

Transport und Verbleib organischer Verbindungen im globalen Rahmen

Von Karlheinz Ballschmiter*

Professor Heinz Harnisch zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Rolle der Chemie in einer sich bereits abzeichnenden globalen industriellen Gesellschaft erfordert eine globale Betrachtungsweise für die Diskussion von Eintrag, Transport und Umwandlung chemischer Verbindungen in der Umwelt. Der Verbleib organischer Verbindungen im Massenfluß der Atmosphäre und der Hydrosphäre gliedert sich in die Transportwege und Gleichgewichtseinstellungen im Mehrphasensystem Atmosphäre – Ozeane – Landoberfläche. Der globale Massenfluß in der Atmosphäre (Wind, Hochdruckgebiete/Tiefdruckgebiete) und in der Hydrosphäre (Flüsse, Wassenumwälzung in Seen, Meeresströmungen) würde allein bereits den Transport organischer Verbindungen erfassen, wären diese stabil und lägen alle Verbindungen in diesen Phasen molekular verteilt vor. Dies ist jedoch nur ein seltener Grenzfall, der sich für das Verhalten der leichtflüchtigen Chlorfluorkohlenwasserstoffe und für Tetrachlormethan beobachten läßt. Für die meisten organischen Verbindungen prägen komplexe Adsorptions/Desorptionsvorgänge an den fein-dispersen partikulären Phasen in Luft und Wasser sowie abiotische und biotische Transformationen das Transportverhalten. Der globale Verbleib einer Verbindung schließt sowohl deren Akkumulation als auch deren Abbau in definierten Umweltkompartimenten ein. Beide Phänomene können in den betroffenen Bereichen langfristige Folgen nach sich ziehen; dies deutet die Akkumulation von Polychlorbiphenylen und analogen Verbindungen in Meeressäugern und in der Tiefseefauna an und ist offensichtlich beim Abbau der Chlorfluorkohlenwasserstoffe in der Stratosphäre. Die akzeptierte Definition des Risikos eines Schadensereignisses als Produkt aus Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadensausmaß des Ereignisses bekommt bei globaler Betrachtungsweise eine neue Dimension – vor allem wenn man das Schadensausmaß mit den Möglichkeiten zur Schadenskorrektur in Verbindung setzt. Die Verantwortung, irreparable überregionale bis globale Folgen der direkten und indirekten Chemieproduktion aufzuzeigen und Wege zur Vermeidung vorzuschlagen, liegt zuerst bei der Wissenschaft. Die politische Ebene kann nur reagieren, indem sie mit ihren Mitteln zur Schadensbegrenzung beiträgt; sie kann aber keine sachlichen Lösungen bereitstellen.

1. Einleitung

Will man Transportwege und Transportmechanismen organischer Spurenstoffe in den drei Bereichen Atmosphäre, Hydrosphäre und Biosphäre unter globalen Aspekten be-

schreiben, so kann man in dem vorgegebenen Rahmen nur die grundsätzlichen Möglichkeiten des Transports und deren Dimensionen aufzeigen. Einerseits sollte die Komplexität der möglichen Durchmischungs- und Entmischungsvorgänge in den unterschiedlichen Dimensionen des natürlichen globalen Massenflusses in der Atmosphäre und Hydrosphäre – beschrieben durch Geographie, Geophysik, Meteorologie und Ozeanographie –, andererseits auch der weite Bereich physi-

[*] Prof. Dr. K. Ballschmiter
Analytische Chemie und Umweltchemie der Universität
Albert-Einstein-Allee 11, W-7900 Ulm

kalisch-chemischer und chemischer Eigenschaften der weitgehend als Xenobiotica ^[**] zu betrachtenden Verbindungen behandelt werden. Das Spektrum der in der Natur vorhandenen Verbindungen, die direkt oder indirekt durch die moderne industrielle Zivilisation entstehen, reicht von Phosgen ^[1] über Chlorfluormethane (F 11/F 12) ^[2], Benzol ^[3], chlorierte Biphenyle ^[4], chlorierte Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane ^[5] bis hin zu Acetonitril ^[6].

Auch wenn die durch menschliche Aktivitäten geschaffenen und verbreiteten Verbindungen im Vordergrund bei der Frage nach ihrem globalen Verbleib stehen, darf dabei nicht übersehen werden, daß das Vorkommen von Lösungsmitteln wie beispielsweise Chloroform ^[7] in der Atmosphäre zum Teil biogenen Ursprungs ist. Auch der viel diskutierte Formaldehyd hat als Zwischenprodukt der kalten Verbrennung des Faul- und Sumpfgases Methan mit OH-Radikalen in der Atmosphäre einen natürlichen Grundpegel. Beide Verbindungen sind damit Teil der Evolution.

Jede Verbindung wird bestimmte Transportwege und damit gewisse Bereiche der Umwelt bevorzugen, so daß andere Routen völlig nebensächlich erscheinen ^[8-15]. Die Zunahme der Konzentration einer Substanz in einer Region kann neben deren Eintrag durch Anwendung oder indirekte Produktion in diesem Bereich auch Ergebnis deren Austrages aus einem anderen Bereich sein. Letztendlich sind diese Prozesse Transport- und Austauschvorgänge, die nahelegen, von einer regionalen bis globalen „Umwelt-Chromatographie“ zu sprechen und den Globus als ein komplexes Chromatographiesystem zu betrachten, das in sich – ineinander verwoben – die Gas- und Flüssigkeitschromatographie vereint. Die molekularen Eigenschaften einer Verbindung sowie die Art und Struktur des jeweiligen Transportmediums mit seinen möglichen Unterphasen (Wolkenwasser in der Luft, Partikel und Kolloide in Wasser) prägen den Transport.

Um die Verteilungsvorgänge, in der Realität des globalen Geschehens betrachtet, als Experimentierraum beschreiben zu können, müssen analytisch-chemische Methoden vorliegen, die entsprechend der Aufgabenstellung die passende Nachweisstärke und Auflösung haben sowie die Richtigkeit und Repräsentanz der Proben nachweisen können. Die Möglichkeiten der extremen Spurenanalyse komplexer Gemische organischer Verbindungen sind Basis und Nährbo-

den einer global orientierten und stofflich breit gefächerten Umweltchemie.

