.
- Vanderborght, J., Vereecken, H., 2007. Review of Dispersivities for Transport Modeling in Soils. *Vadose Zone Journal*, 6, pp.29–52.
- Vo, N.X.Q., Kang, H., 2013. Regulation of soil enzyme activities in constructed wetlands under a short-term drying period. *Chemistry and Ecology*, 29(2), pp.146–165.
- Vymazal, J., Tereza, B., 2015. The use of constructed wetlands for removal of pesticides from agricultural runoff and drainage : A review. *Environment International*, 75, pp.11–20.
- Xu, S., Leri, A.C., Myeni, S.C.B., Jaffe, P.R., 2004. Uptake of Bromide by Two Wetland Plants (Typha latifolia L. and Phragmites australis (Cav.) Trin. ex Steud). *Environmental Science* & *Technology*, 38(21), pp.5642–5648.
- Zhang, Q., Werner, A.D., Aviyanto, R.F., Hutson, J.L., 2009. Influence of soil moisture hysteresis on the functioning of capillary barriers. *Hydrological Processes*, 23, pp.1369–1375.
- Zhao, L., Zhu, W., Tong, W., 2009. Clogging processes caused by biofilm growth and organic particle accumulation in lab-scale vertical flow constructed wetlands. *Journal of Environmental Sciences*, 21(6), pp.750–757.

Symbolverzeichnis

Symbol	Bedeutung	Einheit
α	empirischer Parameter der Entwässerungskurve	m ⁻¹
$\alpha_{\rm w}$	empirischer Parameter der Bewässerungskurve	m ⁻¹
γ_{psych}	psychrometrische Konstante	KPa °C ⁻¹
Δ	Steigung der Sättigungsdampfdruck-Temperaturbeziehung	[-]
θ_r	residualer Wassergehalt der Be- und Entwässerungskurve	[-]
θ_s	gesättigter Wassergehalt der Entwässerungskurve	[-]
$\theta_{\rm w}$	gesättigter Wassergehalt der Bewässerungskurve	[-]
θ_{m}	entspricht θ_s im Modell – nicht berücksichtigt	[-]
k	Extinktionskoeffizient	[-]
$\lambda_{\rm H}$	latente Verdampfungswärme	MJ kg ⁻¹
μ	Abbaukoeffizient erster Ordnung	d ⁻¹
$ ho_a$	mittlere Dichte der Luft bei konstantem Druck	kg/m³
c _p	spezifische Wärme der Luft	MJ kg ⁻¹ °C ⁻¹
Ds	Substanzdichte	mg/m³
D_L	Lagerungsdichte	mg/m³
ea	aktueller Dampfdruck der Luft	KPa
es	Sättigungsdampfdruck der Luft	KPa
ET_p	Potentielle Verdunstung	mm
G	Bodenwärmestrom	$MJ m^2 h^{-1}$
hCritA	minimal erlaubter Wasserstand an der Oberfläche	m
K _d	Verteilungskoeffizient zw. flüssiger & fester Phase	m³ mg⁻¹

Ks	gesättigte hydraulische Leitfähigkeit	m min ⁻¹
K _{sw}	entspricht Ks	m min ⁻¹
K _{Zeit}	Zeiteinheitsumrechnung	3600 h ⁻¹
LAI	Blattflächenindex	[-]
m	empirischer Parameter der Be- und Entwässerungskurve	[-]
n	empirischer Parameter der Be- und Entwässerungskurve	[-]
R ²	Bestimmtheitsmaß	[-]
r _a	Luftwiderstand	s/m
R _n	Globalstrahlung	$MJ m^2 h^{-1}$
r _s	Oberflächenwiderstand	s/m
RSME	Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung	[-]
Se	effektiver Wassergehalt	[-]
T _{1/2}	Halbwertszeit	d ⁻¹

Anhang

	Br	UR	SRB	S-MET
Summenformel	NaBr ^c	$C_{20}H_{10}O_5Na_2{}^c$	$C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2{}^c$	$C_{15}H_{22}ClNO_2{}^c$
Molekulatgewicht [g/mol]	102.89 ^c	376.15 ^c	580.65°	102.89 ^c
Löslichkeit [g/l]	850 ^c	300 ^c	10 ^c	0.48 ^c
Diff.koeff. (aq) [m/min]	9.00E-08 ^a	2.76E-08 ^a	2.82E-08 ^b	3.05806E-08 ^d
T _{1/2} Photolyse [d]	Stabil ^a	0.5 ^c	34 ^c	-
$T_{1/2}[d]$	-	-	-	28 ^e
K _d [l/kg]	-	-	-	1.98E-9 ^e
logK _{ow} [-]	-	0.67 ^c	-	2.90 ^d
a) II (0016)				

Tabelle (Anhang) 1: Chemische Eigenschaften der Tracer und des Pestizids.

^{a)} *Knorr et al.* (2016)

^{b)} Sabatini (2000)

^{c)} zusätzliche Information in Maillard et al. (2016)

^{*d*})*GSI* Environmental:

http://www.gsi-net.com/en/publications/gsi-chemical-database/single/377.html, 10.11.2016 ^{e)} Shaner et al. (2006)

Tabelle (Anhang) 2: Vergleich der bodenhydraulischen Parameter der Marquart-Levenberg-Methode unter Verwendung der Daten des ersten und dritten Piezometers mit anschließender Optimierung der Dispersivität anhand der gemessenen Bromidkonzentrationen im Auslass.

