

EBERHARD-KARLS-UNIVERSITÄT TÜBINGEN
Geologisches Institut
Lehrstuhl für Angewandte Geologie

**Formulierung einer Verfahrensempfehlung
zur Bestimmung der Emission
leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (LCKW, BTEX etc.)
aus kontaminierten Böden**

(Berechnungsverfahren und Methoden)

Abschlußbericht

Projekt:	Landesanstalt für Umweltschutz
Projektleiter:	Prof. Dr. P. Grathwohl
Wissenschaftlicher Bearbeiter:	Dipl.-Chem. C. Reisinger
Datum:	21.06.96

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielsetzung	5
1.1	Verteilung von Schadstoffen im 3-Phasen-System Boden-Wasser-Luft	5
1.2	Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen	6
1.3	Verteilung Bodenluft / Haft- und Sickerwasser - die Henry-Konstante	7
1.4	Zielsetzung	7
2	Die Henry-Konstante - Thermodynamische Grundlagen	9
3	Einfluß von Temperatur, organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen auf die Henry-Konstante	16
3.1	Temperatur	16
3.1.1	Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks	16
3.1.2	Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit	19
3.1.3	Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten	20
3.2	Wasserinhaltsstoffe	24
3.2.1	Kosolvent-Effekt	24
3.2.2	Lösungsvermittlung durch gelösten natürlichen organischen Kohlenstoff (DOC)	24
3.2.3	Abhängigkeit der Henry-Konstanten von der Ionenstärke	25
4	Sicker-/ Beregnungsexperimente im Labormaßstab	26
5	Entnahme, Transport und Lagerung von Bodenluftproben	30
6	Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus kontaminierten Böden	33
6.1	Berechnung von Mittelungsvolumina bei der Bodenluftprobennahme	33
6.2	Berechnung der Konzentration leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Sickerwasser aus der Konzentration in der Bodenluft	34
6.3	Berechnung der sickewasserbedingten Emission / Immission und den daraus resultierenden Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Grundwasser	34
6.4	Bestimmung des diffusiven Eintrags leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus der Bodenluft	36
6.5	Legende (gemäß Entwurf Leitfaden Erkundungsstrategie Grundwasser 6/95)	44
7	Diffusiver Schadstofftransport in der ungesättigten Bodenzone	46
7.1	Abschätzung von Diffusionskoeffizienten in der Luft	46
7.2	Diffusionskoeffizienten im gaserfüllten Porenraum der ungesättigten Bodenzone	51
7.3	Numerische Modellierung (2D) des diffusiven Transports leichtflüchtiger organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone	54
8	Literatur - Quellenverzeichnis	59

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1:	3-Phasen-System Boden-Wasser-Luft	5
Abbildung 2:	Schadstoffverteilung und Verteilungskoeffizienten im 3-Phasen-System Boden-Wasser-Luft (wasserungesättigte Bodenzone)	6
Abbildung 3:	Prozentuale Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur im Bereich von 0-50°C für ausgewählte Schadstoffe	18
Abbildung 4:	Prozentuale Änderung der Wasserlöslichkeit mit der Temperatur im Bereich von 0-50°C für ausgewählte Schadstoffe	20
Abbildung 5:	Aufbau der Sicker-/ Beregnungsexperimente	26
Abbildung 6:	Zeitlicher Verlauf der TCE-Konzentration im Sickerwasser und der Sickerwasser-Volumenströme im Beregnungsexperiment nach Methode 1	29
Abbildung 7:	Zeitlicher Verlauf der TCE-Konzentration im Sickerwasser und der Sickerwasser-Volumenströme im Beregnungsexperiment nach Methode 1	29
Abbildung 8:	Berechnung der Sicker- und Grundwasserkonzentrationen und der Emission bei Eintrag leichtflüchtiger Schadstoffe durch Sickerwasser	35
Abbildung 9:	Diffusiver Eintrag leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus der Bodenluft	41
Abbildung 10:	Relative Schadstoffmassen in Abhängigkeit von der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung für einen beliebigen Schadstoff in einem porösen Medium	42
Abbildung 11:	Numerische Modellierung des Schadstofftransports (2D) in der ungesättigten Bodenzone. Verlauf der Konzentrationsisolines nach 1 Jahr und nach 3 Jahren - 1. Fallbeispiel	55
Abbildung 12:	Numerische Modellierung des Schadstofftransports (2D) in der ungesättigten Bodenzone. Verlauf der Konzentrationsisolines nach 1 Jahr und nach 3 Jahren - 2. Fallbeispiel	56
Abbildung 13:	Numerische Modellierung des Schadstofftransports (2D) in der ungesättigten Bodenzone. Verlauf der Konzentrationsisolines nach 1 Jahr und nach 3 Jahren - 3. Fallbeispiel	57
Abbildung 14:	Numerische Modellierung des Schadstofftransports (2D) in der ungesättigten Bodenzone. Verlauf der Konzentrationsisolines nach 1 Jahr und nach 3 Jahren - 4. Fallbeispiel	58
Abbildung 15:	Schematischer Aufbau einer Gasmeßsonde	78
Abbildung 16:	Ausbauschema einer stationären Meßstelleneinrichtung mit tiefenhorizontierter Bodenluftbeprobung	79

Verzeichnis der Tabellen

Tabelle 1:	Übersicht zu den wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der betrachteten flüchtigen organischen Verbindungen	11
Tabelle 2:	Vergleich der Henry-Konstanten flüchtiger organischer Verbindungen nach Bestimmung bzw. Berechnung über verschiedene Verfahren	13
Tabelle 3:	Zusammenstellung von ΔH_{vap} , $\Delta H_{vap}(L)$, ΔH_s^e , ΔH_{Henry} und entsprechenden Werten für B zur Temperaturkorrektur von Henry-Konstanten	21
Tabelle 4:	Vergleich von gemessenen und mittels Temperaturkorrektur berechneten Henry-Konstanten bei 10°C	23
Tabelle 5:	Berechnungszeiten, Probennahmeintervalle, Sickerwasser-Volumenströme und TCE-Konzentrationen im Sickerwasser im Verlauf der Beregnungsexperimente nach Methode 1 und 2	28
Tabelle 6:	Aquatische Diffusionskoeffizienten und Porendiffusionskoeffizienten in Sand und Schluff für organische Schadstoffe bei 10°C	38
Tabelle 7:	Atomare und strukturelle Diffusions-Volumen-Inkrementen	47
Tabelle 8:	Additive Volumen-Inkrementen zur Berechnung des LeBas-Molvolumens	48
Tabelle 9:	Gemessene und nach der FSG-Methode berechnete Diffusionskoeffizienten in Luft für ausgewählte Schadstoffe bei 25°C	49
Tabelle 10:	Vergleich der durchschnittlichen Fehler bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten verschiedener Substanzklassen in Luft nach der FSG- und der WL-Methode	51
Tabelle 11:	Effektive Diffusionskoeffizienten ausgewählter organischer Schadstoffe im luftgefüllten Porenraum von Sand, Schluff und Ton bei 25°C	52
Tabelle 12:	Scheinbare Diffusionskoeffizienten ausgewählter organischer Schadstoffe - berechnet unter Vernachlässigung der Sorption in der Festphase des Bodens für Sand und Schluff bei 25°C	53

Anhang

Anhang I:	Tabellen der physikalisch-chemischen Eigenschaften organischer Schadstoffe	61
Anhang II:	Verfahrensempfehlung zur Einrichtung stationärer Bodenluft-Meßstellen	77
Anhang III:	Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Schadstoff-Konzentration im Poren- und Sickerwasser aus dem Schadstoffgehalt in der Bodenluft	80
Anhang IV:	Elektronisches Datenblatt zur Bestimmung der sickwasser- und diffusionsbedingten Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus kontaminierten Böden	84

1 Einleitung und Zielsetzung

1.1 Verteilung von Schadstoffen im 3-Phasen-System Boden-Wasser-Luft

Flüchtige organische Schadstoffe können sich in der wasserungesättigten Bodenzone je nach Dampfdruck, Wasserlöslichkeit und Sorptivität in unterschiedlichen Anteilen gasförmig in der Bodenluft, gelöst im Porenwasser sowie sorbiert in der Feststoffphase des Bodens aufhalten. Der Boden stellt dabei ein 3-Phasensystem dar (siehe Abbildung 1).

Wenn ausreichend Zeit zur Verfügung steht, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen den Schadstoffgehalten in den unterschiedlichen Phasen ein. Unter diesen Voraussetzungen kann mit den sich dabei einstellenden Verteilungskoeffizienten (Konzentrationsverhältnissen) der Schadstoffgehalt in einer Phase (z.B. Sicker- oder Haftwasser) aus der Konzentration einer anderen, evtl. leichter zugänglichen Phase wie der Bodenluft berechnet werden.

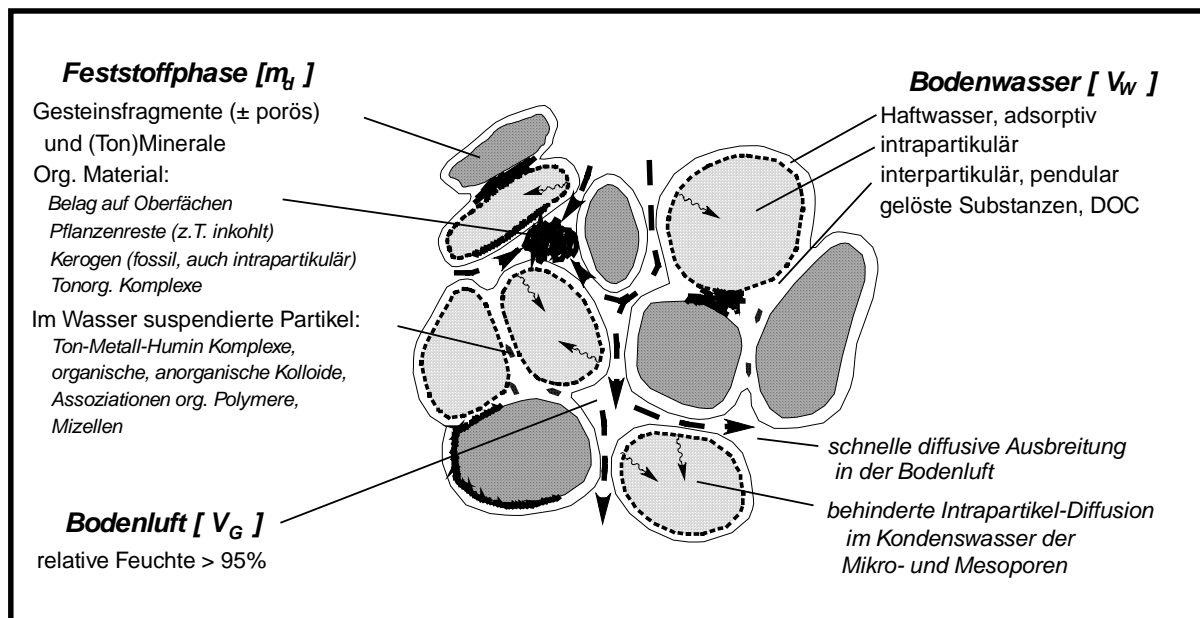


Abbildung 1: 3-Phasensystem: Boden-Wasser-Luft (GRATHWOHL & EINSELE, 1991 {15}); Definition von m_s , V_g , V_w siehe Abbildung 2

Die in der ungesättigten Bodenzone zu berücksichtigenden Verteilungskoeffizienten sind in Abbildung 2 aufgeführt.

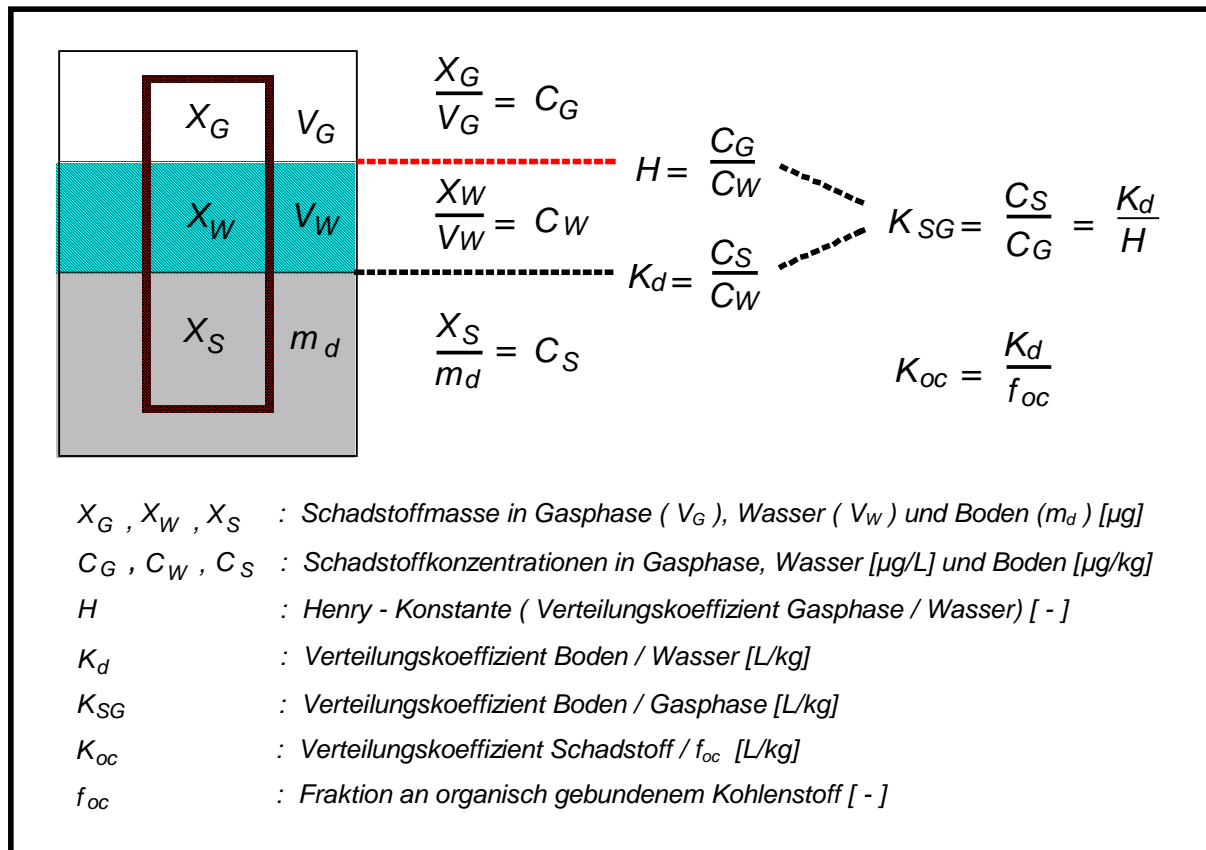


Abbildung 2: Schadstoffverteilung und Verteilungskoeffizienten im 3-Phasensystem Boden-Wasser-Luft (wasserungesättigte Bodenzone)

1.2 Gleichgewichtseinstellung zwischen den Phasen

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung zwischen 2 Phasen hängt von der charakteristischen Diffusionsstrecke und der Diffusionsgeschwindigkeit in jeder Phase ab.

Kurze Diffusionsstrecken (schnelle Gleichgewichtseinstellung) treten z.B. im adsorptiv gebundenen Wasserfilm im Boden auf, der alle mineralischen Kornoberflächen unter Feldbedingungen (rel. Luftfeuchtigkeit $\approx 100\%$) bedeckt. Hohe Diffusionsgeschwindigkeiten sind in der Bodenluft gegeben (bis zu 10 000 mal schneller als im Wasser), was dazu führt, daß sich gasförmige Verbindungen während der Passage zum Grundwasser relativ schnell im Sickerwasser anreichern (schneller Nachschub aus der Bodenluft).

Damit kann davon ausgegangen werden, daß sich in den meisten Fällen relativ schnell ein Konzentrationsgleichgewicht zwischen dem Bodenwasser und der Bodenluft einstellt (vgl. Kapitel 4).

1.3 Verteilung Bodenluft / Haft- und Sickerwasser - die Henry-Konstante

Bei flüchtigen Schadstoffen, die in der Bodenluft relativ leicht nachgewiesen bzw. quantifiziert werden können, kann bei bekannten Verteilungskoeffizienten zwischen Luft und Wasser die entsprechende Konzentration im Haft- und Sickerwasser sowie im Kapillarsaum einfach berechnet werden (siehe Kapitel 6).

Dadurch ist auch eine Quantifizierung der sickerwasser- und diffusionsbedingten Emission von Schadstoffen ins Grundwasser möglich.

Die Verteilung flüchtiger Verbindung zwischen Gasphase und Wasser wird durch das Henry-Daltonsche Gesetz (siehe Kapitel 2) beschrieben. Die Henry-Konstante steht für das entsprechende Verhältnis der Schadstoffkonzentration zwischen Gasphase und Flüssigphase.

1.4 Zielsetzung

Aufgabe dieser Studie war es, ausgehend von der bei Bodenluftbeprobungen ermittelten Schadstoffkonzentrationen, die sickerwasser- und diffusionsbedingten Emissionen leichtflüchtiger organischer Schadstoffe (Volatile Organic Compounds, VOC) ins Grundwasser zu quantifizieren und damit Gefährdungspotentiale mit hinreichender Genauigkeit abschätzen zu können ("risk assessment").

Dazu wurden zunächst Henry-Konstanten sowie allgemeine physikalisch-chemische Parameter (wie z.B. Dampfdruck, Wasserlöslichkeit) für die wichtigsten flüchtigen organischen Schadstoffe aus verschiedenen Literaturstellen (SCHWARZENBACH ET AL., 1992 {1}; LIDE, 1992 {2}; VERSCHUEREN, 1983 {3}; RIPPEN, 1991 {4}; HOWARD, 1989 {5}; NIRMALAKHANDAN & SPEECE, 1988 {6}; MACKAY & YEUN, 1983 {7}; GRAYDON ET AL., 1984 {8}; GOSSET, 1987 {9}; HINE & MOOKERJEE, 1975 {10}; MACKAY ET AL., 1979 {11}; NICHOLSON ET AL., 1984 {12}; TSE ET AL., 1992 {13}; PANKOW & ROSEN, 1988 {14}) ermittelt (siehe Anhang I).

Aus den z.T. stark streuenden Literaturgaben der physikalisch-chemischen Parameter der berücksichtigten Verbindungen wurden Übersichtstabellen mit den wichtigsten und für die Fragestellung relevanten Angaben erstellt (siehe Tabelle 1 und 2 in Kapitel 2).

In Kapitel 3 wird die Abhängigkeit der Henry-Konstante von der Temperatur (z.B. Korrektur der Literaturangaben von 25°C auf eine durchschnittliche Untergrundtemperatur von 10°C), sowie die Auswirkung organischer und anorganischer Wasserinhaltsstoffe diskutiert (Kosolvent-Effekt, Lösungsvermittlung, Aussalzeffekt).

Die Gültigkeit des oben angesprochenen Gleichgewichtsansatzes wurde in Berechnungs- bzw. Sickerexperimenten überprüft (siehe Kapitel 4).

In Kapitel 5 werden schließlich Methoden zur Entnahme, Transport und Lagerung von Bodenluftproben vorgestellt und diskutiert. Eine Verfahrensempfehlung zur Einrichtung stationärer Bodenluft-Meßstellen mit der Möglichkeit zur tiefenhorizontierten Beprobung (Multi-Level) findet sich im Anhang II.

Auf dieser Basis der Recherchen und Experimente war es möglich, einen Vorschlag zur Berechnung der Belastung des Sickerwassers und des Kapillarsaums aus den in der Bodenluft gemessenen Schadstoffkonzentrationen zu erstellen (siehe Kapitel 6.2 und 6.4, sowie Anhang III und IV).

Dies ermöglichte eine zuverlässige Bestimmung der sickerwasser- und diffusionsbedingten Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe und der daraus resultierenden tiefengemittelten Konzentrationen im Grundwasser (siehe Kapitel 6.3, 6.4 und Anhang IV).

Darüberhinaus wurden 2-dimensionale numerische Simulationen des diffusiven Transport leichtflüchtiger Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone für unterschiedliche Randbedingungen durchgeführt (siehe Kapitel 7.3).

2 Die Henry-Konstante - Thermodynamische Grundlagen

Das Henry-Dalton'sche Gesetz beschreibt die Verteilung einer (oder mehrerer) Verbindungen zwischen Gasphase und Flüssigphase unter folgenden Voraussetzungen:

- vernachlässigbarer Dampfdruck der kondensierten Phase (Lösungsmittel), d.h. der Stoffaustausch ist auf die betrachtete Verbindung beschränkt
- Gleichgewicht zwischen Gasphase und kondensierter Mischphase
- die kondensierte Mischphase ist eine ideal verdünnte Lösung
- niedriger Partialdruck der gasförmigen Komponenten
- Lösungsmittel und betrachtete Verbindung sind chemisch indifferent

Diese Bedingungen sind für leichtflüchtige organische Verbindungen unter Feldbedingungen (durchschnittliche Temperatur des Untergrunds: 10°C) und bei den für Schadensfälle charakteristischen Verdünnungen (relativ geringe Schadstoffkonzentrationen in der Gasphase und im Wasser) weitgehend erfüllt.

Neben den in der physikalischen Chemie üblichen Formulierungen des Henry-Dalton'schen Gesetzes (Gl. 1), kommen in den Umwelt- und Ingenieurwissenschaften vor allem solche zur Anwendung, die Berechnungen mit analytisch direkt zugänglichen Meßgrößen erlauben (Gl. 2 und Gl. 3), z.B.:

$$p_i = H'' \cdot x_i \quad (1)$$

p_i : Partial- bzw. Dampfdruck der i-ten Komponente in der Gasphase [Pa]

H'' : Henry-Konstante [Pa]

x_i : Molenbruch der i-ten Komponente in der Mischphase [-]

$$p_i = H' \cdot C_{wi} \quad (2)$$

H' : Henry-Konstante [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

C_{wi} : Konzentration der i-ten Komponente in der Mischphase [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]

$$C_{Gi} = H \cdot C_{wi} \quad (3)$$

H : dimensionslose Henry-Konstante [-]

C_{Gi} : Konzentration der i-ten Komponente in der Gasphase [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$]

H und H' können mit Hilfe des idealen Gasgesetzes ($p_i = (n_i/V) \cdot R \cdot T = C_{Gi} \cdot R \cdot T$) ineinander umgerechnet werden:

$$H = \frac{H'}{RT} \quad (4)$$

R : universelle Gaskonstante [$8,314 \text{ Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]

T : absolute Temperatur [K]

n_i : Stoffmenge der i -ten Komponente in der Gasphase [mol]

V : Volumen [m^3]

Henry-Konstanten können näherungsweise auch aus dem Sättigungsdampfdruck und der Wasserlöslichkeit abgeschätzt werden:

$$H' = \frac{p_s}{S} \text{ bzw. } H = \frac{p_s}{S \cdot R \cdot T} \quad (5)$$

p_s : Dampfdruck [kPa]

S : Wasserlöslichkeit [$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$]

Diese Abschätzung läßt sich für Verbindungen durchführen, die eine relative geringe Wasserlöslichkeit aufweisen, was für die meisten hydrophoben, nichtionischen organischen Verbindungen zutrifft.