Die Kenntnis der Ausbreitung der Xenobiotica oder man-made chemicals, wie es im angelsächsischen Sprachgebiet richtiger heißt, in der Umwelt ist die Grundlage für eine Diskussion über Vorkommen und entgültigen Verbleib von Umweltchemikalien und damit Teil einer letztlich global zu betrachtenden Ökotoxikokinetik. Die Toxikokinetik, ein Teilgebiet der Toxikologie, beschreibt die Resorptions-, Verteilungs-, Transformations- und Eliminierungsprozesse einer biologisch aktiven (toxischen) Substanz in einem Organismus. Erweitert man den Begriff Organismus auf globale, jedoch endliche Dimensionen, und betrachtet nicht nur direkte biologische Wechselwirkungen, sondern auch Eingriffe in das globale System der Gleichgewichte ganz allgemein, so ist die globale Chemokinetik nur wenig von den klassischen Ansätzen der Toxikokinetik entfernt. Der grundsätzliche Unterschied besteht darin, daß eine globale Ökotoxikologie keine oder nur eine begrenzte Wirkungsforschung betreiben kann. Hier ist man viel mehr gezwungen, aus dem Erkennen eingetretener oder voraussagbarer Ereignisse Strategien zur Vermeidung von weiteren Schäden zu entwickeln. „Für Ozeane kann man keine Klärwerke bauen.“

Als Produkt aus Eintrittswahrscheinlichkeit und Schadensausmaß ist das Risiko definiert; ein Zusammenhang, der häufig übersehen wird. Ein globales Schadensausmaß kann nur durch eine extrem niedrige Eintrittswahrscheinlichkeit auf ein normales Risiko zurückgeführt werden. Letztlich muß die Eintrittswahrscheinlichkeit gegen Null gehen. Das Vermeiden von Schäden ist nicht grundsätzlich neu für den Menschen; Bannwälder zur Vermeidung von Lawinen waren beispielsweise eine Lebensvoraussetzung in den Alpen so wie die Deiche an den Küsten – nur zeigt die allgemeine Erfahrung, daß sichtbare lokale Schäden den Menschen deutlich mehr mobilisieren als Szenarien von möglichen globalen Katastrophen.

Da von wenigen Ausnahmen abgesehen Umweltchemikalien lokal bis regional durch Abgabe unter Verdünnung oder zur Verdünnung beseitigt werden (Abluft, Auspuffrohr, Schornstein, Wind; Abwasser, Kanalisation, Fluß), oder die „Entsorgung“ durch einen diffusen, komplexen Eintrag dieser Stoffe in die Umwelt bei oder nach deren Nutzung erfolgt, kann man aufgrund der regionalen und globalen Massentransportvorgänge in der Atmosphäre ^[16-20] und der

[**] Xenos: fremd, Bios: Leben, Xenobiotica: Umweltchemikalien.



Karlheinz Ballschmiter, geboren 1937 in Petershagen (Pommern), studierte Chemie an der Universität Mainz, wo er auch 1966 promovierte und einen Preis für die beste Promotion im Land Rheinland-Pfalz erhielt. Nach einem zweijährigen Forschungsaufenthalt am Argonne National Laboratory in Chicago habilitierte er sich als Stipendiat der Deutschen Forschungsgemeinschaft 1971 für das Fach Analytische Chemie in Mainz und wechselte 1973 an die Universität Ulm, an der er jetzt Ordinarius für Analytische Chemie und Umweltchemie ist. Ballschmiter erhielt 1982 den Merckle-Forschungspreis der Universität Ulm, den Philip-Morris-Forschungspreis der Philip-Morris-Stiftung (1990) und den Fresenius-Preis der GDCh (1990). Er ist aktives Mitglied in mehreren Fachgruppen der GDCh. Zu seinen Forschungsgebieten gehören systematische und anwendungsorientierte Probleme der organischen Spurenanalyse. Neben Untersuchungen zur molekularen Aggregation der Chlorophylle und zur Chemie der unvollständigen Verbrennung liegt ein Schwerpunkt seiner Arbeiten bei einer integral verstandenen und deshalb global orientierten Umweltchemie, die den grundlegenden Phänomenen von Transport, Akkumulation und Transformation unter molekularen Aspekten nachgeht.

Hydrosphäre^[16, 21–24] bei Kenntnis oder Annahme der physikochemischen Grundgrößen (Wasserlöslichkeit, Dampfdruck, Schmelzpunkt, K_{OC} , K_{OW} , K_{GW} , Henry-Konstante) und der chemischen Eigenschaften einer Verbindung (Reaktivität, Folgeprodukte) im Prinzip vorhersagen, welche langfristigen Ergebnisse und Konsequenzen aus dem Eintrag der Umweltchemikalie und den nachfolgenden Verteilungsvorgängen zu erwarten sind^[25, 26].

Der Transport organischer Verbindungen in der Umwelt läßt sich in die folgenden Teilvorgänge untergliedern:

1. Transport in der Technosphäre von der Produktionsstätte zum Anwendungsgebiet.
2. Transport in der Hydrosphäre (Oberflächenwasser, Grundwasser, See, Fluß, Meer).
3. Transport in der Atmosphäre (Troposphäre 0–10 km, Stratosphäre 10–50 km).
4. Transport in der Lithosphäre (Grundwasser, Boden).
5. Transport in der Biosphäre (Wanderungen, Nahrungskaskaden, Übergabe an Eier und Milch, Übergabe an Fötus).

Die letztgenannten vier Bereiche stehen in regem Austausch, wobei der Transport in der Troposphäre und derjenige in den oberen Schichten der Hydrosphäre, insbesondere in den Ozeanen, sich ergänzen können. Die Phasenübergänge in jede Richtung sind komplexe physikalisch-chemische Vorgänge, die man über vereinfachende Modelle zu erfassen versucht^[8, 9, 14]. Der Transport in der Lithosphäre (Boden, Grundwasser) wird in diesem Zusammenhang nicht näher betrachtet. Der Boden einschließlich des Bewuchses an Pflanzen hat keine direkte Transportfunktion, sondern fungiert als lokale oder regionale Quelle für Umweltchemikalien (z.B. nach Pestizid-Sprühprogrammen), als Depot (Aufnahme eines Austrags aus der Atmosphäre) oder auch als Senke (Verbleib). Ein sehr langfristiges lokales bis regionales Transportmittel für Umweltchemikalien ist dagegen das Grundwasser^[13, 15].

Bei der Abschätzung, ob eine spezielle Verbindung auf einem bestimmten Transportweg verbreitet wird oder nicht, können die Laborerfahrungen des Chemikers bezüglich Eigenschaften wie Wasserlöslichkeit, Flüchtigkeit, Wasserdampflichkeit, Stabilität leicht irreführen. Vor allem die Begriffe wasserlöslich und schwerflüchtig sind bei regionalen bis globalen Betrachtungen zur Umweltchemie mit neuem Inhalt zu füllen.

Übersichtlich und für viele Fragestellungen eindeutig sind die Dimensionen der Transportwege oder deren Ausbreitungsbereiche zu gliedern. Dabei ist – in Abhängigkeit vom Standort der Betrachtung – definiert, ob eine Punktquelle (Stadt), eine bandförmige Quelle (Autobahn), eine Flächenquelle (Industriegebiet) oder ein großflächiger diffuser Eintrag (Kontinent) vorliegt. Im lokalen Rahmen ist ein Schornstein, im Grenzfall eine Stadt, eine Punktquelle; im kontinentalen Rahmen kann auch eine Fläche wie das Ruhrgebiet oder das Industriegebiet um Birmingham als Punktquelle betrachtet werden. Bezogen auf einen Meßpunkt – insbesondere bei Messungen in der unteren Troposphäre – wird man repräsentative und damit sinnvolle Ergebnisse nur dann aus Flächenquellen erwarten dürfen, wenn diese Messungen ausreichend lange durchgeführt und weitere Daten (Jahreszeit, Wetterlage, Arbeitsrhythmus, Tagesverlauf) berücksichtigt werden, um beispielsweise Aussagen über die

Covarianz von Emissionen, etwa derjenigen von C_1/C_2 -Organohalogenverbindungen, in einem Industriegebiet oder über den Eintrag in einem Reinluftgebiet zu ermöglichen^[27].

