

# **Chemische Stoffe in Ökosystemen**

K. Figge, J. Klahn und J. Koch



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1985

Schriftenreihe des Vereins für  
Wasser-, Boden- und Lufthygiene

---

61

Herausgegeben von **R. Leschber** und **G. von Nieding**

Der 1902 gegründete gemeinnützige Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. fördert das gleichnamige Institut des Bundesgesundheitsamtes.

Außerdem tritt er über das Institut mit wissenschaftlichen Veranstaltungen auf den einschlägigen Gebieten der Umwelthygiene und der Gesundheitstechnik an die Öffentlichkeit.

Er gibt für seine Mitglieder die Schriftenreihe und die Literaturberichte für Wasser, Abwasser, Luft und feste Abfallstoffe (Gustav Fischer Verlag, Stuttgart/New York) heraus.

**Geschäftsführender Vorstand:**

Oberstadtdirektor Hans-Diether Imhoff, Dortmund

Direktor Dr.-Ing. Annen, Essen

Direktor Dr.-Ing. Heinz Tessendorf, Berlin

**Geschäftsführung:**

Dipl.-Ing. Helmut Schönberg, Postfach, 1000 Berlin 33

Alle Rechte der Übersetzung vorbehalten

© Copyright 1985 by Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene,  
Berlin-Dahlem

Printed in Germany

ISBN 3-437-30502-6

Herstellung: Westkreuz-Druckerei Berlin/Bonn, 1000 Berlin 49

---

# **Chemische Stoffe in Ökosystemen**

Bestandsaufnahme, Bewertung und  
Anwendung von Verteilungsmodellen

K. Figge, J. Klahn und J. Koch



Gustav Fischer Verlag · Stuttgart/New York · 1985

Anschrift der Autoren:

NATEC

Institut für naturwissenschaftlich-technische Dienste GmbH

Behringstraße 154

2000 Hamburg 50

Die Arbeit wurde im Auftrag des Bundesministers für Forschung und  
Technologie im Rahmen des Projektes „Methoden zur ökotoxikologischen  
Bewertung von Chemikalien“ unter der Projektträgerschaft der  
KFA Jülich GmbH durchgeführt.

## **Vorwort**

Das Chemikaliengesetz vom 16. September 1980 bezweckt den Schutz des Menschen und der Umwelt vor den Wirkungen gefährlicher Stoffe. Bei der danach notwendigen Anmeldung von chemischen Stoffen durch den Pflichtigen sind Prüfdaten vorzulegen zwecks Einstufung der Stoffgefährlichkeit durch die Behörde und Anordnung erforderlichenfalls notwendiger Schutzmaßnahmen.

Die Verfasser dieses Bandes entwickelten zu diesem Themenkomplex ein bisher fehlendes praktikables Berechnungsverfahren zur Ermittlung der Stoffverteilung auf die Umweltbereiche Luft, Wasser, Boden und Vegetation. Es geht von einer Modellbetrachtung aller Vorgänge aus, die über Stoffverteilung und -abbau in der Umwelt entscheiden, und berücksichtigt sie ihrer Bedeutung entsprechend. Die Probleme, die mit der Anwendung eines kinetischen Verteilungsmodells und der Festlegung der dabei zu verwendenden Daten verbunden sind, werden in aller Ausführlichkeit von den Verfassern diskutiert, die über langjährige Erfahrungen in der Umweltforschung verfügen.

Die Ergebnisse dieser von der Bundesregierung geförderten Forschungsarbeiten werden nunmehr einem größeren Interessentenkreis zugänglich und können dazu beitragen, daß den mit der ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien befaßten Stellen in Wirtschaft und Behörden bessere Beurteilungsmaßstäbe zur Verfügung stehen.

R. Leschber



# Inhaltsverzeichnis

## Teil 1: Problemstellung, Versuchsziel und -vorbereitungen

Zusammenfassung/Summary.....	1
1. Einleitung.....	3
2. Problemstellung.....	4
3. Versuchsziel.....	7
4. Voraussetzungen für eine zielgerechte Durchführung der Verteilungsstudien.....	8
4.1. Auswahl der Testchemikalien.....	9
4.2. Bereitstellung von standardisierten, terrestrischen Ökosystemen.....	15
4.2.1. Technische Einrichtung.....	15
4.2.2. Bewachsene Bodenkerne gleicher Herkunft.....	24
4.2.3. Festlegung eines Standardklimas.....	29
5. Prinzip der experimentellen Ermittlung der Verteilungsmuster.....	34
6. Literatur.....	37

## Teil 2: Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien

Zusammenfassung/Summary.....	39
1. Einleitung.....	41
2. Experimenteller Teil.....	41
2.1. Geräte und Materialien.....	41
2.1.1. Radioaktiv markierte Testchemikalien.....	41
2.1.2. Reagenzien.....	46
2.1.3. Geräte zur Probenapplikation und -aufarbeitung.....	46
2.1.4. Radioanalytische Meßgeräte.....	47

2.2.	Charakterisierung der radioaktiven Testchemikalien und Vorbereitung der ApplikationsSuspensionen.....	47
2.3.	Vorbereitung der Pflanzenstoffwechselbox und Applikation der radioaktiven Testchemikalien.....	50
2.4.	Versuchsablauf.....	53
2.5.	Aufarbeitung der Materialien und ihre radioanalytische Untersuchung.....	55
2.6.	Nachweis von $^{14}\text{CO}_2$ in Kalilauge, Sickerwasser und Kühlkondensat.....	60
2.7.	Autoradiographie.....	60
3.	Ergebnisse.....	61
3.1.	Radioaktivitätsbilanzen.....	62
3.2.	Anteile der Radioaktivität im Sickerwasser.....	62
3.3.	Flüchtige Anteile der Radioaktivität.....	62
3.4.	Anteile der Radioaktivität im Boden und in den Pflanzen.....	67
4.	Literatur.....	88

**Teil 3: Verteilungsmodelle, ihre Bewertung und Fortentwicklung aufgrund der ermittelten Verteilungsmuster**

	Zusammenfassung/Summary.....	89
1.	Einleitung.....	91
2.	Grundlegende Bemerkungen zum Begriff "Verteilungsmodell".....	92
2.1.	Universelle und spezielle Verteilungsmodelle.....	92
2.2.	Definition des Begriffs "Verteilungsmodell".....	93
2.3.	Möglichkeiten der Präzisierung der verwendeten Begriffe.....	94
2.4.	Verfahren zur Entwicklung eines spezialisierten Verteilungsmodells.....	98
2.5.	Berechnung von Verteilungen mit Hilfe von spezialisierten Modellen.....	100

3.	Übersicht über in der Literatur beschriebene Verteilungsmodelle.....	102
3.1.	Literaturstudie.....	102
3.2.	Grundtypen der in der wissenschaftlichen Diskussion befindlichen Verteilungsmodelle.....	102
3.2.1.	Bedeutung der mathematischen Struktur eines Modells.....	102
3.2.2.	Klassifizierung der Modelle.....	104
3.2.3.	Einordnung wichtiger in der Literatur dokumentierter Modelle in das Klassifikationsschema.....	115
3.2.4.	Charakterisierung und Bewertung einzelner Modelle.....	115
3.3.	Anwendbarkeit der diskutierten Modelle auf die von uns durchgeführten Verteilungsversuche.....	128
4.	Interpretation der experimentell bestimmten Verteilungsmuster im Rahmen ausgewählter Modelle.....	130
4.1.	Vorbemerkung.....	130
4.2.	Anwendung des vereinfachten Kompartimentalisierungsmodells.....	130
4.3.	Anwendung des "Terrestrial Atmospheric Interface"-Modells.....	139
5.	Modell zur Interpretation der experimentell ermittelten Verteilungsmuster der Chemikalien.....	143
5.1.	Festlegung der Kompartimente im terrestrischen Standardökosystem.....	143
5.2.	Mögliche Modellparameter.....	144
5.3.	Modellannahmen über die Kinetik der Verteilungs- und Abbauprozesse.....	146
5.3.1.	Anfangsverteilung $\hat{x}(0)$ der Chemikalien auf die Kompartimente.....	146
5.3.2.	Prozesse, denen die Chemikalie nach der Applikation unterliegt.....	149
5.3.3.	Verteilungsmuster nach langen Versuchszeiten.....	152
5.4.	Übersicht über den mathematischen Aufbau des Modells.....	153

5.4.1.	Weitere Spezialisierung der Modellannahmen.....	153
5.4.2.	Aufstellung der Differentialgleichungen, der Anfangs- und Randbedingungen.....	155
5.4.3.	Wichtige aus dem Differentialgleichungs- system ableitbare Beziehungen.....	156
6.	Zukünftige Erweiterung des Modells.....	171
6.1.	Allgemeines.....	171
6.2.	Verbesserungen des Modells.....	171
6.3.	Verallgemeinerung des Modells.....	174
6.3.1.	Vorbemerkung.....	174
6.3.2.	Verallgemeinerung der Anfangs- und Randbedingungen.....	175
6.3.3.	Aufbau von weiteren Teilmustellen.....	177
7.	Literatur.....	179

Teil 4: Anpassung und Anwendung des kinetischen  
Verteilungsmodells

	Zusammenfassung/Summary.....	183
1.	Einleitung.....	185
2.	Modellgleichungen zur Vorausberechnung der Verteilung von Chemikalien im Standardökosystem.....	185
2.1.	Berechnungsformeln für die Kompartimen- talisierung einer Chemikalie.....	185
2.2.	Berechnungsformeln für die Entstehung flüs- tiger Substanzen im Verlauf des Abbauprozesses.....	188
2.3.	Berechnungsformeln für die Verteilung der applizierten Chemikalie und ihrer Abbaupro- dukte im Kompartiment Boden.....	189
2.4.	Berechnungsformel für den in das Sicker- wasser übergegangenen Anteil der Chemikalie.....	190
3.	Interpretation der Ergebnisse.....	191

X

3.1.	Vorbemerkungen.....	191
3.2.	Anpassung der Modellparameter an die experimentell bestimmten Verteilungs- und Abbaumuster.....	193
3.3.	Ergebnisse der einzelnen Verteilungsversuche.....	197
3.4.	Korrelationen zwischen Modellparametern und physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften.....	217
3.4.1.	Vorbemerkungen.....	217
3.4.2.	Berechnung der Größenordnung des Diffusionskoeffizienten $D_b$ .....	220
3.4.3.	Korrelation zwischen Stoffübergangskoeffizienten $\beta_i$ und Verteilungskoeffizienten $\alpha'$ , $K_b$ und $K_{ow}$ .....	222
3.4.4.	Korrelation zwischen Stoffanteil $x_1(0)$ und Verteilungskoeffizienten $\alpha'$ und $K_b$ .....	225
4.	Vorausberechnung von Verteilungsmustern.....	227
5.	Kurzzeichen und deren Definition.....	230
6.	Literatur.....	234



## Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten terrestrischen Ökosystem

### Teil 1: Problemstellung, Versuchsziel und -vorbereitungen

*K. Figge, J. Klahn und J. Koch*

#### Zusammenfassung

Nach der EG-Direktive 79/831 (1979) sowie dem deutschen "Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz, 1980)" sind zur Anmeldung eines neuen chemischen Stoffes u.a. Prüfdaten über seine physikalisch-chemischen Eigenschaften vorzulegen. Diese Daten sollen der Behörde als Grundlage für eine im Sinne des Vorsorgeprinzips verbindliche Bewertung des Stoffes bezüglich seines Verteilungsverhaltens in der Umwelt dienen. Jedoch fehlt bisher ein allgemein anerkanntes Verfahren, mit dessen Hilfe die zu erwartende Verteilung eines Stoffes auf die Umweltkompartimente Boden, Wasser, Vegetation und Luft anhand physikalisch-chemischer Stoffdaten zuverlässig vorausberechnet werden kann. Die Entwicklung eines solchen Berechnungsverfahrens muß von einem mathematischen Modell ausgehen, das alle Vorgänge, die über Verteilung und Abbau chemischer Stoffe in der Umwelt entscheiden, ihrer Bedeutung entsprechend berücksichtigt. Die Probleme, die mit der Bereitstellung eines entsprechenden Verteilungsmodells und der Festsetzung der dabei zu verwendenden Stoffdaten verbunden sind, werden diskutiert. Angesichts der in dieser Diskussion aufgezeigten Kenntnislücken wird das folgende Versuchsziel festgelegt:

Mit Hilfe der Radio-Tracer-Technik sollen die Verteilungsmuster von 12 Teststoffen, die hinsichtlich ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften ein breites Spektrum abdecken, in einem standardisierten, definierten terrestrischen Ökosystem ermittelt werden, um sie danach untereinander - insbesondere aber mit denen zu vergleichen, die anhand der bekannten Verteilungsmodelle auf rechnerischem Wege aus den physikalisch-chemischen Kenndaten der Stoffe erhalten werden. Dieser Vergleich soll über die Brauchbarkeit der mathematischen Modelle Auskunft geben und ggf. Ausgangspunkt für die Entwicklung verbesserter Modelle sein.

Zur Erreichung dieses Versuchsziels müssen bestimmte Voraussetzungen erfüllt sein. Daher wird u.a.

- die Auswahl von 12 geeigneten Teststoffen aus der Liste der 26 sog. Referenzchemikalien,
- die Bereitstellung einer entsprechenden Anzahl von standardisierten, terrestrischen Ökosystemausschnitten einschließlich der dazu erforderlichen technischen Einrichtungen und Verfahren und
- die Festlegung der für alle Verteilungsexperimente gleichen klimatologischen Elemente beschrieben.

Abschließend wird der für alle Verteilungsversuche verbindliche geplante experimentelle Vorgang dargestellt.

Distribution of Chemicals in a Standardised  
Terrestrial Ecosystem

Part 1: Definition of problem, experimental objective  
and preparatory work

Summary

According to EEC-Directive 79/831 (1979) as well as the German "Law on protection against hazardous substances (Chemikaliengesetz, 1980)" it is essential, among others, for the registration of a new chemical to submit test data about its physico-chemical characteristics. These data are aimed to provide the authorities a basis for the evaluation, in accordance with the precautionary function of the law, of the distribution behaviour of a new chemical in the environment. However, hitherto there is no generally recognized procedure which enables a reliable prediction of the probable distribution of a chemical among the environmental compartments soil, water, vegetation and air, based on its physico-chemical data.

The development of such a calculation procedure must be based on a mathematical model which takes into consideration all processes, according to their significance, which are decisive for distribution and degradation of chemicals in environment. The problems connected with the setting-up of such a mathematical model as well as with the fixation of the various types of parameters which are to be taken into consideration, have been discussed. Due to the lack of experience in this sphere, as shown in this discussion, the following experimental objective was agreed upon: The distribution patterns of 12 test chemicals, which cover a wide spectrum w.r.t. their physico-chemical characteristics, were to be determined via radio-tracer technique in a standardised, defined terrestrial ecosystem. The data obtained were to be compared with one another but particularly also with those obtained from physico-chemical data of the chemicals via calculation methods of known distribution models. This comparison was aimed to give indications regarding applicability of the mathematical models and also serve as basis for the development of more improved models.

In order to reach this project objective, certain requirements were to be fulfilled. To this end, among others,

- 12 test chemicals were to be selected from the list of 26 so-called reference chemicals,
- a corresponding number of standardised, terrestrial ecosystems, inclusive of required technical equipments and procedures were to be kept in reserve, and
- identical climatological elements were to be fixed for all distribution experiments.

These points have been described in detail.

Finally the entire experimental execution which is valid for all planned distribution trials have been described in brief.

## 1. Einleitung

In den Industriestaaten unserer Zeit spielen die Produktion und der Verbrauch von Chemikalien im wirtschaftlichen Geschehen eine bedeutende Rolle. Durch die fortschreitende Industrialisierung und den internationalen Handel werden auch in den sog. Entwicklungsländern steigende Mengen von Chemikalien produziert, verarbeitet und in technisch-industriellen, land- und forstwirtschaftlichen Bereichen sowie in den Haushalten eingesetzt.

Parallel mit dieser Entwicklung wächst die Gefahr, daß steigende Mengen an chemischen Stoffen auf unterschiedlichen Wegen in die Umwelt gelangen und dort an Menschen, Tieren, Pflanzen und Sachgütern deutliche Schadeffekte hervorrufen. Diese negativen Begleiterscheinungen der Produktion und Verwendung chemischer Stoffe blieben zunächst unerkannt. Sie traten erst in das Bewußtsein der Menschen, als an verschiedenen Stellen der Welt zum Teil irreversible Schadeffekte auftraten, über die - wie im Falle der durch TCDD verursachten Schäden in Seveso/Italien - weltweit berichtet wurde.

Die Berichterstattung über besonders schwere Vorfälle löste in der Öffentlichkeit, in den politischen Parteien und Parlamenten sowie unter Wissenschaftlern heftige Diskussionen aus, die wesentlich dazu beitrugen, daß Gesetze und Verordnungen zum Schutze des Menschen und seiner Umwelt erlassen wurden, z.B. in der Bundesrepublik Deutschland 1980 das "Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG)"<sup>1</sup>) und 1981 die "Verordnung über Anmeldeunterlagen und Prüfnachweise nach dem Chemikaliengesetz (ChemG Anmelde- und Prüfnachweis V)"<sup>2</sup>).

Gesetz und Verordnung sollen ihre Aufgabe, Mensch und Umwelt vor den Wirkungen gefährlicher Stoffe zu schützen, nach dem Vorsorgeprinzip erfüllen. Das heißt, bereits vor

der industriellen Produktion, dem Vertrieb und der Verwendung eines neuen chemischen Stoffes muß geklärt werden, ob er eine potentielle Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt oder nicht.

## 2. Problemstellung

Zur Beurteilung, ob ein neuer chemischer Stoff eine potentielle Gefahr für Mensch und Umwelt darstellt, wenn er vom Menschen beabsichtigt oder aber ungewollt auf verschiedenen Wegen in unsere Umwelt gelangt, sind vor allem genaue Informationen über folgende Fragenkomplexe erforderlich:

- Verbleib des Stoffes in der Umwelt - d.h. seine Kompartimentalisierung,
- Biotische und abiotische Abbaubarkeit bzw. Umwandlung des Stoffes,
- Toxikologische und ökotoxikologische Wirkungsspektrum des Stoffes.

Diese Informationen, die ggf. auch für bestimmte Abbaubzw. Umwandlungsprodukte vorliegen sollten, können nur gemeinsam die Basis für eine sichere, vorausschauende Bewertung des Umweltverhaltens eines neuen chemischen Stoffes bilden.

Die Analyse der heutigen Situation zeigt jedoch, daß diese Voraussetzungen für eine objektive Bewertung eines neuen Stoffes nur zum Teil gegeben sind. Zwar gibt es zur Überprüfung der biotischen und abiotischen Abbaubarkeit, der akuten und subakuten Toxizität, der mutagenen und kanzerogenen Eigenschaften und der Ökotoxizität eines Stoffes allgemein anerkannte Verfahren<sup>3)</sup>, die zu direkt verwertbaren Prüfergebnissen führen. Ein vom Aufwand her akzeptables, allgemein eingeführtes Verfahren zur direkten Bestimmung des Verteilungsverhaltens eines Stoffes in der Umwelt

existiert jedoch nicht. Stattdessen wurde in § 7/(1) 1. u. 6. des deutschen Chemikaliengesetzes und § 4/(1) 1. u. 6 der zugehörigen Verordnung festgelegt, daß zur Anmeldung eines neuen Stoffes physikalisch-chemische Daten wie z.B. Siedepunkt, Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Fettlöslichkeit und Verteilungskoeffizient im System n-Octanol/Wasser vorzulegen sind, die der Bewertungsstelle als Grundlage zur Ermittlung des Verteilungsverhaltens des Stoffes in der Umwelt dienen sollen.

Die Praxis zeigt jedoch, daß eine zuverlässige Voraussage über die zu erwartende Verteilung eines Stoffes auf die Kompartimente der Umwelt anhand dieser physikalisch-chemischen Stoffdaten zur Zeit noch nicht möglich ist. Dafür verantwortlich sind vor allem die nachfolgend kurz erläuterten Kenntnislücken:

Es ist bisher ungeklärt, welche Kombination an Stoffdaten und Wechselwirkungsparametern zur Vorausberechnung der Verteilungsmuster chemischer Stoffe in der Umwelt tatsächlich erforderlich ist.

Laut Lit. 4) bis 9) sind dabei - sofern man ein stationäres Verteilungsmodell zugrunde legt - wahrscheinlich die Löslichkeit in Wasser ( $L_w$ ) bzw. n-Octanol ( $L_o$ ), der Verteilungskoeffizient im System n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ )<sup>10</sup> , die Ostwaldsche Löslichkeit  $\alpha'$  und die Adsorptionskonstante des betrachteten Stoffes am Boden ( $K_b$ ) zu berücksichtigen. Stützt man sich bei der Vorausberechnung der Verteilung von Stoffen in der Umwelt auch auf kinetische Modelle, so sind zusätzlich

- die Diffusionskoeffizienten ( $D_i$ ) der Stoffe in den verschiedenen Kompartimenten (i),
  - die Geschwindigkeitskonstanten ( $k_{ij}$ ) der Abbauprozesse in den Kompartimenten,
  - interne Parameter der Kompartimente (z.B. Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden)
- u.a.m. mit in die Berechnung einzubeziehen.

Diese für die Vorausberechnung von Verteilungsmustern als wichtig erachteten Stoffdaten bzw. Wechselwirkungsparameter werden aber nur zum Teil durch jene abgedeckt, die laut Chemikaliengesetz zur Anmeldung neuer Stoffe vorzulegen sind. Daraus ergeben sich u.a. die folgenden Fragen:

- Welche Stoffdaten bzw. Wechselwirkungsparameter sind für die Vorausberechnung der Verteilung eines Stoffes in der Umwelt essentiell,
- welche der als essentiell erkannten Daten bzw. Parameter können aus anderen, möglicherweise leichter bestimmmbaren Eigenschaften eines Stoffes abgeleitet werden und
- wie müßte schließlich die der Bewertungsstelle vorzulegende Zusammenstellung physikalisch-chemischer Stoffdaten bzw. Wechselwirkungsparameter aussehen, damit der Zweck des Chemikaliengesetzes, Mensch und Umwelt nach dem Vorsorgeprinzip vor den schädlichen Einwirkungen eines neuen Stoffes zu schützen, tatsächlich erfüllt werden kann?

Diese Fragen können jedoch erst mit solchen mathematischen Modellen verbindlich beantwortet werden, die alle über Verteilung und Abbau chemischer Stoffe in der Umwelt entscheidenden Vorgänge ihrer Bedeutung entsprechend berücksichtigen und damit auch auf die unbedingt erforderlichen physikalisch-chemischen Stoffdaten bzw. Wechselwirkungsparameter hinweisen. Verschiedene Arbeitsgruppen haben in den letzten Jahren Verteilungsmodelle vorgestellt, die im Teil 3 dieser Veröffentlichungsreihe<sup>11)</sup> näher erörtert werden. Die wissenschaftliche Diskussion dieser Modelle leidet deutlich unter der Tatsache, daß komplett, experimentell ermittelte Verteilungsmuster repräsentativer Chemikalien fehlen. So besteht kaum eine Möglichkeit, das mittels Modellgleichungen aus den physikalisch-chemischen Daten eines Stoffes berechnete mit dem entsprechenden, experimentell bestimmten Verteilungsmuster zu vergleichen. Die zur Zeit diskutierten mathematischen Modelle können

also bezüglich ihrer praktischen Bedeutung und ihrer Zuverlässigkeit bei der Vorausberechnung von Verteilungsmustern chemischer Stoffe nicht abschließend beurteilt werden. Somit kann auch die anfangs gestellte Frage nach einer für die Bewertungspraxis wünschenswerten Zusammenstellung physikalisch-chemischer Stoffdaten noch nicht endgültig beantwortet werden.

### 3. Versuchsziel

Es ist daher unser Ziel, mit Hilfe einer geeigneten Versuchseinrichtung<sup>12,13)</sup> unter Anwendung der Radio-Tracer-Technik die Verteilung ausgewählter Chemikalien auf die Kompartimente eines standardisierten, terrestrischen Ökosystems zu ermitteln. Die so erhaltenen experimentellen Daten sollen untereinander und insbesondere mit denen verglichen werden, die anhand der verschiedenen, in der Literatur vorgestellten Verteilungsmodelle aus den physikalisch-chemischen Kenndaten der Chemikalien errechnet werden. Dieser Vergleich soll über die Brauchbarkeit der mathematischen Modelle, die bisher zur Abschätzung der Kompartimentalisierung von Chemikalien in der Umwelt aufgestellt wurden, Auskunft geben und ggf. Ausgangspunkt für die Entwicklung verbesserter Verteilungsmodelle sein.

Schließlich soll aus den erzielten Ergebnissen und entsprechenden Literaturangaben abgeleitet werden, welche physikalisch-chemischen Kenndaten bzw. Wechselwirkungsparameter eines chemischen Stoffes vorliegen müssen, damit im Sinne des Vorsorgeprinzips die zu erwartende Verteilung des Stoffes auf die verschiedenen Kompartimente unserer Umwelt zuverlässig vorausberechnet werden kann.

4. Voraussetzungen für eine zielgerechte Durchführung der  
Verteilungsstudien

Das Versuchsziel ist nur unter den folgenden Voraussetzungen erreichbar:

- Die für die Verteilungsexperimente ausgewählten Chemikalien müssen sich stark in ihren physikalisch-chemischen Kenndaten unterscheiden und in ausreichender Anzahl eingesetzt werden, damit durch sie die Vielfalt der Eigenschaften chemischer Stoffe gut repräsentiert wird.
- Es muß eine Versuchseinrichtung bereitsstehen, die zeitlich nacheinander mit gleichwertigen Ausschnitten eines terrestrischen Ökosystems ausgestattet und in der jeder dieser Ökosystemausschnitte über eine bestimmte Zeit unter gleichen klimatischen Bedingungen gehalten werden kann<sup>12,13).</sup>
- Der apparative Aufbau der Versuchseinrichtung muß die Möglichkeit bieten, eine radioaktiv-markierte Chemikalie in standardisierter Weise in den Ökosystemausschnitt zu applizieren, die darauf folgende Verteilung der Chemikalie und/oder ihrer radioaktiven Folgeprodukte auf die Kompartimente Luft (l), Boden (b), Pflanzen (p) und Sickerwasser quantitativ zu erfassen und nach Versuchsende eine vollständige Bilanz der applizierten Radioaktivität aufzustellen.
- Schließlich sollte eine Studie vorliegen, die über Entwicklung und Struktur der verschiedenen bisher veröffentlichten Verteilungsmodelle - insbesondere aber über die Modellparameter der zugehörigen Berechnungsformeln und deren Verwendbarkeit in der Bewertungspraxis Auskunft gibt<sup>11).</sup>

#### 4.1. Auswahl der Testchemikalien

12 Testchemikalien, die sich in ihren chemischen und physikalisch-chemischen Eigenschaften und damit auch in ihren Verhaltensweisen in natürlichen bzw. standardisierten Ökosystemen deutlich unterscheiden sollen, werden aus der Liste der 26 sog. Referenzchemikalien<sup>14,15)</sup> ausgewählt. Die 5 in der Liste aufgeführten physikalisch-chemischen Eigenschaften der Referenzchemikalien Wasserlöslichkeit ( $L_w$ ), Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ ), Adsorbierbarkeit am Boden ( $K_b$ ), Dampfdruck (P) und Volatilität aus wässriger Lösung ( $v_w$ ) werden als potentiell bedeutsam für das Verteilungsverhalten von Stoffen in der Umwelt angesehen und daher dem Auswahlverfahren zugrunde gelegt. Zwischen diesen Eigenschaften treten Korrelationen auf<sup>16)</sup>, die die Klassifizierung von Chemikalien anhand ihrer physikalisch-chemischen Kennwerte und damit auch die beabsichtigte Auswahl von Testchemikalien deutlich erleichtern.

Da in Hinblick auf die Auswahl geeigneter Testchemikalien kein Wert auf größtmögliche Exaktheit der Korrelationsbetrachtungen gelegt werden muß, gehen wir dabei nach folgendem vereinfachten Verfahren vor:

Die um mehrere Zehnerpotenzen variierenden Stoffdaten der Referenzchemikalien werden zunächst dekadisch logarithmiert (Tab. 1). Danach trägt man jeweils für alle Referenzchemikalien - soweit vorhanden - die logarithmischen Werte einer Eigenschaft gegen die einer anderen Eigenschaft - z.B. die Logarithmen der Adsorptionskonstanten am Boden ( $\lg K_b$ ) gegen die der Wasserlöslichkeitswerte ( $\lg L_w$ ) auf. Auf diese Weise ergeben sich durch Kombination der 5 ausgewählten Eigenschaften für die Referenzchemikalien insgesamt 10 verschiedene Diagramme, von denen 4 in Abb. 1 dargestellt sind. Liegen nun in einem Diagramm - wie z.B. in Abb 1 A - die erhaltenen Punkte völlig regel-

Tab. 1: Logarithmierte Stoffdaten bzw. Wechselwirkungsparameter der Referenzchemikalien<sup>14)</sup>

Chem. Bezeichnung (allg. Abkürzung)	Referenzchemikalien		log. Kenndaten **)			
	Nr.	Gruppe	lg L <sub>w</sub>	lg P	lg K <sub>W</sub>	lg V <sub>w</sub>
Athylen	25		·	2,18	1,13	4,30
Methanol	22		·	-0,66	5,93	·
Harnstoff	6		3,08	-4,80	-1,51	12,62
Na-n-Dodecylbenzolsulfonat (LAS)	17	A	2,60	·	0,30	0,30
Phenol	11		1,91	-0,08	1,46	·
Athylacetat	23		1,89	2,04	0,73	6,92
Quecksilber(II)-chlorid (HgCl <sub>2</sub> , Sublimat)	21		1,84	-3,89	0,26	1,43
Anilin	15		1,56	0,06	0,98	1,13
4-Nitrophenol	12		1,20	·	1,91	1,32
4-Chloranilin	16		0,48	-1,43	1,83	6,54
2-Nitrophenol	13		0,32	-0,54	1,79	5,50
Benzol	9		0,25	1,99	2,13	1,81
Trichloräthylen (Tri)	24	B	0,04	1,99	2,29	4,35
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D)	18		-0,05	·	4,34	1,92
Toluol	10		-0,28	1,56	1,57	2,00
2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (2,4,5-T)	19		-0,62	<-7,00	2,69	1,30
2-Athylamino-4-chlor-6-(2-propylamino)-1,3,5-triazin (Atrazin)	20		-1,29	-6,40	0,60	2,17
1,2,4-Trichlorbenzol	26		-1,52	-0,41	3,18	4,43
Pentachlorphenol (PCP)	14	C	-1,85	-3,00	5,00	5,64
1-(2-äthylhexyl)-phthalat (DOP bzw. DEHP)	5		-3,05	-6,72	3,98	2,95
Fluorathan	8		-5,69	-1,89	5,22	4,34
1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (DDT)	2		-5,26	-6,64	6,19	3,66
Hexachlorbenzol (HCB)	1		-5,30	-4,55	6,18	3,59
1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-äthan (DDD)	3	D	-5,30	·	6,02	4,65
1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2-dichloräthen (DDB)	4		-5,89	·	5,77	4,52
Perylen	7		-6,30	-8,15	6,80	5,45

\*) Die Numerierung entspricht der in Lit. 14

\*\*)  $L_w$  Löslichkeit in Wasser [ $\text{g}/1$ ] $P$  Dampfdruck [ $\text{mba}$ ] $K_w$  Verteilungskoeffizient im System n-Octanol/Wasser $V_w$  Viskosität aus wässriger Lösung,  $t^1/2 [\text{s}]$  $K_b$  Adsorbierbarkeit am Boden

Für P wurden nur Angaben verwendet, die sich auf Prüftemperaturen zwischen 200 und 250°C beziehen.

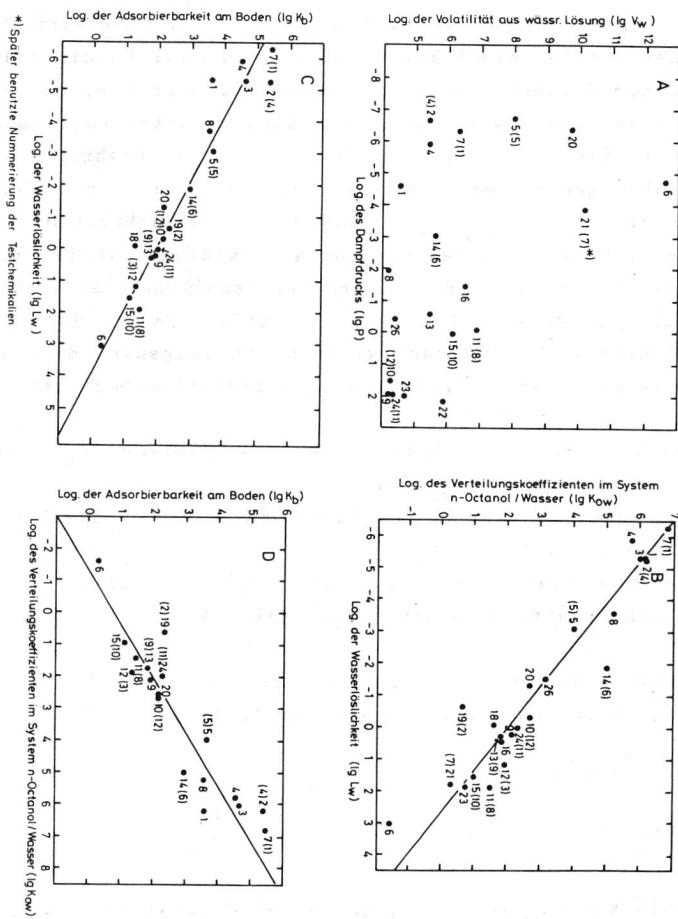


Abb.1 Korrelationen zwischen den Stoffeigenschaften Wasserlöslichkeit ( $L_w$ ), Verteilungskoeffizient im System n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ ), Adsorbierbarkeit am Boden ( $K_b$ ), Dampfdruck ( $P$ ) und Volatilität aus wässriger Lösung ( $V_w$ ) der sogenannten Referenzchemikalien<sup>14)</sup>

A Beispiel für zwei nicht direkt korrelierte Stoffeigenschaften  
 B, C, D Eigenschaftspaare, bei denen unmittelbare Korrelationen bestehen

los zueinander, so sind die beiden betrachteten Stoffeigenschaften nicht korreliert. Liegen die Punkte jedoch auf einer Geraden wie in Abb. 1 B, 1 C oder 1 D, so kann eine Korrelation zwischen beiden Eigenschaften angenommen werden. Die zugehörige Funktionsgleichung beschreibt dann die Abhängigkeit der einen Eigenschaft von der anderen. Im Hinblick auf das Ziel, aus den 26 Referenzchemikalien 12 geeignete Testchemikalien auszuwählen, wurde auf eine mathematisch genaue Korrelationsanalyse verzichtet. Aus den insgesamt 10 Korrelationsdiagrammen ist deutlich ersichtlich, daß nur zwischen den folgenden Eigenschaften der Referenzchemikalien eine Korrelation besteht:

- Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ ) und Wasserlöslichkeit ( $L_w$ ) (Abb. 1 B),
- Adsorbierbarkeit am Boden ( $K_b$ ) und Wasserlöslichkeit ( $L_w$ ) (Abb. 1 C)
- Adsorbierbarkeit am Boden ( $K_b$ ) und Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ ) (Abb. 1 D).

Der Zusammenhang zwischen den Eigenschaften läßt sich durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\lg K_{ow} = a_1 + b_1 \cdot \lg L_w \quad (1)$$

$$\lg K_b = a_2 + b_2 \cdot \lg L_w \quad (2)$$

$$\lg K_b = a_3 + b_3 \cdot \lg K_{ow} \quad (3)$$

Die Konstanten  $a_1$ ,  $a_2$  und  $a_3$  sind dabei die Schnittpunkte der Geraden mit der Ordinate, die Konstanten  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  die Steigungen der Geraden. Werden die Zahlenwerte dieser Konstanten, die aus Abb. 1 B - 1 D erhältlich sind, in Gl. (1) bis (3) eingesetzt, so erhält man nach Entlogarithmierung die folgenden Gleichungen:

$$K_{ow} = 100 \cdot L_w^{-0,79} \quad (4)$$

$$K_b = 80 \cdot L_w^{-0,49} \quad (5)$$

$$K_b = 6 \cdot K_{ow}^{0,59}. \quad (6)$$

Zwei dieser Gleichungen sind unabhängig, die dritte ergibt sich näherungsweise aus den beiden anderen. Eine Klassifizierung der 26 Referenzchemikalien nach der Wasserlöslichkeit ( $L_w$ ) beinhaltet also auch eine entsprechende Klassifizierung nach den beiden anderen Parametern. Wir teilen daher die Referenzchemikalien in die Löslichkeitsgruppen A bis D ein:

Gruppe	$lg L_w$	
A	$>1$	leicht löslich
B	$-1 < lg L_w < +1$	
C	$-5 < lg L_w < -1$	↓
D	$< -5$	kaum löslich

und wählen aus diesen Gruppen die folgenden Referenzchemikalien als Testsubstanzen aus (vgl. Tab. 1):

A: Phenol (11)

B: Toluol (10)

4-Nitrophenol (12)

2-Nitrophenol (13)

Anilin (15)

2,4,5-Trichlorphenoxy-

Quecksilber(II)-chlorid

essigsäure (2,4,5-T; 19)

(HgCl<sub>2</sub>; 21)

Trichloräthylen (Tri; 24)

C: Di-(2-äthylhexyl)-phthalat (DOP; 5)

Pentachlorphenol (PCP; 14)

D: 1,1-Bis-(4-chlorphenyl)-2,2,2-trichloräthan (DDT; 2)

Perylen (7)

Die Vertreter der Gruppe A zeichnen sich durch hohe Wasserlöslichkeiten ( $L_w: 16-82 \text{ g l}^{-1}$ ), geringe Adsorbierbar-

keiten aus Wasser an Böden ( $K_b$ ;  $K_{oc} \approx 13,5-27^*$ ) und kleine Verteilungskoeffizienten im System n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ : 1,8 - 81) aus. Die Chemikalien 11, 12 und 15 sind außerdem aus Wasser leicht flüchtig (hohe Volatilitäten  $V_w$ ,  $t_{1/2}$  (aus 1 m dicker wässriger Lsg.): 18 - 100 d), besitzen relativ hohe Dampfdrucke (P: 0,8 bis 1,2 mbar) und weichen somit in diesen Eigenschaften stark vom  $HgCl_2$  (21) ab ( $V_w$ ,  $t_{1/2} \approx 483$  a; P:  $1,3 \cdot 10^{-4}$  hPa). Darüber hinaus werden die 4 aus Gruppe A der Referenzchemikalien ausgewählten Testsubstanzen unterschiedlich schnell auf biotischem bzw. abiotischem Wege abgebaut.

Im Gegensatz dazu sind die beiden ausgewählten Vertreter der Gruppe D durch äußerst geringe Wasserlöslichkeiten ( $L_w$ :  $5,5 \cdot 10^{-6}$  bzw.  $5 \cdot 10^{-7}$  g l<sup>-1</sup>), besonders hohe Adsorptionsbarkeiten aus Wasser an Böden ( $K_b$ ;  $K_{oc} \approx 2,9 \cdot 10^{-5}$  bzw.  $1-4 \cdot 10^{5*}$ ) und ebenfalls hohe Verteilungskoeffizienten im System n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ :  $1,6 \cdot 10^6$  bzw.  $6,3 \cdot 10^6$ ) gekennzeichnet. Sie besitzen außerdem sehr niedrige Dampfdrucke (P:  $2,3 \cdot 10^{-7}$  bzw.  $7 \cdot 10^{-9}$  hPa), unterscheiden sich durch ihre Flüchtigkeiten aus Wasser ( $V_w$ ,  $t_{1/2}$ : 74 h bzw. 25 d) und in ihrem Abbauverhalten.

Die Eigenschaften der aufgrund ähnlicher Kriterien aus den Gruppen B und C der Referenzchemikalien ausgewählten Testsubstanzen liegen in abgestufter Anordnung zwischen denen der Vertreter aus den Gruppen A und D.

Die als Testsubstanzen ausgewählten Referenzchemikalien werden in radioaktiv-markierter Form<sup>17)</sup> für die Verteilungsversuche eingesetzt.

---

\* )  $K_b$  hängt bei nicht ionisierbaren Substanzen dergestalt vom Gehalt an organischem Kohlenstoff ab, daß die auf 100 % C bezogene Konstante  $K_{oc}$  angenähert unabhängig vom jeweiligen Boden ist:  $K_b \cdot 100$

$$K_{oc} = \frac{K_b \cdot 100}{Kohlenstoffgehalt [\%]}$$

#### 4.2. Bereitstellung von standardisierten, terrestrischen Ökosystemen mit gleichem Wirkungsgefüge

Das im 3. Abschnitt beschriebene Versuchsziel ist nur dann zu erreichen, wenn die Verteilungs- und Abbaumuster der 12 ausgewählten Testchemikalien unter gleichen klimatischen Bedingungen in einem definierten terrestrischen Ökosystem ermittelt werden. Zur Ermittlung des Verteilungs- und Abbauverhaltens der 12 Testsubstanzen müssen daher insgesamt auch 12 gleichwertige Ökosysteme bzw. Ökosystemausschnitte bereitstehen, die zur Zeit des Testsubstanzeintrags den gleichen Zustand aufweisen und danach eine bestimmte Zeit unter gleichen klimatischen Bedingungen gehalten werden können.

Diese Voraussetzungen sind im Freiland nicht anzutreffen. Sie können jedoch mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten und in Lit. 12 ausführlich beschriebenen Prüfeinrichtung - genannt Pflanzenstoffwechselbox - unter Verwendung natürlich gewachsener Bodenkerne gleicher Herkunft geschaffen werden.

##### 4.2.1. Technische Einrichtung

Die Prüfeinrichtung für terrestrische bzw. aquatisch-terrestrische Ökosystemausschnitte<sup>12,13,18)</sup> (Abb. 2) ist - den verschiedenenartigen möglichen Anwendungen entsprechend - so konzipiert, daß sie in Aufbau und Funktionsweise der jeweils interessierenden Fragestellung leicht angepaßt werden kann. Im folgenden soll der Aufbau der Anlage kurz beschrieben werden, der sich bei der Untersuchung von Verteilungs-, Akkumulations- und Metabolisierungsprozessen von Umweltchemikalien unter standardisierten klimatischen Bedingungen in terrestrischen Ökosystemausschnitten bewährt hat und auch für die geplanten Verteilungsversuche vorgesehen ist:

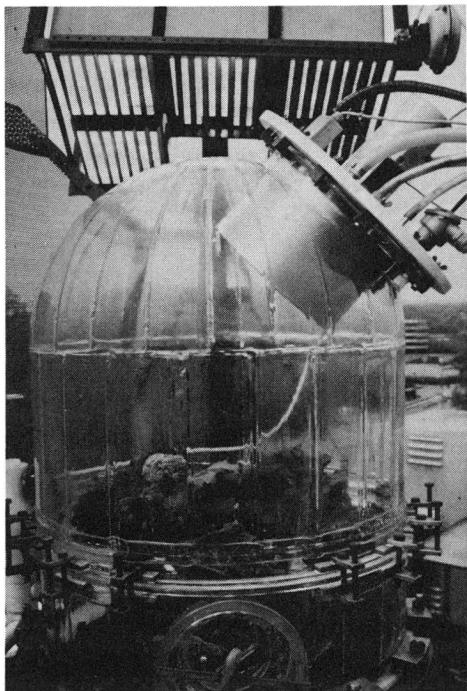
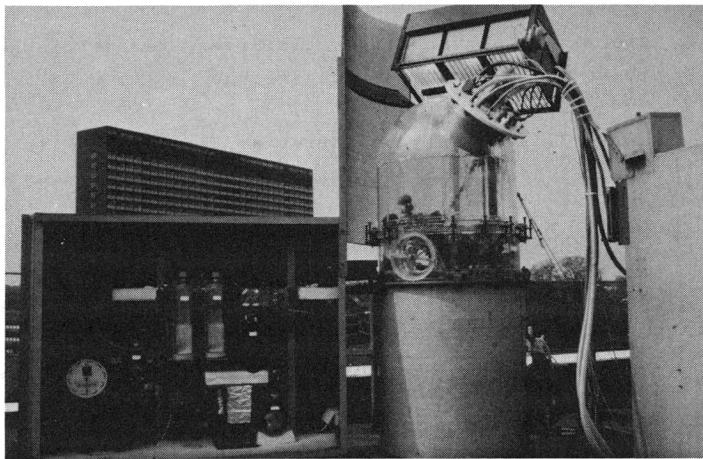


Abb. 2 Prüfeinrichtung für terrestrische bzw. aquatisch-terrestrische Ökosystemausschnitte – genannt Pflanzenstoffwechselbox

Die zentrale Einheit der Anlage, die zur Aufnahme des natürlich gewachsenen, bepflanzten Bodenkerns dient, besteht aus einer zylindrischen Stahlwanne, die an ihrer tiefsten Stelle mit einem Abflußstutzen für das Sickerwasser versehen ist. Die Außenfläche der Stahlwanne ist von einer Wärmedämmsschicht umgeben, die Heizwicklungen und Kühlschlangen enthält, mit denen die Stahlwanne bei Bedarf auf bestimmten Temperaturen gehalten oder aber - falls erforderlich - auch ein Temperaturgradient im Bodenkern eingestellt werden kann.

Auf dem oberen Rand der Stahlwanne, der als Flansch ausgebildet ist, ruhen ein Quarzring mit verschließbarem Handloch und die Quarzkuppel. Diese im folgenden als Dom bezeichneten Bauteile der Anlage sind für Sonnenlicht nahezu vollständig durchlässig - insbesondere auch für die UV-Anteile des Lichtes. Die Lichtverhältnisse im Dom lassen sich regeln mit einem Lichtabschirmgitter, das eine Sollwert-Überschreitung der Tageslichtintensität verhindert, und mit einer an einem Mast fest installierten Beleuchtungseinheit, die ein dem Sonnenlicht sehr ähnliches Spektrum hat und bei Sollwert-Unterschreitung der Tageslichtintensität eine dosierte zusätzliche Beleuchtung liefert.

Die Quarzkuppel besitzt in ihrem oberen, nach Norden gewandten Teil eine kreisförmige Öffnung. Diese wird durch einen Teflonflansch verschlossen, der mit den Elementen zur Klimamessung und -steuerung wie z.B. den Sensoren zur Messung der Lichtintensität, der Lufttemperatur sowie der Luftfeuchtigkeit ausgerüstet ist, und außerdem den Ventilator zur Erzeugung der gewünschten Windgeschwindigkeit, die Beregnungsdüse sowie das zum Einstellen einer vorgegebenen, ggf. zeitabhängigen Lufttemperatur und -feuchte benötigte Heiz- und Kühlsystem trägt. Weicht z.B. die Luftfeuchte im Dom der Anlage nach unten bzw. nach oben vom Sollwert ab, so sorgt dieses Meß- und Steuersystem dafür, daß Wasserdampf eingedüst bzw. Wasserdampf kondensiert.

siert und separat abgeführt wird.

Dieses ständige Nachregeln der Luftfeuchte auf einen zeit-abhängigen Sollwert ist eine der verschiedenen Aufgaben des koordinierten Klima-Regelsystems der Prüfeinrichtung, das aus den folgenden, z.T. schon genannten Einheiten besteht:

- Steuer- und Meßelektronik.
- Programmgeber für die Sollwert-Zeitverläufe von Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Lichtintensität und Windgeschwindigkeit.
- Sensoren, die im Dom bzw. Bodenkörper der Prüfeinrichtung angebracht sind und kontinuierlich die aktuelle Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Lichtintensität, Bodenfeuchte und ggf. auch die Bodentemperatur registrieren.
- Aggregate zur Klimabeeinflussung wie Heiz- und Kühlelemente mit ihren externen Versorgungseinheiten, Ventilator zur Einstellung der Windgeschwindigkeit, externe Luftsaugpumpe zur Realisierung des gewünschten Luftdurchsatzes, externe Luftbefeuchter, externe Beleuchtungseinheit mit steuerbarer Lichtintensität und Beregnungsdüse mit externer Versorgungseinheit.
- Datenausgabestation.

In Abb. 3 ist die Arbeitsweise des Klima-Regel- und -Kontrollsystens schematisch dargestellt. Dieses System besitzt in seiner Grundausstattung bereits komplettete Regelkreise für die Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit und Lichtintensität im Dom der Prüfeinrichtung. Dagegen wird die Windgeschwindigkeit ohne Regelkreis direkt über das vorgegebene Programm gesteuert, der gewünschte, konstante Luftdurchsatz (-wechsel) im Dom der Anlage fest und die Regenmenge bzw. -dauer jeweils nach Vorgabe von Hand eingestellt und die Bodenfeuchte bzw. -temperatur zur Kontrolle

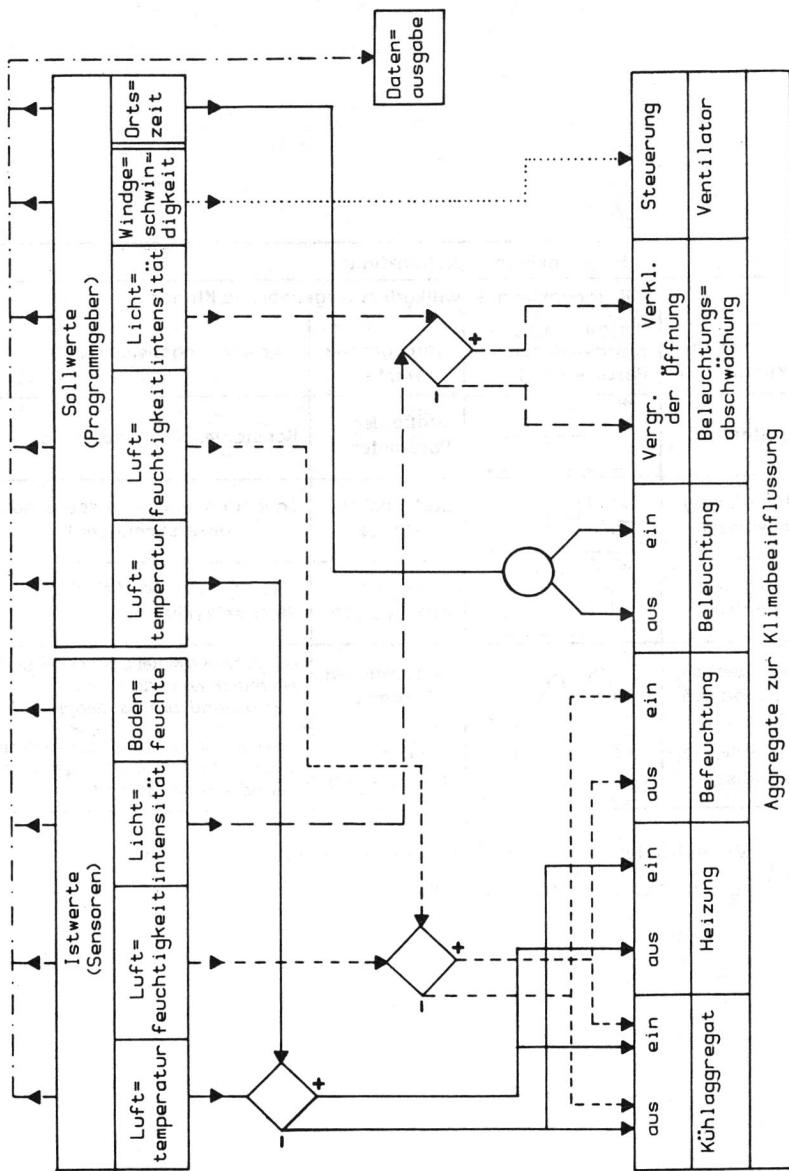


Abb. 3 Die Arbeitsweise des Klima-Regel und -Kontrollsystems

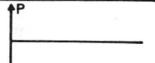
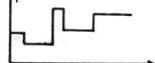
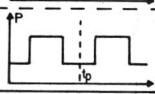
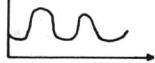
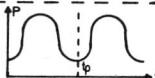
<b>I. Innenklima = Außenklima</b> <b>II. Innenklima = willkürlich vorgegebenes Klima:</b>			
Zeitlicher Verlauf des Klimas	Verlauf eines repräsentativen Parameters P	Vorgegebene Werte	Anwendungsbeispiele
1 konstant		Größe der Parameter	Konstantes Treibhausklima
2a stufenförmig, unperiodisch		Stufenhöhen u. -längen	(nur für spezielle wissenschaftliche Untersuchungen)
2b stufenförmig, periodisch		s. 2a) oft: tp = 24h	Vereinfachter Tag / Nacht-Wechselzyklus
3a kontinuierlich, unperiodisch		Zeitfunktionen d. Parameter	Langjähriges Mittel d. Tagesverlaufs einzelner Kalendertage, fortlaufend aneinander gereiht
3b kontinuierlich, periodisch		s. 3a) oft: tp = 24h	Langjähriges Mittel d. Tagesverlaufs eines mittleren Monatstages (Juni) periodisch wiederholt

Abb. 4 Verschiedene Möglichkeiten der Steuerung des Klimas  
in der Pflanzenstoffwechselbox

nur kontinuierlich registriert.\*)

Verschiedene Möglichkeiten der Benutzung des Steuer- und Kontrollsystems sind in Abb. 4 schematisch dargestellt. In Zeile I ist eine spezielle Steuerungsmöglichkeit angegeben: Das Klima im Dom der Prüfeinrichtung ist gleich dem Außenklima.

Die unter II. in Abb. 4 dargestellten Möglichkeiten der Benutzung des Steuer- und Kontrollsystems können weitgehend unabhängig vom Außenklima realisiert werden. Dabei kann jeder Klimaparameter in bestimmten Grenzen beliebig und unabhängig vom Verlauf der anderen programmiert werden.

Die Klimasteuerung nach einem festen Programm - wie z.B. unter II. 3b der Abb. 4 angegeben - ist bei allen wissenschaftlichen Untersuchungen sowie allen Prüfungen anzuwenden, bei denen es auf definierte Versuchsbedingungen und reproduzierbare bzw. vergleichbare Ergebnisse ankommt. Daher soll auch zur Ermittlung der Verteilungsmuster der 12 in Abschnitt 4.1. festgelegten Testchemikalien ein den Angaben unter II. 3b entsprechendes Klimaprogramm verwendet werden, das in der Prüfeinrichtung für 30 Tage ein standardisiertes jedoch realistisches, sich täglich wiederholendes Klima aufrechterhält.

Während des Betriebs wird die Luft im Dom der Prüfeinrichtung laufend ausgetauscht. Dazu werden mittels einer Membranauspumpe zeitlich konstante Mengen an Umgebungsluft über Grobfilter, Durchflußmesser, Verteilerstutzen (am Versorgungsflansch des Doms) und Ventilator in den Dom

---

\*) Die Funktion dieses Steuer- und Kontrollsystems kann - sofern erforderlich - leicht durch zusätzliche Regelkreise erweitert werden. So ist z.B. mittels eines weiteren Regelkreises die Dosierung der Regenmenge über die Bodenfeuchte steuerbar.

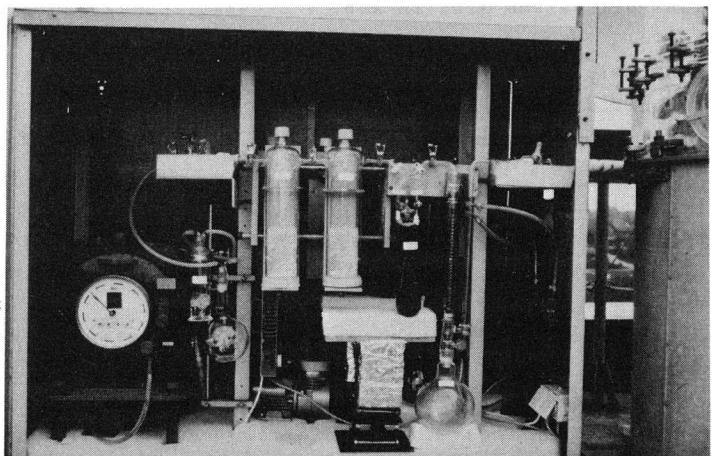


Abb.5 Ad-/Absorbersystem für die Inhaltsstoffe der Abluft  
aus der Pflanzenstoffwechselbox

gesogen und danach über Auslaßstutzen (am Quarzring des Doms), Kühlfaße, Ad-/Absorbersystem, Gasuhr und Durchflußregelungsventil wieder ins Freie befördert. Das in Abb. 5 gezeigte Ad-/Absorbersystem, das alle flüchtigen Anteile der in das Standardökosystem applizierten Testchemikalie und ihrer Folgeprodukte quantitativ aus der Abluft zurückhalten soll, besteht aus zwei gleichwertigen Einheiten, die parallel zueinander angeordnet sind. Daher kann der Luftstrom, der aus dem Dom der Prüfeinrichtung austritt, problemlos und schnell von der einen auf die andere Ad-/Absorbereinheit umgeleitet werden. Es besteht somit auch die Möglichkeit, die benutzten Ad- bzw. Absorptionsmittel einer Einheit zu festgesetzten Zeiten der Analytik zuzuführen und durch frische zu ersetzen, ohne daß dabei der Luftstrom im Dom der Prüfeinrichtung für längere Zeit unterbrochen wird.

Die Gefäße des Ad-/Absorbersystems werden mit solchen festen und flüssigen Sorptionsmitteln gefüllt, die aufgrund ihrer physikalisch-chemischen bzw. chemischen Eigenschaften die flüchtigen Anteile der jeweils betrachteten Testchemikalie und die ihrer Folgeprodukte möglichst quantitativ aus dem Abluftstrom entfernen. Dementsprechend ist für die unter 4.1. ausgewählten Testchemikalien mit saurem bzw. neutralem Charakter die Sorptionsmittelkombination Aktivkohle/Kalilauge/Paraffinöl und für die mit basischem Charakter die Kombination Aktivkohle/Schwefelsäure/Kalilauge/Paraffinöl vorgesehen, wobei ggf. die Aktivkohle durch das jedoch sehr teure Tenax GC (Poly-2,6-diphenyl-phenolenoxyd), die Kalilauge durch ein Gemisch aus gleichen Teilen Äthanolamin, Äthylenglykolmonomethyläther und Wasser sowie das Paraffinöl durch reinen Äthylenglykolmonomethyläther ersetzt werden können.

Vor jeder Sorptionsmittelkombination ist eine auf ca. 2°C temperierte Kühlfaße angebracht. Sie entzieht der Abluft einen Teil ihres Wasserdampfes und verhindert dadurch die Bildung von Kondenswasser im Aktivkohlegefäß.

#### 4.2.2. Bewachsene Bodenkerne gleicher Herkunft

Die für die Verteilungsversuche benötigten zylindrischen Bodenkerne (Durchmesser: 71 cm, Tiefe: ca. 40 cm) werden einem Pseudogley-Gley-Standort bei Pöhls/Schleswig-Holstein entnommen, der unter landwirtschaftlicher Nutzung steht. Die Eigenschaften dieses Bodens (Kennzeichnung von Bodengefüge, Mineralkörper, Humuskörper, Aggregatform und -aufbau, Kalk (Carbonat-)gehalt, Porenvolumen, Sorptionskapazität für Kat- und Anionen, org. C-Gehalt, Wasserbindung u.a.m.) wurden durch Feld- und Laboruntersuchungen ermittelt<sup>19</sup>). Hier sollen nur die dort aufgeführten organischen C-Gehalte der verschiedenen Horizonte des Bodens genannt werden, da diese in unmittelbarer Beziehung zu der Adsorbierbarkeit eines chemischen Stoffes am Boden stehen:

Horizont	Bez. Tiefe [cm]	Agp 0-26	Bvg -40	IIBg -68	IIIGo -90	IVGo -140
C-Gehalt (org.)	[%]	2,8	1,9	1,0	0,3	0,1

Die 12 benötigten Bodenkerne werden nach einem von uns erprobten und standardisierten Verfahren einer ca. 50 m<sup>2</sup> großen Ackerfläche entnommen. Ein hohler Edelstahl-Zylinder (Außendurchmesser: 72 cm, Innendurchmesser: 71 cm, Höhe: 44 cm), dessen Mantel an einem Ende zu einer Schneide ausgebildet ist, wird mit dieser voran lotrecht auf die Bodenoberfläche gestellt und durch eine runde, ca. 15 cm dicke Holzbohle abgedeckt, die eine dem oberen Mantelrand entsprechende Nut enthält. Diese Bohle dient als Plattform für einen Plattenrüttler, mit dessen Hilfe der Stahlzylinder lotrecht in den Boden getrieben wird. Danach wird das Erdreich halbkreisförmig um den eingedrungenen Stahlzylinder herum ausgehoben und mit einer Hydraulik eine Siebplatte aus Edelstahl unter den im Zylinder eingeschlossenen Bodenkern geschoben. Der Durchmesser dieser Siebplatte

beträgt 70 cm und ist damit geringfügig kleiner als der Innendurchmesser des Stahlzylinders.