In Tabelle 1 sind physikalisch-chemische Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen (KW), aliphatischen und aromatischen Alkoholen, leichtflüchtigen halogenierten Kohlenwasserstoffen (LHKW) und verschiedenen aromatischen Verbindungen (BTX-Aromaten und PAK) - insbesondere Dampfdrücke und Wasserlöslichkeiten - zusammengestellt. Dabei wurden vor allem Verbindungen berücksichtigt, die im Boden und Grundwasser als relevante Schadstoffe auftreten.

Tabelle 2 zeigt einen Vergleich von Henry-Konstanten, die sich für die hier relevanten Verbindungen nach verschiedenen Berechnungs- bzw. Bestimmungsmethoden ergeben. Je nach Methode (bzw. Literaturstelle) ergeben sich unterschiedliche Werte für H (siehe Verfahrensempfehlung in Anhang III mit Henry-Konstanten für 10°C sowie 25°C , die aufgrund der verwendeten Methoden als zuverlässig erscheinen).

Aus praktischen Gründen wird die Henry-Konstante (H) im folgenden immer als Konzentrationsverhältnis zwischen Gasphase und Wasser (d.h. dimensionslos) angegeben (siehe Anhang I für Henry-Konstanten (H') in $\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$).

Tabelle 1: Übersicht zu den wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften der betrachteten flüchtigen organischen Verbindungen (ausführlicher Datensatz siehe Anhang I)

Verbindung	Summenformel	Siedepunkt [°C]	Molekulargewicht [g/mol]	Dampfdruck p_s bei 25°C [kPa]	Quelle	Wasserlöslichkeit S bei 25°C [mg/L]	Quelle
n-Hexan	C ₆ H ₁₄	69,0	86,2	20,4	{2}	12,8	{1}
Cyclohexan	C ₆ H ₁₂	80,7	84,2	13,0	{2}	59,6	{1}
n-Heptan	C ₇ H ₁₆	98,4	100,2	6,10	{2}	3,10	{1}
n-Octan	C ₈ H ₁₈	125,7	114,2	1,89	{1}	7,21E-01	{1}
Methanol	CH ₃ OH	64,7 (1atm)	32,0	17,0	{2}	vm	{4}
Ethanol	C ₂ H ₅ OH	78,5	46,1	7,90	{2}	vm	{4}
n-Propanol	C ₃ H ₇ OH	97,2	60,1	2,80	{2}	m	{5}
n-Butanol (Butyl-Alkohol)	C ₄ H ₉ OH	117,2	74,1	9,68E-01	{1}	63070	{1}
Dichlormethan (Methylenchlorid)	CH ₂ Cl ₂	39,7	84,9	58,0	{2}	17000	{4}
Trichlormethan (Chloroform)	CHCl ₃	61,7	119,4	26,3	{2}	7950	{5}
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	CCl ₄	76,5	153,8	15,2	{2}	970	{1}
Ethylchloride (Chlorethan)	C ₂ H ₅ Cl	12,3 (1atm)	64,5	160	{2}	/	/
1,1-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	57,5	99,0	30,6	{1}	5060	{5}
1,2-Dichlorethan	C ₂ H ₄ Cl ₂	83,5	99,0	10,6	{2}	8524	{5}
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	C ₂ H ₃ Cl ₃	74,1	133,4	16,5	{2}	1135	{1}
1,1,2-Trichlorethan	C ₂ H ₃ Cl ₃	114,0	133,4	3,10	{2}	4500 (20°C)	{4}
1,1,2,2-Tetrachlorethan	C ₂ H ₂ Cl ₄	146,2	167,9	8,00E-01	{4}	3000	{4}
1,2-Dichlorpropan (Propyldichlorid)	C ₃ H ₆ Cl ₂	96,0	113	6,60	{2}	2800	{4}
Chlorethen (Vinylchlorid)	C ₂ H ₃ Cl	-13,4	62,5	394	{1}	2792 (1atm)	{1}
1,1-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	32,0	96,9	80,1	{2}	2400	{2}
cis-1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	60,3	96,9	27,0	{2}	3500	{5}
trans-1,2-Dichlorethen	C ₂ H ₂ Cl ₂	48,0	96,9	44,0	{2}	6300	{4}
Trichlorethen	C ₂ HCl ₃	87,0	131,4	9,90	{1}	1100	{4}
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	C ₂ Cl ₄	121,0	165,8	2,50	{2}	151	{1}
Methylbromid (Brommethan)	CH ₃ Br	3,6	94,9	218	{2}	15390	{1}
Tribrommethan (Bromoform)	CHBr ₃	149,5	252,8	7,30E-01	{2}	3110	{1}

Fortsetzung auf nächster Seite

Fortsetzung Tabelle 1							
Verbindung	Summenformel	Siedepunkt [°C]	Molekulargewicht [g/mol]	Dampfdruck p_s bei 25°C [kPa]	Quelle	Wasserlöslichkeit S bei 25°C [mg/L]	Quelle
1,2-Dibromethan (Ethylidibromid)	C ₃ H ₄ Br ₂	131	187,9	1,80	{2}	4000 (20°C)	{2}
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	C ₃ H ₅ Br ₂ Cl	78,0	236,4	1,28E-01	{1}	858	{1}
Trichlorfluormethan (F11)	CCl ₃ F	23,8	137,4	107	{2}	1100	{4}
Dichlordifluormethan (F12 ; R12)	CCl ₂ F ₂	-29,8	120,9	693	{1}	280 (1atm)	{4}
1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluoethan (R113 ; "Arklone")	C ₂ Cl ₃ F ₃	48	187,4	48,3	{4}	170	{4}
Benzen	C ₆ H ₆	80,1	78,1	12,7	{2}	1770	{2}
Chlorbenzen	C ₆ H ₅ Cl	132,0	112,6	1,59	{5}	490	{2}
1,2-Dichlorbenzen (o-Dichlorbenzen)	C ₆ H ₄ Cl ₂	180,0	147,0	2,00E-01	{2}	130	{4}
1,3-Dichlorbenzen (m-Dichlorbenzen)	C ₆ H ₄ Cl ₂	173,0	147,0	3,00E-01	{2}	121	{4}
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	C ₆ H ₄ Cl ₂	174,0	147,0	1,14E-01	{4}	73	{4}
Toluen	C ₇ H ₈	110,6	92,1	3,80	{2}	534,8	{5}
Ethylbenzen	C ₈ H ₁₀	136,2	106,2	1,28	{1}	168,0	{1}
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	C ₈ H ₁₀	144,4	106,2	8,80E-01	{2}	185	{1}
1,3-Dimethylbenzen (m-Xylol)	C ₈ H ₁₀	139,0	106,2	1,11	{5}	160	{4}
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	C ₈ H ₁₀	138,0	106,2	1,19	{1}	180	{1}
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	C ₉ H ₁₂	169,4	120,2	2,73E-01	{1}	56	{4}
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	C ₉ H ₁₂	164,7	120,2	3,36E-01	{1}	73	{4}
Phenol	C ₆ H ₆ O	181,7	94,1	6,10E-02	{4}	89865	{1}
2-Methylphenol (o-Kresol)	C ₇ H ₈ O	191,0	108,6	3,70E-02	{4}	26200	{4}
3-Methylphenol (m-Kresol)	C ₇ H ₈ O	202,2	108,6	2,20E-02	{4}	23000	{4}
4-Methylphenol (p-Kresol)	C ₇ H ₈ O	202,0	108,6	1,60E-02	{4}	/	/
Naphthalen	C ₁₀ H ₈	217,9	128,2	1,09E-02	{5}	31,5	{1}
Phenanthren	C ₁₄ H ₁₀	340,2	178,2	1,64E-05	{1}	1,10	{4}
Anthracen	C ₁₄ H ₁₀	342	178,2	8,05E-07	{1}	4,40E-02	{4}

Tabelle 2: Vergleich von Henry-Konstanten ($H = C_G/C_W$) flüchtiger organischer Verbindungen nach Bestimmung bzw. Berechnung über verschiedene Verfahren; QSAR: "quantitative structure activity relationship" (Quellen: siehe Literaturverzeichnis, Kapitel 8)

Verbindung	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (gemessen)	Quelle	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (berechnet nach Gl. 5)	Henry Konstanten H [-] bei 25°C (nach QSAR- Methode)
n-Hexan	74,1	{6}	55,6	51,3
Cyclohexan	7,94	{6}	7,41	8,91
n-Heptan	83,2	{6}	79,5	64,6
n-Octan	132	{6}	121	81,3
Methanol	1,91E-04 1,85E-04	{6} {4}	-	2,24E-04
Ethanol	2,57E-04 2,10E-04	{6} {4}	-	2,57E-04
n-Propanol	2,75E-04	{6}	-	3,24E-04
n-Butanol (Butyl-Alkohol)	3,47E-04 2,28E-04	{6} {7}	4,59E-04	4,07E-04
Dichlormethan (Methylenchlorid)	8,17E-02 8,95E-02	{8} {9}	1,17E-01	1,82E-01
Trichlormethan (Chloroform)	1,30E-01 1,50E-01 1,78E-01	{4} {9} {6}	1,59E-01	1,05E-01
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	1,24 1,17 1,17	{9} {6} {4}	9,72E-01	1,15
Ethylchloride (Chlorethan)	4,54E-01 3,47E-01	{9} {6}	-	5,13E-01
1,1-Dichlorethan	2,30E-01 2,40E-01	{9} {6}	2,42E-01	2,88E-01
1,2-Dichlorethan	5,37E-02	{6}	4,97E-02	2,29E-01
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	7,03E-01 6,61E-01 7,00E-01	{9} {6} {4}	7,82E-01	1,74E-01
1,1,2-Trichlorethan	3,72E-02	{6}	-	1,23E-01
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,86E-02	{6}	1,81E-02	6,61E-02
1,2-Dichlorpropan (Propyldichlorid)	1,20E-01	{6}	1,07E-01	3,39E-01
Fortsetzung siehe nächste Seite				

Fortsetzung Tabelle 2				
Verbindung	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (gemessen)	Quelle	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (berechnet nach Gl. 5)	Henry Konstanten H [-] bei 25°C (nach QSAR- Methode)
Chlorethen (Vinylchlorid)	3,31	{8}	3,56	2,00E-01
	2,29	{6}		
1,1-Dichlorethen	1,07	{9}	1,30	-
cis-1,2-Dichlorethen	1,38E-01	{10}	3,02E-01	6,61E-02
	1,67E-01	{9}		
trans-1,2-Dichlorethen	2,75E-01	{10}	2,73E-01	2,00E-01
	3,83E-01	{9}		
Trichlorethen	3,72E-01	{8}	4,77E-01	4,79E-02
	3,92E-01	{9}		
	4,79E-01	{6}		
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	6,25E-01	{8}	1,11	4,57E-01
	7,23E-01	{9}		
	5,01E-01	{6}		
Methylbromid (Brommethan)	2,63E-01	{6}	5,42E-01	1,32E-01
Tribrommethan (Bromoform)	2,75E-02	{6}	2,39E-02	1,70E-02
	2,19E-02	{5}		
1,2-Dibromethan (Ethylidibromid)	2,88E-02	{6}	-	5,37E-02
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	/	/	1,42E-02	/
Trichlorfluormethan (F11)	3,96	{5}	5,39	3,39
	4,10	{4}		
Dichlordifluormethan (F12; R12)	122	{8}	121	8,51
	17,4	{6}		
	15,3	{4}		
1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluorethan (R113; "Arklone")	13,0	{4}	21,5	/
Benzen	2,27E-01	{11}	2,26E-01	1,86E-01
	2,24E-01	{6}		
	2,22E-01	{5}		
Chlorbenzen	1,42E-01	{1}	1,47E-01	9,55E-02
	1,53E-01	{4}		
	1,82E-01	{6}		

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 2				
Verbindung	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (gemessen)	Quelle	Henry-Konstanten H [-] bei 25°C (berechnet nach Gl. 5)	Henry Konstanten H [-] bei 25°C (nach QSAR- Methode)
1,2-Dichlorbenzen (o-Dichlorbenzen)	7,79E-02	{1}	9,12E-02	4,79E-02
	1,00E-01	{4}		
	1,00E-01	{6}		
1,3-Dichlorbenzen (m-Dichlorbenzen)	1,53E-01	{4}	1,47E-01	4,79E-02
	1,91E-01	{6}		
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	7,90E-02	{4}	9,26E-02	4,79E-02
	7,94E-02	{6}		
Toluen	2,71E-01	{11}	2,64E-01	2,57E-01
	2,75E-01	{6}		
	2,43E-01	{5}		
	2,40E-01	{4}		
Ethylbenzen	3,45E-01	{11}	3,26E-01	3,02E-01
	3,55E-01	{6}		
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	2,19E-01	{6}	2,04E-01	3,55E-01
	2,08E-01	{5}		
1,3-Dimethylbenzen (m-Xylol)	2,57E-01	{6}	2,97E-01	3,55E-01
	3,14E-01	{5}		
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	2,57E-01	{6}	2,83E-01	3,55E-01
	3,14E-01	{5}		
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	2,34E-01	{6}	2,36E-01	5,01E-01
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	-	-	2,23E-01	-
Phenol	1,62E-05	{6}	2,58E-05	4,07E-05
	1,62E-05	{4}		
2-Methylphenol (o-Kresol)	5,01E-05	{6}	6,19E-05	5,62E-05
3-Methylphenol (m-Kresol)	-	-	4,19E-05	-
4-Methylphenol (p-Kresol)	3,24E-05	{6}	-	5,75E-05
Naphthalen	1,70E-02	{10}	3,04E-02	/
	1,97E-02	{11}		
	1,90E-02	{4}		
Phenanthren	1,05E-03	{10}	1,07E-03	/
	1,61E-03	{11}		
	1,17E-03	{4}		
Anthracen	7,24E-04	{6}	1,32E-03	/
	2,20E-03	{4}		

3 Einfluß von Temperatur, organischen und anorganischen Wasserinhaltsstoffen auf die Henry-Konstante

Die Henry-Konstante nimmt mit abnehmender Temperatur ab und hat somit eine Verschiebung des Phasengleichgewichts in Richtung des Wassers zur Folge. Dies muß bei der Berechnung von Schadstoffkonzentration im Sickerwasser bei einer mittleren Temperatur von ca. 10°C im Untergrund berücksichtigt werden.

Darüberhinaus können organische und anorganische Wasserinhaltsstoffe eine Verschiebung der Henry-Konstante bewirken. Man unterscheidet hier den Kosolvent-Effekt, die Lösungsvermittlung durch gelöste natürliche organische Substanzen (Solubilisierung) sowie den Aussalz-Effekt ("salting-out").

Während die Temperatur im wesentlichen den Dampfdruck beeinflusst, wirken sich die verschiedenen Wasserinhaltsstoffe je nach Art und Konzentration unterschiedlich auf die Wasserlöslichkeit aus. Die unter Feldbedingungen tatsächlich zu erwartende Auswirkung dieser Einflußgrößen wird im nachfolgenden diskutiert.

Wie nachfolgende Ausführungen (Kapitel 3.1 und 3.2) zeigen, muß in der Mehrzahl der Fälle bei der Berechnung der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser nur die Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten berücksichtigt werden. Die anderen Einflußgrößen sind unter Feldbedingungen meist vernachlässigbar.

3.1 Temperatur

Der Einfluß der Temperatur auf die Henry-Konstante geht in erster Linie auf die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks zurück, da die Wasserlöslichkeit nichtionischer organischer Verbindungen unter natürlichen Bedingungen (5°C - 20°C) nur verhältnismäßig wenig von der Temperatur beeinflusst wird (vgl. Abbildung 3 und 4).

3.1.1 Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks

Unter der Voraussetzung, daß der Dampfdruck einer Flüssigkeit hinreichend niedrig ist (somit in erster Näherung ideales Verhalten in der Gasphase angenommen werden kann) und die entsprechende Verdampfungsenthalpie (ΔH_{vap}) innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs (unterhalb des Siedepunkts) als konstant angesehen werden kann, läßt sich die relative Zu- bzw. Abnahme des Dampfdrucks ($p_{S,T2}/p_{S,T1}$ bzw. $\ln(p_{S,T2}/p_{S,T1})$ [-]) bei Temperaturänderung von $T1$ nach $T2$ nach der August'schen Dampfdruckformel berechnen (WEDLER, 1987 {16}):

$$\frac{p_{S,T2}}{p_{S,T1}} = \exp\left[\frac{\Delta H_{sub}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)\right] \quad \text{bzw.} \quad \ln\left(\frac{p_{S,T2}}{p_{S,T1}}\right) = \frac{\Delta H_{sub}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right) \quad (6)$$

$p_{S,T1}$; $p_{S,T2}$: Dampfdruck der betrachteten Verbindung in der Gasphase [kPa] bei der Temperatur $T1$ bzw. $T2$

R : universelle Gaskonstante [8,314 Pa·m³·mol⁻¹·K⁻¹]

T : absolute Temperatur [K]

ΔH_{vap} : Verdampfungsenthalpie [kJ·mol⁻¹]

Liegt der Schmelz- oder Siedepunkt einer Verbindung innerhalb des betrachteten Temperaturintervalls (Änderung des Aggregatzustands der kondensierten Phase), muß dies bei der Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks berücksichtigt werden.

Beispielsweise erfolgt im Falle eines Feststoffs (z.B. Naphthalen bzw. Phenanthren im betrachteten Temperaturintervall - vgl. Abbildung 3) der Übergang in die Gasphase (unterhalb des Schmelzpunktes) durch Sublimation. Die Sublimationsenthalpie (ΔH_{sub}) setzt sich dabei additiv aus der Schmelzenthalpie (ΔH_{melt}) - die in der Regel weniger als 1/4 von ΔH_{sub} beträgt, REID ET AL., 1977 {17} - und der Verdampfungsenthalpie der hypothetischen Flüssigkeit ($\Delta H_{vap}(L)$) bei der entsprechenden Temperatur zusammen.

Die hypothetische Flüssigkeit entspricht einem unterkühlten Zustand, in dem die Moleküle dieselben Freiheitsgrade (Translation und Schwingung) wie im flüssigen Aggregatzustand besitzen. Sie repräsentiert damit den Zustand in Wasser gelöster Substanzen bei denen das Kristall- bzw. Molekülgitter durch den Solvationsprozess bereits zerstört wurde. Verdampfungsenthalpien unterkühlter Flüssigkeiten ($\Delta H_{vap}(L)$) sind damit die entscheidenden Größen für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks (und damit auch der Henry-Konstanten,- vgl. Kapitel 3.1.3) von Feststoffen in wäßrigen Lösungen, wie sie im Falle von Schadensfällen auftreten.

Für die relative Zu- bzw. Abnahme des Dampfdrucks eines Feststoffes ($\ln(p_{S,T2}/p_{S,T1})$ [-]) bei Temperaturänderung von $T1$ nach $T2$ ergibt sich aus den obigen Ausführungen:

$$\ln\left(\frac{p_{S,T2}}{p_{S,T1}}\right) = \frac{\Delta H_{sub}}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right) \quad \text{mit: } \Delta H_{sub} = \Delta H_{melt} + \Delta H_{vap}(L) \quad (7)$$

ΔH_{sub} : Sublimationsenthalpie des Feststoffs [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

ΔH_{melt} : Schmelzenthalpie des Feststoffs [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

$\Delta H_{vap}(L)$: Verdampfungsenthalpie der unterkühlten Flüssigkeit [$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$]

Die nach Gl. 6 und 7 berechnete prozentuale Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur ($\ln(p_{S,T2}/p_{S,T1})$ vers. $1/T$ [K^{-1}] bzw. T [$^{\circ}\text{C}$]) ist in Abbildung 3 für einige ausgewählte organische Verbindungen im Temperaturintervall 0 - 50 $^{\circ}\text{C}$ dargestellt.

Im Falle von Dichlormethan gilt der eingezeichnete Verlauf strenggenommen nur bis 39,7 $^{\circ}\text{C}$; oberhalb des Siedepunkts liegt eine überhitzte Flüssigkeit vor.

Der Graph für Benzen gilt unterhalb 5,5 $^{\circ}\text{C}$ für den Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit.

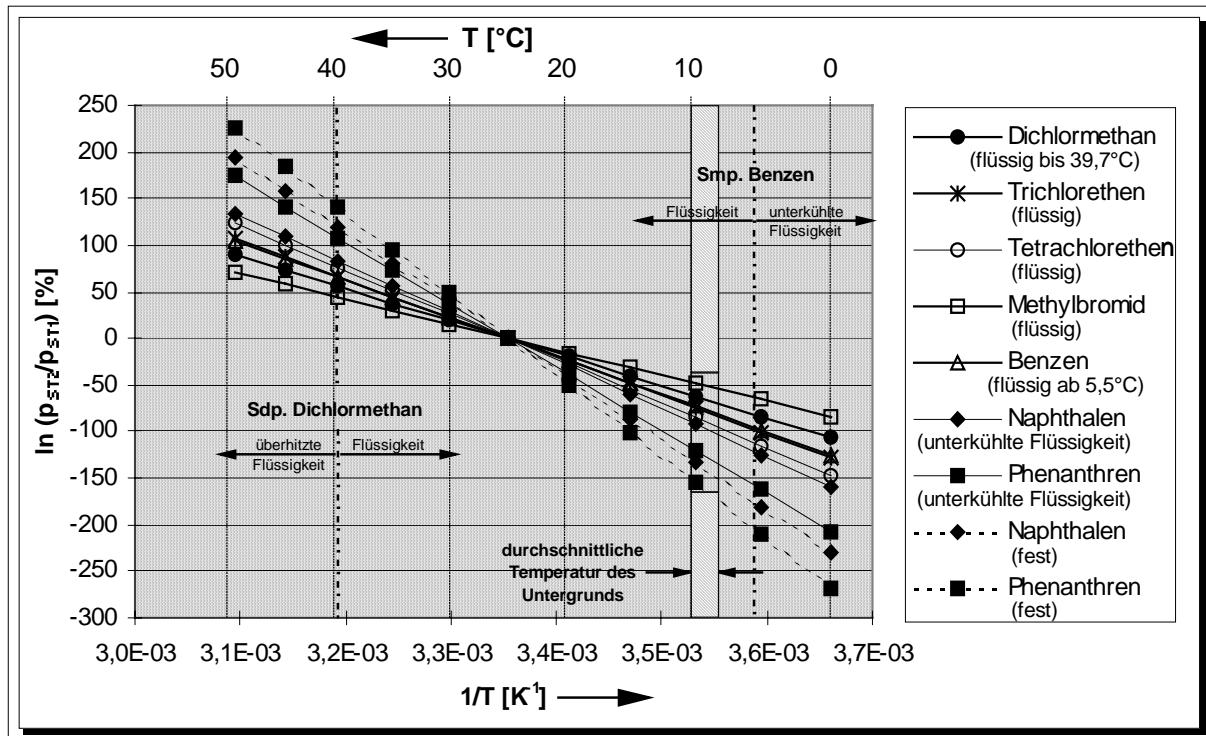


Abbildung 3: Prozentuale Änderung des Dampfdrucks ($\ln(p_{S,T2}/p_{S,T1})$ [%]) mit der Temperatur ($1/T$ [K^{-1}] bzw. T [$^{\circ}C$]) im Bereich von 0 - 50 $^{\circ}C$ für ausgewählte Schadstoffe.