	Parameter- werte (1.Piezometer)	unteres 95%-iges Konfidenz- intervall	oberes 95%-iges Konfidenz- intervall	Parameterwerte (3.Piezometer)	unteres 95%-iges Konfidenz- intervall	oberes 95%- iges Konfidenz- intervall
θ [-]	0.35044	0.35005	0.35083	0.3643	0.36358	0.36519
α [1/m]	6.8388	6.712	6.9652	6.001	5.8081	6.1946
n [-]	1.6063	1.599	1.6137	2.043	1.9847	2.101
Ks						
[m/min]	0.0199	0.019827	0.020067	0.026639	-0.0207	0.074022
θ[-]	0.34356	0.33871	0.34841	0.30447	0.30383	0.3051
α [1/m]	2	2	2	2	2	2
λ [m]	4	-9	17.43	4	-0.7806	15.8
Kalibration	Wasserstand	Bromidkonzentration		Wasserstand	Bromidkonzentration	
RSME	0.003942	0.1586		0.004554	4.3689	
MBE [%]	6.0272	4.3935		4.8641	0.32364	
R ² :	0.89641	0.31082		0.86	0.1463	
Validation	Wasserstand	Bromidkonzentration		Wasserstand	Bromidkonzentration	
RSME	0.005427	0.108		0.072344	3975	
MBE [%]	6.265	4.8424		4.99	3.2653	
R ² :	0.7541	0.65	593	0.77847	0.	69772

	Parameterwerte (1.Piezometer)	unteres 95%-iges Konfidenz- intervall	oberes 95%-iges Konfidenz- intervall	Parameterwerte (3.Piezometer)	unteres 95%-iges Konfidenz- intervall	oberes 95%-iges Konfidenz- intervall
θ [-]	0.36813	0.3665	0.36976	0.35937	0.35582	0.36292
α [1/m]	8.5471	8.5179	8.5763	5.9917	5.7719	6.2224
n [-]	1.5945	1.5875	1.6016	1.8079	1.7435	1.8721
Ks [m/min]	0.0034145	0.002893	0.003936	0.010018	0.0055	0.14514
θ[-]	0.34735	0.34626	0.34844	0.31618	0.3161	0.31623
α [1/m]	2	2	2	2	2	2
λ[m]	4	2.9538	5.0462	2.4102	0.54832	4.2722
Kalibrati on	Wasserstand	+ Bromidkonze	ntration	Wasserstand + Bro	midkonzentratio	n
RSME MBE	0.0124			0.004554		
[%]	2.677			4.8641		
R ² :	0.88			0.86		
Validati on	Wasserstand	Bromidkor	zentration	Wasserstand	Bromidkon	zentration
RSME	2.0273 0.677		0.004378	0.67703		
MBE [%]	0.7492	0.7492 1.50		3.907	2.83	71
R ² :	0.00639	0.0	97	0.83812	0.089	925

Tabelle (Anhang) 3: Vergleich der Modellergebnisse der Marquart-Levenverg-Methode unter
Verwendung der Daten des ersten und dritten Piezometers und der simultanen Optimierung der
Dispersivität anhand der Bromidkonzentrationen im Auslass.



Abbildung (Anhang) 1: Modellierter (rot) und gemessener (schwarz) Wasserstand des ersten Piezometers nach inverser Optimierung der bodenhydraulischen Parameter mit der Marquart-Levenberg-Methode unter Berücksichtigung der Hysterese; RSME=0.00543; R²=0.75.



Abbildung (Anhang) 2: Tiefenprofil der modellierten Bromidkonzentrationen im Sediment am Ende der Modellierung.



Abbildung (Anhang) 3: Tiefenprofil der modellierten Uraninkonzentrationen im Sediment am Ende der Modellierung.



Abbildung (Anhang) 4: Tiefenprofil der modellierten Sulforhodamin B- Konzentrationen im Sediment am Ende der Modellierung.



Abbildung (Anhang) 5: Tiefenprofil der modellierten Konzentrationen im Sediment für das Pestizid S-Metolachlor am Ende der Modellierung.

Extinktions- koeffizient	Dispersivität [m]	95 % unteres Konfidenz- intervall	95 % oberes Konfidenz- intervall	RMSE	R ²
0.4	1.0506	-0.14467	2.2459	0.1297	0.980
0.5	1.1166	0.14547	2.0876	0.0999	0.984
0.6	1.0405	0.413	1.668	0.0767	0.982
0.8	0.91782	0.65081	1.1848	0.0492	0.977
1	0.81119	0.64615	0.97623	0.0422	0.969
1.2	0.73878	0.60386	0.87371	0.0445	0.963
1.5	0.68056	0.55515	0.80596	0.0500	0.956
2	0.61564	0.49961	0.73167	0.0553	0.951

Tabelle (Anhang) 4: Optimierung der Dispersivität in Abhängigkeit vom Extinktionskoeffizienten.

Ehrenwörtliche Erklärung

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

Ort, Datum Unterschrift