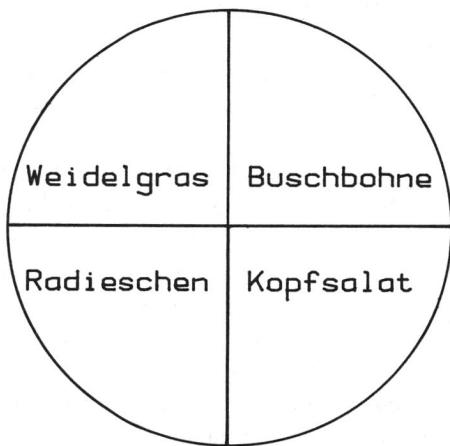
Nach völliger Freilegung des Stahlzylinders werden vier aus Flacheisen gefertigte 70 cm lange Halterungen senkrecht so an die Zylinderwandung angelegt, daß sie sich über Kreuz paarweise gegenüberstehen und mit ihren U-förmigen Enden unter Zylindermantel und Siebplatte greifen. Die vier mit einer Schelle abgesicherten Halterungen werden oberhalb des Zylinders mit einer Kreuztraverse verschraubt. Danach wird die Traverse mit einer hydraulischen Hebevorrichtung verbunden, der Zylinder einschließlich Bodenkern aus dem Erdreich herausgehoben und auf einer planen Unterlage abgesetzt. Durch Druck auf den oberen Rand des Zylindermantels senkt man diesen in die U-förmigen Vertiefungen der Halterungen ab und hebt dadurch gleichzeitig die Siebplatte einschließlich Bodenkern im Zylinder ca. 3 cm an. Nach erneutem Anheben des Stahlzylinders einschließlich Bodenkern werden in die nunmehr zugängigen 3 Öffnungen im unteren Randbereich des Zylindermantels Flacheisen eingeführt, die man mit dem Zentrum der Siebplatte zu einer den Bodenkern tragenden Spannverstrebung verschraubt. Die 4 Außenhalterungen werden durch ein nur mit dem oberen Rand des Zylindermantels verbundenes Tragegerüst ersetzt, das den Transport des umschlossenen Bodenkerns ermöglicht.

Prüfungen ergaben, daß die Bodenkerne durch diese Prozedur nicht beschädigt werden und die für den Standort typischen Bodenmerkmale beibehalten.

Die Bodenkerne werden sofort in ein Gewächshaus\*) überführt, das aufgrund seiner technischen Einrichtungen unabhängig von der Jahreszeit während der gesamten Dauer des

---

\*) Hamburgische Gartenbau-Versuchsanstalt Fünfhausen,  
Hamburg.



Nutzpflanzenart	Aussaat bzw. Bestandsdichte (1 Sektor = 0,10 m <sup>2</sup> )
Welsches Weidelgras	15g Saat / m <sup>2</sup>
Buschbohne	40 Pflanzen / m <sup>2</sup>
Radieschen	225 Pflanzen / m <sup>2</sup>
Kopfsalat	30 Pflanzen / m <sup>2</sup>

Abb. 6 Anordnung der Nutzpflanzenkulturen auf dem Bodenkern

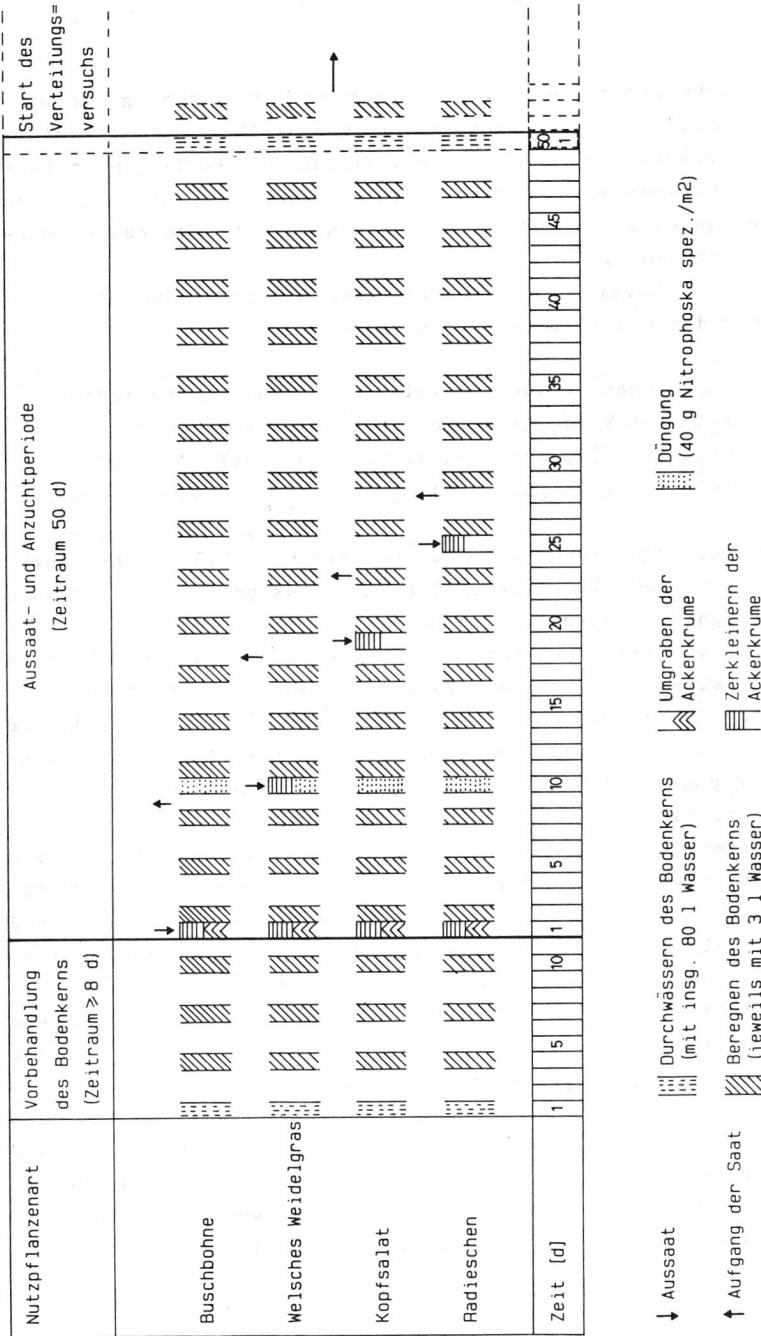


Abb. 7 Zeitplan für die Aussaat, Anzucht und Pflege der Nutzpflanzkulturen auf dem Bodenkern

Forschungsvorhabens eine planmäßige, jeweils vergleichbare Anzucht eines vorgegebenen Pflanzenkollektivs gestattet. Sie werden dort zunächst mit gleich großen Mengen an Leitungswasser einmal gründlich durchwässert und danach zu festgelegten Zeiten mit stets gleichen Mengen Wasser normal beregnet.

Mit dem Kultivieren des einzelnen Bodenkerns und der Aussaat der Samen folgender Nutzpflanzen

- Buschbohne (*Phaseolus vulgaris* L. var. *nanus* Aschers.),
- Welsches Weidelgras (*Lolium multiflorum* Lam.),
- Kopfsalat (*Lactuca sativa* L. - var. *capitata* L.),
- Radieschen (*Raphanus sativus* L. var. *radicula* Pers.),

die aufgrund ihrer unterschiedlichen morphologischen Merkmale ausgewählt wurden, wird am 2. Tag nach einer normalen Beregnung begonnen. Die einzelnen Schritte der standardisierten Aussaat, Anzucht und Pflege des Pflanzenkollektivs auf einem Bodenkern werden nachfolgend kurz beschrieben: Die Ackerkrume des Kerns wird am 1. Tag der 7wöchigen Aussaat- und Anzuchtperiode ca. 20 cm tief mit einem Spaten umgegraben und mit Handkultivator und Harke zerkleinert. Danach unterteilt man die Bodenfläche, wie in Abb. 6 dargestellt, in 4 je  $0,10\text{ m}^2$  große Sektoren. Die beiden später in der Prüfeinrichtung nördlich liegenden Sektoren sind für die höher wachsenden Pflanzenarten Weidelgras und Buschbohne und die beiden südlichen Sektoren für Radieschen und Kopfsalat vorgesehen.

Noch am 1. Tag der Aussaat- und Anzuchtperiode werden die Buschbohnen in den vorbereiteten Boden gelegt, so daß später eine Bestandsdichte von 40 Pflanzen pro  $\text{m}^2$  Bodenfläche - d.h. von 4 Pflanzen pro Sektor vorliegt. Das weitere Vorgehen bei der Aussaat, Anzucht und Pflege des Pflanzenkollektivs auf einem Bodenkern wird nach dem in Abb. 7 dargestellten Zeitplan vorgenommen. Dieser Plan, der auf den Ergebnissen entsprechender Vorstudien basiert,

enthält neben dem Düngungstermin und der gestaffelten Zeit für die Aussaat (und Aufgang) der verschiedenen Samen auch den Hinweis, den bereits bewachsenen Bodenkern am letzten Tag der Anzuchtpériode nochmals gründlich zu durchwässern. Unmittelbar danach wird er aus dem Gewächshaus in die vorbereitete Prüfeinrichtung überführt und nach Applikation der Testchemikalie der Verteilungsversuch gestartet. Durch diese Vorgehensweise, Bodenkerne nach einem genormten Verfahren einem definierten Standort zu entnehmen und sie unter standardisierten Bedingungen jeweils mit dem gleichen Kollektiv bestimmter Nutzpflanzen zu besiedeln, wird sichergestellt, daß alle in Einsatz kommenden terrestrischen Ökosystemausschnitte zu Beginn der Verteilungsversuche mit den 12 ausgewählten Testchemikalien annähernd die gleichen Merkmale aufweisen.

#### 4.2.3. Festlegung eines Standardklimas

Das Klima spielt im Wirkungsgefüge eines Ökosystems eine wichtige Rolle. Seine Einflüsse auf die Vegetation, Mikro- und Makrofauna sowie auf bestimmte andere Komponenten eines Ökosystems treten deutlich hervor. Weniger offensichtlich - aber dennoch bedeutsam ist die Tatsache, daß sich die Klimaverhältnisse auch auf den Energie- und Nährstofffluß im Ökosystem sowie auf die Verteilung der in das System eintretenden Fremdstoffe zwischen und in den verschiedenen Kompartimenten Luft, Boden, Wasser, Biomasse auswirken.

Bei der Festlegung des für alle Verteilungsversuche gleichen Standardklimas ist darauf zu achten, daß sich die Pflanzenkollektive, die vor Versuchsbeginn im Gewächshaus auf den Bodenkernen herangezogen werden, während der Verteilungsversuche in der Pflanzenstoffwechselbox normal weiterentwickeln können. Dementsprechend werden einer Datensammlung über das Klima in Hamburg-Fuhlsbüttel<sup>20)</sup> die mittleren, für Juni charakteristischen Tagesverläufe der

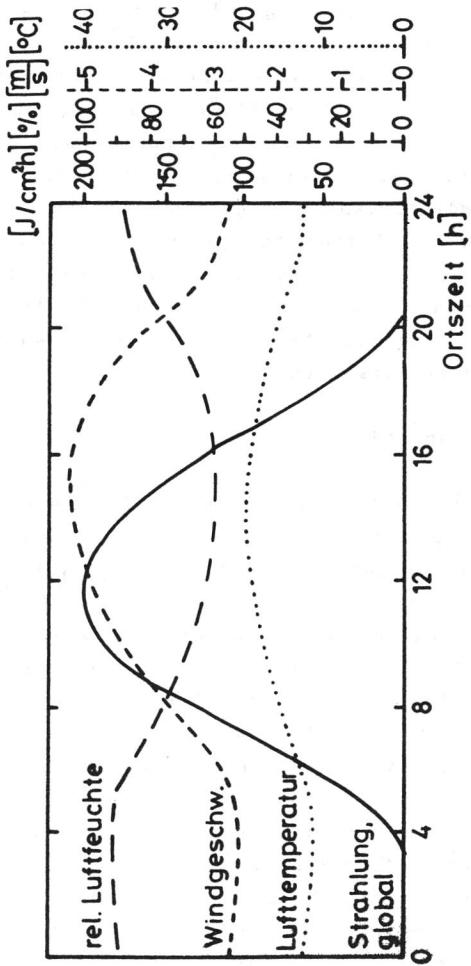


Abb. 8 Tagesgang der Klimaelemente Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit, Globalstrahlung und Windgeschwindigkeit für einen mittleren Junitag in Hamburg, gemittelt über den Zeitraum 1951-1970 20)

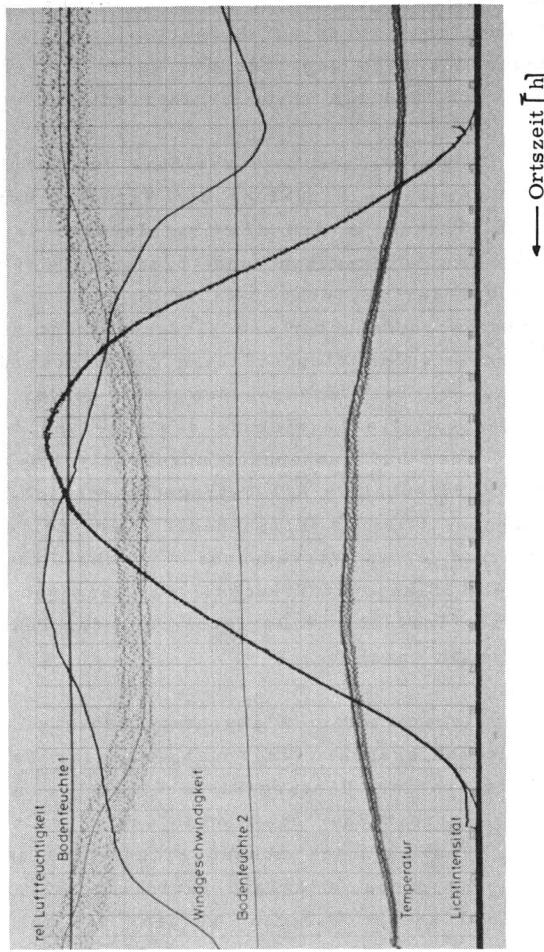


Abb. 9 Ausschnitt des Klima-Registrierstreifens der Datenausgabestation.  
 (Die Punkte entsprechen den jeweiligen Istwerten, die durchgezogenen Linien den Programm-Sollwerten)

wichtigsten Klimaparameter (Lufttemperatur, rel. Luftfeuchte, Globalstrahlung, Windgeschwindigkeit) entnommen und - wie in Abb. 8 gezeigt - zum Klimaablauf an einem sog. "mittleren Junitag" zusammengestellt. Die dazu verwendeten Klimadaten beruhen auf Meßwerten, die in stündlichen Abständen für alle Junitage der Jahre 1951 bis 1970 (Globalstrahlung: 1954 bis 1970) registriert wurden.

Die in Abb. 8 dargestellten Tagesverläufe von Lufttemperatur, Luftfeuchte, Globalstrahlung und Windgeschwindigkeit werden als Sollkurven in das Klimaregelsystem der Pflanzenstoffwechselbox eingegeben und bilden die Grundlage dafür, daß jeder der 12, über jeweils 30 Tage anzusetzenden Verteilungsversuche unter dem gleichen, kontinuierlich periodisch verlaufenden Standardklima "mittlerer Junitag" durchgeführt wird. Aus Vorversuchen geht hervor, daß in diesem Klimabereich die Abweichung der Ist- von der Sollkurve im Falle der Lufttemperatur ungefähr  $\pm 1^{\circ}\text{C}$  und für die relative Luftfeuchte  $\pm 5\%$  betragen wird. Abb. 9 gibt den Tagesausschnitt eines Klima-Registrierstreifens wieder, der während eines Vorversuchs von der Steuer- und Meßeinheit der Pflanzenstoffwechselbox ausgegeben wurde und auch die kontinuierliche Registrierung der Feuchte des Bodens in 2 Tiefen enthält.

Neben den bereits erörterten Klimaparametern wird auch die mittlere Niederschlagshöhe für Monat Juni der Datensammlung der Klimastation Hamburg-Fuhlsbüttel<sup>20)</sup> entnommen. Sie beträgt, gemittelt über die Monate Juni der Jahre 1951 bis 1970, 67,2 mm. Demnach müssen Pflanzenkollektiv und Bodenkern während eines 30tägigen Verteilungsversuchs mit insgesamt 26,6 l Wasser beregnet werden. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, geschieht dies im Verlauf des Versuches portionsweise zu 15 festgelegten Zeiten. Dabei wird jeweils ein gleicher Anteil der laut Datensammlung insgesamt erforderlichen Wassermenge sowie eine zusätzliche Menge, die

Abb. 10 Arbeitsplan zur Untersuchung des Verteilungs- und Abbauverhaltens einer Testchemikalie im standardisierten terrestrischen Ökosystemausschnitt

Aktionen	Versuchsablauf Erläuterungen	Versuchsperiode								
		Zeitraum 31 d : Versuchsdauer 30 d								
Durchwässerung des bewachsenen Bodenkerns	insgesamt ca. 80 l Wasser									
Applikation der radioaktiven Testchemikalie	ca. 0.15 mMol (~140 kBq)	*	↓							
Beregnung des bewachsenen Bodenkerns	jeweils ca. 1.8 l Wasser + eine d. Kondenswasser entspr. Menge*)									
Kontrolle der Prüfeinrichtung **)	2x täglich									
Entnahme der Pflanzen und Bodenschichten	(vgl. Text)									
Zeitliche Entnahme der Ad-/Absorptionsmittel u.a. Proben	Wasser aus Kühlfallen ***) Aktivkohle Wässrige KOH bzw. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Paraffinöl Kondenswasser Sickerwasser									
		Zeit [d]	1	5	10	15	20	25	30	

\*) Vgl. Abschnitt 4.2.3

\*\*) Dabei werden alle für eine standardisierte Versuchsdurchführung wichtigen Einheiten der Pflanzstoffwechselbox auf ihre Funktions-tüchtigkeit überprüft

\*\*\*) Vgl. Abschnitt 4.2.1

dem zwischenzeitlich beim Einstellen der Luftfeuchte anfallenden Volumen an Kondenswasser entspricht (vgl. 4.2.1.), dem Ökosystemausschnitt über die Beregnungsanlage zugeführt.

5. Prinzip der experimentellen Ermittlung der Verteilungsmuster

Die vorgestellten technischen Einrichtungen und die festgelegten Versuchsbedingungen gewährleisten eine standartisierte Durchführung der geplanten Verteilungsversuche. Sie bilden gemeinsam mit der anschließenden Radioanalytik die Grundlage dafür, daß die experimentell ermittelten Verteilungsmuster der ausgewählten Chemikalien direkt miteinander verglichen werden können.

Abschließend soll der experimentelle Vorgang, der bei jedem der 12 Verteilungsversuche einzuhalten ist, kurz im Zusammenhang beschrieben werden:

Ein intakter, zylindrischer Bodenkern von 71 cm Durchmesser und ca. 40 cm Tiefe wird dem Pseudogley-Gley-Standort bei Pöhls/Schleswig-Holstein entnommen und nach festgelegtem Plan mit dem Nutzpflanzenkollektiv Buschbohne/Welsches Weidelgras/Kopfsalat/Radieschen besiedelt.

Schon während der 7wöchigen Aussaat- und Anzuchtpériode, in der das Pflanzenkollektiv auf dem Bodenkern einen bestimmten Entwicklungsstand erreicht, wird die zweite Phase im Ablauf des Verteilungsversuches - die eigentliche Versuchphase - vorbereitet. Die zur Aufnahme des Ökosystemausschnitts vorgesehene Pflanzenstoffwechselbox wird auf die besonderen Erfordernisse des geplanten Verteilungsversuchs ausgerichtet und in Betrieb genommen. Dabei stehen die folgenden Maßnahmen im Vordergrund:

- Die Eingabe der mittleren, für Juni charakteristischen Tagesverläufe von Lufttemperatur, rel. Luftfeuchte, Glo-

- balstrahlung und Windgeschwindigkeit als Sollkurven in das Klimaregelsystem der Pflanzenstoffwechselbox,
- die Ausstattung des Ad-/Absorbersystems, das die flüchtigen Anteile der Testchemikalie und ihrer Folgeprodukte aus der Abluft der Prüfeinrichtung aufnehmen soll, je nach Art der Chemikalie mit der Sorptionsmittelkombination Aktivkohle/Kalilauge/Paraffinöl bzw. Aktivkohle/Schwefelsäure/Kalilauge/Paraffinöl,
  - die Beschickung der Vorratsgefäße der Beregnungs- und der Luftbefeuhtungseinheit mit ausreichenden Mengen an Wasser und
  - nach weiteren Vorkehrungen schließlich die Überprüfung der Funktionsfähigkeit aller Einheiten der Prüfvorrichtung durch einen 1tägigen Probelauf.

Danach wird der bewachsene Bodenkern, in den man vorher Feuchtefühler einbringt, in die Stahlwanne der Einrichtung eingesetzt.

Zur Zeit  $t = 0$  werden etwa 0,15 mMol ( $\sim 140$  MBq) der radioaktiv markierten Testchemikalie, die man vorher nach festgelegter Verfahrensweise<sup>17)</sup> auf eine kleine Menge feingesiebten Bodens aufzieht und in Wasser suspendiert, auf den bewachsenen Bodenkern gesprührt. Im Falle einer stark flüchtigen Testchemikalie wie z.B.  $^{14}\text{C}$ -Trichloräthylen bzw.  $^{14}\text{C}$ -Toluol wird diese erst während des Sprühvorganges in die sonst auf gleiche Weise hergestellte wäffrige Bodensuspension injiziert, um dadurch Substanzverluste zu vermeiden. Danach wird der terrestrische Ökosystemausschnitt mit Hilfe des Klimaregelsystems 30 Tage lang unter dem Standardklima "mittlerer Junitag" gehalten. Während dieser Zeit werden nach einem festen Plan, der z.B. dem in Abb. 10 entsprechen könnte, Beregnungen durchgeführt und die Sorptionsmittel des Ad-/Absorbersystems ausgetauscht, das anfallende Sicker- sowie Kondenswasser gesammelt und der radioanalytischen Messung zugeführt.

Nach Versuchsende ( $t = 30$  d) werden zunächst das Blattwerk, die Wurzeln und alle weiteren Pflanzenteile (z.B. die Bohnenhülsen und Sproßknollen der Radieschen) separat und getrennt nach den 4 Pflanzenarten aus der Prüfeinrichtung entnommen. Dann wird der Bodenkern in Schichten von 3 cm bzw. 5 cm Dicke abgetragen.

Die so erhaltenen Materialproben werden, sofern man sie nicht sofort analysiert, bis zur weiteren Untersuchung verschlossen bei  $<-20^{\circ}\text{C}$  gelagert.

Detaillierte Angaben zur Applikation einer Testchemikalie in das standardisierte, terrestrische Ökosystem, zur Probennahme nach Versuchsabschluß und zur Probenaufbereitung und -messung enthält der Teil 2 "Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien"<sup>17)</sup>.

## 6. Literatur

1. Bundesgesetzblatt (BGBl.) I, S. 1718 (16.9.1980).
2. Bundesgesetzblatt (BGBl.) I, S. 1234 (30.11.1981).
3. OECD Guidelines for Testing of Chemicals, Organisation for Economic Co-operation and Development, Paris 1981.
4. Frische, R., W. Klöpffer, W. Schönborn, Bewertung von organisch-chemischen Stoffen und Produkten in bezug auf ihr Umweltverhalten - chemische, biologische und wirtschaftliche Aspekte. Abschlußbericht BF-R-63.560-1, Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main, für das Umweltbundesamt, Berlin, Mai 1979.
5. Klöpffer, W., G. Rippen, R. Frische, Physicochemical properties as useful tools for predicting the environmental fate of organic chemicals, Ecotoxicol. Environ. Saf. 6, 294-301 (1982).
6. Neely, W.B., A preliminary assessment of the environmental exposure to be expected from the addition of a chemical to a simulated aquatic ecosystem, Intern. J. Environmental Studies 13, 101-108 (1979).
7. Mackay, D., Finding fugacity feasible, Environ. Sci. Technol. 13, 1218-1223 (1979).
8. Mackay, D., S. Paterson, Calculating fugacity, Environ. Sci. Technol. 15, 1006-1014 (1981).
9. Dickson, K.L., A.W. Maki, J. Cairns, jr., Modelling the fate of chemicals in the aquatic environment (Sammlung verschiedener Beiträge), Copyright(C) 1982 by Ann Arbor Science Publishers, 230 Collingwood, P.O. Box 1425, Ann Arbor, Michigan 48106.
10. Riederer, M., J. Schönherr, Accumulation and transport of 2,4-D in plant cuticles, I. Sorption in the cuticular membrane and its components, Ecotoxicol. Environ. Saf. (im Druck).
11. Klahn, J., K. Figge, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 3: Verteilungsmodelle, ihre Bewertung und Fortentwicklung aufgrund der ermittelten Verteilungsmuster, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
12. Figge, K., J. Klahn, Die Pflanzenstoffwechselbox, GIT Fachz. Lab. 26, 680-685 (1982).

13. Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Testing of Chemicals by Evaluation of Their Distribution and Degradation Patterns in an Environmental Standard System, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 3, 199-215 (1983).
14. Klöppfer, W., E. Zietz, E. Rippen, W. Schönborn, R. Frische, Merkblätter über Referenzchemikalien, Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main, im Auftrage der Projektträgerschaft Umweltchemikalien, KFA Jülich (1979, 2. Auflage 1982).
15. Scheele, B., Reference Chemicals as Aids in Evaluating a Research Programme - Selection Aims and Criteria, *Chemosphere* 9, 293-309 (1980).
16. Kenaga, E.E., C.A.I. Goring, Relationship between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol/Water Partitioning, and Bioconcentration of Chemicals in Biota, 3rd Aqu.Tox. Symp., October 1978, New Orleans (USA).
17. Koch, J., K. Figge, J. Klahn, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 2: Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
18. Schroer, J., K. Figge, I. Sücker, Ein aquatisch-terrestrisches Standardökosystem zur Untersuchung der Verteilungs- und Abbauprozesse von Umweltchemikalien (Veröffentlichung in Vorbereitung).
19. Scharpenseel, H., H. Krogmann, V. Maaß, Verhalten von PCB und Picloram in Böden, Abschlußbericht Nr. 037210 von April 1983, in Methoden zur ökotoxikologischen Bewertung von Chemikalien, Bd. 2: Böden und Modellsysteme, Arbeitsgemeinschaft "Böden und Chemikalien", Bericht 1979-1983, S. 13, 61-72, Herausgeber: F. Führ, H.-M. Biehl, W. Thielert, Jülich-Spez. 224, Oktober 1983.
20. Cappel, A., M. Kalb, Das Klima von Hamburg - Analyse für Zwecke der angewandten Klimatologie mit Datenkatalog, in Berichte des Deutschen Wetterdienstes Bd. 18, Nr. 141, Herausgeber und Verlag: Deutscher Wetterdienst, Zentralamt, Offenbach (Main).

## Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten terrestrischen Ökosystem

### Teil 2: Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien

*J. Koch, K. Figge, und J. Klahn*

#### Zusammenfassung

Ausgewählte Testchemikalien, deren Verteilung auf die Kompartimente eines terrestrischen Modellökosystems in unserer Pflanzenstoffwechselbox bestimmt werden sollte, wurden in radioaktiv markierter Form standardisierten Umweltbedingungen ausgesetzt. Dazu wurden gewachsene Bodenkerne definierter Herkunft nach festgelegtem Plan mit Weidelgras, Buschbohnen, Kopfsalat und Radieschen bepflanzt und in die Pflanzenstoffwechselbox eingesetzt. Jeweils etwa 0,15 mMol einer der Testchemikalien wurden nach einem Standardverfahren auf Pflanzen und Boden eines solchen Modellökosystems aufgesprüht; danach wurde das System ca. 30 Tage unter den klimatischen Bedingungen eines mittleren norddeutschen Junitages gehalten. Während dieser Zeit bestimmte man nach festem Plan die aus der Luft absorbierte sowie die im Sickerwasser enthaltene Radioaktivität.

Anschließend wurden die Pflanzen dem System entnommen und der Boden in Schichten abgetragen, die jeweils, entsprechend der unterschiedlichen Bepflanzung, in 4 Sektoren unterteilt waren. Die Bestimmung der Radioaktivitäten in diesen Pflanzen- und Bodenproben wurde im Anschluß an ein kombiniertes Extraktions- und Verbrennungsverfahren in den Extraktionslösungen und Verbrennungsgasen durchgeführt, während im Falle von  $^{203}\text{HgCl}_2$  die Restradioaktivitäten in den extrahierten Proben direkt gemessen wurden. Autoradiographien einzelner Pflanzenteile gaben Auskunft über die Art der Radioaktivitätsverteilung in bzw. auf den Pflanzen.

Die Wiederfindungsraten der eingesetzten Radioaktivitäten betrugen im Mittel über 90 %. Die im Versuchszeitraum von ca. 30 d im Sickerwasser nachgewiesenen Anteile waren mit einer Ausnahme sehr gering (<0,1 %). Das Ausmaß der in dieser Zeit im Kompartiment Luft gefundenen Anteile an der Gesamtradioaktivität war sowohl abhängig von der Flüchtigkeit als auch von der Persistenz der Chemikalien und erreichte auch bei einigen schwerflüchtigen Verbindungen Werte um 20 %.  $^{14}\text{CO}_2$  konnte in solchen Fällen bereits nach wenigen Stunden nachgewiesen werden. Der weitaus überwiegende Anteil der schwerflüchtigen Testchemikalien wurde im Boden und auf bzw. in den Pflanzen gefunden. Die Verteilung der Testchemikalien zwischen beiden Kompartimenten schwankte trotz starker Unterschiede der physikalischen Eigenschaften nur innerhalb relativ enger Grenzen. Hinweise auf Mechanismen des Radioaktivitätsübertritts und ihrer Verteilung in den Pflanzen ergaben Autoradiographien von Pflanzenteilen nach Versuchsende.

## Distribution of Chemicals in a Standardised Terrestrial Ecosystem

### Part 2: Experimental determination of the distribution patterns of different chemicals

#### Summary

The distribution of 12 selected test chemicals among the compartments of a standardised terrestrial ecosystem in our experimental set-up, designated as Plant Metabolism Box, was determined. These were exposed in their radio-labelled form to standardised environmental conditions, in the following manner:

Soil nuclei of defined origin were planted, according to a fixed plan, with grass, beans, lettuce and radish and subsequently placed in the experimental set-up. About 0.15 mMol of each test chemical, under investigation, was sprayed on plants and soil of such a standardised ecosystem. Subsequently, the ecosystem was maintained for 30 days under a continuous periodic climate. As standard climate we chose the 20 years average course of the climate parameters of a day in June in Northern Germany. During this period, samples were taken according to a fixed routine from the exhaust air as well as from the percolated water of the standardised ecosystem and the radioactivities of these samples were determined.

Immediately after conclusion of the experiment, the foliage, roots and all other parts of the plants were removed from the standard ecosystem and kept separately according to the type of plant. The soil nucleus was removed first in layers of 3 cm and then in layers of 5 cm thickness. The determination of the radioactivities in these plant and soil samples was carried out via a combined extraction and combustion procedure, i.e. in extraction solutions and combustion gases. In case of  $^{205}\text{HgCl}_2$ , the residual radioactivities were measured directly in the extracted samples. Autoradiography of individual parts of the plants gave information on the type of distribution of radioactivity in or on plants respectively.

The recovery rates of radioactivities, sprayed into the standardised ecosystem, amounted on an average to above 90 %. The fractions of radioactivity, identified in percolated water during the test period of 30 days, were, with one exception, very low (<0.1 %). The fractions of starting radioactivity found after the same time in compartment air were dependent on both volatility as well as persistence of the labelled chemicals and reached, also in the case of several less volatile compounds, values around 20 %. In such cases  $^{14}\text{CO}_2$  could be identified already after a few hours.

By far the most parts of less volatile test chemicals were found in soil and on or in plants respectively. The distribution of the test chemicals between these two compartments fluctuated, inspite of strong differences between their physico-chemical characteristics, within relatively narrow limits. Indications regarding

mechanism of the transfer of radioactivities and their distribution in plants were obtained at the end of trial via autoradiography of plant parts.

## 1. Einleitung

In Teil 1 dieser Veröffentlichung<sup>1)</sup> wurde u.a. über die Voraussetzungen für die experimentelle Durchführung der Verteilungsversuche berichtet. Im einzelnen wurde die Gewinnung gewachsener Bodenkerne und ihre standardisierte Bepflanzung sowie die technische Ausstattung der Versuchseinrichtung<sup>2)</sup> und der Absorbereinheit zum Auffangen der flüchtigen Anteile und Folgeprodukte der zu applizierenden Testchemikalien dargestellt. Außerdem wurde die Wahl von 12 Testchemikalien begründet.

Im folgenden werden die praktische Durchführung von Verteilungsversuchen mit den 12 ausgewählten, radioaktiv markierten Testchemikalien sowie die anschließenden radioanalytischen Untersuchungen beschrieben.

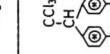
## 2. Experimenteller Teil

### 2.1. Geräte und Materialien

#### 2.1.1. Radioaktiv markierte Testchemikalien

Die in Tab. 1 aufgeführten radioaktiven Substanzen wurden in der angegebenen Reihenfolge für die Verteilungsversuche eingesetzt. Ihre radiochemische Reinheit wurde kurz vor dem Einsatz dünnenschichtchromatographisch mit Hilfe der in Tab. 2 zusammengestellten Fließmittelsysteme und Schichtmaterialien bzw. gaschromatographisch (Toluol, Trichloräthylen) bestimmt. Nach den Radioaktivitätsdiagrammen enthielten die Verbindungen maximal 2 % an radiochemischen Verunreinigungen.

Tab. 1: Radioaktiv-markierte Testchemikalien für die Verteilungsversuche in einem terrestrischen Standardökosystem

Radioaktiv-markierte Testchemikale						
Nr.	Chemischer Name	Kurzbezeichnung	Strukturformel <sup>a)</sup>	Molekulargewicht [g/Mol]	Spezifische Radioaktivität <sup>b)</sup> [mci/mMol]	Radiochem. Reinheit [%]
1	[6a,6b,12a,12b- <sup>14</sup> C] Perylen	[ <sup>14</sup> C] Perylen		252,32	26,5	c)
2	2,4,5-Trichlor-[Ring-U- <sup>14</sup> C]phenoxy-essigsäure	[ <sup>14</sup> C] 2,4,5-T		255,49	35,6	>99
3	4-Nitro[U- <sup>14</sup> C]-phenol	[ <sup>14</sup> C] 4-Nitro-phenol		139,11	22,5	c)
4	<sup>1,7</sup> D <sub>1</sub> (4-chlor-[ <sup>14</sup> C]phenyl)-2,2,2-trichloräthan	[ <sup>14</sup> C] DDT		354,49	20,0	98

Radioaktiv-markierte Testchemikalien						
Nr.	Chemischer Name	Kurzbezeichnung	Strukturformel <sup>a)</sup>	Molekulargewicht [g/Mol]	Spezifische Radioaktivität <sup>b)</sup> [mCi/mMol]	Radiochem. Reinheit [%]
5	Di(2-äthylhexyl)- [7,8,- <sup>14</sup> C]phtalat	[ <sup>14</sup> C] DOP		390,56	28,4	>99
6	Pentachlor[ $u$ - <sup>14</sup> C]-phenol	[ <sup>14</sup> C] PCP		266,34	26,4	c)
7	[ <sup>205</sup> Hg]Quecksilber(II)chlorid	<sup>205</sup> HgCl <sub>2</sub>	<sup>205</sup> HgCl <sub>2</sub>	271,50	12,3	>98
8	[ $u$ - <sup>14</sup> C]Phenol	[ <sup>14</sup> C] Phenol		94,11	26,2	c)
9	2-Nitro[ $u$ - <sup>14</sup> C]-phenol	[ <sup>14</sup> C]2-Nitro-phenol		139,11	21,6	c)

Radioaktiv-markierte Testchemikalien						
Nr.	Chemischer Name	Kurzbezeichnung	Strukturformel <sup>a)</sup>	Molekulargewicht	Spezifische Radioaktivität <sup>b)</sup> [mCi/mMol]	Radiochem. Reinheit [%]
10	[U- <sup>14</sup> C]Anilin	[ <sup>14</sup> C] Anilin		93,13	25,0	c)
11	[U- <sup>14</sup> C]Trichloräthylen	[ <sup>14</sup> C]Tri		131,39	20,3	c)
12	[Ring-U- <sup>14</sup> C]Toluol	[ <sup>14</sup> C]Toluol		92,14	27,4	c)

a) Der Ort der Markierung ist mit einem Stern (\*) bezeichnet

b) 1 mCi  $\approx$  37 MBq

c) Eine Verunreinigung ist nicht nachweisbar

Tab. 2: DC-Bedingungen zur Identifizierung und Reinheitsbestimmung der radioaktiven Testchemikalien

Chemikalie	Schichtmaterial	Fließmittelsystem (V/V)*)	
Perylen	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Typ E <sub>F254</sub>	n-Hexan:Äther**)	= 100:5
	Kieselgel, silanisiert <sub>F254</sub>	Dioxan:H <sub>2</sub> O	= 85:15
2,4,5-T	Kieselgel G	n-Hexan:Äther:AcOH	= 20:80:2
		n-Hexan:Äther:AcOH	= 40:20:1
4-Nitrophenol	Kieselgel 60	n-Hexan:Aceton	= 6:2
DDT	Kieselgel 60	n-Hexan bzw.	
		Cyclohexan:CHCl <sub>3</sub>	= 8:2
		n-Hexan:Äther	= 9:1
DOP	Kieselgel 60	n-Hexan:Aceton	= 9:1
PCP	Kieselgel 60	n-Hexan:Äther:AcOH	= 120:80:2
		n-Hexan:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> :AcOH	= 80:120:2
		n-Hexan:AcOR:AcOH	= 80:120:2
Phenol	Kieselgel 60	n-Hexan:Äther	= 1:1
2-Nitrophenol	Kieselgel 60	n-Hexan:CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	= 150:100
		n-Hexan:Aceton	= 170:30
Anilin	Kieselgel 60	Toluol:MeOH	= 9:1

\*) ohne Kammersättigung

\*\*) Diäthyläther

### 2.1.2. Reagenzien

Aktivkohle gekörnt, 2.5 mm (Merck 2515)  
KOH Titrisol (Merck 9918)  
Paraffin dickflüssig (Merck 7160)  
Acronal D (BASF)  
Carbo-Sorb II (Packard Instruments)  
Permafluor V (Packard Instruments)  
Dimilume 30 (Packard Instruments)  
Protosol (N.E.N.)  
Film für Autoradiographie: Structurix D7p, Format 18x24 cm  
(Agfa Gevaert)

### 2.1.3. Geräte zur Probenapplikation und -aufarbeitung

- Die Applikation der radioaktiven Testchemikalien in Form wässriger Suspensionen in die Pflanzenstoffwechselbox<sup>1,2)</sup> wurde mit einem Universal-Feinsprühgerät vom Typ "Floretta" der Fa. Gloria durchgeführt.
- Zur Extraktion der Aktivkohle des Ad-/Absorbersystems, der Bodenproben und der Applikationsrückstände und -abfälle (Papierauskleidung der Quarzkuppel u.a.m.) dienten Soxhlet-Extraktionsapparate der Fa. Normag mit 2, 3 und 5 l Füllvolumen.
- Zum Mahlen der extrahierten Aktivkohle diente eine Pulverisette der Fa. Heidolph mit Achatmahlbecher.
- Extrahierte und gemahlene Aktivkohle- und Bodenproben wurden in einem Tetraedermischer nach Weydanz der Fa. Heidolph unter Verwendung eines 2 l- bzw. 10 l-Tetraedergefäßes homogenisiert.
- Frisch geerntetes Pflanzenmaterial wurde mittels eines Waring Commercial Blendors in einem 1000 ml-Edelstahlgefäß mazeriert und nach Extraktion und Trocknung in einer Moulinette S der Fa. Moulinex oder einer elektrischen Kaffeemühle homogenisiert.
- Zur Herstellung von Gefrierschnitten aus Bohnenhülsen, Radieschen und anderen Pflanzenteilen wurde ein Kryostat Modell 3800 der Fa. Jung/Heidelberg mit Mikrotom K eingesetzt.

#### 2.1.4. Radioanalytische Meßgeräte

Die Radioaktivitäten aller anfallenden Flüssigkeiten wie z.B. Sickerwasser, wässriger KOH-Absorber und Paraffinöl wurden unter Verwendung von Dimilume 30 als Szintillatorflüssigkeit im Flüssigkeitsszintillationsspektrometer  $\beta$ -Szint BF 500 der Fa. Berthold gemessen.

Die Proben unlöslicher Materialien wurden in einem Tri-Carb Sample Oxidizer, Modell 306 der Fa. Packard Instruments in Combusto-cones zu  $\text{CO}_2$  verbrannt, in stark basischem Carbo-Sorb II absorbiert und nach Zugabe der Szintillatorflüssigkeit Permafluor V in einem Flüssigkeitsszintillationsspektrometer Modell 4530 der Fa. Packard Instruments gemessen.

Die  $\gamma$ -Radioaktivitäten der  $^{203}\text{HgCl}_2$ -haltigen Proben wurden in einem  $\gamma$ -Probenwechsler der Fa. Packard Instruments ermittelt.

Die Radioaktivitätsverteilung über die Dünnschichtchromatogramme wurde mit verschiedenen Dünnschichtscannern (z.B. Modell II der Fa. Berthold) aufgenommen und ausgewertet.

#### 2.2. Charakterisierung der radioaktiven Testchemikalien und Vorbereitung der Applikationssuspensionen

Eine Probe der oberen Bodenschicht des Pseudogley-Gley-Standortes, dem die Bodenkerne entnommen worden waren, wurde unter kräftigem Rühren in Wasser aufgeschlämmt. Nach 2 min wurde zur Entfernung fester, schwimmender Bestandteile durch ein Haarsieb abdekantiert, das trübe Dekantat weitere 30 min stehengelassen und erneut dekantiert. Die Fraktion, die sich zwischen der 2. und 30. Minute aus dem 1. Dekantat am Boden des Gefäßes abgesetzt hatte, wurde in einer für alle 12 Versuche ausreichenden Menge isoliert, getrocknet und in einer Kugelmühle gemahlen und homogenisiert.

Zur Herstellung der Applikationsform wurden jeweils ca. 0,2 mMol der radioaktiv-markierten Testchemikalie in 10 ml eines geeigneten - bei flüchtigen Substanzen möglichst niedrig siedenden - Lösungsmittels (s. Tab. 3) gelöst und mit einer Suspension von ca. 6 g des staubfeinen Bodenmaterials in 30 ml desselben Lösungsmittels vereinigt. Anschließend wurde am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingedampft (ca. 30 min). Zwecks Pulverisierung und Homogenisierung wurde der Rückstand in der Pulverisette in einem 80 ml Achatmahlbecher mit 4 Achatkugeln von 20 mm Durchmesser 60 min gemahlen.

Zur Bestimmung der spezifischen Radioaktivität und der Gleichverteilung wurden  $5 \times 10$  mg des staubförmigen Mahlgutes je 6 x mit 5 ml eines geeigneten Lösungsmittels (s. Tab. 3) 30 sec auf einem Vortex-Mischer suspendiert und anschließend zentrifugiert. In jeweils 5 aliquoten Teilen der vereinigten Dekantate jeder Stichprobe wurde die Radioaktivität durch Szintillationsmessung bestimmt. Die extrahierte Erde wurde im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und die Restradioaktivität nach Vermischen mit Cellulose und Verbrennung durch Flüssigkeitsszintillationsmessung der Verbrennungsgase ermittelt. Aus beiden Resultaten wurde die spezifische Radioaktivität des dotierten Bodenpräparats berechnet. Zur Prüfung der radiochemischen Reinheit der aufgezogenen Substanzen wurden 100 mg der Bodenpräparate kurz vor der Applikation in das Standardökosystem in 100 ml des jeweiligen Lösungsmittels suspendiert. Nach Absetzen der Erde wurden 3 verschiedene Volumina (z.B. 1,2,3  $\mu$ l) vom Überstand auf eine DC-Platte aufgetragen und chromatographiert. Dabei wurden für die einzelnen Testchemikalien die in Tab. 2 zusammengestellten DC-Bedingungen verwendet. Anschließend wurden die Platten gescannt und autoradiographiert (24 h). Alle Flecken mit Radioaktivität wurden ausgekratzt und ihre Anteile der insgesamt aufgetragenen Aktivität durch Szintillationsmessungen bestimmt.

Tab. 3: Flüssigkeiten, die zum Aufziehen der radioaktiven Testchemikalien auf staubfeines Bodenmaterial und zur Extraktion der Chemikalien aus festen Probenmaterialien verwendet wurden

Proben- material	Zu extrahierende Chemikalie										
	Perylen	2,4,5-T	4-Nitro- phenol	DDT	DOP	POP	HgCl <sub>2</sub>	Phenol	2-Nitro- phenol	Anilin	Tri Toluol
Pflanzen	THF, Toluol	Aceton	Aceton, CHCl <sub>3</sub>	Aceton	Aceton	Aceton, MeOH	MeOH	MeOH, Aceton	MeOH, Aceton	Aceton	Aceton, EtOH
Boden	THF, MeOH	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH/HCl *)	MeOH/HCl *)	Aceton, MeOH	MeOH, MeOH/HCl *)	Aceton, MeOH	Aceton, EtOH/HCl *)
Appl.- Abfälle	THF, CHCl <sub>3</sub>	Aceton	Aceton, CHCl <sub>3</sub>	Aceton	Aceton	Aceton, MeOH	D	Aceton, CHCl <sub>3</sub>	Aceton, MeOH/HCl *)	Aceton	(Gerite: Toluol Abfall: Aceton, EtOH)
Erste- Abfälle	THF, CHCl <sub>3</sub>	Aceton	Aceton, CHCl <sub>3</sub>	Aceton	Aceton, EtOH	Aceton/ HCl *)	m	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH/HCl *)	Aceton	
A-Kohle	Toluol	Aceton	Aceton, MeOH	CHCl <sub>3</sub>			t	Aceton, MeOH	Aceton, MeOH/HCl *)	Aceton	Aceton, EtOH
-----											-
Aufziehen auf Boden zur Appl.	THF	Aceton	n-Hexan	Aceton	Aceton	-	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	

\*) Aceton : 1 nHCl = 99 : 1  
\*\*) MeOH : 1 nHCl = 99 : 1  
\*\*\*) MeOH : 1 nHCl = 7 : 3 bzw. 97 : 3  
\*\*\*\*) EtOH : 1 nHCl = 99 : 1

2.3. Vorbereitung der Pflanzenstoffwechselbox und Applikation der radioaktiven Testchemikalien

Zur Bestimmung von flüchtigen Anteilen oder Abbauprodukten der applizierten radioaktiv-markierten Chemikalien in der Abluft der Pflanzenstoffwechselbox wurde am Ausgang der Quarzkuppel eine - ggf. auf die jeweilige Substanz zugeschnittene - Kombination von Ad-/Absorptionseinheiten installiert. Sie bestand bei allen Versuchen aus einer Kühlfaßle (0°C) zur Kondensation von Wasserdampf, einem nachgeschalteten Aktivkohlefilter (320 g, Füllhöhe 15 cm) zur Adsorption flüchtiger organischer Substanzen, 2 Waschflaschen mit je 600 ml 4 n Kalilauge zur Absorption von CO<sub>2</sub> und anderen sauren Substanzen sowie 2 Waschflaschen mit je 100 ml Paraffinöl. Im Versuch mit Anilin wurde zwischen Kühlfaß und Aktivkohle eine Waschflasche mit 0,1 n H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> eingefügt. Ferner wurde zum Sammeln des Sickerwassers am unteren Auslaß der Edelstahlwanne mit dem Bodenkern ein Glasgefäß angebracht. Zum separaten Auffangen der durch das Kühlsystem der Klimaanlage abgeschiedenen Luftfeuchtigkeit wurde ein weiterer Behälter installiert.

Die Quarzkuppel wurde zum Schutz vor Spritzern beim Aufsprühen der radioaktiven Suspensionen auf der Innenseite mit einem Fließpapier/Alufolien-Laminat ausgekleidet, daß sich nach der Applikation mühelos durch die Öffnung auf der Oberseite der Kuppel entfernen ließ. Dann wurde die Kuppel unter Verwendung einer Teflondichtung gasdicht auf die Stahlwanne mit dem Bodenkern aufgeflanscht.

Die für den Versorgungsteil der Stoffwechselbox vorgesehene Öffnung in der Kuppel wurde mit einer durchsichtigen Plexiglasplatte verschlossen. Sie war auf der Innenseite mit einer selbstklebenden Klarsichtfolie abgedeckt und diente als Sichtfenster bei der Applikation. Sie besaß in der Mitte ein rundes Loch (Ø 80 mm), das mit einer Silikonkautschukfolie verschlossen war.

Ein aliquoter Teil des radioaktiven Bodenpräparates entsprechend einer Menge von ca. 0,15 - 0,20 mMol der jeweiligen Testchemikalie wurde in das Vorratsgefäß des Sprühgerätes eingewogen und nach Zugabe von 200 ml Wasser durch Umschwenken suspendiert. Die Sprühdüse, die auf ein 75 cm langes Rohr (Außendurchmesser = 8 mm) fest aufgelötet und mittels eines Silikonschlauches mit dem Sprühgerät verbunden war, wurde durch ein aus dem Silikonseptum der Applikationsplatte ausgestanztes Loch (Ø 6 mm) in die Kuppel eingeführt. Nachdem durch Pumpen der nötige Überdruck erzeugt war, wurde das Ventil geöffnet und die radioaktive Suspension unter fortwährendem Schwenken des Vorratsgefäßes (zur Verhinderung der Sedimentation) bei weit geöffnetem Sprühkegel der Düse mit Hilfe des Führungsrohres gleichmäßig auf die gesamte Oberfläche des Standardökosystems aufgesprüht. Anschließend wurden größere, im Sprühgerät, im Verbindungsschlauch und in der Düse zurückgebliebene Reste der Suspension nach erneuter Zugabe von 100 ml Wasser ebenfalls aufgesprüht. Dann wurde die Kuppelauskleidung entfernt.

Abweichend von dieser Vorgehensweise wurden die niedrigsiedenden Chemikalien Toluol und Trichloräthylen, die sich wegen ihres hohen Dampfdrucks nach dem angegebenen Verfahren nicht auf Boden aufziehen ließen, mittels einer GC-Spritze erst während des Sprühvorgangs der Wasser/Boden-Suspension durch Injektion in den Schlauch hinzugefügt. In diesen Fällen wurde auch auf eine Auskleidung der Kuppel verzichtet, da mit unverdampften Rückständen der Radioaktivität auf der Kuppelinnenseite nicht zu rechnen war und Verdampfungsverluste bei der Entfernung der Auskleidung vermieden werden sollten.

Nach der Applikation wurde das Sichtfenster im Oberteil der Kuppel gegen die Klimaregeleinrichtung ausgetauscht und diese eingeschaltet. Die Klimaparameter Licht, Luft-

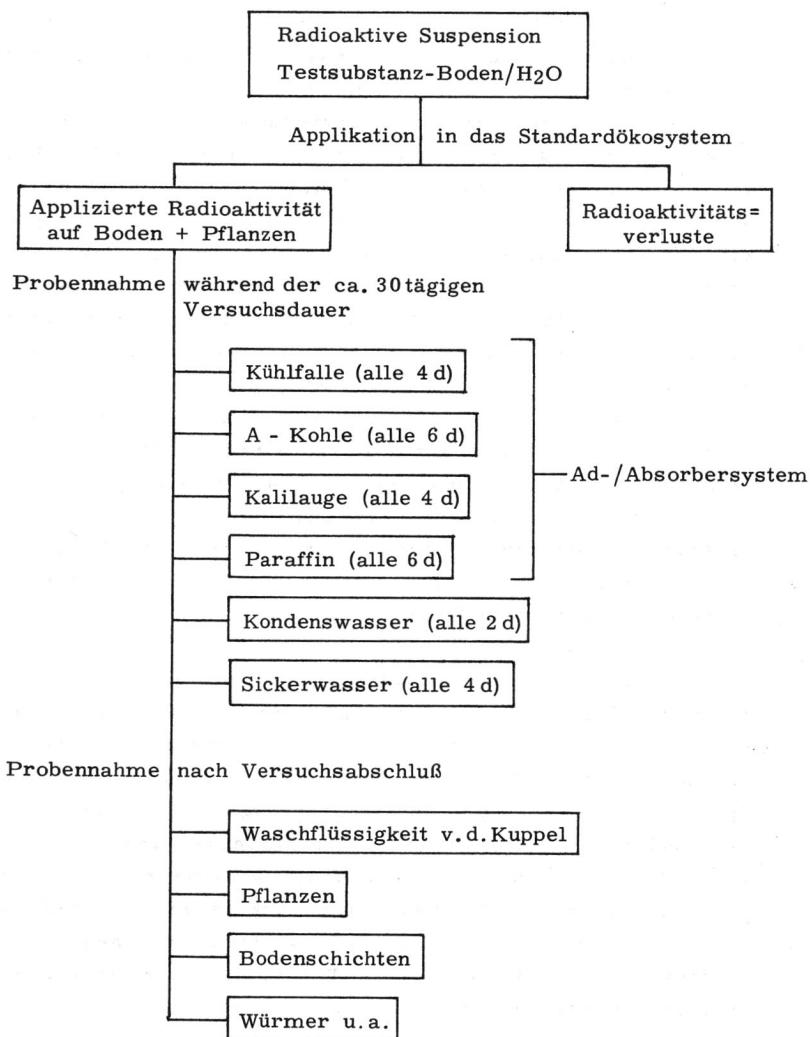


Abb. 1 Versuchsablauf

feuchte und Temperatur hatten dann innerhalb von 10 min ihre Sollwerte erreicht. Erst danach wurde die Membranpumpe zur Erzielung des gewünschten Luftdurchsatzes eingeschaltet, um Anteilen der Radioaktivität, die noch vom Sprühvorgang in Form feiner Nebel oder gasförmig im Kopfraum über der Pflanzung vorlagen, Gelegenheit zum Absetzen auf Pflanze und Boden zu geben. Schließlich wurde ein Luftdurchsatz von 700 l/h entsprechend einem 2,5fachen Luftwechsel/h eingestellt.

#### 2.4. Versuchsablauf

Während der Versuche, die jeweils 29-32 Tage dauerten, wurde die Steuer- und Regelungseinheit der Pflanzenstoffwechselbox, die die Verläufe der Lichtintensität, der Lufttemperatur sowie der Luft- und Bodenfeuchtigkeit (in 10 und 30 cm Tiefe) kontinuierlich aufzeichnet und programmiert regelt, zweimal täglich auf Funktionsfähigkeit überprüft. Gleichzeitig wurde der Luftdurchsatz mit Hilfe einer Gasuhr kontrolliert und ggf. korrigiert.

Die Beregnung mit der vorgesehenen zuzüglich der dem System durch Kondensation am Kühlaggregat entzogenen Menge Wasser (ausgekochtes Leitungswasser) erfolgte jeden 2. Tag.

Neben den täglichen Wartungs- und Überwachungsarbeiten wurden die im Sickerwasser gelösten sowie die mit der Abluft aus der Kuppel abtransportierten flüchtigen Anteile der radioaktiven Testchemikalien und ihrer Abbauprodukte, die im Absorbersystem festgehalten worden waren, in regelmäßigen Abständen bestimmt. Dazu wurden die verschiedenen Fallen nach einem festgelegten Zeitplan (Abb. 1) gegen neue Vorlagen ausgetauscht.

Nach Ablauf der Versuchszeit wurde die Quarzkuppel entfernt und etwaiges radioaktives Kondensat auf ihrer Innenseite und auf den Versorgungseinheiten mit einem für die jeweilige Chemikalie geeigneten Lösungsmittel (Tab. 3)

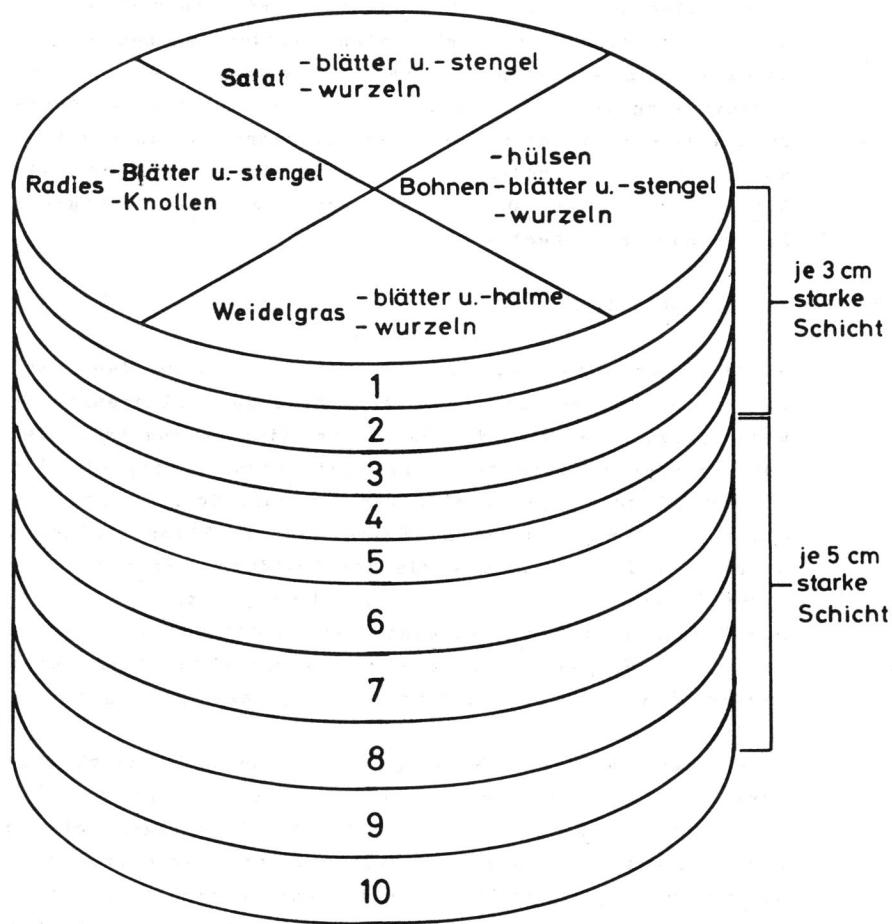


Abb. 2 Probennahme nach Versuchsabschluß

abgespült. Zur Probengewinnung wurde daraufhin folgendermaßen vorgegangen (vgl. Abb. 2): Zunächst wurden die Bohnenhülsen gepflückt sowie alle Pflanzen dicht über dem Boden abgeschnitten und nach Arten getrennt in geschlossenen Behältern aufbewahrt. Außerdem wurden abgestorbene Pflanzenteile eingesammelt und die Radieschen und Graswurzeln aus dem Boden gezogen. Proben, die zur Autoradiographie vorgesehen waren, wurden sofort nach der Entnahme präpariert (s. 2.7.).

Sodann wurden die Bodenkerne mit Hilfe scharfschneidiger Maurerkellen sektions- und schichtenweise vollständig abgetragen. Dabei wurde darauf geachtet, daß die im Boden verbliebenen, tiefreichenden Bohnen- und Salatwurzeln unbeschädigt blieben, so daß sie sich im Verlauf des Abtragens der oberen Bodenschichten vollständig aus dem Boden lösen ließen. Sie wurden ebenso wie die Radieschen und Graswurzeln durch gründliches Waschen mit einer 1 %igen wäßrigen Detergentslösung von anhaftender Erde befreit.