Häufig benutzt man auch die Gliederung in die Ausbreitungsbereiche lokal, regional, global, die aber nicht streng gegeneinander abgrenzbar sind. In Tabelle 1 ist der Versuch einer solchen Abgrenzung unternommen. Der Begriff national kann für die praktischen Aspekte der Ausbreitung von Chemikalien in der Umwelt von Bedeutung sein, denn nationale Grenzen sind oft identisch mit Anwendungsbeschränkungen oder Anwendungsmustern. Sie definieren damit die Quelle, aber die Ausbreitung einer Verbindung verhindern sie nicht.

Tabelle 1. Gliederung der Transportbereiche nach der Ausbreitung von Umweltchemikalien.

Bezeichnung	Distanzen [km]	Bezeichnung	Distanzen [km]
punktuell	0–0.05	national	200–1000
lokal	0.05–10	kontinental	1000–5000
regional	10–200	global	5000–40000

Betrachtet man das globale Verteilungs- und Abbauverhalten einer Verbindung als ein nicht zu beeinflussendes Experiment, definiert aber dessen Randbedingungen durch einengende, relevante Fragestellungen, und stehen die analytisch-chemischen Methoden für die vorliegenden extrem niedrigen Konzentrationen der komplexen Gemische zur Verfügung, kann man globale Umweltchemie retrospektiv experimentell verfolgen.

Die Chemie der Stoffe in der Umwelt, die Umweltchemie, war bisher kein bevorzugtes Arbeitsgebiet von Chemikern, eher von Physikern und Biologen. Der Reaktionskolben „Globus“ ist aber bereits Realität, und die in ihm ablaufenden Vorgänge müssen Teil der Chemie werden.

2. Globale Parameter zur Charakterisierung des Eintrags von Umweltchemikalien

Für Verbindungen, die direkte Produkte der chemischen Industrie einschließlich der Erdöl-verarbeitenden Betriebe sind, geben die nationalen, regionalen und globalen Produktionsziffern und Anwendungsmuster Anhaltspunkte, welche Einträge in die Umwelt, insbesondere in die Atmosphäre, zu erwarten sind^[28]. Für Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW), chlorierte C_1/C_2 -Lösungsmittel und BTEX-Arene (Benzol, Toluol, Ethylbenzol, Xylol) sind solche Abschätzungen leicht möglich. Bereits für die als Leitverbindungen für globale Ausbreitungswege immer stärker an Bedeutung gewinnenden chlorierten Ethane und Ethene, Cyclohexane, Benzole und Biphenyle kann nur grob angegeben werden, welche Mengen dieser Verbindungen pro Jahr weltweit produziert wurden und noch produziert werden. Ebenfalls nur grob abzuschätzen ist, beispielsweise für chlorierte Benzole und Biphenyle, der Anteil der Produktion, der bereits in die Umwelt gelangt ist oder noch gelangen kann. Völlig unklar ist, in welchem Umfang Hausmüll, Klärschlämme und Chemieabfälle regional und global gesehen unsachgemäß, um

nicht zu sagen auf kriminelle Weise, entsorgt werden. Hier ist mit einer großen Dunkelziffer zu rechnen.

Emissionen von Umweltchemikalien, die mit der Industrieproduktion und damit mit dem Lebensstandard ganz allgemein korreliert sind (z.B. Emissionen von Lösungsmitteln (VOC), Detergentien und Weichmachern), können unter der Annahme einer annähernd identischen Industriestruktur über den Parameter jährliches Bruttosozialprodukt abgeschätzt werden. Die Tabelle 2 faßt Staaten zusammen, die 1984 ein Bruttosozialprodukt größer als 100 Milliarden US \$ oder ein Pro-Kopf-Bruttosozialprodukt größer als 5000 US \$ aufwiesen [29]. Die Bereiche großer industrieller

Tabelle 2. Staaten mit einem jährlichen Bruttosozialprodukt größer als 100000 Mio US \$ oder mit 5000 US \$ pro Kopf (1984) [29].

Staat	Bruttosozialprodukt		CO ₂ -Emission (1986) Tonnen pro Kopf und Jahr
	Mio US \$ pro Jahr	US \$ pro Kopf	
Bundesrepublik	678 880	11 090	11.7
Frankreich	542 960	9 860	7.0
Großbritannien	480 680	8 530	11.8
Italien	367 040	6 440	
Niederlande	135 830	9 430	
Schweiz	105 060	15 990	
Schweden	99 060	11 880	
Kanada	330 870	13 140	
USA	3 670 490	15 490	20.0
Mexiko	158 310	2 060	
Saudi Arabien	116 380	10 740	
Indien	197 210	260	0.7
China	318 310	310	2.4
Japan	1 248 090	10 390	7.6
Brasilien	227 280	1 710	
Australien	184 980	11 890	15.5

Produktion, die bereits vorhanden oder in der Zukunft noch zu erwarten sind, verteilen sich auf einen schmalen Gürtel der mittleren Breiten von 30°–55°N der Nordhemisphäre. Allein China, das rund 25 % der Weltbevölkerung stellt, hat einen Faktor von 20–30 in Reserve, um das in Europa und Japan bereits erreichte Bruttosozialprodukt pro Kopf zu erwirtschaften. Selbst unter der Voraussetzung eines stark reduzierten Wachstums der Weltbevölkerung – eine nicht sehr realistische Annahme – ist allein durch die von allen politischen Kräften angestrebte Steigerung des Bruttosozialproduktes auf das Niveau der führenden Industriestaaten mit enormen Emissionen bei globaler Betrachtung zu rechnen [29]. Es ist eine sehr pragmatische Frage, welche Art der industriellen Zivilisation weltweit angestrebt werden sollte und langfristig eine Zukunft hat. Hat das Modell „Europa – Japan – USA“ global eine Zukunft?

Der Parameter Bruttosozialprodukt erfaßt nicht die chemischen Verbindungen, die zwar in diesen Ländern produziert werden oder wissenschaftlich-technisch aus diesen stammen, jedoch in anderen Regionen – z.B. im Ackerbau (Reis, Mais, Baumwolle) oder in der Viehzucht (Ektoparasitenbekämpfung, Tsetsefliege) – spezifisch angewendet werden. Hier kann die Struktur der Volkswirtschaft sowie die Kenntnis der Anwendungsmuster und Anwendungsgebiete von bestimmten Verbindungen für eine Quellenabschätzung eingesetzt werden. Entgegen allen Anwendungsverböten in den USA und in Westeuropa hat beispielsweise die Weltpro-

duktion und damit die Anwendung des Insektizids 4,4'-DDT (Dichlordiphenyltrichlorethan) zur Malaria-Bekämpfung aus einer Reihe von Gründen (günstiger Preis, geringe Humantoxizität, steigende Resistenz der Schadinsekten) global nie einen wesentlichen Einbruch erlitten [30]. Bis 1984 noch wurde 4,4'-DDT, wie andere chlorierte Insektizide auch, in der ehemaligen DDR produziert.

