

Inhaltsverzeichnis

Vorwort XIII

Akronyme XVII

Teil I Einführung 1

1 Einführung 3

- 1.1 Definition und Abgrenzung des Themas 3
- 1.2 Relevanz des physikalisch-chemischen Verhaltens von Chemikalien in der Umwelt für die Chemikalienbewertung (Hazard und Risiko) 6
- 1.3 Die wichtigsten Transferprozesse 8
- 1.4 Allgemeines über Abbau, Senken und Persistenz 11
 - 1.4.1 Abbau von Chemikalien in der Umwelt 11
 - 1.4.2 Quantifizierung der Senken 12
 - 1.4.3 Persistenz und Reichweite 17
- 1.5 Wissenschaftstheoretische Grenzen 22
- 1.6 Ziele dieses Buches und Abgrenzung zu ähnlichen Werken 25

Teil II Transferprozesse und Verteilung 33

2 Wasser 35

- 2.1 Wasserlöslichkeit 36
 - 2.1.1 Definition 36
 - 2.1.2 Messung der Wasserlöslichkeit 37
 - 2.1.3 Temperaturabhängigkeit der Wasserlöslichkeit 40
 - 2.1.4 Abschätzung der Wasserlöslichkeit 41
 - 2.1.5 Umweltrelevanz der Wasserlöslichkeit 42
 - 2.1.6 Löslichkeit von Chemikalien in natürlichen Gewässern 42
- 2.2 Verteilungsgesetze 45
 - 2.2.1 Prinzip 45
 - 2.2.2 Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase 47
 - 2.2.2.1 Definition des Henry-Koeffizienten 47

VI | Inhaltsverzeichnis

2.2.2.2	Bestimmung des Henry-Koeffizienten	48
2.2.3	Nernstsches Verteilungsgesetz	51
2.3	Der Verteilungskoeffizient zwischen n-Octanol und Wasser	52
2.3.1	Umweltrelevanz von K_{ow}	52
2.3.2	K_{ow} und Biokonzentration in Wasser	53
2.3.3	Experimentelle Bestimmung des K_{ow}	55
2.4	Adsorption in Gewässern	59
2.5	Dissoziation und Komplexbildung	63
2.5.1	Säuren und Basen	63
2.5.2	Komplexbildung	66
2.6	Flüchtigkeit aus Gewässern („Volatilität“)	70
2.6.1	Vorbemerkung	70
2.6.2	Das Zwei-Schichten-Modell	71
2.6.3	Messung der Volatilität im Labor	74
2.6.4	Abweichungen vom einfachen Modellverhalten	77
2.6.5	Massenfluss und mengenmäßige Abschätzungen	77
2.6.6	Diskussion	80
2.6.6.1	Einteilung der Chemikalien in drei Flüchtigkeitsgruppen	80
3	Luft	89
3.1	Dampfdruck	90
3.1.1	Einführung	90
3.1.2	Dampfdruckkurve	91
3.1.3	Relevanz des Dampfdrucks für die Expositionsanalyse	92
3.1.4	Experimentelle Bestimmung des Dampfdrucks	93
3.1.5	Abschätzung des Dampfdrucks	99
3.2	Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase	99
3.2.1	Aerosole	99
3.2.2	Adsorptionsgesetze	100
3.2.3	Die Junge-Formel	103
3.2.4	Vergleich mit dem Experiment	106
3.2.5	Spezifische Wechselwirkungen	111
3.2.5.1	Vor- und Nachteile der Junge-Gleichung	111
3.2.5.2	Thermodynamische Näherungen zur Sorption organischer Moleküle	112
3.2.6	Sorption und Depositionsverhalten	116
3.2.6.1	Näherung bei hohem organischen Anteil	117
3.3	Oberflächenspannung	118
3.3.1	Allgemeines	118
3.3.2	Messmethoden	123
3.3.3	Bedeutung der Oberflächenspannung für die Verteilung Gasphase/Partikel	125
3.4	Verteilung zwischen Gas- und Tröpfchenphase	126
3.4.1	Gleichgewicht	127