Aus Abbildung 3 und Tabelle 3 (S. 21) ist ersichtlich, daß die Änderung des Dampfdrucks mit der Temperatur für Verbindungen mit verhältnismäßig hohen Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpien am deutlichsten ist.

Da Sublimationsenthalpien (ΔH_{sub}) generell höher sind als Verdampfungsenthalpien ($\Delta H_{vap}(L)$), ist nach Gl. 7 (Steigung des Graphen: $\Delta H_{sub}/R$ bzw. $\Delta H_{vap}(L)/R$) die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks unterkühlter Flüssigkeiten weniger ausgeprägt als die der korrespondierenden Feststoffe.

Beispielsweise wird der Dampfdruck bei Temperaturänderung von $T1 = 25^{\circ}C$ (Standardbedingungen) auf $T2 = 10^{\circ}C$ (durchschnittliche Temperatur im Untergrund zwischen 8 $^{\circ}C$ und 10 $^{\circ}C$) im Falle von Naphthalen (als unterkühlte Flüssigkeit) auf 39,9% des Ausgangswertes erniedrigt:

$$\ln\left(\frac{p_{S,283,15}}{p_{S,298,15}}\right) = \frac{43000}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{283,15}\right)$$

$$= -0,919 [-] = -91,9 [\%] \Rightarrow \frac{p_{S,283,15}}{p_{S,298,15}} = 0,399 [-] = 39,9 [\%]$$

Für festes Naphthalen ergibt dagegen sich eine Dampfdruckerniedrigung auf 27 % des ursprünglichen Wertes:

$$\ln\left(\frac{p_{S,283,15}}{p_{S,298,15}}\right) = \frac{62123}{8,314} \cdot \left(\frac{1}{298,15} - \frac{1}{283,15}\right)$$

$$= -1,327 [-] = -132,7 [\%] \Rightarrow \frac{p_{S,283,15}}{p_{S,298,15}} = 0,27 [-] = 27 [\%]$$

3.1.2 Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit

Unter der Voraussetzung, daß die Exzess-Lösungsenthalpie (ΔH_s^e) einer Flüssigkeit innerhalb eines schmalen Temperaturbereichs als konstant angesehen werden kann, läßt sich die relative Zu- bzw. Abnahme der Wasserlöslichkeit (S_{T2}/S_{T1} bzw. $\ln(S_{T2}/S_{T1})$ [-]) bei Temperaturänderung von $T1$ nach $T2$ (in Analogie zur Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks,- vgl. Gl. 6 bzw. 7) wie folgt ausdrücken:

$$\frac{S_{T2}}{S_{T1}} = \exp\left[\frac{\Delta H_s^e}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right)\right] \quad \text{bzw.:} \quad \ln\left(\frac{S_{T2}}{S_{T1}}\right) = \frac{\Delta H_s^e}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right) \quad (8)$$

Im Falle von Feststoffen muß für den Lösungsvorgang zusätzlich die entsprechende Schmelzenthalpie (ΔH_{melt}) aufgebracht werden, so daß sich die totale Lösungsenthalpie (ΔH_s) als Summe aus ΔH_{melt} und ΔH_s^e ergibt:

$$\ln\left(\frac{S_{T2}}{S_{T1}}\right) = \frac{\Delta H_s}{R} \cdot \left(\frac{1}{T1} - \frac{1}{T2}\right) \quad \text{mit:} \quad \Delta H_s = \Delta H_s^e + \Delta H_{melt} \quad (9)$$

Die nach Gl. 7 und 8 berechnete prozentuale Änderung der Wasserlöslichkeit mit der Temperatur ($\ln(S_{T2}/S_{T1})$ vers. $1/T$ [K^{-1}] bzw. T [$^{\circ}C$]) ist in Abbildung 4 für einige ausgewählte organische Verbindungen im Temperaturintervall 0 - 50 $^{\circ}C$ dargestellt.

Vergleicht man die Steigung der Graphen ($\Delta H_s^e/R$ bzw. $\Delta H_s/R$) in Abbildung 4 mit denen in Abbildung 3 ($\Delta H_{vap}/R$ bzw. $\Delta H_{sub}/R$), wird ersichtlich, daß Exzess- bzw. totale Lösungsenthalpien z.T beträchtlich kleiner als sind die entsprechenden Verdampfungs- bzw. Sublimationsenthalpien (siehe auch Tabelle 3).

Darüberhinaus können Exzess-Lösungsenthalpien von Flüssigkeiten negative oder positive Werte annehmen (dies entspricht einer Zu- bzw. Abnahme der Wasserlöslichkeit mit abnehmender Temperatur,- siehe n-Butanol bzw. Benzen für $T > 20^{\circ}C$ in Abbildung 4) und bei einer bestimmten Temperaturen ihr Vorzeichen wechseln (z.B. ist ΔH_s^e von Benzen unterhalb $T \approx 15^{\circ}C$ negativ und oberhalb $T \approx 20^{\circ}C$ positiv,- vgl. Graph in Abbildung 4).

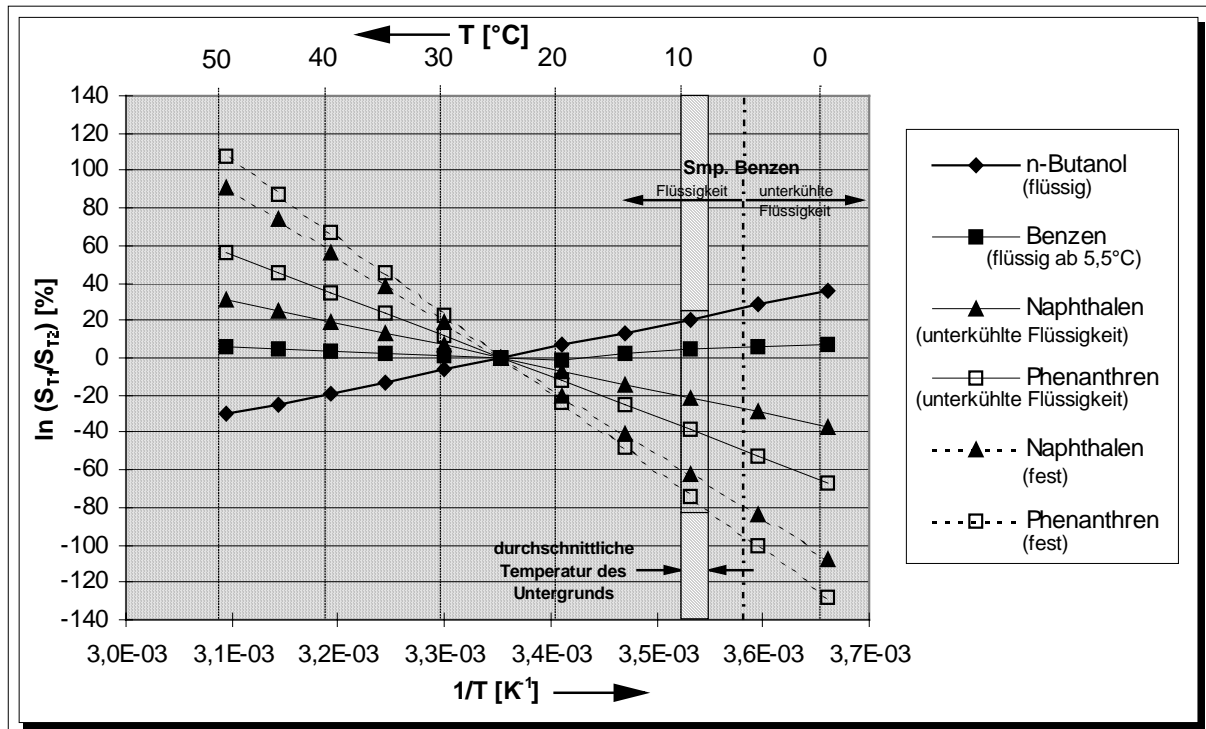


Abbildung 4: Prozentuale Änderung der Wasserlöslichkeit ($\ln(S_{T_2}/S_{T_1})$ [%]) mit der Temperatur ($1/T$ [K⁻¹] bzw. T [°C]) im Bereich von 0 - 50°C für ausgewählte Schadstoffe.

Aus diesen Betrachtungen wird ersichtlich, daß der Einfluß der Temperatur auf die Wasserlöslichkeit flüssiger organischer Verbindungen wesentlich geringer als auf den entsprechenden Dampfdruck. Beispielsweise wird die Wasserlöslichkeit von Benzen bei einer Temperaturerniedrigung von $T_1 = 25^\circ\text{C}$ auf $T_2 = 10^\circ\text{C}$ kaum verändert (Erhöhung um 5%).

Da für den Lösungsvorgang von Feststoffen zusätzlich die entsprechende Schmelzenthalpie aufgebracht werden muß (siehe Gl. 9), ist dieser Einfluß zwar größer, jedoch nicht so ausgeprägt wie bei der Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks (z.B. erfährt die Wasserlöslichkeit von festem Naphthalen bei einer Temperaturerniedrigung von $T_1 = 25^\circ\text{C}$ auf $T_2 = 10^\circ\text{C}$ lediglich eine Abnahme auf 54% des Ausgangswertes,- vgl. Abbildung 4).

Im Falle unterkühlter Flüssigkeiten wirken sich Temperaturänderungen entsprechend geringer aus.

3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Henry-Konstanten

Unter den oben genannten Voraussetzungen (siehe S. 15) folgt schließlich für die relative Zu- bzw. Abnahme der Henry-Konstanten (H_{T_2}/H_{T_1} [-]) bei Temperaturänderung von T_1 nach T_2 durch Kombination der Gl. 5, 6 und 8:

$$\frac{H_{T_2}}{H_{T_1}} = \frac{\rho_{S,T_2}}{\rho_{S,T_1}} \cdot \frac{S_{T_1}}{S_{T_2}} = \exp\left[B\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \quad \text{mit:} \quad B = \frac{\Delta H_{\text{Henry}}}{R} = \frac{\Delta H_{\text{vap}} - \Delta H_S^e}{R} \quad (10)$$

B : Temperaturkorrekturfaktor [K]

Für feste Substanzen ergibt sich unter Berücksichtigung von $\Delta H_{vap}(L) = \Delta H_{sub} - \Delta H_{melt}$ und $\Delta H_s^e = \Delta H_s - \Delta H_{melt}$ (vgl. Gl. 7 und 9) dasselbe Ergebnis, da die Schmelzenthalpie (ΔH_{melt}) bei der Differenzbildung eliminiert wird. Der Temperaturkorrekturfaktor berechnet sich dann gemäß:

$$B = \frac{\Delta H_{Henry}}{R} = \frac{\Delta H_{vap}(L) - \Delta H_s^e}{R} = \frac{\Delta H_{sub} - \Delta H_s}{R} \quad [\text{K}] \quad (11)$$

Der Einfluß der Temperatur auf die Henry-Konstante wurde bisher nur für einige der hier relevanten Verbindungen experimentell untersucht (siehe GOSSETT, 1987 {9}). Im Falle chlorierter Kohlenwasserstoffen nimmt dabei die Henry-Konstante bei einer Temperaturerniedrigung von 25°C ($T1 = 298,15\text{K}$) auf 10°C ($T2 = 283,15\text{K}$) und einem mittleren Wert von 4000K für den Temperaturkorrekturfaktor B etwa um die Hälfte ab.

In Tabelle 3 sind - soweit vorhanden - Literaturwerte für ΔH_{vap} , ΔH_s^e , ΔH_{Henry} und B zusammengestellt. Bei organischen Verbindungen, für die keine Literaturangaben vorlagen, wurden Werte für B - basierend auf B ähnlicher Verbindungen und anhand von $\Delta H_{vap}/R$ -Werten - abgeschätzt. Dabei wurde berücksichtigt, daß ΔH_{vap} mit zunehmender Polarität und Größe des betrachteten Moleküls zunimmt und ΔH_s^e im Falle kleiner und/oder polarer Moleküle negative Werte nahe Null annimmt.

Für eine Reihe chlorierter Kohlenwasserstoffe zeigt sich zwischen bei ca. 10°C gemessenen (GOSSETT, 1987 {9}) und mittels Gl. 10 aus H bei 25°C berechneten Werten eine sehr gute Übereinstimmung (siehe Tabelle 4).

Tabelle 3: Zusammenstellung von ΔH_{vap} , $\Delta H_{vap}(L)$, ΔH_s^e , ΔH_{Henry} und entsprechenden Werten für B zur Temperaturkorrektur von Henry-Konstanten

Verbindung	ΔH_{vap} nach {2} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_s nach {1} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_{Henry} nach {9} [kJ·mol ⁻¹] (Werte in Klammern berechnet)	$\Delta H_{vap}/R$ [K]	B aus ΔH_{Henry} [K] (Werte in Klammern geschätzt)
n-Hexan	31,56	-	-	3796	(3500)
Cyclohexan	33,01	-	-	3970	(3800)
n-Heptan	36,57	-	-	4398	(4200)
n-Octan	41,49	-	-	4990	(4800)
Methanol	37,43	-7,4	(44,83)	4502	5392
Ethanol	42,32	-10,7	(53,02)	5090	6377
n-Propanol	47,45	-8,9	(56,35)	5707	6777
n-Butanol (Butyl-Alkohol)	52,35	-9,7	(62,05)	6296	7463
Dichlormethan (Methylenchlorid)	28,82	-	31,74	3466	3817
Trichlormethan (Chloroform)	31,28	-	38,35	3762	4612
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	32,43	-	36,67	3901	4410

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung Tabelle 3					
Verbindung	ΔH_{vap} nach {2} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_s nach {1} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_{Henry} nach {9} [kJ·mol ⁻¹] (Werte in Klammern berechnet)	$\Delta H_{vap}/R$ [K]	B aus ΔH_{Henry} [K] (Werte in Klammern geschätzt)
Ethylchloride (Chlorethan)	24,04 ⁱ	-	25,94	2891	3120
1,1-Dichlorethan	30,62	-	34,32	3683	4128
1,2-Dichlorethan	35,16	-		4229	(4700)
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	32,50	-	34,36	3909	4133
1,1,2-Trichlorethan	40,24	-	-	4840	(5000)
1,1,2,2-Tetrachlorethan	45,71	-	-	5498	(5600)
1,2-Dichlorpropan (Propyldichlorid)	-	-	-	-	(4200)
Chlorethen (Vinylchlorid)	-	-	27,32	-	3286
1,1-Dichlorethen	26,48	-	31,00	3185	3729
cis-1,2-Dichlorethen	-	-	34,85	-	4192
trans-1,2-Dichlorethen	-	-	34,77	-	4182
Trichlorethen	34,54	-	39,74	4154	4780
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	39,68	-	40,89	4772	4918
Methylbromid (Brommethan)	22,81	-	-	2743	(2900)
Tribrommethan (Bromoform)	46,05	-	-	5539	(5800)
1,2-Dibromethan (Ethyldibromid)	41,73	-	-	5019	(5400)
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	-	-	-	-	(4500)
Trichlorfluormethan (F11)	24,8 ⁱ	-	-	2982	(3600)
Dichlordifluormethan (F12 ; R12)	16,13 ⁱ	-	-	1940	(2400)
1,1,2-Trichlor-1,2,2- Trifluorethan (R113 ; "Arklone")	28,61 ⁱ	-	-	3442	(3800)
Benzen	33,83	2,1	(31,73)	4069	3816
Chlorbenzen	40,97	-	-	4928	(5000)
1,2-Dichlorbenzen (o-Dichlorbenzen)	40,6 {1} bei Sdp.		-	4883	(5200)
1,3-Dichlorbenzen (m-Dichlorbenzen)	-	-	-	-	(5100)
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	39,7 {1} bei Sdp.	-	-	4775	(5000)
Toluen	37,64 ⁱ	-	-	3993	(4300)
Ethylbenzen	42,24	-	-	5080	(5000)

Fortsetzung siehe nächste Seite

ⁱ abgeschätzt aus kritischen Konstanten nach FISHTINE, S.H.: Reliable Heats of Vaporization; *Ind. Eng. Chem.*, **55**(4): 20-28 (1963) und nach der Thiesen-Korrelation - siehe FISHTINE, S.H.: How Good Are Latent Heat Calculations; *Hydrocarbon Process.*, **45**: 173-79 (1966), zitiert in Lyman, W.J., Rosenblatt, D.H.: Handbook of Chemical Property Estimation Methods; Am. Chem. Soc., Washington, DC (1990).

Fortsetzung Tabelle 3					
Verbindung	ΔH_{vap} nach {2} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_s nach {1} bei 25°C [kJ·mol ⁻¹]	ΔH_{Henry} nach {9} [kJ·mol ⁻¹] (Werte in Klammern berechnet)	$\Delta H_{vap}/R$ [K]	B aus ΔH_{Henry} [K] (Werte in Klammern geschätzt)
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	43,43	-	-	5224	(5100)
1,3-Dimethylbenzen (m-Xylol)	42,65	-	-	5130	(5000)
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	42,40	-	-	5100	(5000)
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	47,93	-	-	5765	(5500)
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	48,71 ⁱ	-	-	5859	(5500)
Phenol	54,94 ⁱ	-	-	6608	(6000)
2-Methylphenol (o-Kresol)	55,53 ⁱ	-	-	6679	(6000)
3-Methylphenol (m-Kresol)	57,67 ⁱ	-	-	6936	(6000)
4-Methylphenol (p-Kresol)	59,97 ⁱ	-	-	7214	(6000)
Naphthalen	43 (L) ⁱⁱ {1}	9,9	(33)	5172	3969
Phenanthren	56 (L) ⁱⁱ {1}	18,1	(38)	6735	4570
Anthracen	56 (L) ⁱⁱ {1}	18,4	(38)	6735	4570

Tabelle 4: Vergleich von gemessenen und mittels Temperaturkorrektur (Gl. 10) berechneten Henry-Konstanten für 10°C

Verbindung	H [-] bei 24,8°C gemessen, {9}	H [-] bei 10°C berechnet nach Gl. 10	H [-] bei (T [°C]) gemessen, {9}
Dichlormethan (Methylenchlorid)	8,95E-02	4,58E-02	4,98E-02 (9,6)
Trichlormethan (Chloroform)	1,50E-01	6,68E-02	6,45E-02 (9,6)
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	1,24	5,72E-01	5,67E-01 (10,0)
Ethylchloride (Chlorethan)	4,54E-01	2,63E-01	2,80E-01 (10,3)
1,1-Dichlorethan	2,30E-01	1,11E-01	1,07E-01 (9,6)
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	7,03E-01	3,40E-01	3,28E-01 (9,6)
Chlorethen (Vinylchlorid)	1,14	6,41E-01	6,31E-01 (10,3)
1,1-Dichlorethen	1,07	5,56E-01	5,48E-01 (10,0)
cis-1,2-Dichlorethen	1,67E-01	8,00E-02	7,41E-02 (10,3)
trans-1,2-Dichlorethen	3,83E-01	1,84E-01	1,81E-01 (10,0)
Trichlorethen	3,92E-01	1,69E-01	1,63E-01 (9,6)
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	7,23E-01	3,05E-01	2,94E-01 (9,6)

ⁱⁱDie Verdampfungsenthalpie gilt für den Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit

3.2 Wasserinhaltsstoffe

3.2.1 Kosolvent-Effekt

Der Kosolvent-Effekt bewirkt eine Erhöhung der Wasserlöslichkeit bei Anwesenheit von organischen Lösungsmitteln (z.B. Methanol, Benzol, Toluol, Kresol etc.) im Wasser. Die relative Erhöhung der Wasserlöslichkeit (S^*) und die damit verbundene Auswirkung auf die Henry-Konstante läßt sich wie folgt berechnen:

$$S^* = \frac{C_{w,Co}^{sat}}{S} = \exp(\sigma f_{Co}) \quad (12)$$

$C_{w,Co}^{sat}$: Sättigungskonzentration bei Anwesenheit eines Kosolventen [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

S : Wasserlöslichkeit ohne Kosolvent [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

f_{Co} : Fraktion des Kosolventen im Wasser [-]

σ : Solubilisierungskonstante [-] bzw. "cosolvency power", die mit abnehmender Löslichkeit des Kosolventen sowie der zu lösenden Substanz (zunehmender hydrophober Charakter) zunimmt.

Bei Methanol, einem vollständig mit Wasser mischbaren Lösungsmittel ("CMOS" - completely miscible organic solvent), erreicht σ Werte von 3,42, 4,06, 4,73 und 4,93 für Naphthalen, Anthracen, Fluoranthen bzw. Pyren.

Bei nicht vollständig mischbaren Kosolventen ("PMOS" - partially miscible organic solvent) wie z.B. o-Kresol liegt σ bei 4,87, 5,61 und 5,44 für Anthracen, Fluoranthen bzw. Pyren (alle Angaben nach PINAL ET AL., 1990 {18}). Aufgrund der geringen Wasserlöslichkeit der "PMOS" (z.B. Löslichkeit von o-Kresol ca. $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) werden hier für f_{Co} nur sehr kleine Werte erreicht (ca. 0.02 bei o-Kresol). Damit bleibt S^* nahe 1 (z.B. 1,1 für Anthracen) und der Einfluß auf H entsprechend klein (H würde um den Faktor S^* abnehmen).

Bei "CMOS" (z.B. Methanol) ist erst bei Gehalten im 10er %-Bereich eine signifikante Abnahme von H zu erwarten. So nimmt z.B. die Löslichkeit von Naphthalen bei einem Methanolgehalt von 10% um den Faktor 1,4 zu und damit H um 1,4 ab. Bei besser wasserlöslichen Verbindungen wie z.B. den leichtflüchtigen chlorierten Lösungsmitteln ist die Auswirkung jedoch geringer. Unter natürlichen Bedingungen ist damit kaum ein signifikanter Effekt auf die Henry-Konstante zu erwarten.

3.2.2 Lösungsvermittlung durch gelösten natürlichen organischen Kohlenstoff (DOC)

Im Wasser gelöste natürliche organische Substanzen ("Dissolved Organic Carbon", z.B. Humin- und Fulvosäuren) können gelöste organische Schadstoffe aufnehmen und so eine Erhöhung ihrer Löslichkeit bewirken.

Dies führt ebenfalls zu einer Erhöhung der Henry-Konstanten und damit zu einer Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten der wäßrigen Phase.