Leicht unterschätzt werden die Emissionen diffuser, d.h. kleiner Quellen. So werden allein in der Bundesrepublik Deutschland täglich etwa 250 t Autoreifenabrieb in Form feinsten Partikel erzeugt, im Jahr nahezu 100 000 t. Der Ausstoß an Rußpartikeln aus Dieselmotorkraftfahrzeugen beträgt derzeit ca. 60 000 t pro Jahr. 362 000 Tonnen Kraftstoffe verdunsteten 1988 nach Angabe des Berliner Umweltbundesamts allein auf dem Gebiet der damaligen Bundesrepublik im Stand und während der Fahrt aus den Tanks der ca. 30 Millionen Kraftfahrzeuge. Bei der Betankung der Fahrzeuge verdunsteten zusätzlich noch 46 000 t. Eine Hochrechnung auf 300 Millionen Kraftfahrzeuge weltweit trifft die Größenordnung dieser global zu sehenden Emissionen.

Produktion und Anwendungen von Umweltchemikalien, die in offiziellen Statistiken nicht aufgeführt werden, können indirekt aber sehr genau aus deren Akkumulation in standorttreuen Vögeln [31], in standorttreuen Fischen in Flüssen, Flußmündungen oder aus abflußlosen Seen [32], als Depositionen auf Pflanzenblättern und Moosen oder auf Nadeln von Koniferen [33] sowie in Seesedimenten [34] abgeleitet werden. Besonders die Mündungen der großen Flußsysteme (Rhein, Elbe, Rhône, Nil, Wolga, Ob, Lena, Amur, Huangho, Kongo, Amazonas, Rio de la Plata [35], Mississippi [36] ermöglichen Rückschlüsse auf die flußaufwärts liegenden Einträge aus Industrieproduktion, Agrarwirtschaft und Abwasser. Menhadenöl, das aus dem industriell verwertbaren Menhadenfisch, einem Plankton-filtrierenden Schwarmfisch, gewonnen wird, charakterisiert in nahezu idealer Weise die Belastung der Warmwasserschicht des Golfstroms durch Chemikalien [32]. Die Belastung in Fischen aus dem Kaspischen Meer läßt eindeutige Aussagen über den Austrag persistenter Verbindungen aus den großen russischen Industriebereichen durch die Flüsse Wolga und Ural zu [37]. Gerade wenn der Ferneintrag abgeschätzt werden kann, ist der lokale oder regionale Anteil am Vorkommen einer bestimmten Verbindung oder Verbindungsgruppe leicht erkennbar [27].

Liegt der direkt nicht faßbare Eintrag einer Umweltchemikalie ausschließlich oder in einem abschätzbaren Maße auf der Nordhemisphäre und ist von einem überwiegenden Verbleib dieser Substanz in der Atmosphäre auszugehen, kann aus deren Konzentration in der Troposphäre der Südhemisphäre und bei Kenntnis der mittleren physikalischen und chemischen Lebensdauer τ_{phys} (Austrag) bzw. τ_{chem} (Transformation) der Eintrag in der Nordhemisphäre errechnet werden. Diese Abschätzungen wurden beispielsweise für 1,1,1,2-Tetrachlorethan, Hexachlorbutadien und andere Spurenstoffe durchgeführt [38]. Messungen in der Südhemisphäre garantieren, daß man von einer globalen Durchmischung ausgehen kann. Diese Überlegungen gelten nicht für Verbindungen, bei denen die chemische und physikalische Lebensdauer in der Atmosphäre, τ_{chem} bzw. τ_{phys} , im Bereich von Tagen oder Wochen liegen, da für den Übergang der Chemikalie in die Südhemisphäre durchschnittlich ein Zeitraum von einem Jahr angesetzt werden muß.

3. Chemische Stabilität von Umweltchemikalien unter Umweltbedingungen

Wie weit Xenobiotica transportiert werden, hängt von ihren physikalischen Eigenschaften und ihrer chemischen Stabilität ab, und ein Transport setzt Zeit für diesen voraus. Werden Verbindungen aus den Transportmedien Luft und Wasser durch Austrag oder durch Umwandlung innerhalb von Stunden oder wenigen Tagen entfernt, so ist deren Ausbreitung begrenzt. Auch die Umkehrung dieser Aussage gilt: eine globale Ausbreitung setzt chemische Stabilität voraus.

Die Lebensdauer τ einer Verbindung in einem Umweltkompartiment ist gemäß Gleichung (1) als Kehrwert zum Austrag definiert und setzt sich nach Gleichung (2) zusammen. τ_{chem} (Transformation) und τ_{phys} (Translokation) lassen sich insbesondere für das Umweltkompartiment Atmosphäre gemäß Gleichung (3) aufgliedern. τ_{OH} , τ_{O_3} , τ_{NO_2} und $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$

$$\text{Austrag} = \text{Lebensdauer } \tau^{-1} \quad (1)$$

$$\tau_{\text{gesamt}}^{-1} = \tau_{\text{chem}}^{-1} + \tau_{\text{phys}}^{-1} \quad (2)$$

$$\tau_{\text{gesamt}}^{-1} = (\tau_{\text{OH}}^{-1} + \tau_{\text{O}_3}^{-1} + \tau_{\text{NO}_2}^{-1} + \tau_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} + \tau_{\text{hv}}^{-1} + \tau_{\text{Therm}}^{-1}) + (\tau_{\text{D}}^{-1} + \tau_{\text{R}}^{-1} + \tau_{\text{W}}^{-1}) + \tau_{\text{T}}^{-1} \quad (3)$$

beziehen sich auf die Reaktion der zu analysierenden Verbindung mit OH-Radikalen, Ozon, NO_2 bzw. Wasser, τ_{hv} und τ_{Therm} auf die Photolyse bzw. den thermischen Zerfall (z.B. Peroxyacetylnitrat (PAN)). τ_{D}^{-1} ist der Austrag der Substanz durch trockene Deposition, τ_{R}^{-1} der Austrag durch Regen über Partikel, die als Kondensationskeime für Wolkenwassertropfen gewirkt haben (rain out). τ_{W}^{-1} ist der Austrag durch Absorption im Regenwasser im Sinne einer Gaswäsche (wash out). Der Austrag τ_{T}^{-1} durch Transport der Xenobiotica mit dem Wind aus einem geographisch definierten Umweltkompartiment bedeutet für ein anderes Umweltkompartiment einen Eintrag.