3.4.2	Dynamik des Substanz austauschs zwischen Gas- und Tröpfchenphase	129
3.4.2.1	Problemstellung	129
3.4.2.2	Grundgesetze der Diffusion	131
3.4.3	Phasenübergang vom Gas in die Tröpfchen	133
3.4.4	Vergleich der charakteristischen Zeiten	140
3.5	Deposition	146
3.5.1	Überblick über die wichtigsten Depositionsprozesse und -mechanismen	146
3.5.2	Nasse Deposition	148
3.5.3	Trockene Deposition	149
3.5.3.1	Definition	149
3.5.3.2	Trockene Deposition auf Oberflächengewässer	150
4	Boden	163
4.1	Einleitung	163
4.1.1	Boden als Umweltmedium	163
4.1.2	Pedosphäre	165
4.1.3	Boden-Inhaltsstoffe	166
4.1.4	Profile und Horizonte	168
4.2	Trockene Deposition Luft → Boden	170
4.2.1	Spezielle Probleme	170
4.2.2	Labormessungen	172
4.2.2.1	Direkte Messung der trockenen Deposition	172
4.2.2.2	Messung der Adsorption aus der Luft	175
4.2.3	Feldmessungen und Schätzungen der Gesamtdeposition	179
4.3	Austausch von Schadstoffen zwischen Atmosphäre, Vegetation und Pedosphäre	181
4.3.1	Übergang Pedosphäre → Vegetation (→ Atmosphäre)	182
4.3.2	Übergang Atmosphäre → Vegetation	188
4.4	Adsorption im Boden	191
4.4.1	Transport im Boden	191
4.4.2	Adsorptionsmechanismen	194
4.4.3	Messung der Adsorption an Böden	196
4.5	Transport im Grundwasser	202
4.5.1	Allgemeines	202
4.5.2	Bodenkonzentrationen in der Natur	204
4.5.2.1	Zeitskala	204
4.5.2.2	Offenheit	204
4.5.3	Transportmechanismen und -geschwindigkeiten	205
4.5.4	Eindringen von Flüssigkeiten	207
4.5.5	Einige Versuche und Abschätzungen	209
4.5.6	Nichtideale Sorption	211

VIII | Inhaltsverzeichnis

Teil III Abbau- und Transformationsprozesse 221

5 Abbau im Wasser 223

- 5.1 Hydrolyse 223
 - 5.1.1 Reaktionskinetik 223
 - 5.1.2 Messung der Hydrolysegeschwindigkeit 228
 - 5.1.3 Einige Reaktionskonstanten und Halbwertszeiten 230
- 5.2 Bioabbau in Wasser 233
 - 5.2.1 Einführung 233
 - 5.2.2 Kinetik enzymatischer Reaktionen 235
 - 5.2.3 Messung und Schätzung der Halbwertszeit in Gewässern 238
 - 5.2.3.1 Prüfverfahren 238
 - 5.2.3.2 Schätzungen 242
- 5.3 Photochemischer Abbau in Wasser 244
 - 5.3.1 Einführung 244
 - 5.3.2 Direkte photochemische Transformation 245
 - 5.3.2.1 Voraussetzungen und Reaktionsgeschwindigkeit 245
 - 5.3.2.2 Bestimmung der Quantenausbeute 249
 - 5.3.2.3 Berechnung der Lebensdauer 252
 - 5.3.2.4 Beispiele für direkte Phototransformationen 257
 - 5.3.3 Indirekte Phototransformation in Gewässern 261
 - 5.3.3.1 Chemische Voraussetzungen 261
 - 5.3.3.2 Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (Messprinzip) 265
 - 5.3.3.3 Singuletsauerstoff 268
 - 5.3.3.4 Das Hydroxyl-Radikal (OH) 271
 - 5.3.3.5 Alkylperoxi-Radikale 277
- 5.3.4 Schlussbemerkung zum Photochemischen Abbau in Wasser 278