Die relative Erhöhung der Wasserlöslichkeit berechnet sich in diesem Fall gemäß:

$$\frac{C_{w,DOC}^{sat}}{S} = 1 + f_{DOC} \cdot K_{DOC} \quad (13)$$

$C_{w,DOC}^{sat}$: Sättigungskonzentration bei Anwesenheit von DOC [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

S : Wasserlöslichkeit ohne DOC [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

f_{DOC} : Gehalt an gelöstem organischen Kohlenstoff [$\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$]

K_{DOC} : Verteilungskoeffizient [$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$] bezogen auf den Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff

K_{DOC} nimmt mit abnehmender Wasserlöslichkeit (steigendem Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten: K_{ow}) der zu lösenden organischen Verbindung und mit zunehmender Hydrophobizität der gelösten natürlichen organischen Substanzen zu ($K_{DOC} \leq K_{ow}$).

Da der K_{ow} für die meisten der hier betrachteten organischen Verbindungen unter 3000 liegt, ist selbst bei einem DOC-Gehalt des Wassers von $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ($f_{DOC} = 0,0001 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$) nur mit einer geringfügigen Erhöhung der Wasserlöslichkeit ($S^* = 1,3$) bzw. Erniedrigung von der Henry-Konstanten H (um ca. 23%) zu rechnen.

3.2.3 Abhängigkeit der Henry-Konstante von der Ionenstärke

Hohe Salz-Gehalte im Wasser führen zum sogenannten Aussalz-Effekt - die Wasserlöslichkeit organischer Verbindungen wird reduziert, was zu einer Verschiebung des Verteilungsgleichgewichts in Richtung der Gasphase und damit zu einer Erhöhung der Henry-Konstanten führt.

Die relative Abnahme der Wasserlöslichkeit berechnet sich in diesem Fall gemäß:

$$\log \frac{S}{C_{w,sal}^{sat}} = K^S \cdot C_{sal} \quad (14)$$

$C_{w,sal}^{sat}$: Sättigungskonzentration in mineralisiertem Wasser [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

K^S : "salting-out"- bzw. Setschenow-Konstante [$\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$], $0,1 < K^S < 0,3$

C_{sal} : Salzgehalt des Wassers [$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$]

Selbst wenn man Salzgehalte annimmt, die dem von Meerwasser entsprechen ($30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, d.h. ca. $0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), nimmt die Wasserlöslichkeit nur relativ wenig ab (bei $K^S = 0,2 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}$ um den Faktor 1,26), was zu einer entsprechend geringen Verschiebung der Henry-Konstanten führt (ca. 26% Zunahme).

4 Sicker-/Beregnungsexperimente im Labormaßstab

Zur Verifizierung der Gleichgewichtsannahme wurden Beregnungsexperimente (unter ungesättigten Bedingungen) mit Trichlorethen als Vertreter der leichtflüchtigen organischen Schadstoffe durchgeführt (vgl. Abbildung 5).

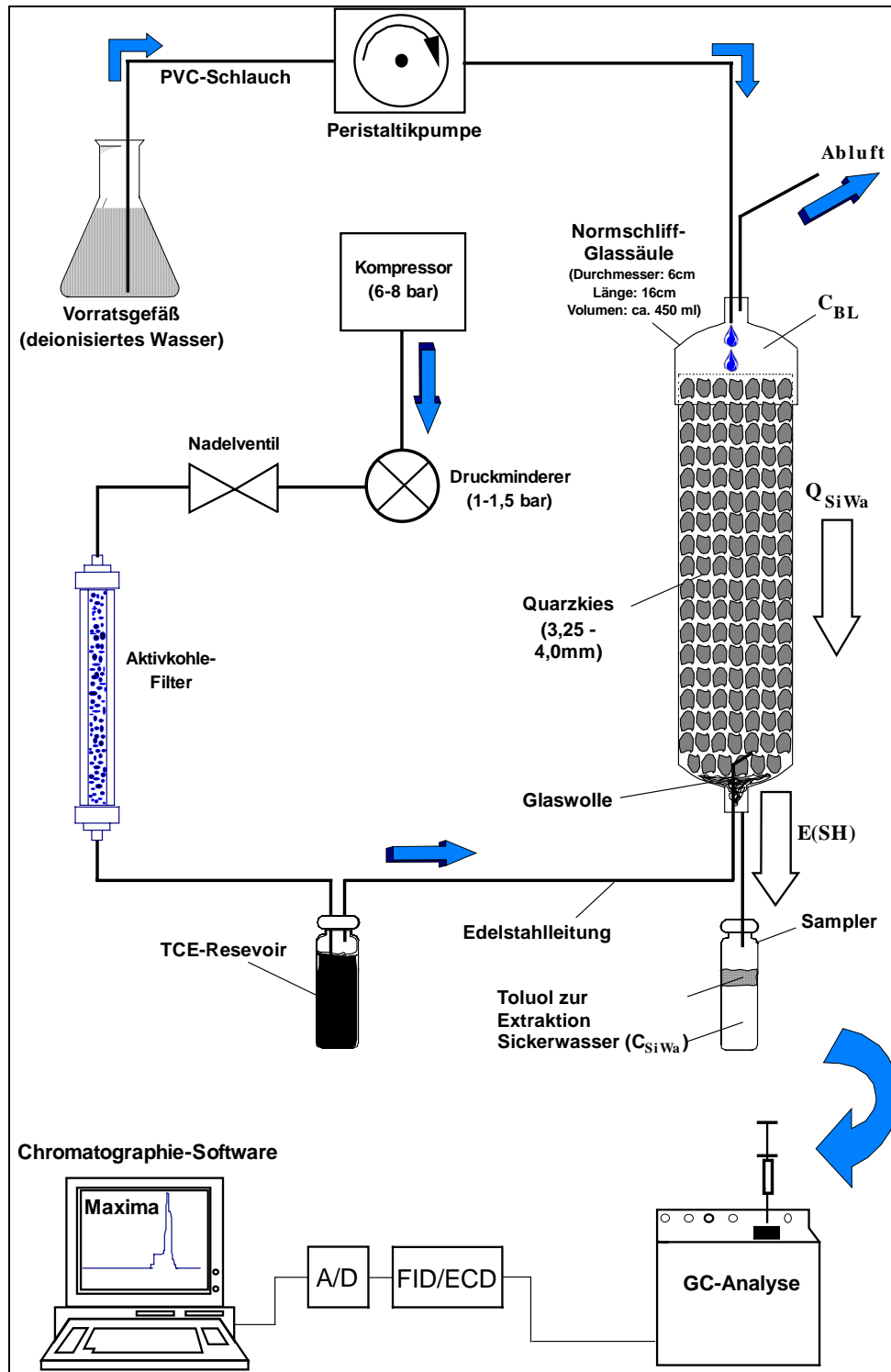


Abbildung 5: Aufbau der Sicker-/Beregnungsexperimente; Terminologie und Bestimmung von C_{BL} , Q_{SiWa} , C_{SiWa} und $E(SH)$ siehe Kapitel 6.

Für die Experimente wurden Glassäulen mit gasdichtem Normschliff (Länge: 16 cm, Durchmesser: 6 cm, Volumen ca. 455 ml) mit Quarzkies (3,25 - 4,0 mm Korngröße) gefüllt. Mit Hilfe einer Perestaltikpumpe wurden konstante Beregnungs- bzw. Sickerraten eingestellt.

Um die Sättigung der Bodenluft mit der Zielsubstanz gewährleisten zu können (Simulation eines Reservoirs mit residualem TCE in Flüssigphase in der ungesättigten Bodenzone), sind zwei verschiedene Versuchsansätze zur Einstellung einer konstanten TCE-Konzentration in der Gasphase verfolgt worden.

Bei der ersten Methode wurden mehrere 4 ml-Gläser mit Trichlorethen befüllt, mit einer semipermeablen Membran abgedeckt (um Wasserzutritt zu verhindern) und in die Säule eingebaut. Anschließend wurden konstante Sickerwasservolumenströme (Q_{Siwa}) eingestellt. Das Säuleneluat wurde mit Toluol extrahiert und auf diese Weise einer gaschromatographischen Analyse (FID/ECD) zugänglich gemacht (Ergebnisse siehe Tabelle 5 und Abbildung 6).

Die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens war jedoch fragwürdig, da aufgrund der - im Vergleich zum Phasentransfer Bodenluft/Sickerwasser - langsamen (und damit geschwindigkeitsbestimmenden) Diffusion durch die Membran nicht mit Sicherheit von einer Sättigung der Gasphase mit Trichlorethen ausgegangen werden konnte.

Aus diesem Grunde wurde die Säule bei der erweiterten Versuchsanordnung (Methode 2) mit TCE-gesättigter Luft (die durch Einleiten gereinigter Druckluft in ein TCE-Reservoir hergestellt wurde) beschickt, gleichzeitig mit konstanten Sickerraten im Gegenstrom beregnet und das Eluat wie bereits beschrieben analysiert (siehe Abbildung 5).

Nach einer Fließstrecke von 15 cm bzw. einer mittleren Verweilzeit des Sickerwassers in der Säule von 5 min (entspricht einem mobilen Wasservolumen von ca. 5ml) wurde die Wasserlöslichkeit (Gleichgewichtskonzentration) von Trichlorethen (1200 mg/L) bereits zu durchschnittlich 50% (Methode 1) bzw. 59% (Methode 2) erreicht (siehe Tabelle 5, sowie Abbildung 6 und 7).

Die TCE-Konzentration im Säuleneluat bzw. im Sickerwasser (C_{Siwa}) nahm dabei tendenziell mit zunehmendem Sickerwasser-Volumenstrom (Q_{Siwa}) ab, pendelt sich jedoch bei konstanter Beregnungsrate nach einer bestimmten Beregnungszeit wieder ein.

Nach diesen Ergebnissen ist somit bei längeren Sickerstrecken bzw. längeren Verweilzeiten (beispielsweise bei Grundwasserflurabständen von einigen Metern) mit einer vollständigen Einstellung des Gleichgewichtes zu rechnen.

Tabelle 5: Berechnungszeiten, Probenahmeintervalle, Sickerwasser-Volumenströme (Q_{SiWa}) und TCE-Konzentrationen im Sickerwasser (C_{SiWa}) im Verlauf der Berechnungsexperimente nach Methode 1 und 2.

Berechnungszeit t [min]		Probennahme-Intervall [min]		Sickerwasser-Volumenstrom Q_{SiWa} [ml·min ⁻¹]		TCE-Konzentration im Sickerwasser C_{SiWa} [mg·L ⁻¹]	
1	2	1	2	1	2	1	2
8	25	8	25	1,66	0,39	260,8	595,8
32	50	24	25	0,57	0,36	754,0	763,5
49	75	17	25	0,80	0,36	836,6	811,2
64	100	15	25	0,94	0,37	799,1	706,3
83	175	19	75	0,75	0,09	594,3	1147,0
100	250	17	75	0,87	0,1	520,1	886,7
117	265	17	15	0,86	0,62	546,2	927,5
134	280	17	15	0,85	0,64	420,0	996,7
151	295	17	15	0,85	0,71	424,7	596,2
168	310	17	15	0,86	0,70	500,9	600,3
185	320	17	10	0,85	0,97	442,7	543,7
202	330	17	10	0,86	1,03	778,3	466,1
219	340	17	10	0,86	1,02	663,3	523,8
236	350	17	10	0,86	0,98	474,2	866,4
249	360	13	10	1,23	1,03	642,5	447,0
261	366	12	6	1,26	1,23	459,8	563,1
273	372	12	6	1,26	1,33	592,8	604,2
285	378	12	6	1,26	1,33	377,8	679,8
297	384	12	6	1,26	1,31	511,7	683,0
309	390	12	6	1,26	1,33	449,6	795,4
321	-	12	-	1,27	-	569,2	-
333	-	12	-	1,26	-	614,3	-
345	-	12	-	1,26	-	618,8	-
357	-	12	-	1,26	-	681,5	-
369	-	12	-	1,27	-	421,3	-
381	-	12	-	1,27	-	510,6	-
405	-	24	-	0,58	-	513,9	-
435	-	30	-	0,49	-	615,9	-
465	-	30	-	0,48	-	784,4	-
495	-	30	-	0,48	-	813,1	-
545	-	50	-	0,26	-	829,5	-
600	-	55	-	0,24	-	796,0	-
665	-	65	-	0,22	-	699,6	-
725	-	60	-	0,23	-	650,8	-
785	-	60	-	0,23	-	590,2	-
845	-	60	-	0,23	-	617,1	-

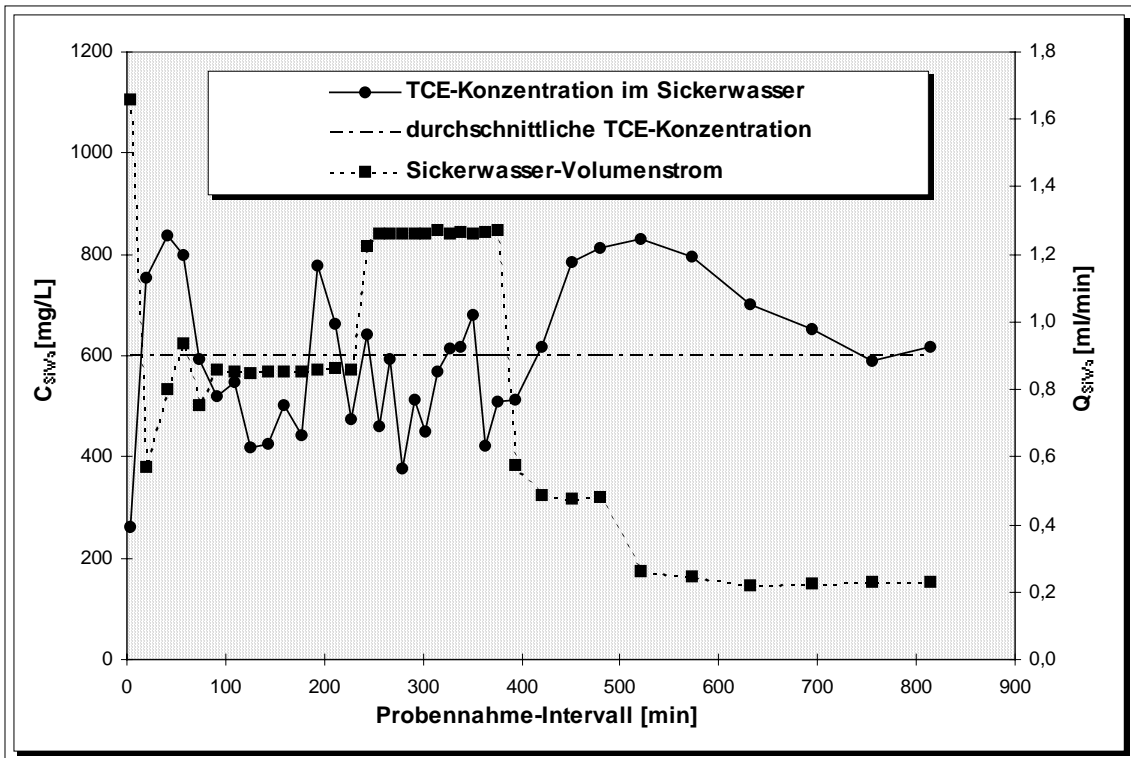


Abbildung 6: Zeitlicher Verlauf der TCE-Konzentration im Sickerwasser (C_{SiWa}) und der Sickerwasser-Volumenströme (Q_{SiWa}) im Beregnungsexperiment nach Methode 1.

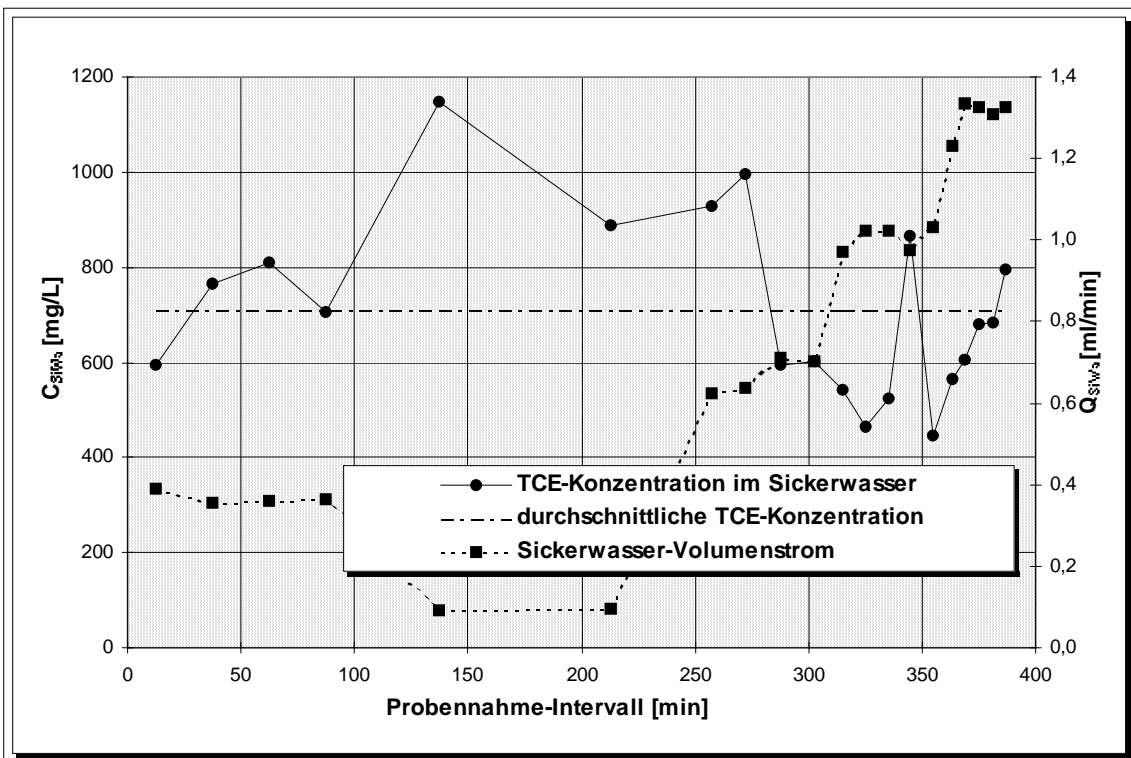


Abbildung 7: Zeitlicher Verlauf der TCE-Konzentration im Sickerwasser (C_{SiWa}) und der Sickerwasser-Volumenströme (Q_{SiWa}) im Beregnungsexperiment nach Methode 2.

5 Entnahme, Transport und Lagerung von Bodenluftproben

Zur Entnahme der Bodenluft stehen eine Reihe indirekter Verfahren zur Verfügung, die im folgenden diskutiert werden sollen:

- Neumayr-Methode (Entnahme der Bodenluft über Gestänge und Spritze)
- Absaugen der Bodenluft aus einem Bohrloch; Bodenluftprobennahme direkt aus dem Luftstrom ("Meta"-Methode)
- Stationäre Meßstelleneinrichtungen (Bohrlöcher ausgebaut mit Edelstahl- oder Aluminium-Röhren; Multi-Level-Bodenluftbeprobung möglich)
- Passiv-Sammler

Bei der weit verbreiteten **Neumayr-Methode** (LCKW-Leitfaden) erfolgt die Bodenluftentnahme durch ein in die Sondenspitze eingebautes Entnahmegesäß (meist medizinische Einwegspritzen, die über ein Gestänge in der Entnahmesonde aufgezogen werden). Nach dem Ziehen der Sonde wird die im Entnahmegesäß befindliche Bodenluft in einen geeigneten Behälter (z.B. Pasteurpipette) überführt und so der Analyse zugänglich gemacht.

Aufgrund von Sorptionseffekten in der Einwegspritze (Adsorption der Schadstoffe an der Edelstahlkanüle bzw. Sorption im Spritzenmaterial) und beim Befüllen der Pasteurpipette muß mit relativ hohen Verlusten gerechnet werden. Problematisch ist darüberhinaus die Abdichtung des Bohrlochs gegen atmosphärische Luft, die nach dem Ziehen des Bohrgestänges in das Bohrloch eindringen kann und eine Erniedrigung der tatsächlichen Schadstoffkonzentrationen zur Folge hat. Vorteilhaft sind dagegen die leichte Durchführbarkeit und die geringen Bodenluftmengen, die für dieses Verfahren erforderlich sind.

Das **Absaugen der Bodenluft aus einem Bohrloch** ("Meta"-Methode) stellt ein dynamisches Verfahren dar, bei dem die Probenahme direkt aus dem Luftstrom erfolgt. Auch hier können Minder- oder Fehlbefunde durch Sorption an Entnahmespritzen bzw. durch Verschleppung auftreten.

Gegenüber dem Neumayr- Verfahren hat diese Methode den Vorteil, daß bei kontinuierlicher Beobachtung der Bodengaskonzentration (z.B. von CO₂ über Infrarot-Detektoren) festgestellt werden kann, ob es im Bohrloch zu einer Verdünnung durch atmosphärische Luft gekommen ist.

Durch den Einsatz **stationärer Meßstelleneinrichtungen** können die verfahrensbedingten Nachteile der Bodenluftprobennahme mittels mobiler Sonden (Memory-Effekte und Eindringen atmosphärischer Luft in das Bohrloch) vermieden werden.

Dieses Verfahren bietet die Möglichkeit Bodenluftbeprobungen ohne großen Aufwand beliebig oft und - bei Einbau mehrerer Sonden in definierten Bereichen - auch tiefenhorizontiert (Multi-Level) durchzuführen. Dadurch kann der Verlauf einer Sanierung kontinuierlich überwacht und eine präventive Kontrolle potentieller Eintragstellen (Lagerung, Anwendungs- und Produktionsbereiche leichtflüchtiger Chemikalien) wirtschaftlich durchgeführt werden.

Durch die quantitative Erfassung des Unterdrucks und dessen Veränderungen mit Hilfe von Schrägrohr- oder Unterdruckmanometern können darüberhinaus Reichweiten von Bodenluftabsaugungen (Sanierungseffizienz) und Permeabilitätsänderungen infolge eines Wasseraustrags (durch Absaugung) oder Eintrags (Niederschläge) bestimmt werden.

Die Probennahme kann hier direkt durch ein beidseitig kapillar verjüngtes Glasrohr (modifizierte Pasteurpipette), das anschließend durch Zuschmelzen der Enden luftdicht verschlossen werden kann, erfolgen. Diese Methode hat gegenüber anderen Probenahmebehältern (Gasmäuse, Teflonbeutel und Rollrandgläser mit teflonbeschichteten Butylgummisepten) den Vorteil, daß die Bodenluft bei Entnahme und Lagerung bzw. Transport nur mit Glas in Berührung kommt und damit Sorptionseffekte sowie Verflüchtigung ausgeschlossen werden können.

Eine Verfahrensempfehlung zur Einrichtung stationärer Meßstelleneinrichtungen mit tiefenhorizontierter Bodenluftbeprobung findet sich im Anhang II.

Die beiden zuletzt aufgeführten Methoden können dahingehend modifiziert werden, daß die Beprobung der Luft auf organische Schadstoffe mittels Adsorber-Röhrchen (Aktivkohle, XAD-Harz oder Tenax) durchgeführt wird. Durch anschließende thermische Desorption oder Extraktion können die sorbierten Verbindungen einer gaschromatographisch-massenselektiven Analyse (GC/MS) zugänglich gemacht werden.