Für viele Verbindungen reduzieren sich die Parameter der Gleichung (3) auf diejenigen der Gleichung (4), konkret also

$$\tau_{\text{gesamt}}^{-1} = \tau_{\text{OH}}^{-1} + \tau_{\text{D}}^{-1} + \tau_{\text{R}}^{-1} + \tau_{\text{T}}^{-1} \quad (4)$$

auf die Reaktion mit OH-Radikalen, den Partikel-gebundenen Austrag (Deposition + rain out) und den Austrag mit dem Wind. Für eine Hemisphäre kann auch Gleichung (5)

$$\tau_{\text{gesamt}}^{-1} = \tau_{\text{OH}}^{-1} + \tau_{\text{W}}^{-1} \quad (5)$$

gelten, in die nur noch die Reaktion mit OH und der bevorzugte Austrag durch Gaswäsche (wash out) eingeht.

3.1. Transformation in der Troposphäre

Eindeutig beschrieben sind nur die Parameter der Lebensdauer τ_{gesamt} , die sich auf chemische Reaktionen beziehen. Die chemische Lebensdauer (life time) ist definiert als der Abfall der Konzentration $c_{\text{o(x)}}$ auf $c_{\text{o(x)}}e^{-1}$, d.h. nach Gleichung (6) der Abfall von 100 % auf 38.6 % der Ausgangskonzentration. Die Summe aller Transformationsreaktionen in der Atmosphäre erfaßt Gleichung (7). Als Regelfall gilt: $k_{\text{OH}^{\cdot}\text{OH}} \gg k_{\text{O}_3^{\cdot}\text{O}_3} + k_{\text{NO}_2^{\cdot}\text{NO}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}^{\cdot}\text{H}_2\text{O}}$, d.h. für die chemische Lebensdauer ist die Reaktion mit OH-Radikalen entscheidend. Für viele Alkene dagegen ist $k_{\text{OH}^{\cdot}\text{OH}} \approx k_{\text{O}_3^{\cdot}\text{O}_3}$ und so

mit die Reaktion mit Ozon derjenigen mit OH-Radikalen gleichbedeutend. Das Produkt $k_{\text{OH}^{\cdot}\text{OH}}$ wird häufig zur Größe K_{OH} gemäß Gleichung (8) zusammengefaßt.

$$\tau_{\text{(x)}} \equiv c_{\text{o(x)}} \longrightarrow c_{\text{o(x)}}e^{-1} \quad (6)$$

$$-\frac{dx}{dt} = (k_{\text{OH}^{\cdot}\text{OH}} + k_{\text{O}_3^{\cdot}\text{O}_3} + k_{\text{NO}_2^{\cdot}\text{NO}_2} + k_{\text{H}_2\text{O}^{\cdot}\text{H}_2\text{O}})c_{\text{x}} \quad (7)$$

$$\tau_{\text{x(OH)}} = (k_{\text{OH}^{\cdot}\text{OH}})^{-1} = K_{\text{OH}}^{-1} \quad (8)$$

OH-Radikale, die für die kalte Verbrennung organischer Substanzen in der Atmosphäre verantwortlich sind, werden bevorzugt in wasserreicher Luft bei intensiver Sonneneinstrahlung durch die Reaktion von Sauerstoffatomen im Singulett-Zustand $\text{O}(^1\text{D})$ mit Wasser gebildet. Die Reaktionen von HO_2^{\cdot} mit NO oder O_3 sind ebenfalls wichtige Bildungswege. Tabelle 3 faßt weitere Reaktionen der OH-Radikalbildung zusammen [39]. Die Konzentration an OH-Radikalen c_{OH} schwankt in Abhängigkeit von der Lichteinstrahlung und der Konzentration der Reaktionspartner für die Bildungsreaktionen. Bei Messungen auf dem Berg Schauinsland (Schwarzwald) stieg im Juni 1984 die Konzentration an OH von morgens 8.00 Uhr von 1×10^6 auf 7×10^6 Moleküle cm^{-3} mittags an [40]. Im Bundesstaat Washington (46°N , 117°W) wurden im Oktober 1987 morgens und abends $< 0.25 \pm 0.05 \times 10^6$ sowie mittags $2.9 \pm 0.5 \times 10^6$ Moleküle cm^{-3} gemessen. In Stadtluft stieg der Mittagswert dagegen auf $10.1 \pm 3.3 \times 10^6$ Moleküle cm^{-3} an [40]. Eine neue Methode zur Messung der OH-Radikalkonzentrationen unter Verwendung der Reaktion mit SO_2 ermöglicht zeitliche Auflösungen im Bereich von Minuten und läßt eine deutliche Steigerung der Nachweisstärke dieser wichtigen atmosphärischen Spurenkomponente erwarten [41].

Tabelle 3. Bildung von OH-Radikalen in der Atmosphäre.

Basisreaktionen [a]		Quellreaktionen [b]	
Edukte	Produkte	Edukte	Produkte
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O}$	2^{\cdot}OH	$\text{O}_2 + h\nu (\lambda < 242 \text{ nm})$	$2 \text{ O}(^1\text{D})$
$\text{O}_3 + ^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$	$^{\cdot}\text{OH} + 2 \text{ O}_2$	$\text{O}_3 + h\nu (\lambda \leq 315 \text{ nm})$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{O}_2$
$\text{NO} + ^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{NO}_2$	$\text{O}_3 + h\nu (\lambda \geq 330 \text{ nm})$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{H}$	$\text{N}_2\text{O} + h\nu (\lambda < 337 \text{ nm})$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{N}_2$
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{CH}_4$	$^{\cdot}\text{OH} + ^{\cdot}\text{CH}_3$	$\text{NO}_2 (\lambda \leq 365 \text{ nm})$	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{NO}$
$\text{O}(^3\text{P}) + ^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{O}_2$	$\text{NO}_2 (\lambda \leq 420 \text{ nm})$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{NO}$
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}_2$	$^{\cdot}\text{OH} + ^{\cdot}\text{O}_2\text{H}$	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M}$	$\text{O}_3 + \text{M}^*$
$\text{O}_3 + \text{H}$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{O}_2$	$\text{CH}_2\text{O} + h\nu (\lambda \leq 330 \text{ nm})$	$\text{H}^{\cdot} + \text{HCO}^{\cdot}$
$\text{HNO}_3 + h\nu$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{NO}_2$	$\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 + \text{M}$	$^{\cdot}\text{O}_2\text{H} + \text{M}^*$
$\text{HNO}_2 + h\nu$	$^{\cdot}\text{OH} + \text{NO}$	$\text{HCO}^{\cdot} + \text{O}_2$	$^{\cdot}\text{O}_2\text{H}^{\cdot} + \text{CO}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu$	$^{\cdot}\text{OH} + ^{\cdot}\text{OH}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{O} + h\nu$	$\text{CH}_3^{\cdot} + \text{HCO}^{\cdot}$

[a] Bildung von OH-Radikalen. [b] Bildung von Vorstufen von OH-Radikalen.

Nach einem photochemischen Modell, das 45 Einzelreaktionen neben Temperatur, Druck und Sonneneinstrahlung berücksichtigt, ergibt sich eine OH -Konzentration als global gemittelter Wert für den Tag von 1.6×10^6 und ein Wert für die Nacht von 0.013×10^6 Moleküle cm^{-3} , der um den Faktor 100 niedriger ist als derjenige für den Tag [39]. Entgegen den Ergebnissen anderer Autoren wird nach diesem Modell für die Nordhemisphäre ein höherer Wert als für die Südhemisphäre berechnet (0.85×10^6 zu 0.78×10^6 Moleküle cm^{-3}) [39]. Der Mittelwert für die gesamte Troposphäre beträgt 0.82×10^6 Moleküle cm^{-3} . Als globaler Mittelwert für die Konzentration der OH-Radikale in der Troposphäre

gilt üblicherweise ein Wert von $0.5 \pm 0.1 \times 10^6$ Moleküle cm^{-3} [42].