Insgesamt wurden, nach Pflanzensektoren getrennt, 5 Erdschichten von je 3 cm Dicke und 5-6 Schichten von je 5 cm Dicke abgetragen, gewogen und bis zur Extraktion eingefüllt in Plastikbeutel in verschlossenen Blechgefäßen bei -20°C gelagert.

Anfallende Regenwürmer und Tausendfüßler wurden nach Bodenschichten getrennt eingesammelt, mit Wasser von Erdresten befreit und der radioanalytischen Untersuchung zugeführt.

## 2.5. Aufarbeitung der Materialien und ihre radioanalytische Untersuchung

Die verschiedenen Aufbereitungswege für die Materialien sind in Abb. 3 schematisch zusammengestellt.

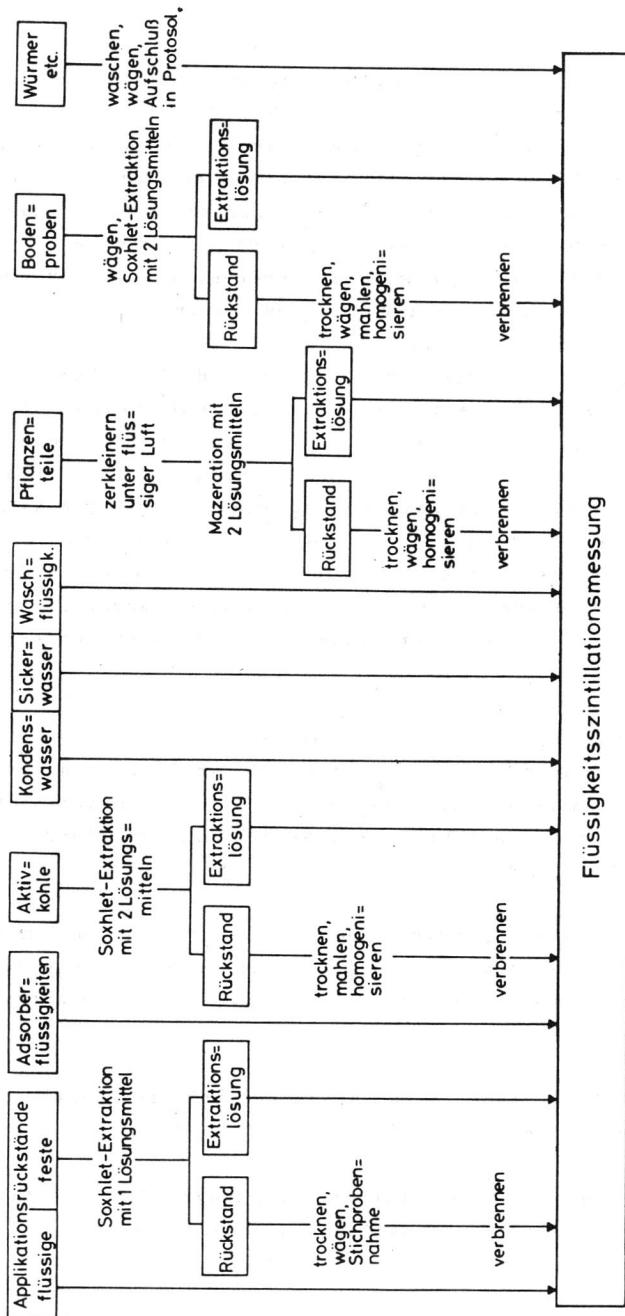


Abb. 3 Probenaufbereitung und Probenanalytik

- Alle bei der Applikation, während des Versuchs und nach Versuchsabschluß radioaktiv kontaminierten Geräte (Sprühgerät, Quarzkuppel mit Versorgungseinheiten, Bodenstanze, Tiegelzange zum Entfernen der Kuppelauskleidung, Maurerkellen etc.) wurden mit geeigneten Lösungsmitteln (Tab. 3, Abfälle) gründlich gereinigt und mittels eines Detektors auf vollständige Entfernung der Radioaktivität überprüft. Abfälle wie das Fließpapier/Alufolienlaminat, Handschuhe und die Schlauchverbindung zwischen Sprühdüse und Druckgefäß der Spritze wurden, wenn nötig, zerkleinert und 24 h mit den in Tab. 3 aufgeführten Lösungsmitteln im Soxhlet extrahiert. Nichtextrahierbare Restradioaktivitäten wurden in jeweils 10 aliquoten Stichproben jeden Materials nach Verbrennung im Sauerstoffstrom des Tri-Carb Sample Oxidizers durch Flüssigkeitsszintillationsmessung der im Absorber aufgefangenen Verbrennungsgase bestimmt. Abweichend hiervon wurden die Abfälle des Versuchs mit  $^{203}\text{HgCl}_2$ , evtl. nach Zerkleinerung, ohne Extraktion oder Verbrennung direkt im  $\gamma$ -Probenwechsler gemessen. Die in das Standardökosystem applizierte Substanzmenge bzw. Radioaktivität (Tab. 4) errechnet sich durch Subtraktion dieser Werte von der eingesetzten Substanzmenge bzw. Radioaktivität.
- Von den während des Versuchs und bei Versuchsabschluß anfallenden flüssigen Proben wie Wasch- und Extraktionsflüssigkeiten, Paraffinöl, Kalilauge, Kondens- und Sickerwasser wurden jeweils 5 aliquote Teile von 1 ml nach Zugabe von 20 ml Dimilume 30 im Flüssigkeitsszintillationszähler gemessen.
- Die Aktivkohleproben wurden im Soxhlet nacheinander mit 2 Lösungsmitteln jeweils 24 h extrahiert. Die extrahierte Kohle wurde an der Luft getrocknet, in der Pulverisette portionsweise 30 min gemahlen und die Gesamtmenge jeder Falle im Tetraedermischer homogenisiert. Zur Bestimmung der Restradioaktivität wurden jeweils 10 Proben von ca. 100 mg zur Verbrennung eingewogen. Die Aktivkohleproben

Tab. 4: In das Standardökosystem applizierte Mengen der radioaktiv-markierten Testchemikalien

Radioaktiv-markierte Chemikalie	Applikation		
	Radioaktivität [mCi]*)	Molzahl [mMol]	Menge [mg]
Perylen	3,624	0,137	34,5
2,4,5-T	6,916	0,194	49,7
4-Nitrophenol	3,961	0,176	24,5
DDT	3,226	0,161	57,1
DOP	4,303	0,152	59,2
PCP	3,566	0,135	36,0
HgCl <sub>2</sub>	2,506	0,204	55,3
Phenol	3,625	0,138	13,0
2-Nitrophenol	3,156	0,146	20,3
Anilin	4,029	0,161	15,0
Tri	2,879	0,142	18,6
Toluol	4,013	0,146	13,5

\*) 1 mCi = 37 MBq

des Versuchs mit  $^{203}\text{HgCl}_2$  wurden im Tetraedermischer homogenisiert und ohne Extraktion oder Verbrennung direkt im  $\gamma$ -Probenzähler gemessen.

- Pflanzen wurden, getrennt nach Art und Pflanzenteil (z.B. Bohnenhülsen, -kraut und -wurzeln), in flüssige Luft getaucht, in gefrorenem Zustand durch Zerdrücken grob zerkleinert und im Waring-Blender mit 1,5 ml eines geeigneten Lösungsmittels (Tab. 3) pro Gramm Pflanzenmaterial 5 min mazeriert. Nach Absaugen der Flüssigkeit über eine Nutsche wurde die Mazeration noch 2mal mit demselben und z.T. weitere 3mal mit einem zweiten Lösungsmittel (Tab. 3) wiederholt. Die gesammelten Filtrate wurden auf definierte Volumina aufgefüllt und radioanalytisch untersucht. Das extrahierte Pflanzenmaterial wurde bei  $40^\circ\text{C}$  im Vakuum getrocknet und je nach Menge in einer Moulinette S oder einer elektrischen Kaffeemühle homogenisiert. Die nicht-extrahierbare Restradioaktivität wurde durch Verbrennung von 10 aliquoten Teilen bestimmt.

- Die Bodenproben (jeweils 1 Sektor einer Bodenschicht) wurden grob zerkleinert und in einem passenden Soxhlet-Extraktor 24 h mit einem geeigneten (Tab. 3), mit Wasser mischbaren Lösungsmittel extrahiert. In den meisten Fällen wurde anschließend mit einem zweiten Lösungsmittel weitere 24 h extrahiert. Die extrahierten Erden wurden in flachen Aluminiumschalen an der Luft getrocknet. Sodann wurden Steine ausgelesen und die Erdbrocken portionsweise in einer Moulinette gemahlen. Anschließend wurde das vereinigte Bodenmaterial eines Schichtsektors im Tetraedermischer homogenisiert. Zur Bestimmung der Restradioaktivität im Mischgut wurden jeweils 10 aliquote Teile von jeweils 100 mg im Tri-Carb Sample Oxidizer verbrannt. Das radioaktive  $\text{CO}_2$  aus den Verbrennungsgasen der organischen Bestandteile wurde nach Absorption im Flüssigkeitsszintillationszähler gemessen. Im Falle des Versuchs mit  $\text{HgCl}_2$  wurden Proben des extrahierten und homogenisierten Bodens ohne Verbrennung direkt im  $\gamma$ -Probenzähler vermessen.

- Regenwürmer wurden leicht mit  $H_2O$  gewaschen und, je nach Größe ganz oder geteilt (max. 200 mg), mit 2 ml Protosol 8 Tage bei  $50^\circ C$  aufgeschlossen. Die Aufschlußlösungen wurden tropfenweise mit  $H_2O_2$  aufgehellt und nach Zusatz von 15 ml Dimilume 30 radioanalytisch untersucht.

2.6. Nachweis von  $^{14}CO_2$  in Kalilauge, Sickerwasser und Kühlkondensat

50 ml der KOH-Lösungen bekannter Radioaktivität wurden tropfenweise unter schwachem Rühren mit konzentrierter HCl neutralisiert. Nach Zugabe von einem weiteren Milliliter konzentrierter HCl zu diesen Lösungen bzw. zu entsprechenden Mengen des Sickerwassers oder Kühlkondensats wurde 5 min bei Raumtemperatur ein schwacher Strom von  $CO_2$  eingeleitet. Anschließend wurde erneut die Radioaktivität eines aliquoten Teils gemessen.

2.7. Autoradiographie

Die zur Autoradiographie vorgesehenen Pflanzen wurden sofort nach ihrer Entnahme aus dem Standardökosystem weiterverarbeitet.

Zunächst wurden die unterirdischen Pflanzenteile (Wurzeln, Radieschen) durch Waschen mit einer 1 %igen Natriumlaurylsulfatlösung von Erdresten befreit.

Pflanzenteile, die wegen ihres geringen Wassergehaltes ein direktes Auflegen auf den photographischen Film erlaubten, wie z.B. alte Bohnenblätter, Grashalme und Ähren, wurden nur von evtl. anhaftenden Fremdpartikeln befreit. Ältere Radieschenblätter und einige Grashalme und -wurzeln ließen sich ohne weitere Behandlung gefriertrocknen. Alle anderen Pflanzenteile, die zu wenig Stützgewebe enthielten, um nach dem Gefriertrocknen ihre ursprüngliche Form beizubehalten, wurden auf der Ober- bzw. Unterseite mit einer 25 %igen wäßrigen Dispersion von Acronal D besprüht und

auf Rundfilter geklebt. Diese wurden ebenso wie die unbehandelten Blätter auf mit Teflonfolie belegten Glasplatten ausgebreitet, mit einer 1 cm dicken Schicht von Zellstoff beschichtet und nach Auflegen eines V4A-Stahlgitters mit Klammern auf die Glasplatte gepreßt.

Die Gefrieretrocknung wurde in einem Exsikkator vorgenommen, der über 2 Kühlfallen in flüssigem Stickstoff mit einer Ölpumpe verbunden war und vorübergehend mit Trocken-eis gekühlt wurde.

Pflanzenwurzeln, Radieschen und Bohnenhülsen wurden zur Herstellung von Gefrierschnitten in Aluminiumschalen mit wässrigem Zellstoffbrei umgeben und 24 h bei -30°C eingefroren. Die so erhaltenen Blöcke wurden nach Entfernen der Aluminiumschale mit Wasser auf dem Tisch des Mikrotoms aufgefroren. Die 30 µm dicken Schnitte wurden auf Folien (Tesafilem D, Fa. Beiersdorf) aufgezogen und 3 d im Kühlraum des Mikrotoms bei -20°C getrocknet.

Zur Herstellung der Autoradiographien wurden geeignete photographische Filme mit den unvorbehandelten oder gefriergetrockneten Pflanzenteilen bzw. den Gefrierschnitten in direkten Kontakt gebracht und je nach spez. Radioaktivität 1,2,4,8 und 16 Tage exponiert.

### 3.

#### Ergebnisse

Die Verteilung annähernd äquimolarer Mengen (s. Tab. 4) von 12 radioaktiv (davon 11  $^{14}\text{C}$ )-markierten Testchemikalien nach simulierter Immission in ein terrestrisches Standardökosystem wurde nach 30tägiger Bewitterung unter den klimatischen Bedingungen eines mittleren Junitages im Raum Hamburg<sup>2,4)</sup> bestimmt.

### 3.1. Radioaktivitätsbilanzen

Wie die Zusammenfassung der radioanalytischen Meßergebnisse in Tab. 5 zeigt, wurden bei diesen Verteilungsversuchen durchschnittlich mehr als 90 % der applizierten Radioaktivitäten wiedergefunden und anteilmäßig den Kompartimenten Luft, Boden, Pflanzen und Sickerwasser zugeordnet. Deutlich unter diesem Mittelwert blieben lediglich die Wiederfindungsraten in den Versuchen mit Toluol und Anilin. In diesen Fällen hat möglicherweise ein Durchbruch der Ausgangssubstanzen oder etwaiger Abbauprodukte durch das Ad-/Absorptionssystem stattgefunden. Einen Hinweis hierauf liefert der ungewöhnlich hohe Radioaktivitätspegel der das Ad-/Absorbersystem abschließenden Paraffin-Fallen beim Versuch mit Anilin.

### 3.2. Anteile der Radioaktivität im Sickerwasser

Die im Sickerwasser nachgewiesenen Anteile der Radioaktivität (vgl. Tab. 5) waren mit einer Ausnahme äußerst gering (<0,1 %). Nur im Falle des Versuchs mit 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure wurde - vermutlich als Folge der vergleichsweise geringen Adsorbierbarkeit am Boden und der guten Wasserlöslichkeit<sup>3)</sup> - ein deutlich höherer Wert (2,2 %) gefunden.

### 3.3. Flüchtige Anteile der Radioaktivität

In Tab. 5 sind die integralen Werte über den gesamten Versuchszeitraum angegeben. Offenbar hat nicht nur die Volatilität der Chemikalien Einfluß auf diese Werte sondern z.B. auch ihre Abbaubarkeit. So wurden bei den Versuchen mit den zugleich schwerflüchtigen und persistenten Verbindungen Perylen und DDT im Luftkompartiment nur geringe, bei den ebenfalls schwer flüchtigen, jedoch wenig persistenten Verbindungen 4-Nitrophenol, PCP und DOP dage-

Tab. 5: Verteilung der applizierten Radiaoaktivitäten auf Luft, Boden \*) Pflanzen und Sickerwasser im Standardökosystem nach Versuchsende

Kompartiment	Wiedergefundene Radiaoaktivität									
	bei Einsatz von radioaktiv-markiertem									
	Perylen	2,4,5-T	4-Nitro-phenol	DOP	PCP	HgCl <sub>2</sub>	Phenol	2-Nitro-phenol	Anilin	Tri-Toluol
Luft	0,22	5,15	20,01	2,53	19,76	15,33	16,72	22,58	49,45	18,63
Boden *)	49,66	81,59	40,21	63,30	31,35	50,08	57,11	24,13	27,38	38,32
Pflanzen	43,20	7,57	35,68	23,04	44,73	23,13	21,49	43,05	12,73	20,62
Sickerwasser <0,01	2,25	0,02	0,07	0,05	0,07	0,01	0,03	0,05	0,05	0,01
Wiederfindungsrate	93,08	96,52	95,92	88,94	95,89	88,61	95,33	89,79	89,61	77,64
										96,10
										80,41

\*) incl. Tiere

gen bedeutende Mengen an Radioaktivität gefunden. Ein Nachweis nicht abgebauten Ausgangsmaterials bzw. eine Identifizierung von organischen Abbauprodukten in den Fallen wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt. Gewisse Aufschlüsse über die chemische Natur der flüchtigen Anteile liefert jedoch bereits ihr Wiederfindungsort (Tab. 6). Während in einigen Fällen der überwiegende Anteil der Radioaktivität im Kondensat (2-Nitrophenol, Anilin) oder in der Aktivkohle (Trichloräthylen, Toluol,  $HgCl_2$ ) gefunden wurde, hatte er bei anderen Versuchen mit viel schwerer flüchtigen Substanzen (DOP, PCP, 4-Nitrophenol, 2,4,5-T, Phenol) die Aktivkohle glatt passiert und war von der Kalilauge absorbiert worden. In einigen Fällen wurde gezeigt, daß die in den KOH-Fallen aufgefangene Radioaktivität praktisch ausschließlich in Form von gebundenem  $^{14}CO_2$  vorlag: Im Modellversuch führte vorsichtiges Ansäuern und Röhren bei Raumtemperatur spontan (innerhalb von 5 min) zu einer Abnahme der Radioaktivität um 95-99 %. Bei langsamem Einleiten von inaktivem  $CO_2$  nahm die Radioaktivität innerhalb von 5 min auf <0,1 % der Ausgangskonzentration ab. Dagegen blieb die Radioaktivität organischer Verbindungen (Ausgangs- oder Folgeprodukte) unter diesen Bedingungen überwiegend in Lösung. Dies sei am Beispiel des 4-Nitrophenols demonstriert. Wie Tab. 7 zu entnehmen ist, enthielt die KOH-Falle vom 8. Versuchstag 3,792  $\mu Ci/50 ml$ , nach Ansäuern und  $CO_2$ -Einleitung dagegen nur noch 0,001  $\mu Ci/50 ml$ , während die ausgetriebene Radioaktivität zu 93 % (entspr. 3,537  $\mu Ci/50 ml$ ) in der Vorlage wiedergefunden wurde. Dagegen nahm die Radioaktivität eines Kühlfalleninhalts vom 3. Versuchstag, des Kondenswassers vom 4. Versuchstag sowie eines Aktivkohlenextraktes vom 18. Versuchstag unter analogen Versuchsbedingungen nicht ab, lag also auch nicht als  $^{14}CO_2$  vor.

Die Beobachtung, daß auch im Versuch mit dem schwerflüchtigen  $HgCl_2$  relativ große Anteile der Radioaktivität im

Tab. 6: Wiederfindungsorte der flüchtigen Radioaktivitätsanteile  
der applizierten Gesamtradioaktivität

<sup>14</sup> C-markierte Chemikalie	Radioaktivität am Wiederfindungs- ort [%]					Gesamt
	Kondensat	Aktivkohle	Kalilauge	Paraffin	Kuppel	
Perylen	0,01	<<0,01	0,03	<<0,01	0,19	0,22
2,4,5-T	0,31	0,81	3,99	<<0,01	0,01	5,13
4-Nitrophenol	1,33	0,03	18,45	<<0,01	0,19	20,01
DDT	0,68	0,11	0,24	<<0,01	1,49	2,53
DOP	0,17	0,04	19,40	<<0,01	0,15	19,76
PCP	0,47	0,17	14,62	<<0,01	0,07	15,33
HgCl <sub>2</sub>	n.n.	16,67	0,02	n.n.	0,03	16,72
Phenol	6,63	1,07	14,83	<<0,01	0,04	22,58
2-Nitrophenol	40,04	0,55	8,85	<<0,01	0,01	49,45
Anilin	14,62*)	0,08	3,85	<<0,01	0,09	18,63
Tri	0,14	87,39	2,82	<<0,01	<<0,01	90,35
Toluol	0,18	68,74	1,36	6,84	0,01	77,14

\*) Kondensat + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Falle

Tab. 7: Nachweis von  $^{14}\text{CO}_2$  in den verschiedenen Einheiten des Ad-/Absorbersystems beim Versuch mit 4-Nitrophenol

	Ausgangs- radioaktivität [ $\mu\text{Ci}/\text{Probe}$ ]	Radioaktivität nach $\text{CO}_2$ -Einleitung [ $\mu\text{Ci}/\text{Probe}$ ]	ausgetriebene Radioaktivität i.d. Vorlage [ $\mu\text{Ci}/\text{Probe}$ ]
Kühlfalle 3 *)	0,10	0,10	0,01
Kondensat 4 *)	0,19	0,19	0,004
Kaliauge 8 *)	3,79	0,001	3,54
Aktivkohle 18 *)	0,007	0,007	-

\*) Tag der Probenahme

Absorbersystem gefunden wurden, ist vermutlich mit der Bildung leichtflüchtiger Quecksilbermethylverbindungen zu erklären.

Wie zu erwarten, wurde bei den leichtflüchtigen Verbindungen Toluol und Trichloräthylen von allen untersuchten Testchemikalien der höchste Anteil im Ad-/Absorbersystem wiedergefunden, und zwar ganz überwiegend im Kühlfallenkondensat bzw. in der Aktivkohle. Das zeigt, daß diese Radioaktivitäten bereits aus dem Standardökosystem abtransportiert waren, bevor der Abbau der applizierten Chemikalien zu  $\text{CO}_2$  in nennenswertem Umfang eingetreten war.

#### 3.4. Anteile der Radioaktivität im Boden und in den Pflanzen

Das Verhältnis der auf/in den Pflanzen zu der im Boden gefundenen Radioaktivität hat für alle untersuchten Testchemikalien mit Ausnahme der leicht wasserlöslichen Trichlorphenoxyessigsäure ungefähr die gleiche Größenordnung (Tab. 5) und schwankt nur um den Faktor 5. Das ist bemerkenswert, da die für das Verteilungsverhalten als relevant erachteten physikalisch-chemischen Eigenschaften der 12 Chemikalien (Wasserlöslichkeit, Adsorption am Boden, Dampfdruck etc.) Unterschiede bis zu 9 Zehnerpotenzen aufweisen.

Eine solche annähernd für alle Testchemikalien gleichartige Verteilung ist bei standardisierter Applikation zum Versuchsbeginn zu erwarten. Wir vermuten, daß auch nach 30 Tagen infolge der geringen Geschwindigkeit der Ausgleichsvorgänge nur geringe Abweichungen von diesem Anfangsmuster zu beobachten sind, d.h., vermutlich wird innerhalb der Versuchszeit kein Gleichgewichtszustand erreicht.

Tab. 8 gibt eine Übersicht über die Anteile der auf und in den Pflanzen gefundenen Radioaktivität, die sich bei 6-

Tab. 8: Gebundene und extrahierbare Anteile der applizierten Gesamtradioaktivität in den Pflanzen nach Versuchsende

Applizierte Testchemikalie	Radioaktivitätsanteile [%]	Radioaktivitätsanteile [%]								
		Bohnen extr.	gebunden	Salat extr.	gebunden	Radieschen extr.	gebunden	Weidegras extr.	gebunden	Gesamt-Biomasse extr.
Perylen	10,81	0,50	4,08	0,05	5,00	0,15	21,49	0,68	41,38	1,38
2,4,4,5-T	1,26	0,74	0,31	0,13	2,59	2,43	0,07	0,04	4,23	3,34
2,4-Nitrophenol	6,35	3,68	0,21	0,21	2,71	2,10	10,45	9,99	19,70	15,98
DDT	6,06	1,22	0,26	0,05	1,47	0,21	12,44	1,34	20,23	2,82
DOP	10,92	4,24	1,02	0,26	1,82	0,84	7,23	17,34	20,99	22,68
PCP	2,07	3,48	0,14	0,20	0,16	0,25	4,49	12,23	6,86	16,16
HgCl <sub>2</sub>	0,29	9,61	0,14	2,16	0,14	2,22	0,12	6,82	0,63	20,87
Phenol	10,57	5,28	1,62	0,59	6,67	1,85	10,97	5,50	29,83	13,22
2-Nitrophenol	1,44	0,72	0,20	0,04	1,03	0,80	4,12	4,38	6,75	5,98
Anilin	1,93	4,37	0,64	1,28	1,03	2,53	1,25	7,61	4,83	15,79
Tri	0,17	1,08	0,29	0,41	0,11	0,30	0,31	0,92	0,88	2,71
Toluol	0,14	0,32	0,01	0,01	0,01	0,02	0,11	0,47	0,27	0,82

facher Mazeration mit geeigneten Lösungsmitteln extrahieren ließ. Die Ergebnisse lassen erkennen, in welch unterschiedlichem Ausmaß die Radioaktivität verschiedener Testchemikalien in das Pflanzenmaterial eingebaut wird. Die persistenten Verbindungen Perylen und DDT liegen, wie erwartet, nur zum geringen Teil in gebundener Form vor. Das gesamte Ausmaß der Verstoffwechselung läßt sich aus diesen Werten jedoch nicht herleiten, wie aus den unterschiedlichen Zahlen für die leicht abbaubaren Verbindungen Anilin und Phenol erkennbar ist. Die scheinbar hohe Einbaurate des Quecksilberchlorids könnte möglicherweise auch auf die Bildung eines schwerlöslichen Salzes zurückzuführen sein.

Vom ernährungsphysiologischen Standpunkt aus betrachtet ist die Tatsache von Interesse, daß der überwiegende Anteil der auf die Pflanzen entfallenden Radioaktivität in den meisten Fällen in den oberirdischen Pflanzenteilen gefunden wurde. Wie die in Tab. 9 zusammengefaßten spezifischen Radioaktivitäten der einzelnen Pflanzenanteile erkennen lassen, ist dies nicht nur auf den geringen Anteil der Wurzeln an der Masse der verschiedenen Pflanzen zurückzuführen. Die Beobachtung gilt mit wenigen Ausnahmen (z.B. 2-Nitrophenol) auch für die nicht-extrahierbaren Anteile der Radioaktivität, ist also auch nicht mit dem Vorliegen von lose auf der Blattoberfläche adsorbiertem radioaktivem Material (von der Applikation) zu erklären. Besonders deutlich wird dies bei den Bohnenhülsen, die in mehreren Fällen einen höheren Radioaktivitätslevel aufweisen als die zugehörigen Wurzeln, obwohl sie sich erst nach der Applikation gebildet hatten.

Vergleicht man die extrahierbaren bzw. gebundenen Anteile der spezifischen Radioaktivität von einander entsprechenden Einzelteilen verschiedener Pflanzen, so fällt auf, daß die Wurzeln der Salatpflanzen häufig wesentlich höhere Anteile an extrahierbarer Radioaktivität aufwiesen als die

Tab. 9: Spezifische Radioaktivitäten in den Pflanzenteilen  
(e = extrahierbar, g = gebunden) nach Versuchsende

Testchemikalie	Spezifische Radioaktivität [nCi/g]*)												Radischeschen						Weidelgras			
	Bohnen						Salat						Radischeschen						Weidelgras			
	Hülsen e	Hülsen g	Blätter e	Blätter g	Wurzeln e	Wurzeln g	Blätter e	Blätter g	Wurzeln e	Wurzeln g	Blätter e	Blätter g	Wurzeln e	Wurzeln g	Halme e	Halme g	Wurzeln e	Wurzeln g				
Perylen	27	1	2010	85	46	1	2291	30	196	15	1726	50	41	2	1386	45	41	4				
2,4,5-T	-	**)	486	285	201	112	421	246	176	83	422	185	230	97	357	314	85	125				
4-Nitrophenol	198	219	790	377	133	63	188	180	64	119	664	463	65	157	1195	1087	185	324				
DDT	87	25	703	121	63	6	649	112	570	6	2429	350	107	6	791	83	185	7				
DOP	202	376	1409	408	50	53	412	107	293	37	776	282	107	306	476	1168	53	89				
PCP	142	204	255	450	183	275	160	268	500	182	127	158	139	226	206	503	108	552				
HgCl <sub>2</sub>	3	90	46	1519	5	108	111	1693	26	418	109	1576	10	444	37	1316	4	300				
Phenol	296	199	925	439	111	223	592	213	225	90	814	186	40	83	953	457	61	138				
2-Nitrophenol	143	79	455	207	385	533	1227	35	900	50	108	71	95	94	286	270	46	149				
Anilin	155	87	190	453	27	259	135	247	48	286	140	368	105	229	104	638	6	144				
Tri	219	17	78	30	18	5	28	38	21	8	18	52	8	19	22	62	3	15				
Toluol	20	41	5	17	7	9	8	10	7	26	4	11	4	12	7	23	2	19				

\*) nCi pro g Frischgewicht

\*\*) keine Hülsen vorhanden

der übrigen Pflanzen. Dieser extrahierbare Anteil der spezifischen Radioaktivität in den Salatwurzeln ist beim DOP etwa 8-24mal, beim PCP 3-15mal, beim Phenol 4mal, beim Nitrophenol 18-54mal und beim Trichloräthylen bis zu 5mal so hoch wie in den Wurzeln der Bohnen-, Weidelgras- und Radieschenpflanzen.

Auf weitere Einzelheiten soll hier verzichtet werden, da die Ursachen uns unbekannt sind und eine Interpretation des Phänomens auch nicht das Ziel der Arbeit war.

Weitere Aufschlüsse über die Vorgänge beim Übertritt der radioaktiven Testchemikalien aus den Applikationssuspensionen auf Pflanzen können aus den nach Abschluß der Versuche hergestellten Autoradiographien von Pflanzenteilen entnommen werden. Einige Beispiele sind in Abb. 4 bis 11 wiedergegeben. Wie die Autoradiographie eines Salat- bzw. Bohnenblattes zeigt (Abb. 4), sind beim Perylen scharf begrenzte, punktförmige Anhäufungen von Radioaktivität zu erkennen, die darauf hindeuten, daß die Chemikalie infolge ihrer starken Adsorbierbarkeit am Boden in praktisch unveränderter Form (wie bei der Applikation auf die Blattoberfläche gelangt) vorliegt. Die häufig auf den Autoradiographien erkennbaren isolierten Schwärzungen neben der Blattflächen sind auf Bodenpartikel mit adsorbiertem Perylen zurückzuführen, die zwar während der Versuchsdauer vom Regen nicht abgewaschen worden waren, aber doch nur lose anhafteten und bei den Manipulationen zur Gefriertrocknung-Präparation der Blätter teilweise wieder abgefallen waren.

Obwohl die punktförmige Verteilung der Radioaktivität auf den Blättern in Ansätzen auch bei anderen Chemikalien wie z.B. 2,4,5-T beobachtet wird, weist die Verteilung des Perylens Besonderheiten gegenüber allen anderen untersuchten Testchemikalien auf: die scharfe Begrenzung der Radioaktivität auf die applizierten Bodenpartikel sowie die

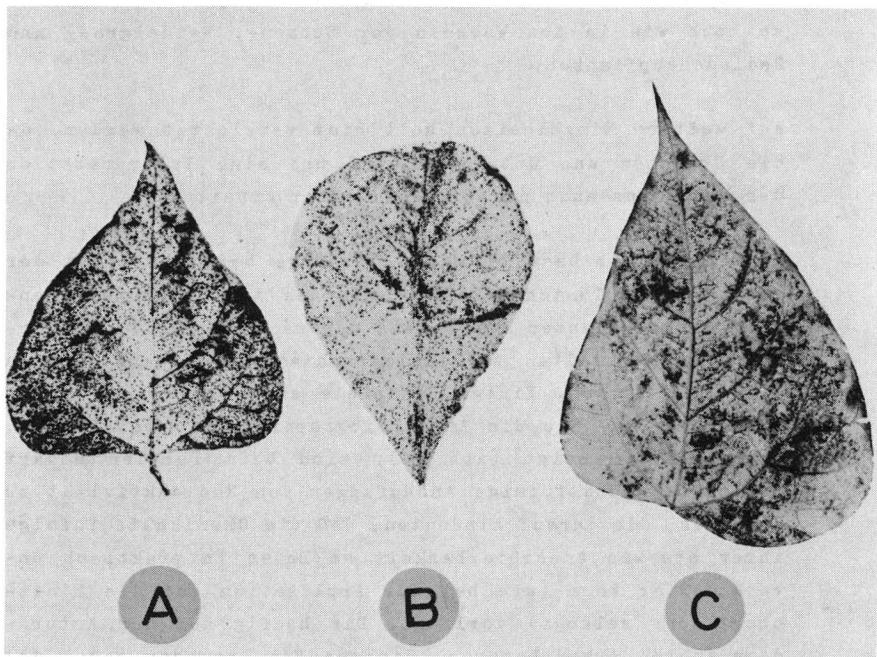


Abb. 4 Verteilung der Radioaktivität auf/in Salat- bzw. Bohnenblättern 30 Tage nach der Applikation von

A  $[^{14}\text{C}]$  Perylen (Bohnenblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 48 h)

B  $[^{14}\text{C}]$  Perylen (Salatblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 24 h)

C  $[^{14}\text{C}]$  2,4,5-T (Bohnenblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 24 h)

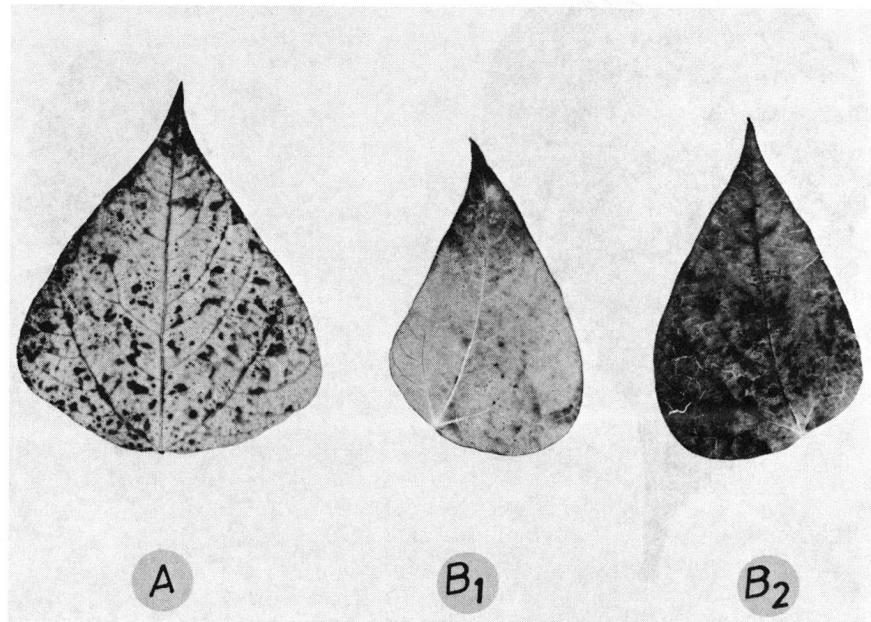


Abb. 5 Verteilung der Radioaktivität auf/in Bohnenblättern  
29 bzw. 30 Tage nach der Applikation von

A  $[^{14}\text{C}]$  DOP (Bohnenblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 18 h)

B<sub>1</sub>  $[^{14}\text{C}]$  DDT (Bohnenblatt-Unterseite; Film-Exp.-Zeit: 24 h)

B<sub>2</sub>  $[^{14}\text{C}]$  DDT (Bohnenblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 48 h)

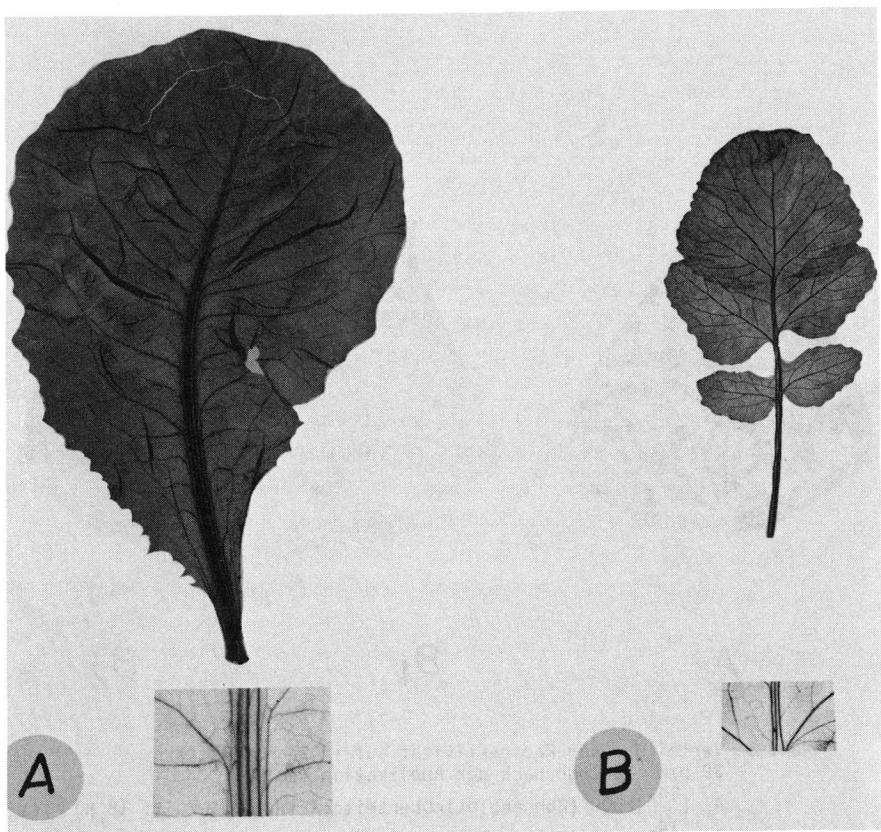


Abb. 6 Verteilung der Radioaktivität in Salat- bzw. Radieschenblättern  
33 bzw. 32 Tage nach der Applikation von  
A [ $^{14}\text{C}$ ] Phenol (Salatblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 96 h)  
B [ $^{14}\text{C}$ ] Anilin (Radieschenblatt-Oberseite; Film-Exp.-Zeit: 24 h)

Tatsache, daß weder in der Kutikula noch in den Leitbündeln nennenswerte Mengen an Radioaktivität zu erkennen sind. Beim 2,4,5-T, das ebenfalls einen großen Verteilungskoeffizienten Boden/H<sub>2</sub>O aufweist, im Gegensatz zum Perylen aber eine vergleichsweise hohe Wasserlöslichkeit besitzt, sind die Radioaktivitätsanhäufungen auf den Blättern ebenfalls deutlich erkennbar, jedoch in den Konturen verwaschener, und es ist - bei gleicher Belichtungszeit - eine deutliche Aufnahme von Radioaktivität in die Kutikula und in die Leitbündel festzustellen. Ob diese Aufnahme in das Blattinnere über die Wurzeln oder durch die Kutikula oder auf beiden Wegen erfolgt, wurde nicht untersucht.

Eine gewisse Tendenz zum Auftreten isolierter Schwärzungen wird auch noch bei DOP und DDT beobachtet (Abb. 5), nimmt jedoch parallel zur Adsorbierbarkeit am Boden ab. Bei beiden Substanzen ist jedoch - im Einklang mit ihrer geringen Wasserlöslichkeit und ihrer guten Fettlöslichkeit - nur eine erhöhte Verteilung in der Kutikula, jedoch kein Übergang in die Leitbündel zu beobachten.

Im Gegensatz zu den Substanzen, deren Verteilung sich in Abb. 4 und 5 widerspiegelt, waren bei den untersuchten Testchemikalien mit relativ geringer Adsorbierbarkeit und höherer Wasserlöslichkeit keine punktförmigen isolierten Schwärzungen in den Autoradiographien der Blattorgane mehr feststellbar. Wie am Beispiel des Phenols und Anilins in Abb. 6 gezeigt wird, ist vielmehr neben einer gleichmäßigen Verteilung der Radioaktivität in der Kutikula eine starke Aufnahme in die Leitbündel zu erkennen. Aufgrund der physikalisch-chemischen Eigenschaften von Phenol und Anilin ist dies zu erwarten. Die Aufnahme in das Blattinnere kann dabei auf zwei verschiedenen Wegen erfolgen: - über die Wurzeln (der Übergang aus der Bodenfeuchtigkeit auf die Kutikula der Wurzeln ist kinetisch völlig ungehindert, und der weitere Übertritt in die Leitbündel sollte ebenfalls relativ leicht ablaufen);

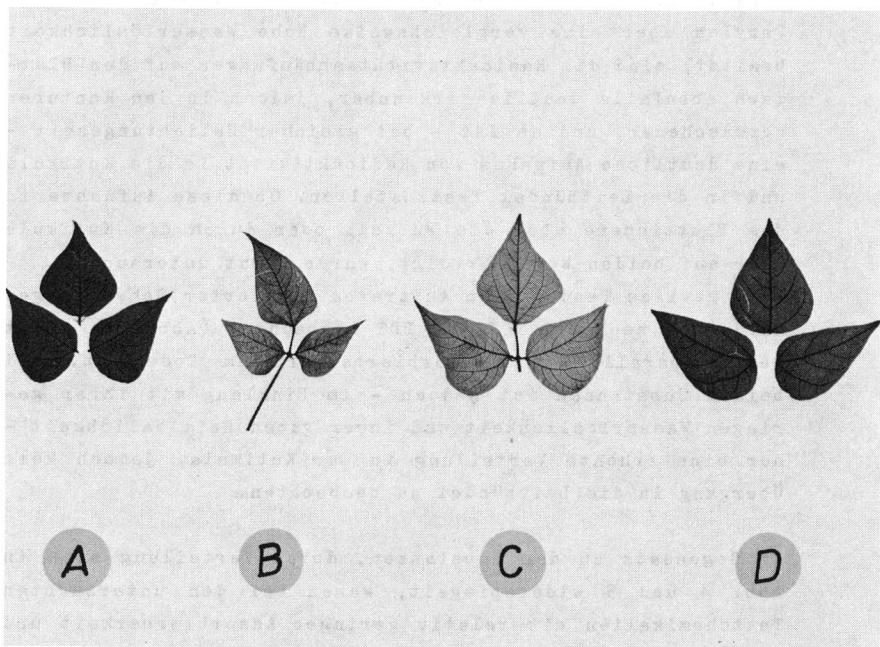


Abb. 7 Verteilung der Radioaktivität in jungen Bohnenblättern  
29 bis 33 Tage nach der Applikation von

- A  $[^{14}\text{C}]$  DOP (Blattunterseite; Film-Exp.-Zeit: 48 h)
- B  $[^{14}\text{C}]$  Phenol (Blattoberseite; Film-Exp.-Zeit: 96 h)
- C  $[^{14}\text{C}]$  PCP (Blattoberseite; Film-Exp.-Zeit: 96 h)
- D  $[^{14}\text{C}]$  2-Nitrophenol (Blattunterseite; Film-Exp.-Zeit: 192 h)

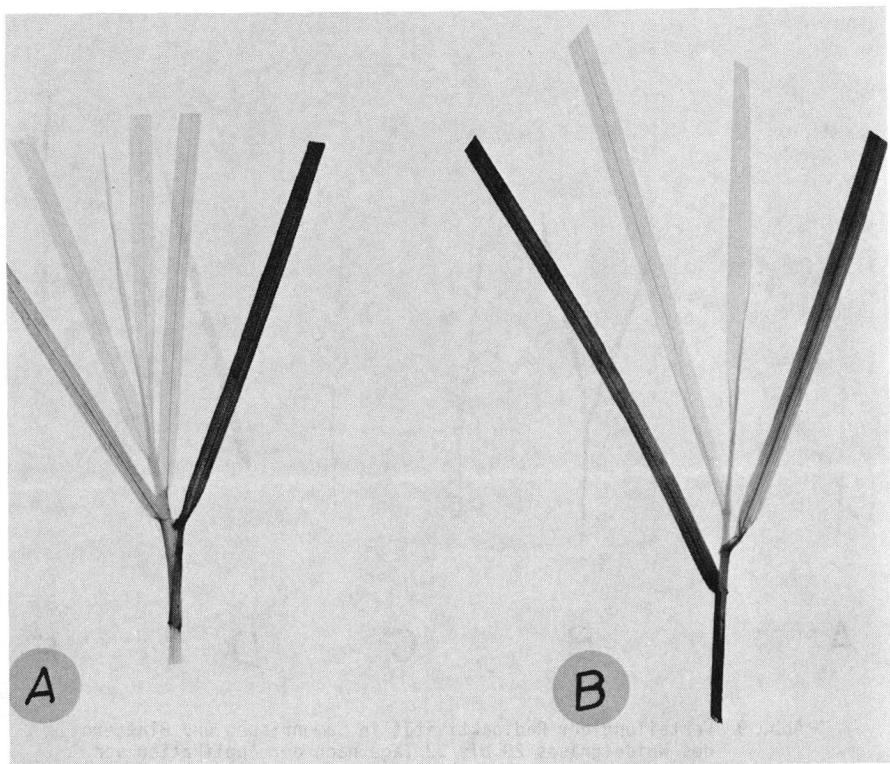


Abb. 8 Verteilung der Radioaktivität in unterschiedlich alten Grasblättern 32 Tage nach der Applikation von  
A [ $^{14}\text{C}$ ] Anilin (Film-Exp.-Zeit: 96 h)  
B [ $^{14}\text{C}$ ] 2-Nitrophenol (Film-Exp.-Zeit: 96 h)

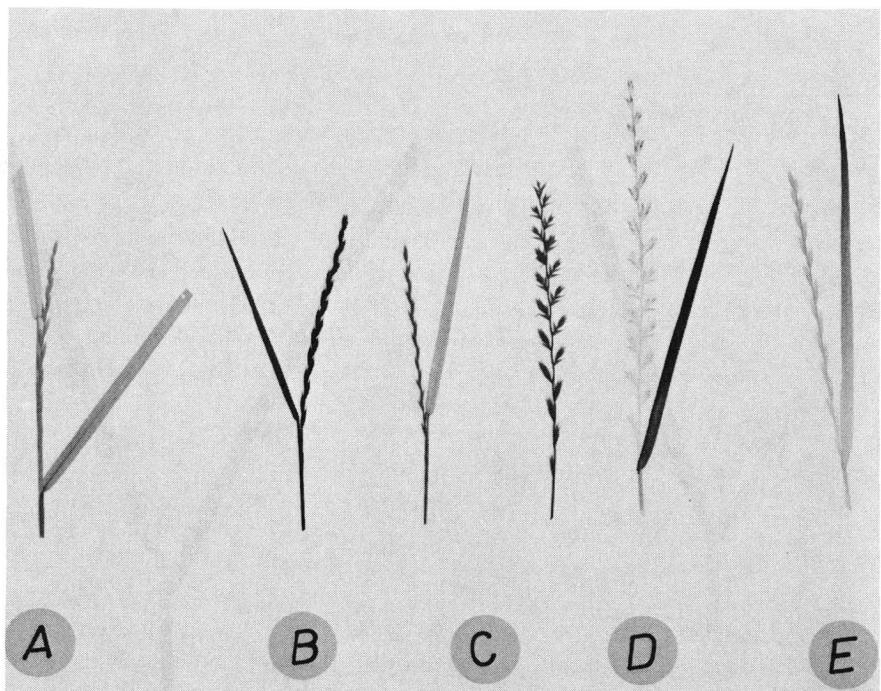


Abb. 9 Verteilung der Radioaktivität in Samenrispen und Blättern des Weidelgrases 29 bis 32 Tage nach der Applikation von  
 A  $[^{14}\text{C}]$  DOP (Film-Exp.-Zeit: 18 h)  
 B  $[^{14}\text{C}]$  PCP (Film-Exp.-Zeit: 96 h)  
 C  $[^{14}\text{C}]$  Anilin (Film-Exp.-Zeit: 96 bzw. 192 h)  
 D  $[^{14}\text{C}]$  DDT (Film-Exp.-Zeit: 192 h)  
 E  $[^{14}\text{C}]$  Tri (Film-Exp.-Zeit: 16 d)

- über die Blätter, da ein schneller Übergang aus der Applikationslösung durch den darin vorliegenden relativ hohen Anteil an gelöster Substanz und den langzeitigen Kontakt nach der Applikation begünstigt sein sollte.

Ähnlich gleichmäßige Verteilungen hoher Radioaktivitäten von Anilin, Phenol, DOP, PCP und 2-Nitrophenol ist auch - wie Abb. 7 zeigt - in jungen Blättern zu beobachten, die zum Zeitpunkt der Applikation noch gar nicht vorhanden waren. Hier kann die Aufnahme in dem beobachteten Ausmaß nur über die Wurzeln erfolgt sein, während die Aufnahme von  $^{14}\text{CO}_2$  (Abbauprodukt der Chemikalien im Boden) nur in untergeordnetem Maße dazu beigetragen haben dürfte. Immerhin ist - wie aus Abb. 8 hervorgeht - insbesondere bei Gräsern deutlich zu erkennen, daß ältere Blätter ein deutlich höheres Radioaktivitätslevel aufweisen als die nachwachsenden.

Abb. 9 zeigt, daß auch die Samenrispen des Weidelgrases, die zur Zeit der Applikation noch nicht gebildet waren, deutliche Konzentrationen an Radioaktivität aus den verschiedensten Testchemikalien aufgenommen hatten. Selbst beim DDT zeigt sich eine merkliche Schwärzung auf der Autoradiographie, die allerdings deutlich schwächer ist als die des benachbarten Blattes. Bei längerer Expositionszeit ist selbst in den Rispen aus dem Versuch mit dem leichtflüchtigen Trichloräthylen noch Radioaktivität nachweisbar.

Ähnliche Beobachtungen wurden auch bei Gefrierschnitten der Bohnenhülsen gemacht, die ebenfalls zur Zeit der Applikation noch nicht gebildet waren (Abb. 10).

Autoradiographien von Radieschenquerschnitten (Abb. 11) zeigen schließlich, daß sich die Radioaktivitäten wasserlöslicher Substanzen wie Anilin, Phenol, 2-Nitrophenol oder  $\text{HgCl}_2$  in den Leitbündeln insbesondere der Außenwand konzentriert, während beim Versuch mit Perylen kein Über-

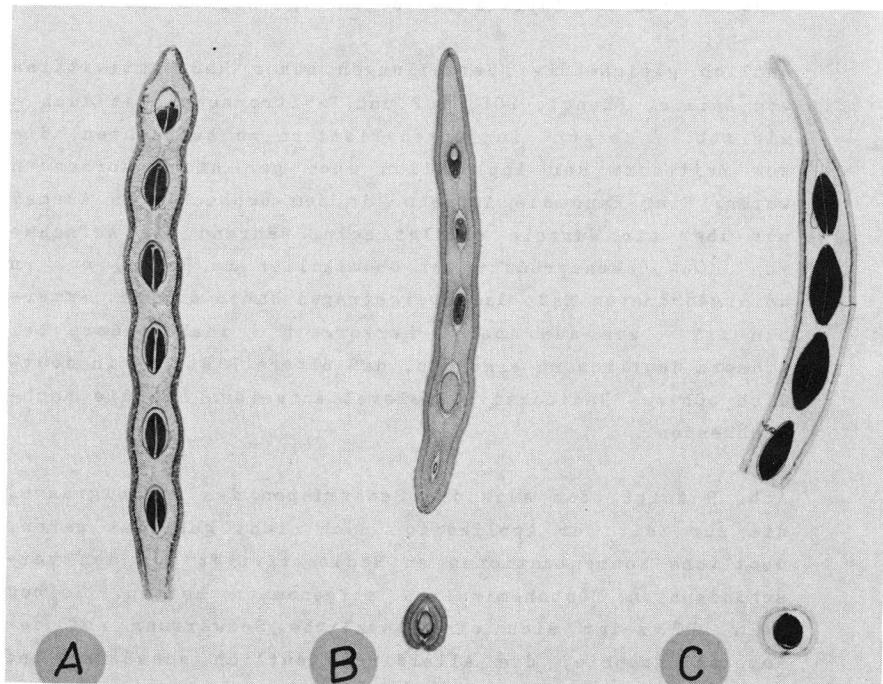


Abb. 10 Verteilung der Radioaktivität in Bohnenhülsen  
30 bzw. 32 Tage nach der Applikation von  
A  $[^{14}\text{C}]$  PCP (Hülsenlängsschnitt; Film-Exp.-Zeit: 192 h)  
B  $[^{14}\text{C}]$  Anilin (Hülsenlängsschnitt u. -querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 192 h)  
C  $[^{14}\text{C}]$  Tri (Hülsenlängsschnitt u. -querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 67 d)

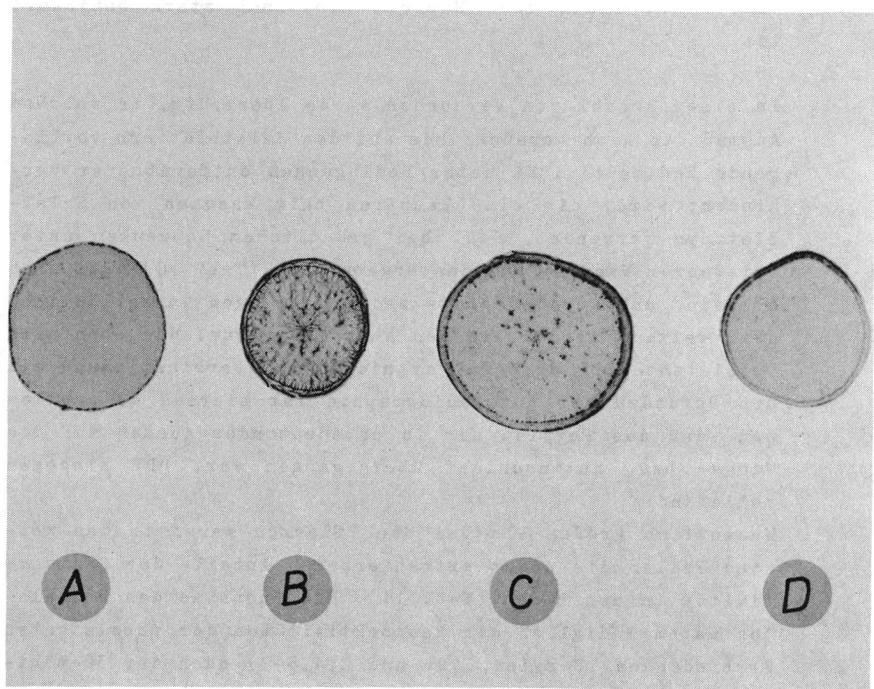


Abb. 11 Verteilung der Radioaktivität in Radieschen  
30 bis 33 Tage nach der Applikation von

- |                                   |                                       |
|-----------------------------------|---------------------------------------|
| A $[^{14}\text{C}]$ Phenol        | (Querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 96 h)   |
| B $[^{14}\text{C}]$ 2-Nitrophenol | (Querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 192 h ) |
| C $[^{14}\text{C}]$ Anilin        | (Querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 192 h ) |
| D $^{203}\text{HgCl}_2$           | (Querschnitt; Film-Exp.-Zeit: 192 h ) |

tritt von Radioaktivität ins Innere der Radieschen feststellbar war. Diese Beobachtung zeigt erneut, daß der Übergang dieser Substanz vom Boden auf die Pflanzenoberfläche (ob Blatt oder Wurzel) kinetisch stark behindert ist.

In einer Anzahl von Versuchen wurde überprüft, in welchem Ausmaß die nach Versuchsende auf den Salatblättern vorliegende Radioaktivität unter Bedingungen entfernt oder vermindert wird, die eine Hausfrau beim Waschen von Salatblättern verwendet, d.h. bei gründlichem Schwenken unter fließendem Wasser. Aus den Ergebnissen (Tab. 10) läßt sich ablesen, daß Perylen trotz seiner geringen Wasserlöslichkeit weitaus am leichtesten abwaschbar war, das ebenfalls persistente DDT dagegen gar nicht. In Übereinstimmung mit den Befunden der Autoradiographie ist hieraus zu schließen, daß das Perylen nur in unbedeutendem Ausmaß auf die Wachs- bzw. Kutinschicht übergegangen war, DDT hingegen vollständig.

Wesentlich größer als bei den Pflanzen waren in den meisten Fällen die nicht extrahierbaren Anteile der Radioaktivität in den Böden (Tab. 11). Mit Ausnahme des Phthalates waren lediglich die Radioaktivitäten der persistenten Verbindungen (Perylen, DDT und 2,4,5-T) nach der 30-tägigen Versuchsdauer noch überwiegend extrahierbar.

Bei 10 Versuchen wurden die im Boden vorgefundenen Regenwürmer isoliert und getrennt untersucht bzw. dem Institut für Angewandte Zoologie der Universität Bonn (Prof. Kneitz) für weitere Untersuchungen zur Verfügung gestellt. Durch den geringen Masse- und Volumenanteil der Regenwürmer im Kompartiment Boden spielt die Bindung der Substanzen in der Wurmbiomasse für die absolute Verteilung der Chemikalien kaum eine Rolle. Vergleicht man jedoch die spezifischen Radioaktivitäten der Würmer (Tab. 12) mit denen der Erdschichten, in denen sie gefunden wurden, so

Tab. 10: Einfluß eines Waschvorganges auf die Radioaktivität von Salatblättern nach 30-tägiger Einwirkung  $^{14}\text{C}$ -markierter Testchemikalien

Testchemikalie	Spezifische Radioaktivität	
	von Salatblättern ungewaschen	gewaschen
Perylen	2,05	0,41
4-Nitrophenol	0,45	0,31
DDT	0,76	0,76
DOP	0,98	0,98
PCP	0,59	0,33
$\text{HgCl}_2$	1,95**)	1,67**)
Phenol	0,78	0,28
2-Nitrophenol	0,14	0,15
Anilin	0,39	0,34
Tri	0,071	0,071
Toluol	0,011	0,017

\*)  $\mu\text{Ci}$  pro g Frischgewicht

\*\*)  $\times 10^6$  [cpm/g]

Tab. 11: Extrahierbare und gebundene Anteile der applizierten Gesamtradioaktivität im Erdboden nach Versuchsende

Applizierte Testchemikalie	Radioaktivität im Boden	
	extrahierbar	gebunden
Perylen	47,38	2,28
2,4,5-T	62,54	18,78
4-Nitrophenol	4,74	35,47
DDT	61,15	1,57
DOP	23,67	6,87
PCP	12,47	37,61
HgCl <sub>2</sub>	6,00	51,11
Phenol	1,83	22,30
2-Nitrophenol	2,61	24,82
Anilin	5,44	32,88
Tri	0,55	1,59
Toluol	0,19	1,98

Tab.12: Vergleich der spezifischen Radioaktivitäten einzelner Bodenschichten mit denen der darin vorgefundenen Regenwürmer

Boden- schicht Nr.	Spezifische Radioaktivität [Ci/kg]									
	a) der Regenwürmer (Maximal- und Minimalwerte)	b) der entsprechenden Bodenschichten (Mittelwerte)								
1 a) 1-281 b) 88	a) 2087-24320	a) 163-15806	b) 98	b) 85	b) 46	a) 2-800 b) 30	a) 106-1750 b) 55	a) 304-321 b) 2,1	a) 55-261 b) 3,6	
2 a) 8-23 b) 11	a) 7440-20750	a) 10970	a) 5390-34100	a) 8132-49500	a) 4,1	a) 1-324 b) 5,6	a) 129-6134 b) 12	a) 457 b) 0,95	a) 6-59 b) 0,82	
3 a) 0,5 b) 4,6	a) 802-16770	a) 44-478	a) 425-32450	a) 1854-25000	a) 1,2	a) 2-152 b) 2,0	a) 5-3505 b) 1,0	a) 523 b) 0,08	a) 6-32 b) 0,35	
4 a) 1 b) 3,0	a) 3914-23140	b) 25	a) 479-50650	a) 99-1412	b) 1,3	a) 8-165 b) 0,59	a) 102-766 b) 0,78	a) 10-64 b) 0,07	a) 1-24 b) 0,19	
5 a) 8781-16600 b) 14	a) 6395-28260	a) 840-84150	a) 1-391 b) 1,4	a) 0,40	a) 0,60	a) 0,3 b) 0,16	a) 98-2716 b) 0,07	a) 81 b) 0,041	a) 2-49 b) 0,041	
6 a) 0,5-0,6 b) 0,27	a) 2285-59142 b) 11	a) 32-19000	a) 52-10400	a) 1,1 b) 0,40	a) 0,30	a) 3-508 b) 0,26	a) 6-1595 b) 0,26	a) 13-31 b) 0,04	a) 2-105 b) 0,042	
7 a) 0,2-0,4 b) 0,06	a) 4566-21525 b) 3,2	a) 2827	a) 3-13570	a) 0,81	a) 0,34	a) 6-425 b) 0,16	a) 9-638 b) 0,09	a) 15-24 b) 0,054	a) 1-88 b) 0,024	
8		a) 3023-32160	a) 73-9460	a) 0,76	a) 0,23	a) 3-1516 b) 0,09	a) 1-886 b) 0,09	a) 13-31 b) 0,04	a) 1-22 b) 0,024	
9		a) 27-63	a) 3-76	a) 0,70	a) 0,10	a) 3-76 b) 0,07	a) 667 b) 0,09	a) 4-21 b) 0,02	a) 15-26 b) 0,020	
10 a) 34 b) 0,19	a) 25-52290	a) 4,0	a) 3-2671 b) 0,09	a) 4,0 b) 0,06						

erkennt man eine substanzspezifische Akkumulation im tierischen Gewebe, die tendenziell mit der Tiefe zunimmt, im einzelnen aber stark voneinander abweichende Werte annimmt. Diese Abweichungen wie auch die Zunahme der relativen Anreicherung mit der Bodentiefe ist vermutlich eine Folge der lebhaften Ortsveränderung der Tiere, die sich je nach Bodenfeuchte in unterschiedlichen Tiefen aufhalten und nach Aufnahme der Radioaktivität in den oberen Bodenschichten wieder in größere Tiefe zurückkehren.