Die Beprobung mit Adsorber-Röhrchen ermöglicht eine Erfassung relativ großer Luft- und damit Mittelungsvolumina (s.a. Kapitel 6.1). Zusätzlich wird eine Verschleppung bzw. Sorption direkt bei Luftentnahme (großes Spülvolumen) verhindert.

Bei der passiven Bodenluft-Untersuchung (**Passiv-Sammler**) wird eine definierte Adsorbermenge in den Boden eingebracht und dort über einen bestimmten Zeitraum belassen (Gore-Sorber Verfahren). Dabei stellt sich zwischen dem Adsorbens (z.B. Tenax oder Aktivkohle) und der umgebenden Bodenluft ein dynamisches Gleichgewicht ein (zeitintegrierte Probengewinnung).

Dadurch minimiert sich der Einfluß von Störungen des Phasengleichgewichts (z.B. durch das Erstellen eines Bohrlochs) und die Auswirkung kurzfristiger Konzentrationsschwankungen (z.B. durch Sickerwasser bei Niederschlägen), so daß die Reproduzierbarkeit der Messungen insgesamt erhöht wird.

Da konvektiver Stofftransport, wie er bei aktiven Pumpvorgängen erzeugt wird, nicht stattfindet, sind passive Bodenluftmessungen auch in tonigen, schluffigen Böden möglich (SORGE ET AL., 1994 {19}; MEHLTRETTER & SORGE, 1995 {20}). Allerdings erlaubt diese Methode zum jetzigen Zeitpunkt nur eine semiquantitative Bestimmung von Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft.

Prinzipiell stellt die Beprobung der Bodenluft auf flüchtige Verbindungen in der wasserungesättigten Bodenzone im Gegensatz zur Wasserprobennahme eine relativ einfache und erprobte Methode dar. Außerdem hat dieses Verfahren den Vorteil, daß die Wasserprobennahme, die in der ungesättigten Bodenzone nur über Tensiometer oder Zentrifugation von Bodenproben möglich ist und nahezu unvermeidlich zu Verlusten leichtflüchtiger Stoffe aus der Probe führt, entfällt. Zusätzlich werden Schwierigkeiten vermieden, die im Zusammenhang mit Schwebstoffen und kolloidalen Wasserinhaltsstoffen (Trübe) im Wasser auftreten können.

6 Bestimmung der Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus kontaminierten Böden ins Grundwasser

6.1 Berechnung von Mittelungsvolumina bei der Bodenluftprobenahme

Die gasförmige Ausbreitung von Schadstoffen in der ungesättigten Bodenzone wird maßgeblich von der Porosität und dem Wassergehalt des Bodens bestimmt. Aufgrund der Heterogenität des Untergrunds (Bereiche unterschiedlicher Permeabilität, Sorptivität usw.) und der Richtungsabhängigkeit von bodenphysikalischen Parametern (isotrop/anisotrop) können Schadstoffgehalte im Boden erheblichen Schwankungen unterworfen sein.

Um repräsentative (statistische) Meßwerte zu erhalten und damit zuverlässige Aussagen über Ausdehnung und Gefährdungspotential eines Schadensherdes machen zu können, müssen daher ausreichend große Mittelungsvolumina (vgl. Abbildung 8) beprobt werden.

Im nachstehenden Kasten 1 ist die Berechnung von Mittelungsvolumina (V_m) am Beispiel von Sand und Schluff dargestellt:

Kasten 1	
<u>Beispiel zur Berechnung von Mittelungsvolumina (V_m) bei der Bodenluftprobenahme:</u>	
Entnommenes Bodenluftvolumen:	V_{BL} [L]
Porosität des Untergrundes:	n [%]
Wassergehalt:	w [Gew.-%, bezogen auf die Trockenmasse]
Korndichte:	d_s ; i.allg.: 2,65 [g·cm ⁻³]
Dichte des Wassers bei 10°C:	$\rho \approx 1$ [g·cm ⁻³]
Mittelungsvolumen:	$V_m = \frac{V_{BL}}{n - (1 - n) \cdot w \cdot \frac{d_s}{\rho}} \text{ [L]}$
<u>1. Bsp.: Sand:</u>	$V_{BL} = 1 \text{ L}; \quad n = 35 \text{ %}; \quad w = 5 \text{ %}$
Mittelungsvolumen:	$V_m = \frac{1}{0,35 - (1 - 0,35) \cdot 0,05 \cdot 2,65} = 3,79 \text{ L}$
<u>2. Bsp.: Schluff:</u>	$V_{BL} = 1 \text{ L}; \quad n = 40 \text{ %}; \quad w = 15 \text{ %}$
Mittelungsvolumen:	$V_m = \frac{1}{0,40 - (1 - 0,40) \cdot 0,15 \cdot 2,65} = 6,19 \text{ L}$

6.2 Berechnung der Konzentration leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Sickerwasser aus der Konzentration in der Bodenluft

Die Berechnung der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser erfolgt über den Verteilungskoeffizienten Luft/Wasser - die dimensionslose Henry-Konstante H . Da die Henry-Konstante unter Gleichgewichtsbedingungen gilt, erhält man immer die maximal möglichen Sickerwasserkonzentrationen.

Im nachstehenden Kasten 2 ist die Berechnung der Konzentration im Sickerwasser (C_{SiWa} bzw. C_{SH}) aus der Konzentration in der Bodenluft (C_{BL}) am Beispiel von Trichlorethen dargestellt (s.a. Abbildung 8).

Kasten 2	
<u>Berechnung der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser (C_{SH}) aus der Konzentration in der Bodenluft (C_{BL}) am Beispiel von Trichlorethen:</u>	
Henrykonstante (10°C):	$H = 0,17 [-]$
Bodenluftkonzentration:	$C_{BL} = 100 [\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}]$
Konzentration im Sickerwasser:	$C_{SiWa} = C_{SH} = C_{BL}/H = 100/0,17 = 588 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Bei sehr hohen Sickerwasserfließgeschwindigkeit (bevorzugte Wegsamkeiten) und/oder sehr kurzen Fließstrecken kann es aufgrund der kurzen Kontaktzeiten zwischen Sickerwasser und kontaminierter Bodenluft vorkommen, daß sich unter Umständen das Gleichgewicht nicht vollständig einstellt. Die Konzentrationen im Sickerwasser (und damit auch im Grundwasser) wären dann niedriger als in den angeführten Beispielen (vgl. Kasten 2 und 3) berechnet. Allerdings zeigen die Beregnungsexperimente (vgl. Kapitel 4), daß bereits nach relativ geringen Kontaktzeiten (5 min) mehr als 50% der Gleichgewichtskonzentration im Sickerwasser erreicht wird.

6.3 Berechnung der sickerwasserbedingten Emission/Immission und den daraus resultierenden Konzentrationen leichtflüchtiger organischer Schadstoffe im Grundwasser

Im nachstehend dargestellten Szenario (Abbildung 8) ist die Berechnungsvorschrift für einen Schadensfall, der eine Kontamination der Bodenluft in einem bestimmten Bereich (gekennzeichnet durch gestrichelte Linien) zur Folge hat, detailliert beschrieben.

Schematisch dargestellt sind auch die in Kapitel 6.1 beschriebenen Mittelungsvolumina in der ungesättigten Bodenzone, sowie der Grundwasserleiter und dessen Abmessungen (h_{GW} , B_A , A_A).

Grundwasserneubildung (GWN), Sicker- und Grundwasservolumenströme (Q_{SiWa} , Q_A), sowie die sickerwasserbedingte Emission der Schadstoffe ($E(SH)$ bzw. $E(A)$) sind durch Pfeile angedeutet. Darüberhinaus ist der Verlauf der Schadstoffkonzentration im Sickerwasser (C_{SH}) in Abhängigkeit von der Tiefe (z) im Untergrund dargestellt. Eine genaue Terminologie der verwendeten Begriffe und Abkürzungen findet sich in Kapitel 6.5.

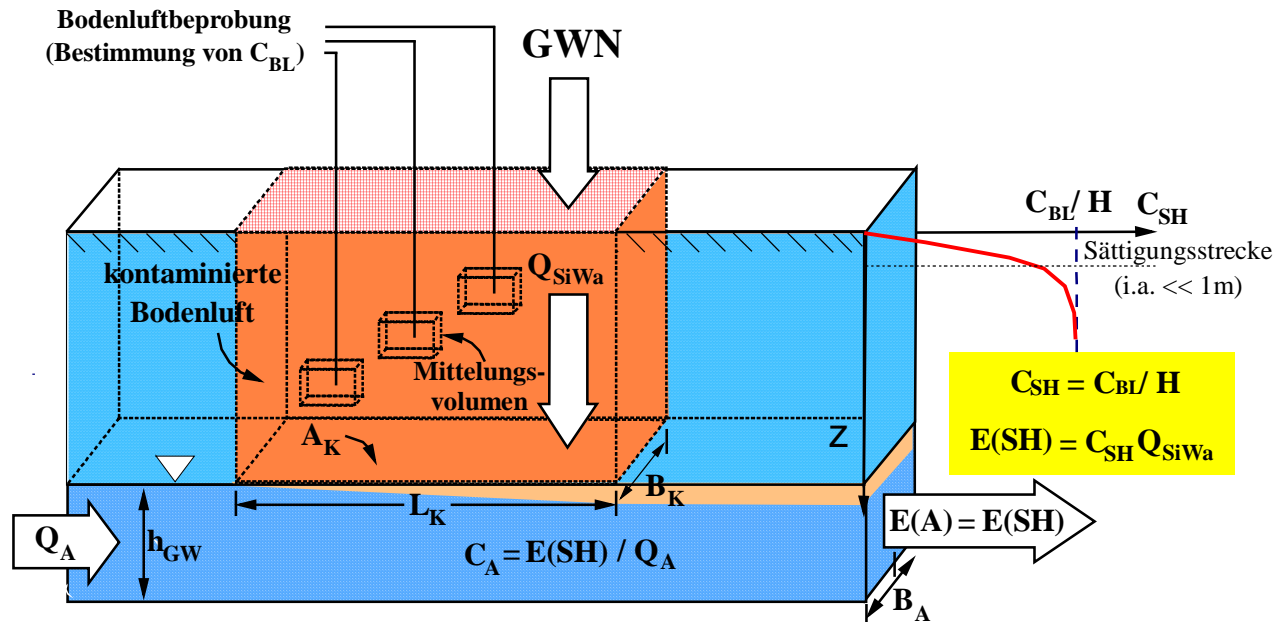


Abbildung 8: Berechnung der Sicker- und Grundwasserkonzentrationen und der Emission bei Eintrag leichtflüchtiger organischer Schadstoffe durch Sickerwasser

Die Emission von Schadstoffen über das Sickerwasser in den Grundwasserleiter ($E(SH)$) hängt von der horizontal verlaufenden kontaminierten Fläche in der ungesättigten Bodenzone (A_K) ab.

Zur Ermittlung der resultierenden Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser müssen darüberhinaus Aquifermächtigkeit (h_{GW}), Breite der Grundwasserquerschnittsfläche (B_A) sowie Filtergeschwindigkeiten (v_f) bekannt sein.

Im Kasten 3 ist die Berechnung der sickerwasserbedingten Emission von Trichlorethen und der daraus resultierenden Konzentrationen im Grundwasser exemplarisch dargestellt.

Kasten 3**Berechnung der sickerwasserbedingten Emission aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd ins Grundwasser und $E(SH)$ und der daraus resultierenden tiefengemittelten Schadstoffkonzentration im Grundwasser (C_A) am Beispiel von Trichlorethen:**Länge des kontaminierten Bereichs: $L_K = 10$ [m]Breite des kontaminierten Bereichs: $B_K = 10$ [m]Fläche des kontaminierten Bereichs: $A_K = L_K \cdot B_K = 100$ m²durchschnittliche Grundwasserneubildung: $GWN = 1$ [mm·d⁻¹]Sickerwasservolumenstrom: $Q_{SiWa} = A_K \cdot GWN = 100$ m² · 1 mm·d⁻¹
 $= 100$ m² · 10⁻³ m³·m⁻²·d⁻¹ = 0,1 m³·d⁻¹**sickerwasserbedingte Emission ins Grundwasser:**

$$E(SH) = Q_{SiWa} \cdot C_{SH} = 0,1 \text{ m}^3 \cdot \text{d}^{-1} \cdot 588 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1} = 0,059 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$$

Aquifermächtigkeit: $h_{GW} = 5$ [m]Breite der Grundwasserquerschnittsfläche: $B_A = 10$ [m]Grundwasserquerschnittsfläche: $A_A = h_{GW} \cdot B_A = 50$ m²Abstandsgeschwindigkeit: $v_a = 1,0$ [m·d⁻¹]nutzbares Porenvolumen (eff. Porosität): $n_e = 30$ [%]Darcy- bzw. Filtergeschwindigkeit: $v_f = v_a \cdot n_e \approx 0,3$ m·d⁻¹Grundwasservolumenstrom: $Q_A = A_A \cdot v_f = 15$ m³ d⁻¹**tiefengemittelte Konzentration im Grundwasser:**

$$C_A = E(SH)/Q_A = 0,059/15 = 3,92 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-3} = 3,92 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

6.4 Bestimmung des diffusiven Eintrags leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus der Bodenluft (ohne Grundwasserneubildung)

Unter überbauten Bereichen bzw. unter versiegelten Flächen kann auch ohne Grundwasserneubildung ein Transport von gasförmigen Schadstoffen aus der Bodenluft ins Grundwasser erfolgen (vgl. Abbildung 9). Flüchtige Schadstoffe reichern sich entsprechend ihrer Henry-Konstanten im Kapillarsaum an und diffundieren von dort weiter in den Grundwasserleiter hinein.

Im strömenden Grundwasser kommt als zusätzlicher Transportmechanismus die transversale Dispersion hinzu. Die dazugehörigen Querdispersionskoeffizienten sind eine Funktion der Korngröße und Fließgeschwindigkeit und bisher kaum untersucht. Daher ist zum jetzigen Zeitpunkt noch weitgehend unklar wie hoch der dispersive Anteil im Vergleich zur rein diffusiv bedingten Emission von flüchtigen Schadstoffen ins Grundwasser ist. Nach neueren experimentellen Arbeiten (MCCARTHY & JOHNSON, 1993 {21}) spielt die transversale Dispersion jedoch keine allzu große Rolle.

Zur Berechnung des diffusiven Eintrags flüchtiger Schadstoffe aus der Bodenluft, muß zunächst die Konzentration der betrachteten Verbindung im Kapillarsaum (C_{SH}) ermittelt werden (siehe Kasten 4). Dies ist analog zur Berechnung der Schadstoffkonzentrationen im Sickerwasser aus den Bodenluftkonzentrationen (C_{BL}) möglich (vgl. Kasten 2) und am Beispiel von Trichlorethen in Kasten 4 dargestellt:

Kasten 4	
<u>Berechnung der Schadstoffkonzentration im Kapillarsaum (C_{SH}) aus der Konzentration in der Bodenluft (C_{BL}) am Beispiel von Trichlorethen:</u>	
Henrykonstante (10°C):	$H = 0,17 [-]$
Bodenluftkonzentration:	$C_{BL} = 100 [\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}]$
Konzentration im Kapillarsaum:	$C_{SH} = C_{BL}/H = 100/0,17 = 588 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$

Die diffusionsbedingte Emission ins Grundwasser kann über den Ansatz der semiinfiniten Diffusion in porösen Medien bestimmt werden (siehe Kasten 6). Dazu muß der Poren-Diffusionskoeffizient D_p (siehe Kasten 5 und Tabelle 6) und die Kontaktzeit t_c (die aus der Länge des kontaminierten Kapillarsaums L_{KS} und der Grundwasserfließgeschwindigkeit v_a berechnet werden kann,- siehe Kasten 6) bekannt sein.

Kasten 5	
<u>Abschätzung von Poren-Diffusionskoeffizienten (D_p) aus den aquatischen Diffusionskoeffizienten (D_{aq}) und der Porosität am Beispiel von Trichlorethen:</u>	
Diffusionskoeffizient von TCE im Wasser:	$D_{aq} = 7,66 \cdot 10^{-10} [\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}] \quad *$
Porosität des Untergrunds:	$n = 35 [\%]$
Porendiffusionskoeffizient von TCE:	$D_p = D_{aq} \cdot n = 7,66 \cdot 10^{-10} \cdot 0,35 = 2,68 \times 10^{-10} \text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
* Aquatische Diffusionskoeffizienten können über die empirische Beziehung nach WORCH, 1993 {22} aus dem Molekulargewicht der diffundierenden Verbindung und der Viskosität des Wassers bei einer beliebigen Temperatur abgeschätzt werden:	
Molekulargewicht von Trichlorethen:	$MG = 131,4 [\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$
Dynamische Viskosität des Wassers bei 10°C:	$\eta = 1,002 \cdot 10^{-3} [\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}]$
Absolute Temperatur:	$T = 283,15 [\text{K}] = 10 [^\circ\text{C}]$
Diffusionskoeffizient von TCE im Wasser:	$D_{aq} = \frac{3,595 \cdot 10^{-10} \cdot T}{\eta \cdot MG^{0,53}} [\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}]$
(Die Einheiten der einzelnen Parameter werden in obenstehender Gleichung nicht berücksichtigt !)	

In Tabelle 6 sind aquatische Diffusionskoeffizienten (abgeschätzt nach WORCH, 1993 {22}) und Porendiffusionskoeffizienten in Sand und Schluff für eine Reihe organischer Schadstoffe aufgelistet.

Tabelle 6: Aquatische Diffusionskoeffizienten D_{aq} (abgeschätzt nach WORCH, 1993 {23}) und Porendiffusionskoeffizienten D_p in Sand und Schluff für organische Schadstoffe bei 10°C (durchschnittliche Untergrundtemperatur).

Verbindung	Molekulargewicht [g/mol]	Aquatischer Diffusionskoeffizient D_{aq} [cm ² ·s ⁻¹]	Porendiffusionskoeffizient D_p [cm ² ·s ⁻¹]	
			in Sand ($n = 35\%$)	in Schluff ($n = 40\%$)
n-Hexan	86,2	9,57E-06	3,55E-06	3,83E-06
Cyclohexan	84,2	9,69E-06	3,39E-06	3,88E-06
n-Heptan	100,2	8,84E-06	3,09E-06	3,54E-06
n-Octan	114,2	8,25E-06	2,89E-06	3,30E-06
Methanol	32,0	1,62E-05	5,66E-06	6,47E-06
Ethanol	46,1	1,33E-05	4,67E-06	5,34E-06
n-Propanol	60,1	1,16E-05	4,06E-06	4,64E-06
n-Butanol (Butyl-Alkohol)	74,1	1,04E-056	3,63E-06	4,15E-06
Dichlormethan (Methylenchlorid)	84,9	9,65E-06	3,38E-06	3,86E-06
Trichlormethan (Chloroform)	119,4	8,05E-06	2,82E-06	3,22E-06
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	153,8	7,04E-06	2,47E-06	2,82E-06
Ethylchloride (Chlorethan)	64,5	1,12E-05	3,91E-06	4,46E-06
1,1-Dichlorethan	99,0	8,90E-06	3,11E-06	3,56E-06
1,2-Dichlorethan	99,0	8,90E-06	3,11E-06	3,56E-06
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	133,4	7,59E-06	2,66E-06	3,04E-06
1,1,2-Trichlorethan	133,4	7,59E-06	2,66E-06	3,04E-06
1,1,2,2-Tetrachlorethan	167,9	6,72E-06	2,35E-06	2,69E-06
1,2-Dichlorpropan (Propyldichlorid)	113	8,29E-06	2,90E-06	3,32E-06
Chlorethen (Vinylchlorid)	62,5	1,14E-05	3,97E-06	4,54E-06
1,1-Dichlorethen	96,9	8,99E-06	3,15E-06	3,60E-06
cis-1,2-Dichlorethen	96,9	8,99E-06	3,15E-06	3,60E-06
trans-1,2-Dichlorethen	96,9	8,99E-06	3,15E-06	3,60E-06
Trichlorethen	131,4	7,66E-06	2,68E-06	3,06E-06
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	165,8	6,77E-06	2,37E-06	2,71E-06
Methylbromid (Brommethan)	94,9	9,10E-06	3,18E-06	3,64E-06
Tribrommethan (Bromoform)	252,8	5,41E-06	1,89E-06	2,16E-06
Fortsetzung siehe nächste Seite				

Fortsetzung Tabelle 6				
Verbindung	Molekulargewicht [g/mol]	Aquatischer Diffusionskoeffizient D_{aq} [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	Porendiffusionskoeffizient D_p [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]	
			in Sand (n = 35%)	in Schluff (n = 40%)
1,2-Dibromethan (Ethyldibromid)	187,9	6,33E-06	2,22E-06	2,53E-06
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	236,4	5,61E-06	1,96E-06	2,24E-06
Trichlorfluormethan (F11)	137,4	7,48E-06	2,62E-06	2,99E-06
Dichlordifluormethan (F12 ; R12)	120,9	8,00E-06	2,80E-06	3,320E-06
1,1,2-Trichlor-1,2,2-Trifluoethan (R113 ; "Arklone")	187,4	6,34E-06	2,22E-06	2,54E-06
Benzen	78,1	1,01E-06	3,53E-06	4,03E-06
Chlorbenzen	112,6	8,31E-05	2,91E-06	3,32E-06
1,2-Dichlorbenzen (o-Dichlorbenzen)	147,0	7,21E-06	2,52E-06	2,89E-06
1,3-Dichlorbenzen (m-Dichlorbenzen)	147,0	7,21E-06	2,52E-06	2,89E-06
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	147,0	7,21E-06	2,52E-06	2,89E-06
Toluen	92,1	9,24E-06	3,23E-06	3,70E-06
Ethylbenzen	106,2	8,57E-06	3,00E-06	3,43E-06
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	106,2	8,57E-06	3,00E-06	3,43E-06
1,3-Dimethylbenzen (m-Xylol)	106,2	8,57E-06	3,00E-06	3,43E-06
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	106,2	8,57E-06	3,00E-06	3,43E-06
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	120,2	8,03E-06	2,81E-06	3,21E-06
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	120,2	8,03E-06	2,81E-06	3,21E-06
Phenol	94,1	9,14E-06	3,20E-06	3,66E-06
2-Methylphenol (o-Kresol)	108,6	8,47E-06	2,96E-06	3,39E-06
3-Methylphenol (m-Kresol)	108,6	8,47E-06	2,96E-06	3,39E-06
4-Methylphenol (p-Kresol)	108,6	8,47E-06	2,96E-06	3,39E-06
Naphthalen	128,2	5,86E-06	2,05E-06	2,34E-06
Phenanthren	178,2	6,51E-06	2,28E-06	2,61E-06
Anthracen	178,2	6,51E-06	2,28E-06	2,61E-06