6 Abbau in Luft 287

- 6.1 Allgemeines 287
- 6.2 Direkte photochemische Transformation in der Gasphase 288
 - 6.2.1 Reaktionsgeschwindigkeit 288
 - 6.2.2 Experimentelle Bestimmung der Quantenausbeute in der Gasphase 290
 - 6.2.3 Beispiele für direkte Phototransformation in der Gasphase 294
- 6.3 Indirekte photochemische Transformationen 300
 - 6.3.1 Abbau durch Hydroxylradikale 300
 - 6.3.1.1 Das OH-Budget (Quellen und Senken) 300
 - 6.3.1.2 Reaktionen des OH mit organischen Substanzen 304
 - 6.3.1.3 Direkte Methoden zur Bestimmung von k_{OH} 306
 - 6.3.1.4 Indirekte Methode zur Bestimmung von k_{OH} („Smogkammermethode“) 308
 - 6.3.1.5 OH-Geschwindigkeitskonstanten der mittelflüchtigen organischen Verbindungen (SOC) 314

6.3.1.6	OH-Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern einiger Substanzen	315
6.3.2	Abbau durch Ozon	318
6.3.2.1	Bildung und Vernichtung des Ozons in der Troposphäre (Ozonbilanz)	318
6.3.2.2	Reaktionen von Ozon mit organischen Molekülen	320
6.3.2.3	Messung der Geschwindigkeitskonstanten k_{O_3}	320
6.3.2.4	Gemessene Ozon-Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern	322
6.3.3	Abbau durch Stickstofftrioxid (NO_3)	323
6.3.3.1	Das System $NO_x + O_3$ im Dunkeln	323
6.3.3.2	Reaktionen des Stickstofftrioxids mit organischen Substanzen	325
6.3.3.3	Messung von k_{NO_3}	325
6.3.3.4	Messdaten von k_{NO_3} und (NO_3 -)Lebensdauern	327
6.3.4	Weitere reaktive Spezies in der homogenen Gasphase	328
6.3.4.1	Distickstoffpentoxid (N_2O_5)	328
6.3.4.2	Das Hydroperoxid-Radikal (OOH)	329
6.3.4.3	Sauerstoffatome im Grundzustand $O(^3P)$	329
6.3.4.4	Chloratome	330
6.4	Abbau in der Tröpfchenphase	331
6.4.1	Direkte Photochemie	332
6.4.2	Reaktive Spurenstoffe in Wolken-, Nebel- und Regenwasser	333
6.4.3	Reaktionen organischer Moleküle	339
6.4.4	Resümee und Ausblick	341
6.5	Abbau an festen Teilchen	342
6.5.1	Einleitung	342
6.5.2	Abbau an Flugstaub und Ruß	344
6.5.3	Abbau an künstlichen Aerosolen	348
6.5.4	Abbau an und in Eispartikeln	352
6.6	Abschätzung des Abbaus in der Troposphäre	354
6.6.1	Allgemeines	354
6.6.2	Die Abschätzung von k_{OH} in der Gasphase	355
6.6.2.1	Die Inkrementmethode	355
6.6.2.2	Die Molekülorbitalmethode	356
6.6.2.3	Schätzmethoden ohne Berücksichtigung der Reaktionsmechanismen	357
6.6.2.4	Methodenvergleich	358
7	Abbau am und im Boden	373
7.1	Oberflächeneffekte	373
7.1.1	Allgemeines	373
7.1.2	Spektrale Verschiebungen	374
7.1.3	Photoreaktive Oberflächen	379
7.1.4	Inerte Oberflächen	382

x | Inhaltsverzeichnis

7.1.5	Organische Oberflächen	384
7.2	Hydrolyse im adsorbierten Zustand	384
7.3	Abbau in anoxischen Sedimenten und Böden	387
7.4	Abbaukinetik	389
7.4.1	Allgemeines	389
7.4.2	Prinzipielle Probleme bei Messungen	393
7.4.3	Experimentelle Ergebnisse	394
7.5	Okklusion, sehr starke Sorption und chemische Bindung	399
7.5.1	Bindung an Tonminerale	399
7.5.2	Okklusion in Mikroporen	402
7.6	Transformation in Pflanzen	403