Durch die enge Kopplung der Regenwürmer mit den Dekompositionsvorgängen in unseren Ökosystemen und ihre zentrale Stellung in systemspezifischen Nahrungsnetzen ist eine nähere Untersuchung derartiger Zusammenhänge von Bedeutung. Weitere Einzelheiten, die über den Rahmen unserer Zielsetzung hinausgehen, werden jedoch an anderer Stelle ausführlicher dargestellt<sup>5)</sup>.

In Teil 3 der Publikation wird überprüft, inwieweit die bisher publizierten Verteilungsmodelle zur Beschreibung und Interpretation der hier experimentell ermittelten Verteilungsmuster der Testchemikalien geeignet sind, und ein Verteilungsmodell vorgestellt, das die Kinetik der Transport- und Abbauprozesse der Chemikalien in einem Ökosystem berücksichtigt.

In Teil 4 der Publikation werden die Parameter dieses kinetischen Modells (Diffusions-, Verteilungs- und Stoffübergangskoeffizienten sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprozesse) an die experimentell ermittelten Verteilungsdaten angepaßt. Dabei wird sowohl der Abtransport von Radioaktivität in Form der intakten Teststoffe bzw. ihrer Folgeprodukte mit der Luft als Funktion der Zeit als auch die Abnahme der Radioaktivitätskonzentration im Boden als Funktion der Tiefe dargestellt.

Danksagung:

Für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeiten danken wir Frau G. Bittorf, Herrn R. Kröhn, Frau B. Kurth, Herrn U. Möller und Herrn B. Fourcade.

#### 4. Literatur

1. Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 1: Problemstellung, Versuchsziel und -vorbereitungen, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
2. Figge, K., J. Klahn, Die Pflanzenstoffwechselbox, GIT Fachz. Lab. 26, 680-685 (1982).
3. Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 4: Anpassung und Anwendung des kinetischen Verteilungsmodells, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
4. Cappel, A., M. Kalb, Das Klima von Hamburg, Berichte des Deutschen Wetterdienstes Nr. 141, Band 18 (1976).
5. Kühle, J.C., Angewandte Zoologie, Universität Bonn, Veröffentlichung in Vorbereitung.

## Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten terrestrischen Ökosystem

### Teil 3:

Verteilungsmodelle, ihre Bewertung und Fortentwicklung aufgrund der ermittelten Verteilungsmuster

*J. Klahn, K. Figge und J. Koch*

#### Zusammenfassung

Ein Aspekt bei der Beurteilung der Gefährlichkeit einer Chemikalie ist ihre Verteilung auf die verschiedenen für das Leben wichtigen Bereiche der Natur, nachdem sie - beabsichtigt oder unbeabsichtigt - in die "Umwelt" eingetreten ist.

In diesem Berichtsteil werden einige der heute am meisten diskutierten Modelle zur Berechnung dieser Verteilung vorgestellt und ihren Strukturmerkmalen entsprechend klassifiziert. Es wird geprüft, inwieweit sie zur Beschreibung und Interpretation derjenigen Verteilungsmuster geeignet sind, die nach gezielter Einbringung von Chemikalien in ein standardisiertes, terrestrisches Ökosystem beobachtet wurden. Eine große Anzahl der hier diskutierten Modelle ist infolge der ihnen zugrunde liegenden Voraussetzungen gar nicht oder nur teilweise auf diese Verteilungsversuche anwendbar. Es zeigt sich, daß besonders wegen der vergleichsweise geringen Geschwindigkeit der Ausgleichsprozesse im Boden ein den Versuchsbedingungen angepaßtes orts- und zeitabhängiges Modell herangezogen werden muß, das die Kinetik der Transport- und Abbauprozesse innerhalb dieses Kompartmenten angemessen berücksichtigt.

Die grundlegenden Annahmen dieses neuen Modells, ihre Umformung in mathematische Beziehungen und die das Verteilungsmuster darstellenden Endformeln werden mitgeteilt. Weiterhin wird gezeigt, wie das Modell zu erweitern ist, wenn Verteilungen beschrieben werden sollen, die unter nicht-standardisierten Bedingungen auftreten.

Als Endergebnis der Modellanalyse wird vorgeschlagen, an Stelle der heute offenbar favorisierten Kompartimentalisierungsmodelle in Zukunft Modelle zu entwickeln, die sich in ihrem Anwendungsbereich auf bestimmte, gezielt ausgewählte Umweltszenarios beschränken. Diese hätten den Vorteil, realitätsnäher und auch überprüfbarer als die meisten der heute existierenden Modelle zu sein.

## Distribution of Chemicals in a Standardised Terrestrial Ecosystem

Part 3: Distribution models, their evaluation and continued development based on experimentally determined distribution patterns

J. Klahn, K. Figge, J. Koch

### Summary

One aspect for evaluation of the hazard posed by a chemical is its distribution among the various compartments of nature after it has been introduced intentionally or unintentionally in the environment. In order to predict this distribution, different mathematical models have been developed.

In the present contribution, several distribution models which are being currently discussed to a maximum extent will be introduced in brief and their structural characteristics classified accordingly. The extent to which they are suitable for describing and interpreting those distribution patterns which have been observed after intentional introduction of selected chemicals in a standardised, terrestrial ecosystem is examined. A large number of the models discussed here is not suitable for these distribution trials, due to the assumptions on which they are based. Others could only reproduce selected partial results correctly. It was found that particularly due to the comparatively low velocity of equilibration processes in soil, a model should be selected which is adapted to the experimental conditions and is dependent on time and location, so that the kinetics of transport and degradation processes within these compartments are considered sufficiently.

The basic assumptions of this new model, their transformation into mathematical relationships and the final formulae which represent the distribution pattern of a chemical have been described. Moreover, it has been shown how the model can be extended when distributions which occur under non-standard conditions have to be described.

As final result of the model analysis it is proposed that instead of the currently popular distribution models, such models should be developed in future which are limited in their sphere of application to particular, in their structural conditions known environmental sceneries. These distribution models would have the advantage of being closer to reality and easier to verify than most of the models in current existence.

## 1. Einleitung

Im Teil 2 dieser Berichtsreihe<sup>1-3)</sup> wurde über die experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster ausgewählter Testchemikalien<sup>2,4,5)</sup> in einem terrestrischen Standardökosystem berichtet. Wie bereits im Berichtsteil 1 dargestellt, war es u.a. das Ziel dieser Untersuchungen, die experimentelle Grundlage für die Bewertung der verschiedenen in der wissenschaftlichen Diskussion befindlichen Verteilungsmodelle für Chemikalien zu schaffen. Im vorliegenden Berichtsteil 3 wird nun diese Bewertung vorgenommen. Bei der kritischen Analyse eines einzelnen Modells sind unseres Erachtens die Antworten auf folgende Fragen von besonderem Gewicht:

- Werden die unter standardisierten Versuchsbedingungen experimentell bestimmten Verteilungsmuster durch das Modell richtig beschrieben?
- Welche Voraussagen über die Verteilung von Chemikalien in einer nicht standardisierten Umwelt macht das Modell?
- Wie ist die Zuverlässigkeit dieser Voraussagen einzuschätzen?

Wir werden zunächst eine Übersicht über existierende Verteilungsmodelle geben und die Möglichkeit ihrer Anwendung auf die von uns gemessenen Verteilungsmuster<sup>1)</sup> diskutieren. Dabei wird sich herausstellen, daß zur Beschreibung dieser Verteilungsmuster ein spezielles kinetisches Modell herangezogen werden muß, das in der Literatur bisher noch nicht betrachtet wurde. Wir werden dieses Modell am Ende dieses Berichtsteils entwickeln, während seine Anwendung zur Analyse und Interpretation der von uns gemessenen Verteilungsmuster dem nachfolgenden Teil 4<sup>3)</sup> vorbehalten

bleibt. Schließlich werden die Konsequenzen untersucht, die sich aus der Bestätigung unseres Modells für die Voraussage der Verteilung von Chemikalien in einer realen, nicht standardisierten Umwelt ergeben.

## 2. Grundlegende Bemerkungen zum Begriff "Verteilungsmodell"

### 2.1. Universelle und spezielle Verteilungsmodelle

Die Güte eines mathematischen Modells, das ein Geschehen in der Natur beschreiben soll, lässt sich nicht allgemein, sondern nur in bezug auf definierte Aspekte des zu beschreibenden Vorgangs beurteilen. Gerade hinsichtlich der Modelle zur Beschreibung der Verteilung von Chemikalien in der Umwelt - meistens kurz als Verteilungsmodelle bezeichnet - gibt es sehr verschiedene Vorstellungen darüber, was solche Modelle leisten sollten. Je nach dem als Maßstab zugrunde gelegten Anforderungsprofil wird das Urteil darüber, ob ein bestimmtes Modell geeignet ist oder nicht, verschieden ausfallen. Diese Vielfalt der Vorstellungen ist einer der Gründe dafür, daß es so viele verschiedene Modelle gibt: Modelle werden ja in der Regel angesichts einer definierten Problemstellung entwickelt und können daher naturgemäß nicht ohne weiteres für andere als die ursprünglich intendierten Zwecke benutzt werden.

Es kann kein "universell gültiges" Verteilungsmodell geben. Obwohl die Vorstellung von einem Universalmodell sicher immer wieder Spekulationen über den besten Weg zu seiner Realisierung anregen wird, wird es ein Trugbild bleiben müssen; es ist ebenso utopisch wie zum Beispiel eine Formel, mit der das Eintreten beliebiger, durch Naturgesetze oder menschliches Handeln bestimmter Vorgänge auf der Erde vorausgesagt werden könnte. Jedes Modell verdankt seine Existenz vor allem den - oftmals nicht explizit genannten - Einschränkungen, die sei-

nen Anwendungs- und Gültigkeitsbereich definieren. Viele Verteilungsmodelle sind deshalb nur auf eine in bestimmter Weise strukturierte Umwelt, auf eine bestimmte Klasse von Chemikalien, auf eine bestimmte Art des Einbringens der Chemikalie in die Umwelt oder unter sonstigen einschränkenden Voraussetzungen (z.B. über die Kinetik der Verteilungs- und Abbauprozesse) anwendbar; andere beschränken sich auf die Beschreibung von Teilaспектen wie z.B. den Stofftransport vom Boden in die Luft, in die Pflanzen oder in das Sickerwasser hinein. Gerade wenn ein Modell dem speziellen Zweck, für den es entwickelt wurde, besonders gut gerecht wird, ist nicht zu erwarten, daß es ebenso gut zur Beschreibung völlig anderer, ursprünglich im Rahmen des Modells nicht betrachteter Vorgänge geeignet ist - wenn es überhaupt darüber Aussagen macht. Wird umgekehrt der intendierte Anwendungsbereich eines Modells bei seiner Aufstellung zu wenig spezifiziert, so werden nicht mehr alle im Rahmen des nur ungenau definierten Anwendungsbereichs möglichen und für das Verteilungsgeschehen potentiell relevanten Aspekte erfaßt und im Modell genügend berücksichtigt, so daß ein solches Modell den sinnvollerweise zu stellenden Anforderungen überhaupt nicht genügen kann.

## 2.2. Definition des Begriffs "Verteilungsmodell"

Weitgehende Übereinstimmung dürfte darüber bestehen, daß ein Verteilungsmodell die Ausbreitung eines chemisch einheitlichen Stoffes auf die für das Leben im weitesten Sinne wichtigen Bereiche der Erde - üblicherweise zusammenfassend als "Umwelt" bezeichnet - nach erfolgtem Eintritt in einen oder mehrere dieser Bereiche beschreiben soll. Das Modell soll darüber hinaus bei Kenntnis der Modellparameter auch zuverlässige Voraussagen über die Verteilung ermöglichen.

Diese "Definition" gibt trotz oder gerade wegen ihrer mannigfachen Unschärfen ziemlich genau das wieder, was gemeinhin von einem Verteilungsmodell erwartet wird. Zweifellos ist es aber nicht möglich, auf dieser Grundlage ein mathematisches Modell zu entwickeln. Vielmehr sind zuvor eine Reihe von Präzisierungen einzuführen, welche die verwendeten Begriffe definieren und einer mathematischen Fassung zugänglich machen. Jede Definition hat aber eine "Abgrenzung", d.h. eine Einschränkung des Anwendungsreichs des entstehenden Modells zur Folge, die uns einen Schritt weiter weg führt von der - allerdings nicht realisierbaren - Allgemeingültigkeit und die oft einer Vereinfachung der Wirklichkeit entspricht. Dieser Prozeß der Abgrenzung ist - wie man auch zu ihm stehen mag - jedenfalls notwendig. Je geschickter diese Abgrenzung betrieben wird, desto realitätsnäher und mathematisch einfacher wird das Modell ausfallen. Beide Ziele - Realitätsnähe und Einfachheit - stehen oft in Konkurrenz zueinander; die "Güte" eines Modells sollte dementsprechend danach beurteilt werden, inwieweit es gelungen ist, sie miteinander zu vereinbaren.

### 2.3. Möglichkeiten der Präzisierung der verwendeten Begriffe

Wir wollen nun einige der im vorigen Abschnitt verwendeten Begriffe hinsichtlich der Möglichkeit einer Präzisierung untersuchen. Der Begriff "Ausbreitung" legt die Fragen nahe: Von wo aus, wie und wann? Keineswegs kann man voraussetzen, daß sich die Verteilung unabhängig vom Ort und vom zeitlichen Verlauf des Eintrags einstellen wird. Ebenso selbstverständlich scheint es uns zu sein, daß die Art des Eintrags einer Chemikalie (z.B. als Dampf, als gelöste Substanz oder adsorbiert an Staubpartikel) einen entscheidenden Einfluß auf die nachfolgenden Transportvorgänge hat. Welche Transportgleichungen auch immer zur korrekten Beschreibung der Verteilungsprozesse herangezogen werden

mögen, eins steht fest: Je nach Spezifikation des Eintritts der Chemikalie in die Umwelt wird man zu unterschiedlichen mathematischen Beschreibungen des Gesamtvergangs gelangen. Die Hoffnung, daß die resultierenden Verteilungsmuster in irgendeiner Hinsicht übereinstimmen, wäre rein spekulativ. Es sei denn, es könnten aus den zugeordneten mathematischen Modellen entsprechende Relationen zwischen ihnen abgeleitet werden. Auch wäre es völlig verfehlt, einige dieser Modelle gegenüber den jeweils anderen als "richtiger" anzusehen. Die Tatsache etwa, daß einzelne Modelle in gewissen Grenzfällen (z.B. im stationären Fall) übereinstimmen, ist solange kein Argument für die besondere Relevanz eines solchen Grenzfalls, als unbekannt ist, wie lang die Zeit bis zur Annäherung der Verteilung an die Grenzverteilung ist.

Auch der nächste in der Definition des Begriffs "Verteilungsmodell" auftretende Terminus "chemisch einheitlicher Stoff" bedarf der Erläuterung. Liegt zu Beginn des Verteilungsvorgangs tatsächlich ein solcher vor, so braucht das nicht für alle Zeiten zu gelten. Falls der Stoff nicht persistent ist, entstehen aus ihm im Lauf der Zeit meistens infolge von Umwelteinflüssen Folgeprodukte. Entweder hat man sich bei der Betrachtung der Verteilung nur auf den ursprünglichen Stoff zu beschränken (die Gesamtzahl des einmal in die Umwelt eingetretenen Stoffes nimmt dann infolge des Abbaus kontinuierlich ab), oder man schließt einzelne oder alle Folgeprodukte in die Modellbetrachtung mit ein. Dann müssen den Folgeprodukten vernünftigerweise eigene Verteilungsmuster zugeordnet werden. Ein mittlerer Weg wäre z.B. die Betrachtung der Verteilung eines hypothetischen Ersatzstoffes, dessen Moleküle mit allen Molekülen des ursprünglichen Stoffes einschließlich seiner Abbauprodukte identifiziert werden. Es liegt auf der Hand, daß der jeweils differenziertere Ansatz auch ein komplexeres Verteilungsmodell erfordert, das zudem noch stark vom

Abbaumechanismus abhängt und somit von vornherein einen engen Anwendungsbereich haben wird. Zusätzlich gilt auch hier wieder die schon früher getroffene Feststellung, daß bestimmte Annahmen (z.B. über die Stationarität des Verteilungs- und Abbaugeschehens) wohl zu entscheidenden Vereinfachungen, jedoch im allgemeinen auch zu einer größeren Realitätsferne des Modells führen werden.

Schließlich möchten wir noch einige Anmerkungen zum Begriff "Umwelt" machen. Die uns interessierenden Verteilungsvorgänge laufen in dem durch diesen Terminus definierten räumlichen Teilbereich unserer Erde ab. Nach naturwissenschaftlichen Maßstäben ist die Definition "für das Leben im weitesten Sinn wichtiger Bereich der Erde" sehr unvollkommen und nicht geschützt gegen willkürliche Interpretation; eine die "Umwelt" von anderen Teilen der Natur abschließende Grenzfläche ist tatsächlich überhaupt nicht zu erkennen. So bleiben z.B. Bodenschichten, die tiefer als etwa 10 cm liegen, in heute oft diskutierten Verteilungsmodellen unberücksichtigt<sup>6,7,8)</sup>, obwohl durch diese Definition die eventuelle Kontamination von (viel tiefer liegenden) Trinkwasserreservoirs durch in die Umwelt gelangte Chemikalien a priori von der Betrachtung ausgeschlossen wird. Weiterhin bleibt meistens unklar, ob und ggf. wie die für das menschliche Leben besonders wichtigen, durch zivilisatorische Aktivität umgestalteten Teile der Natur (bebaute Flächen usw.) in den Modellen repräsentiert sind. Fast noch weitreichender scheint uns der Tatbestand zu sein, daß die Umwelt nur sehr bedingt als ein System homogener Phasen im Sinn der physikalischen Chemie (sog. Kompartimente) angesehen werden kann, deren Eigenschaften sich an den Phasengrenzen diskontinuierlich ändern. Diese Vorstellung macht jedoch den Kern wohl aller heute vorhandenen Verteilungsmodelle aus. Ihre Revision würde daher grundlegende Änderungen in fast allen dieser Modelle erforderlich machen, wenn nicht das Konzept eines

Verteilungsmodells, wie es heute existiert, überhaupt in Frage stellen. Wegen der offenkundigen Unzulänglichkeiten des Kompartimentskonzepts - besonders wenn es nur wenige Kompartimente (meistens Luft, Wasser, Boden und Biomasse) beinhaltet - ist gelegentlich versucht worden, der real vorhandenen Komplexität der Umwelt durch Einführung von Subkompartimenten Rechnung zu tragen. So können zum Beispiel im Wasser und in der Luft verschiedene Schichtungen<sup>9)</sup> sowie biotische Teilkompartimente<sup>10)</sup> unterschieden werden, im Erdboden Zonen unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung sowie ebenfalls biotische Teilkompartimente, in den Lebewesen selbst entsprechend ihrer Feinstruktur eine Fülle weiterer Kompartimente\*) usw. Ein Hinweis auf das Problem der Wettervorhersage mag aber genügen, um anzudeuten, wie schwierig selbst die Beschreibung von Transportvorgängen innerhalb eines noch relativ "einfach" strukturierten Kompartiments wie der Luft ist\*\*). Obwohl also die Zweifel daran, ob das Kompartimentskonzept wirklich zum Verständnis der Transportvorgänge in der Umwelt geeignet ist, durchaus berechtigt erscheinen, wird diese Diskussion vor dem Hintergrund des heutigen Standes der Umweltwissenschaft wohl zu keinem konstruktiven Ergebnis führen. Die Zweifel sind sicher berechtigt; wir stehen aber vor der Situation, zur Zeit keine Alternative zum Kompartimentskonzept zur Verfügung zu haben. Eine sinnvolle Strategie einer zukünftigen Modellentwicklung wird

---

\*) Es scheint uns kein Zufall zu sein, daß der Begriff "Kompartiment" in bestimmten Teilgebieten der Medizin, wie z.B. der Pharmakokinetik<sup>11)</sup>, offenbar weiter verbreitet ist als in der Umweltwissenschaft.

\*\*) Dies Beispiel zeigt im Übrigen auch deutlich, daß die Vorgänge in den einzelnen Kompartimenten i.a. nicht unabhängig voneinander sind und die gegenseitige Kopplung teilweise durch Prozesse bewirkt wird, die nicht mit einem Massentransport verbunden sind.

daher sein, den Begriff des Kompartiments weiterhin zu verwenden, jedoch von allen damit verbundenen Implikationen (insbesondere der Voraussetzung einer homogenen Struktur innerhalb der Kompartimente) möglichst wenig Gebrauch zu machen.

#### 2.4. Verfahren zur Entwicklung eines spezialisierten Verteilungsmodells

Das bisher Gesagte kann man dahingehend zusammenfassen, daß es ein "universelles" Verteilungsmodell nicht geben kann. Nachdem bestimmte - spezifizierende und vereinfachende - Annahmen über die Struktur des jeweils zu betrachtenden Umweltsegments, den Abbau der Chemikalie und die Art des Einbringens der Chemikalie in das Umweltsegment gemacht worden sind, kann man aus diesen Annahmen ein Verteilungsmodell ableiten, das aufgrund seiner Ableitung einem bestimmten Anwendungsbereich zugeordnet ist. Wenn trotzdem einige der in der Literatur vorgestellten Modelle die Eigenschaft der "Universalität" zu haben scheinen, so liegt das daran, daß ihnen so weitreichende Annahmen (wie z.B. die Stationaritätsannahme) zugrunde liegen, daß sich weitere, sonst der Spezifikation vorbehaltene Annahmen erübrigen. Da die in den explizit gemachten Annahmen enthaltenen Implikationen gelegentlich nicht sichtbar in Erscheinung treten, kommt einem solchen Modell nur scheinbar eine universellere Bedeutung als anderen zu. Sein Vorteil liegt in der aus seinen Annahmen folgenden einfachen mathematischen Struktur, nicht in einer besonders engen Korrelation mit experimentellen Befunden oder gar in der Übereinstimmung mit gesicherten Grundtatsachen der Umweltwissenschaft.

Unserer Ansicht nach ist es unvorteilhaft, die Entwicklung eines Verteilungsmodells durch zu weitreichende, allein durch Gründe der mathematischen Einfachheit motivierte

Modellannahmen entscheidend zu beschränken bzw. in eine bestimmte Richtung zu steuern, solange diese Modellannahmen nicht durch Experimente bestätigt sind. Nach unserer Ansicht sollte bei der Modellwahl nach folgenden bewährten Prinzipien vorgegangen werden:

- i) Formulierung einer idealisierten (vereinfachten) Version des Verteilungsvorganges unter Vernachlässigung seiner un wesentlich erscheinenden Aspekte.
- ii) Formulierung eines Systems mathematischer Beziehungen, die eine vollständige Beschreibung der idealisierten Version des Verteilungsvorgangs erlauben (in der Regel Differentialgleichungen, die die Naturgesetze repräsentieren, welche auf den idealisierten Vorgang anwendbar sind).
- iii) Ableitung von mathematischen Relationen aus diesen Beziehungen, die durch Experimente beobachtbare Meßgrößen miteinander verknüpfen (in der Regel sind diese Relationen orts- und/oder zeitabhängige Funktionen).
- iv) Vergleich der (nunmehr gezielt) ermittelten Meßgrößen mit den Voraussagen des mathematischen Modells nach Anpassung der Modellparameter. Die Zahl der verwendeten Meßwerte muß dabei wesentlich größer als die Zahl der Parameter sein. Bewertung der evtl. auftretenden Diskrepanzen.
- v) Falls die Bewertung nach Punkt iv) eine Revision der idealisierten Modellannahmen als erforderlich und sinnvoll erscheinen läßt, Durchführung dieser Revision mit dem Ziel einer besseren Annäherung des Modells an die experimentellen Befunde.

Der beschriebene Zyklus wird i.a. mehrfach durchlaufen, bis das Modell die experimentell ermittelten Verteilungsmuster befriedigend genau beschreibt. Das Modell bleibt jedoch von den explizit und implizit gemachten Voraussetzungen abhängig, die zu seiner Entstehung führten, und verliert demzufolge seine Zuverlässigkeit dann, wenn bei einem Verteilungsexperiment der Gültigkeitsbereich der Modellannahmen überschritten ist. Es wäre ein krasses Mißverständnis zu meinen, daß diese Feststellung ein negatives Urteil über Modelle überhaupt beinhaltet. Vielmehr ist unsere Feststellung lediglich eine andere Formulierung der Tatsache, daß ein Modell nur so realitätsnah wie die Auswahl der ihm zugrunde liegenden Annahmen sein kann.

Diese Überlegung unterstreicht noch einmal die Bedeutung, die der richtigen Auswahl der Modellannahmen zukommt. Sie erscheint uns ohne Anwendung des oben beschriebenen trial-and-error-Verfahrens, speziell also ohne den Hintergrund experimenteller Befunde, nicht möglich zu sein.

## 2.5. Berechnung von Verteilungen mit Hilfe von spezialisierten Modellen

Gelegentlich wird das Argument benutzt, infolge der Komplexität des Systems "Umwelt", speziell der großen und sicher niemals vollständig bekannten Zahl seiner internen Parameter, sei ein eingehendes Studium der Verteilungsvorgänge von Chemikalien in der Umwelt weder aussichtsreich noch hilfreich. Daher müsse man sich auf ein ganz einfaches Modell zurückziehen, das möglichst von allen Details der Verteilungsprozesse absehe und ein mittleres Verteilungsmuster mit Hilfe weniger Parameter zu berechnen gestatte. Diesem Argument wäre zuzustimmen, wenn sich beweisen ließe, daß die intendierte Berechnung in einem noch zu präzisierenden Sinn zuverlässig ist. Dieser Beweis kann jedoch auf "direktem" Wege, d.h. unter Umgehung des in

Kapitel 2.4. genannten Stufenverfahrens, gerade nicht geführt werden. Insbesondere lässt er sich nicht dadurch erbringen, daß man die Parameter eines Modells, dessen prinzipielle Eignung noch erst zu zeigen ist, an eine Auswahl von an verschiedenen Stellen der Erde gemessenen Konzentrationen einer Chemikalie anpaßt.

Betrachtet man andererseits zunächst spezialisierte Modelle, die für kleinere, repräsentative Ausschnitte der Umwelt gelten, so reduziert sich die große Zahl möglicher Modellparameter auf eine überschaubare Menge, und reproduzierbare experimentelle Verteilungsversuche werden durchführbar. Hat man erst einmal eine größere Anzahl solcher repräsentativer Umweltausschnitte mit den für sie charakteristischen Eintrittsweisen für Chemikalien (im folgenden Scenarios genannt) modellmäßig erfaßt, so sollte es möglich sein, unter Zuhilfenahme statistischer Überlegungen aus diesen Elementen ein umfassenderes Modell aufzubauen, das variabel genug wäre, um die Verteilung von Chemikalien in einer Vielzahl von realen Umweltsituationen abzuschätzen. Die Elemente dieses Modells wären dann nicht mehr Kompartimente, die, wie wir gesehen haben, aufgrund ihrer Konzeption durchaus in Frage gestellt werden können, sondern eben diese Scenarios. Ein weiterer Vorteil der beschriebenen Vorgehensweise wäre, daß die zu den einzelnen Scenarios entwickelten Modelle experimentell abgesichert wären, was man von den meisten der heute diskutierten Modelle nicht sagen kann (vgl. Kap. 3).

3. Übersicht über in der Literatur beschriebene  
Verteilungsmodelle

3.1. Literaturstudie

In Veröffentlichungen der OECD und auch nationaler Behörden, wie z.B. des Umweltbundesamtes, werden gelegentlich Verteilungsmodelle zitiert und deren Gebrauch mit Hilfe von Beispielen demonstriert<sup>12)</sup>. Dadurch kommt den solchermaßen hervorgehobenen Arbeiten zweifellos im Rahmen des Zulassungsverfahrens für neue Chemikalien<sup>13,14)</sup> eine besondere Bedeutung zu, was sich auch auf die z.Zt. besonders rege Diskussion über Verteilungsmodelle auswirkt. Die von uns beabsichtigte Bewertung der verschiedenen Modelle hat sich infolgedessen zunächst und hauptsächlich mit diesen Arbeiten zu befassen. Um aber auch andere, möglicherweise ebenfalls wertvolle Beiträge in unseren Überblick mit einbeziehen zu können, haben wir eine "on-line"-Recherche der Chemical Abstracts Datenbank durchgeführt. Im Rahmen dieser Recherche wurden alle Chemical Abstracts von 1977-1984, die auf die Suchstichworte chemicals, distribution, environment und prediction oder calculation oder estimation und test-flow-scheme (zusätzlich einige Autorennamen) ansprachen, auf ihre Aussagekraft hinsichtlich unserer Fragestellung untersucht. Nach Durchsicht der Abstracts und der relevanten Originalliteratur wurden die Arbeiten<sup>6-10,15-47)</sup> für die weitere Analyse verwendet.

3.2. Grundtypen der in der wissenschaftlichen Diskussion befindlichen Verteilungsmodelle

3.2.1. Bedeutung der mathematischen Struktur eines Modells

Die mit Hilfe der Literaturrecherche aufgefundenen Modelle erweisen sich in mehrfacher Hinsicht als durchaus verschieden strukturiert. Es wäre aber völlig verfehlt, sie

etwa nach einem eindimensionalen Schema auf einer Skala von "sehr gut" bis "völlig unzureichend" einordnen zu wollen. Ein solcher Versuch geht an der einfachen Tatsache vorbei, daß die Modelle, wie schon näher ausgeführt, für verschiedene Zwecke entwickelt wurden und dementsprechend auch von verschiedenen Voraussetzungen ausgehen. Man kann jedoch sinnvoll die Frage stellen, ob das jeweilige Modell denn auch dem beabsichtigten Zweck genügt. In diese Diskussion wollen wir nun eintreten.

Um innerhalb der Menge der Modelle eine gewisse Ordnung einzuführen, die später eine sachgerechte Bewertung erleichtern soll, wollen wir diese zunächst nach strukturellen Gesichtspunkten klassifizieren, wobei wir bewußt vom praktischen Verwendungszweck der Modelle absehen. Nur so lassen sich strukturell bedingte Verwandschaften wie auch Unterschiede zwischen den Modellen klar erkennen. Die Ordnungskriterien gehen von den (in den Originalarbeiten oft nicht besonders herausgearbeiteten) Voraussetzungen aus, die den Modellen zugrunde liegen, und die ihre mathematische Struktur bestimmen. Wir halten eine solche Klassifizierung aus folgendem Grund für empfehlenswert: Will man z.B. in einem gegebenen Modell ein ursprünglich betrachtetes Kompartiment gegen ein anderes austauschen, so genügt dazu das Ersetzen der für das alte Kompartiment relevanten Parameter durch die entsprechenden für das neue Kompartiment, sofern die sonstigen Voraussetzungen des Modells bei dieser Substitution unverändert bleiben. Soll jedoch z.B. im neuen Kompartiment die Ortsabhängigkeit einer Konzentration berechnet werden, während im alten Kompartiment voraussetzungsgemäß keine Konzentrationsgradienten auftraten, so muß das Modell in seinen Grundlagen geändert bzw. ein neues Modell herangezogen werden.

Hieraus ist zu entnehmen, daß allein die mathematische Struktur eines Modells (als direkte Folge der Modellannahmen) seinen Anwendungsbereich bestimmt, nicht dagegen die

physikalische Interpretation der Modellparameter (z.B. als bestimmte physikalisch-chemische Parameter, wie Verteilungskoeffizienten). Daß die zahlenmäßige Größe der Modellparameter das berechnete Verteilungsmuster entscheidend mitbestimmt, bleibt hiervon unberührt und stellt eine triviale Tatsache dar.

### 3.2.2. Klassifizierung der Modelle

Allen hier betrachteten Modellen ist gemeinsam, daß sie die universale Umwelt bzw. einen lokalen, repräsentativen Ausschnitt derselben als ein System verschiedener homogener Phasen im Sinne der physikalischen Chemie ansehen. In jedem dieser "Kompartimente" hat die betrachtete Chemikalie definierte, meistens von Kompartiment zu Kompartiment verschiedene Stoffeigenschaften. Weitere Stoffeigenschaften sind der Chemikalie in Verbindung mit den Grenzflächen zwischen den Kompartimenten zugeordnet. Die geometrische Anordnung der einzelnen Kompartimente zueinander ist für die meisten Modelle unwesentlich; lediglich die relativen Volumina der einzelnen Kompartimente sind wichtig. Wenn allerdings die geometrische Anordnung der Kompartimente wesentlich wird, hat dies in der Regel weitreichende Konsequenzen und führt i.a. zu erheblichen Komplikationen bei der mathematischen Ausformung des Modells. Wir führen nun folgende Klassifizierung ein:

#### I. Klassifizierung nach dem Grad der Stationarität der Austauschprozesse

I.1. Ungleichgewichte werden sowohl innerhalb der Kompartimente als auch an den Kompartimentsgrenzen zugelassen und ihre zeitliche Entwicklung durch das Modell beschrieben. Dieser Fall ist im Rahmen der eingangs genannten allgemeinen Festsetzungen der allgemeinste und infolgedessen mathematisch am

schwierigsten zu behandeln. Eine Unterklasse von I.1. ist dadurch ausgezeichnet, daß sie nur die zeitunabhängigen (stationären) Fälle umschließt.

I.2. Diese Klasse stellt eine andere Unterklasse von I.1. dar. Die Ausgleichsvorgänge innerhalb der Kompartimente werden als so schnell angenommen, daß dort keine Konzentrationsgradienten auftreten. Das Verhältnis der Konzentrationen in zwei verschiedenen Kompartimenten kann demgegenüber zeitabhängig sein; d.h., man setzt voraus, daß die Stofftransportprozesse über die Kompartimentsgrenzen hinweg in der Regel wesentlich langsamer verlaufen als innerhalb der Kompartimente. Obwohl diese Annahme etwas künstlich erscheint, wird sie vielfach zugrunde gelegt, da im Fall ihrer Verwendung recht einfache mathematische Beziehungen abgeleitet werden können.

I.3. In diese Klasse werden wir alle Modelle einordnen, die die Bedingungen von I.2. erfüllen und bei denen zusätzlich die Ausgleichsvorgänge an den Kompartimentsgrenzen keine Rolle spielen. Diese Modellklasse wird auch als Klasse der Gleichgewichtsmodelle bezeichnet.

## II. Klassifizierung nach dem Grad der Berücksichtigung der Abbaubarkeit.

Ein weiteres Klassifizierungskriterium ergibt sich aus der Abbaubarkeit vieler Chemikalien in der Umwelt. Je nach dem, ob in dem betrachteten Modell Abbauprozesse berücksichtigt werden oder nicht, sehen wir 2 Klassen vor.

### II.1. Ein Abbau der Chemikalie wird mit betrachtet.

## II.2. Die Chemikalie wird als persistent vorausgesetzt.

Selbstverständlich könnte man nach dem Mechanismus (formale Reaktionsordnung, Zahl der Reaktionsprodukte pro Reaktionsschritt, biotisch oder abiotisch usw.) sowie nach dem Ort des Abbaus weitere Differenzierungen vorsehen; wir halten das aber an dieser Stelle nicht für erforderlich. Erwähnt sei noch, daß wir aus mathematischen Gründen eine irreversible Adsorption einem Abbauschritt gleichstellen (s. 5.3.2.).

## III. Klassifizierung nach dem Ort des Eintritts der Chemikalie in die Umwelt.

III.1. Die Chemikalie trifft anfangs in unterschiedlicher Konzentration an vielen Orten mit der Umwelt zusammen. Die Anfangskonzentration kann demnach durch eine Funktion dargestellt werden, die (außer möglicherweise von der Zeit) von 3 räumlichen Koordinaten abhängt. Diese Annahme stellt die allgemeinste ihrer Art dar. Ein Modell, das Verteilungen beschreibt, die sich bei beliebiger Wahl\*) dieser Ortsfunktion ausbilden, ordnen wir in die Klasse III.1. ein.

III.2. Es sind sehr viele Unterklassen von III.1. denkbar, die speziellen Annahmen über die erwähnte Ortsfunktion entsprechen. Ist diese Funktion fast überall 0 und gleich einer Konstante in einem Bereich, der zwischen der Grenzfläche des Kompartiments und

---

\*) Einschränkungen der Wahl aufgrund mathematischer Erfordernisse (Stetigkeit, Differenzierbarkeit u.ä.) werden in diesem Zusammenhang nicht als relevant betrachtet.

einer Fläche liegt, die von jener an jeder Stelle einen festen minimalen Abstand hat, und sind die Konstante und der Abstand beliebig wählbare Parameter, so werden wir das Modell in die Klasse III.2. (spezielle Unterkasse von III.1.) einordnen.

III.3. Eine Unterkasse von III.2. ergibt sich daraus, daß die Chemikalie als anfänglich nur an einzelnen Kompartimentsgrenzen befindlich und dort gleichmäßig verteilt angenommen wird.

III.4. Eine andere oft betrachtete Unterkasse von III.2. stellt die Klasse aller Modelle dar, die von einer Anfangsverteilung ausgehen, bei der die Chemikalie homogen auf einzelne Kompartimente verteilt ist.

III.5. In die Klasse III.5. wollen wir alle Modelle einordnen, die die Eigenschaft haben, daß bei ihnen vermöge ihrer speziellen Struktur die anfängliche räumliche Verteilung keine Bedeutung hat. Dies ist z.B. bei vielen stationären Modellen der Fall. In der Regel ist die Einordnung eines Modells in die Klasse III.5. ein Zeichen für mangelnde Realitätsnähe des Modells, da aufgrund von experimentellen Befunden bekannt ist, daß die Verteilung von Chemikalien in der Umwelt stark von der Anfangsverteilung abhängen kann<sup>1,3)</sup>. Zu beachten ist, daß die Eingruppierung in III.5. nicht aufgrund des Klassifizierungsmerkmals III erfolgt, so daß III.5. keine Unterkasse von III.1. ist.

IV. Klassifizierung nach dem zeitlichen Verlauf des Eintritts der Chemikalie in die Umwelt.

IV.1. Die Chemikalie wird in einem beliebig zeitabhängigen Strom an die Eintrittsorte herantransportiert.

Diese Annahme stellt die allgemeinste ihrer Art dar. Ein Modell, das Verteilungen beschreibt, die sich bei beliebiger Wahl\*) dieser Zeitfunktion ausbilden, ordnen wir in die Klasse IV.1. ein.

Analog wie zum entsprechenden Fall III.1. hat diese Klasse viele Unterklassen, die unterschiedlichen speziellen Annahmen über den Verlauf der Zeitfunktion entsprechen.

- IV.2. Ist der zeitliche Zustrom der Chemikalie während einer definierten Zeit konstant und sonst 0, wobei das Zeitintervall und die Konstante beliebig wählbare Parameter darstellen, so wird das Modell in die Klasse IV.2. (spezielle Unterklasse von IV.1.) eingeordnet.
- IV.3. Eine Unterklasse von IV.2. ergibt sich aus der Annahme, daß die Chemikalie nur zu einem definierten Zeitpunkt an den Eintrittsort herantransportiert wird.
- IV.4. Eine weitere wichtige Unterklasse von IV.2. ergibt sich aus der Annahme, daß der Zustrom der Chemikalie an den Eintrittsort zeitlich konstant ist. Ein stationäres Modell ist ein solches, das der Klasse IV.4. und außerdem einer zeitunabhängigen Unterklasse von I.1. - z.B. I.3. - angehört.
- IV.5. Hat ein Modell spezielle Eigenschaften, die dazu führen, daß der zeitliche Verlauf des Transports der Chemikalie an den Eintrittsort keinen Einfluß auf die Verteilung hat, so ordnen wir dieses in die Klasse IV.5. ein. Sinngemäß gelten auch hier die im analogen Fall III.5. gemachten Bemerkungen.

---

\*) Siehe Bemerkung unter III.1.

V. Klassifizierung nach dem Transportmechanismus innerhalb der Kompartimente.

Selbstverständlich kann der Transportmechanismus in den einzelnen Kompartimenten verschieden sein. Zur Erstellung einer Übersicht ist es jedoch ausreichend, zwischen "beweglichen" und "kompakten" Kompartimenten zu unterscheiden. Unter der ersten Gruppe sollen etwa Luft und Wasser, unter der zweiten Erdboden und Pflanzen verstanden werden. Biokompartimente haben eine ausgeprägte innere Struktur; wir werden sie von Fall zu Fall in die eine oder die andere Gruppe einordnen.

Wir verwenden folgenden Klassifizierungsschlüssel:

- 1 ≡ diffusiver und konvektiver Transport
- 2 ≡ Spezialisierung von 1
- 3 ≡ diffusiver Transport (beschreibbar durch die Fick'schen Diffusionsgesetze)
- 4 ≡ konvektiver Transport
- 5 ≡ ideale Durchmischung (keine Abhängigkeit des Verteilungsmusters von der Art des Transports)

Wir vereinbaren zusätzlich, daß sich die 1. Ziffer immer auf "bewegliche" Kompartimente, die 2. Ziffer dagegen auf "kompakte" Kompartimente beziehen soll. Die Klassifizierung V 53 bedeutet demnach, daß im betreffenden Modell angenommen wird, daß in den "beweglichen" Kompartimenten jeweils eine ideale Durchmischung der Chemikalie vorliegt, während in den "kompakten" Kompartimenten ein rein diffusiver Transport stattfindet.

Tabelle 1

Übersicht über die strukturellen Eigenschaften verschiedener  
in der Literatur beschriebener Verteilungsmodelle

Modelleigenschaft	Verteilungsmodell*)	Verteilungsmodell*)															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
INTENDIERTER ANWENDUNGSBEREICH																	
	(1) universal	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2
	(2) lokal																
KURZCHARAKTERISIERUNG																	
(1)	Ungleichgewicht innerhalb und zwischen den Kompartimenten																
(2)	Ungleichgewichte nur zwischen den Kompartimenten																
(3)	Gleichgewichte innerhalb und zwischen den Kompartimenten																
ABBAUBARKEIT DER CHEMIKALIE																	
(1)	keine Einschränkung	1	2	2	1	1	1	2	1	1	1	1	1	1	1	1	2
(2)	persistant																
ART DES EINTRITS DER CHEMIKALIE																	
(RÄUMLICH)																	
(1)	beliebige Ortsfunktion																
(2)	"Rechteck"-Verteilung																
(3)	an einzelnen Kompartimentsgrenzen																
(4)	homogen in einzelne Kompartimente	4	5	5	4	4	5	5	4	4	4	4	4	4	4	4	2
(5)	irrelevant																
(ZEITLICH)																	
(1)	beliebige Zeitfunktion																
(2)	"Rechteck"-Verteilung																
(3)	zu definierten Zeiten	1	5	5	4	4	1	5	3,2 <sup>+</sup>	1	1	4	1	1	1	1	3
(4)	zeitl. konstanter Zustrom																
(5)	irrelevant																

\*) Spezialfall von 2

Fortsetzung /2

Modelleigenschaft	Verteilungsmodell*)	Lfd. Nr.															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
<b>STOFFTRANSPORT INNERHALB DER KOMPARTIMENTE</b>																	
(1) diffusiv und konvektiv																	
(2) Spezialisierung von (1)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
(3) nur diffusiv																	
(4) nur konvektiv																	
(5) ideale Durchmischung																	
1. Ziffer: bewegliche } Kompartimente																	
2. Ziffer: kompakte }																	
<b>ORTSABHÄNGIGKEIT DER BERECHNETEN GRÖSSEN</b>																	
(1) vollständig in allen Kompartimenten	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	2
(2) in einzelnen Kompartimenten																	
(3) nicht berechenbar; nur als Kompartimentalierung																	
<b>ZEITABHÄNGIGKEIT DER BERECHNETEN GRÖSSEN</b>																	
(1) vollständig in allen Kompartimenten	1	3	3	3	1	3	1	1	1	1	3	1	1	1	1	1	1
(2) in einzelnen Kompartimenten																	
(3) nicht berechenbar; nur als "Endzustand"																	
<b>BERÜCKSICHTIGTE KOMPARTIMENTE</b>																	
Anzahl (Zahl oder n = beliebig)	n	3	n	n	n	5	n	6	4	n	4	2	3	16	2	3	
(1) Boden																	
(2) Wasser																	
(3) Luft																	
(4) Biomaterie in Wasser	1-7	1-3	1-7	1-7	1-7	1-7	1-4,	1-7	1-6	2-4,	2,6	2-4,	2,6	2,5,	2-4,	1,3	1,3,5
(5) Biomaterie																	
(6) Sediment																	
(7) Sonstige																	

## Fortsetzung Tab. 1

Modelleigenschaft	Lfd. Nr.	Verteilungsmodell*)															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
<b>MODELLPARAMETER</b>																	
(1) Parameter der Umwelt (z.B. zugängliche Volumina)																	
(2) Verteilungskoeffizienten																	
(3) Diffusionskoeffizienten																	
(4) Stofftransportkonstanten (für Kompartimentserstenen)																	
(5) Sonstige physikalisch-chemische Parameter	4,6	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1-7	2,3 3,4,6
(6) Abbaukonstanten																	
(7) Sonstige Parameter																	
<b>VERFÜGBARKEIT: ENTWICKLUNGSTAND DES MATHEMATISCHEN APPARATS</b>																	
(1) Entwicklung abgeschlossen (Endform verfügbar bzw. Mathematik voll entwickelt)																	
(2) Spezielle Zweige voll entwickelt (z.B. stationäres Teilmodell)	4	1	1	1	4	1	1	2	3	3	2	3	3	3	3	1	1
(3) Keine Angaben																	
(4) Weitgehend noch nicht mathematiziert																	
<b>VERFÜGBARKEIT: COMPUTERISIERUNG</b>																	
(1) Programm vorhanden oder leicht herstellbar																	
(2) Keine Angaben	3	1	1	1	3	1	1	2	1	1	2	1	1	1	1	1	1
(3) Programm nicht vorhanden																	

Fortsetzung /4

Modelleigenschaft	Verteilungsmodell*)	I II III IV V VI VII VIII IX X XI XII XIII XIV XV XVI XVII															
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI
<b>VERIFIKATION</b>																	
(1) Grundlagen des Modells experimentell verifiziert																	
(2) Positiver Vergleich zwischen berechneten und gemessenen Verteilungsmustern	4	3	3	3	4	3	2	3	2	2	3	3	2	3	2	1	
(3) Keine Angaben, ggf. theor. Betrachtungen																	
(4) Bisher nicht verifiziert																	
<b>EIGNUNG DES MODELS ZUR BESCHREIBUNG UNSERER VERTEILUNGSTESTSUCHE</b>																	
(1) Nachweislich geeignet																	
(2) Prinzipiell anwendbar																	
(3) Aufgrund des Ansatzes ungeseignet																	
<b>LITERATURANGABEN</b>																	
	9)	9), 15)	6), 7), 16)-21)		22)	23)	24), 25)	28)	30)	43), 44)	45)	46)	10), 32)	47)	50)		

\*) Kurzbezeichnungen und Anmerkungen zu den Verteilungsmodellen I bis XVII:

- I - Klöpfer et al.
- II - Klöpfer et al., Vereinfachtes Kompartimentalisierungsmodell, - Gleichgewichtsmodell,  
- einfacher Prototyp eines Verteilungsmodells
- III - Mackay et al., Fugazitätmodell / level 1, - im wesentlichen identisch mit Modell Nr. II

Fortsetzung Tab. 1

- IV - Mackay et al., Fugazitätsmodell / level 2
- V - Mackay et al., Fugazitätsmodell / level 3
- VI - Mackay et al., Fugazitätsmodell / level 4, - im wesentlichen identisch mit Modell Nr. I
- VII - McCall et al., Partition Model, - im wesentlichen identisch mit Modell Nr. II
- VIII - Yoshida et al., - im wesentlichen identisch mit Modell Nr. IV
- IX - Mackay, Wood, OECD-Modell
- X - Neely, PEBC, - eng verwandt mit Modell Nr. I -, Kritik des Modells in Lit. 29)
- XI - Burns et al., EXAMS (EPA), - Ortsabhängigkeit durch Einführung von Teilkompartimenten möglich
- XII - Mackay et al., QUASI
- XIII - Di Toro et al., CMA/Hydroqual-Modell, - die Kompartimente "Sediment" und "Wasser" sind als Mischungskompartimente definiert, - Stofftransport durch Partikeldeposition bzw. -suspension wird berücksichtigt
- XIV - Schnoor et al., Pesticidmodell, - Gleichgewicht zwischen Sediment und Wasser, - verwandt mit Modell Nr. XIII
- XV - Clesceri, PEST
- XVI - Bomberger et al., "Terrestrial-Atmospheric" Interface, - vom Ansatz her geeignet zur Beschreibung unserer experimentell ermittelten Verteilungsmuster
- XVII - Von uns entwickeltes kinetisches Modell

### 3.2.3. Einordnung wichtiger in der Literatur dokumentierter Modelle in das Klassifikationsschema

In Tab. 1 sind oft diskutierte, in der Literatur beschriebene Verteilungsmodelle hinsichtlich der in Abschnitt 3.2.2. erläuterten Gesichtspunkte klassifiziert worden. Außerdem enthält die Tabelle Angaben zu den Orts- und Zeitabhängigkeiten der Modellfunktionen (Konzentrationen der Chemikalie u.ä.), der Anzahl und Art der bei der individuellen Ausformung des jeweiligen Modells berücksichtigten Kompartimente, der Art der Modellparameter sowie zum Grad der Verfügbarkeit des mathematischen Apparates, zur Verfügbarkeit zugehöriger Rechenprogramme und zum Stand der experimentellen Überprüfung (Verifikation). Die Tabelle enthält nur wenige, unserer Ansicht nach aber wesentliche Informationen; Einzelheiten sind dem folgenden Abschnitt zu entnehmen. Die letzte Zeile von Tab. 1 enthält eine Angabe über die Anwendbarkeit des jeweiligen Modells auf unsere Verteilungsversuche<sup>1)</sup> entsprechend der Bewertung in Abschnitt 3.3.

### 3.2.4. Charakterisierung und Bewertung einzelner Modelle

#### 3.2.4.1. Das Modell von Klöpffer et al.<sup>9)</sup> (I)

Dieses vom Ansatz her universelle Modell vereinigt einen großen Anwendungsbereich mit mathematischer Einfachheit. Die zugrundeliegenden Modellannahmen sind gerade so ausgewählt, daß es einerseits auf viele denkbare Situationen in der Umwelt angepaßt werden kann, andererseits aber mathematische Komplikationen weitgehend vermieden werden. Die Umwelt besteht gemäß diesem Modell aus einer im speziellen Anwendungsfall noch festzulegenden Anzahl von Kompartimenten. Die Chemikalie, die in eine beliebige Teilmenge dieser Kompartimente in beliebig zeitabhängigen Strömen eingeleitet wird, ist im Innern eines jeden Kompartiments

jeweils homogen verteilt. An den Kompartimentsgrenzen bestimmen Stofftransportkoeffizienten den Übertritt, in den Kompartimenten selbst können Abbauprozesse stattfinden, die von 1. Ordnung in bezug auf die dort herrschende Konzentration der Chemikalie sind. Dementsprechend erhält das Modell die Klassifikation I2/III1/III4/IV1/V55. Leider ist das Modell nicht über gedankliche Ansätze und einzelne Gleichungen hinaus entwickelt, auch scheint es nicht als Computerprogramm verfügbar zu sein. Weitgehend fehlen bisher auch Vergleiche mit Ergebnissen gezielt durchgeföhrter Experimente. Infolge der Allgemeinheit des Modellansatzes dürfte eine Überprüfung des Modells jedoch ein sehr umfangreiches experimentelles Programm erfordern, so daß mittelfristig nicht mit einer fundierten Beurteilung der Brauchbarkeit des Modells gerechnet werden kann.

Erschwerend für eine mögliche Anwendung des Modells wird sich wahrscheinlich die Tatsache auswirken, daß es sich um ein rein formales Modell handelt, d.h., eine Vorauswahl der umweltrelevanten Prozesse aus der Menge der formal aufgrund der Modellannahmen möglichen ist nicht Bestandteil des Modells. Daher müssen sehr viele Parameter bekannt sein, bevor mit der Zahlenrechnung begonnen werden kann. Als besonders schwerwiegende Einschränkung der Anwendbarkeit des Modells muß aber wohl die Annahme gelten, daß innerhalb der einzelnen Kompartimente nur Gleichverteilungen auftreten. Diese praktisch für einige Kompartimente (z.B. den Erdboden) sicher nicht zu rechtfertigende Annahme<sup>1,3)</sup> findet sich aber in sehr vielen der heute diskutierten Modelle, so daß es sich um kein Spezifikum dieses Modells handelt. Eine Revision dieser Annahme würde aber nicht zu einer "Korrektur" des Modells führen, sondern zu einer Neukonstruktion, da ersetztweise eine Anzahl von gezielten, die Realität abbildenden neuen Annahmen eingeführt werden müßten. Durch die damit erforderliche Abkehr vom rein formalen Konzept des Modells in Verbindung

mit der weitaus größeren mathematischen Komplexität des neuen Ansatzes würden allerdings die erwähnten vorteilhaften Eigenschaften des Modells weitgehend eingebüßt werden.

### 3.2.4.2. Das Vereinfachte Kompartimentalisierungsmodell von Klöpffer et al.<sup>9,15</sup> (II)

Dieses Modell stellt den einfachsten Prototyp eines Verteilungsmodells dar und wurde als Vereinfachung des unter 3.2.4.1. diskutierten Modells entworfen. Es geht von nur 3 Kompartimenten (Luft, Boden und Wasser) aus und sieht von der Existenz von Ungleichgewichten und von Konzentrationsgradienten innerhalb der Kompartimente wie allgemein jeder Zeitabhängigkeit ab, ebenso von der Möglichkeit des Abbaus der Chemikalie. Infolge des Fehlens einer Zeitabhängigkeit muß das aus dem Modell berechnete Verteilungsmuster als ein Grenzmuster interpretiert werden, das sich nach sehr langen Zeiten einstellen soll. Da das Modell nur physikalisch-chemische Parameter (Verteilungskoeffizienten), die im Rahmen des Base-Set<sup>12,14</sup> gemessen bzw. aus gemessenen Daten berechnet werden können, sowie die relativen Volumina der Kompartimente enthält, die als Größenordnungsmäßig bekannt angesehen werden, wird es in offiziellen Papieren des Umweltbundesamtes<sup>12</sup> zu Modellrechnungen herangezogen. Welchen Wert solche Berechnungen für die globale oder lokale Verteilung einer Chemikalie wirklich haben, ist schwer zu beurteilen, jedoch sind für eventuell vorhandene diesbezügliche positive Erwartungen weder theoretische noch experimentelle Anhaltspunkte vorhanden. Das Konzept des Verteilungsgleichgewichts - in diesem Fall einziges Element des Modells - stellt ja auch sonst überall dort, wo es verwendet wird, den jeweils theoretisch am wenigsten gesicherten Teil der Modellannahmen dar (die experimentelle Verifikation liegt ohnehin meistens nicht vor). Da insbesondere die physikalisch-chemische Struktur des Erdbodens die Ausbildung von Verteilungsgleichgewichten nicht

fördert, ist die Einbeziehung gerade dieses Kompartiments in das Modell wohl weniger glücklich. Sieht man von den genannten Unzulänglichkeiten ab, so hat das Modell immerhin den Vorteil, mangels weiterer, notwendigerweise spezifizierter und daher nicht jeder beliebigen experimentellen Situation angepaßter Annahmen wenigstens universell anwendbar zu sein. Diese Tatsache sichert ihm in Verbindung mit seiner einfachen Handhabbarkeit eine gewisse Bedeutung für Vergleichsrechnungen zu. In unser Klassifikationsschema ist es als I3/II2/III5/IV5/V55 einzurufen.

### 3.2.4.3. Das Fugazitätsmodell von Mackay et al.<sup>6,7,16-21)</sup> (III-VI)

Mit der in den Mackayschen Arbeiten eingeführten Ersetzung von Verteilungskoeffizienten durch Fugazitäten wird die Beschreibung von Verteilungsgleichgewichten formal leicht verändert; jedoch ist dieser Punkt für die Struktur des Modells ohne jede Bedeutung. Vielmehr kann man sagen, daß das Modell um so interessanter wird, je weiter es sich vom Fugazitäts- bzw. Gleichgewichtskonzept entfernt. Mackay selbst tut dies in 4 Stufen (sog. "levels"), von denen jede Stufe genau genommen ein eigenes Modell darstellt. Die jeweils höhere Stufe enthält weitere in der niedrigeren Stufe noch nicht berücksichtigte Prozesse. Stufe 1 stimmt bis auf die etwas größere Anzahl der in das Modell einbezogenen Kompartimente mit dem Vereinfachten Kompartimentalisierungsmodell (s. 3.2.4.2.) überein, ist also ein reines Gleichgewichtsmodell. Stufe 2 berücksichtigt auch Abbauprozesse in den Kompartimenten und einen konstanten Zustrom der Chemikalie in das Gesamtsystem, geht aber ansonsten ebenso wie Stufe 1 von Gleichgewichten zwischen den Kompartimenten aus. Stufe 3 schließlich führt durch Übergangswiderstände an den Grenzen der Kompartimente zwischen diesen auftretende Ungleichgewichte ein, wobei der Zustrom der Chemikalie in jedes einzelne Kompartiment separat gegeben sein kann. Gemeinsam ist den Stufen 1-3,

daß sie stationäre Modelle sind. Stufe 4 ist den Mackayschen Veröffentlichungen zufolge z.Zt. noch nicht ausgearbeitet, dieses Modell wird aber vermöge der zugrunde gelegten Annahmen zu einem Modell zurückführen, welches dem Klöpfferschen (s. 3.2.4.1.) wenigstens sehr ähnlich ist, und damit zu der dort schon diskutierten Problematik.

Diese Mackayschen Modelle sind demnach folgendermaßen zu klassifizieren:

Stufe 1: I3/II2/III5/IV5/V55

Stufe 2: I3/II1/III5/IV4/V55

Stufe 3: I2/II1/III4/IV4/V55

Stufe 4: I2/II1/III4/IV1/V55

Daraus wird klar, daß die Stufen 1 und 4 den beiden Klöpfferschen Modellen (3.2.4.2. und 3.2.4.1.) entsprechen, während die Stufen 2 und 3 dazwischen einzuordnen sind. Der Wert der Mackayschen Arbeiten ist daher wesentlich in der expliziten Ausarbeitung der Stufen 2 und 3 zu sehen; sie sind mit expliziten Endformeln für die Verteilungsmuster ausgestattet. Wesentlich ist, daß in ihnen die Abbaubarkeit der Chemikalien sowie das Auftreten von Ungleichgewichten zwischen den Kompartimenten adäquat berücksichtigt werden. Hinderlich könnte sich dagegen die Annahme auswirken, die zu der Klassifizierung IV4 führt: Die Voraussetzung eines konstanten Zustroms an Chemikalie bringt es mit sich, daß die Modelle der Stufen 2 und 3 im Gegensatz zur Stufe 1 nicht mehr allgemein anwendbar sind. Es ist aber denkbar, daß den Stufen 2 und 3 trotzdem eine reale Bedeutung zukommt, da die Belastung der Umwelt mit einer Chemikalie über längere Zeiten in vielen Fällen als näherungsweise zeitlich konstanter Zustrom angesehen werden kann. Weniger günstig sind demgegenüber alle Strukturmerkmale zu beurteilen, die durch die Voraussetzung von Gleichverteilungen innerhalb der Kompartimente bedingt

sind. Diese Problematik dürfte sich besonders bei der Anwendung aller dieser Modelle auf das Kompartiment "Erboden" störend bemerkbar machen.