Kasten 6

Berechnung der diffusionsbedingten Emission aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd ins Grundwasser ($E(SH)$) und der daraus resultierenden tiefengemittelten Schadstoffkonzentration im Grundwasser (C_A) am Beispiel von Trichlorethen:

Länge des kontaminierten Kapillarsaums in Grundwasserfließrichtung:	$L_{KS} = 10$ [m]
Breite des kontaminierten Kapillarsaums:	$B_{KS} = 10$ [m]
Fläche des kontaminierten Kapillarsaums an der Grundwasseroberfläche:	$A_{KS} = L_{KS} \cdot B_{KS} = 100$ m ²
Grundwasserfließgeschwindigkeit:	$v_a = 1$ [m·d ⁻¹]
Kontaktzeit:	$t_c = L_{KS} / v_a = 10$ d
Porendiffusionskoeffizient von TCE:	$D_p = 2,68 \times 10^{-10}$ m ² ·s ⁻¹ (vgl. Kasten 5)

Diffusionsbedingte Emission ins Grundwasser (ohne Anteil der Querdispersion):

$$E(SH) = 2 \cdot C_{SH} \cdot A_K \cdot n \cdot \sqrt{\frac{D_p \cdot 86400}{\pi t_c}} \quad [\text{mg} \cdot \text{d}^{-1}] = 0,035 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$$

Gesamtmasse an Schadstoff, die nach der Kontaktzeit t_c bzw. nach Durchströmen der Strecke L_{KS} aus der kontaminierten Kontaktfläche (Kapillarsaum) in den Aquifer diffundiert ist:

$$M_{in} = E(SH) \cdot t_c = 2 \cdot C_{SH} \cdot A_K \cdot n \cdot \sqrt{\frac{D_p \cdot t_c \cdot 86400}{\pi}} \quad [\text{mg}] = 0,35 \text{ g}$$

Relative (bzw. auf die Gesamtmasse M_{in} normierte), dimensionslose Schadstoffmasse $M'_{in}(x)$, die pro Einheitsfläche ($A_{KS} = 1\text{m}^2$) nach einer bestimmten Zeit t bzw. Strecke x in den Aquifer diffundiert ist:

(x entspricht der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung im Bereich $0 < x < L_{KS}$)

$$M'_{in}(x) = \frac{2 \cdot C_{SH} \cdot 1 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{D_p \cdot x \cdot 86400}{\pi \cdot v_a}}}{2 \cdot C_{SH} \cdot 1 \cdot n \cdot \sqrt{\frac{D_p \cdot L_{KS} \cdot 86400}{\pi \cdot v_a}}} = \frac{\sqrt{x}}{\sqrt{L_{KS}}} \quad [-]$$

Beispielsweise ergibt sich für $x = 2$ m: $M'_{in}(x) = 0,447$ [-]

$x = 3$ m: $M'_{in}(x) = 0,548$ [-]

Aquifermächtigkeit:	$h_{GW} = 5$ [m]
Breite der Grundwasserquerschnittsfläche:	$B_A = 10$ [m]
Grundwasserquerschnittsfläche:	$A_A = h_{GW} \cdot B_A = 50$ m ²
Abstandsgeschwindigkeit:	$v_a = 1$ [m·d ⁻¹]
nutzbares Porenvolumen (eff. Porosität):	$n_e = 30$ [%]
Darcy- bzw. Filtergeschwindigkeit:	$v_f = v_a \cdot n_e = 0,3$ m·d ⁻¹
Grundwasservolumenstrom:	$Q_A = A_A \cdot v_f = 15$ m ³ d ⁻¹

tiefengemittelte Konzentration im Grundwasser:

$$C_A = E(SH)/Q_A = 0,035/15 = 2,35 \cdot 10^{-3} \text{ g m}^{-3} = 2,35 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$$

Im nachstehenden dargestellten Szenario (Abbildung 9) ist eine Berechnungsvorschrift für einen Schadensfall, der eine Kontamination der Bodenluft unterhalb eines versiegelten (überbauten) Bereich zur Folge hat, detailliert beschrieben.

Eingezeichnet ist darüberhinaus der kontaminierte Bereich des Kapillarsaums an der Grundwasseroberfläche (mit den Abmessungen L_{KS} , B_{KS} und A_{KS}), sowie die Abnahme der Schadstoffkonzentration (C_{SH}) mit zunehmender Eindringtiefe (z) ins Grundwasser.

Der Grundwasservolumenstrom (Q_A) und die diffusionsbedingte Emission der Schadstoffe ($E(SH)$ bzw. $E(A)$) sind durch Pfeile angedeutet. Eingezeichnet ist außerdem der Verlauf der diffusionsbedingten Emission in Abhängigkeit von der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung (x). Eine genaue Terminologie der verwendeten Begriffe und Abkürzungen findet sich in Kapitel 6.5.

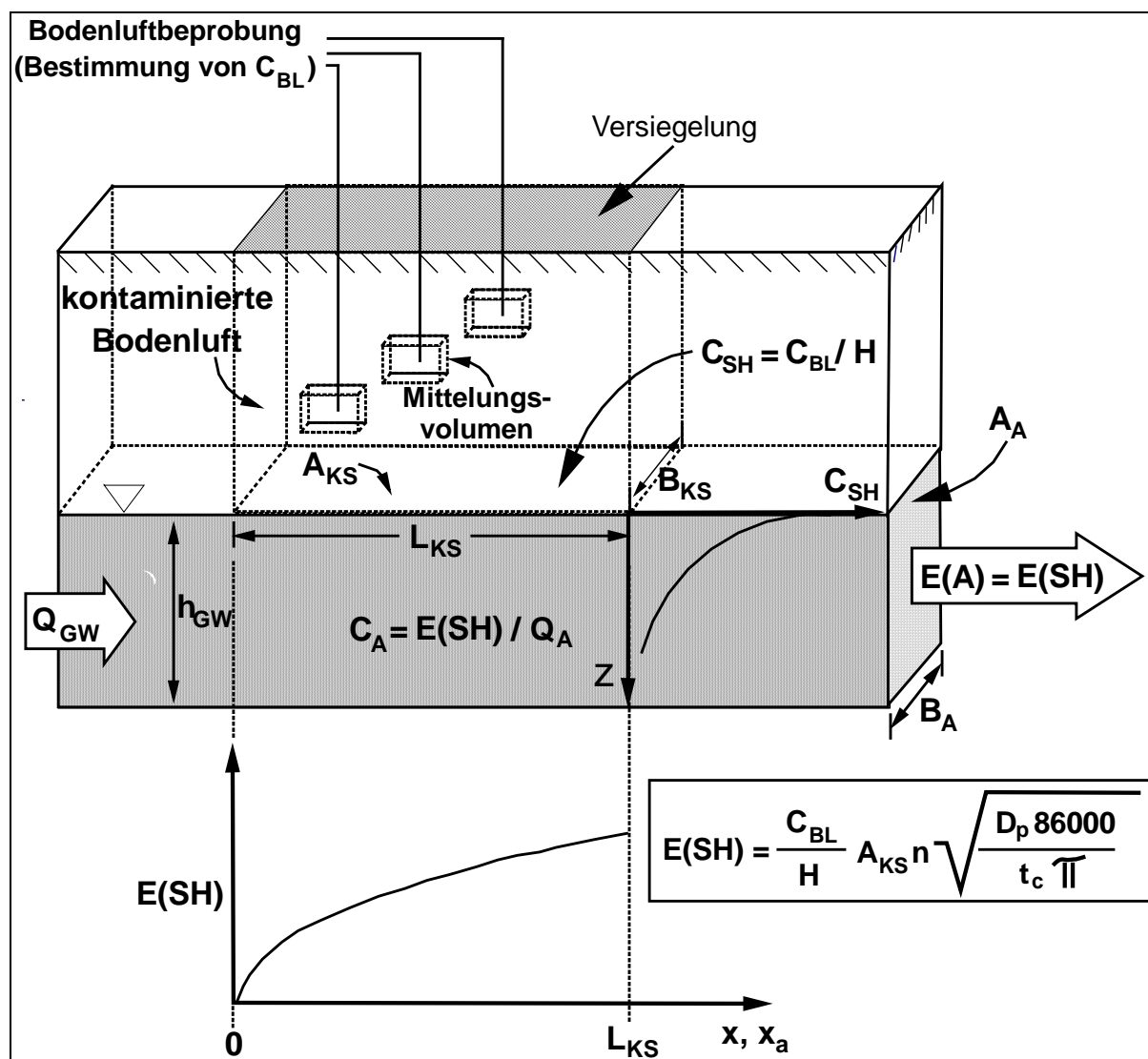


Abbildung 9: Diffusiver Eintrag leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus der Bodenluft (ohne Grundwasserneubildung); Terminologie siehe Kapitel 6.5.

Im weiteren Abstrom des kontaminierten Bereichs kommt es zur Rückdiffusion der flüchtigen Schadstoffe aus dem Grundwasser in den Kapillarsaum und schließlich in die ungesättigte Bodenzone. Die Berechnung der auf die Gesamt-Schadstoffmasse (M_{in}) normierten Masse ($M_{out}(x_a)$), die im Abstrom des kontaminierten Bereichs durch Rückdiffusion aus dem Grundwasser in die ungesättigte Bodenzone gelangt, läßt sich bei Kenntnis der Länge des kontaminierten Kapillarsaums (L_{KS}) einfach berechnen (Kasten 7).

Kasten 7

Berechnung der relativen (bzw. auf die Gesamt-Schadstoffmasse (M_{in}) normierten), dimensionslosen Masse ($M'_{out}(x_a)$), die im Abstrom des kontaminierten Bereichs durch Rückdiffusion aus dem Grundwasser in die ungesättigte Bodenzone gelangt:

(x_a entspricht der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung im Bereich $x_a > L_{KS}$)

$$M'_{out}(x_a) = \sqrt{1 + \frac{x_a - L_{KS}}{L_{KS}}} - \sqrt{\frac{x_a - L_{KS}}{L_{KS}}} \quad [-]$$

Beispielsweise ergibt sich für $x_a = 20$ m: $M'_{out}(x_a) = 0,414$ [-]

$x_a = 30$ m: $M'_{out}(x_a) = 0,318$ [-]

In Abbildung 10 sind die relativen Schadstoffmassen $M'_{in}(x)$ und $M'_{out}(x_a)$ in Abhängigkeit der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung x bzw. x_a in einem porösen Medium exemplarisch dargestellt. Beachtenswert ist, daß der Verlauf des Graphen unabhängig vom betrachteten Schadstoff ist (vgl. Formeln für $M'_{in}(x)$ und $M'_{out}(x_a)$ in Kasten 6 und 7).

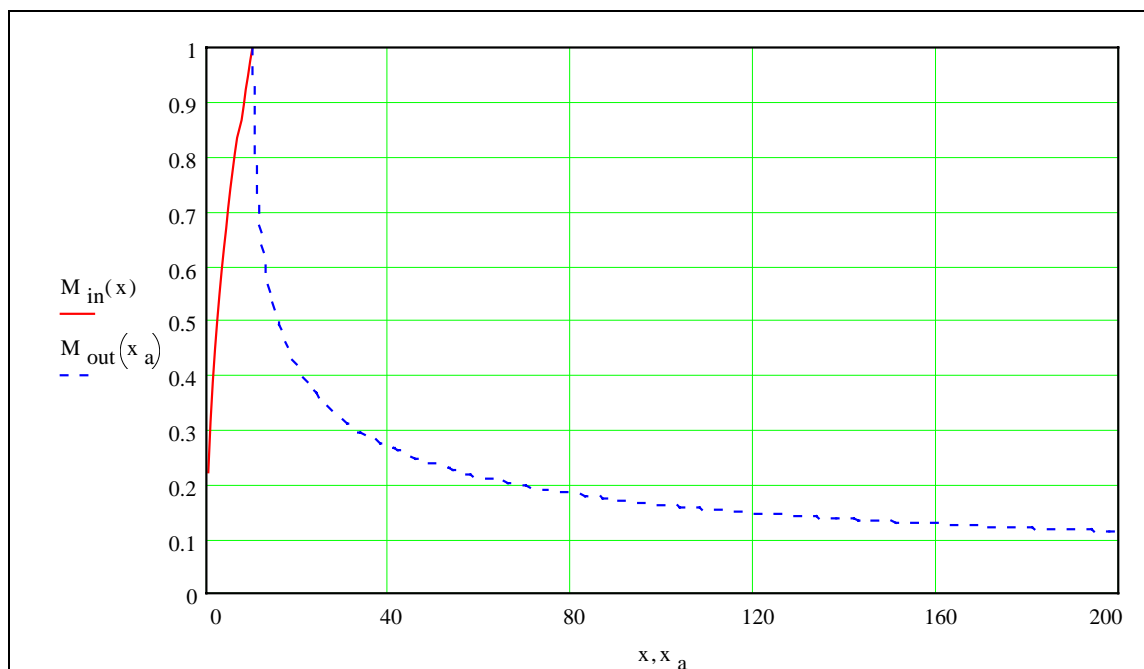


Abbildung 10: Relative Schadstoffmassen $M'_{in}(x)$ und $M'_{out}(x_a)$ in Abhängigkeit von der Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung x bzw. x_a für einen beliebigen Schadstoff in einem porösen Medium ($n = 35\%$)

Zur automatischen und einheitenkonsistenten Durchführung von Berechnungen der in Kapitel 6.1-6.4 aufgeführten Größen:

- Mittelungsvolumina (V_m)
- Schadstoffkonzentration im Sickerwasser (C_{SiWa}) und im Kapillarsaum (C_{SH})
- sickerwasser- und diffusionsbedingte Emission ins Grundwasser ($E(SH)$)
- Gesamtmassen (M_{in}) und relative Schadstoffmassen ($M_{in(x)}$ bzw. $M_{out(x_a)}$), die aus dem kontaminierten Bereich durch Diffusion in den Aquifer bzw. durch Rückdiffusion wieder in die ungesättigte Bodenzone gelangt sind
- tiefengemittelte Schadstoffkonzentrationen im Grundwasser (C_A)

wurde ein elektronisches Arbeitsblatt mittels des Mathematik-Softwarepaketes MATHCAD PLUS 6.0 (MathSoft, Inc., USA) für Windows erstellt (siehe Anhang IV).

6.5 Legende (gemäß Entwurf Leitfaden Erkundungsstrategie Grundwasser 6/95)

A_A	Grundwasserquerschnittsfläche im unmittelbaren Abstrom des Gefahren- bzw. Schadensherdes: $A_A = B_A \cdot h_{GW}$ [m ²]
B_A	Breite der Grundwasserquerschnittsfläche A_A [m]
C_A	Schadstoffkonzentration im Grundwasserabstrom eines Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_{KGW}	Schadstoffkonzentration im Kontaktgrundwasser des Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_{SiWa}	Schadstoffkonzentration im Sickerwasser des Gefahren- bzw. Schadensherdes [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
C_{SH}	Überbegriff für C_{SiWa} und C_{KGW} : $C_{SH} = C_{SiWa}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] bei Lage des Gefahren- bzw. Schadensherdes in der ungesättigten Zone $C_{SH} = C_{KGW}$ [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$] bei Lage des Gefahren- bzw. Schadensherdes in der gesättigten Zone
$E(A)$	Emission von Schadstoffen aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd in das Grundwasser; berechnet aus der Grundwassererkundung: $E(A) = Q_A \cdot C_A \cdot 10^{-3}$ [g·d ⁻¹]
$E(SH)$	Emission von Schadstoffen aus dem Gefahren- bzw. Schadensherd in das Grundwasser; berechnet aus der Gefahren- bzw. Schadensherderkundung: $E(SH) = Q_{SH} \cdot C_{SH} \cdot 10^{-3}$ [g·d ⁻¹]
GWN	Grundwasserneubildung [mm·a ⁻¹]
h_{GW}	Grundwasser- bzw. Aquifermächtigkeit [m]
h_{KGW}	Kontaktgrundwassermächtigkeit [m]
Q_A	Grundwasser-Volumenstrom, über die Breite des Gefahren- bzw. Schadensherdes in dessen direktem Abstrom [m ³ ·d ⁻¹]; Q_A enthält Q_{SH}
Q_{SH}	Sickerwasser-Volumenstrom Q_{SiWa} bzw. Kontaktgrundwasserstrom Q_{KGW} , der nach Durchsickerung von bzw. Kontakt mit kontaminiertem Material dem Grundwasser zufließt [m ³ ·d ⁻¹]
Q_{KGW}	Kontaktgrundwasser-Volumenstrom über die Breite des Gefahren- bzw. Schadensherdes in dessen direktem Abstrom [m ³ ·d ⁻¹]
Q_{SiWa}	Sickerwasser-Volumenstrom, der dem Grundwasser nach Durchsickerung von kontaminiertem Material des Gefahren- bzw. Schadensherdes zufließt [m ³ ·d ⁻¹]

Zusätzliche Abkürzungen und Begriffsdefinitionen:

α	Kapazitätsfaktor [-]
A_K	Fläche des kontaminierten Bereichs in der ungesättigten Bodenzone: $A_K = L_K \cdot B_K$ [m ²]
A_{KS}	Fläche des kontaminierten Kapillarsaums an der Grundwasseroberfläche: $A_{KS} = L_{KS} \cdot B_{KS}$ [m ²]
B_K	Breite des kontaminierten Bereichs in der ungesättigten Bodenzone [m]
B_{KS}	Breite des kontaminierten Kapillarsaums [m]
C_{BL}	Schadstoffkonzentration in der Bodenluft [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]

C_{Sat}	Wasserlöslichkeit des Schadstoffs bei Sättigung [$\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]
D_{app}	Scheinbarer Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_{aq}	Aquatischer Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_{eff}	Effektiver Diffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
D_p	Porendiffusionskoeffizient [$\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$; $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$]
d_s	Korndichte; i. allg. 2,65 [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
H	Henry-Konstante [-]
η	Dynamische Viskosität [$\text{N}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$]
K_d	Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [$\text{L}\cdot\text{kg}^{-1}$]
L_K	Länge des kontaminierten Bereichs in der ungesättigten Bodenzone [m]
L_{KS}	Länge des kontaminierten Kapillarsaums in Grundwasserfließrichtung [m]
MG	Molekulargewicht [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
M_{in}	Gesamtmasse an Schadstoff, die nach der Kontaktzeit t_c bzw. nach Durchströmen der Strecke L_{KS} aus der kontaminierten Kontaktfläche (Kapillarsaum) in den Aquifer diffundiert ist [g]
$M'_{in}(x)$	Relative bzw. auf die Gesamtmasse M_{in} normierte Schadstoffmasse, die pro Einheitsfläche ($A_{KS} = 1\text{m}^2$) nach einer bestimmten Zeit t bzw. Strecke x in den Aquifer diffundiert ist [-]
$M'_{out}(x_a)$	Relative bzw. auf die Gesamtmasse M_{in} normierte Schadstoffmasse, die im Abstrom des kontaminierten Bereichs durch Rückdiffusion in die ungesättigte Bodenzone gelangt [-]
n	Porosität des Untergrundes [%]
n_e	Effektive Porosität bzw. nutzbares Porenvolumen [%]
n_w	volumetrischer Wassergehalt bzw. wassererfüllte Porosität [-]
ρ	Trockenraumdichte des Bodens (i. allg.: 1,5 - 1,8 $\text{kg}\cdot\text{L}^{-1}$)
T	Absolute Temperatur [K]
v_a	Abstandsgeschwindigkeit [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]
V_{BL}	Bodenluftvolumen [L]
v_f	Darcy- bzw. Filtergeschwindigkeit: $v_f = v_a \cdot n_e$ [$\text{m}\cdot\text{d}^{-1}$]
V_m	Mittelungsvolumen [L]
w	Wassergehalt bezogen auf die Trockenmasse des Bodens [-]
x, x_a	Ortskoordinate in Grundwasserfließrichtung im Bereich $0 < x < L_{KS}$ bzw. $x_a > L_{KS}$ [m]
z	Tiefe im Untergrund [m]

7 Diffusiver Schadstofftransport in der ungesättigten Bodenzone

Diffusion beschreibt den Massentransport durch thermische Bewegung und den daraus resultierenden Zusammenstoßen von Atomen oder Molekülen ("Brown'sche Molekularbewegung"). Triebkraft dieses stochastischen Prozesses ("random walk") sind Konzentrationsgradienten, die zur Ausbreitung von Konzentrationsfronten und damit zu einer Entropieerhöhung im betrachteten System führen.

Unter stationären Bedingungen hängt der Fluß der transportierten Größe (d.h. der Masse bzw. Teilchenzahl) durch eine Einheitsfläche vom Konzentrationsgradienten ab und kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden (FICK, 1855 {23}, {24}). Die Diffusion eines Moleküls unter instationären Bedingungen ist zusätzlich eine Funktion der Zeit und kann durch die Lösung des 2. Fick'schen Gesetzes (FICK, 1855 {23}, {24}) bestimmt werden.

Der Schadstofftransport flüchtiger Verbindungen erfolgt in der ungesättigten Bodenzone unter natürlichen Bedingungen durch Diffusion in der Gasphase.

7.1 Abschätzung von Diffusionskoeffizienten leichtflüchtiger organischer Schadstoffe in der Luft

Da die mittlere Geschwindigkeit und die mittlere freie Weglänge einer Verbindung in der Gasphase von der Querschnittsfläche abhängen, ist der molekulare Diffusionskoeffizient eine Funktion ihres molaren Volumens bzw. Molekulargewichts.

Diffusionskoeffizienten werden entscheidend von den Eigenschaften (z.B. Aggregatzustand und Viskosität) des Mediums, in dem die Diffusion stattfindet, sowie von Temperatur, Dichte und Druck des betrachteten Systems beeinflusst.

Für den Stofftransport in der Gasphase natürlicher poröser Medien spielen darüberhinaus effektive Porosität (die in der wasserungesättigten Bodenzone stark vom Wassergehalt bzw. Sättigungsgrad beeinflusst wird), Wasserlöslichkeit und Dampfdruck der diffundierenden Verbindung (Henry-Konstante), sowie Sorptionskapazität und Tortuosität des Bodens eine wichtige Rolle.

Zur Abschätzung von Diffusionskoeffizient leichtflüchtiger Verbindungen in der Gasphase stehen eine Reihe semiempirischer Methoden zur Verfügung, die sich bezüglich der Verfügbarkeit von Input-Parametern und ihrer Zuverlässigkeit (Genauigkeit) stark unterscheiden. Eine Auflistung der gängigsten Methoden findet sich in LYMAN & ROSENBLATT, 1990 {25}.

Im folgenden werden - aufgrund ihrer relativ leichten Handhabung - die Methode nach Fuller, Schettler und Giddings (FSG-Methode) und nach Wilke und Lee (WL-Methode) verwendet.