Die wichtigsten Abfangreaktionen für OH-Radikale sind in der Troposphäre die Umsetzungen mit CH_4 und CO (Tabelle 4). Globale Veränderungen in der Konzentration dieser beiden Spurengase in der Troposphäre haben derzeit die größten Auswirkungen auf die mittlere Konzentration von OH-Radikalen [42].

Tabelle 4. Abbau von Methan über Formaldehyd und Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid durch OH-Radikale in der Atmosphäre.

Edukte	Produkte	Edukte	Produkte
Abbau von CH_4		Abbau von HCHO	
$\text{CH}_4 + \text{OH}$	$\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{HCHO} + \text{OH}$	$\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$
$\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M}$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{M}^*$	$\text{CHO} + \text{O}_2$	$\text{CO} + \text{O}_2\text{H}$
$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	$\text{CHO} + \text{O}_2$	$\text{CO}_2 + \text{OH}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2$	$\text{HCHO} + \text{O}_2\text{H}$	$\text{HCHO} + h\nu$	$\text{H} + \text{HCO}$
$\text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$	CH_3ONO_2	$(\lambda \leq 330 \text{ nm})$	
Abbau von CO		Kettenabbruch [a]	
$\text{CO} + \text{OH}$	$\text{CO}_2 + \text{H}$	$\text{O}_2\text{H} + \text{O}_2\text{H}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$
$\text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$\text{O}_2\text{H} + \text{M}^*$	$\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{O}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{OOH} + \text{O}_2$
$\text{O}_2\text{H} + \text{NO}$	$\text{OH} + \text{NO}_2$		

[a] Kettenabbruch erfolgt, wenn die Konzentration von NO sehr viel geringer ist als die Konzentrationen von CH_3O_2 und H_2O .

Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} ist experimentell zu bestimmen oder näherungsweise aus Moleküldaten zu berechnen [43]. Die mittlere Lebensdauer von CFKW in der Troposphäre und deren relative Fähigkeiten, am Ozonabbau und Treibhauseffekt bezogen auf Trichlorfluormethan (F 11) mitzuwirken, sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Diese Aufstellung zeigt, daß das Vorkommen und die

Tabelle 5. Mittlere Lebensdauer τ_{OH} für ausgewählte Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW) in der Troposphäre und deren relative Fähigkeit, zum Ozonabbau (ODP) und Treibhauseffekt (GWP) beizutragen. Die Abkürzungen der Verbindungen, die in Zukunft anstelle der klassischen CFKW verwendet werden sollen, sind kursiv gesetzt.

CFKW	τ_{OH} [Jahre]	ODP	GWP
F 11	CCl_3F	60	1 [a]
F 12	CCl_2F_2	120	0.9–1.0
F 113	$\text{CCl}_3\text{-CClF}_2$	90	0.8–0.9
F 114	$\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$	200	0.6–0.8
F 115	$\text{CClF}_2\text{-CF}_3$	400	0.4–0.5
F 22	CHClF_2	15.3	0.04–0.06
F 123	$\text{CHCl}_2\text{-CF}_3$	1.6	0.01–0.02
F 124	CHClF-CF_3	6.6	0.02
F 141 b	$\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{F}$	7.8	0.07–0.09
F 142 b	$\text{CH}_3\text{-CClF}_2$	19.1	0.05–0.06
F 125	$\text{CHF}_2\text{-CF}_3$	28.1	0
F 134 a	$\text{CH}_2\text{F-CF}_3$	15.5	0
F 143 a	$\text{CH}_3\text{-CF}_3$	41.0	0
F 152 a	$\text{CH}_3\text{-CHF}_2$	1.7	0
F 10	CCl_4	50	1.1
1,1,1-Trichlor-ethan	$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	6.3	0.1

[a] Wird als Referenzsubstanz gleich 1 gesetzt.

Folgeprodukte einer Verbindung unter Umweltbedingungen zusammen betrachtet werden müssen. Die chemischen Verbindungen, die anstelle der schädlichen CFKW eingesetzt werden sollen, haben in dieser Hinsicht noch nicht alle Voraussetzungen eindeutig erfüllt.

In Tabelle 6 sind für einige Spurenstoffe die Werte für $k_x c_x \equiv K_x$ als K_{OH} , K_{O_3} und K_{NO_2} gegenübergestellt [44]. Der vergleichbar schnelle Abbau durch OH-Radikale und durch Ozon bei Propen gilt für alle Alkene, insbesondere auch für die zahlreichen Terpene. Biogene Terpene (Tannenduft) haben bezüglich der Lebensdauer Halbwertszeiten von Minuten bis maximal 24 Stunden in der Troposphäre [43]. Polychlorierte Terpene (Polychlorcamphen, Toxaphen) dagegen konnten sich durch ihre verlängerte Lebensdauer weltweit ausbreiten, wie sich bereits 1979 zeigen ließ [45]. So wurden beispielsweise 500×10^3 t Toxaphen von 1947 bis 1977 produziert.

Tabelle 6. Relative Beträge zur Lebensdauer τ_{chem} der Reaktion organischer Spurenstoffe mit OH, O_3 und NO_2 in der Atmosphäre [a] [44].

Verb.	k_{OH} [b]	$K_{\text{OH}} [\text{c}]$ [10^{-6} s^{-1}]	k_{O_3} [b]	$K_{\text{O}_3} [\text{d}]$ [10^{-6} s^{-1}]	k_{NO_2} [b]	$K_{\text{NO}_2} [\text{e}]$ [10^{-6} s^{-1}]
Butan	2.5	1.3	$< 10^{-11}$	$< 10^{-5}$	3.5×10^{-5}	5×10^{-3}
Toluol	6.2	3.1	$< 10^{-8}$	$< 10^{-2}$	3.6×10^{-5}	5×10^{-3}
Propen	30	15	10^{-5}	11	7.6×10^{-3}	0.95

[a] $\tau_{\text{chem}}^{-1} = \tau_{\text{OH}}^{-1} + \tau_{\text{O}_3}^{-1} + \tau_{\text{NO}_2}^{-1}$; $\tau_{\text{chem}} = (K_{\text{OH}} + K_{\text{O}_3} + K_{\text{NO}_2})^{-1}$. [b] $k_{\text{OH}}, k_{\text{O}_3}, k_{\text{NO}_2}$ in [$10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ Moleküle}^{-1} \text{ s}^{-1}$]. [c] $K_{\text{OH}} = 5 \times 10^5 k_{\text{OH}}$. [d] $K_{\text{O}_3} = 10^{12} k_{\text{O}_3}$. [e] $K_{\text{NO}_2} = 1.3 \times 10^8 k_{\text{NO}_2}$.