Eine experimentelle Überprüfung der Grundlagen der Stufen 2 und 3 liegt nach unserer Kenntnis noch nicht vor und ist auch sicher nicht leicht durchführbar, da schon die Einhaltung der Modellannahmen im Experiment einige Aufwand erfordert. Ein Vergleich der von Mackay selbst errechneten Verteilungsmuster mit experimentell bestimmten findet sich in seinen Veröffentlichungen ebenfalls nicht, so daß sich die Zuverlässigkeit der von ihm entwickelten Modelle zur Zeit nicht beurteilen läßt.

#### 3.2.4.4. Das Partitionsmodell von McCall et al.<sup>22)</sup> (VII)

Dieses Modell stellt eine der vielen möglichen Ausprägungen des Mackayschen Modells (level 1) bzw. des Vereinfachten Kompartimentalisierungsmodells von Klöpffer dar (s. 3.2.4.3. und 3.2.4.2.) und unterscheidet sich von diesen lediglich durch die Auswahl der berücksichtigten Kompartimente.

#### 3.2.4.4. Das Modell von Yoshida et al.<sup>23)</sup> (VIII)

Dieses Modell läßt sich am besten einordnen, wenn man es mit dem Klöpffer-Modell (s. 3.2.4.1.) vergleicht. Wie dieses offenbar als universelles Verteilungsmodell entworfen, geht es im wesentlichen von denselben Vorstellungen aus. Zusätzlich wird angenommen, daß zwischen allen Kompartimenten Gleichgewicht herrscht, so daß der Ort des Eintritts der Chemikalie in das System irrelevant wird. Yoshida nimmt zusätzlich alternativ einen zeitlich punktuellen oder (nach Beginn des Vesuchs) konstanten Eintrag der Chemikalie an. Damit erhält das Modell die Klassifika-

tion I3/II1/III5/IV3/V55 bzw. I3/II1/III5/IV2<sup>+</sup>)/V55<sup>\*)</sup>). Die letztere Klassifikation ist fast identisch mit derjenigen des Mackay-Modells, Stufe 2 (I3/II1/III5/IV4/V55). Tatsächlich stimmen auch die stationären Terme der entsprechenden Verteilungsmuster überein, jedoch ist bei Yoshida der (zeitabhängige) Anfangsverlauf des Verteilungsmusters mit angegeben, bei Mackay dagegen nur der stationäre Zustand. Als sehr positiv ist hervorzuheben, daß Yoshida die Ergebnisse seiner Modellberechnungen mit Meßresultaten vergleicht, die an einem aquatischen Ökosystem gewonnen wurden. Die Diskussion zeigt, daß die Modellannahmen in diesem Fall offenbar adäquat waren. Daraus kann man aber nicht auf die Bestätigung der universellen Zuverlässigkeit des Modells schließen, da sich die genannten Gleichgewichte (speziell das zwischen aquatischem Biomaterial und Wasser) wesentlich leichter ausbilden können als in nicht-aquatischen Systemen.

### 3.2.4.6. Das OECD-Modell<sup>8,24,25)</sup> (IX)

Eine spezielle Ausformung des Mackayschen Modells<sup>6)</sup> wird als Wood-Modell bezeichnet. Die beiden Modelle unterscheiden sich nur in der numerischen Größe der zugänglichen Kompartimentsvolumina, also von Modellparametern, und sind demnach hinsichtlich ihrer mathematischen Struktur vollkommen gleich. Wir erwähnen dieses Mackay-Woodsche Modell hier jedoch separat, da es in dieser speziellen Gestalt von der OECD bevorzugt wird; möglicherweise wird ihm daher in Zukunft bei der Zulassung neuer Chemikalien von administrativer Seite her ein besondereres Gewicht beigemessen werden. Wir müssen jedoch betonen, daß hinsichtlich der

---

\*) IV2<sup>+</sup>) ist eine spezielle Unterklasse von IV2, die in unserem Klassifikationsschema keine besondere Bezeichnung erhalten hat.

Zuverlässigkeit der auf der Grundlage dieses Modells durchgeführten Berechnungen dasselbe gilt, was schon bezüglich des Mackayschen Modells (s. 3.2.4.3.) gesagt wurde: Da das Modell nicht hinreichend überprüft wurde, kann ein Qualitätsurteil zur Zeit nicht abgegeben werden. Es ist jedoch eher unwahrscheinlich, daß es universell gültig ist. Insbesondere kann unserer Einschätzung nach durch eine "bessere" Wahl der zugänglichen Kompartimentsvolumina keine Verbesserung der Theorie selbst erreicht werden.

Interessant sind die in Lit. 24) angegebenen und in Lit. 26, 27) abgeleiteten Berechnungsformeln für den Stofftransportkoeffizienten an einer Kompartimentsgrenze. Danach kann dieser aus dem Verteilungskoeffizienten bezüglich beider Kompartimente und einigen weiteren, als bekannt vorausgesetzten Größen berechnet werden. Falls sich die zitierten Beziehungen allgemein beweisen ließen, wäre damit ein erheblicher Fortschritt erreicht, der auch unabhängig von der Bestätigung des Modells von Bedeutung wäre.

### 3.2.4.7. Das PEEC-Modell von Neely<sup>28)</sup> (X)

Yoshida<sup>23)</sup> (s. 3.2.4.4.) stellt in seiner Arbeit auch Vergleiche mit den Ergebnissen der Neelyschen Modellberechnungen an. Neely legt ein Verteilungsmodell vor, das direkt auf aquatische Ökosysteme zugeschnitten ist. Wir verlassen damit in unserer Literaturübersicht den Bereich der "Universal"modelle, denen, wie wir gesehen haben, nur scheinbar - nicht wirklich - universelle Bedeutung zu kommt. Soweit man dies der Publikation<sup>28)</sup> entnehmen kann, ist das Neelysche Modell dem von Klöpffer (s. 3.2.4.1.) sehr ähnlich, beschränkt sich aber bewußt auf den ihm zukommenden Anwendungsbereich, so daß die Realitätsnähe der Modellannahmen eher gewährleistet erscheint. Die Differentialgleichungen werden auf einer Computeranlage nume-

risch gelöst, wobei anscheinend nicht nur punktuelle und konstante, sondern auch beliebig variable Zuströme an Chemikalie in einzelne Kompartimente berücksicht werden können. Leider fehlen in der Publikation selbst wichtige Informationen, so daß die vorliegende Klassifikation I2/III1/III4/IV1/V5- überwiegend aufgrund von Vermutungen erfolgte. Die gelegentlich geäußerte Kritik<sup>29)</sup>, die sich auf unstimmige Berechnungsergebnisse stützt, können wir mangels Kenntnis von Einzelheiten des Programms nicht bewerten, jedoch ist unabhängig davon der Modellansatz sicherlich sinnvoll und wird bei geeigneter Ausformung des mathematischen Apparats auch zu sinnvollen Rechenergebnissen führen. Keinesfalls sollten eventuell noch vorhandene Unstimmigkeiten zu einer prinzipiellen Reserve gegenüber zeitabhängigen Modellen oder gar zu der (gegenstandlosen) Meinung verleiten, daß stationäre Modelle instationären überlegen seien.

#### 3.2.4.8. Das EXAMS-Modell der EPA<sup>30)</sup> (XI)

Das EXAMS-Modell ist eines aus einer sehr großen und anscheinend rasch wachsenden Auswahl von Modellen<sup>31-41)</sup>, die zwei charakteristische Eigenschaften gemeinsam haben: Sie wurden speziell für aquatische Ökosysteme entwickelt und werden in EDV-Anlagen ausgewertet. Voraussetzung einer Benutzung von EXAMS ist, daß eine detaillierte Beschreibung des Ökosystems vorliegt, in dem die Verteilung einer Chemikalie berechnet werden soll. So müssen etwa pH-Werte, Konzentrationen von Oxidantien, Chlorophyllgehalt, Windgeschwindigkeit und andere Parameter eingegeben werden. Aus diesen werden zunächst die eigentlichen Modellparameter (Stofftransportkoeffizienten, Geschwindigkeitskonstanten von Abbaureaktionen usw.) berechnet, die dann zur Berechnung des Verteilungsmusters benutzt werden. Das Modell umfaßt damit - abweichend von den meisten der bisher in dieser Übersicht diskutierten - zwei unterschiedliche

Theorieebenen, womit die Absicht verbunden ist, nur direkt meßbare Parameter als Eingabedaten für das Programm verwenden zu müssen. Da der Zusammenhang zwischen diesen und den eigentlichen Modellparametern oft nur unzureichend bekannt ist, besteht aber die Gefahr, daß in der Erprobungsphase solcher Modelle der Einfluß der eigentlichen Modellparameter auf die Verteilungsmuster nur auf indirektem Wege - nämlich unter Benutzung von empirisch festgestellten Korrelationen - untersucht wird.

Da es sich um ein Steady-State-Modell handelt, können nur zeitlich konstante Zuströme der Chemikalie berücksichtigt werden; die berechneten Verteilungsmuster sind ebenfalls konstant. Mit Hilfe von EXAMS wurde u.a. die Verteilung von LAS in einem Fließgewässer berechnet und mit Ergebnissen entsprechend ausgeführter experimenteller Untersuchungen verglichen<sup>42)</sup>. Die einzelnen Abschnitte des Fließgewässers sind im Modell durch verschiedene Kompartimente dargestellt. Auf diese Weise kann eine (diskontinuierliche) Ortsabhängigkeit der Konzentration der Chemikalie im Fließgewässer simuliert werden, obwohl Konzentrationsgradienten in einem einzelnen Kompartiment voraussetzungsgemäß nicht auftreten können. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Konzentrationsverläufen ist befriedigend. Der Erfolg der Modellrechnung ist wesentlich auf die klare Beschränkung auf ein rein aquatisches System sowie die sorgfältige Anpassung des Modells an die Versuchsbedingungen zurückzuführen. Lit. 42) wird man daher als ein Element eines umfangreicheren Untersuchungsprogramms betrachten müssen, das die allgemeinere Brauchbarkeit von EXAMS erweisen könnte. Die Klassifizierung dieses Modells gemäß unserem Schema ergibt I2/II1/III4/IV4/V5.

### 3.2.4.9. Das QWASI-Modell von Mackay et al.<sup>43,44)</sup> (XII)

Dieses Modell stellt eine Spezialisierung des Mackayschen Fugazitätsmodells (s. 3.2.4.3.) auf ein aquatisches System aus 4 Kompartimenten (Wasser, aquatisches Biomaterial, Sediment, Luft) dar. Es werden jedoch nicht nur stationäre, sondern auch zeitabhängige Verteilungen betrachtet, die infolge zeitlicher Änderungen des Zustroms der Chemikalie oder auch der Modellparameter entstehen. Insgesamt werden 15 Prozesse betrachtet, die zur Ausbildung des Verteilungsmusters beitragen, darunter auch die Deposition und Resuspension von Sediment. Von dem Modell existieren 2 Versionen; eine für Seen, die andere für Fließgewässer. Insbesondere für die stationären Spezialfälle sind explizite Endformeln angegeben.

### 3.2.4.10 Das Modell von Di Toro et al. (HydroQual)<sup>45)</sup> (XIII)

Dieses Zweikompartimentmodell (Wasser, Sediment) weist als Besonderheit die Annahme auf, daß Teile des Sediments im Wasser suspendiert sind. Diese suspendierten Sedimentpartikel werden aber weiterhin zum Wasserkompartiment gerechnet. Die Chemikalie ist zwischen den Partikeln und dem Wasser gemäß einem Gleichgewicht verteilt. An der Kompartimentsgrenze findet der Stoffübergang statt; er wird hinsichtlich der gelösten Chemikalie durch Stofftransportkoeffizienten, hinsichtlich der Partikel durch die Kinetik der Prozesse "Deposition" und "Resuspension" bestimmt. In beiden Kompartimenten ist ein Abbau der Chemikalie vorgesehen. Das Modell kann alternativ auf Seen und Fließgewässer angewendet werden. Für den stationären Fall sind explizite mathematische Ausdrücke angegeben, die das Verteilungsmuster beschreiben. Klassifikation des Modells: I2/III1/III4/IV4...1)/V5.

### 3.2.4.11. Das Modell von Schnoor et al.<sup>46)</sup> (XIV)

Dieses Modell ist sehr eng mit dem HydroQual-Modell<sup>45)</sup> (s. 3.2.4.10.) und auch mit dem SRI-Modell<sup>33,34)</sup> verwandt; die außerordentlich enge Verflechtung der verschiedenen aquatischen Modelle ist ein Zeichen dafür, wie intensiv die Bemühungen in die Modellierung gerade dieses Ökosystems gewesen sind. Dieses Modell geht davon aus, daß die Chemikalie in ein Mischkompartiment (Sediment/Wasser) eingeleitet wird; sie scheidet daraus wieder infolge von Abfluß, Abbau, Volatilisation und Sedimentierung aus. Eine Resuspension ist nicht vorgesehen, ebenso kein "diffusiver" Transport in das Sediment. Mit Hilfe eines Rechenprogramms, in das eine Reihe von Erweiterungen mit aufgenommen wurden<sup>35-37)</sup>, wurden rechnerisch und experimentell ermittelte Konzentrations-Zeit-Verläufe miteinander verglichen.

### 3.2.4.12. Das PEST-Modell<sup>10,32)</sup> (XV)

Das Modell beschreibt Verteilungsvorgänge in einem aquatischen Ökosystem und berücksichtigt dabei besonders biologische Vorgänge. So werden z.B. Bioabbauvorgänge durch kinetische Gleichungen 2. Ordnung beschrieben, die die Bakterienkeimzahl beinhalten, sowie der Einfluß des pH und gelösten Sauerstoffs auf die mikrobielle Aktivität mit erfaßt. Der Metabolismus der Chemikalie in höheren Organismen wird durch separate Gleichungen repräsentiert. PEST umfaßt bis zu 16 Kompartimente; jedoch ist die Simulierung von Ungleichverteilungen innerhalb eines Kompartiments nicht möglich.

### 3.2.4.13. Das "Terrestrial-Atmospheric Interface"-Modell von Bomberger et al.<sup>47)</sup> (XVI)

Wir möchten am Schluß dieser Aufstellung noch eines der ganz wenigen und sehr speziellen Modelle erwähnen, die wenigstens vom Ansatz her mit den bei unseren Verteilungsversuchen<sup>1)</sup> herrschenden experimentellen Bedingungen weitgehend im Einklang stehen. In diesem Modell werden nur die zwei Kompartimente Boden und Luft betrachtet. Es wird vorausgesetzt, daß die Chemikalie zu Beginn des Versuchs in einer an der Grenzfläche Boden/Luft gelegenen Bodenschicht definierter Tiefe gleichmäßig verteilt ist. Unmittelbar nachdem diese Anfangsverteilung eingestellt worden ist, beginnt ein Diffusionsvorgang, der die Chemikalie einerseits weiter in den Boden wandern läßt, andererseits aber auch über die Kompartimentsgrenze hinaus in die Luft. Der Diffusionskoeffizient der Chemikalie im Boden bestimmt den Gesamtvorgang vollständig; er ist eine effektive Größe, die berücksichtigt, daß der Boden seinerseits aus den 3 Phasen Bodenluft, Bodenwasser und festes Bodenmaterial zusammengesetzt ist. Flüchtige Chemikalien diffundieren hauptsächlich über die Bodenluftphase, nichtflüchtige dagegen über die Bodenwasserphase. Während des zeitabhängigen Diffusionsvorgangs besteht an jedem Ort des Bodens ein (lokales) Verteilungsgleichgewicht zwischen den 3 Phasen. In Lit. 47) sind sehr sorgfältig die weiteren Modellannahmen aufgeführt, so daß sich eine Auflistung an dieser Stelle erübrigt. Infolge dieser Voraussetzungen entfällt ein zusätzlicher Stoffübergangswiderstand an der Kompartimentsgrenze, der ja z.B. den Einfluß des Turbulenzgrades der Luft auf den Stoffübergang beschreiben könnte. Ebenso ist unglücklicherweise ein möglicher Abbau der Chemikalie wie auch eine irreversible Adsorption am Boden nicht vorgesehen. Hauptsächlich die beiden zuletzt genannten Tatsachen beschränken unserer Ansicht nach entscheidend die Realitätsnähe des Modells; es folgt nämlich

u.a., daß die Gesamtmenge der Chemikalie nach sehr langer (unendlich langer) Zeit stets in das Luftkompartiment übergegangen ist, im Widerspruch zur Erfahrung. Als Verbesserungen werden in Lit. 47) die Einführung einer Adsorptionskinetik im Bereich des Bodens sowie die Berücksichtigung eines nicht-diffusiven Beitrags zum Stofftransport diskutiert; letzteres in der Absicht, auch den Beitrag der Wasserbewegung im Boden zur Ausbildung der Verteilung zu erfassen. Beide Vorhaben wurden aber bisher nicht realisiert. Erwähnenswert sind ferner die in Lit. 47) angestellten Vergleiche mit experimentell ermittelten Verteilungsdaten. Der effektive Diffusionskoeffizient  $D_b$  korreliert mit bestimmten Bodeneigenschaften, so z.B. mit der Adsorptionskonstante am Boden  $K_b$ . Dies ist zu erwarten, da  $D_b$  der einzige Modellparameter ist, der angepaßt werden kann, mithin eventuell vorhandene Einflüsse anderer Parameter ihm zugeschrieben werden müssen. Insgesamt stellt das Modell aber einen sehr fruchtbaren Ansatz dar, da es als eines unter sehr wenigen direkt auf die Natur der Verteilungsprozesse eingeht. Es erhält nach unserem Schema die Klassifikation I1/II2/III2/IV3/V53.

### 3.3. Anwendbarkeit der diskutierten Modelle auf die von uns durchgeführten Verteilungsversuche<sup>1)</sup>

Unsere unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführten Verteilungsversuche hatten das Ziel, die Überprüfung der in der Literatur vorgestellten Modelle bzw. Methoden zur Vorausberechnung von Verteilungsmustern zu ermöglichen. Der Diskussion in den vorausgehenden Abschnitten zufolge ist jedoch zunächst die Beantwortung einer anderer Frage erforderlich: Können diese Modelle überhaupt auf unsere Experimente angewendet werden, d.h., sind diese Modelle so konzipiert, daß die mit ihnen berechneten Verteilungsmuster mit unseren gemessenen Verteilungsmustern vergleichbar sind? Man erkennt sofort, daß die meisten der in

Tab. 1 aufgeführten Modelle von Voraussetzungen ausgehen, die mit unseren Versuchsbedingungen nicht vereinbar sind. Zunächst müssen alle Modelle ausgeschieden werden, die als zentrales Kompartiment das aquatische enthalten, sodann auch alle, die von einem dauernden (speziell zeitlich konstanten) Zustrom der Chemikalie ausgehen. Nach diesen Kriterien bleiben nur noch die Modelle I, II, III, VI, VII, VIII, IX, und XVI der Tab. 1 zu diskutieren. Obwohl aufgrund unserer Versuchsdurchführung die Einstellung von Verteilungsgleichgewichten als unwahrscheinlich gelten muß und zusätzlich bekannt ist, daß die meisten der von uns untersuchten Chemikalien in der Umwelt Abbauprozesse unterliegen, werden wir in einem besonderen Kapitel die Anwendbarkeit eines Gleichgewichtsmodells (eines der nach Anpassung identischen Modelle II, III oder VII) diskutieren. Dabei wird sich herausstellen, daß das Konzept eines Gleichgewichts zwischen den Kompartimenten nicht brauchbar ist, so daß auch Modell VIII nicht in Frage kommt. Es verbleiben einerseits die Modelle I, VI und IX und andererseits das Modell XVI. Die Modelle der ersten Gruppe (I, VI, IX) sind nur für spezielle Fälle (insbesondere für den stationären Fall) ausgearbeitet worden; gerade diese Spezialisierungen sind aber für unsere Zwecke nicht brauchbar. Es ergab sich daher die Frage, ob wir z.B. das Modell I oder auch IX so weiterentwickeln sollten, daß sie auf unsere Versuche anwendbar werden. Obwohl ein solcher Ansatz möglich ist, wäre der größte denkbare Erfolg immer noch sehr gering: Uns wesentlich erscheinende experimentelle Befunde wie z.B. die gefundenen Verteilungen der Chemikalien im Boden (Bodenprofile)<sup>3)</sup> könnten dann immer noch nicht interpretiert werden, da ein solches Modell keine Ortsabhängigkeiten innerhalb der Kompartimente zulassen würde. Wir haben daher diesen Weg nicht eingeschlagen. Andererseits scheint uns das Modell XVI zwar noch nicht ideal (vgl. 3.2.4.13), aber tendenziell ein fruchtbarer Ansatz zu sein. Eine Fortentwicklung der diesem

Modell zugrunde liegenden Gedanken führte uns dann schließlich zu der in Kap. 5 dargestellten Neukonstruktion.

#### 4. Interpretation der experimentell bestimmten Verteilungsmuster<sup>1)</sup> im Rahmen ausgewählter Modelle

##### 4.1. Vorbemerkung

Im vorigen Kapitel haben wir gezeigt, daß keines der in der Literatur diskutierten Verteilungsmodelle geeignet ist, die Ergebnisse der von uns durchgeföhrten Verteilungsversuche ohne mehr oder weniger starke Modifizierungen angemessen zu beschreiben. Obwohl die Gründe, die letztlich für die Nichteignung ausschlaggebend sind, von Fall zu Fall unterschiedlich sind, lassen sich doch zwei wesentliche Ursachen benennen, die offenbar für den heutigen Stand der Modellentwicklung überhaupt charakteristisch sind:

- Das Konzept eines homogenen Kompartiments, in welchem die Chemikalie als gleichmäßig verteilt angenommen werden kann, ist für die besonders wichtigen Kompartimente "Boden" und "terrestrische Pflanzen" nur wenig geeignet.
- Modelle können angesichts der großen Komplexität der Umwelt die real stattfindenden Vorgänge notwendigerweise nur in vereinfachter Form darstellen. Die Auswahl der vereinfachenden Annahmen hat sich bisher jedoch nur in seltenen Fällen an der Erfahrung orientiert.

##### 4.2. Anwendung des Vereinfachten Kompartimentalisierungsmodells<sup>9,15)</sup>

Einige Modelle sind so allgemein, daß sie explizit keine Voraussetzungen enthalten, die direkt in Widerspruch zu

den von uns angewandten experimentellen Bedingungen stehen. Ein solches Modell ist also wenigstens zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse anwendbar. Dieser Fall liegt auch beim Vereinfachten Kompartimentalisierungsmo-  
dell von Klöpffer<sup>9,15)</sup> vor, wenn wir an ihm einige nahe-  
liegende Modifizierungen vornehmen. Nach diesem Modell verteilt sich eine in eine aus den 3 Kompartimenten  
"Luft", "Wasser" und "Boden" bestehende Modellumwelt hin-  
eingegebene ("applizierte") Chemikalie gemäß einem Vertei-  
lungsgleichgewicht. Wir modifizieren dieses Modell dahin-  
gehend, daß wir das Kompartiment "Wasser" durch ein Kom-  
partiment "terrestrische Pflanzen" ersetzen, was unseren  
Versuchsbedingungen besser entspricht. Die Verteilungsko-  
effizienten zwischen den Kompartimenten sind:

$\alpha' K_b$  (Oswaldsche Löslichkeit • Adsorptions-  
konstante an Boden (2 % org.C) für die  
Kompartimente Boden:Luft)

$\alpha' K_{ow}$  (Oswaldsche Löslichkeit • Verteilungs-  
koeffizient n-Octanol/Wasser für die  
Kompartimente Pflanzen:Luft; dies zu-  
nächst nur versuchsweise aufgrund von  
Literaturhinweisen<sup>48)</sup>)

$\alpha' K_b / \alpha' K_{ow} = K_b / K_{ow}$  (Adsorptionskonstante an Boden/Vertei-  
lungskoeffizient n-Octanol/Wasser für  
die Kompartimente Boden:Pflanzen)

Die 3 Koeffizienten lassen sich auf 2 unabhängige reduzie-  
ren, und nur diese werden für die Berechnung des Vertei-  
lungsgleichgewichts benötigt. Die "zugänglichen Vertei-  
lungsvolumina" waren selbstverständlich bei unserer Ver-  
suchsanordnung völlig anders als im Klöpfferschen Origina-  
lmodell; ihre Größe können wir aber nicht a priori ange-  
ben, so daß wir sie als unbekannte Modellparameter behan-  
deln:

a = Verhältnis der zugänglichen Volumina Boden:Luft

b = Verhältnis der zugänglichen Volumina Pflanzen:Luft

a/b = Verhältnis der zugänglichen Volumina Boden:Pflanzen

Es seien ferner  $x_1$ ,  $x_b$ ,  $x_p$  die Molanteile der Chemikalie, die im Gleichgewicht auf die 3 Kompartimente "Luft", "Boden" und "Pflanzen" entfallen. Es gilt dann:

$$x_1 + x_b + x_p = 1 \quad (1)$$

Zur Vereinfachung fassen wir die genannten Molanteile als Komponenten eines 3-dimensionalen Vektors  $\vec{x}$  auf, den wir als den "Verteilungsvektor" oder auch als das "Verteilungsmuster" bezeichnen werden:

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_b \\ x_p \end{pmatrix} \quad (2)$$

Aus der Gleichgewichtsannahme folgt nach kurzer Rechnung:

$$\vec{x} = (1 + a\alpha' K_b + b\alpha' K_{ow})^{-1} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ a\alpha' K_b \\ b\alpha' K_{ow} \end{pmatrix} \quad (3)$$

Diese Gleichung enthält alle Aussagen, die das Modell machen kann.

Wir stellen uns nun auf den Standpunkt, daß wir die schon diskutierten grundlegenden Einwände gegen dieses Modell nicht kennen, und wollen die Qualität des Modells allein aufgrund von Vergleichen mit experimentellen Daten beur-

teilen\*). Die in Gl. (3) auftretenden Volumenverhältnisse  $a$  und  $b$  sollten nur von den Eigenschaften der untersuchten Umwelt, nicht aber von solchen der Chemikalie abhängen. Führt man in gleicher Weise Verteilungsversuche mit verschiedenen Chemikalien aus - wie in unseren Versuchen geschehen, so sollten die Parameter  $a$  und  $b$  als (zunächst noch unbekannte) Konstanten in die Gl. (3) eingehen, d.h. bei jedem Versuch zahlenmäßig gleich sein. Eine exakte Übereinstimmung wird man in Anbetracht der experimentell bedingten Ungenauigkeiten bei der Bestimmung von  $\frac{x}{p}$  (Gl. (2)) sowie der vielfach nur ungenau bekannten Verteilungskoeffizienten nicht erwarten können, jedoch eine Größenordnungsmäßige. Aus Gl. (2) und (3) kann man  $a$  und  $b$  folgendermaßen berechnen:

$$a = \frac{1}{\alpha' K_b} \cdot \frac{x_b}{x_1} \quad (4)$$

$$b = \frac{1}{\alpha' K_{ow}} \cdot \frac{x_p}{x_1} \quad (5)$$

$$\frac{a}{b} = \frac{K_{ow}}{K_b} \cdot \frac{x_b}{x_p} \quad (6)$$

Zuvor müssen jedoch einige zusätzliche Festlegungen getroffen werden. Diese werden erforderlich, da die experimentell gewonnenen Daten im Gegensatz zu den Voraussetzungen des Modells sich zum Teil auf Abbauprodukte der appli-

---

\*) Dieses Vorgehen wird oft als das nach naturwissenschaftlichen Maßstäben allein zulässige betrachtet. Wir meinen allerdings, daß eine Modellanalyse grundsätzlich das Beziehungsgefüge zwischen theoretischen Vorstellungen und experimentell ermittelten Daten zu beurteilen hat und sich nicht auf einem Vergleich von Zahlen beschränken darf.

zierten Chemikalie beziehen und außerdem zeitabhängig sind. Wir legen fest:

- a) Eine bestimmte experimentell gefundene Menge von Abbauprodukten der applizierten Chemikalie wird mengenmäßig wie die Menge an intakter Chemikalie gezählt, aus der sie entstanden ist. Das hat u.a. zur Folge, daß sog. "Abspaltungsprodukte" gar nicht betrachtet werden, wenn das "Hauptabbauprodukt" noch vorhanden und demgemäß in der Verteilung mitberücksichtigt ist.
- b) Der Ort der Auffindung eines Abbauprodukts wird bei der Aufstellung des Verteilungsmusters an dessen wahrscheinlichem Entstehungsort zurückverlegt, wenn das Abbauprodukt völlig andere physikalisch-chemische Eigenschaften als die intakte Chemikalie hat. Durch Anwendung dieser Regel wird der zu erwartende, durch den Abbau verursachte Unterschied zwischen realem und modellgemäßem Verteilungsverhalten der applizierten Stoffmenge tendenziell verringert, da die Verteilungsvorgänge oft schon abgeschlossen sind, wenn die Abbauvorgänge erst anlaufen (siehe spätere Ausführungen).
- c) Für die Zahlenwerte von  $x_1$ ,  $x_b$  und  $x_p$  werden die mit Hilfe des kinetischen Modells (siehe Kap. 5) auf  $t \rightarrow \infty$  extrapolierten Meßwerte verwendet.

Unter Zugrundelegung dieser Vereinbarungen erhält man mit Hilfe der Gln. (5) und (6) die in Tab. 2 zusammengestellten Modellparameter  $a$  und  $a/b$ .

Das Ergebnis läßt sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die zugänglichen Verteilungsvolumina sind nicht konstant, sondern das zugängliche Luftvolumen vergrößert sich offenbar mit abnehmendem Verteilungskoeffizienten

Tabelle 2

Zusammenstellung der Modellparameter des Vereinfachten Kompartmentalisiierungsmodells für die experimentell durchgeföhrten Verteilungsversuche,<sup>a,2)</sup>

Chemikalie	Ostwald'sche <sup>a)</sup> Löslichkeit	Adsorptionskonstante <sup>a)</sup> am Böden $K_d$	Verteilungskoeffizient <sup>a)</sup> $K_{OW}$	Verteilungsmuster <sup>b, c)</sup> ( $t \rightarrow \infty$ )		Volumenverhältnisse <sup>b)</sup>
				$x_1$	$x_b$	
Perylen	>200	1470	$1,86 \cdot 10^5$	0,000	0,536	0,464
2,4,5-T	$2,6 \cdot 10^9$	1,06	4	0,0009	0,921	0,078
4-Nitrophenol	$7,8 \cdot 10^7$	0,70	83	0,015	0,611	0,374
DDT	$9,1 \cdot 10^2$	4760	$1,9 \cdot 10^6$	0,000	0,712	0,288
DOP	$1,3 \cdot 10^4$	600	$7,6 \cdot 10^4$	0,0017	0,528	0,470
PCP	$2,0 \cdot 10^4$	18	$4,9 \cdot 10^3$	0,0073	0,567	0,428
HgCl <sub>2</sub>	$4,8 \cdot 10^7$	.	1,8	0,000	0,774	0,226
Phenol	$8,0 \cdot 10^4$	0,54	30	0,068	0,435	0,497
2-Nitrophenol	$3,4 \cdot 10^3$	0,50	59	0,449	0,344	0,204
Anilin	$2,3 \cdot 10^4$	0,08	8,7	0,190	0,518	0,295
Trichloräthylen	2,7	14,4	$1,74 \cdot 10^3$	0,908	0,042	0,048
Toluol	3,6	4,2	$5,37 \cdot 10^2$	0,945	0,037	0,020
						$a/b$

<sup>a)</sup> Werte aus Lit. 4,5)

<sup>b)</sup> Definition in Kap. 4 dieser Arbeit

<sup>c)</sup> Werte aus Lit. 3)

<sup>d)</sup> bezogen auf 2 % Gehalt an org. C

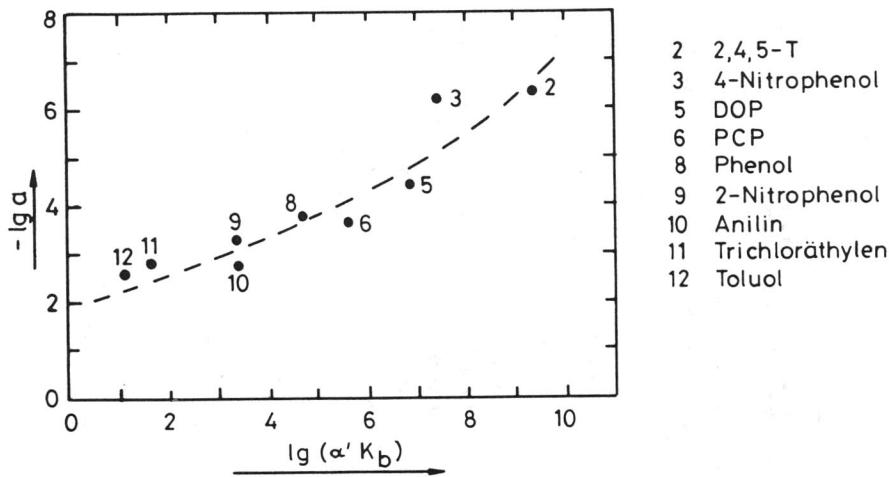


Abb. 1 Zusammenhang zwischen  $a$  (Verhältnis der zugänglichen Volumina von Boden und Luft) und  $\alpha' K_b$  (Verteilungskoeffizient Boden/Luft) gemäß den mit dem Standardökosystem<sup>2)</sup> durchgeföhrten Verteilungsversuchen<sup>1)</sup>

ausgenommen  $\alpha'K_b$  bzw.  $\alpha'K_{ow}$  (vgl. Abb. 1). Je stärker das Verteilungsgleichgewicht auf der Seite der Luft liegt, desto größer fällt das luftseitige Verteilungsvolumen aus. Dieser Befund spiegelt aber gerade die Tatsache wieder, daß es sich beim gemessenen Verteilungsmuster nicht um ein Verteilungsgleichgewicht handeln kann, obwohl es einen sich zeitlich nicht mehr ändernden "Endzustand" repräsentiert. Der Übertritt der Chemikalie in die Luft wird zwar entscheidend vom Verteilungskoeffizienten  $\alpha'K_b$  bzw.  $\alpha'K_{ow}$  bestimmt, jedoch ist dieser Übertritt nicht mit einer Annäherung an ein Gleichgewicht verbunden.

## 2. Die ungefähre Konstanz des Verhältnisses a/b

(= Verhältnis der zugänglichen Volumina von Boden und Pflanzen) könnte im Gegensatz zu dem unter 1. diskutierten Ergebnis bei oberflächlicher Betrachtung für eine wenigstens teilweise Bestätigung des Modells sprechen: Diese beiden Volumina sind ja tatsächlich während des Versuchs<sup>1,2)</sup> konstant, während die Luft dauernd ausgetauscht wird. Der Schluß ist jedoch falsch. Der in Gl. (6) auftretende Faktor  $K_{ow}/K_b$  hat aufgrund der in Tab. 2 angegebenen Zahlenwerte von  $K_{ow}$  und  $K_b$  in etwa immer die Größenordnung  $10^2$ , und der Quotient  $x_b/x_p$  ist wesentlich durch seinen Anfangswert  $x_b(0)/x_p(0)$ <sup>3)</sup> bestimmt, welcher ebenfalls (allerdings nur aufgrund der Standardisierung des Applikationsverfahrens<sup>2,3)</sup>) nahezu konstant und von der Größenordnung 1 ist. Folglich kann von einer Bestätigung der Gleichgewichtsannahme gerade nicht die Rede sein, sondern nur davon, daß diese\*) experimentell ermittelten Daten der Annahme eines Gleichgewichts zwischen Pflanzen und Boden nicht widersprechen.

---

\*) Wohl aber andere (Ungleichverteilung in Pflanzen und Boden sowie Kinetik der Verteilungsmuster)

Wenn auch durch die Meßwerte selbst das zu ihrer Interpretation benutzte Modell widerlegt worden ist, so bleibt doch noch folgende Frage zu beantworten: Kann man dieses Modell trotzdem dazu benutzen, um die Kompartimentalisierung einer Chemikalie vorauszusagen? Es bleibt ja die Tatsache bestehen, daß gemäß Abb. 1 der a-Parameter mit dem Verteilungskoeffizienten  $\alpha'K_b$  (oder auch  $\alpha'K_{ow}$ ) korreliert und der a/b-Parameter konstant ist. Was kann uns also hindern, bei bekannten Werten  $\alpha'$ ,  $K_b$  und  $K_{ow}$  den Parameter a mit Hilfe dieser Korrelation abzuschätzen, dann  $b \approx a/2,4 \cdot 10^2$  zu setzen und damit das Verteilungsmuster nach Gl. (3) auszurechnen?

In der Tat wird diese Berechnung solange einen gewissen Informationswert besitzen, als nur Verteilungen betrachtet werden, die unter den Bedingungen unserer standardisierten Versuche zustande kommen. Daß die Korrelation auch dann noch gilt, wenn die Standardisierung aufgehoben wird, ist eher unwahrscheinlich. Aber auch unabhängig von diesem Aspekt sind einige Einwände nicht zu entkräften:

- Solange es keine theoretische Deutung der Korrelation gemäß Abb. 1 zwischen a und  $\alpha'K_b$  gibt, kann man nicht einmal sicher sein, daß die Korrelation bei einer beliebigen Chemikalie gilt. Die theoretische Deutung muß naturgemäß über das zugrunde gelegte Modell hinausgehen, so daß die zielgerichtete Konstruktion eines angemesseneren Modells wahrscheinlich vorzuziehen wäre.
- Es ist zu vermuten, daß die korrekte Interpretation der Korrelation ihre Abhängigkeit von den Versuchsbedingungen (Volumenstrom durch das Luftkompartiment, Anfangsverteilung usw.) offenlegen würde. Eine sachgemäße, wenn auch vielleicht kompliziertere Beschreibung wäre dann jedenfalls einfacher als die Aufstellung immer neuer, den jeweiligen Standardisierungen der Versuchsbedingungen entsprechender Korrelationen ( $a/\alpha'K_b$ ).

- Das Modell beschreibt nicht die zeitliche Entwicklung des Verteilungsmusters. Wann der berechnete "Endzustand" eintritt, ist unbekannt. Schon die experimentelle Erfassung dieses Endzustands ist nur mit Hilfe von Extrapolationsverfahren möglich, die ihrerseits aus kinetischen Modellen abzuleiten sind.

#### 4.3. Anwendung des "Terrestrial Atmospheric Interface"-Modells<sup>47)</sup>

Ist  $D_b$  der (effektive) Diffusionskoeffizient der Chemikalie im Boden,  $t$  die Zeit,  $L$  die Schichtdicke der Bodenzone, in der anfangs die Chemikalie gleichmäßig verteilt ist, und  $x_1(t)$  der Anteil der Chemikalie, der zur Zeit  $t$  in die Luft übergetreten ist, so gilt nach Lit.47):

$$x_1(t) = \sqrt{\frac{4D_b t}{\pi L^2}} \left( 1 - e^{-\frac{L^2}{4D_b t}} \right) + \operatorname{erfc} \sqrt{\frac{L^2}{4D_b t}} \quad (7)$$

Es folgt:

$$x_1(0) = 0 \text{ und } x_1(\infty) = 1. \quad (8)$$

Wir wissen dagegen aus den mit Hilfe von kinetischen Ansätzen durchgeföhrten Extrapolationsrechnungen<sup>3)</sup>, daß bei unseren experimentellen Untersuchungen regelmäßig  $x_1(\infty) < 1$  war, somit Gl. (8) und daher auch Gl. (7) falsche Werte liefert. Weiterhin war bei unseren Experimenten<sup>3)</sup>  $x_1(30 \text{ d})$  ungefähr mit dem extrapolierten Wert  $x_1(\infty)$  identisch. Will man also Gl. (7) auf unsere Versuche anwenden, so bleibt nur die Möglichkeit, den Ausdruck

$$q \equiv \frac{4D_b t}{L^2} \quad (9)$$

unabhängig von seiner Interpretation zunächst als neuen Modellparameter zu betrachten.  $q$  sollte nach Lit. 47) folgende Relation erfüllen:

Tabelle 3

Untersuchung der Korrelation zwischen dem insgesamt verflüchtigten Anteil der Chemikalie, der Ostwald'schen Löslichkeit  $\alpha'$  und der Adsorptionskonstante am Boden  $K_b^{47b}$  gemäß dem Terrestrial-Atmospheric Interface-Modell

Chemikalie	Insgesamt verflüchtigter Anteil $x_1(\infty)$	$q^a)$	$[\alpha' (1+2,8K_b)]^{-1}$
Perylen	0,000	0	.
2,4,5-T	0,0009	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$9,69 \cdot 10^{-11}$
4-Nitrophenol	0,015	$7,1 \cdot 10^{-4}$	$4,33 \cdot 10^{-9}$
DDT	0,000	0	$8,24 \cdot 10^{-8}$
DOP	0,0017	$9,1 \cdot 10^{-6}$	$4,58 \cdot 10^{-8}$
PCP	0,0073	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$9,73 \cdot 10^{-7}$
HgCl <sub>2</sub>	0,000	0	.
Phenol	0,068	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4,98 \cdot 10^{-6}$
2-Nitrophenol	0,449	0,70	$1,23 \cdot 10^{-4}$
Anilin	0,190	0,11	$3,55 \cdot 10^{-5}$
Trichloräthylen	0,908	37,6	$8,96 \cdot 10^{-3}$
Toluol	0,943	98,0	$2,18 \cdot 10^{-2}$

a) siehe Abschnitt 4.3.

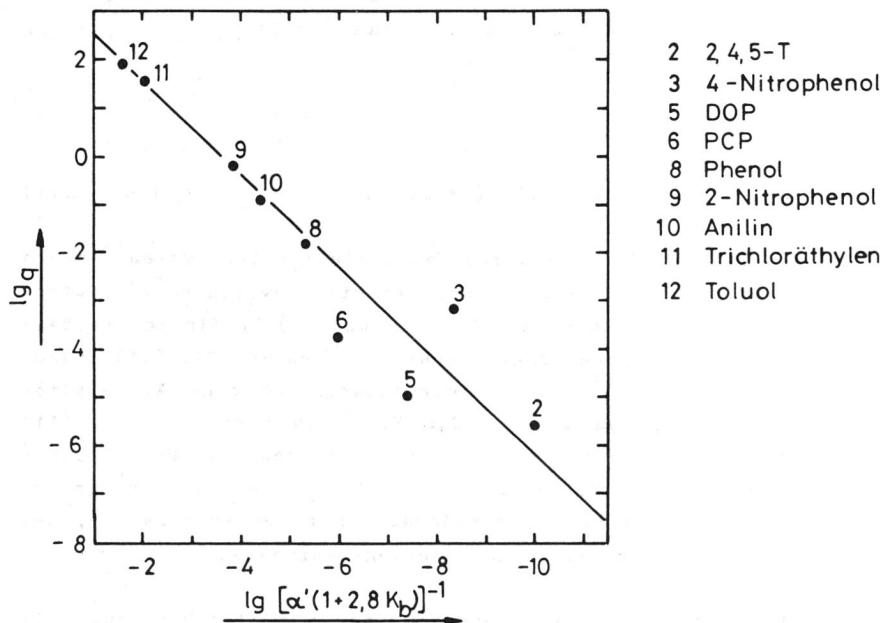


Abb. 2 Korrelation des zum Diffusionskoeffizienten im Boden  $D_b$  proportionalen Parameters  $q$  (s. Abschnitt 4.3) mit der Ostwaldschen Löslichkeit  $\alpha'$  und der Adsorptionskonstanten Boden  $K_b$  gemäß Lit.<sup>47)</sup>

$$q = \text{const} (t) \cdot (\theta_1 + \theta_w \alpha' + \rho \alpha' K_b)^{-1}, \quad (10)$$

wobei  $\theta_1$  und  $\theta_w$  die Volumenteile des Bodens bedeuten, die Luft bzw. Wasser sind, und  $\rho$  die Dichte des Bodens ist. Im Fall des von uns benutzten Bodens\*) gilt  $\theta_1 \approx 0$ ,  $\theta_w \approx 1/2$  und  $\rho \approx 1,4 \text{ g/cm}^3$ .

Somit ist:

$$q = \text{const}' \cdot \alpha'^{-1} (1 + 2,8 K_b)^{-1} \quad (11)$$

In Tab. 3 sind die durch Extrapolation bestimmten<sup>3)</sup> Werte  $x_1(\infty)$  für die verschiedenen Verteilungsversuche<sup>1,2)</sup> aufgeführt; ferner die nach Gl. (7) und (9) bestimmten Werte  $q$  sowie die dazugehörigen rechten Seiten der Gl. (11) zusammengestellt.\*\*) Es ist erkennbar, daß eine Korrelation zwischen  $q$  und  $\alpha'^{-1} (1 + 2,8 K_b)^{-1}$  im Sinne von Gl. (11) besteht (vgl. auch Abb. 2). Da aber unsere  $x_1$ -Werte zu  $t = \infty$  gehören und daher nach Gl. (9)  $q = \infty$  und schließlich  $x_1 = 1$  folgen sollte (im Widerspruch zu unseren Daten), ist das Modell trotzdem als widerlegt anzusehen.

Als Restümee ist festzuhalten, daß der Stoffübergang zwischen Boden und Luft wohl tatsächlich durch die Koeffizienten  $\alpha'$  und  $K_b$  (näherungsweise durch das Produkt  $\alpha' K_b$ ) bestimmt wird. Das Modell weist aber einige Unzulänglichkeiten auf, die offensichtlich dazu führen, daß es die

---

\*) Der Boden war nahezu mit Wasser gesättigt.

\*\*) Bei dem hier beschriebenen Anpassungsverfahren wird die Tatsache unberücksichtigt gelassen, daß unser Boden Pflanzen enthält. Eine separate Betrachtung der Pflanzen ist im Rahmen des Modells<sup>47)</sup> nicht möglich.

experimentellen Befunde nicht richtig wiedergeben kann: Abbauprozesse der Chemikalie sind nicht berücksichtigt, und eine irreversible Adsorption am Boden ist nicht vorgesehen.

Wir werden nun beim Entwurf eines neuen Modells, das die von uns festgestellten Befunde besser beschreiben soll, diesen Ergebnissen Rechnung tragen.

5. Modell zur Interpretation der experimentell ermittelten Verteilungsmuster der Chemikalien

5.1. Festlegung der Kompartimente im terrestrischen Standardökosystem

Das Standardökosystem, in dem wir unsere Verteilungsexperimente durchführten<sup>1,2,49</sup>), bestand aus den 3 wesentlichen Kompartimenten Luftraum (l), Boden (b) und den darauf kultivierten Pflanzen (p). Ein Wasserkompartiment war nicht vorhanden. Die genannten Kompartimente sollen hier nicht weiter unterteilt werden, da es uns um die Aufklärung der prinzipiellen Möglichkeiten einer Modellrechnung geht; eine zu große Anzahl von Kompartimenten würde dabei nicht von erkennbarem Nutzen sein. Nur das in den tieferen Bodenschichten enthaltene Sickerwasser wird einer gesonderten Betrachtung unterzogen.

Die Luft in diesem Standardökosystem wurde kontinuierlich und etwa 3mal pro Stunde ausgetauscht, so daß von Gleichgewichtseinstellungen einer Chemikalie zwischen den Kompartimenten Boden/Luft und auch Pflanzen/Luft nicht ausgegangen werden kann und das Konzept eines "zugänglichen Volumens" nicht benötigt wird.

## 5.2. Mögliche Modellparameter

Die Beantwortung der Frage, welche Parameter die Verteilung einer Chemikalie im vorgegebenen Standardökosystem bestimmen, ist von der Beantwortung der übergeordneten Frage abhängig, welches Modell in diesem Fall angemessen sei. Die folgende Betrachtung über Modellparameter soll lediglich die im nächsten Abschnitt (5.3.) erfolgende Festlegung der Modellannahmen vorbereiten.

In einem stationären Modell sind möglicherweise die folgenden Parameter von Bedeutung:

- Produkt aus Ostwaldscher Löslichkeit und Adsorptionskonstante am Boden ( $\alpha' \cdot K_b$ )
- Produkt aus Ostwaldscher Löslichkeit und Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ( $\alpha' \cdot K_{ow}$ )
- Löslichkeit in n-Octanol ( $L_o$ )

Der erste Parameter beschreibt das Verteilungsgleichgewicht einer Chemikalie zwischen Boden und Luft, und der zweite beschreibt das zwischen Pflanzen und Luft, sofern die Löslichkeit einer Chemikalie im Kutan der Pflanze mit der in n-Octanol korreliert<sup>48)</sup>. Die Löslichkeit einer Chemikalie in n-Octanol ( $L_o$ ) könnte eine zusätzliche Rolle spielen, da das Volumen der gesamten Kutanmenge des Pflanzenkompartiments sehr klein im Vergleich zu den anderen Volumina ist, so daß insbesondere bei Chemikalien mit kleinen  $L_o$  - wenigstens vorübergehend - Sättigungseffekte auftreten könnten. Die Zahlenwerte, die einige der erwähnten Konstanten bei den 12 untersuchten Referenzchemikalien<sup>5)</sup> haben, sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Diese auf stationäre Zustände bezogenen Parameter könnten auch die Verteilungsmuster der Chemikalien in den von uns benutzten Standardökosystem mitbestimmen, da bekannt ist,

daß der Übertritt einer Substanz durch eine Grenzfläche - repräsentiert durch einen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  - auch vom Verteilungskoeffizienten der Substanz bezüglich beider durch die Grenzfläche getrennter Phasen bzw. Kompartimente abhängt<sup>26,27)</sup>. Allerdings treten in einem kinetischen Modell zusätzlich weitere Parameter auf:

- Die Diffusionskoeffizienten der Chemikalie in den verschiedenen Kompartimenten ( $D_i$ );
- die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprozesse, die in den verschiedenen Kompartimenten nach verschiedenen Mechanismen verlaufen können ( $k_i$ );
- die schon erwähnten Parameter, jedoch bezogen auf die Folgeprodukte der Chemikalie;
- interne Parameter der Kompartimente (z.B. Strömungsprofile in Wasser und Luft, Bestandsdichte von Pflanzen, Art und Dichte der Mikroflora, Gehalt an organischem Kohlenstoff im Boden usw.).

Die zuletzt genannten internen Parameter sind keine Wechselwirkungsparameter, sondern lassen sich ohne Bezug auf die untersuchte Chemikalie definieren. Physikalische Parameter wie Temperatur, Luftfeuchtigkeit, Lichtintensität usw. brauchen nicht separat betrachtet zu werden, da ihr Einfluß auf die Verteilungsmuster sich in der Abhängigkeit der schon erwähnten Wechselwirkungsparameter von diesen physikalischen Parametern ausdrückt.

Durch Standardisierung unseres terrestrischen Ökosystems haben wir erreicht, daß sowohl die physikalischen als auch die internen Parameter der Kompartimente bei allen von uns durchgeführten Experimenten näherungsweise die gleichen Werte hatten. Es ist daher anzunehmen, daß diese Parameter als nicht von der applizierten Chemikalie abhängige Konstanten in Erscheinung treten.

Das gleiche gilt für den Einfluß der durch das gewählte

Applikationsverfahren geschaffenen Anfangsverteilungen der Chemikalien auf ihre späteren Verteilungsmuster im Standardökosystem. Bei den von uns durchgeföhrten Versuchen<sup>1,2)</sup> wurde auch das Applikationsverfahren standardisiert. Daher spielt die Anfangsverteilung im Idealfall dieselbe Rolle wie ein interner Parameter des Ökosystems: Das Verhältnis der unmittelbar nach der Applikation auf den Boden entfallenen zu der auf die Pflanzen entfallenen Menge an applizierter Chemikalie sollte näherungsweise immer gleich sein und als Konstante in die Modellrechnung eingehen.

### 5.3. Modellannahmen über die Kinetik der Verteilungs- und Abbauprozesse

Die im folgenden aufgeführten Annahmen definieren ein Modell, mit dessen Hilfe wesentliche Charakteristika der von uns beobachteten Verteilungsmuster interpretiert werden können.

#### 5.3.1. Anfangsverteilung $\vec{x}(0)$ der Chemikalien auf die Kompartimente

Gemäß unserem Applikationsverfahren<sup>1,2)</sup> nehmen wir an, daß sich unmittelbar nach der Applikation zur Zeit  $t = 0$  der Anteil  $x_l(0)$  der Chemikalie im Luftkompartiment des Standardökosystems befindet, der Anteil  $x_b(0)$  dagegen in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche des Bodens und der Anteil  $x_p(0)$  in einer sehr dünnen Schicht an der Oberfläche der Pflanzen, vorzugsweise in direktem Kontakt mit der Kutikula der Pflanzen, und in beiden erwähnten Schichten jeweils gleichmäßig über die vorhandenen Flächen verteilt ist.  $x_l(0)$ ,  $x_b(0)$  und  $x_p(0)$  stellen dabei "Molenbrüche" dar, so daß die Relation  $x_l(0) + x_b(0) + x_p(0) = 1$  erfüllt ist. Es wird weiterhin angenommen, daß die Chemikalie zum

Zeitpunkt  $t = 0$  (Versuchsstart) vollständig intakt vorliegt und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften durch diejenigen der reinen Chemikalie gegeben sind. Das Verteilungsmuster zum Zeitpunkt  $t = 0$  ist also durch den Vektor  $\vec{x}(0) = (x_l(0), x_b(0), x_p(0))$  gegeben. Dieser kann selbst bei völlig gleichem Applikationsverfahren von Versuch zu Versuch verschieden sein und von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der eingesetzten Chemikalie abhängen. Wird z.B. - wie bei unseren Versuchen - eine wässrige Suspension von Bodenpartikeln, auf die zuvor die Chemikalie aufgezogen wurde, mit Preßluft auf eine bepflanzte Bodenoberfläche gesprüht, so kann man näherungsweise annehmen, daß kurz vor der Applikation die Chemikalie auf die 3 Phasen Bodenpartikel, Wasser und Luft gemäß einem Verteilungsgleichgewicht verteilt ist. Der Luftanteil beträgt demnach zum Zeitpunkt  $t = 0$ :

$$x_l(0) = (1 + \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b))^{-1}, \quad (12)$$

wobei  $\gamma$  und  $\delta$  die Volumenverhältnisse von Preßluft zu Wasser bzw. von Boden zu Wasser bedeuten. Dieser Anteil  $x_l(0)$  wird wegen des schnellen Luftwechsels in unserem Standardökosystem (3 x pro Stunde) in einer gegenüber der Dauer der Verteilungs- und Abbauprozesse sehr kurzen Zeit aus dem System entfernt und tritt bei den weiteren Betrachtungen nur noch als konstanter additiver Beitrag zu  $x_l(t)$  in Erscheinung.

Diese Tatsache zeigt die Realitätsnähe unseres Standardökosystems, da der Anteil  $x_l(0)$  in einem Freilandversuch auch ebenfalls innerhalb sehr kurzer Zeit weit vom Applikationsort hinwegtransportiert werden würde, ein Übertritt in das Boden- oder Pflanzenkompartiment also wenigstens am Applikationsort nicht stattfindet.

Der bisher noch nicht betrachtete Anteil  $1 - x_l(0)$  wird auf die vorhandenen Grenzflächen Boden/Luft und Pflanzen/Luft

entsprechend dem gewählten Applikationsverfahren (d.h. bei gleichmäßiger Besprühung und nicht zu großer Applikationsmenge flächenproportional) aufgeteilt. Ist etwa der Anteil der besprühten Pflanzenoberfläche an der insgesamt besprühten Fläche (Pflanzen und Boden) gleich  $\varepsilon$  ( $0 < \varepsilon < 1$ ), so folgt:

$$x_b(0) = (1 - \varepsilon) \cdot \frac{\frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b)}{1 + \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b)} \quad (13)$$

$$x_p(0) = \varepsilon \cdot \frac{\frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b)}{1 + \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b)} \quad (14)$$

Wenn die Gln. (12) bis (14) als Vektor zusammengefaßt werden, ergeben sie:

$$\vec{x}(0) = (1 + \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b))^{-1} \begin{pmatrix} 1 \\ (1 - \varepsilon) \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b) \\ \varepsilon \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta K_b) \end{pmatrix} \quad (15)$$

Es ist noch die Frage zu klären, ob die Gleichung (15) tatsächlich als Anfangsverteilung benutzt werden kann, da nach der Applikation z.B. durch Regen ein Teil der Substanz von den Blättern abgewaschen werden und so auf den Boden gelangen könnte. Dies ist sicher nicht vollständig auszuschließen. Zu bedenken bleibt aber folgendes: Der Verteilungskoeffizient n-Octanol/Wasser ( $K_{ow}$ ) ist bei fast allen der untersuchten Chemikalien wesentlich größer als 1, so daß man davon ausgehen kann, daß die Hauptmenge der Chemikalie sofort vom Wasser der Applikationssuspension in die Kutinschicht der Pflanzenoberflächen übergeht und von dort aus an den weiteren Verteilungs- und Abbauprozessen teilnimmt. Die Menge der Chemikalie, die in den Bodenpartikeln der Applikationsuspension vorliegt, geht prinzipi-

ell aufgrund der Lage des Gleichgewichts Boden/Kutin bzw. Boden/n-Octanol ( $K_b/K_{ow}$ ) ebenfalls in die Kutinschicht über, jedoch ist der Übertritt aufgrund von Gl. (10) besonders bei hohen Werten von  $\alpha'K_b$  kinetisch behindert. Dies führt dann dazu, daß der in den Bodenpartikeln der Applikationssuspension befindliche Anteil der Chemikalie dort teilweise verbleibt.<sup>1)</sup>

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Anfangsverteilung durch Gl. (15) bei der von uns gewählten Applikationsweise sicher gut angenähert wird.

### 5.3.2. Prozesse, denen die Chemikalie nach der Applikation unterliegt

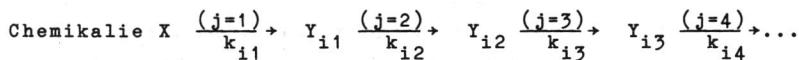
#### Diffusion, Adsorption, Desorption

Unmittelbar nach der Applikation befindet sich die Chemikalie in hoher Konzentration in unmittelbarer Nähe der Kompartimentsgrenzen: In der direkt an die Luft grenzenden Boden- bzw. Kutinschicht. Die Kompartimente selbst sind nach der schnell erfolgenden Freispülung des Luftkompartiments zum Zeitpunkt  $t = 0$  mit Ausnahme der erwähnten Schichten frei von der Chemikalie. In der Nähe der Kompartimentsgrenzen treten demzufolge hohe Konzentrationsgradienten auf, die Diffusionsprozesse in Gang setzen - einerseits in die tieferen Schichten des Boden- bzw. Pflanzenkompartiments, andererseits aber auch in das Luftkompartiment hinein. Hinsichtlich des Boden- und Pflanzenkompartiments (dessen Kutikula anfangs für die Diffusion den wesentlichen Transportwiderstand darstellen dürfte) nehmen wir einen möglicherweise kombinierten Adsorptions-, Desorptions- und Diffusionsprozeß an, der summarisch durch die Fick'sche Diffusionstheorie mit einem effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_b$  bzw.  $D_p$  beschrieben werden kann. Ferner wird angenommen, daß die pro Zeiteinheit aus dem

Boden- bzw. Pflanzenkompartiment an die Luft abgegebene Menge an Chemikalie proportional zu ihrer jeweils unmittelbar in der Grenzfläche vorliegenden Konzentration ist, wobei der Proportionalitätsfaktor durch einen Stoffübergangskoeffizienten  $\beta$  gegeben ist. Die Konzentration der Chemikalie in der Luft ist infolge des Luftaustausches im Standardökosystem während des gesamten Versuchs praktisch 0.