Die **FSG-Methode** (FULLER ET AL., 1966 {26}) ist aufgrund der leichter zugänglichen Input-Parameter beträchtlich einfacher und weniger zeitaufwendig als die WL-Methode. Sie liefert im Falle unpolarer Gase (z.B. chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, Aromaten und Alkane) bei tiefen bis moderaten Temperaturen relativ gute Ergebnisse (Abweichung von gemessenen Werten maximal $\pm 5\%$), wogegen für Ester und Alkohole mit längeren C-Ketten ($> C_5$ bzw. C_7), sowie für polare Carbonsäuren und Glykole größere Abweichungen auftreten können. Eine Unterscheidung zwischen Isomeren ist prinzipiell nicht möglich (vgl. Tabelle 9).

Für den Diffusionskoeffizienten (D_{air}) eines Moleküls in Luft (binäres System) ergibt sich nach der FSG-Methode:

$$D_{air} = 10^{-3} \cdot T^{1,75} \cdot \frac{\left(\frac{1}{M_{air}} + \frac{1}{M_g}\right)^{1/2}}{P \cdot (V_{air}^{1/3} + V_g^{1/3})^2} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (15)$$

T : absolute Temperatur [K]

M_{air} : durchschnittliches Molekulargewicht der Luft (= 28,97 g·mol⁻¹)

M_g : Molekulargewicht der diffundierenden Verbindung [g·mol⁻¹]

P : Druck der Gasphase [atm]

V_{air} : durchschnittliches molares Volumen der Luft ($\approx 20,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

V_g : molares Volumen der diffundierenden Verbindung [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

Das molare Volumen der diffundierenden Verbindung kann aus atomaren bzw. strukturellen Diffusions-Volumen-Inkrementen (siehe Tabelle 7) abgeschätzt werden. Enthalten die betrachteten Verbindungen Atome, für die in Tabelle 7 keine Diffusions-Volumen-Inkremente aufgeführt sind, können molare Volumina aus den LeBas-Molvolumen (V_g^*) - das aus der chemischen Struktur unter Verwendung additiver Volumen-Inkremente (siehe Tabelle 8) berechenbar ist - abgeschätzt werden (Gl. 16).

$$V_g \approx (0,85 \text{ bis } 0,90) \cdot V_g^* \quad (16)$$

Tabelle 7: Atomare und strukturelle Diffusions-Volumen-Inkremente (ΔV_g) nach FULLER ET AL., 1966 {26}.

Atom bzw. Struktursegment	ΔV_g [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
C	16,5
H	1,98
O	5,48
N	5,69
Cl	19,5
S	17,0
aromatische und heterocyclische Ringe	-20,2

Tabelle 8: Additive Volumen-Inkrementen (ΔV_g^*) zur Berechnung des LeBas-Molvolumens nach REID ET AL., 1977 {27}.

Atom bzw. Struktursegment	ΔV_g^* [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]
C	14,8
H	3,7
O	7,4
O in Methylestern und Ethern	9,1
O in Ethylestern und Ethern	9,9
O in höheren Estern und Ethern	11,0
O in Carbonsäuren	12,0
O gebunden an S, P oder N	8,3
N in N=N-Doppelbindungen	15,6
N in primären Aminen	10,5
N in sekundären Aminen	12,0
F	27,0
Cl	24,6
Br	8,7
I	37,0
S	25,6
fünfgliedrige Ringe	-11,5
sechsgliedrige Ringe	-15,0
Naphthalen	-30,0
Anthracen	-47,5

Im nachstehenden Kasten 7 ist die Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Trichlorethen in Luft bei 25°C und 1 atm nach der FSG-Methode exemplarisch dargestellt.

Kasten 7	
<u>Berechnung des Diffusionskoeffizienten von Trichlorethen in Luft bei 25°C und 1 atm nach der FSG-Methode:</u>	
(1) durchschnittliches Molekulargewicht der Luft (s.o.):	$M_{air} = 28,97 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
durchschnittliches molares Volumen der Luft (s.o.):	$V_{air} = 20,1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
(2) Molekulargewicht von Trichlorethen (aus Tabelle 1):	$M_{TCE} = 131,4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$
molares Volumen von Trichlorethen (aus Tabelle 7):	$2 \cdot \Delta V_C = 33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	$1 \cdot \Delta V_H = 1,98 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	$1 \cdot \Delta V_{Cl} = 58,5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
	$\Sigma = 93,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
(3) Diffusionskoeffizient von Trichlorethen in Luft:	
	$D_{air} = 10^{-3} \cdot (298,15)^{1,75} \cdot \frac{\left(\frac{1}{22,97} + \frac{1}{131,4}\right)^{1/2}}{1 \cdot (20,1^{1/3} + 93,48^{1/3})^2} = 0,0833 \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$

In Tabelle 9 findet sich ein Vergleich zwischen gemessenen und nach der FSG-Methode berechneten Werten für Diffusionskoeffizienten in Luft (D_{air}).

Tabelle 9: Gemessene (LUGG, 1968 {29}) und nach der FSG-Methode berechnete Diffusionskoeffizienten in Luft für ausgewählte Schadstoffe bei 25°C

Verbindung	D_{air} [cm ² ·s ⁻¹] berechnet	D_{air} [cm ² ·s ⁻¹] gemessen, {29}
Methanol	0,162	0,152
Vinylchloride	0,11	-
Dichlormethan	0,105	1,04
Trichlorethen	0,0833	0,0875
Perchlorethen	0,076	0,0797
Cyclohexan	0,0779	0,0723
Benzen	0,094	0,0932
Toluen	0,0804	0,0849
o-Xylol	0,0735	0,0727
m-Xylol	0,0735	0,0688
p-Xylol	0,0735	0,067
Naphthalen	0,0702	-
Phenanthren	0,0597	-
Benzo(a)pyren	0,0513	-
Pentachlorphenol	0,0592	-

Die **WL-Methode** (WILKE & LEE, 1955 {29}) ist - im Gegensatz zur FSG-Methode - auf eine umfangreiche Zahl von Verbindungsklassen anwendbar und liefert über einen weiten Temperaturbereich zuverlässigere Ergebnisse. Der durchschnittliche Fehler bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten nach der WL-Methode ist beträchtlich geringer als nach der FSG-Methode (vgl. Tabelle 10). Dies gilt insbesondere für Nitrile, Glykole und aromatische Ester. Allerdings gestaltet sich die Berechnung langwieriger, da bestimmte Input-Parameter (Stoß-Integrale und charakteristische Abstände) durch zusätzliche Approximationen bestimmt werden müssen.

Für den Diffusionskoeffizienten (D_{air} [cm²·s⁻¹]) eines Moleküls in Luft (binäres System) ergibt sich nach der WL-Methode:

$$D_{air} = \frac{B' \cdot T^{3/2} \cdot \left(\frac{1}{M_{air}} + \frac{1}{M_g} \right)^{1/2}}{P \cdot \sigma_{air/g}^2 \cdot \Omega} \quad \text{mit: } B' = 2,17 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-4} \cdot \left(\frac{1}{M_{air}} + \frac{1}{M_g} \right)^{1/2} \quad (17)$$

T : absolute Temperatur [K]

M_{air} : durchschnittliches Molekulargewicht der Luft (= 28,97 g·mol⁻¹)

M_g : Molekulargewicht der diffundierenden Verbindung [g·mol⁻¹]

P : Druck der Gasphase [atm]

$\sigma_{air/g}$: charakteristischer Abstand [Å]

Ω : Stoß-Integral [-]

Das Stoß-Integral ist eine Funktion der intermolekularen Attraktionskräfte (ϵ) - die im Falle unpolarer Moleküle auf sog. London-Dispersionskräfte zurückzuführen sind - und kann folgendermaßen berechnet werden:

$$\Omega = \frac{a}{(T^*)^b} + \frac{c}{e^{T^* \cdot d}} + \frac{e}{e^{T^* \cdot f}} + \frac{g}{e^{T^* \cdot h}} \quad (18)$$

mit:

$$\begin{array}{llll} a = 1,06036 & c = 0,19300 & e = 1,03587 & g = 1,76474 \\ b = 0,15610 & d = 0,47635 & f = 1,52996 & h = 3,89411 \end{array}$$

und:

$$T^* = \frac{T}{\sqrt{(\epsilon/k)_{air} \cdot (\epsilon/k)_g}} \quad \text{mit: } (\epsilon/k)_{air} = 78,6 \text{ [K]} \quad \text{und: } (\epsilon/k)_g = 1,15 \cdot T_b \text{ [K]} \quad (19)$$

k : Boltzmann-Konstante ($= 1,380662 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$)

T_b : Siedepunkt der diffundierenden Verbindung [K]

Der charakteristische Abstand, der dem Minimalabstand der Schwerpunkte zweier Moleküle oder Teilchen entspricht, kann aus dem LeBas-Molvolumen (V_g^*) der diffundierenden Verbindung beim Siedepunkt abgeschätzt werden (Gl. 19).

$$\sigma_{air/g} = \frac{\sigma_{air} + \sigma_g}{2} \quad (20)$$

mit:

$$\sigma_{air} = 3,711 \text{ [Å]} \quad \text{und} \quad \sigma_{air} = 1,18 \cdot (V_g^*)^{1/3} \text{ [Å]}$$

Der Wert für σ_{air} wurde - genauso wie $(\epsilon/k)_{air}$ - durch Beschreibung der attraktiven und repulsiven Wechselwirkungen mit Hilfe des Lennard-Jones (12-6)-Potentials erhalten.

Tabelle 10 zeigt einen Vergleich der durchschnittlichen Absolutfehler bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten verschiedener Substanzklassen in Luft nach der FSG- und der WL-Methode.

Tabelle 10: Vergleich der durchschnittlichen Fehler bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten in Luft nach der FSG- und WL-Methode nach JARVIS & LUGG, 1968 [31].

Substanzklasse	Zahl der überprüften Verbindungen	durchschnittlicher Fehler WL-Methode [%]	durchschnittlicher Fehler FSG-Methode [%]
Aliphaten	3	1,8	3,9
Aromaten	13	3,9	4,2
substituierte Aromaten	9	4,2	9,9
Alkohole	17	5,8	9,6
Ether	5	6,1	7,5
Ketone	5	1,4	3,0
Carbonsäuren	8	8,7	12,4
aliphatische Ester	36	3,9	8,5
aromatische Ester	4	1,8	9,8
halogenierte Kohlenwasserstoffe	22	3,4	1,7
Glykole	7	1,0	11,5
Amine und Amide	6	7,6	4,3
Nitrile	2	1,9	7,8

7.2 Diffusionskoeffizienten im gaserfüllten Porenraum der ungesättigten Bodenzone

Wie bereits erwähnt, wird der Diffusionskoeffizient einer Verbindung in der Bodenluft (ungesättigte Bodenzone) entscheidend vom Wassergehalt bzw. Sättigungsgrad und von der Porosität des Mediums beeinflusst.

Der effektive Diffusionskoeffizient (D_{eff}) gilt für den Stofftransport unter stationären Bedingungen und ist eine Funktion der Gesamtporosität und des volumetrischen Gehalts an Bodenluft.

D_{eff} kann nach SALLAM ET AL., 1984 [31] für Sande, Schluffe und Tone aus folgender Beziehung abgeschätzt werden:

$$D_{eff} = D_{air} \cdot \frac{n_g^{3,1}}{n^2} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (21)$$

D_{air} : Diffusionskoeffizient in Luft [$\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$]

n_g : luftgefüllte Porosität [-]

n : Gesamtporosität [-]

In Tabelle 11 sind effektive Diffusionskoeffizienten ausgewählter organischer Schadstoffe im luftgefüllten Porenraum von Sand, Schluff und Ton aufgelistet. Bei einer Abnahme des Anteils der luftgefüllten Porosität an der Gesamtporosität von 90% auf 25% bzw. 5% erniedrigt sich der effektive Diffusionskoeffizienten durchschnittlich um 2 bzw. 4 Größenordnungen.

Tabelle 11: Effektive Diffusionskoeffizienten einiger ausgewählter Schadstoffe im luftgefüllten Porenraum von Sand, Schluff und Ton nach SALLAM ET AL., 1984 {31}.

Medium	Sand	Schluff	Ton
Gesamtporosität n [-]	0,4	0,48	0,54
luftgefüllte Porosität n_g [-]	0,36	0,12	0,027
effektiver Diffusionskoeffizient D_{eff} [cm²·s⁻¹]			
Methanol	4,1E-02	9,5E-04	7,4E-06
Dichlormethan	2,7E-02	6,2E-04	4,8E-06
Trichlorethen	2,1E-02	4,9E-04	3,8E-06
Perchlorethen	1,9E-02	4,5E-04	3,5E-06
Cyclohexan	2,0E-02	4,6E-04	3,6E-06
Benzen	2,3E-02	5,3E-04	4,1E-06
Toluen	2,1E-02	4,7E-04	3,7E-06
o-Xylol	1,9E-02	4,3E-04	3,4E-06
m-Xylol	1,9E-02	4,3E-04	3,4E-06
p-Xylol	1,9E-02	4,3E-04	3,4E-06

Unter instationären Bedingungen (z.B. Ausbreitung einer Schadstoff-Front) kann in der ungesättigten Bodenzone sowohl Sorption von Schadstoffen in der Festphase des Bodens als auch deren Lösung im Haft- und Porenwasser erfolgen. Dies muß bei der Berechnung von Diffusionskoeffizienten unter Einbeziehung von Sorptionskapazitäten berücksichtigt werden.

Der scheinbaren Diffusionskoeffizienten (D_{app} [cm²·s⁻¹]) berechnet sich gemäß:

$$D_{app} = \frac{D_{eff}}{\alpha} \quad \text{mit:} \quad \alpha = (n - w \cdot \rho) + \frac{w \cdot \rho}{H} + \frac{K_d \cdot \rho}{H} = n_g + \frac{n_w}{H} + \frac{K_d \cdot \rho}{H} \quad (22)$$

α : Kapazitätsfaktor [-]

ρ : Trockenraumdichte des Bodens (i. allg.: 1,5 - 1,8 kg·L⁻¹)

w : Wassergehalt bezogen auf die Trockenmasse des Bodens [L·kg⁻¹]

H : Henry-Konstante [-]

K_d : Verteilungskoeffizient Boden/Wasser [L·kg⁻¹]

n_w : volumetrischer Wassergehalt [-]

Durch Kombination von Gl. 20 und 21 ergibt sich schließlich:

$$D_{app} = \frac{D_{air} \cdot n_g^{3,1}}{\alpha \cdot n^2} \quad [\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}] \quad (23)$$

In Tabelle 12 sind scheinbare Diffusionskoeffizienten ausgewählter organischer Schadstoffe, die unter Vernachlässigung der Sorption in der Festphase des Bodens (z.B. im Falle von Quarzsand, Kies..etc.) aus effektiven Diffusionskoeffizienten (vgl. Tabelle 11) nach Gl. 21 und 22 berechnet wurden, aufgelistet.

Tabelle 12: Scheinbare Diffusionskoeffizienten ausgewählter organischer Schadstoffe - berechnet nach Gl. 21 und 22 unter Vernachlässigung der Sorption in der Festphase des Bodens für Sand und Schluff bei 25°C

Medium		Sand	Schluff		
Gesamtporosität n [-]		0,4	0,48		
luftegefüllte Porosität n_g [-]		0,36	0,12		
volumetrischer Wassergehalt $n_w = n - n_g$ [-]		0,04	0,36		
Verbindung	Henry-Konstante H [-]	scheinbarer Diffusionskoeffizient und Kapazitätsfaktor			
		α [-]	D_{app} [cm ² ·s ⁻¹]	α [-]	D_{app} [cm ² ·s ⁻¹]
Methanol	1,91E-04	209,8	1,95E-02	1884,9	5,04E-07
Dichlormethan	8,95E-02	0,81	3,35E-02	4,14	1,50E-04
Trichlorethen	3,92E-01	0,46	4,55E-02	1,04	4,72E-04
Perchlorethen	7,23E-01	0,42	4,57E-02	0,62	7,28E-04
Cyclohexan	7,94	0,37	5,48E-02	0,17	2,78E-03
Benzen	2,24E-01	0,54	4,27E-02	1,73	3,07E-04
Toluen	2,71E-01	0,51	4,14E-02	1,45	3,25E-04
o-Xylol	2,19E-01	0,54	3,50E-02	1,76	2,44E-04
m-Xylol	2,57E-01	0,52	3,68E-02	1,52	2,83E-04
p-Xylol	2,57E-01	0,52	3,68E-02	1,52	2,83E-04

Die in Tabelle 12 aufgeführten scheinbaren Diffusionskoeffizienten (D_{app}) für Sand stellen Maximalwerte dar. Bei abnehmender Temperatur und zunehmender Sorption in der Festphase des Bodens nimmt D_{app} ab.

Die Auswirkung der physikalisch-chemischen Eigenschaften einzelner Verbindungen auf den scheinbaren Diffusionskoeffizienten sind im Vergleich zu den bodenphysikalischen Einflußgrößen (Wassergehalt und Porosität) vernachlässigbar gering (dies gilt auch für Temperatureffekte).

Die scheinbaren Diffusionskoeffizienten in rolligem Material dürften damit in den meisten Fällen zwischen 1E-02 cm²·s⁻¹ und 1E-04 cm²·s⁻¹ liegen.

7.3 Numerische Modellierung (2D) des diffusiven Transports leichtflüchtiger organischer Schadstoffe in der ungesättigten Bodenzone*

Um zu zeigen, wie schnell bzw. über welche Distanzen sich flüchtige Schadstoffe ausgehend von einem lokalen Schadensherd mit residualer Phase in der ungesättigten Bodenzone ausbreiten können, wurden 2-dimensionale numerische Modellierungen für unterschiedliche scheinbare Diffusionskoeffizienten und Randbedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den nachfolgenden Abbildungen (11, 12, 13 und 14) dargestellt.

Die Graphen stellen dabei den Verlauf der Konzentrationsisolinen (relativ zur Sättigungskonzentration: $C/C_{Sat} = 0,5; 0,2; 0,05$) nach 1 Jahr (a) und nach 3 Jahren (b) für unterschiedliche Randbedingungen dar.

Die Schadstoffquelle besteht in allen Fallbeispielen aus einer 1 m breiten und 2 m tiefen Zone mit residualer Phase.

Die Grundwasseroberfläche (bzw. der Kapillarsaum) bei $z = 0$ m wurde in der Modellierung als undurchlässig für Gasdiffusion angenommen.

Die weiteren Randbedingungen der einzelnen Fallbeispiele sind im folgenden stichwortartig aufgelistet:

Abb. 11: - maximaler scheinbarer Diffusionskoeffizient: $D_{app} = 1E-01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- versiegelte Oberfläche bei $z = 6$ m (Ausgasung in die Atmosphäre unterbunden)

Abb. 12: - maximaler scheinbarer Diffusionskoeffizient: $D_{app} = 1E-01 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
- konstante Schadstoffkonzentration ($C = 0$) an der Oberfläche bei $z = 6$ m (Ausgasung in die Atmosphäre möglich)

Abb. 13: - scheinbarer Diffusionskoeffizient: $D_{app} = 1E-03 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (schwach schluffiger Sand oder Kies)
- versiegelte Oberfläche bei $z = 6$ m (Ausgasung in die Atmosphäre unterbunden)

Abb. 14: - scheinbarer Diffusionskoeffizient: $D_{app} = 1E-03 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (schwach schluffiger Sand oder Kies)
- konstante Schadstoffkonzentration ($C = 0$) an der Oberfläche bei $z = 6$ m (Ausgasung in die Atmosphäre möglich)

Die Ergebnisse zeigen, daß der durch gasförmige Schadstoffe kontaminierte Bereich sich selbst bei niedrigen scheinbaren Diffusionskoeffizienten ($D_{app} = 1E-03 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) über eine Fläche von ca. 10 m Durchmesser (radialsymmetrisch zur Schadstoffquelle) erstreckt.

Bei einem hohen scheinbaren Diffusionskoeffizienten und freier Ausgasung in die Atmosphäre wird innerhalb eines Jahres Stationarität erreicht (vgl. Abbildung 12). In allen anderen Fällen (Abbildung 11, 13, 14) stellen sich selbst nach drei Jahren keine stationären Bedingungen ein, d.h. es erfolgt weitere laterale Schadstoffausbreitung.

* Die numerische Modellierung wurden von Dr. Janet Whittaker, Lehrstuhl für Angewandte Geologie, Eberhard-Karls-Universität Tübingen entwickelt und durchgeführt.

8 Literatur - Quellenverzeichnis

- {1} SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M.: Environmental Organic Chemistry; Wiley-Interscience Publication; John Wiley & Sons, Inc., New York (1992).
- {2} LIDE, D.R. (Editor-in Chief): CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd edition; Boca Raton (1992).
- {3} VERSCHUEREN, K.: Handbook of environmental data on organic chemicals, 2nd Edition- 1310 S.; Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York (1983).
- {4} RIPPEN, G.: Handbuch der Umweltchemikalien; ecomed-Verlagsgesellschaft mbH, Loseblattsammlung, STAND: 1991; Landsberg/Lech, 1991.
- {5} HOWARD, P.H. (Ed.): Handbook of Environmental Fate and Exposure Data, Vol.I-V; Lewis Publishers; Chelsea, Michigan, 1989.
- {6} NIRMALAKHANDAN, N.N., SPEECE, R.E.: QSAR Model for Predicting Henry's Constant,- *Environ. Sci. Technol.*, **22**: 1349-1357 (1988).
- {7} MACKAY, D., YEUN, A.T.K.,- *Environ. Sci. Technol.*, **17**: 211-217 (1983).
- {8} GRAYDON, J.W., GROB, K., ZUERCHER, F., GIGER, W.: Determination of highly volatile organic contaminants in water by closed-loop gaseous stripping technique followed by thermal desorption of the activated carbon filters,- *J. Chromatography*, **285**: 307-318; Amsterdam (Elsevier), 1984.
- {9} GOSSET, J.M.: Measurements of Henry's law constants for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons,- *Environ. Sci. Technol.*, **21** (2): 202-208 (1987).
- {10} HINE, J., MOOKERJEE, P.K.: The Intrinsic Hydrophilic Character of Organic Compounds. Correlations in Terms of Structural Contributions,- *J. Org. Chem.*, **40** (3): 292-298 (1975).
- {11} MACKAY, D.M., SHIU, W.-Y., SUTHERLAND, R.P.: Determination of air-water Henry's law constants for hydrophobic pollutants,- *Environ. Sci. Technol.*, **13**: 333-337 (1979).
- {12} NICHOLSON, B.C., MAGUIRE, B.P., BURSILL, D.B.: Henry's law constants for the trihalomethanes: Effects of water composition and temperature,- *Environ. Sci. Technol.*, **18**: 518-521 (1984).
- {13} TSE, G., ORBEY, H., SANDLER, S.I.: Infinite Dilution Activity Coefficients and Henry's Law Coefficients of Some Priority Water Pollutants Determined by a Relative Gas Chromatographic Method,- *Environ. Sci. Technol.*, **26**: 2017-2022 (1992).
- {14} PANKOW, J.F., ROSEN, M.E.: Determination of Volatile Compounds in Water by Purging Directly to a Capillary Column with Whole Column Cryotrapping,- *Sci. Technol.*, **22** (4): 398-405 (1988).
- {15} GRATHWOHL, P, EINSELE, G: Verhalten verschiedener leichtflüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe im Untergrund.- in: ROSENKRANZ, D., EINSELE, G, HARESS, H.-M. (Hrsg.): Handbuch Bodenschutz; Erich Schmidt Verlag, Berlin (1991).
- {16} WEDLER, G: Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 3. durchges. Aufl.; VCH Verlagsgesellschaft m.B.H., Weinheim, New York (1987).
- {17} REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K.: The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed.; McGraw-Hill, New York (1977),- zitiert in {1}.
- {18} PINAL, R., RAO, P.S.C., LEE, L.S.: Cosolvency and Sorption of Organic Chemicals.- *Environ. Sci. Technol.*, **24** (5), 647-654 (1990).