Exemplarisch für die Reaktionsabfolge der Umsetzung eines Kohlenwasserstoffes mit OH-Radikalen ist die Reaktion von Methan (Tabelle 4). Die Chemie der Methanflamme unterscheidet sich davon nicht grundlegend. Auch für andere Kohlenwasserstoffe ergeben sich viele Gemeinsamkeiten zwischen deren Chemie in der Atmosphäre und in der Flamme, da zum Teil die gleichen Reaktionspartner vorliegen [46].

Zu den Photooxidantien, d. h. Reaktanten und Reaktionsprodukte der Umsetzung von organischen Verbindungen mit OH, Ozon und NO_x , zählen in Erweiterung älterer Untersuchungen OH, O_2H , RO_2 (R = organischer Rest, nicht nur Alkylrest), Ozon, NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , organische Nitrate, H_2O_2 , Methylhydroperoxid, Peroxyessigsäure, Peroxyacetylnitrat, Peroxysalpersäure, Peroxynitrate. Insbesondere bei Sonneneinstrahlung ergeben sich mit diesen Substanzen komplexe Reaktionscyclen, die man in zunehmendem Maße erforscht, aber die auf der Seite der Produkte noch viele Unbekannte aufweisen (Photosmog, Ozonabbau) [42, 43].

In Tabelle 7 wurde versucht, organische Spurenstoffe in Reaktivitätsklassen einzuordnen, so daß über den Wert $\tau_{\text{chem}} \approx \tau_{\text{OH}}$ die potentielle globale Ausbreitung abgeschätzt werden kann. Tabelle 8 faßt Werte von τ_{OH} für einige chlorierte C_1/C_2 -Verbindungen in Abhängigkeit von der OH-Radikalkonzentrationen zusammen.

Insbesondere für die Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW) hat die lange Lebensdauer in der Troposphäre mit der Konsequenz der Gleichverteilung in die Stratosphäre und dort erfolgender direkter Photolyse die bekannten Probleme der Wärmestrahlungsabsorption und des Ozonabbaus zur Folge [42]. Längerfristig sollen die derzeit verwendeten CFKW unter anderem durch die Verbindungen F 123 ($\text{CHCl}_2\text{-CF}_3$) und F 141 b ($\text{CH}_3\text{-CCl}_2\text{F}$) ersetzt werden. Beide Verbindungen zeigen relativ zu Trichlorfluormethan (F 11) ein niedrigeres Potential bezüglich des Ozonabbaus

Tabelle 7. Reaktivitätsklassen organischer Verbindungen für die Umsetzung mit OH-Radikalen. Die Reaktivitätsklassen definieren sich über die Lebensdauer τ in Tagen d, k_{OH} in $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Reaktivitätsklasse	τ [d]	k_{OH}	Verbindungen
6	5×10^4	$< 10^{-16} - 10^{-15}$	Tetrachlormethan (F 10); Trichlorfluormethan (F 11); Dichlordifluormethan (F 12); Chlortrifluormethan (F 13); Tetrafluormethan (F 14); Hexachlorethan
5	5×10^3	$10^{-15} - 10^{-14}$	Methan; 1,1,2,2-Tetrachlorethan
4	5×10^2	$10^{-14} - 10^{-13}$	Chlormethan; Brommethan; 1,2-Dichlorethan; 1,1,1-Trichlorethan; 1,2-Epoxyethan; Acetonitril; 1,2-Dichlornitrobenzol
3	50	$10^{-13} - 10^{-12}$	Dichlormethan; Chloroform; 1,2-Dibromethan; Tetrachlorethan; iso-Butylnitrat; Chlorbenzol; 1,2-Dichlorbenzol; 1,4-Dichlorbenzol; 1,2,4-Trichlorbenzol; Nitrobenzol
2	5	$10^{-12} - 10^{-11}$	Benzol; Toluol; Ethylbenzol; Biphenyl; Vinylchlorid; Trichlorethan; Ethan; Methanol; Pentylnitrat; CS_2 ; <i>N</i> -Nitrosodimethylamin (DMNA)
1	0.5	$10^{-11} - 10^{-10}$	Formaldehyd; Acetaldehyd; Benzaldehyd; Phenanthren; Acenaphthen; Cyclohexen; Hexachlorcyclopentadien; Styrol; <i>N</i> -Nitrosodiethylamin (DENA); Diethylether; Chlortoluidine; Morphinol; Chloranilin

und Treibhauseffekts (Tabelle 5) bei einer langen Lebensdauer in der Troposphäre. Die Abschätzungen für τ_{OH} liegen bei 1.6 bzw. 7.8 Jahren. Eine globale Gleichverteilung entsprechend 1,1,1-Trichlorethan ist für diese Verbindungen zu erwarten. In der Kältetechnik beginnt man F 12 (CCl_2F_2) durch den Fluorkohlenwasserstoff F 134a ($\text{CH}_2\text{F}-\text{CF}_3$) zu ersetzen. Die Lebensdauer in der Troposphäre wird für diese Verbindung mit 15.5 Jahren angegeben, so daß eine globale Gleichverteilung in der Atmosphäre resultieren wird.

Tabelle 8. Lebensdauer τ_{OH} für Chlormethane, Chlorethane und Chlorethene in Tagen in Abhängigkeit von der OH-Radikalkonzentration.

Verbindung	k_{OH} [a]	c_{OH}^1 [b]	τ_{OH} Tage [d] c_{OH}^2 [c]
CH_3Cl	0.42×10^{-13}	600	120
CH_2Cl_2	1.4×10^{-13}	170	34
CHCl_3	2×10^{-13}	120	24
CCl_4	0.0016×10^{-13}	1.5×10^5	0.3×10^5
CH_3-CCl_3	0.12×10^{-13}	1900	380
$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$	0.65×10^{-13}	400	80
$\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$	68×10^{-13}	3	0.6
$\text{HCIC}=\text{CCl}_2$	22×10^{-13}	11	2.2
$\text{Cl}_2\text{C}=\text{CCl}_2$	1.7×10^{-13}	140	28

[a] k_{OH} in $\text{cm}^3 \text{Moleküle}^{-1} \text{s}^{-1}$. [b] $c_{OH}^1 = 0.5 \times 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$. [c] $c_{OH}^2 = 2.5 \times 10^6 \text{ Moleküle cm}^{-3}$. [d] $\tau_{e_0} \rightarrow c_0 \cdot e^{-1} = c_0 \times 2.72^{-1}$.