#### Abbauprozesse

Bei nicht-persistenten Chemikalien finden im Innern und/oder an den Grenzen der Kompartimente Abbauprozesse statt: Photooxidation, Hydrolyse, mikrobieller Abbau u.a.m. Der Mechanismus des Abbaus ist sehr substanzspezifisch und stark von den Versuchsbedingungen abhängig. Die folgende, mehr formale Annahme über die Abbaukinetik ist jedoch häufig mit den wirklichen Gegebenheiten vereinbar. Wir nehmen an, daß der Abbau wenigstens in seinem anfänglichen Verlauf einer linearen Kette von Prozessen 1. Ordnung entspricht, wobei die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ij}$  der einzelnen Prozeßstufen Modellparameter darstellen:



In den verschiedenen Kompartimenten existieren möglicherweise verschiedene solcher Abbauketten, die wir hier durch den Index  $i$  unterschieden haben. Falls - was bei organischen Chemikalien häufig auftritt - in einer bestimmten Stufe  $j$  dieses Schemas ein oder mehrere ( $n_j$ ) Moleküle einer flüchtigen Substanz  $Y_{ij}$  (z.B.  $\text{CO}_2$ ) freigesetzt werden, ist anstelle von "Y<sub>ij</sub>" richtiger "Y<sub>ij</sub> + n<sub>ij</sub>Y<sub>ij</sub>" zu setzen. Es wird weiterhin angenommen, daß das freigesetzte Y<sub>ij</sub> praktisch momentan in den Luftraum gelangt und dort wegen des schnellen Abtransportes nur in geringem Ausmaß von den Pflanzen aufgenommen wird. Die nicht flüch-

tigen Folgeprodukte verbleiben im jeweiligen Kompartiment, in dem sie entstanden sind, und nehmen weiter an den Diffusions-, Adsorptions-, Desorptions- und Abbauprozessen teil, bis sie schließlich möglicherweise irreversibel adsorbiert werden. Eine solche irreversible Adsorption werde ebenfalls durch eine Kinetik 1. Ordnung beschrieben; sie ist also in unserem Modell formal einer Abbaustufe in der oben erwähnten Kette gleichgestellt. Mit dem Modell ist auch vereinbar, daß z.B. die 1. Stufe in der Kette ein Adsorptionschritt ist; die Chemikalie würde auch dann, obwohl noch nicht "abgebaut", ihre Eigenschaften wesentlich ändern und damit gemäß Modell die neue Bezeichnung " $Y_{i1}$ " erhalten. Gemäß diesem Modell bleibt die Teilcheneigenschaft eines einmal applizierten Moleküls durch alle seine Abbaustufen hindurch erhalten. Daher ändert sich die Gesamtzahl nicht - wiederum natürlich nicht notwendigerweise real, aber gemäß Modell -, wenn man einmal von der Bildung flüchtiger Produkte  $Y_{tij}$  (in der Regel  $CO_2$  und daher vom Standpunkt des Umweltschutzes aus uninteressant) absieht. So wird durch die obigen Annahmen die vielfach real infolge von Abbauprozessen auftretende Molzahlerhöhung in der Modellbetrachtung ausgeschlossen, um Komplikationen des Formalismus zu vermeiden. Tatsächlich wäre die exakte Berücksichtigung einer möglichen Molzahlerhöhung von geringem praktischen Nutzen bei der Interpretation experimentell bestimmter Verteilungsmuster, da die Abbauprodukte selbst und insbesondere deren physikalisch-chemische Eigenschaften meistens nicht näher bekannt sein dürften und infolgedessen die praktische Anwendung eines komplizierteren Modells, das Molzahländerungen berücksichtigt, schon deshalb nicht in Betracht käme.

## Verteilungsvorgänge zwischen dem Boden- und Pflanzenkompartiment

Der Übertritt der Chemikalie und ihrer Abbauprodukte vom Boden in die Pflanzen und umgekehrt soll keinen wesentlichen Einfluß auf die Verteilungsmuster haben. Diese Annahme trägt wesentlich zur Handhabbarkeit des Modells bei und mag eine gewisse Berechtigung dadurch finden, daß der Transportweg von der Kutikula durch die Pflanze über die Wurzeln in den Boden bzw. umgekehrt von der Bodenoberfläche über tiefere Bodenschichten und die Wurzeln in die Pflanze im Vergleich zu den vom größten Teil der applizierten Chemikalie während der Versuchsdauer von 30 Tagen zurückgelegten Strecken recht lang ist.

### 5.3.3. Verteilungsmuster nach langen Versuchszeiten

Da die Konzentration der applizierten Chemikalie im Luftraum praktisch auf 0 gehalten wird und häufig auch irreversible Abbauprozesse auftreten, kann ein Verteilungsgleichgewicht der Chemikalie zwischen den einzelnen Kompartimenten des Standardökosystems nicht auftreten. Jedoch ist damit zu rechnen, daß nach einer längeren Versuchsdauer ( $t \rightarrow \infty$ ) eine "Endverteilung"

$\vec{x}(\infty) = (x_1(\infty), x_b(\infty), x_p(\infty); y_{t_b}(\infty), y_{t_p}(\infty))$  erreicht wird, die sich dann nicht mehr oder nur noch sehr langsam ändert. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die Chemikalie - falls überhaupt noch als solche vorhanden - von den Grenzflächen in das Innere der Kompartimente Luft, Boden und Pflanzen hineindiffundiert ist, die intakte Chemikalie und/oder die nichtflüchtigen Abbauprodukte fest im Boden- bzw. Pflanzenkompartiment gebunden und die flüchtigen Abbauprodukte in das Luftkompartiment übergegangen sind. Letztere werden im Modell jedoch nicht dem Anteil  $x_1(\infty)$  zugerechnet, sondern erscheinen als neue Molzahlkomponenten  $y_{t_b}(\infty)$  und  $y_{t_p}(\infty)$ . Diese Endverteilung  $(x_1(\infty), x_b(\infty),$

$x_p(\infty)$ ;  $y_{\uparrow b}(\infty)$ ,  $y_{\uparrow p}(\infty)$ ) wie auch die zum Zeitpunkt  $t$  jeweils erreichte Verteilung ( $x_1(t)$ ,  $x_b(t)$ ,  $x_p(t)$ ;  $y_{\uparrow b}(t)$ ,  $y_{\uparrow p}(t)$ ) kann mit Hilfe eines unter Berücksichtigung der vorstehend dargestellten Annahmen abgeleiteten mathematischen Formalismus berechnet werden, wenn die Modellkonstanten bekannt sind. Wir möchten jedoch betonen, daß Abbauprozesse, über die a priori keine Informationen vorliegen und deren Existenz während des Versuchszeitraums von 30 Tagen nicht festgestellt wurde, auch nicht bei der Berechnung der Endverteilung  $\vec{x}(\infty)$  einer Chemikalie berücksichtigt werden können.

Da solche Abbauprozesse den späteren Verlauf der Verteilung einer Chemikalie im Standardökosystem durchaus beeinflussen können, muß man damit rechnen, daß in solch einem Falle die nach einer Versuchszeit von  $t >> 30$  d experimentell gefundene Verteilung  $\vec{x}(t >> 30$  d) von der theoretisch berechneten Endverteilung  $\vec{x}(\infty)$  der Chemikalie abweicht. Selbstverständlich kann das Modell auch keine Aussagen über die Verteilung machen, die sich nach wesentlichen Veränderungen im Ökosystem einstellen wird, wie sie z.B. hinsichtlich des Pflanzenkompartiments nach Ablauf der Vegetationsperiode auftreten.

## 5.4. Übersicht über den mathematischen Aufbau des Modells

### 5.4.1. Weitere Spezialisierung der Modellannahmen

Die bisher beschriebenen Modellannahmen definieren unser Modell zwar, jedoch wollen wir noch eine Reihe von Vereinfachungen einführen, die die Übersicht über die wesentlichen Eigenschaften des Modells erleichtern und zu groÙe Komplikation (vorerst) vermeiden sollen.

In den vorangehenden Abschnitten ist klar geworden, daß im Grunde nur die Verteilung der Chemikalie zwischen dem kombinierten Kompartiment "Boden/Pflanzen" und der Luft

untersucht zu werden braucht; dieses werden wir in diesem Abschnitt im Gegensatz zur Luft als das "kompakte" Kompartiment ansprechen. Man kann sich darunter wahlweise das Boden- oder das Pflanzenkompartiment vorstellen, vorzugsweise jedoch ersteres, da die Modellannahmen über die Verteilungs- und Abbauprozesse hinsichtlich des Bodens eine reale Bedeutung haben (im Falle der Pflanzen dürfte dies unsicherer sein, da hier noch weniger experimentelle Erfahrungen vorliegen). Obwohl also die im folgenden diskutierte Theorie allgemein für ein kompaktes Kompartiment gilt, ist klar, daß die Modellkonstanten unterschiedlich sein werden, je nach dem, ob man dieses kompakte Kompartiment mit dem Boden- oder dem Pflanzenkompartiment identifiziert.

Wir werden 2 verschiedene Ausformungen des Modells diskutieren. Bei der Ausformung (A) nehmen wir an, daß mit dem 1. Abbauschritt im kompakten Kompartiment eine irreversible Adsorption des Abbauprodukts verbunden ist: der Hauptteil des Moleküls wird fixiert, gleichzeitig mit diesem oder eventuell erst in späteren Abbauschritten entstehende flüchtige Abspaltungsprodukte (etwa  $\text{CO}_2$ ) gehen sehr schnell in den Luftraum über. Diese Annahme hat zur Folge, daß nur die ursprüngliche Chemikalie, nicht aber ihre Folgeprodukte dem Diffusionsprozeß (und auch der Volatilisation an der Kompartimentsgrenze) unterliegen. Die andere Ausformung (B) unseres Modells geht davon aus, daß die Diffusionskoeffizienten und auch die Stoffübergangskoeffizienten für den Volatilisationsprozeß der Chemikalie mit den entsprechenden Parametern des 1. Abbauprodukts übereinstimmen, und daß - analog wie in der Ausformung (A) - das zweite und alle weiteren Abbauprodukte völlig immobil im kompakten Kompartiment sind. Die den Ausformungen (A) bzw. (B) zugrunde liegenden Annahmen tragen wesentlich zur Vereinfachung des mathematischen Formalismus bei, ohne die Anwendbarkeit des Modells zu sehr einzuschränken. Die

Möglichkeiten einer Elimination dieser einschränkenden Annahmen wird in 6.2. diskutiert.

#### 5.4.2. Aufstellung der Differentialgleichungen, der Anfangs- und Randbedingungen

$c_0$  bedeute die Konzentration der Chemikalie im kompakten Kompartiment (Boden oder Pflanzen),  $c_j$  ( $j \geq 1$ ) die entsprechenden Konzentrationen des  $j$ . Abbauprodukts,  $z$  sei der senkrechte Abstand von der Kompartimentsgrenze,  $t$  die Zeit,  $k_j$  die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprozesse im kompakten Kompartiment,  $\beta$  der Stoffübergangskoeffizient für den Übertritt der Chemikalie vom kompakten Kompartiment in die Luft,  $D$  der (effektive) Diffusionskoeffizient der Chemikalie im kompakten Kompartiment, und  $N$  die auf die Grenzfläche  $F$  des kompakten Kompartiments gegen die Luft applizierte Gesamtzahl. Dann gelten mit den sonstigen, vorstehend näher erläuterten Voraussetzungen folgende Beziehungen:

Ausformung (A)

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} - k_1 c_0 \quad (z > 0) \quad (16)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = k_j c_{j-1} - k_{j+1} c_j \quad (j \geq 1) \quad (17)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial z} = \beta c_0 \quad (z = 0) \quad (18)$$

$$c_j(z, 0) \equiv 0 \quad (j = 0, z > 0 \text{ und } j \geq 1, z > 0) \quad (19)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \int_0^{\infty} c_0(z, t) dz = \frac{N}{F} \quad (20)$$

### Ausformung (B)

$$\frac{\partial c_0}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_0}{\partial z^2} - k_1 c_0 \quad (z > 0) \quad (21)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_1}{\partial z^2} + k_1 c_0 - k_2 c_1 \quad (z > 0) \quad (22)$$

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = k_j c_{j-1} - k_{j+1} c_j \quad (j > 2) \quad (23)$$

$$\frac{\partial c_0}{\partial z} = \beta c_0 \quad (z = 0) \quad (24)$$

$$\frac{\partial c_1}{\partial z} = \beta c_1 \quad (z = 0) \quad (25)$$

$$c_j(z, 0) \equiv 0 \quad (j = 0, z > 0 \text{ und } j > 1, z > 0) \quad (26)$$

$$\lim_{t \rightarrow 0} \int_0^{\infty} c_0(z, t) dz = \frac{N}{F} \quad (27)$$

#### 5.4.3. Wichtige aus dem Differentialgleichungssystem ableitbare Beziehungen

Die Lösung des Gleichungssystems (16) bis (20) bzw. (21) bis (27) kann im Rahmen dieser Publikation nicht erläutert werden; wir verweisen diesbezüglich auf unser nicht veröffentlichtes Arbeitspapier<sup>50</sup>). Im folgenden werden wir lediglich ausgewählte Resultate zusammenstellen.

### 5.4.3.1. Ausformung (A)

#### 5.4.3.1.1. Berechnung des Verteilungsmusters

Die Konzentration der mobilen Chemikalie im kompakten Kompartiment berechnet sich zu:

$$c_o(z, t) = \frac{N}{F\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - k_1 t \left\{ \frac{(z+2\beta Dt)^2}{1-\beta\sqrt{\pi Dt}} e^{\frac{(z+2\beta Dt)^2}{4Dt}} \operatorname{erfc} \frac{z+2\beta Dt}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (28)$$

Falls die Volatilität der Chemikalie sehr klein ist ( $\beta \rightarrow 0$ ), erhält man daraus:

$$c_o(z, t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{F\sqrt{\pi Dt}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} - k_1 t \quad (29)$$

Für die volatilisierte Menge an Chemikalie erhält man:

$$v_o(t) = \frac{N\beta\sqrt{\frac{D}{k_1}}}{1-\beta^2\frac{D}{k_1}} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \beta\sqrt{\frac{D}{k_1}} (e^{(\beta^2 D - k_1)t} \operatorname{erfc} \beta\sqrt{Dt} - 1) \right\} \quad (30)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung geht für  $\beta \rightarrow 0$  in den Ausdruck  $N\beta\sqrt{\frac{D}{k_1}} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t}$  über. Durch Hinzufügung von Termen  $\sim \beta^n$  ( $n > 2$ ) erreicht man, daß der exakte Grenzwert ( $t \rightarrow \infty$ ) auch in der Näherungsformel für  $\beta \rightarrow 0$  erhalten bleibt<sup>50)</sup>:

$$v_o(t) \Big|_{\beta \rightarrow 0} = N \cdot \frac{\beta\sqrt{D/k_1}}{1+\beta\sqrt{D/k_1}} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} \quad (31)$$

Die Gl. (30) bzw. (31) bildet die Basis für die Berechnung des Verteilungsmusters der Chemikalie (unter den genannten Voraussetzungen). Es ist

$$\dot{\vec{x}}(t) = \vec{x}(0) + x_b(0) \frac{v_{ob}(t)}{N} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ 0 \end{pmatrix} + x_p(0) \frac{v_{op}(t)}{N} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad (32)$$

wobei  $v_{ob}(t)$  bzw.  $v_{op}(t)$  durch Gl. (30) oder (31) gegeben ist mit der Maßgabe, daß die Modellkonstanten  $\beta$ ,  $D$  und  $k_1$  auf das jeweilige Kompartiment (b oder p) bezogen sein müssen und die Größen  $x_b(0)$ ,  $x_p(0)$  sowie  $\vec{x}(0)$  durch die Gln. (13) bis (15) gegeben sind.

Wir führen noch folgende Definition ein:

$$x_i(0) \cdot \frac{v_{oi}(t)}{N} \equiv \Delta x_i(t) \quad (i=b, p) \quad (33)$$

$\Delta x_i(t)$  ist der Anteil der Chemikalie, der bis zur Zeit  $t$  durch Volatilisation vom Kompartiment  $i$  in die Luft übergegangen ist.

Folgende Wechselwirkungsparameter treten demnach auf:

$D_i$  = effektiver Diffusionskoeffizient der Chemikalie im Kompartiment  $i$  (b oder p)

$k_{i1}$  = Geschwindigkeitskonstante der 1. Stufe der "Abbau-kette" im Kompartiment  $i$  (b oder p) gemäß Abschnitt 5.3.2., die zur Immobilisierung bzw. zum Abbau der Chemikalie führt.

Als weitere Modellkonstanten erscheinen die  $\beta_i$ :

$\beta_i$  = Stoffübergangskoeffizient der Chemikalie zwischen dem Kompartiment Boden (b) oder Pflanzen (p) und der Luft (l).  $\beta_i$  hat die Dimension einer reziproken Länge.

Aus den Gl. (32) und (30) kann durch Grenzübergang  $t \rightarrow \infty$  die Endverteilung bestimmt werden. Man erhält für  $v_{oi}(\infty)$ :

$$\frac{v_{oi}(\infty)}{N} = \frac{\beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}}{1 + \beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}} = \frac{\Delta x_i(\infty)}{x_i(0)} \quad (34)$$

Man erkennt, daß sowohl das zeitabhängige Verteilungsmuster gemäß den Gln. (32) und (30) bzw. (31) als auch das Endverteilungsmuster gemäß den Gln. (32) und (34) nicht nur von den physikalisch-chemischen Konstanten  $D_i$  und  $\beta_i$  abhängt, sondern auch von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{i1}$  des 1. Abbau- bzw. Adsorptionsschrittes. Dieses Ergebnis ist anschaulich unmittelbar verständlich, denn es geht ein um so geringerer Anteil der Chemikalie nach erfolgter Applikation in das Luftkompartiment über, je schneller die Chemikalie in Abbauprodukte umgewandelt bzw. adsorbiert wird.

Im Grenzfall  $t \rightarrow 0$  gilt:

$$\frac{v_{oi}(t)}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta_i \sqrt{D_i t} \quad (35)$$

Kurz nach der Applikation haben die Abbau- und Adsorptionsprozesse mithin keinen Einfluß auf die zeitliche Entwicklung des Verteilungsmusters. Die Länge dieser Anfangsphase hängt von  $k_{i1}$  ab und ist um so größer, je kleiner  $k_{i1}$  ist.

#### 5.4.3.1.2. Berechnung der Summe der Konzentrationen aller abgebauten (und auch adsorbierten) Folgeprodukte der Chemikalie im kompakten Kompartiment.

Ein Vergleich der theoretischen Konzentrationsprofile einzelner Abbauprodukte mit gemessenen Werten dürfte selten ausführbar sein, eine interessante Maßgröße ist jedoch die Konzentration der Summe aller Abbauprodukte.

Hierfür erhält man:

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j(z, t) = \frac{N}{2F(\beta^2 D/k_1 - 1)} \left\{ \left[ \sqrt{\frac{k_1}{D}} \right] z \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1} t \right) + \left( \beta + \sqrt{\frac{k_1}{D}} \right) e \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1} t \right) - 2\beta e \left( \beta^2 D - k_1 \right) t + \beta^2 \operatorname{erfc} \frac{z + 2\beta D t}{\sqrt{4Dt}} \right\} \quad (36)$$

oder im Grenzfall  $\beta \rightarrow 0$ :

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j(z, t) \Big|_{\beta=0} = - \frac{N}{2F} \left[ \sqrt{\frac{k_1}{D}} \right] e \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1} t \right) - \sqrt{\frac{k_1}{D}} z \operatorname{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1} t \right) \quad (37)$$

Die Grenzfälle dieser Gleichungen für  $t \rightarrow \infty$  lauten:

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j(z, \infty) = - \frac{Nk_1}{DF(\beta + \sqrt{\frac{k_1}{D}})} e^{-\sqrt{\frac{k_1}{D}} z} \quad (38)$$

$$\sum_{j=1}^{\infty} c_j(z, \infty) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{F} \sqrt{\frac{k_1}{D}} e^{-\sqrt{\frac{k_1}{D}} z} \quad (39)$$

Die molare Konzentration der Summe aller Abbauprodukte bzw. des Adsorbats der Chemikalie fällt also nach längeren Zeiten gemäß den Gln. (38) bis (39) exponentiell zu größerer Tiefe hin ab. Meistens wird man die Gln. (36) bis (39) auf Bodenprofile anwenden. Sie gelten jedoch nur, wenn der Boden hinsichtlich seiner für die Verteilung relevanten Eigenschaften als homogene Materie aufgefaßt werden kann. Wird z.B. unterhalb von 20 cm der Gehalt an organischem Kohlenstoff und damit auch die Adsorptionskonstante am Boden  $K_b$  bzw. die Geschwindigkeitskonstante des Adsorptionsschrittes  $k_{b1}$  geringer, so müßte sich das den Gln. (38) bzw. (39) zufolge durch einen flacheren Verlauf in diesem Tiefenbereich bemerkbar machen.

#### 5.4.3.1.3. Berechnung der bis zur Zeit $t$ durch einen Querschnitt der Tiefe $z$ diffundierten Substanzmenge

Für diese Substanzmenge ergibt sich folgender Ausdruck:

$$S_o(z, t) = \frac{N}{2(1-\beta^2 D/k_1)} \left\{ \left( 1 + \beta \sqrt{\frac{D}{k_1}} \right) e^{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z \operatorname{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1}t)} + \left( 1 - \beta \sqrt{\frac{D}{k_1}} \right) e^{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z \operatorname{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1}t)} - 2\beta^2 \frac{D}{k_1} e^{\frac{(\beta^2 D - k_1)t + \beta z}{2\sqrt{Dt}}} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \beta \sqrt{Dt}) \right\} \quad (40)$$

bzw.

$$S_o(z, t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{2} \left\{ e^{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z \operatorname{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{k_1}t)} + e^{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z \operatorname{erfc}(\frac{z}{2\sqrt{Dt}} - \sqrt{k_1}t)} \right\} \quad (41)$$

Mit Hilfe dieser Größe kann der Sickerwasseranteil (d.h. derjenige Anteil, der als nicht abgebaute und nicht adsorbierte Chemikalie seit Beginn des Experiments bis zum Zeitpunkt  $t$  in Bodentiefen  $>z$  übergegangen ist) berechnet werden. Er ergibt sich zu

$$x_s(z, t) = x_b(0) \cdot \frac{s_o(z, t)}{N} . \quad (42)$$

Aus Gl. (40) erhält man den Grenzwert

$$s_o(z, \infty) = \frac{N}{1 + \beta \sqrt{\frac{D}{k_1}}} e^{-\sqrt{\frac{k_1}{D}} z} . \quad (43)$$

In vielen praktischen Fällen können der 1. und 3. Summand in der Klammer { } von Gl. (40) [bzw. der 1. Summand in der Klammer von Gl. (41)] vernachlässigt werden. Die Zeit  $t_{1/2}$ , bei der in dieser Näherung die Hälfte des Grenzwertes (43) erreicht wird, beträgt

$$t_{1/2} = \frac{z}{2 \sqrt{D k_1}} . \quad (44)$$

#### 5.4.3.1.4. Berechnungsformeln für die Entstehung stabiler (flüchtiger) Substanzen im Verlauf des Abbauprozesses

Es werde angenommen, daß mit dem j. Abbauschritt gleichzeitig eine stabile Substanz erzeugt wird. Falls diese flüchtig ist, wird sie mit geringer Zeitverzögerung praktisch vollständig im Luftkompartiment anzutreffen sein.

Die insgesamt bis zur Zeit  $t$  erzeugte Substanzmenge ist dann durch folgenden Ausdruck gegeben:

$$y_j(t) = N \cdot \prod_{i=1}^j k_i \int_0^t e^{-(k_j-k_{j-1})\tau_{j-1}} \int_0^{\tau_{j-1}} e^{(k_{j-1}-k_{j-2})\tau_{j-2}} \cdots \int_0^{\tau_2} e^{(k_2-k_1+\beta_D^2)\tau_1} \operatorname{erfc} \beta \sqrt{D\tau_1} d\tau_1 d\tau_2 \cdots d\tau_{j-1} dt \quad (45)$$

Als Spezialfälle erhält man für  $j=1$ :

$$y_1(t) = \frac{N}{\beta^2 D / k_1 - 1} \left[ \beta \sqrt{\frac{D}{k_1}} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + e^{(\beta^2 D / k_1) t} \operatorname{erfc} \beta \sqrt{D t} - 1 \right] \quad (46)$$

und für  $j=2$ :

$$y_2(t) = N \left\{ \frac{-k_2 t}{\beta^2 D / k_1 - (1 - \frac{k_2}{k_1})} \left[ e^{(\beta^2 D / (k_1 - k_2)) t} \operatorname{erfc} \beta \sqrt{D t} - 1 + \frac{\beta D}{k_1} \operatorname{erf} \sqrt{(k_1 - k_2) t} \right] + \frac{1}{\beta^2 D / k_1 - 1} \left[ e^{(\beta^2 D / k_1) t} \operatorname{erfc} \beta \sqrt{D t} - 1 + \frac{\beta D}{k_1} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} \right] \right\} \quad (47)$$

Die dazugehörigen Formeln für den Grenzfall  $\beta \rightarrow 0$  lauten:

$$y_j(t) \Big|_{\beta=0} = N \cdot \prod_{i=1}^j k_i \cdot \prod_{i=1}^j \frac{1}{k_i^i (k_1 - k_i) (k_2 - k_i) \cdots (k_j - k_i)} e^{-k_i t} \quad (48)$$

Hier von sind die Spezialfälle für  $j=1$  und  $2$ :

$$y_1(t) \Big|_{\beta=0} = N(1 - e^{-k_1 t}) \quad (49)$$

$$y_2(t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{k_2 - k_1} (k_2(1 - e^{-k_1 t}) - k_1(1 - e^{-k_2 t})) \quad (50)$$

Es ist zu beachten, daß sich Abbauschritte mit großen Geschwindigkeitskonstanten neben solchen mit kleinen Geschwindigkeitskonstanten nicht im Verlauf von  $y_j(t)$  bemerkbar machen. Daher kann z.B. ein aufgrund der Kinetik als "2. Abbauschritt" klassifizierter Prozeß in rein chemischer Betrachtungsweise schon der 5. Schritt sein.

#### 5.4.3.2. Ausformung (B)

##### 5.4.3.2.1. Berechnung des Verteilungsmusters

Wegen der Übereinstimmung der Differentialgleichung (16) mit (21) sowie der Anfangs- und Randbedingungen (18) bis (20) mit (24), (26) und (27) - jeweils  $j=0$  - bleiben die daraus abgeleiteten Beziehungen (28) bis (35) erhalten. Dies bedeutet, daß sich am Verteilungsmuster (der Kompartimentalisierung der Chemikalie, ausgedrückt durch Gl. (32)) gegenüber der Ausformung (A) nichts ändert. Folgende sich auf das 1. Abbauprodukt beziehende Größen sind zusätzlich ableitbar:

Konzentration des (mobilen) 1. Abbauprodukts  $c_1$  im kompakten Kompartiment:

$$c_1(z, t) = \frac{N}{F(1 - \frac{k_2}{k_1}) \sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} e^{-k_2 t} (e^{-k_1 t} - \left\{ 1 - \beta \sqrt{\pi D t} \cdot e^{-\frac{(z+2\beta D t)^2}{4Dt}} \operatorname{erfc} \frac{z+2\beta D t}{\sqrt{4Dt}} \right\}} \quad (51)$$

bzw.

$$c_1(z, t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{F(1 - \frac{k_2}{k_1}) \sqrt{\pi D t}} e^{-\frac{z^2}{4Dt}} \begin{pmatrix} -k_2 t & -k_1 t \\ -k_2 t & -e^{-k_1 t} \end{pmatrix} \quad (52)$$

Menge an volatilisiertem 1. Abbauprodukt:

$$v_1(t) = \frac{N \beta \sqrt{k_2 D}}{(1 - \frac{k_2}{k_1})(k_2 - \beta^2 D)} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_2 t} + \beta \frac{D}{k_2} (\operatorname{erfc} \beta \sqrt{D t - 1}) - \frac{N \beta \sqrt{k_1 D}}{(1 - \frac{k_2}{k_1})(k_1 - \beta^2 D)} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} + \beta \frac{D}{k_1} (\operatorname{erfc} \beta \sqrt{D t - 1}) \right\} \right\} \quad (53)$$

bzw.

$$v_1(t) \Big|_{\beta \rightarrow 0} = \frac{N}{1 - \frac{k_2}{k_1}} \left\{ \frac{\beta D / k_2}{1 + \beta^2 D / k_2} \operatorname{erf} \sqrt{k_2 t} - \frac{\beta D / k_1}{1 + \beta^2 D / k_1} \operatorname{erf} \sqrt{k_1 t} \right\} \quad (54)$$

Bei der Ableitung der Näherung (54) wurden dieselben Bedingungen eingehalten wie bei der entsprechenden Gl. (31).

5.4.3.2.2. Berechnung der Summe der Konzentrationen aller adsorbierten Folgeprodukte der Chemikalie im kompakten Kompartiment:

$$j_{\text{2,2}}^{\text{gc}}(z, t) = \frac{Nk_2}{2F(1 - \frac{k_2}{k_1})(\beta^2 D - k_2)} \left\{ \left( \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}}}{\beta + \sqrt{\frac{k_2}{D}}} e \right) \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\frac{k_2}{D}} t \right) + \left( \beta - \sqrt{\frac{k_2}{D}} \right) e \left[ \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}}}{D} z \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) - \sqrt{\frac{k_2}{Dt}} \right] e^{(\beta^2 D - k_2)t + \beta z} \text{erfc} \frac{z + 2\beta Dt}{4Dt} \right\} \\ - \frac{Nk_2}{2F(1 - \frac{k_2}{k_1})(\beta^2 D - k_1)} \left\{ \left( \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}}}{\beta + \sqrt{\frac{k_1}{D}}} e \right) \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\frac{k_1}{D}} t \right) + \left( \beta - \sqrt{\frac{k_1}{D}} \right) e \left[ \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}}}{D} z \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) - \sqrt{\frac{k_1}{Dt}} \right] e^{(\beta^2 D - k_1)t + \beta z} \text{erfc} \frac{z + 2\beta Dt}{4Dt} \right\} \quad (55)$$

bzw.

$$j_{\text{2,2}}^{\text{gc}}(z, t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N \sqrt{\frac{k_2}{D}}}{2F(1 - \frac{k_2}{k_1})} \left\{ \left( -e \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}}}{D} \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} + \sqrt{\frac{k_2}{D}} t \right) + e \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}}}{D} z \text{erfc} \left( \frac{z}{2\sqrt{Dt}} \right) - \sqrt{\frac{k_2}{Dt}} \right) e^{(\beta^2 D - k_2)t + \beta z} \text{erfc} \frac{z + 2\beta Dt}{4Dt} \right\} \quad (56)$$

Die Grenzfälle von Gl. (55) und (56) für  $t \rightarrow \infty$  lauten:

$$j \neq 2 c_j(z, \infty) = \frac{Nk_2}{F(1 - \frac{k_2}{k_1})D} \left\{ \frac{1}{\beta + \frac{\sqrt{k_2}}{D}} e^{-\frac{\sqrt{k_2}}{D} z} - \frac{1}{\beta + \frac{\sqrt{k_1}}{D}} e^{-\frac{\sqrt{k_1}}{D} z} \right\} \quad (57)$$

$$j \neq 2 c_j(z, \infty) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{F} \left\{ \frac{\sqrt{k_2/D}}{1-k_2/k_1} e^{-\sqrt{k_2/D} z} + \frac{\sqrt{k_1/D}}{1-k_1/k_2} e^{-\sqrt{k_1/D} z} \right\} \quad (58)$$

5.4.3.2.3. Berechnung der bis zur Zeit  $t$  durch einen Querschnitt der Tiefe  $z$  diffundierten Substanzmenge des 1. Abbauprodukts

$$S_1(z, t) = \frac{N}{2(1 - \frac{k_2}{k_1})(1 - \beta^2 \frac{D}{k_2})} \left\{ (1 + \beta \frac{D}{k_2}) \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) + (1 - \beta \frac{D}{k_2}) \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) - \sqrt{k_2 t} - 2\beta^2 \frac{D}{k_2} e^{(\beta^2 D - k_2)t + \beta z} \operatorname{erfc} \frac{z + 2\beta D t}{4|D|t} \right\} \\ - \frac{N}{2(1 - \frac{k_2}{k_1})(1 - \beta^2 \frac{D}{k_1})} \left\{ (1 + \beta \frac{D}{k_1}) \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) + \sqrt{k_2 t} + (1 - \beta \frac{D}{k_1}) \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) - \sqrt{k_1 t} - 2\beta^2 \frac{D}{k_1} e^{(\beta^2 D - k_1)t + \beta z} \operatorname{erfc} \frac{z + 2\beta D t}{4|D|t} \right\} \quad (59)$$

bzw.

$$S_1(z, t)|_{\beta=0} = \frac{N}{2(1 - \frac{k_2}{k_1})} \left\{ \frac{\sqrt{\frac{k_2}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) + \sqrt{k_2 t} + e^{\frac{z^2}{4|D|t}} \right\} - \frac{N}{2(1 - \frac{k_2}{k_1})} \left\{ \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) - \sqrt{k_1 t} + e^{\frac{z^2}{4|D|t}} \right\} - \frac{N}{2(1 - \frac{k_2}{k_1})} \left\{ \frac{\sqrt{\frac{k_1}{D}} z}{2|D|t} \operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) - \sqrt{k_1 t} + e^{\frac{z^2}{4|D|t}} - \frac{\sqrt{k_1}}{D} \frac{z}{\operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t}) + \sqrt{k_1 t}} + \frac{\sqrt{k_1}}{D} \frac{z}{\operatorname{erfc}(\frac{z}{2|D|t} - \sqrt{k_1 t})} \right\} \quad (60)$$

#### 5.4.3.2.4. Berechnungsformeln für die Entstehung stabiler (flüchtiger) Substanzen im Verlauf des Abbauprozesses

Analog zur Diskussion in Abschnitt 5.4.3.1.4. werde angenommen, daß mit den  $j$ . Abbauschritt gleichzeitig eine stabile Substanz erzeugt wird. Für  $j=1$  ist die insgesamt bis zur Zeit  $t$  erzeugte Substanzmenge durch die Gl. (46) bzw. (49) gegeben. Im Fall  $j=2$  gilt:

$$y_2(t) = \frac{\frac{Nk_2}{(1 - \frac{k_2}{k_1})(\beta^2 D - k_2)}}{\left( \frac{k_2}{k_1} \right)} \left\{ \frac{\left[ \frac{D}{k_2} \operatorname{erf} \left| \frac{(\beta^2 D - k_2)t}{k_2} \right| \right] \operatorname{erfc} \beta \sqrt{Dt}}{\left( \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \beta^2 D - k_2 \right)} - \frac{\frac{Nk_2}{(1 - \frac{k_2}{k_1})(\beta^2 D - k_1)}}{\left( \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \beta^2 D - k_1 \right)} \left\{ \frac{\left[ \frac{D}{k_1} \operatorname{erf} \left| \frac{(\beta^2 D - k_1)t}{k_1} \right| \right] \operatorname{erfc} \beta \sqrt{Dt}}{\left( \frac{k_2}{k_1} \right) \left( \beta^2 D - k_1 \right)} - 1 \right\} \right\} \quad (61)$$

Die Gleichung geht für  $\beta \rightarrow 0$  in Gl. (50) über:

$$y_2(t) \Big|_{\beta=0} = \frac{N}{k_2 - k_1} (k_2 (1 - e^{-k_1 t}) - k_1 (1 - e^{-k_2 t})) \quad (50)$$

## 6. Zukünftige Erweiterungen des Modells

### 6.1. Allgemeines

Das erste Ziel unserer in Kap. 5 auszugsweise dargestellten theoretischen Betrachtungen war es, ein Verteilungsmodell zu entwerfen, innerhalb dessen die Ergebnisse unserer Verteilungsversuche<sup>1)</sup> interpretiert werden können. Die Beantwortung der Frage, ob und ggf. inwieweit dieses Ziel erreicht wurde, kann nur im Rahmen einer Modellanalyse geschehen, die im Berichtsteil 4 enthalten ist. Sie zeigt, daß das von uns entwickelte kinetische Verteilungsmodell geeignet ist, im wesentlichen alle experimentell festgestellten Befunde angemessen zu beschreiben. Die durch die Wortwahl "im wesentlichen" angedeuteten Einschränkungen dieser allgemeinen Aussage können möglicherweise durch eine gezielte Revision gewisser Modellannahmen weiter abgebaut werden; wir meinen aber, daß hiervon die Grundzüge des Modells nicht berührt sein werden. Im folgenden wollen wir zwei Aspekte einer zukünftigen Fortentwicklung unseres Modells diskutieren:

- Verbesserung des Modells durch verbesserte Auswahl der Modellannahmen
- Verallgemeinerung des Modells durch Zulassung anderer als der erwähnten "standardisierten" Versuchsbedingungen.

Dabei ist es jedoch nicht unser Ziel, einen möglichst vollständigen Katalog denkbarer oder wünschbarer Veränderungen des Modells aufzustellen.

### 6.2. Verbesserungen des Modells

In der Regel sind Verbesserungen mit einer Erhöhung der Zahl der Modellparameter verbunden. Geht man davon aus,

daß eine solche Erhöhung i.a. höchst unerwünscht ist, so scheinen Verbesserungen dieser Art nur sinnvoll zu sein, wenn es gleichzeitig gelingt, durch Aufstellung von Korrelationen zwischen den Modellparametern die Zahl der unabhängigen Parameter gering zu halten. Dieser Weg führt jedoch unweigerlich an eine Grenze, da im streng wissenschaftlichen Sinn solche Korrelationen selten in voller Allgemeinheit als gesichert angesehen werden können, wodurch ihr Wert auch für praktische Abschätzungen in Frage gestellt ist. Läßt man die Bedingung fallen, daß die Zahl der Modellparameter nicht wesentlich erhöht werden darf, so werden eine Reihe von Verbesserungen möglich:

#### Bodenkompartiment

Zunächst können die nur aus Gründen der mathematischen Einfachheit eingeführten Beschränkungen aufgehoben werden, die in den speziellen "Ausformungen" (A) und (B) des Modells ihre Ursache haben. Die Differentialgleichungen (16) und (17) bzw. (21) bis (23) würden dann sämtlich einen Diffusions- und zwei Reaktionsterme enthalten,

$$\frac{\partial c_j}{\partial t} = D_j \frac{\partial^2 c_j}{\partial z^2} + k_j c_{j-1} - k_{j+1} c_j \quad (k_0=0), \quad (62)$$

und die Gln. (18), (24) und (25) würden durch

$$\frac{\partial c_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = \beta_j c_j \Big|_{z=0} \quad (63)$$

zu ersetzen sein, wobei die  $D_j$  und  $\beta_j$  für alle  $j$  verschiedene sein könnten. Als nächste Maßnahme könnte man die Diffusionskoeffizienten  $D_j$  und die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_j$  als von der Bodentiefe abhängig annehmen. Tatsächlich dürfte  $D_j$  aufgrund des unterschiedlich großen Adsorptionsvermögens sowie Wassergehalts und  $k_j$  i.W. aufgrund der unterschiedlichen Keimzahl in den verschiedenen Bodenschichten tiefenabhängig sein. Anderer-

seits liegt es auf der Hand, daß nach Einführung nur dieser beiden, sehr naheliegenden "Verbesserungen" eine analytische Lösung der Differentialgleichungen nicht mehr in Frage kommt; vielmehr wäre dann die Erstellung eines Rechenprogramms unvermeidlich. Gleiches gilt hinsichtlich der Einführung eines zu  $\partial c_j / \partial z$  proportionalen Geschwindigkeitsterms<sup>47,51</sup>) in Gl. (62). Die Zahl der Modellparameter ist - wie ersichtlich - infolge dieser noch sehr moderat ausgefallenen Revision des Modells so stark angewachsen\*), daß es sehr fraglich erscheint, ob es in dieser Form je zur Anwendung kommen könnte, selbst wenn bewiesen wäre, daß es nun die Wirklichkeit "exakt" beschreibt. Wir empfehlen daher den Weg, durch gezielte Untersuchungen eventuell eine Ausformung des Modells anzustreben, die zwischen den Ausformungen (A) bzw. (B) und derjenigen liegt, die durch die Gln. (62) und (63) (mit voll ortsabhängigen  $D_j$  und  $k_j$ ) gegeben ist.

#### Pflanzenkompartiment

Da innerhalb der Pflanzen keine Verteilungsprofile gemessen wurden und die Stoffmengen, die von den Pflanzenoberflächen in die Luft übertraten, sich im Vergleich zu den entsprechenden Mengen aus der Bodenoberfläche als allgemein gering herausstellten<sup>3</sup>), haben wir für den Stofftransport in den Pflanzen kein separates Modell entwickelt, sondern die Pflanzen zusammen mit dem Boden als "kompaktes Kompartiment" betrachtet (vgl. Kap. 5). Je nachdem, ob man das Modell auf das Boden- oder Pflanzenkompartiment anwendet, sind die Zahlenwerte der Modellparameter natürlich unterschiedlich anzusetzen. Selbstverständlich läuft tatsächlich der Stofftransport im Pflanzenkompartiment anders (und wesentlich komplizierter) ab

---

\*) mit  $k_j(z)$  und  $D_j(z)$  sind Mengen von Funktionen als "Parameter" eingeführt worden.

als im Boden. Unser Modell kann daher auf Pflanzen nur in grober Näherung angewendet werden.

Daraus ergibt sich ein Ansatz für zukünftige Verbesserungen: Nach der Untersuchung des Stofftransports durch die Pflanzenoberfläche und in das Gewebe einschließlich der Lokalisierung und Aufklärung der Kinetik der Abbauprozesse sollte ein für Pflanzen geeigneteres Teilmodell aufgestellt werden. Danach kann auch erst die Frage beantwortet werden, wie gut die in Kap. 5 dargestellten Vorstellungen auf Pflanzen anwendbar sind.

#### Grenzfläche Boden/Luft

Der Zusammenhang zwischen Stofftransport- und Verteilungskoeffizienten an der Grenzfläche sollte experimentell und theoretisch weiter untersucht werden und in das Modell eingearbeitet werden. Ansätze dazu sind in Lit. 26,27) vorhanden. Einbezogen werden sollte auch die Untersuchung der Abhängigkeit des Stoffübergangskoeffizienten von Turbulenzzustand der Luft (Grenzschichtdicke) sowie von Bodenparametern (Bodenfeuchte, Gehalt an organischem Kohlenstoff usw.). Bezüglich der "Grenzfläche" Boden/Pflanzen sind sicherlich keine entscheidenden Fortschritte zu erwarten, da in diesem Fall der selektive Stofftransport von Abbauprodukten von erheblicher Bedeutung sein dürfte, ein Problemkomplex, der selbst noch Gegenstand der Forschung ist.<sup>52)</sup>

### 6.3. Verallgemeinerung des Modells

#### 6.3.1. Vorbemerkung

Wie in Abschnitt 6.1. festgestellt, ist unser Modell auf eine bestimmte, standardisierte experimentelle Situation zugeschnitten. Diese Situation kann natürlich nicht repräsentativ für irgendeinen beliebigen Verteilungsvorgang in der Umwelt sein. Wie wir aber schon früher betont haben,

gibt es keine andere Wahl, als von einem bestimmten Scenario auszugehen und hierfür ein optimal angepaßtes Modell zu entwickeln. Damit stellt sich aber das Problem, das hierdurch definierte Modell so zu erweitern, daß es auch andere, bisher bewußt nicht betrachtete Situationen beschreiben kann. Wir möchten dazu zwei verschiedene Stufen der Verallgemeinerung unterscheiden:

1. Verallgemeinerung der Anfangs- und Randbedingungen unter Beibehaltung der Differentialgleichungen als Kernstück des Modells
2. Aufbau von neuen Teilmustellen für andere Scenarios und Zusammenbau dieser Teilmustelle zu einem "Gesamtmodell".

### 6.3.2. Verallgemeinerung der Anfangs- und Randbedingungen

#### Applikationsweise

Eine einfache Verallgemeinerung der Modellannahmen liegt vor, wenn statt einer Einfachapplikation eine mehrmalige Applikation derselben Chemikalie zugelassen wird. Die pro Zeiteinheit applizierte Chemikalienmenge als Funktion der Zeit sei also durch

$$N(t) = \sum_i N_i \delta(t-t_i) \quad (i=1,2,\dots) \quad (64)$$

gegeben, wobei  $\delta(t)$  die Deltafunktion bedeutet. Das heißt, zum Zeitpunkt  $t_i$  werde die Molzahl  $N_i$  auf die früher beschriebene, definierte Art und Weise\*) appliziert. Setzt man nun voraus, daß die applizierten Mengen so gering sind, daß eine lineare Superposition der einzelnen, zu jeder Applikation gehörenden Verteilungsmuster eintritt,

---

\*) Falls  $\overset{+}{x}(0)$  jedesmal verschieden ist, müssen die nachfolgenden Gln. (65) und (66) leicht modifiziert werden.

so folgt für das resultierende Verteilungsmuster  $\dot{x}_{res}(t)$  zwischen der  $n$ . und der  $(n+1)$ . Applikation:

$$\dot{x}_{res}(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n N_i} \sum_{i=1}^n N_i \dot{x}(t-t_i), \quad (65)$$

wobei die Funktion  $\dot{x}(t-t_i)$  aus Gl. (32) zu übernehmen ist.

Wird stattdessen ein kontinuierlicher Chemikalienstrom  $\dot{N}(t)$  appliziert, so erhält man unter denselben Voraussetzungen:

$$\dot{x}_{res}(t) = \frac{1}{\int_0^t \dot{N}(\tau) d\tau} \cdot \int_0^t \dot{N}(\tau) \dot{x}(t-\tau) d\tau \quad (66)$$

Eine räumlich anders durchgeführte Applikation - nicht auf die Boden- bzw. Pflanzenoberfläche, sondern z.B. gemäß einer beliebig vorgebbaren Ortsfunktion in das Bodenkompartiment - ist zwar prinzipiell vorstellbar<sup>47)</sup>, dürfte aber praktisch kaum von Bedeutung sein.

Eine weitere Möglichkeit der Verallgemeinerung des Modells besteht in der Einbeziehung der Resorption von gasförmigen Chemikalien aus der Luft. Diese ließe sich mit demselben System von Differentialgleichungen (62) behandeln, doch müßten die Gln. (63) durch

$$\frac{\partial c_j}{\partial z} \Big|_{z=0} = \beta_j (c_j \Big|_{z=0} - c_{jg}) \quad (67)$$

$$\text{mit } c_{jg} = c_{jl} \cdot \alpha'_{jl} K_{bj} \quad (68)$$

ersetzt werden<sup>53)</sup>.  $c_j \Big|_{z=0}$  bzw.  $c_{jl}$  ist dabei die boden- bzw. luftseitige Konzentration der Chemikalie bzw. ihres  $j$ . Abbauprodukts unmittelbar an der Kompartimentsgrenze, und

$\alpha'_j K_{bj}$  der zugehörige Verteilungskoeffizient Boden/Luft. Je nach dem Vorzeichen der Differenz  $(c_j|_{z=0} - c_{jg})$  tritt Volatilisation oder Resorption ein.

#### 6.3.3. Aufbau von weiteren Teilmodellen

Jede Verallgemeinerung, die wesentlich über die in Abschnitt 6.3.2. genannten Veränderungen hinausgeht, erfordert die Neukonstruktion weiterer Teilmodelle sowie ggf. deren Kombination mit den vorhandenen. Dies gilt insbesondere für die Modellierung komplexerer "Umwelten", in denen z.B. Oberflächenwasser, Sedimentschichten, Biomaterial usw., eventuell sogar in spezifizierter Anordnung zueinander, auftreten. Wir vermuten, daß für gut durchmischte Kompartimente (Wasser, Luft usw., eventuell aber nur bestimmte Teile (Schichten) davon) grundsätzlich Ansätze wie in Lit. 6,8,9) ausreichend sind, daß aber Elemente des hier vorgestellten Modells Berücksichtigung finden müssen, wenn kompakte Kompartimente wie z.B. der Erdboden beteiligt sind, da in diesen Fällen die Ortsabhängigkeit der Verteilung innerhalb der Kompartimente nicht vernachlässigt werden kann. Da der mathematische Formalismus eines Modells, das Ortsabhängigkeiten enthält, jedoch im Vergleich zu den in Lit. 6,8,9) behandelten wesentlich komplizierter ist, bedarf es in jedem Einzelfall (für jedes Scenario) einer gesonderten mathematischen Analyse. Wir halten es daher für zweckmäßig, in Zukunft eine repräsentative Auswahl solcher Scenarios möglichst exakt mit Hilfe adäquater Modelle zu beschreiben. Möglicherweise ist das Verteilungsverhalten einer Chemikalie dann näherungsweise durch eine bestimmte (gewichtete und additive) Kombination solcher Modelle zu beschreiben. Einige dieser Scenarios könnten beispielsweise sein:

- Deposition einer (nicht gasförmigen) Chemikalie aus der Luft auf der Pflanzen- und Bodenoberfläche

- Resorption einer gasförmigen Chemikalie aus der Luft durch Pflanzen und Boden
- Die vorgenannten Prozesse, jedoch bezogen auf die Kompartimente Luft und stehende Oberflächenwasser
- Die vorgenannten Prozesse, jedoch bezogen auf die Kompartimente Luft und Fließgewässer
- Zeitlich und räumlich gemäß einer definierten Statistik erfolgende Deposition einer Chemikalie in einem begrenzten Volumen mit zu definierenden physikochemischen und mikrobiologischen Eigenschaften (Modell einer Mülldeponie)
- Deposition einer Chemikalie auf dem Erdboden in solchen Mengen, daß die physikochemischen und mikrobiologischen Eigenschaften des Erdbodens wesentlich verändert werden (Modell einer Halde, aber auch eines Ackerbodens).

Es versteht sich von selbst, daß diese Aufstellung weder repräsentativ noch vollständig ist. Als Zusammenfassung unserer hier dargestellten Überlegungen möchten wir die Voraussage wagen, daß sich die Scenario-bezogenen Modelle wesentlich besser als die Kompartiment-bezogenen Modelle zur Beschreibung von Verteilungsvorgängen in der Umwelt eignen werden. Leider liegen von ihnen zur Zeit nur wenige in ausgearbeiteter Form vor. Unser Modell betrachten wir als einen Beitrag zu einer solchen praxisnahen Modellentwicklung.

## 7. Literatur

- 1) Koch, J., K. Figge, J. Klahn, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 2: Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 2) Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 1: Problemstellung, Versuchsziel und -vorbereitungen, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 3) Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 4: Anpassung und Anwendung des kinetischen Verteilungsmodells, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 4) Klöpffer, W., E. Zietz, E. Rippen, W. Schönborn, R. Frische, Merkblätter über Referenzchemikalien, Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main, im Auftrag der KFA Jülich, PTU (1979 u. 1982).
- 5) Collection of Minimum Pre-Marketing Sets of Data, Including Environmental Residue Data on Existing Chemicals, Umweltbundesamt, Berlin 1982.
- 6) Mackay, D., Finding Fugacity feasible, Environ. Sci. & Techn. 13, 1218-1223 (1979).
- 7) Mackay, D., S. Paterson, Calculating Fugacity, Environ. Sci. & Techn. 15, 1006-1014 (1981).
- 8) Hushon, J.M., A.W. Klein, W.J.M. Strachan, F. Schmidt-Bleek, Use of OECD Premarket Data in Environmental Exposure Analysis for New Chemicals, Chemosphere 12, 887-910 (1983).
- 9) Klöpffer, W., G. Rippen, R. Frische, Physicochemical Properties as Useful Tools for Predicting the Environmental Fate of Organic Chemicals, Ecotoxicology and Environmental Safety 6, 294-301 (1982).
- 10) Clesceri, L.S., Modeling the Environmental Fate of Synthetic Organic Chemicals, Biotransform. Fate Chem. Aquat. Environ., Proc. Workshop 1979 (Pub. 1980), 87-98, Edited by Maki, A.W., K.L. Dickson, J. Cairns, Am. Soc. Microbiol.: Washington, D.C.
- 11) Meier, J., H. Rettig, H. Hess (Herausgeber), Biopharmazie, Stuttgart 1981.
- 12) Umweltchemikalien - Prüfung und Bewertung von Stoffen auf ihre Umweltgefährlichkeit im Sinne des neuen Chemikaliengesetzes. Herausgegeben vom Umweltbundesamt Berlin, 1980.

- 13) Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) vom 16.09.1980 (BGBl. Ia S. 1718).
- 14) Verordnung über Anmeldeunterlagen und Prüfnachweise nach dem Chemikaliengesetz (ChemG - Anmelde- und Prüfnachweis V) vom 30.11.1981 (BGBl. I S. 1234).
- 15) Frische, R., W. Klöpffer, W. Schönborn, Bewertung von organisch-chemischen Stoffen und Produkten in bezug auf ihr Umweltverhalten - chemische, biologische und wirtschaftliche Aspekte. Final Report BF-R-63.560-01 des Battelle-Instituts e.V., Frankfurt/Main, im Auftrag des Umweltbundesamts Berlin, Mai 1979.
- 16) Mackay, D., S. Paterson, Fugacity revisited, Environ. Sci. & Techn. 16, 654A-660A (1982).
- 17) Mackay, D., S. Paterson, Fugacity Models for Predicting the Environmental Behaviour of Chemicals, Bericht im Auftrag für Environment Canada, Contract No. OSU81-00163, März 1982.
- 18) Mackay, D., S. Paterson, The Fugacity Approach to Environmental Transport, Juni 1982 (einger. an Environ. Sci. & Techn.).
- 19) Mackay, D., S. Paterson, The Fugacity Approach for Calculating Near-Source Toxic Substance Concentrations and Partitioning in Lakes, Water Poll. Res. J. Canada 16, 59-70 (1981).
- 20) Addison, R.F., S. Paterson, D. Mackay, The Predicted Environmental Distribution of Some PCB Replacements, Chemosphere 12, 827-834 (1983).
- 21) Neely, W.B., D. Mackay, Evaluative Model for Estimating Environmental Fate, in: Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment [Pellston Environ. Workshop] 4th 1981 (Publ. 1982), 127-143.
- 22) McCall, P.J., R.L. Swann, D.A. Laskowski, Partition Models for Equilibrium Distribution of Chemicals in Environmental Compartments, ACS Symp. Ser. 225 (Fate Chem. Environ.), 105-123 (1983).
- 23) Yoshida, K., T. Shigeoka, F. Yamauchi, Non-Steady-State Equilibrium Model for the Preliminary Prediction of the Fate of Chemicals in the Environment, Ecotoxicology and Environmental Safety 7, 179-190 (1983).
- 24) Klein, A.W., F. Schmidt-Bleek, Significance and Limitations of Environmental Compartmentalization Models in the Control of New Chemicals Based on the OECD Minimum Premarketing Set of Data, in: Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K.L., A.W. Maki, J. Cairns (Herausgeber), 73-92.

- 25) Klein, A.W., OECD Fate and Mobility Test Methods (Veröffentlichung in Vorbereitung).
- 26) Liss, P.S., P.G. Slater, Flux of gases across air - sea interface, Nature 247, 181.
- 27) Mackay, D., P.J. Leinonen, Rate of Evaporation of Low-Solubility Contaminants from Water Bodies to Atmosphere, Environ. Sci. & Techn. 9 (13), 1178-1180.
- 28) Neely, W.B., A Preliminary Assessment of the Environmental Exposure to be Expected from the Addition of a Chemical to a Simulated Aquatic Ecosystem, Int. J. Environ. Studies 13, 101-108 (1979).
- 29) Wood, W.P., Comparison of Environmental Compartmentalization Approaches, Working Party on Exposure Analysis, Jan. 1981 (unveröffentlicht).
- 30) Burns, L.A., D.M. Cline, R.R. Lassiter, Exposure Analysis and Modeling System (EXAMS): User Manual and System Documentation, U.S. EPA Environmental Research Laboratory, Athens, GA (1981).
- 31) Johanson, R.C., J.C. Imhoff, H.H. Davis, Users Manual for Hydrological Simulation Program - FORTRAN (HSPF); EPA-600/9-80-015, U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1980.
- 32) Park, R.A., C.I. Connolly, J.R. Albanese, L.S. Clesceri, G.W. Heitzman, H.H. Herbrandon, B.H. Indyke, J.R. Loke, S. Ross, D.D. Sharma, W.W. Shuster, Modeling the Fate of Toxic Organic Materials in Aquatic Environments; EPA-600/3-82-028, U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1982.
- 33) Smith, J.H., W.R. Mabey, N. Bohonos, B.R. Holt, S.S. Lee, T.W. Chou, D.C. Bomberger, T. Mill, Environmental Pathways of Selected Chemicals in Freshwater Systems, Part I: Background and Experimental Procedures, EPA-600/7-77-113, U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1977.
- 34) Onishi, Y., S.E. Wise, Mathematical Model, SERATRA, for Sediment - Contaminant Transport in Four Mile and Wolf Creeks in Iowa, EPA-600/3-82-045, U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1982.
- 35) Schnoor, J.L., N. Rao, K.J. Cartwright, R.M. Noll, C.E. Ruiz-Calzada, Verification of a Toxic Organic Substance Transport and Bioaccumulation Model, EPA-600/3-83/007, U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1983.
- 36) Schnoor, J.L., Science 211, 840-842 (1981).
- 37) Schnoor, J.L., D.C. McAvoy, J. Environ. Engr. Div., ASCE 107 (EE6), 1229-1246 (1981).

- 38) Browman, M.G., M.R. Patterson, T.J. Sworski, Formulations of the Physicochemical Processes in the ORNL Unified Transport Model for Toxicants (UTM-TOX) Interim Report ORNL/TM-8013, Oak Ridge Nat. Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, 1982.
- 39) Di Toro, D.M., J.J. Fitzpatrick, R.V. Thomann, Water Quality Analysis Simulation Program (WASP) and Model Verification Program (MVP) - Documentation, U.S. EPA Research Lab.: Duluth, Minnesota, Contract No. 68-01-3872, 1981.
- 40) Ambrose, R.B., S.I. Hill, L.A. Mulkey, User's Manual for the Toxic Chemical Transport and Fate Model (TOXIWASP) Version I, EPA-600/3-83-005 U.S. EPA Research Lab.: Athens, GA, 1983.
- 41) Connolly, J.P., WASTOX Preliminary Estuary and Stream Version Documentation, U.S. EPA Research Lab.: Gulf Breeze, Florida, 1982 (draft).
- 42) Games, L.M., Field Validation of Exposure Analysis Modeling System (EXAMS) in a Flowing Stream, in: Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K.L., A.W. Maki, J. Cairns (Herausgeber), 325-346 (1982).
- 43) Mackay, D., S. Paterson, M. Joy, A Quantitative Water, Air, Sediment Interaction (QWASI) Fugacity Model for Describing the Fate of Chemicals in Rivers, *Chemosphere* 12, 1193-1208 (1983).
- 44) Mackay, D., M. Joy, S. Paterson, A Quantitative Water, Air, Sediment Interaction (QWASI) Fugacity Model for Describing the Fate of Chemicals in Lakes, *Chemosphere* 12, 981-997 (1983).
- 45) Di Toro, D.M., D.J. O'Connor, R.V. Thomann, J.P. St. John, Simplified Model of the Fate of Partitioning Chemicals in Lakes and Streams, in: Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K.L., A.W. Maki, J. Cairns (Herausgeber), 165-190 (1982).
- 46) Schnoor, J.L., N.B. Rao, K.J. Cartwright, R.M. Noll, Fate and Transport Modeling for Toxic Substances, in: Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment, Dickson, K.L., A.W. Maki, J. Cairns (Herausgeber), 145-163 (1982).
- 47) Bomberger, D.C., J.L. Gwinn, W.R. Mabey, D. Tuse, T.W. Chou, Environmental Fate and Transport at the Terrestrial-Atmospheric Interface, ACS Symp. Ser. 225 (Fate Chem. Environ.), 197-214 (1983).
- 48) Schönherr, J., K. Lenzian, Akkumulationsverhalten und Permeabilität der pflanzlichen Kutikula, Forschungsauftrag im Auftrag des Bundesministers des Inneren, Projektträgerschaft Umweltchemikalien (PTU 03 7249).

## Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten terrestrischen Ökosystem

### Teil 4: Anpassung und Anwendung des kinetischen Verteilungsmodells

*K. Figge, J. Klahn und J. Koch*

**Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten,  
terrestrischen Ökosystem**

**Teil 4: Anpassung und Anwendung des kinetischen  
Verteilungsmodells**

**K. Figge, J. Klahn, J. Koch**

#### Zusammenfassung

Die Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, bestehend aus den Kompartimenten Boden, Pflanzen und Luft, kann durch ein kinetisches Modell beschrieben werden.