Teil IV Multimedia-Modelle 411

8	Einführung, Evaluative Modelle und Einheitswelt	413
8.1	Wozu Modelle?	413
8.2	Einheitswelt-Gleichgewichtsmodell	417
8.2.1	Modellannahmen	417
8.2.2	Quantitative Abschätzungen	418
8.3	Expositionsabschätzung mit Hilfe des Modells EMSA	422
8.3.1	Einführung und Modellannahmen	422
8.3.2	Beispiele	427
8.4	Multimedia-Frachtmodelle	433
8.4.1	Einführung	433
8.4.2	Beschreibung des Frachtmodells anhand der Ostsee	434
8.4.3	Ergebnisse	439
8.4.3.1	Lindan	439
8.4.3.2	Hexachlorbenzol	439
8.4.3.3	Chlorparaffine mittlerer Kettenlänge	440
8.4.3.4	Tributylzinnoxid (TBTO)	440
8.4.3.5	Trichloressigsäure (TCA) und Salze (Na-TCA)	441
8.4.3.6	Die hypothetischen Modellsubstanzen Hydro _{pers} und Hydro _{ready}	441
8.4.4	Diskussion und Schlussfolgerungen	442
8.5	Multimedia-Ringmodelle	444
8.5.1	Einführung	444
8.5.2	Modellbeschreibung ChemRange	444
8.5.3	Äquivalenzzeit als Maß für die Persistenz	446
8.5.4	Die Tiefsee als Kompartiment und Senke	449
8.6	Ausblick	451
9	Multimedia-Boxmodelle	459
9.1	Allgemeines Geschwindigkeitskonstantenmodell	459
9.1.1	Prinzip	459
9.1.2	Kinetische Gleichungen	461

9.2	Fugazitätsmodell	463
9.2.1	Der Fugazitätsbegriff in der Modellierung	463
9.2.2	Funktionale Beziehungen zwischen den Kompartimenten	464
9.2.3	Definition der Fugazitätskapazitäten	467
9.2.4	Fugazitätsmodell – Stufe I	470
9.2.5	Fugazitätsmodell – Stufe II	473
9.2.6	Formulierung der Phasentransfargeschwindigkeiten im Fugazitätsmodell	476
9.2.7	Fugazitätsmodell – Stufe III	478
9.2.8	Fugazitätsmodell – Stufe IV	483
9.2.9	Kritik und Bewertung	486
9.3	Anwendungen und Evaluierung der Fugazitätsmodelle	487
9.3.1	Teichversuche	487
9.3.2	Evaluierung der Stufe III	492
9.4	Weiterentwicklung und Ausdifferenzierung der Multimedia-Boxmodelle	496
9.4.1	Einleitung	496
9.4.2	Verbesserungen der frühen Modelle	497
9.4.3	„Europäische“ Multimedia-Boxmodelle	500
9.4.3.1	Vorbemerkung	500
9.4.3.2	Überblick über die MMBM	500
9.4.3.3	SimpleBox 2.0	502
9.4.3.4	EUSES	506
9.5	Einbeziehung von Transformationsprodukten	508
9.6	Multimedia-Modelle in der Ökobilanz	510
9.6.1	Problemstellung	510
9.6.2	Die Charakterisierung von Toxizität und Ökotoxizität	511
9.6.3	Harmonisierung der MMBM Modelle zum Gebrauch in Ökobilanzen	514
10	Modellierung von Persistenz und Ferntransport	525
10.1	Einführung	525
10.2	Kennzahlen für P&F	528
10.2.1	Persistenz	528
10.2.2	Ferntransport	531
10.3	Fortschrittliche Boxmodelle	534
10.3.1	Modellvergleich	534
10.3.2	Das OECD-Modell	538
10.3.3	Vorgriff auf das „große“ Modell	542
10.4	Die Grenzen der MMBM für globale Fragestellungen	544
10.5	Multikompartiment-Chemie-Transportmodelle (MCTM)	547
10.5.1	Prinzip der MCTM	547
10.5.2	Beschreibung eines typischen MCTM	548

XII | *Inhaltsverzeichnis*

- 10.5.3 Ergebnisse 550
- 10.5.3.1 MCTM-Atmosphärenmodell 550
- 10.5.3.2 MCTM-gekoppeltes Atmosphären-Ozeanmodell 552
- 10.5.4 Ausblick 557

Index 567