- {19} SORGE, H., GÖTZELMANN, P., NALLINGER, M.: Passives Adsorptionsverfahren zur Erkundung organischer Kontaminationen.- *TerraTech*, **4** (1994).
- {20} MEHLTRETTER, C., SORGE, H.: Gore-Sorber Screening Surveys - A Passive Sorptive Method for Detecting Organic Compounds in Soil and Groundwater.- in: VAN DEN BRINK, W.J., BOSMAN, R., ARENDT, F. (Hrsg.): *Contaminated Soil '95*, 523-524; Kluwer Academic Publishers, Netherlands (1995).
- {21} MCCARTHY, K.A., JOHNSON, R.L.: Transport of Volatile Organic Compounds Across the Capillary Fringe.- *Water Resources Research*, **29** (6): 1675-1683 (1993).
- {22} WORCH, E.: Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe.- *Vom Wasser*, **81**: 289-297 (1993).
- {23} FICK, A.: Ueber Diffusion.- *Annalen der Physik*, Hg.: Poggendorff, **170**: 59-86 (1855).
- {24} FICK, A.: On Liquid Diffusion.- *Philosophical Magazine*, **294**: 30-39 (1855).
- {25} LYMAN, W.L., REEHL, W.F., ROSENBLATT, D.H.: Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behaviour of Organic Compounds.- American Chemical Society; Washington, DC (1990).
- {26} FULLER, E.N., SCHETTLER, P.D., GIDDINGS, J.C.: A New Method for Prediction of Binary Gas-Phase Diffusion Coefficients.- *Ind. Eng. Chem.*, **58**: 19-27 (1966).
- {27} REID, R.H., PRAUSNITZ, J.M., SHERWOOD, T.K.: The Properties of Gases and Liquids, 3rd ed.; McGraw-Hill Book Co., New York (1973).
- {28} LUGG, G.A.: Diffusion Coefficients of Some Organic and Other Vapors in Air.- *Anal. Chem.*, **40**: 1072-77 (1968).
- {29} WILKE, C.R., LEE, C.Y.: Estimation of Diffusion Coefficient for Gases and Vapors.- *Ind. Eng. Chem.*, **47**: 1253-57 (1955).
- {30} Jarvis, M.W., Lugg, G.A.: The Calculation of Diffusion Coefficients of Vapors of Liquids into Air, Report 318.- Australian Defense Scientific Service, p.33; Alexandria, Virginia (1968) - zitiert in {26}.
- {31} SALLAM, A., JURY, W.A., LETEY, J.: Measurements of Gas Diffusion Coefficients under Relatively Low Air-Filled Porosity.- *Soil Sci. Soc. Am.*, **48**: 3-6; Ann Arbor (1984).
- {32} WEIB, H.: Erkundung einer Verunreinigung durch Steinkohleteeröl im Untergrund eines ehemaligen Gaswerkstandorts mit Hilfe von CO₂-, CH₄- und O₂-Messungen in der Bodenluft.- Diplomarbeit am Geologisch-Paläontologischen Institut der Eberhard-Karls-Universität Tübingen (1992).
- {33} GRATHWOHL, P., FORSTER, F., VOUTTA, A.: Stationäre Meßstelleneinrichtung zur Erkundung und Überwachung von Untergrundkontaminationen durch leichtflüchtige Schadstoffe.- *Wasser und Boden*, **3**: 170-173 (1990).

Anhang I

Tabellen der phys.-chem. Eigenschaften organischer Schadstoffe

Anhang I.a

Schmelzpunkte

Siedepunkte

Molekulargewichte

Dampfdrücke bei 20°C und 25°C

Anhang I.b

**Wasserlöslichkeiten bei 20°C und 25°C
Sättigungskonzentrationen in Luft bei 20°C**

Anhang I.c

berchnete Henry-Konstanten bei 20°C und 25°C

gemessene Henry-Konstanten bei 20°C und 25°C

Anhang II

Verfahrensempfehlung zur Einrichtung stationärer Bodenluft-Meßstellen

Verfahrensempfehlung zur Einrichtung stationärer Bodenluft-Meßstellen

Die folgenden Ausführungen gelten für den Ausbau einer stationären Bodenluft-Meßstelle mit Probenahme in drei verschiedenen Tiefen (Multi-Level).

Verwendet werden verschieden lange (z.B. 1, 2 und 3m) Gasmeßsonden (vgl. Abbildung 15), bestehend aus Schutzkappe, Probenahmekopf, Verbindungsstück und Sondenrohr (alle im freien Handel erhältlich).

Damit beim Absaugen keine Verfälschungen durch atmosphärische Luft auftreten, empfiehlt es sich als Verbindung zum Gasanalysator ein handelsübliches System aus der Drucklufttechnik (Probenahmekopf und Adapter) zu verwenden. Die einzelnen Komponenten werden gasdicht verbunden (z.B. durch Verklebung).

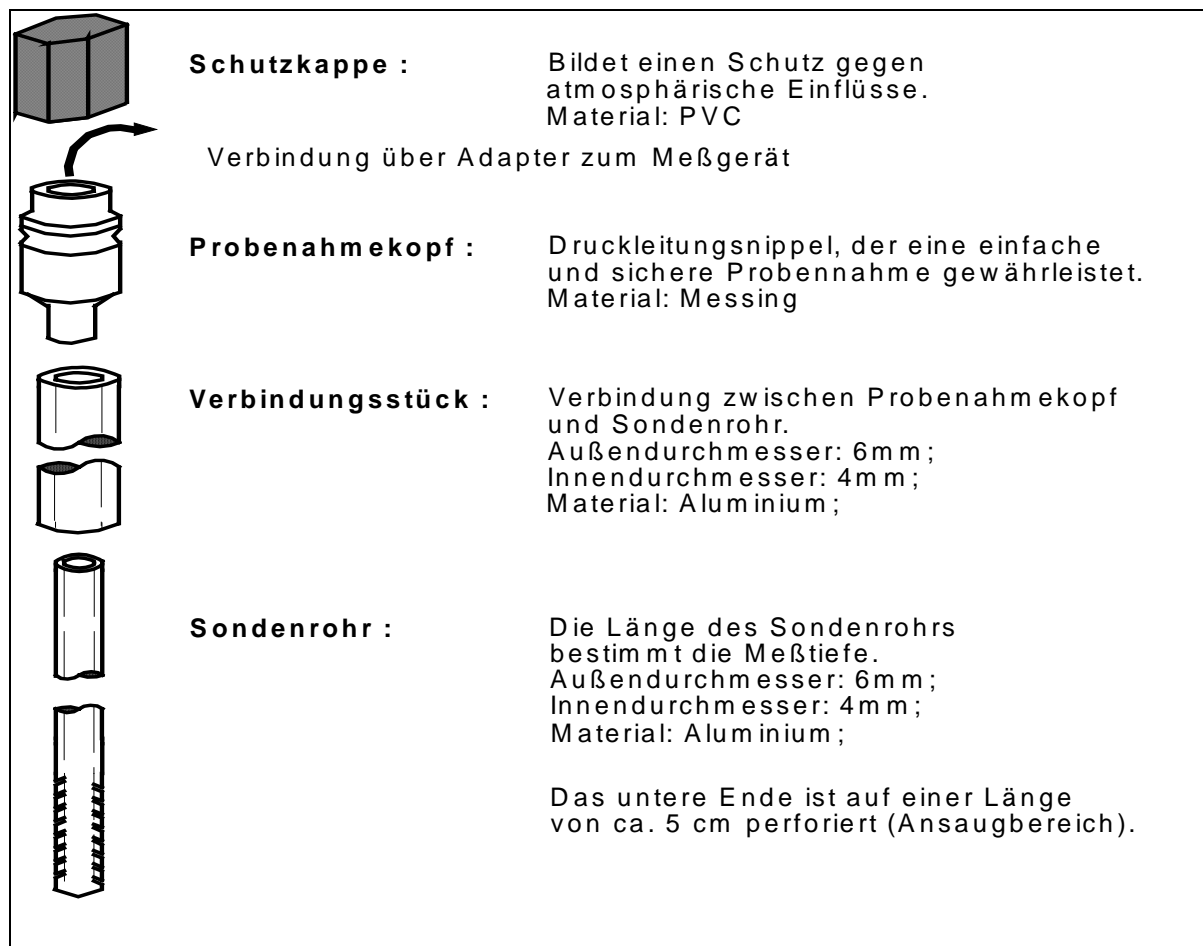


Abbildung 15: Schematischer Aufbau einer Gasmeßsonde (nach WEIB, 1992 {32})

Der Ausbau zur stationären Bodenluft-Meßstelle erfolgt nach GRATHWOHL ET AL., 1990 {33}. Dazu wird wie bisher eine Rammkern- oder Sondierbohrung niedergebracht und wieder gezogen. Nach dem Einbringen einer geringen Menge Filtermaterials (z.B. Quarzsand oder Filterkies) wird die längste Sonde (3m) auf diese Filterschicht gestellt.

Der Meßbereich wird nun je nach Bedarf bis einige cm über das perforierte Ende der Sonde mit Filtermaterial aufgefüllt (insgesamt ca. 10cm Filterstrecke). Die Abdichtung gegen die nächsthöheren Sonden (2m und 1m) bzw. gegen die Atmosphäre erfolgt mit Quellton (Bentonit; Handelsbezeichnung: Compactonit).

Zum Schutz der Meßsonden werden wasserdichte und befahrbare Hydrantenkappen oberflächenplan einzementiert (vgl. Abbildung 16).

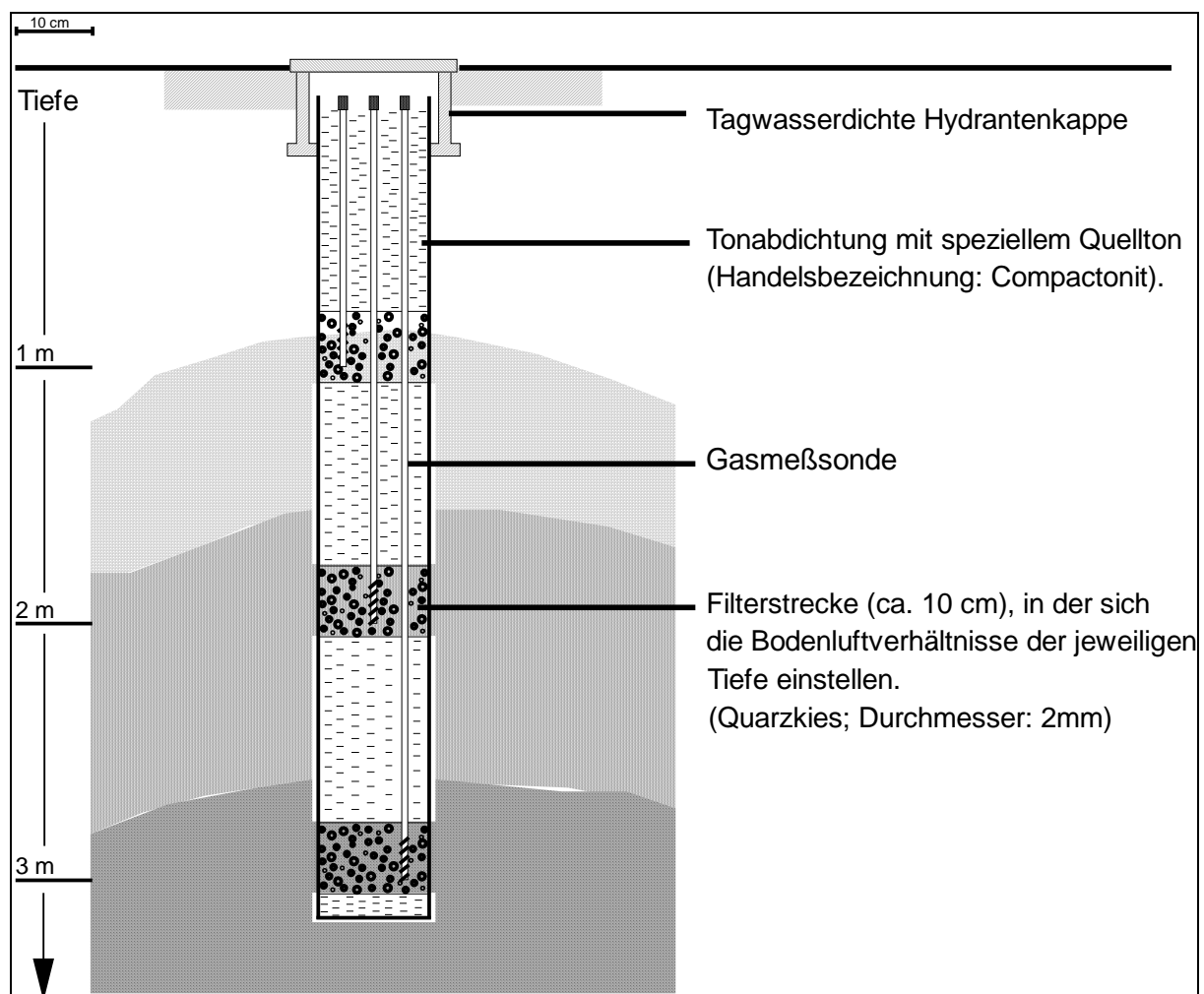


Abbildung 16: Ausbauschema einer stationären Meßstelleneinrichtung mit tiefenhorizontierter Bodenluftbeprobung (nach GRATHWOHL ET AL., 1990 {33}); verschiedene Punkteraster repräsentieren unterschiedliche Schadstoffkonzentrationen in der Bodenluft und damit auch in den Filterstrecken.

Anhang III

Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Schadstoff-Konzentration im Poren- bzw. Sickerwasser aus dem Schadstoffgehalt in der Bodenluft

Verfahrensempfehlung zur Bestimmung der Schadstoff-Konzentration im Poren- bzw. Sickerwasser aus dem Schadstoffgehalt in der Bodenluft

Die Berechnung der Konzentration flüchtiger Schadstoffe im Poren- und Sickerwasser (C_{SH}) in der ungesättigten Bodenzone aus der Schadstoffkonzentration in der Bodenluft (C_{BL}) ist mittels der Henry-Konstante H möglich:

$$C_{SH} = C_{BL} / H$$

Die Einheit von C_{SH} entspricht dann der von C_{BL} .

Unter Feldbedingungen muß in erster Linie dem Einfluß der Temperatur auf die Henry-Konstante Rechnung getragen werden. Die Temperaturkorrektur kann folgendermaßen berechnet werden:

$$H_{T_2} = H_{T_1} \exp \left[B \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

Bei einer Temperaturabnahme von 25°C ($T_1=298,15$ K) auf 10°C ($T_2=283,15$ K) ergibt sich damit folgende Korrektur:

$$H_{10^\circ C} = H_{25^\circ C} \exp(-B \cdot 1,78 \times 10^{-4})$$

In der nachfolgenden Tabelle sind beispielhaft Literaturwerte für H bei 25°C Angaben zu B für die Temperaturkorrektur und die sich daraus ergebenden Henry-Konstanten bei 10°C sowie die für eine Schadstoffkonzentration in der Bodenluft von 10 mg/m³ berechnete Schadstoffkonzentrationen im Sicker- bzw. Porenwasser aufgelistet.

Henry-Konstanten , Temperaturkorrekturfaktoren (*B*) und Schadstoffkonzentrationen im Wasser (*C_{SH}*) bei einer Schadstoffbelastungen der Bodenluft von *C_{BL}* = 10 mg·m⁻³

Verbindung	<i>H</i> [-] bei 25°C bzw. 24,8°C * gemessen (Werte in Klammern berechnet)	Quelle	<i>B</i> aus Tabelle 3 [K] (Werte in Klammern geschätzt)	<i>H</i> [-] bei 10°C berechnet nach Gl.10	Konzentration im Sickerwasser <i>C_{SH}</i> [µg/l]
n-Hexan	74,1	{6}	(3500)	39,8	2,51E-01
Cyclohexan	7,94	{6}	(3800)	4,04	2,47
n-Heptan	83,2	{6}	(4200)	39,4	2,54E-01
n-Octan	131,8	{6}	(4800)	56,2	1,78E-01
Methanol	1,91E-04	{6}	5392	7,33E-05	136472
Ethanol	2,57E-04	{6}	6377	8,28E-05	120824
n-Propanol	2,75E-04	{6}	6777	8,25E-05	121233
n-Butanol (Butyl-Alkohol)	3,47E-04	{6}	7463	9,21E-05	108532
Dichlormethan (Methylenchlorid)	8,95E-02 *	{9}	3817	4,58E-02	218
Trichlormethan (Chloroform)	1,50E-01 *	{9}	4612	6,68E-02	150
Tetrachlormethan (Tetrachlorkohlenstoff)	1,24 *	{9}	4410	5,72E-01	17,5
Ethylchloride (Chlorethan)	4,54E-01 *	{9}	3120	2,63E-01	38,1
1,1-Dichlorethan	2,30E-01 *	{9}	4128	1,11E-01	89,7
1,2-Dichlorethan	5,37E-02 *	{6}	(4700)	2,33E-02	429
1,1,1-Trichlorethan (Methylchloroform)	7,03E-01 *	{9}	4133	3,40E-01	29,4
1,1,2-Trichlorethan	3,72E-02	{6}	(5000)	1,53E-02	653,6
1,1,2,2-Tetrachlorethan	1,86E-02	{6}	(5600)	6,88E-03	1454
1,2-Dichlorpropan (Propyldichlorid)	1,20E-01	{6}	(4200)	5,96E-02	176
Chlorethen (Vinylchlorid)	1,14 *	{9}	3286	6,41E-01	15,6
1,1-Dichlorethen	1,07 *	{9}	3729	5,56E-01	18,0
cis-1,2-Dichlorethen	1,67E-01 *	{9}	4192	8,00E-02	125
trans-1,2-Dichlorethen	3,83E-01 *	{9}	4182	1,84E-01	54,4
Trichlorethen	3,92E-01 *	{9}	4780	1,69E-01	59,0
Tetrachlorethen (Perchlorethen)	7,23E-01 *	{9}	4918	3,05E-01	32,8
Methylbromid (Brommethan)	2,63E-01	{6}	(2900)	1,57E-01	64,7
Tribrommethan (Bromoform)	2,75E-02	{6}	(5800)	9,81E-03	1019

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung					
Verbindung	H [-] bei 25°C bzw. 24,8°C * gemessen (Werte in Klammern berechnet)	Quelle	B aus Tabelle 3 [K]	H [-] bei 10°C berechnet nach Gl.10	Konzentration im Sickerwasser C _{SH} [µg/l]
1,2-Dibromethan (Ethylidibromid)	2,88E-02	{6}	(5400)	1,10E-02	906
1,2-Dibrom-3-chlorpropan (DBCP)	(1,42E-02)	-	(4500)	6,38E-03	1567
Trichlorfluormethan (F11)	3,96	{5}	(3600)	2,09	4,79
Dichlordifluormethan (F12 ; R12)	17,4	{6}	(2400)	11,4	8,81E-01
1,1,2-Trichlor-1,2,2- Trifluoethan (R113)	13,0	{4}	(3800)	6,62	1,51
Benzen	2,24E-01	{6}	3816	1,14E-01	87,9
Chlorbenzen	1,82E-01	{6}	(5000)	7,49E-02	134
1,2-Dichlorbenzen (o-Dichlorbenzen)	1,00E-01	{6}	(5200)	3,97E-02	252
1,3-Dichlorbenzen (m-Dichlorbenzen)	1,91E-01	{6}	(5100)	7,72E-02	130
1,4-Dichlorbenzen (p-Dichlorbenzen)	7,94E-02	{6}	(5000)	3,27E-02	306
Toluen	2,71E-01	{11}	(4300)	1,26E-01	79,2
Ethylbenzen	3,55E-01	{6}	(5000)	1,46E-01	68,5
1,2-Dimethylbenzen (o-Xylol)	2,19E-01	{6}	(5100)	8,85E-02	113
1,3-Dimethylbenzen (m-Xylol)	2,57E-01	{6}	(5000)	1,06E-01	94,6
1,4-Dimethylbenzen (p-Xylol)	2,57E-01	{6}	(5000)	1,06E-01	94,6
1,2,4-Trimethylbenzen (Pseudocumol)	2,34E-01	{6}	(5500)	8,81E-02	114
1,3,5-Trimethylbenzen (Mesitylen)	(2,23E-01)	-	(5500)	8,40E-01	119
Phenol	1,62E-05	{6}	(6000)	5,58E-06	1792582
2-Methylphenol (o-Kresol)	5,01E-05	{6}	(6000)	1,73E-05	579637
3-Methylphenol (m-Kresol)	(4,19E-05)	-	(6000)	1,44E-05	693003
4-Methylphenol (p-Kresol)	3,24E-05	{6}	(6000)	1,12E-05	896291
Naphthalen	1,90E-02	{4}	3969	9,39E-03	1065
Phenanthren	1,17E-03	{4}	4570	5,19E-04	19251
Anthracen	2,20E-03	{4}	4570	3,21E-04	31111

Anhang IV

Elektronisches Datenblatt

zur Bestimmung der sicherwasser- und diffusionsbedingten Emission leichtflüchtiger organischer Schadstoffe aus kontaminierten Böden

Dieses elektronische Arbeitsblatt zur automatischen und einheitenkonsistenten Durchführung der im vorstehenden Bericht aufgeführten Berechnungen wurde mittels des Mathematik-Softwarepaketes MATHCAD PLUS 6.0 (MathSoft, Inc., USA) erstellt (kompatibel zu MATCAD 5.0).

Mit MATHCAD können aktive Arbeitsblätter erstellt werden, in denen numerische oder symbolische Berechnungen durchgeführt und Grafiken angefertigt werden können.

Nachfolgendes Arbeitsblatt wurde direkt in MATHCAD gedruckt und berechnet die Schadstoffemission- bzw. -immission, etc. für die verschiedenen Szenarien nach Veränderung der Eingangsgrößen automatisch neu. Die verwendeten Abkürzungen wurden in Anlehnung an Erkundungsleitfaden der LfU gewählt (siehe Legende in Kapitel 6.5). Die zur Berechnung des diffusiven Schadstoffeintrags ins Grundwasser notwendigen Diffusionskoeffizienten werden im Arbeitsblatt nach der Methode von WORCH (1993) in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet (siehe IV.b).