Die Modellparameter (Diffusions-, Verteilungs- und Stoffübergangskoeffizienten sowie die Geschwindigkeitskonstanten der Abbauprozesse) werden im vorliegenden Teil an Meßdaten angepaßt, die man durch Verteilungsversuche mit 12 ausgewählten, sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften stark unterscheidenden, radioaktiv-markierten sog. Referenzchemikalien im Standard-Ökosystem erhielt. Die Zahlenwerte der Modellparameter zeigen eine befriedigende Korrelation zu bestimmten physikalisch-chemischen Kennzahlen der eingesetzten Chemikalien, während die Modellgleichungen selbst die experimentell bestimmten Verteilungsmuster sowie deren zeitliche Entwicklung gut wiedergeben.

Das Verteilungsmuster einer Chemikalie in einem standardisierten Ökosystem kann vorausberechnet werden, wenn bestimmte Stoffdaten der Chemikalie bekannt sind. Es wird auf die Möglichkeit einer Verallgemeinerung des Modells hingewiesen, die eine Vorausberechnung von Verteilungsmustern auch in nicht standardisierten Ökosystemen ermöglichen könnte.

Distribution of Chemicals in a Standardised  
Terrestrial Ecosystem

Part 4: Adaption and use of the kinetic distribution model

K. Figge, J. Klahn, J. Koch

Summary

The distribution of chemicals in a standardised terrestrial ecosystem, consisting of the compartments soil, plants and air, can be described by means of a kinetic model.

In the present publication part the model parameters (diffusion-, partition- and mass transfer coefficients as well as the velocity constants of the degradation processes) are adjusted to data obtained from distribution experiments with 12 selected radioactive labelled so-called reference chemicals in the standard ecosystem. These chemicals differ widely from one another w.r.t. their physico-chemical properties. The numerical values of the model parameters show a satisfactory correlation with certain physico-chemical data of the tested chemicals while the model equations reproduce the experimentally determined distribution patterns inclusive their time slope properly.

The distribution pattern of a chemical in a standardised ecosystem can be predicted, provided distinct data of the chemical are known. A generalization of the model is proposed which might enable the prediction of the distribution patterns also in non-standardised ecosystems.

## 1. Einleitung

Nachdem von uns ein kinetisches Verteilungsmodell entwickelt worden ist<sup>1)</sup>, dessen Struktur den besonderen Gegebenheiten unserer Verteilungsexperimente<sup>2,3)</sup> Rechnung trägt, soll nun die Eignung dieses Modells überprüft werden. Dazu werden zunächst die bereits abgeleiteten, für die Modellanalyse benötigten mathematischen Beziehungen zusammengestellt.

Ebenso werden alle aus den analytischen Rohdaten<sup>3)</sup> resultierenden Untersuchungsergebnisse mitgeteilt, die für die Interpretation der experimentell gefundenen Verteilungsmuster der 12 in das Standardökosystem applizierten Referenzchemikalien wichtig sind.

Um zu beweisen, daß die experimentell ermittelten Verteilungsmuster<sup>3)</sup> mit den Modellvorstellungen übereinstimmen, werden wir zunächst die vorgestellten Berechnungsgleichungen durch Variation der Modellparameter an die experimentell erarbeiteten Ergebnisse anpassen. Dies wird nur möglich sein, wenn die durch die mathematischen Beziehungen ausgedrückten funktionalen Zusammenhänge die Naturvorgänge in guter Näherung beschreiben. Anschließend wird überprüft, ob Korrelationen zwischen den auf dem Wege der Anpassung zahlenmäßig bestimmten Modellparametern und den aus der Literatur bekannten physikalisch-chemischen und anderen Wechselwirkungseigenschaften der Chemikalien bestehen.

## 2. Modellgleichungen zur Vorausberechnung der Verteilung von Chemikalien im Standardökosystem

### 2.1. Berechnungsformeln für die Kompartimentalisierung einer Chemikalie

Nach dem in Lit. 1) entwickelten kinetischen Modell wird die Verteilung einer Chemikalie X (einschließlich der Summe ihrer

Folgeprodukte) auf die Kompartimente  $i$  (= Luft (1), Boden (b) und Pflanzen (p)) des Standardökosystems zur Zeit  $t$  durch den Vektor  $\vec{x}$  ( $t$ ) beschrieben:\*)

$$\vec{x} (t) = \begin{pmatrix} x_1(t) \\ x_b(t) \\ x_p(t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} x_1(0) + x_b(0) \cdot f_b(t) + x_p(0) \cdot f_p(t) \\ x_b(0) \cdot (1 - f_b(t)) \\ x_p(0) \cdot (1 - f_p(t)) \end{pmatrix} \quad (1)$$

mit

$$f_i(t) = \frac{\beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}}{1 - \beta_i^2 D_i/k_{i1}} \left\{ \operatorname{erf} \sqrt{k_{i1}t} + \beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}} \cdot e^{-(k_{i1} - \beta_i^2 D_i)t} \operatorname{erfc} \beta_i \sqrt{D_i t - 1} \right\} \quad (2)$$

( $i = b$  oder  $p$ )

Die Vektorkomponenten  $x_1(t)$ ,  $x_b(t)$  und  $x_p(t)$  stellen die Anteile der Gesamtzahl (Summe der Molzahlen der Chemikalie  $X$  und aller ihrer Folgeprodukte) dar, die auf die Kompartimente 1, b und p des Standardökosystems entfallen. Dabei wird jedoch davon ausgegangen, daß im Fall einer nicht-persistenten Chemikalie  $X$  jeweils aus einem Molekül  $X$  ein Molekül des 1. Folgeproduktes  $Y_{i1}$  entsteht, und daß auch im Verlauf der weiteren Umwandlung von  $Y_{i1}$  die Gesamtzahl im Ökosystem erhalten bleibt. Entstehen entgegen dieser Annahme in einer Abbaustufe aus einem Molekül  $X$  bzw.  $Y_{ij}$  mehr als ein Folgeprodukt, so wird in Gl. (1) und (2) davon nur eines berücksichtigt (in der Regel dasjenige, welches den Hauptteil des Ausgangsmoleküls darstellt).

---

\*) Die Definitionen der verwendeten Kurzzeichen sind in Abschnitt 5 zusammengestellt.

Die Molzahl des in einer bestimmten Stufe des Abbauprozesses entstehenden persistenten Folgeproduktes - z.B.  $\text{CO}_2$  - kann durch die Gl. (7) bis (9) ermittelt werden.

Aus den Gl. (1) und (2) kann durch Grenzübergang  $t \rightarrow \infty$  die Endverteilung der Chemikalie  $\vec{x}(\infty)$  im Ökosystem bestimmt werden. Die Zeitfunktionen, die dann in Gl. (1) einzusetzen sind, lauten

$$f_i(\infty) = \frac{\beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}}{1 + \beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}} = \frac{\Delta x_i(\infty)}{x_i(0)}, \quad (3)$$

wobei  $\Delta x_i(\infty)$  der insgesamt aus dem Kompartiment  $i$  nach langer Zeit verflüchtigte Anteil der Chemikalie ist, ausgedrückt als Molenbruch.

Man erkennt, daß sowohl das zeitabhängige Verteilungsmuster gemäß den Gl. (1) und (2) als auch das Endverteilungsmuster gemäß den Gl. (1) und (3) nicht nur von den physikalisch-chemischen Konstanten  $D_i$  und möglicherweise den mit physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften korrelierten Modellparametern  $\beta_i$  abhängt, sondern auch von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{i1}$  des 1. Abbau- bzw. Adsorptionsschrittes. Dieses Ergebnis ist anschaulich unmittelbar verständlich, denn es geht ein um so geringerer Anteil der Chemikalie nach erfolgter Applikation in das Luftkompartiment über, je schneller die Chemikalie in Abbauprodukte umgewandelt bzw. adsorbiert wird.

Die komplizierte Gl. (2) kann für einige häufig auftretende Spezialfälle im Sinne einer Näherung entscheidend vereinfacht werden:

$$\text{Für } \beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}} \approx 1 \text{ ist } f_i(t) \approx \frac{\beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}}{1 + \beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}}} \text{ erf} \sqrt{k_{i1} t}. \quad (4)$$

Man kann zeigen, daß diese Gleichung als Näherung von Gl. (2) fast immer dann verwendet werden kann, wenn die Chemikalie gut abbaubar oder adsorbierbar ist.

$$\text{Für } k_{i1} = 0 \text{ ist } f_i(t) = 1 - e^{\frac{\beta_i^2 D_i t}{4}} \operatorname{erfc} \frac{\beta_i \sqrt{D_i t}}{2}. \quad (5)$$

Diese Gleichung kann dann verwendet werden, wenn persistente und nicht adsorbierbare Chemikalien vorliegen, und gilt als Näherung auch im Fall  $\beta_i \sqrt{D_i/k_{i1}} \gg 1$ .

$$\text{Im Grenzfall } t \rightarrow 0 \text{ gilt: } f_i(t) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta_i \sqrt{D_i t} \quad (6)$$

Kurz nach der Applikation einer Chemikalie in das Ökosystem haben die Abbau- und Adsorptionsprozesse mithin keinen Einfluß auf die zeitliche Entwicklung des Verteilungsmusters. Die Länge dieser Anfangsphase hängt von der Größe von  $k_{i1}$  ab und ist um so größer, je kleiner  $k_{i1}$  ist.

## 2.2. Berechnungsformeln für die Entstehung flüchtiger Substanzen im Verlauf des Abbauprozesses

Die Molzahl einer aus der j. Stelle der Abbaukette einer Chemikalie im Kompartiment i entstehenden flüchtigen Substanz als Funktion der Zeit, bezogen auf die zur Zeit  $t = 0$  im Standard-Ökosystem vorhandene Gesamtzahl der applizierten Chemikalie, ergibt sich zu:

$$y_{ij}^{\uparrow}(t) = x_i(0) \left( \prod_{n=1}^j k_{in} \right) \cdot \prod_{n=1}^j \frac{1 - e^{-k_{ij} t}}{k_{in}(k_{i1} - k_{in})(k_{i2} - k_{in}) \dots (k_{ij} - k_{in})} \quad (7)$$

Spezialfälle für  $j = 1$  und  $j = 2$  sind:

$$y_{i1}^{\uparrow}(t) = x_i(0) (1 - e^{-k_{i1} t}) \quad (8)$$

$$\begin{aligned}
 y_{i2}^*(t) &= x_i(0) \frac{k_{i1} k_{i2}}{k_{i2} - k_{i1}} \left\{ \frac{1}{k_{i1}} (1 - e^{-k_{i1} t}) - \frac{1}{k_{i2}} (1 - e^{-k_{i2} t}) \right\} \\
 &= x_i(0) \left\{ 1 - \frac{1}{k_{i2} - k_{i1}} (k_{i2} e^{-k_{i1} t} - k_{i1} e^{-k_{i2} t}) \right\}
 \end{aligned} \tag{9}$$

Bei der Ableitung dieser Gleichungen wurde der Verlust an Chemikalie durch Verflüchtigung in den Luftraum vernachlässigt. Nach Gl. (7) machen sich Abbauschritte mit großen neben solchen mit kleinen Geschwindigkeitskonstanten nicht im Verlauf von  $y_{ij}^*(t)$  bemerkbar. Daher kann z.B. ein aufgrund der Kinetik als "2. Abbauschritt" klassifizierter Prozeß in rein chemischer Betrachtungsweise schon der 5. Schritt sein.

### 2.3. Berechnungsformeln für die Verteilung der applizierten Chemikalie und ihrer Abbauprodukte im Kompartiment Boden

Die nach der Applikation im Standardökosystem insgesamt vorhandene Molzahl der Chemikalie sei  $N$ , die Grenzfläche Luft/Boden, in der der Anteil  $x_b(0)$  gleichmäßig verteilt sei, betrage  $F$ . Dann berechnet sich die molare Konzentration  $c_b(z,t)$  der noch nicht abgebauten bzw. adsorbierten Chemikalie im Boden als Funktion der Bodentiefe  $z$  und der Zeit  $t$  zu:

$$c_b(z,t) = \frac{N x_b(0)}{F \sqrt{\pi D_b t}} e^{-\frac{z^2}{4D_b t}} - k_{b1} t \left\{ \frac{(z+2D_b \beta_b t)^2}{1 - \beta_b \sqrt{\pi D_b t}} e^{-\frac{(z+2D_b \beta_b t)^2}{4D_b t}} \operatorname{erfc} \frac{z+2D_b \beta_b t}{\sqrt{4D_b t}} \right\} \tag{10}$$

Bei geringer Verflüchtigung in den Luftraum kann näherungsweise die Klammer  $\{ \}$  durch 1 ersetzt werden.

Für die molaren Konzentrationen der Abbauprodukte der Chemikalie ergeben sich sehr komplizierte Funktionen<sup>1)</sup>; ein Vergleich mit gemessenen Konzentrationsprofilen dürfte jedoch nur

selten möglich sein, da dies die Identifizierung der einzelnen Abbauprodukte im Boden zur Voraussetzung hat. Die Summe der Konzentrationen aller Abbauprodukte der Chemikalie nach langen Zeiten ( $t \rightarrow \infty$ ) ist mathematisch jedoch leicht darstellbar, besonders, wenn noch die zusätzliche Annahme gemacht wird, daß der 1. Schritt der Abbaukette mit einer irreversiblen Adsorption verbunden ist:

$$C_b(z, \infty) = \sum_j c_{bj}(z, \infty) = \frac{N x_b(0)}{F} \sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} e^{-\sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} \cdot z} \quad (11)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde davon ausgegangen, daß die Menge der ursprünglichen Chemikalie, die durch Verflüchtigung aus dem Boden in den Luftraum übergeht, zu vernachlässigen ist. Die molare Konzentration der Chemikalie einschließlich aller ihrer Abbauprodukte (oder im Fall der Persistenz einschließlich ihres adsorbierten Anteils) fällt also nach längeren Zeiten gemäß Gl. (11) exponentiell zu größerer Tiefe hin ab.

Gl. (11) gilt nur, wenn der Boden hinsichtlich seiner für die Verteilung relevanten Eigenschaften als homogene Materie aufgefaßt werden kann. Wird z.B. unterhalb von 20 cm der Gehalt an organischem Kohlenstoff und damit auch die Adsorptionskonstante am Boden  $K_b$  bzw. die Geschwindigkeitskonstante des Adsorptionsschrittes  $k_{b1}$  geringer, so müßte sich das Gl. (11) zufolge durch einen flacheren Verlauf von  $C_b(z, \infty)$  in diesem Tiefenbereich bemerkbar machen.

#### 2.4. Berechnungsformel für den in das Sickerwasser übergegangenen Anteil der Chemikalie

Der in das Sickerwasser (d.h. in tiefere Bodenschichten als  $z = z_s$ ) seit Beginn des Experimentes bis zum Zeitpunkt  $t$  übergegangenen Anteil an nicht abgebauter und nicht adsorbiertener Chemikalie  $x_s(z_s, t)$  ergibt sich zu:

$$x_s(z_s, t) = x_b(0) \cdot \frac{1}{2} \left\{ e^{-\sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} z_s} \operatorname{erfc}\left(\frac{z_s}{2\sqrt{D_b t}} + \sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} t\right) + e^{-\sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} z_s} \operatorname{erfc}\left(\frac{z_s}{2\sqrt{D_b t}} - \sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} t\right) \right\} \quad (12)$$

Bei der Ableitung dieser Gleichung wurde wiederum vorausgesetzt, daß der durch Verflüchtigung aus dem Boden in die Luft übertragende Anteil gering ist.

Aus Gl. (12) erhält man als Grenzwerte:

$$x_s(z_s, t=0) = 0 \quad \text{und} \quad x_s(z_s, t=\infty) = x_b(0) \cdot e^{-\sqrt{\frac{k_{b1}}{D_b}} z_s} \quad (13/14)$$

In vielen praktischen Fällen kann der erste Summand in der Klammer {} von Gl. (12) vernachlässigt werden<sup>1)</sup>. Für die Zeit  $t_{1/2}$ , bei der mit dieser Näherung die Hälfte des Grenzwertes  $x_s(z_s, \infty)$  erreicht wird, gilt somit die Relation

$$t_{1/2} \approx \frac{z_s}{2\sqrt{D_b k_{b1}}} \quad (15)$$

### 3. Interpretation der Ergebnisse aus den Verteilungsversuchen mit verschiedenen Chemikalien unter Verwendung des kinetischen Modells

#### 3.1. Vorbemerkungen

Die Verteilungsversuche im Standardökosystem<sup>3)</sup> wurden mit 12 in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften unterschiedlichen Chemikalien (Tab. 1), die radioaktiv markiert waren, durchgeführt und lieferten die in Tab. 2 zusammengefaßten Endergebnisse.

Bei der Mehrheit der untersuchten Chemikalien handelt es sich um solche, die während der Versuchszeit von 30 Tagen nach

Tab. 1 Auswahl physikalisch-chemischer Eigenschaften der untersuchten Chemikalien<sup>a)</sup>

Chemikalie	Wasserlöslichkeit			Ostwaldsche Löslichkeit	Adsorptionskonstante am Boden	Verteilungs-Koeffizient n-Octanol / Wasser	$\log(\alpha' K_b)$	$\log(\alpha' K_{ow})$
	$L_w$ [g/l]	p [mbar]	M [g/Mol]					
Perylen	$4 \cdot 10^{-7}$	$<2 \cdot 10^{-7}$	252,31	>200	1470	$1,86 \cdot 10^5$		
2,4,5-Trichlorphenoxessigsäure	0,24	$0,9 \cdot 10^{-8}$	255,49	$2,6 \cdot 10^9$	1,06	4	9,44	10,02
4-Nitrophenol	14	$3,2 \cdot 10^{-5}$	139,11	$7,8 \cdot 10^7$	0,70	83	7,44	9,81
DDT	$3 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	354,49	$9,1 \cdot 10^2$	4760	$1,9 \cdot 10^6$	6,64	9,24
Diethylhexylphthalat	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-7}$	390,56	$1,3 \cdot 10^4$	600	$7,6 \cdot 10^4$	6,89	8,99
Pentachlorphenol	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$	266,34	$2,0 \cdot 10^4$	18	$4,9 \cdot 10^3$	5,56	7,99
Quecksilber(II)chlorid	69	$1,3 \cdot 10^{-4}$	271,50	$4,8 \cdot 10^7$	.	1,8	.	7,94
Phenol	82	0,27	94,11	$8,0 \cdot 10^4$	0,54	30	4,64	6,38
2-Nitrophenol	1,3	$6,9 \cdot 10^{-2}$	139,11	$3,4 \cdot 10^3$	0,50	59	3,29	5,30
Anilin	35	0,40	93,12	$2,3 \cdot 10^4$	0,08	8,7	3,26	5,30
Trichloräthylen	1,1	78	131,39	2,7	$14,4 \cdot 10^3$	1,74	1,60	3,67
Toluol	0,522	38,5	92,14	3,6	4,12	$5,37 \cdot 10^2$	1,18	3,29

a) Quelle: Collection of Minimum Pre-Marketing Sets of Data, prepared by the Umweltbundesamt, Berlin 1982<sup>14)</sup>

b) bei 15°C - 25°C

c) berechnet aus  $L_w$ , P und M

d) bezogen auf 2 % organischen Kohlenstoff

Tab. 2 Verteilung der in Form der radioaktiv-markierten Chemikalien applizierten Radionaktivitäten auf Luft, Boden, Pflanzen und Sicherwasser des Standardökosystems nach Versuchsende, bezogen auf die zur Zeit t = 0 applizierten Radionaktivitäten

Kompartiment \ Chemikalie	Perylen <sup>a)</sup>	2,4,5-Trichlorphenoxessigsäure <sup>a)</sup> (2,4,5-T)	4-Nitrophenol <sup>a)</sup>	DDT <sup>a)</sup>	Diethylhexylphthalat <sup>a)</sup> (DOP)	Pentachlorphenol <sup>a)</sup> (PCP)	Quecksilber(II)chlorid <sup>a)</sup> (HgCl <sub>2</sub> )	Phenol <sup>a)</sup>	2-Nitrophenol <sup>a)</sup>	Anilin <sup>a)</sup>	Trichloräthylen <sup>a)</sup>	Toluol <sup>a)</sup>
Luft	0,0022	0,0513	0,2001	0,0253	0,1976	0,1533	0,1672	0,2258	0,4945	0,1863	0,9035	0,7714
Boden	0,4966	0,8159	0,4021	0,6330	0,3135	0,5008	0,5711	0,2413	0,2738	0,3832	0,0214	0,0217
Pflanzen	0,4320	0,0757	0,3568	0,2304	0,4473	0,2313	0,2149	0,4305	0,1273	0,2062	0,0360	0,0109
Sicherwasser	<0,0001	0,0223	0,0002	0,0007	0,0005	0,0007	0,0001	0,0003	0,0005	0,0007	0,0001	0,0001
Wiederfindungsrate	0,9308	0,9652	0,9592	0,8894	0,9589	0,8861	0,9553	0,8979	0,8961	0,7764	0,9610	0,8041

a) <sup>14</sup>C-markiertb) <sup>203</sup>Hg-markiert

Literaturangaben<sup>4,5)</sup> in nennenswertem Umfang zu Folgeprodukten abgebaut werden, die zum Teil - wie z.B. das  $^{14}\text{CO}_2$  - flüchtig sind und daher sofort im Luftkompartiment in Erscheinung treten. Solche radioaktiven Abbauprodukte müssen bei der Auswertung der radioanalytisch ermittelten Verteilungsmuster von den Anteilen der intakten radioaktiv-markierten Ausgangschemikalien unterschieden werden. Im allgemeinen sind die spezifischen Radioaktivitäten der einzelnen Abbauprodukte einer radioaktiv-markierten Chemikalie durchaus verschieden, so daß eine Zurückrechnung auf ihre Massen- bzw. Molanteile nicht ohne Information über ihre chemische Konstitution möglich ist. Leider ergibt sich nur selten die Situation, daß alle zu einer Erschließung des realen Verteilungsmusters einer radioaktiv-markierten Chemikalie erforderlichen Informationen über die Konstitution ihrer radioaktiven Abbauprodukte vorliegen, da diese oft in geringster Konzentration auftreten und eine Reihe von ihnen fest am jeweiligen Substrat (z.B. am Boden) gebunden sind. Daher liefert vielfach die charakteristische Zeitabhängigkeit des Übertritts eines radioaktiv-markierten Folgeproduktes in die Luft den einzigen quantitativ auswertbaren Befund, der auf die Art und Kinetik des Abbaus rückschließen läßt.

Aus diesen Überlegungen folgt, daß in die Interpretation des radioanalytisch ermittelten Verteilungsmusters einer Chemikalie gewisse Vorstellungen über das Zustandkommen dieser Verteilung einfließen müssen. Wollte man nur eine Interpretation ohne Zuhilfenahme von Modellvorstellungen gelten lassen, so würde man sich mit dieser Forderung jedem Zugang zu einem Verständnis verschließen.

### 3.2. Anpassung der Modellparameter an die experimentell bestimmten Verteilungs- und Abbaumuster

Folgende experimentell gemessenen Daten wurden mit Hilfe der in Abschnitt 2. aufgeführten Gleichungen einer Analyse unterzogen:

- die aus der Luft ad-/absorbierten Radioaktivitätsmengen, die der applizierten Chemikalie zugeordnet werden konnten, als Funktion der Zeit, nach Gl. (1) und (2) bzw. (1) und (4);
- die aus der Luft ad-/absorbierten Radioaktivitätsmengen, die Abbauprodukten der applizierten Chemikalie (häufig  $^{14}\text{CO}_2$ ) zugeordnet werden konnten, als Funktion der Zeit, nach Gl. (7) bzw. (8) oder (9);
- die im Boden aufgefondene Radioaktivitätskonzentration als Funktion der Bodentiefe nach 30 d, nach Gl. (11).

Die Berechtigung dieser Auswertung, besonders der Annahme  $t \approx \infty$  in Gl. (11), wird durch den Erfolg des Gesamtgefüges der ermittelten Modellparameter gesichert.

Die Anpassung der Modellparameter an die gemessenen Daten umfaßt zwei verschiedene Aspekte:

- a) Die Anpassung der Gleichungen (1) bis (12) an die experimentell ermittelten zeitlichen oder örtlichen Verläufe.
- b) Die Zuordnung der einzelnen Terme der erhaltenen numerischen Beziehungen zu den Kompartimenten Boden und Pflanzen (d.h. zu den Indices  $i = b$  oder  $p$ ) sowie zu den einzelnen Stufen der Abbaukette (d.h. zu den Indices  $j = 1, 2, 3, \dots$  gemäß Gl. (7)).

Da keine Verteilungsversuche ohne Pflanzenkompartiment durchgeführt wurden, ist a priori keine eindeutige Zuordnung der gefundenen Funktionen  $f_i(t)$  bzw.  $y_{tij}(t)$  zu  $i = b$  oder  $p$  möglich; die Zuordnung von kinetischen Konstanten zu bestimmten Stufen innerhalb einer Kette ist bekanntlich ebenfalls nicht eindeutig.

## Anpassungsmethode

Grundsätzlich wurde jeweils der integrale (kumulative) Verlauf der zeitabhängigen Kurven zur Modellanalyse herangezogen, da die experimentell vorgegebenen Zeitintervalle so groß (mehrere Tage) waren, daß eine differentielle Analyse weniger handhabbar erschien.

Die Anpassung der theoretisch abgeleiteten Modellgleichungen an die experimentell ermittelten Daten wurde folgendermaßen durchgeführt: Zunächst wurde durch Inspektion der graphischen Darstellung eines geeigneten Satzes von Daten (z.B. der  $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung als Funktion der Zeit) geprüft, ob die Beschreibung dieser Daten mit Hilfe einer der in Abschnitt 2. genannten Gleichungen aussichtsreich erschien, sowie die Größenordnung der in der ausgewählten Gleichung auftretenden, zunächst noch unbekannten Parameter abgeschätzt. In einem zweiten Schritt wurden unter Benutzung eines Tischrechners die einzelnen Parameter unabhängig voneinander variiert, bis eine weitere Verbesserung der Übereinstimmung zwischen experimentellen und mit der Gleichung berechneten Daten nicht mehr möglich war. In den Fällen, in denen dieses Verfahren nicht zum Erfolg führte, also systematische Abweichungen zwischen experimentellen und berechneten Daten durch Variation der Parameter nicht zu beheben waren, wurde - zunächst wieder nur versuchsweise - eine andere der im Abschnitt 2. genannten Gleichungen zur Anpassung herangezogen.

Die Form der Gl. (7) hängt von der Anzahl der zu berücksichtigenden Exponentialterme ab, die nicht a priori festliegt. Dieser Unbestimmtheit wurde dadurch Rechnung getragen, daß die Anzahl der Exponentialterme zunächst möglichst klein gewählt und nur dann erhöht wurde, wenn keine befriedigende Anpassung erreicht wurde. Bei der Durchführung der Anpassung zerfällt nämlich die Gl. (7) in eine (theoretisch unendlich große) Anzahl unterschiedlicher Gleichungen, deren Eignung oder Nichteignung jeweils einzeln zu beurteilen ist.

Uns ist bewußt, daß das vorstehend kurz skizzierte Anpassungsverfahren durch den Einsatz von speziell hierzu entwickelten Rechenprogrammen verbessert werden kann. Eine entsprechende Auswertung, die dann auch die Ergebnisse der Verteilungsversuche von Chemikalien in einem aquatisch-terrestrischen Ökosystem umfassen sollte, ist geplant.

#### Zuordnung zu den Kompartimenten

Bestimmung des Anfangswertes  $x_1(0)$ :

Zunächst wurde versuchsweise die Gesamtmenge an applizierter Substanz bei  $t = 0$  den Kompartimenten  $b$  und  $p$  zugeordnet, d.h.  $x_1(0) = 0$  gesetzt. Es zeigte sich aber, daß dieser Ansatz bei der numerischen Auswertung der verflüchtigten Mengen im allgemeinen zu einem Zusatzterm in Gl. (2) führt, der trotz zunächst gegenteiliger Annahme als  $x_1(0)$  interpretiert werden muß. Wir müssen daher annehmen, daß es trotz der Standardisierung des Applikationsverfahrens kurz nach der Applikation zur Zeit  $t = 0$  schon einen von den physikalisch-chemischen Eigenschaften - insbesondere von der Flüchtigkeit der Chemikalie abhängigen Anteil  $x_1(0) \neq 0$  gibt.  $x_1(0)$  wurde durch Extrapolation von Gl. (2) (unter Einschluß einer additiven Konstante) auf  $t \rightarrow 0$  erhalten.

Bestimmung der Anfangswerte  $x_b(0)$  und  $x_p(0)$ :

Aufgrund der Gleichungen (1) und (2) setzt sich die Anfangsmolzahl  $x_i(0)$  in den Kompartimenten  $i = b$  und  $p$  aus den dort nach Versuchsende noch vorhandenen Molzahlen und den während des Versuchs aus ihnen in die Luft übergegangenen Molzahlen zusammen. Da im Experiment jedoch nicht Molzahlen, sondern Radioaktivitätsmengen gemessen wurden, sind bei der Berechnung von  $x_b(0)$  und  $x_p(0)$  auch die Radioaktivitätsmengen zu berücksichtigen, die in Form von flüchtigen Abbauprodukten gemäß Gl. (7) aufgefunden wurden. Es entsteht somit das Problem, diese entsprechend ihrer Herkunft auf die beiden Kompartimente zu

verteilen. Die Zuordnung der flüchtigen Abbauprodukte lässt sich in vielen Fällen durch eine Analyse der Koeffizienten in Gl. (7) lösen. Spielt nämlich nur ein Kompartiment als Entstehungsort eine Rolle, so stehen diese Koeffizienten gemäß Gl. (7) zueinander in bestimmten, nur von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ij}$  ( $i = \text{fest}$ ) abhängigen Verhältnissen. Die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ij}$  selbst sind bis auf die Zuordnung der Indizes  $i$  und  $j$  aufgrund der Regressionsrechnung bekannt. Die Zuordnung wird auch dadurch erleichtert, daß in den Gl. (2) und (7) dieselbe Konstante  $k_{i1}$  auftritt. Da  $k_{b1}$  und  $k_{p1}$  aber im allgemeinen verschieden sind, ermöglicht diese Tatsache oft die richtige Zuordnung zusammengehöriger Regressionsterme. Schließlich ist zu erwähnen, daß gelegentlich auch die Größenordnung einzelner Parameter die Zuordnung der flüchtigen Abbauprodukte einer Chemikalie zu den Kompartimenten ermöglichte. So wurde z.B. festgestellt, daß der Stoffübergangskoeffizient  $\beta_p$ , der die Verflüchtigung der Chemikalie bzw. eines Folgeproduktes von der Pflanzenoberfläche in die Luft bestimmt, regelmäßig kleiner als der entsprechende Stoffübergangskoeffizient  $\beta_b$  ist, der eine entsprechende Rolle bei der Verflüchtigung von Substanzen aus dem Boden spielt. Fehlen andere spezifische Hinweise, so wurde diese Tatsache als Argument für die in Frage stehende Zuordnung der flüchtigen Abbauprodukte verwendet.

Gelegentlich ermöglichte auch der Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten aus der Literatur<sup>4,5)</sup> mit den von uns bestimmten die Zuordnung der flüchtigen Anteile an Chemikalie bzw. ihren Abbauprodukten zu ihrem Aufenthaltsort bei Beginn des Experiments.

### 3.3. Ergebnisse der einzelnen Verteilungsversuche

Die zur Modellanalyse herangezogenen Meßdaten<sup>3)</sup> sind in den Abb. 1 bis 12 graphisch dargestellt. Unter den Abbildungen sind die dazugehörigen Regressionsgleichungen angegeben. Die gewonnenen Modellparameter sind für alle 12 untersuchten Che-

Tab. 3 Zusammenstellung der durch Anpassung ermittelten Modellparameter

Versuch	$x_1(0)$ <sup>a)</sup>	$x_b(0)$ <sup>a)</sup>	$x_p(0)$ <sup>a)</sup>	$\Delta x_b(\infty)$ <sup>a)</sup>	$\Delta x_p(\infty)$ <sup>a)</sup>	$k_{b1} \leftrightarrow k_{b2}$ <sup>b)</sup>	$k_{p1} \leftrightarrow k_{p2}$ <sup>b)</sup>	$k_{b1}/D_b$ <sup>c)</sup>
	[d <sup>-1</sup> ]	[d <sup>-1</sup> ]	[d <sup>-1</sup> ]	[d <sup>-1</sup> ]	[d <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]
Perylen	n.n. <sup>e)</sup>	0,536	0,464	n.n.	n.n.			
2,4,5-T	n.n.	0,922	0,078	0,0009	n.n.	0,14 ↔ ≤ 0,01	{0,35 ↔ 0,07}	0,30
4-Nitrophenol	n.n.	0,626	0,374	0,015	n.n.	1 ↔ 0,105 <sup>d)</sup>	{0,50 ↔ 0,04}	0,16
DDT	n.n.	0,712	0,288	n.n.	n.n.		0,45 ↔ 0,24	0,29
DOP	n.n.	0,530	0,470	0,0017	n.n.	0,3 ↔ 0,057		0,69 / 0,03
PCP	0,0019	0,572	0,428	0,0054	n.n.	(0,095 ↔ 0,05)	0,095 ↔ 0,05	0,32 / 0,07
HgCl <sub>2</sub>	n.n.	0,774	0,226	n.n.	n.n.	0,13		0,41 / 0,06
Phenol	n.n.	0,503	0,497	0,068	n.n.	0,68 < 0,01		0,74 / 0,08
2-Nitrophenol	0,024	0,754	0,219	0,410	0,015	0,7 ↔ 0,054	0,03	0,44 / 0,11
Anilin	0,0038	0,688	0,309	0,170	0,016	1,06 ↔ 0,17	0,04 ↔ < 0,01	0,92 / 0,02
Trichloräthylen	0,869	0,076	0,053	0,034	0,005	0,58	0,053	0,58 / 0,03
Toluol	0,918	0,061	0,021	0,024	0,0007	0,53	0,032	0,37 / 0,04

a) bezogen auf die gesamte wiedergefundene Radioaktivitätsmenge = 1

b) Pfeil bedeutet: Zuordnung unsicher

c) Falls die 'logarithmischen Bodenprofile' aus 2 auswertbaren Geradenstücken bestehen, sind beide Steigungsfaktoren angegeben.

d)  $k_{Vol.} = 0,05 \text{ d}^{-1}$ 

e) n.n. = nicht nachweisbar

ikalien in Tab. 3 zusammengestellt. Wir möchten noch einmal betonen, daß die dort angegebenen Konstanten  $k_{ij}$  aus kinetischen Messungen ermittelt wurden und nicht so zu verstehen sind, daß z.B. bei 2 angegebenen Abbaustufen tatsächlich im chemischen Sinne der Abbauprozess über 2 Stufen läuft.

Wir führen nun die für die Interpretation der Verteilungsmuster wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Verteilungsversuche in Form kurzer Zusammenfassungen auf. Die Versuche sind dabei nach abnehmenden Verteilungskoeffizienten Boden/Luft ( $\alpha' K_b$ ) der applizierten Chemikalien geordnet.

#### Perylen (Abb. 1A, 1B, 1C)

Ein sehr kleiner Anteil des applizierten Perylens wurde - vermutlich durch Photooxidation<sup>4)</sup> - hauptsächlich an der Oberfläche der Pflanzen abgebaut. Nach 2 Abbaustufen ( $k_{p1} = 0,35 \text{ d}^{-1}$ ,  $k_{p2} = 0,07 \text{ d}^{-1}$  oder umgekehrt) entstand ein flüchtiges Produkt, das im Kondenswasser aufgefangen wurde. In der KOH-Falle wurde ein möglicherweise davon verschiedenes Produkt absorbiert ( $k_{p1} = 0,50 \text{ d}^{-1}$ ,  $k_{p2} = 0,04 \text{ d}^{-1}$  oder umgekehrt). Obwohl das Perylen im Boden praktisch nicht abgebaut wird<sup>3)</sup>, wurde ein fast linearer Verlauf des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration ( $\lg c_r (z, t = 30 \text{ d})$  gegen die Bodentiefe  $z$  aufgetragen) festgestellt. Dies spricht für eine Adsorption des Perylens am Boden. Aus der Steigung des Profils folgt:

$$\sqrt{k_{b1}/D_b} = 0,30 \text{ cm}^{-1}, \text{ wobei aber die Werte } k_{b1} \text{ und } D_b \text{ einzeln unbekannt bleiben.}$$

Intaktes, durch Verflüchtigung in den Luftraum gelangtes Perylen konnte nicht festgestellt werden.

#### 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (Abb. 2A, 2B, 2C)

Auffallend ist die sehr unterschiedliche Anfangsverteilung der Chemikalie auf Boden und Pflanzen (s. Tab. 3). Während im Mittel und ohne Berücksichtigung dieses Versuchs nach

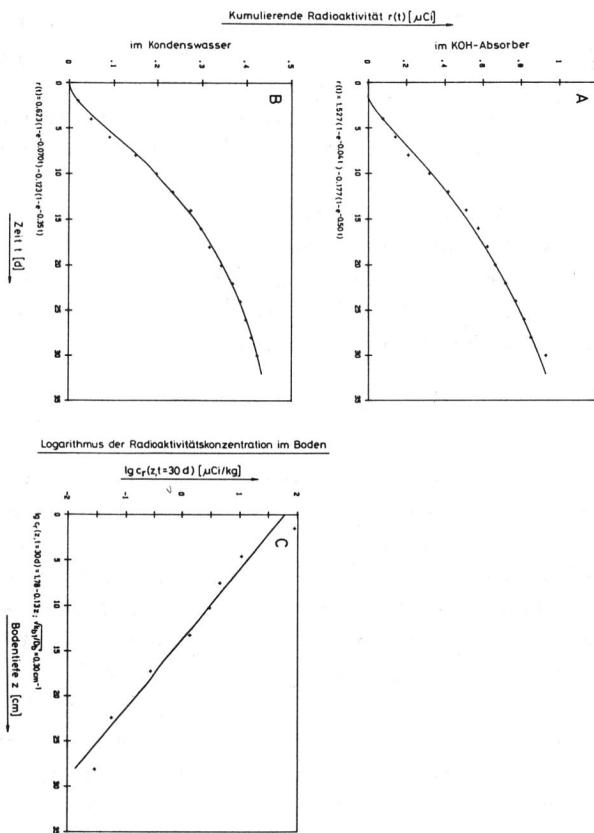


Abb. 1 [6a, 6b, 12a, 12b-<sup>14</sup>C] Perylen

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der <sup>14</sup>C-markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (vermutlich flüchtiges Folgeprodukt),
- B in das Kondenswasser (vermutlich flüchtiges Folgeprodukt) gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30$  d p. Appl.

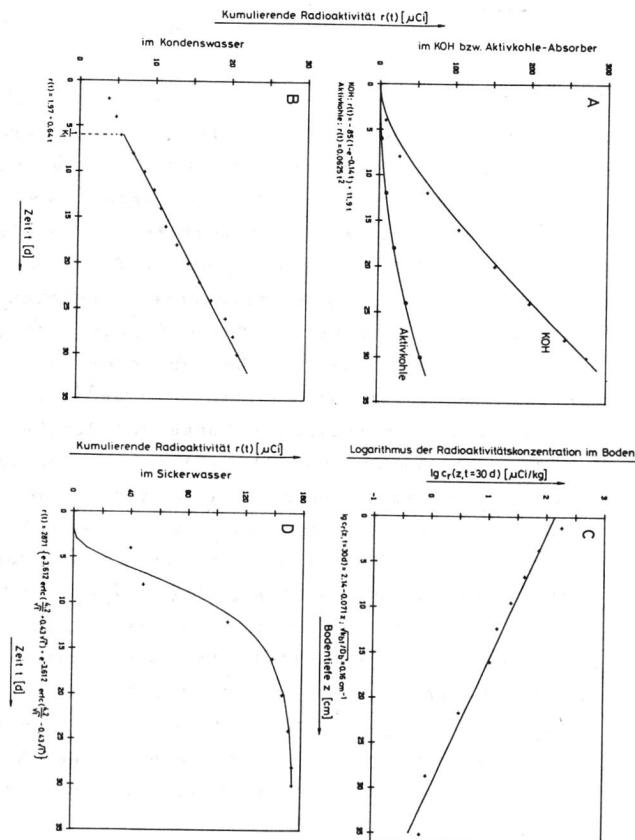


Abb. 2 2, 4, 5-Trichlor [Ring-U- $^{14}\text{C}$ ] phenoxyessigsäure (2, 4, 5-T)  
Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  
 $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über  
die Luft

- A in den KOH- bzw. Aktivkohle-Absorber (vermutlich flüchtige Folgeprodukte),
- B in das Kondenswasser (vermutlich flüchtige Folgeprodukte) gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30\text{ d}$  p. Appl.
- D Zunahme der Radioaktivität  $r$  im Sickerwasser mit der Zeit  $t$ .

$$\frac{x_p(0)}{x_b(0) + x_p(0)}$$

ein Verteilungsquotient von ca. 0,36 festgestellt wurde, besaß dieser Quotient bei 2,4,5-T den Wert 0,08. Wir vermuten, daß die Hauptmenge an eingesetztem 2,4,5-T wegen der niedrigen Adsorbierbarkeit an Boden ( $K_b \approx 1$ ) gelöst in der wässrigen Phase der Applikationssuspension<sup>3)</sup> vorlag und infolge des gleichfalls niedrigen Verteilungskoeffizienten n-Octanol/Wasser ( $K_{ow} = 4$ ) nur in geringem Ausmaß auf die Pflanzen übertrat, so daß sie mit der wässrigen Phase selbst und/oder durch nachfolgenden Regen auf den Boden transportiert wurde<sup>6)</sup>.

Im Boden findet ein sehr langsamer Abbau von 2,4,5-T statt<sup>4)</sup>, so daß die Exponentialterme von Gl. (7) in Geraden bzw. Parabeln ausarten. Flüchtige Abbauprodukte treten in der Luft auf. Nach Abb. 2A verläuft der Abbauprozess wenigstens über 2 Stufen, wobei  $k_{b1} = 0,14 \text{ d}^{-1}$  vielleicht für einen Adsorptions- schritt steht, der vom eigentlichen Abbau ( $k_{b2} \ll 0,01 \text{ d}^{-1}$ ) gefolgt wird. Entsprechend kann die nach Abb. 2B bis  $t \approx 1/k_{b1}$  freigesetzte Radioaktivitätsmenge nicht dem Abbauprozess zugeordnet werden. Sie ist in Tab. 3 als  $\Delta x_b(\infty)$  - eine aus dem Boden verflüchtigte Radioaktivitätsmenge - ausgewiesen. An der Aktivkohle (Abb. 2A) wurde ein Produkt adsorbiert, das ebenfalls nach einem zweistufigen Abbauprozess entsteht.

Für den Steigungsfaktor des logarithmischen Bodenprofils in Abb. 2C erhält man  $\sqrt{k_{b1}/D_b} = 0,16 \text{ cm}^{-1}$ ; die flache Gerade beweist, daß tatsächlich Adsorption am Boden vorliegt. Durch Vergleich der unter Abb. 2D angegebenen Regressionsgleichung für die im Sickerwasser aufgefundenen Radioaktivitäts- mengen mit Gl. (12) ergibt sich  $k_{b1} = (0,43)^2 \text{ d}^{-1} = 0,18 \text{ d}^{-1}$  sowie  $z_s = \sqrt{k_{b1}/D_b} \cdot z_s / \sqrt{k_{b1}/D_b} = 3,612 / 0,16 \text{ cm} = 22,6 \text{ cm}$  und

$D_b = (\sqrt{k_{b1}} / \sqrt{k_{b1}/D_b})^2 = 7,22 \text{ cm}^2/\text{d} = 8,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Das so berechnete  $k_{b1}$  ist mit dem aus der Kinetik des Abbauprozesses ermittelten nahezu identisch, während die Größen  $z_s$  und  $D_b$  die erwartete Größenordnung haben: Unterhalb von etwa 20 cm Tiefe

nimmt nämlich der Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff und damit auch die Adsorbierbarkeit am Boden deutlich ab<sup>7)\*</sup> , und der Zahlenwert von  $D_b$  ist typisch für die Diffusion in einem stark wasserhaltigen System.

Mit Hilfe der berechneten Modellparameter kann nun unter Benutzung von Gl. (14) der insgesamt im Sickerwasser nach sehr langen Zeiten  $t$  auffindbare Anteil der applizierten Chemikalie abgeschätzt werden:

$x_s(z_s, \infty) = 0,922 \cdot e^{-3,612} = 0,025 \approx 2,5 \%$ . Laut Tab. 2 betrug der entsprechende, nach  $t = 30$  d experimentell ermittelte Anteil (2,23 / 0,9652 % = ) 2,3 %. \*\*)

#### 4-Nitrophenol (Abb. 3A, 3B, 3C)

Der zeitliche Verlauf des in der Luft nachgewiesenen  $^{14}\text{CO}_2$  lässt auf einen 2-stufigen Abbauprozess mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{b1} = 1 \text{ d}^{-1}$  und  $k_{b2} = 0,105 \text{ d}^{-1}$  (oder umgekehrt) schließen; mit oder nach dem 2. Schritt wurden 2 Moleküle  $\text{CO}_2$  pro Molekül 4-Nitrophenol freigesetzt. In der Literatur<sup>4,5)</sup> wird vorzugsweise auf den Abbau des 4-Nitrophenols im Boden hingewiesen, wobei die angegebene Geschwindigkeitskonstante des Abbaus in etwa dem von uns ermittelten  $k_{b2}$  entspricht.  $k_{b1}$  könnte daher als die Geschwindigkeitskonstante eines Adsorptionsschrittes gedeutet werden. Das logarithmische Bodenprofil der Radioaktivitätskonzentration ( $\lg c_r(z, t = 30 \text{ d})$ ) gegen die Bodentiefe  $z$  aufgetragen) in Abb. 3C besteht aus zwei

---

\*) Diese Aussage trifft ebenso auf das Adsorptionsverhalten der überprüften 11 weiteren Chemikalien im Boden des Standardökosystems zu.

\*\*) Da jedoch die Radioaktivitätsanteile, die nach Applikation der übrigen radioaktiven Chemikalien in das Standard-Ökosystem im Sickerwasser auftraten, stets <0,1 % waren (vgl. Tab. 2), sollen im folgenden diese Anteile der Chemikalien nicht mehr gesondert diskutiert werden.

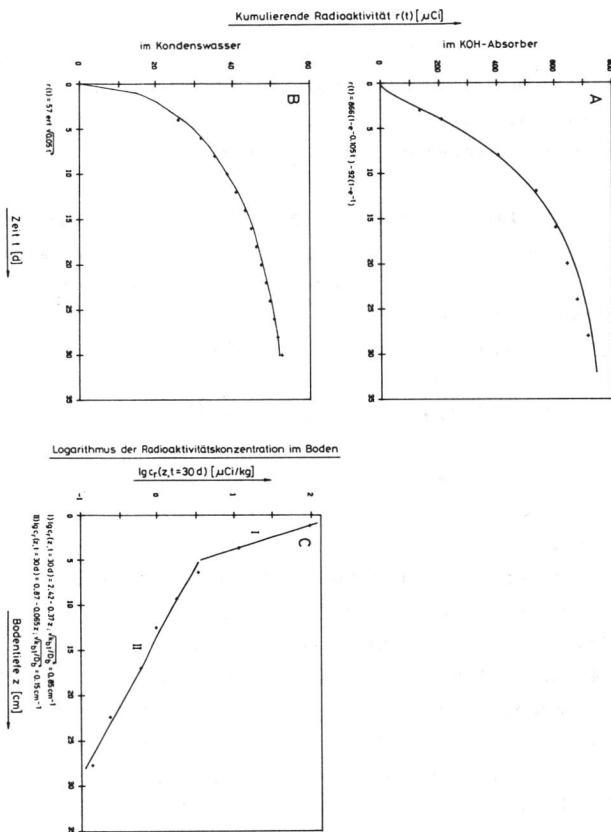


Abb.3 4-Nitro [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ ] phenol

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),  
 B in das Kondenswasser (dort verflüchtigtem 4-Nitrophenol zugeordnet)

gelangte, mit der Zeit  $t$ .

- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30\text{ d}$  p. Appl.

Geradenstücken mit verschiedenen Steigungsfaktoren. Die im Kondenswasser des Standardökosystems aufgefundenen Radioaktivitätsmenge konnte verflüchtigtem, intakten 4-Nitrophenol zugeordnet werden.<sup>3)</sup> Die aus dem Verlauf der Verflüchtigung des 4-Nitrophenols (Abb. 3B) ermittelte Geschwindigkeitskonstante  $k_{vol} = 0,05 \text{ d}^{-1}$  stimmt mit keiner der aus der Abbaukinetik ermittelten Geschwindigkeitskonstanten überein. Wir nehmen an, daß das 4-Nitrophenol in wäßrigem Milieu überwiegend als dimeres Assoziat vorliegt, das mit monomeren Molekülen im Gleichgewicht steht. Daraus würde folgen, daß die jeweilige Konzentration des monomeren 4-Nitrophenols durch den Abbauprozess 1. Ordnung nur halb so schnell abnimmt wie diejenige des dimeren Anteils. Da die Monomeren jedoch sicher leichter flüchtig sind als die Dimeren, wäre damit die Relation  $k_{vol} = k_{b2}/2$  verständlich.

#### DDT (Abb. 4A, 4B, 4C)

Ein kleiner Teil des DDT wurde - vermutlich durch Photooxidation<sup>4)</sup> - abgebaut, wobei flüchtige, in die Luft übergetretende Abbauprodukte entstanden. Der überwiegend lineare Verlauf der Kurven läßt darauf schließen, daß einige Stufen der Abbaukette sehr langsam verlaufen; die vergleichsweise großen Geschwindigkeitskonstanten  $0,24 \text{ d}^{-1}$ ,  $0,45 \text{ d}^{-1}$  und  $0,76 \text{ d}^{-1}$  führen zu einer Induktionsperiode. Damit entsprach das Verhalten des DDT im Standardökosystem im wesentlichen dem des Perylens. So wurde ebenfalls ein durchgehend lineares logarithmisches Bodenprofil der Radioaktivitätskonzentration mit ähnlichem Steigungsfaktor (Abb. 4C) festgestellt und in der Luft praktisch kein intaktes DDT gefunden.

#### Diäthylhexylphthalat (Abb. 5A, 5B)

Die in Abb. 5A angegebene, durch Regression bestimmte Abbaukinetik im Boden ist für einen 2-stufigen Prozess charakteristisch. Es ist zu vermuten, daß nach einem Adsorptionsschritt

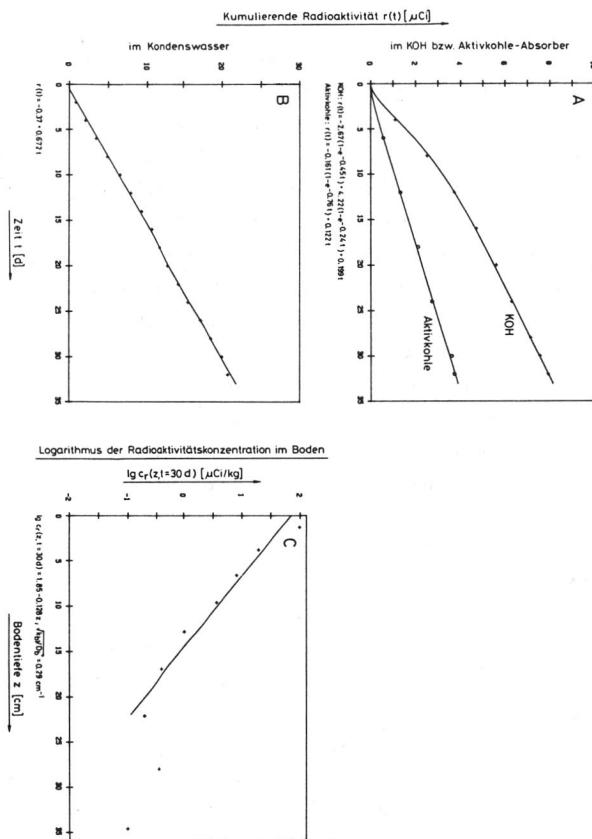


Abb. 4 1,1-Bis(4-chloro [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ ] phenyl)-2,2,2-trichloroethan (DDT)  
 Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

A in den KOH- bzw. Aktivkohle-Absorber (vermutlich flüchtige Folgeprodukte),

B in das Kondenswasser (vermutlich flüchtige Folgeprodukte) gelangte, mit der Zeit  $t$ .

C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30\text{ d}$  p. Appl.

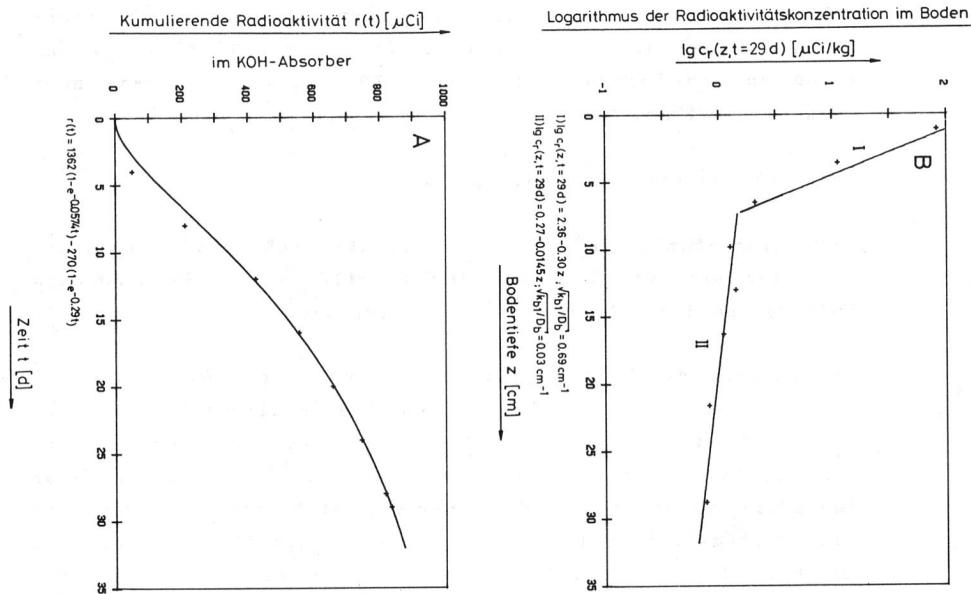


Abb. 5 Bis(2-äthyl-n-hexyl)-[7,8-<sup>14</sup>C] phthalat (DOP)  
 Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der <sup>14</sup>C-markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft  
 A in den KOH-Absorber (dort als <sup>14</sup>CO<sub>2</sub> identifiziert) gelangte, mit der Zeit  $t$ .  
 B Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 29 \text{ d}$  p. Appl.

( $k_{b1} = 0,3 \text{ d}^{-1}$ ) der eigentliche Abbauschritt ( $k_{b2} = 0,057 \text{ d}^{-1}$ ) erfolgt. Der Wert von  $k_{b2}$  steht mit der Literaturangabe<sup>4)</sup> in Einklang. Demnach wird Diäthylhexylphthalat im Boden mit einer Halbwertzeit von ca. 2 Wochen abgebaut. Dies entspricht einer Geschwindigkeitskonstante von  $\ln 2 / (14 \text{ d}) = 0,05 \text{ d}^{-1}$ . Die vom Boden an den Luftraum abgegebene DOP-Menge ist gerade noch nachweisbar (Tab. 2).

#### Pentachlorphenol (Abb. 6A, 6B, 6C)

Nach Literaturangabe<sup>4)</sup> ist eine relativ schnelle Photooxidation der applizierten, auf der Oberfläche von Pflanzen und Boden vorhandenen Menge an PCP zu erwarten.

Die Kinetik der  $^{14}\text{CO}_2$ -Freisetzung - vgl. Abb. 6A - lässt auf einen 2-stufigen Prozeß mit den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{p1} = 0,095 \text{ d}^{-1}$ ,  $k_{p2} = 0,05 \text{ d}^{-1}$  oder umgekehrt schließen. Nimmt man an, daß die Hauptmenge des erzeugten  $^{14}\text{CO}_2$  von der unbesonders intensiver Lichteinwirkung stehenden Pflanzenoberfläche stammt, so folgt, daß nach dem 2. kinetischen Schritt 4 Moleküle  $\text{CO}_2$  pro Molekül PCP freigesetzt wurden. Die Kinetik der Verflüchtigung von PCP in die Luft (Abb. 6B) ist durch einen einzigen Term von der Form der Gl. (4) beschreibbar mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{vol} = 0,095 \text{ d}^{-1}$ . Die Übereinstimmung von  $k_{vol}$  mit  $k_{p2}$  weist auf die Gleichheit der Kinetik des Abbaus von PCP auf der Oberfläche von Pflanzen und Boden hin, eine Interpretation, die mit der Annahme vereinbar ist, daß die Abbauprozesse an den Oberflächen beider Kompartimente auf Photooxidation beruhen. Der Steigungsfaktor des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration  $\sqrt{k_{b1}/D_b} = 0,32 \text{ cm}^{-1}$  ist offenbar durch einen Adsorptionsprozeß am Boden bestimmt, dessen Geschwindigkeit erst bei Kenntnis von  $D_b$  angegeben werden kann.

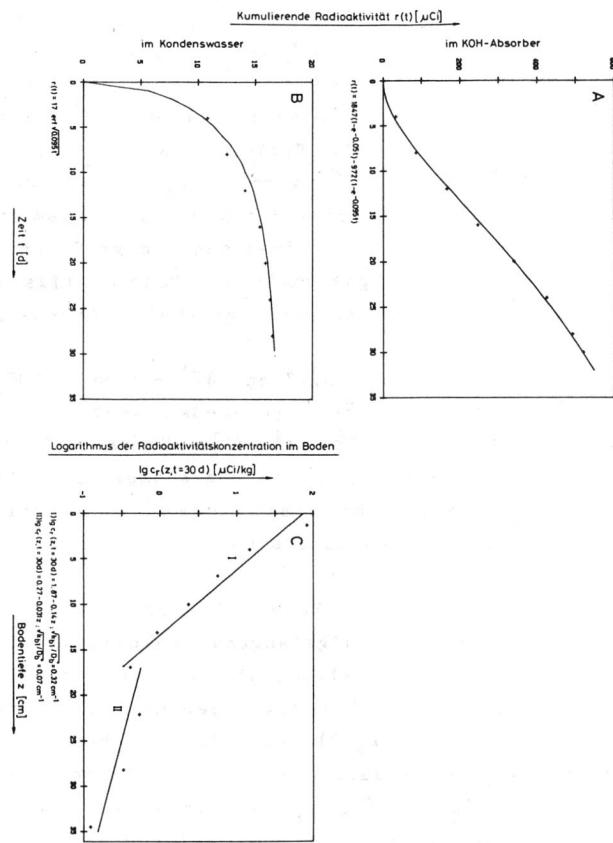


Abb. 6 Pentachlor [ $^{14}\text{C}$ ] phenol (PCP)

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),
  - B in das Kondenswasser (dort verflüchtigtem Pentachlorphenol zugeordnet)
- gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30 \text{ d}$  p. Appl.

## Quecksilber (II)chlorid (Abb. 7A, 7B, 7C, 7D)

Ein beträchtlicher Teil des applizierten  $\text{HgCl}_2$  wird relativ schnell ( $k_{b1} = 0,13 \text{ d}^{-1}$ ) in flüchtige Abbauprodukte umgewandelt. Nach Literaturangabe<sup>4)</sup> wird  $\text{HgCl}_2$  in wäßrigem Milieu - hier im wasserhaltigen Boden - durch Mikroorganismen in Methyllierungsprodukte überführt. Ordnet man den größeren der beiden Steigungsfaktoren des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration der oben genannten Geschwindigkeitskonstante zu, so folgt:

$D_b = (1/\sqrt{k_{b1}/D_b})^2 \cdot k_{b1} = 0,77 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1} = 0,90 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , was gut mit dem in Lit.<sup>8)</sup> angegebenen Wert für das System  $\text{HgCl}_2/\text{Wasser}$  ( $1,04 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) übereinstimmt. Demnach findet die Diffusion des  $\text{HgCl}_2$  im Boden über die wäßrige Phase statt, und  $k_{b1}$  entspricht einem Adsorptionsschritt, so daß Abbau und Adsorption gekoppelt sind.

Gemäß diesen Vorstellungen haben wir die im Aktivkohlefilter der Versuchseinrichtung aufgefangene Radioaktivitätsmenge als aus dem Boden stammend betrachtet, sie also dem Anfangswert  $x_b(0)$  zugeordnet. Der sich somit ergebende und in Tab. 3 aufgeführte niedrige Wert  $x_p(0)$  lässt sich wie bei der 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure durch den kleinen Verteilungskoeffizienten  $n\text{-Octanol/Wasser}$  ( $K_{ow} = 1,8$ ) erklären. Bei der im KOH-Absorber der Versuchseinrichtung gefundenen Radioaktivität könnte es sich um ein in geringer Menge entstehendes radioaktives Folgeprodukt handeln, das nicht an Aktivkohle adsorbierbar ist. Wie aus Abb. 7D hervorgeht, folgt der Eintritt von  $\text{HgCl}_2$  in das Sickerwasser nicht der durch Gl. (12) gegebenen Kinetik, sondern einer Exponentialkinetik mit der Geschwindigkeitskonstante  $0,198 \text{ d}^{-1}$ . Wir vermuten daher, daß im Sickerwasser das mikrobielle Abbauprodukt angetroffen wurde.

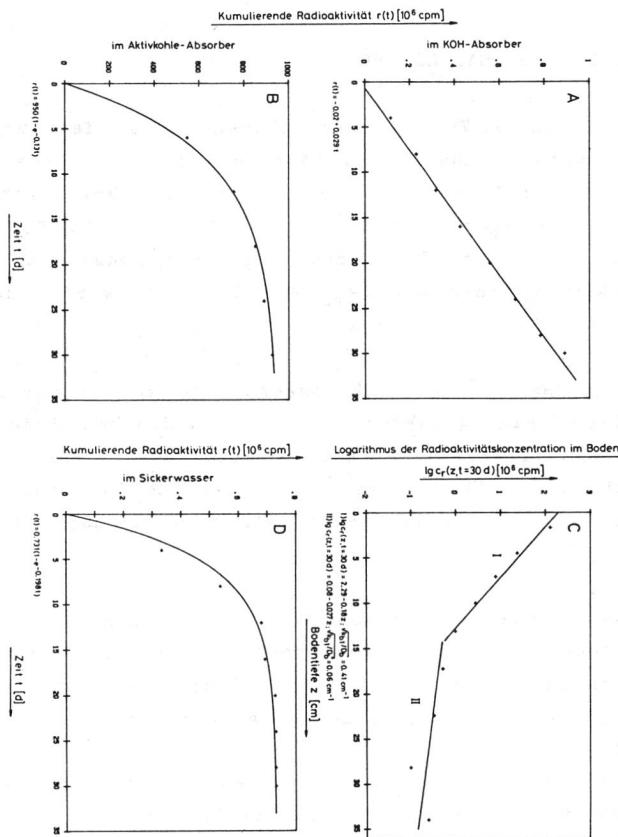


Abb. 7  $[^{203}\text{Hg}]$  Quecksilber(II)-chlorid

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der radioaktiven Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (vermutlich flüchtiges Folgeprodukt),
- B in den Aktivkohle-Absorber (vermutlich flüchtiges Folgeprodukt) gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30 \text{ d}$  p. Appl.
- D Zunahme der Radioaktivität  $r$  im Sickerwasser mit der Zeit  $t$ .

### Phenol (Abb. 8A, 8B, 8C)

Der zeitliche Verlauf der Bildung des in der Luft bestimmten Kohlendioxids aus Phenol (Abb. 8A) kann folgendermaßen gedeutet werden: In einem 1. Abbauschritt mit der Geschwindigkeitskonstanten  $k_{b1} = 0,68 \text{ d}^{-1}$  entstand 1 Molekül  $\text{CO}_2$  pro Molekül Phenol; in einem 2. Schritt, dessen Geschwindigkeitskonstante deutlich kleiner war ( $k_{b2} \leq 0,01 \text{ d}^{-1}$ ), wurden dann weitere Moleküle  $\text{CO}_2$  freigesetzt.

Der großen Geschwindigkeitskonstante  $k_{b1}$  entspricht auch ein großer Steigungsfaktor des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration (Abb. 8C) sowie ein schneller Abschluß des Übertritts von Phenol aus dem Boden in die Luft (Abb. 8B, der Anstieg nach  $t > 12 \text{ d}$  ist Abbauprodukten zuzuordnen).

Diese Deutung der gemessenen kinetischen Verläufe steht im Einklang mit Literaturangaben<sup>4)</sup>, nach denen Phenol im Boden innerhalb 2 Tagen praktisch vollständig abgebaut wird. Laut unserer Kinetik betrug der Abbau des Phenols nach 2 Tagen ca. 74 %.

Der aus  $k_{b1}$  und  $\sqrt{k_{b1}/D_b}$  berechnete Diffusionskoeffizient für Phenol im feuchten Boden beträgt  $1,24 \text{ cm}^2 \text{ d}^{-1} = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  gegenüber dem aus Lit.<sup>8)</sup> stammenden Wert  $D$  (Phenol im Wasser) =  $0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### 2-Nitrophenol (Abb. 9A, 9B, 9C)

Ca. 2,4 % der bei der Applikation vorhandenen Menge an 2-Nitrophenol ging sofort in den Luftraum des Standardökosystems über, der Rest verteilte sich auf Boden und Pflanzen. Aus dem Boden wurde dann auf dem Wege der Verflüchtigung ein großer Teil, von den Pflanzen ein kleinerer Teil des 2-Nitrophenols an die Luft abgegeben (Abb. 9B). Im Boden fand in Übereinstimmung mit Literaturangaben<sup>4)</sup> ein langsamer Abbauprozess statt

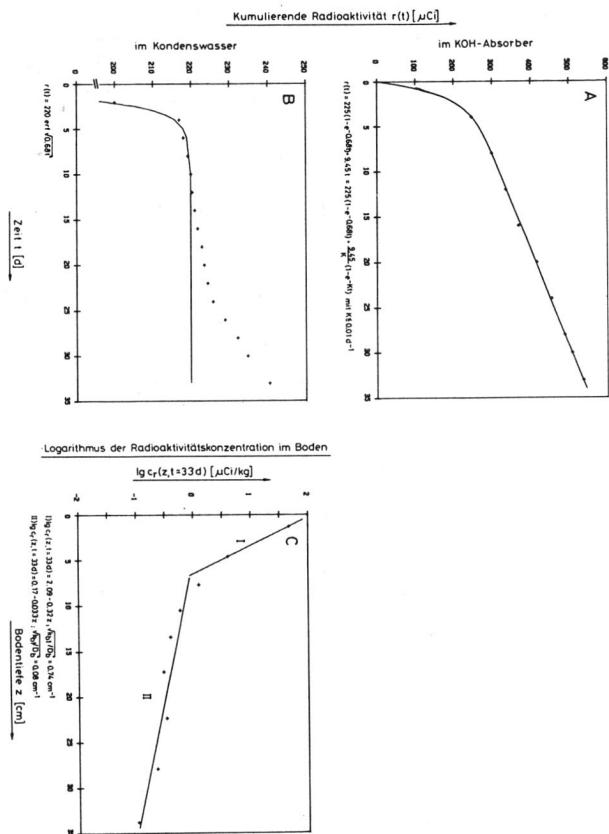


Abb. 8  $[\text{U}-^{14}\text{C}]$  Phenol

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),
- B im Kondenswasser (dort bis  $t = 10$  d verflüchtigtem Phenol zugeordnet)
- gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 33$  d p. Appl.

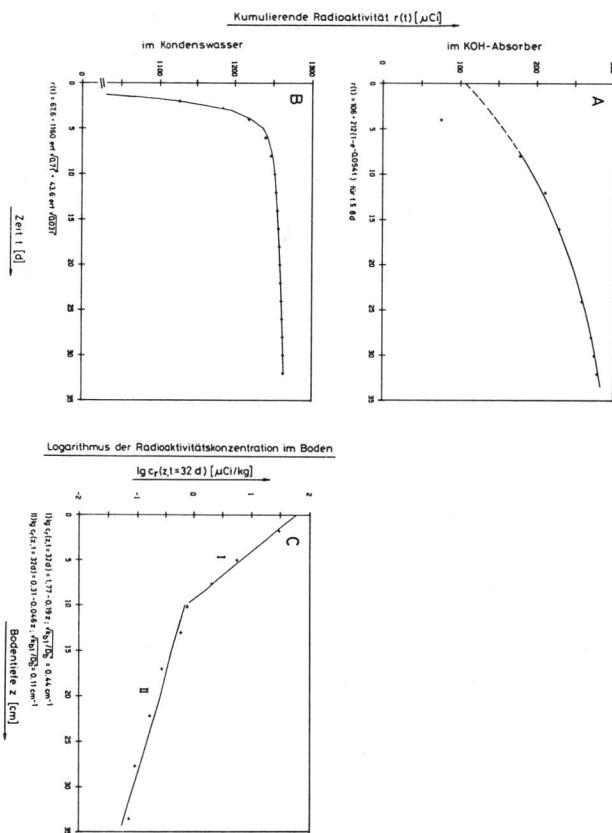


Abb. 9 2-Nitro [ $\text{U-}^{14}\text{C}$ ]phenol

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),  
 B in das Kondenswasser (dort verflüchtigtem 2-Nitrophenol zugeordnet)

gelangte, mit der Zeit  $t$ .

- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 32$  d p. Appl.

(Abb. 9A):  $k_{b1} \approx 0,7 \text{ d}^{-1}$  (wahrscheinlich Adsorption; eine genaue Analyse der Kinetik im Zeitabschnitt  $t \leq 10 \text{ d}$  mit Hilfe von Gl. (7) ist wegen der hohen Verflüchtigungsrate nicht möglich) und  $k_{b2} = 0,054 \text{ d}^{-1}$  (Abbau). Die für die Kinetik der Verflüchtigung von der Blattoberfläche maßgebliche Geschwindigkeitskonstante wurde zu  $k_{p1} = 0,03 \text{ d}^{-1}$  bestimmt (Abb. 9B).

#### Anilin (Abb. 10A, 10B, 10C)

Ein geringer Anteil von 0,38 % der bei der Applikation vorhandenen Anilinmenge ging sofort in die Luft über. Die Kinetik der Verflüchtigung von Anilin (Abb. 10B) lässt auf 2 Anteile schließen, von denen wir den größeren der Verflüchtigung aus dem Boden, den kleineren der Verflüchtigung von den Blättern zuordnen. Die Kinetik der  $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung (Abb. 10A) kann ebenfalls in 2 verschiedene 1-stufige Prozesse unterteilt werden, von denen wir ebenfalls annehmen, daß sie den beiden Kompartimenten Boden und Pflanzen zuzuordnen sind.

Da die durch Regression ermittelten Geschwindigkeitskonstanten nicht mit denen übereinstimmen, die aus den Verflüchtigungskurven erhalten wurden, liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei den für die Verflüchtigung maßgeblichen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{b1} = 1,06 \text{ d}^{-1}$  und  $k_{p1} = 0,04 \text{ d}^{-1}$  um solche von Adsorptionsschritten handelt, während  $k_{b2} = 0,17 \text{ d}^{-1}$  und  $k_{p2} \ll 0,01 \text{ d}^{-1}$  zu Abbauschritten gehören, in deren Folge  $\text{CO}_2$  frei wird.

Wegen des Größenunterschiedes zwischen  $k_{b1}$  und  $k_{b2}$  sowie zwischen  $k_{p1}$  und  $k_{p2}$  gehen die Konstanten  $k_{b1}$  und  $k_{p1}$  in die in Abb. 10A angegebene Regressionsgleichung nicht ein.  $k_{b2}$  korreliert gut mit der Literaturangabe<sup>4)</sup>, daß Anilin durch die Mikroflora des Bodens in 4 Tagen zersetzt wird und  $k_{b1}$  mit dem gefundenen großen Wert des Steigungsfaktors des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration (Abb. 10C). Möglicherweise steht  $k_{b1}$  auch mit der Geschwindigkeits-

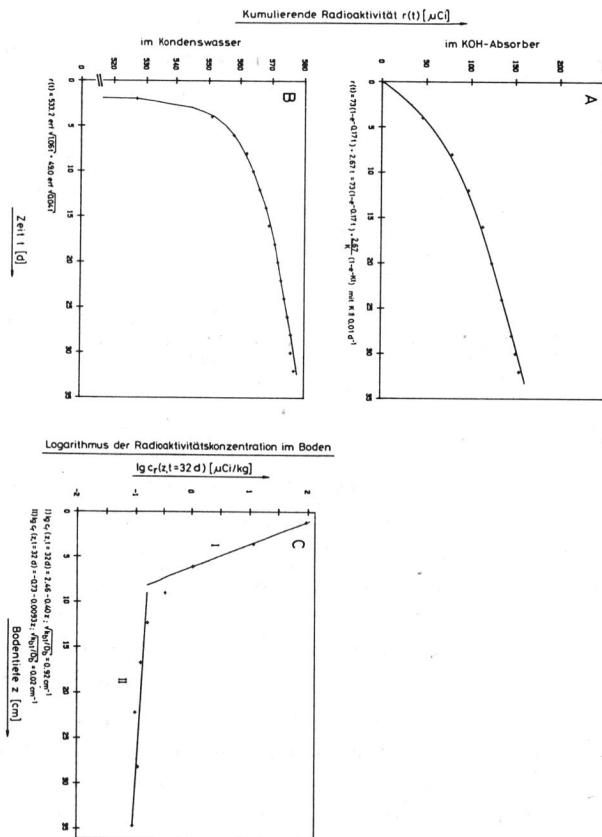


Abb. 10  $[\text{U-}^{14}\text{C}]$  Anilin

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),
- B in das Kondenswasser (dort verflüchtigtem Anilin zugeordnet) gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 32$  d p. Appl.

konstante für die Photooxidation von Anilin in Beziehung:  
 $k$  (Photooxidation) =  $\ln 2/3 \cdot h = 5,5 \text{ d}^{-1} \cdot 5$ )

Trichloräthylen (Abb. 11A, 11B, 11C)

86,9 % des applizierten Trichloräthylens gingen sofort in den Luftraum des Standardökosystems über. Der Abbau der Chemikalie durch Photooxidation findet vorzugsweise auf dem Pflanzenkompartiment statt, wobei die Geschwindigkeitskonstante  $k_{p1} = 0,053 \text{ d}^{-1}$  ist (nach Lit. 5):  $\ln 2/8 \text{ d} = 0,087 \text{ d}^{-1}$ ; im Boden läuft ein schnellerer Abbauprozess mit  $k_{b1} = 0,58 \text{ d}^{-1}$  ab (vgl. Abb. 11B und Abb. 11A). Der Steigungsfaktor des logarithmischen Bodenprofils der Radioaktivitätskonzentration (Abb. 11C) beträgt  $0,58 \text{ cm}^{-1}$ .

Toluol (Abb. 12A, 12B, 12C)

Ca. 92 % des applizierten Toluols gingen sofort in den Luftraum des Standardökosystems über; ein weiterer Teil folgte durch Verflüchtigung von den Oberflächen der Kompartimente Boden und/oder Pflanzen ( $k_{b1}$  oder  $k_{p1} = 0,03 \text{ d}^{-1}$ , Abb. 12B).

Die beobachtete  $^{14}\text{CO}_2$ -Entwicklung (Abb. 12A) setzt sich additiv aus 2 Exponentialtermen mit  $k_{p1} = 0,53 \text{ d}^{-1}$  und  $k_{p1} = 0,03 \text{ d}^{-1}$  oder umgekehrt zusammen. Das logarithmische Bodenprofil (Abb. 12C) hat den Steigungsfaktor  $\sqrt{k_{b1}/D_b} = 0,37 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.4. Korrelationen zwischen den ermittelten Modellparametern und physikalisch-chemischen Wechselwirkungseigenschaften bzw. Stoffeigenschaften der untersuchten Chemikalien

#### 3.4.1. Vorbemerkungen

Während die Geschwindigkeitskonstanten  $k_{ij}$  eine direkte anschauliche Bedeutung haben und sicherlich zu den physikalisch-chemischen Stoffeigenschaften der Chemikalie in keinem direkt

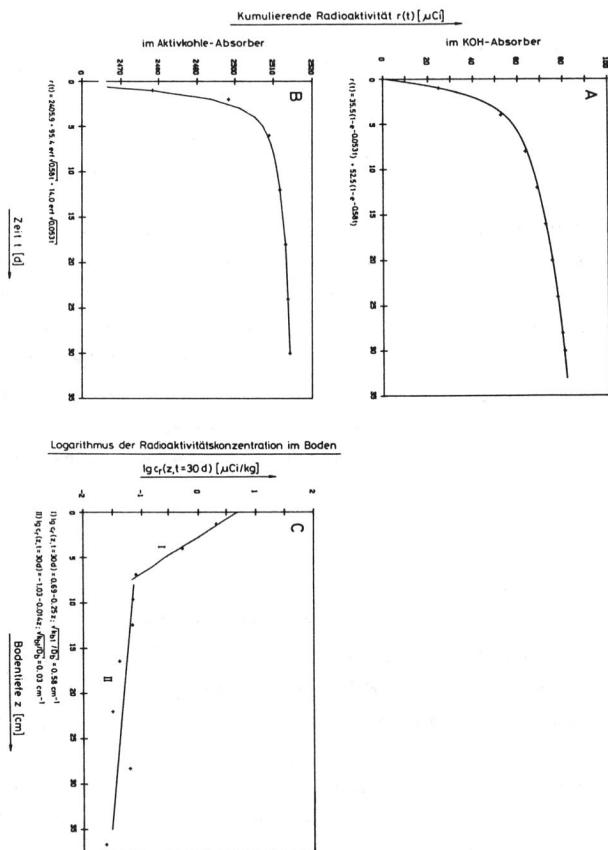


Abb. 11  $[\text{U}-14\text{C}]$  Trichloräthylen

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $14\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),
- B in den Aktivkohle-Absorber (dort verflüchtigtem Trichloräthylen zugeordnet)

gelangte, mit der Zeit  $t$ .

- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30 \text{ d}$  p. Appl.

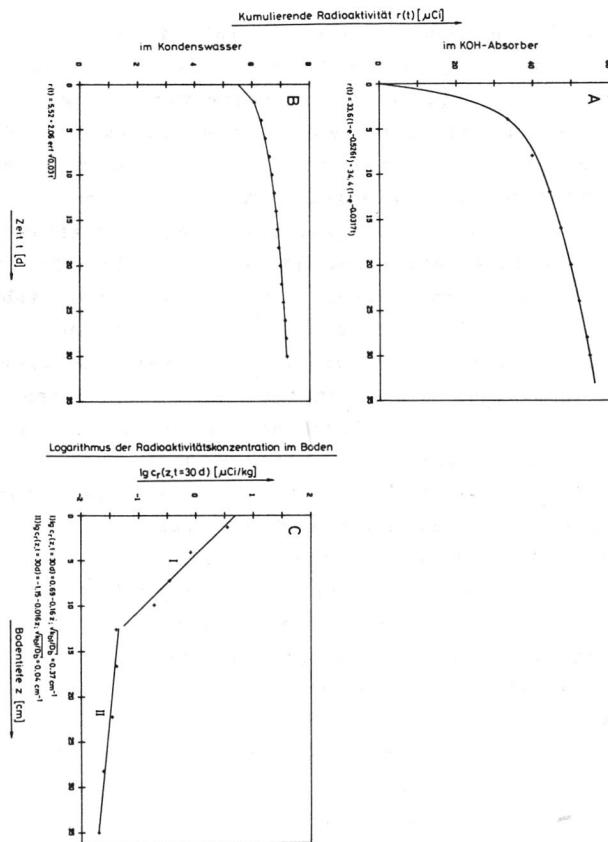


Abb. 12 [Ring-U- $^{14}\text{C}$ ] Toluol

Zunahme der Radioaktivität  $r$ , die nach der Applikation der  $^{14}\text{C}$ -markierten Chemikalie in das Standardökosystem über die Luft

- A in den KOH-Absorber (dort als  $^{14}\text{CO}_2$  identifiziert),
- B in das Kondenswasser (dort verflüchtigtem Toluol zugeordnet) gelangte, mit der Zeit  $t$ .
- C Abnahme der Radioaktivitätskonzentration  $c_r$  im Boden des Standardökosystems mit der Tiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30 \text{ d}$  p. Appl.

erkennbaren Zusammenhang stehen, ist die Situation hinsichtlich der Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_i$ , den Diffusionskoeffizienten  $D_i$  bzw.  $D_{iY}$  und der Anfangsverteilung  $\hat{x}(0)$  anders: Sofern diese Modellparameter nicht - wie im Fall der  $D_i$  bzw.  $D_{iY}$  - selbst definierte physikalisch-chemische Wechselwirkungseigenschaften darstellen, ist zu erwarten, daß sie wenigstens eng mit solchen Wechselwirkungseigenschaften korreliert sind. Die Anfangsverteilung stellt sich nämlich sehr schnell nach erfolgter Applikation ein, lange bevor Abbauprozesse merklich auf die Verteilung Einfluß nehmen können, und ist nur vom Applikationsverfahren und möglicherweise bestimmten physikalisch-chemischen Eigenschaften der applizierten Chemikalie abhängig. Folgt man den Annahmen unsereres Modells, so sollte sogar die zeitliche Entwicklung des Verteilungsmusters in einer von den Geschwindigkeitskonstanten  $k_{i1}$  abhängigen Anfangsphase nicht vom Abbaugeschehen beeinflußt werden. Daher ist der große Einfluß durchaus verständlich, den physikalisch-chemische Eigenschaften mittelbar über die Modellparameter  $\hat{x}(0)$ ,  $\beta_i$  und  $D_i$  unseren Meßergebnissen und Modellvorstellungen zufolge auf die Verteilungsmuster haben. An der Korrelation speziell solcher physikalisch-chemischer Eigenschaften, die im Rahmen der gesetzlich vorgeschriebenen Prüfungen<sup>9)</sup> bestimmt werden müssen, mit den erwähnten Modellparametern besteht daher ein Interesse, weil solche Korrelationen in Verbindung mit den schon vorgesellten Modellgleichungen das Mittel darstellen, das die Vorausberechnung des Verteilungsmusters einer Chemikalie nach einer definierten Applikation in die Umwelt ermöglicht (vgl. Abschnitt 4.).

### 3.4.2. Berechnung der Größenordnung von $D_b$

In Abb. 13 sind die aus den Bodenprofilen erhaltenen Steigungsfaktoren  $\sqrt{k_{b1}/D_b}$  gegen die zugehörigen, aus der Abbaukinetik ermittelten Werte  $\sqrt{k_{b1}}$  aufgetragen. In den Fällen, in denen das logarithmische Bodenprofil zwei verschiedene Gera- denstücke aufweist, wurden nur die Anfangssteigungen  $\sqrt{k_{b1}/D_b}$

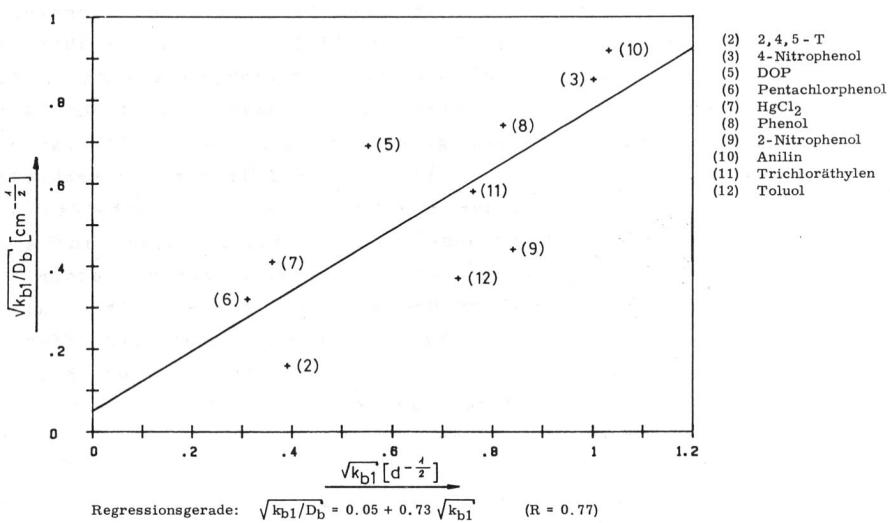


Abb. 13 Zusammenhang zwischen der Abnahme der Radioaktivitätskonzentration mit der Bodentiefe ('Steigungsfaktor'  $\sqrt{k_b1}/D_b$ ) und der Wurzel aus der Geschwindigkeitskonstanten der 1. Stufe der Abbaukette im Boden ( $\sqrt{k_b1}$ )

berücksichtigt. Die sich so ergebende Gerade durch den Nullpunkt zeigt, daß die Größe  $D_b$  praktisch unabhängig von der untersuchten Chemikalie ist; die Regressionsrechnung ergibt den Wert ( $D_b$ ) gemittelt =  $1,87 \text{ cm}^2/\text{d} = 2,17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Dieses überraschende Resultat kann folgendermaßen verstanden werden: Die Diffusion im Boden verläuft vorzugsweise über die Wasserphase, was dadurch begünstigt worden sein könnte, daß der Boden während der Versuche bis zur maximal möglichen Aufnahmefähigkeit mit Wasser gesättigt war. Aus der Literatur<sup>8)</sup> ist bekannt, daß sich die Diffusionskoeffizienten verschiedener Chemikalien in Wasser nicht allzusehr unterscheiden und die berechnete Größenordnung\*) haben; andererseits sind auch direkt in Böden gemessene Diffusionskoeffizienten bekannt<sup>6)</sup>, die ebenfalls in derselben Größenordnung liegen. Als wichtigstes Ergebnis dieser Betrachtung halten wir fest, daß offenbar  $D_b$  als eine näherungsweise von der Chemikalie unabhängige Konstante in die Modellrechnung eingesetzt werden kann, wenn sein exakter Wert nicht bekannt ist.

### 3.4.3. Korrelation zwischen den Stoffübergangskoeffizienten $\beta_i$ und den Verteilungskoeffizienten $\alpha'$ , $K_b$ und $K_{ow}$

Gemäß Gl. (3) kann das Produkt  $\beta_i \sqrt{D_i}$  folgendermaßen dargestellt werden:

$$\beta_i \sqrt{D_i} = \frac{\Delta x_i(\infty)}{x_i(0) - \Delta x_i(\infty)} \sqrt{k_{i1}} . \quad (16)$$

$D_i$  kann wenigstens für das Bodenkompartiment ( $i=b$ ) nach den Ergebnissen von Abschnitt 3.4.2. als Konstante betrachtet werden; die rechte Seite von Gl. (16) ist mit Hilfe der in Tab. 3 aufgelisteten Daten berechenbar, sofern die entspre-

\*) Literaturhinweise:

$$\begin{aligned} D \text{ (Phenol in Wasser, } 20^\circ\text{C)} &= 0,8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ D \text{ (HgCl}_2 \text{ in Wasser, } 25^\circ\text{C)} &= 1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

chenden Meßwerte überhaupt oberhalb der Nachweisgrenze lagen. Die Zahl denkbarer Korrelationen zwischen den nach Gl. (16) berechneten  $\beta_i$  und physikalisch-chemischen Eigenschaften ist groß, allerdings konnte nur eine Korrelation festgestellt werden. Da die Diffusion im Boden vorwiegend über die Wasserphase zu verlaufen scheint, wird dies auch für den Übertritt vom Boden in die Luft angenommen. Die Geschwindigkeit dieses Übertritts dürfte somit von 3 Einflüssen abhängen:

- von der Lage des Verteilungsgleichgewichts im System Wasser/Boden ( $\sim 1/K_b$ )
- von der Konzentration der Chemikalie im Wasser ( $\sim 1/(1+K_b)$ ) und
- von der Lage des Verteilungsgleichgewichts im System Wasser/Luft ( $\sim 1/\alpha'$ )

Daraus würde folgen, daß  $\beta_b$  eine Funktion des Produktes

$$\frac{1}{\alpha' K_b (1+K_b)}$$

sein sollte. In Abb. 14 sind die nach Gl. (16) berechneten Werte  $\beta_i \sqrt{D_i}$  gegen die zugehörigen Produkte  $\alpha' K_{iw} (1 + K_{iw})$  doppelt logarithmisch aufgetragen, wobei im Falle  $i = b$ ,  $K_{bw} = K_b$  und im Falle  $i = p$ ,  $K_{pw} = K_{ow}$  angenommen wurde. Wie die Abbildung zeigt, besteht eine recht gute Korrelation zwischen den betrachteten Größen, in die sich auch die die Verflüchtigung von der Pflanzenoberfläche in die Luft bestimmenden Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_p$  einfügen. Aus neueren Untersuchungen<sup>10)</sup> ist bekannt, daß  $K_{ow}$  für  $K_{pw}$ , also für den Durchtritt von Chemikalien durch die Kutikula in die Pflanze hinein ein geeignetes Maß ist.

Überraschend ist, daß  $D_p = D_b$  gesetzt werden kann. Dies folgt aus der Tatsache, daß in Abb. 14 die die Verflüchtigung aus Pflanzen und aus dem Boden repräsentierenden Punkte auf ein und derselben Gerade liegen. Man muß daraus folgern, daß auch

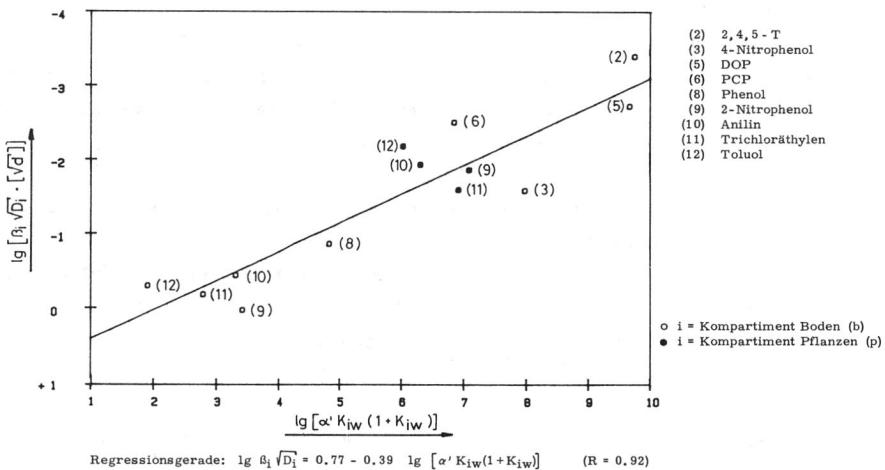


Abb. 14 Zusammenhang zwischen den Stoffübergangskoeffizienten  $\beta_i$  und den Verteilungskoeffizienten  $\alpha'$  und  $K_iW$  der Chemikalien

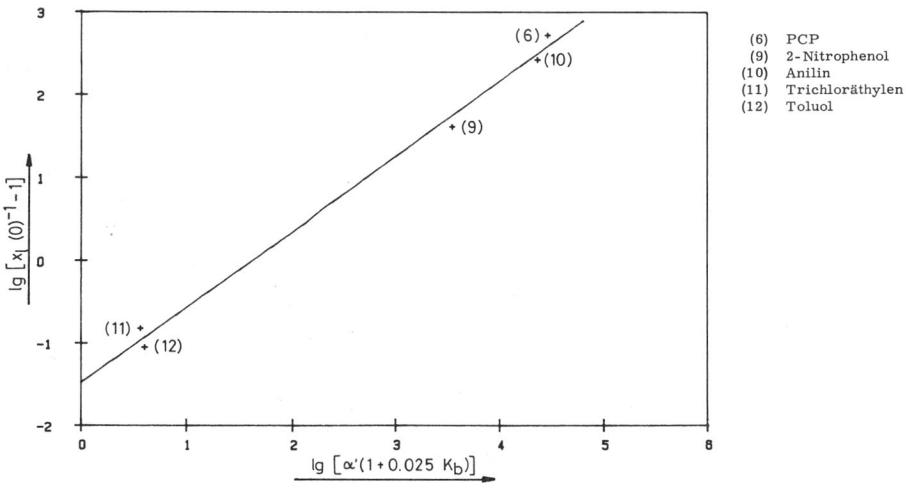
im Pflanzenkompartiment der das Verteilungsmuster beeinflussende Diffusionsprozeß im wesentlichen in der wäßrigen Phase abläuft, da die Diffusionskoeffizienten im Kutan nach Literaturangaben<sup>6)</sup> kleiner sind. Als wesentliches Ergebnis der bisherigen Korrelationsanalysen halten wir fest, daß man bei Kenntnis der physikalisch-chemischen Wechselwirkungsparameter  $\alpha'$ ,  $K_b$  und  $K_{ow}$  das Ausmaß der Verflüchtigung einer in ein terrestrisches Ökosystem applizierten Chemikalie abschätzen kann.

#### 3.4.4. Korrelation zwischen $x_1(0)$ und den Verteilungskoeffizienten $\alpha'$ und $K_b$

Bei den von uns angewandten Applikationsverfahren wurden die Chemikalien in einer wäßrigen Suspension aus einer dem Standardökosystem entnommenen Bodenprobe (Gehalt an organischem Kohlenstoff: 2 %) und Wasser (Gewichtsverhältnis Boden:Wasser =  $\delta = 0,025$ ) auf dem bepflanzten Boden gesprührt. Man kann näherungsweise davon ausgehen, daß vor der Applikation die Chemikalie gemäß dem durch  $K_b$  definierten Verteilungsgleichgewicht zwischen beiden Phasen verteilt war. Bei der Applikation tritt zu diesen beiden Phasen als dritte noch die Luft hinzu, und zwar mit einem zugänglichen Volumen, dessen Größe im Vergleich zum Wasser gleich  $\gamma$  sei. Berechnet man für diese 3 Phasen nun näherungsweise den Molenbruch der Chemikalie, der im Fall der Gleichgewichtseinstellung in den Luftraum übertritt, so erhält man dafür

$$x_1(0) = \frac{1}{1 + \frac{\alpha'}{\gamma} (1 + \delta \cdot K_b)} , \quad (17)$$

wobei  $\gamma$  zunächst unbekannt ist. Trägt man  $\lg [x_1(0)^{-1} - 1]$  gegen  $\lg [\alpha' (1 + \delta \cdot K_b)]$  auf, so erhält man eine Gerade mit der Steigung 1 und dem Achsenabschnitt  $-\lg \gamma$  (Abb. 15). Es ist  $\gamma = 30$ , ein Wert, der nicht unvernünftig erscheint.



$$\text{Regressionsgerade: } \lg [x_1(0)^{-1} - 1] = -1.48 + 0.91 \lg [\alpha' (1 + 0.025 K_b)] \quad (R = 0.997)$$

Abb. 15 Zusammenhang zwischen dem Anteil  $x_1(0)$  der Chemikalie, der während der Anfangsverteilung in den Luftraum des Standardökosystems auftritt, und dem Produkt aus Oswaldscher Löslichkeit  $\alpha'$  und der Absorbierbarkeit  $K_b$  am Boden

Wenn die Anforderungen an die Genauigkeit der Voraussage nicht unrealistisch hoch angesetzt werden, ist die Vorausberechnung des Verteilungsmusters einer Chemikalie, die in das von uns benutzte Standardökosystem appliziert wurde, durchaus möglich. Das Verfahren zur Vorausberechnung der Verteilungsmuster von Chemikalien ist selbstverständlich auch auf Umweltsituationen übertragbar, die mit der in unserem Standardökosystem herrschenden Situation vergleichbar sind. Dabei müssen vor allem die folgenden Bedingungen erfüllt sein:

- Es muß sich um ein terrestrisches Ökosystem handeln, das aus den Kompartimenten Luft, Boden und Pflanzen besteht.
- Der Eintritt der Chemikalie in das Ökosystem findet dadurch statt, daß eine definierte Menge zu einem bestimmten Zeitpunkt auf den mit Pflanzen bedeckten Boden trifft.
- Der Abtransport der Chemikalie aus dem Luftraum des Ökosystems geschieht mit großer Schnelligkeit.

Es ist auch möglich, bezüglich der Art des Eintritts einer Chemikalie in ein Ökosystem und ihres Abtransports aus dem Luftraum Modifizierungen am Verteilungsmodell vorzunehmen, die dann zwar zu anderen Berechnungsformeln führen, aber die Möglichkeit der Vorausberechnung von Verteilungsmustern nicht grundsätzlich berühren.

Außerdem kann davon ausgegangen werden, daß bei wiederholtem Eintritt einer Chemikalie in ein Ökosystem sich die nach jedem einzelnen Eintritt ausbildenden Verteilungsmuster gemäß den Gleichungen (1) und (2) linear superponieren.

Wird dementsprechend zum Zeitpunkt  $t_1$  die Menge  $N_1$  einer Chemikalie, zum Zeitpunkt  $t_2$  die Menge  $N_2$  usw., allgemein zum Zeitpunkt  $t_i$  die Menge  $N_i$  nach demselben standardisierten Verfahren appliziert, so berechnet sich das resultierende

Verteilungsmuster  $\vec{x}_n(t)$  nach der n. Applikation aus Gl. (1) zu:

$$\vec{x}_n(t) = \frac{1}{\sum_{i=1}^n N_i} \cdot \sum_{i=1}^n N_i \vec{x}(t - t_i) \quad (18)$$

Entsprechend einfach ist die Verallgemeinerung des Berechnungsverfahrens, wenn die Chemikalie kontinuierlich (aber immer noch standardisiert) in ein Ökosystem eintritt. Als resultierende Verteilung  $\vec{x}_r(t)$  erhält man unter Benutzung von  $\vec{x}(t)$  aus Gl. (1):

$$\vec{x}_r(t) = \frac{1}{\int_0^t \dot{N}(\tau) d\tau} \cdot \int_0^t \dot{N}(\tau) \vec{x}(t - \tau) d\tau \quad (19)$$

$\dot{N}(\tau)$  gibt an, eine wie große Menge an Chemikalie pro Zeitintervall  $\Delta t$  zum Zeitpunkt  $t$  in vorgegebener Weise in das Ökosystem appliziert wird.

Falls eine Rückführung der Chemikalie in unveränderter Form und geringer Menge aus dem Luftraum auf den Boden und/oder die Pflanzen stattfindet, so wird diese als neuer Eintritt in das Ökosystem aufgefaßt und ihr Einfluß auf das Verteilungsmuster adäquat durch die Gln. (18) oder (19) beschrieben.

Die hier dargestellte Analyse des kinetischen Verteilungs-Modells hat gezeigt, daß

- die Vorausberechnung der Verteilung von Chemikalien in einer standardisierten Umwelt möglich ist, und daß
- das Ergebnis der Berechnung sehr stark von der willkürlich vorgebbaren Anfangsverteilung abhängt.

Dieser Sachverhalt lässt sich praktisch wörtlich auf die Verteilung einer Chemikalie in einer nicht standardisierten Um-

welt übertragen: Wegen der starken Abhängigkeit des Verteilungsmusters einer Chemikalie von ihrer Anfangsverteilung im Ökosystem ist es entscheidend, wie die Umwelt an der Stelle beschaffen ist, wo eine Chemikalie zuerst mit ihr in Kontakt kommt. Da in dieser Hinsicht eine Reihe von grundsätzlich unterschiedlichen Situationen denkbar sind, die verschiedenen "Standardisierungen" der Umwelt entsprechen, muß auch ein Verteilungsmodell diesen verschiedenen Möglichkeiten Rechnung tragen. Besonders relevant sind die folgenden Ausgangssituationen:

1. Deposition einer Chemikalie auf der Pflanzen- und Bodenoberfläche,
2. Eintrag einer Chemikalie in das Kompartiment "Wasser",
3. Eintrag einer flüchtigen Chemikalie in das Kompartiment "Luft".

Auf die Ausgangssituationen 2. und 3. zugeschnittene kinetische Verteilungsmodelle sind noch zu entwickeln. Sie würden gemeinsam mit unserem zur Situation 1. passenden Modell die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen Chemikalien und Umwelt beschreiben und eine Vorhersage der entsprechenden Verteilungsmuster ermöglichen.

## 5. Kurzzeichen und deren Definition

- $\alpha'$  Ostwaldsche Löslichkeit - Gleichgewichtsverteilung der Chemikalie X zwischen wässriger Lösung und Gasraum
- $\beta_i$  Stoffübergangskoeffizient der Chemikalie X bzw. eines Folgeproduktes für die Phasengrenze zwischen dem Kompartiment Boden (b) oder Pflanzen (p) und der Luft (1)
- $c_{bj}(z, \infty)$  Molare Konzentration der appl. Chemikalie X ( $j = 0$ ) oder eines Folgeproduktes aus Stufe  $j$  (1, 2, 3 ...) der Abbaukette in der Bodentiefe  $z$  zur Zeit  $t = \infty$
- $c_b(z, t)$  Molare Konzentration der Chemikalie X in der Bodentiefe  $z$  zur Zeit  $t$
- $C_b(z, \infty)$  Summe der molaren Konzentrationen an Chemikalie X und Folgeprodukten in der Bodentiefe  $z$  zur Zeit  $t = \infty$
- $c_r$  Radioaktivitätskonzentration - z.B.  $c_r(z, t = 30 \text{ d})$ :  $c_r$  in der Bodentiefe  $z$  zur Zeit  $t = 30 \text{ d}$  p. Appl. der radioaktiv-markierten Chemikalie X
- $\delta$  Gewichtsverhältnis von Boden zu Wasser in der wässrigen, die zu applizierende Chemikalie X enthaltende Suspension
- $D_i$  Effektiver Diffusionskoeffizient der Chemikalie X im Kompartiment  $i$  ( $= 1, b$  oder  $p$ ) des Standardökosystems
- $D_{iY}$  Effektiver Diffusionskoeffizient eines Folgeproduktes der Chemikalie X im Kompartiment  $i$  ( $= 1, b$  oder  $p$ ) des Standardökosystems
- $\Delta x_i(\infty)$  Anteil der insgesamt appl. Chemikalie X ("Molenbruch"), der bis zur Zeit  $t = \infty$  aus dem Kompartiment  $b$  oder  $p$  in die Luft übertrat

F	Grenzfläche zwischen den Kompartimenten Boden (b) und Luft (l) im Standardökosystem
$f_i(t)$	
bzw.	Zeitfunktionen, die durch die Gl. (2) bzw. Gl. (3)
$f_i(\infty)$	definiert sind
$\gamma$	Verhältniszahl aus dem Volumen der Luft, die zum Einsprühen der die Chemikalie X enthaltenden Suspension in das Standardökosystem erforderlich ist, und dem der Wasserphase der Suspension
i	Kompartiment Luft (1), Boden (b) oder Pflanzen (p) im terrestrischen Standardökosystem
j	1., 2., 3., ... Stufe in der Abbaukette der Chemikalie X
$K_b$	Adsorbierbarkeit - Verteilungskoeffizient der Chemikalie X zwischen Boden und wässriger Phase (Adsorptionskonstante am Boden)
$k_{ij}$	Geschwindigkeitskonstante für den Abbau der Chemikalie X ( $j = 1$ ) bzw. eines Folgeproduktes ( $j = 2, 3, 4 \dots$ ) im Kompartiment i ( $= 1, b$ oder $p$ ) des Standardökosystems
$K_{ow}$	Verteilungskoeffizient der Chemikalie X im System "n-Octanol/Wasser"
$L_w$	Löslichkeit der Chemikalie X in Wasser
M	Molmasse der Chemikalie
N	Molzahl - insgesamt vorhandene Anzahl Mole an Chemikalie X zum Zeitpunkt $t = 0$ im Standardökosystem

$n_j$	Anzahl der Moleküle eines flüchtigen Folgeproduktes $Y_{t_{ij}}$ , die in einer bestimmten Stufe $j$ der Abbaukette pro Molekül Chemikalie $X$ erhalten wird
$\dot{N}(\tau)$	Menge an Chemikalie $X$ pro Zeitintervall $\Delta t$ , die zum Zeitpunkt $t$ in vorgegebener Weise in das Ökosystem appliziert wurde
$P$	Dampfdruck der Chemikalie $X$
$r$	Radioaktivitätsmenge
$t$	Zeit nach Applikation der Chemikalie $X$ in das Standardökosystem
$X$	Applizierte Chemikalie
$x_i(0)$	Anteil der insgesamt appl. Chemikalie $X$ ("Molenbruch") zur Zeit $t = 0$ im Kompartiment $i$ ( $= l, b$ oder $p$ ) des Standardökosystems ( $x_l(0)$ , $x_b(0)$ und $x_p(0)$ )
$x_i(t)$	Anteil der insgesamt appl. Chemikalie $X$ ("Molenbruch") zur Zeit $t (> 0)$ im Kompartiment $i$ ( $= l, b$ oder $p$ ) des Standardökosystems ( $x_l(t)$ , $x_b(t)$ und $x_p(t)$ ); im Falle der Kompartimente $b$ und $p$ einschließlich nicht-flüchtiger Folgeprodukte
$\dot{x}_n(t)$	Verteilung der Chemikalie $X$ einschließlich ihrer Folgeprodukte nach wiederholter Applikation zur Zeit $t > 0$ auf die Kompartimente $i$ ( $= l, b$ und $p$ ) des Standardökosystems
$\dot{x}(0)$	Anfangsverteilung der Chemikalie $X$ auf die Kompartimente $i$ ( $= l, b$ und $p$ ) des Standardökosystems
$\dot{x}_r(t)$	Verteilung der Chemikalie $X$ einschließlich ihrer Folgeprodukte nach kontinuierlicher Applikation zur Zeit $t > 0$ auf die Kompartimente $i$ ( $= l, b$ und $p$ ) des Standardökosystems

- $x_s(z_s, t)$  Anteil der insgesamt appl. Chemikalie X ("Molenbruch"), der bis zur Zeit  $t > 0$  in das Sickerwasser - d.h. in größere Bodentiefen als  $z = z_s$  übertritt; Grenzwerte:  
 $x_s(z_s, t = 0)$  und  $x_s(z_s, t = \infty)$
- $\hat{x}(t)$  Verteilung der Chemikalie X (einschließlich ihrer Folgeprodukte) zur Zeit  $t > 0$  auf die Kompartimente  $i$  ( $= 1, b$  und  $p$ ) des Standardökosystems, z.B.  $\hat{x}(t = 30 \text{ d})$
- $\hat{x}(\infty)$  Endverteilung der Chemikalie X (einschließlich ihrer Folgeprodukte) auf die Kompartimente  $i$  ( $= 1, b$  und  $p$ ) des Standardökosystems
- $Y$  Folgeprodukt der appl. Chemikalie X
- $Y_{ij}$  Nicht-flüchtiges Folgeprodukt der Chemikalie X aus Stufe  $j$  der Abbaukette im Kompartiment  $i$  (hier  $= b$  und  $p$ )
- $Y_{ij}^t$  Flüchtiges Folgeprodukt der Chemikalie X aus Stufe  $j$  der Abbaukette im Kompartiment  $i$  (hier  $= b$  und  $p$ )
- $y_{ij}^t(t)$  Der Anteil eines flüchtigen Folgeproduktes ("Molenbruch"), der im Kompartiment  $i$  durch die Stufe  $j$  der Abbaukette bis zur Zeit  $t (> 0)$  aus der zur Zeit  $t = 0$  insgesamt im Standardökosystem vorhandenen Anzahl Mole an Chemikalie X entsteht
- $z$  Bodentiefe
- $z_s$  Die Bodentiefe, von der ab eine deutliche Abnahme der Adsorbierbarkeit  $K_b$  der Chemikalie X beobachtet wird

## 6. Literatur

- 1) Klahn, J., K. Figge, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 3: Verteilungsmodelle, ihre Bewertung und Fortentwicklung aufgrund der ermittelten Verteilungsmuster, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 2) Figge, K., J. Klahn, J. Koch, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 1: Problemstellung, Versuchsziel und -vorbereitungen, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 3) Koch, J., K. Figge, J. Klahn, Verteilung von Chemikalien in einem standardisierten, terrestrischen Ökosystem, Teil 2: Experimentelle Bestimmung der Verteilungsmuster verschiedener Chemikalien, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene e.V., Berlin, Bd. 61.
- 4) Klöpffer, W., E. Zietz, E. Rippen, W. Schönborn, R. Frische, Merkblätter über Referenzchemikalien, Battelle-Institut e.V., Frankfurt/Main, im Auftrag der KFA Jülich, Projektträgerschaft Umweltchemikalien (1979 u. 2. Auflage 1982).
- 5) Collection of Minimum Pre-Marketing Sets of Data, Including Environmental Residue Data on Existing Chemicals, Umweltbundesamt, Berlin 1982.
- 6) Hartley, G.S., I.J. Graham-Bryce, Physical Principles of Pesticide Behaviour, Vol. 1 and 2, Academic Press Inc. (London) LTD 1980.
- 7) Scharpenseel, H.W., Ordinariat für Bodenkunde der Universität Hamburg, private Mitteilung.
- 8) Landolt-Börnstein, 6. Auflage, Bd. II/5, Bestandteil a, Transportphänomene I.
- 9) Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz - ChemG) vom 16.9.1980 (BGBl. Ia S. 1718) und: Verordnung über Anmeldeunterlagen und Prüfnachweise nach dem Chemikaliengesetz (ChemG - Anmelde- und Prüfnachweis V) vom 30.11.1981 (BGBl. I S. 1234).
- 10) Riederer, M., J. Schönherr, Accumulation and transport of 2,4-D in plant cuticles, I. sorption in the cuticular membrane and its components, Ecotoxicol. Environ. Saf. (im Druck).

**Veröffentlichungen aus dem Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene  
des Bundesgesundheitsamtes (Eigenverlag: ISSN 0175-4211)**

- 1/1984 E. Lahmann, I. Steinbach, L.-Zh. Zhao, W. Siggelkow, B. Seifert  
**Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Stadtluft in Berlin (West)**
- 2/1984 B. Seifert, K.-E. Prescher, D. Ullrich  
**Auftreten anorganischer und organischer Substanzen in der Luft von Küchen und anderen Wohnräumen**
- 3/1984 E. Lahmann, K.-E. Prescher  
**Stickstoffoxide in atmosphärischer Luft und im Regenwasser in Berlin (West)**  
Untersuchungen und Auswertungen von 1983
- 4/1984 E. Lahmann  
**Informationsquellen auf dem Fachgebiet Reinhaltung der Luft**
- 5/1984 N. Englert  
**Messung der peripheren motorischen Nervenleitgeschwindigkeit bei Feldversuchen**  
Anwendung eines Verfahrens zur Erfassung von Schadwirkungen am Nervensystem durch Umweltnoxen
- 1/1985 Reden anlässlich der Verabschiedung des Leiters des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, Herrn Prof. Dr. med. Karl Aurand, und Amtseinführung seines Nachfolgers, Herrn Prof. Dr. med. Giselher von Nieding  
Berlin, 30. März 1984
- 2/1985 W. Christmann, M. Erzmann, H. Irmer  
**Abwassersituation in der Zellstoffindustrie**  
Stand und Entwicklung der innerbetrieblichen und externen Vermeidungsmaßnahmen

## Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V.

Nr. 1*:	Stooff: Chemische und physikalisch-chemische Fragen der Wasserversorgung	
Nr. 2:	Meinck: Englisch-deutsche und deutsch-englische Fachausdrücke aus dem Gebiete der Wasserver- sorgung und Abwasserbeseitigung . . . . .	7,00 DM
Nr. 3:	Kisker: Die Überwachung der Grundstücks- kläranlagen . . . . .	0,50 DM
Nr. 4:	Kolkwitz: Ökologie der Saproben . . . . .	5,00 DM
Nr. 5*:	Beger: Leitfaden der Trink- und Brauchwasser- biologie	
Nr. 6*:	Meinck/Stooff/Weldert/Kohlschütter: Industrie-Abwässer	
Nr. 7*:	Lüdemann: Die Giftwirkung des Mangans auf Fische, Krebse und Fischnährtiere	
Nr. 8:	Büsscher: Untersuchungen über den Aufwuchs in Wasserbecken und seine Bekämpfung mit Kupfer- sulfat . . . . .	2,60 DM
Nr. 9:	Meinck/Thomaschk: Untersuchungen über den anaeroben Abbau von Viskoseschlamm . . . . .	4,40 DM
Nr. 10:	Beyreis/Heller/Bursche: Beiträge zur Außenluft- hygiene . . . . .	9,60 DM
Nr. 11:	Steinkohlenflugasche . . . . .	15,00 DM
Nr. 12*:	Bethge/Löbner/Nehls/Kettner/Lahmann: Außenlufthygiene. 1. Folge	
Nr. 13*:	Bethge/Büsscher/Zinkernagel/Löbner: Außenlufthygiene. 2. Folge	
Nr. 14a*:	Kruse: Einheitliche Anforderungen an die Trink- wasserbeschaffenheit und Untersuchungsverfah- ren in Europa . . . . .	
Nr. 14b:	Einheitliche Anforderungen an die Beschaffenheit, Untersuchung und Beurteilung von Trinkwasser in Europa . . . . .	8,60 DM
Nr. 15:	Löbner: Ergebnisse von Staubniederschlagsmes- sungen an verschiedenen Orten Deutschlands . .	2,00 DM

Nr. 16:	Naumann/Heller: Probleme der Verunreinigung von Grund- und Oberflächenwasser durch Mineralöle und Detergentien. Luftverunreinigung und Abhilfemaßnahmen . . . . .	2,50 DM
Nr. 17:	Aurand/Delius/Schmier: Bestimmung der mit Niederschlag und Staub dem Boden zugeführten Radioaktivität (Topfsammelverfahren) . . . . .	4,00 DM
Nr. 18*:	Naumann: 60 Jahre Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene	
Nr. 19:	Abhandlungen aus dem Arbeitsgebiet des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene . . . . .	17,60 DM
Nr. 20:	Sattelmacher: Methämoglobinämie durch Nitrate im Trinkwasser . . . . .	4,80 DM
Nr. 21:	Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1963 in Berlin	4,80 DM
Nr. 22:	Langer/Kettner: Vorträge auf der Jahrestagung des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene 1964 in Köln . . . . .	5,10 DM
Nr. 23:	Lahmann: Luftverunreinigung in den Vereinigten Staaten von Amerika . . . . .	5,60 DM
Nr. 24*:	Mauch: Bestimmungsliteratur für Wasserorganismen in mitteleuropäischen Gebieten	
Nr. 25:	Lahmann / Morgenstern / Grupinski: Schwefeldioxid-Immissionen im Raum Mannheim/Ludwigshafen . . . . .	6,80 DM
Nr. 26:	Kempf/Lüdemann/Pflaum: Verschmutzung der Gewässer durch motorischen Betrieb, insbesondere durch Außenbordmotoren . . . . .	8,50 DM
Nr. 27:	Neuzeitliche Wasser-, Boden- und Lufthygiene . .	10,80 DM
Nr. 28:	Lahmann: Untersuchungen über Luftverunreinigungen durch den Kraftverkehr . . . . .	13,40 DM
Nr. 29:	Heller/Kettner: Forschungsarbeiten über Blei in der Luft und in Staubniederschlägen . . . . .	11,60 DM
Nr. 30:	Meteorologie und Lufthygiene . . . . .	19,80 DM
Nr. 31*:	Die Desinfektion von Trinkwasser	
Nr. 32:	Rattenbiologie und Rattenbekämpfung . . . . .	29,40 DM
Nr. 33:	Beiträge aus dem Gebiet der Umwelthygiene . .	30,80 DM

Nr. 34:	Gewässer und Pestizide. 1. Fachgespräch . . . . .	15,20 DM
Nr. 35:	Kettner: Geruchsbelästigende Stoffe . . . . .	15,00 DM
Nr. 36:	Durchlässigkeit von Lockersedimenten – Methodik und Kritik . . . . .	9,20 DM
Nr. 37:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 2. Fachgespräch . . . . .	27,40 DM
Nr. 38:	Umweltschutz und öffentlicher Gesundheitsdienst	34,60 DM
Nr. 39:	Schadstoff-Normierung der Außenluft in der Sowjetunion – MIK-Werte und Schutzzonen 1972 . .	4,60 DM
Nr. 40:	Hygienisch-toxikologische Bewertung von Trinkwasserinhaltsstoffen . . . . .	21,50 DM
Nr. 41:	Lufthygiene 1974 . . . . .	26,00 DM
Nr. 42:	Immissionssituation durch den Kraftverkehr in der Bundesrepublik Deutschland . . . . .	70,00 DM
Nr. 43*:	Schwimmbadhygiene (vgl. Nr. 58)	
Nr. 44:	Zur Diskussion über das Abwasserabgabengesetz	18,00 DM
Nr. 45:	Siedlungshygiene und Stadtplanung . . . . .	31,00 DM
Nr. 46:	Gewässer und Pflanzenschutzmittel. 3. Fachgespräch . . . . .	32,00 DM
Nr. 47:	Dulson: Organisch-chemische Fremdstoffe in atmosphärischer Luft . . . . .	28,00 DM
Nr. 48:	Chemisch-ökologische Untersuchungen über die Eutrophierung Berliner Gewässer unter besonderer Berücksichtigung der Phosphate und Borate . .	35,50 DM
	Mitglieder:	17,75 DM
Nr. 49:	Lahmann/Prescher: Luftverunreinigungen in der Umgebung von Flughäfen . . . . .	33,50 DM
	Mitglieder:	16,75 DM
Nr. 50:	Oetting: Hydrogeochemische Laboruntersuchungen an Bergmaterialien und einer Hochofenschlacke . . . . .	43,20 DM
	Mitglieder:	21,60 DM
Nr. 51:	Gewässer und Pflanzenbehandlungsmittel IV	28,50 DM
	4. Fachgespräch . . . . .	14,25 DM
Nr. 52:	Aktuelle Fragen der Umwelthygiene . . . . .	65,00 DM
	Mitglieder:	32,50 DM

Nr. 53:	Luftqualität in Innenräumen . . . . .	69,50 DM
Nr. 54:	Limnologische Beurteilungsgrundlagen der Was- sergüte (Kolkwitz-Symposium) . . . . .	12,50 DM
Nr. 55:	Atri: Schwermetalle und Wasserpflanzen . . . . .	29,00 DM
Nr. 56:	Zellstoffabwasser und Umwelt . . . . .	48,00 DM
Nr. 57:	Gewässerschutz – Abwassergrenzwerte, Bioteste, Maßnahmen . . . . .	36,00 DM
Nr. 58:	Schwimmbadhygiene II . . . . .	33,00 DM
Nr. 59:	Lufthygiene 1984 . . . . .	48,00 DM
Nr. 60:	Atri: Chlorierte Kohlenwasserstoffe in der Umwelt I . . . . .	58,00 DM
Nr. 61:	Figge/Klahn/Koch: Chemische Stoffe in Ökosystemen . . . . .	48,00 DM

Die genannten Veröffentlichungen können beim Gustav Fischer Verlag, Postfach 72 01 43, D-7000 Stuttgart 70, bestellt werden.

Mit \* gekennzeichnete Nummern sind vergriffen, können jedoch als Fotokopien vom Verein für Wasser-, Boden und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33, geliefert werden.

Vereinsmitglieder können die Veröffentlichungen beim Verein zu Vorzugspreisen erwerben.

Der gemeinnützige Verein fördert insbesondere die wissenschaftlichen Arbeiten des Instituts für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes.

Wer an Informationen über den Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V. interessiert ist oder Mitglied dieses Vereins werden möchte, wende sich bitte an den Geschäftsführer, Herrn Dipl.-Ing. H. Schönberg, Telefon (0 30) 8 66 23 42 (Anschrift: Verein für Wasser-, Boden- und Lufthygiene E.V., Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33).

# Gustav Fischer Information

Schoenen/Schöler

## **Trinkwasser und Werkstoffe**

Praxisbeobachtungen und Untersuchungsverfahren

DM 98,-

Straškraba/Gnauck

## **Aquatische Ökosysteme**

Modellierung und Simulation

DM 58,-

Meinck/Stooff/Kohlschütter

## **Industrie-Abwässer**

DM 138,-

Uhlmann

## **Hydrobiologie**

Ein Grundriß für Ingenieure und Naturwissenschaftler

DM 48,-

Barthelmes

## **Hydrobiologische Grundlagen der Binnenfischerei**

DM 39,-

Schwoerbel

## **Methoden der Hydrobiologie - Süßwasserbiologie**

DM 19,80 (UTB 979)

Ernst/Josse-van Damme

## **Umweltbelastung durch Mineralstoffe**

Biologische Effekte

DM 36,-

Kreeb

## **Ökologie und menschliche Umwelt**

Geschichte - Bedeutung - Zukunftsaspekte

DM 19,80 (UTB 808)

Preisänderungen vorbehalten.

Ausführliches Informationsmaterial über weitere Publikationen aus  
unserem Haus senden wir Ihnen auf Anforderung gern zu.



**Gustav Fischer Verlag**  
Postfach 720143 · D-7000 Stuttgart 70

ISBN 3-437-30502-6