3.2. Transformationen in der Hydro- und Ökosphäre

Bei der Umwandlung von Xenobiotica in der Hydrosphäre und im Boden ist deren Reaktion mit Wasser (Hydrolyse) und vor allem der mikrobielle Abbau entscheidend („Selbstreinigungskraft“ der Flüsse und der Meere, Humusbildung im Boden). Die biotische Umwandlung von Xenobiotica, bevorzugt als Cometabolismus durch unspezifische Enzyme wie die Monooxygenasen oder die Hydrolasen^[47], kann auf der Stufe eines der nachfolgenden Abbauprodukte

stehen bleiben (sekundäre oder tertiäre Persistenz; z.B. DDT \rightarrow DDE (1,1-Dichlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-ethen)) oder zu anderen Xenobiotica führen (Chlorbenzole \rightarrow Chlorphenole \rightarrow Chlorbrenzkatechine^[48], Chlorbiphenyle \rightarrow Chlorbenzoesäuren^[49]). Der klassische Fall einer Aufgütung durch Biotransformation ist die Hydrodechlorierung von Trichlor- und Tetrachlorethen (Tri bzw. Per) im Grundwasser zu Vinylchlorid^[13] oder die Bildung der Phosphorsäureester als den eigentlichen Cholinesterase-Hemmern aus den Thiophosphorsäureestern. Für die chlorierten Biphenyle (Cl_xB) und Dibenzo-*p*-dioxine (Cl_xDD) verlaufen im Gegensatz dazu Persistenz (*para*-Rekalzitanz \equiv Persistenz bei 4,4'- und 2,5-Substitution bei Cl_xB sowie 2,3,7,8-Substitution bei $\text{Cl}_x\text{DD}/\text{Cl}_x\text{DF}$ (chlorierte Dibenzo-*p*-dioxine/Dibenzo-furane)) und biologische Wirksamkeit parallel^[4, 50].

Obwohl so vielfältige biotische und abiotische Umwandlungsmöglichkeiten (Chemie in der Umwelt) bestehen, sind bereits viele Verbindungen in globalen Dimensionen vorhanden. Dies zeigt deutlich, wie schwierig der Abbau der Xenobiotica in der Ökosphäre ist. Seit Längerem wird jedoch auch diskutiert, ob die mikrobielle Transformation unterhalb einer Grenzkonzentration gar nicht stattfindet, und Xenobiotica erst nach Anreicherung umgewandelt werden.

4. Konzept der Multiphasen-Gleichgewichtsverteilung

Sowohl das globale System aus Atmosphäre, Ozeane, Biota (Lebewesen) und Erdoberfläche als auch ein Mikrosystem, z.B. ein Gartenteich, können in die vier Basisphasen Luft, Wasser, Lebewesen (Zelle) und Erde (Humusboden, Sediment, Fels) unterteilt werden. Dem entsprechen für eine Verbindung die Aggregatzustände gasförmig, gelöst in Wasser oder in Fett sowie adsorbiert an Kohlenstoffverbindungen oder an Silikaten. Das Umweltkompartiment Atmosphäre ist selbst ein Mehrphasensystem bestehend aus O_2/N_2 , Partikel in bimodaler Verteilung und Wasser in kondensierter oder fester Phase (Wolken, Nebel, Regen, Hagel, Schnee). Auch das Umweltkompartiment Ozean ist real eine Aufschlammung von Partikeln und Kolloiden mit unzähligen biotischen Unterphasen (von Plankton bis Wal).

Jede Verbindung wird sich in solch einem Multiphasensystem entsprechend der Vorgabe „gleiches chemisches Potential in jeder Phase“ nach seinen Stoffdaten (Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Octanol/Wasser-Koeffizient K_{OW} , Bio-konzentrationsfaktor (BCF), Adsorptionskoeffizient für Sedimente K_{OC} , Henry-Konstante $H = P_0 \cdot S_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ oder als

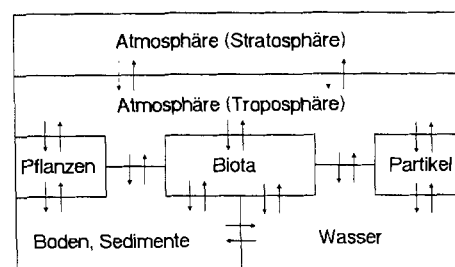


Abb. 1. Multiphasen-Verteilung einer Umweltchemikalie in den Umweltkompartimenten Boden, Wasser, Luft und Biota. Die Bevorzugung eines Bereichs wird als Geo-, Aquo-, Aero- oder Bioakkumulation bezeichnet. Für die Transportwege in der Atmosphäre und der Hydrosphäre spielen Gleichgewichte mit der jeweiligen Partikelphase eine zentrale Rolle.

$K_{GW} = a_{Luft} a_{H_2O}^{-1}$ für die Gas-Wasser-Verteilung, reduzierte Henry-Konstante H/K_{OW} für das Gas-Octanol-Verteilung) in definierten Konzentrationen verteilen (Abb. 1).

Für die Basisphasen Luft, Wasser, Boden (Sedimente), Lebewesen läßt sich die Größenordnung für die Bevorzugung einer Phase und damit die Akkumulation einer Substanz in diesem Bereich aus den Werten für die Henry-Konstante, der Wasserlöslichkeit S_{H_2O} , dem K_{OC} - und dem K_{OW} -Wert ableiten^[51] (Tabelle 9). Bei multifaktorieller Betrachtungsweise ergibt sich, daß für H größer 20 das Umweltkompartiment Luft für alle Werte von K_{OW} bevorzugt wird. Für H kleiner 2 hängt die Bevorzugung von Wasser oder Boden vom K_{OW} -Wert ab; dabei wird für $\log K_{OW}$ kleiner 4 Wasser, für $\log K_{OW}$ größer 5 eindeutig Boden bevorzugt^[52].

Tabelle 9. Korrelation zwischen der Größenordnung von physikalisch-chemischen Daten und der bevorzugten Verteilung einer Verbindung in den vier Umweltkompartimenten Luft (H), Wasser (S_{H_2O}), Boden (K_{OC}) und Biota (K_{OW}) [51].

Grad der Bevorzugung	H [Pa m ³ mol ⁻¹]	S_{H_2O} [mol m ⁻³]	K_{OC}	K_{OW}
niedrig	$< 10^{-3}$	10^{-3}	< 1	$< 10^3$
mittel	$10^{-3} - 1$	$10^{-3} - 1$	$1 - 10^3$	$10^3 - 10^5$
hoch	> 1	> 1	$> 10^3$	$> 10^5$

Das Konzept der Bioakkumulation und der Geoakkumulation muß nach dem Konzept der Mehrphasen-Verteilung um die Aeroakkumulation (Anreicherung in der Atmosphäre) und um die Aquoakkumulation (Anreicherung in der Hydrosphäre) erweitert werden. Die Kenntnis der Massenanteile einer Mehrphasen-Verteilung, z.B. für ein 1:1:1-System (Tabelle 10) oder für die der realen Welt angenäherten Phasenverhältnisse (unter anderem „unit-world-Ansatz“ von D. Mackay), liefert wichtige Grunddaten für die Verteilung von Chemikalien in der Umwelt^[53]. Ähnliche Modelle sind verfeinert oder mit regionaler Begrenzung von anderen Autoren diskutiert worden^[25, 26, 54], so auch für den Eintrag von Xenobiotica durch Luft, Schnee und Meeresströmungen in die Arktis^[55].

Der unit-world-Ansatz von Mackay gliedert die Welt in 510×10^6 Untereinheiten^[53]. Für diese wird in Anlehnung

Tabelle 10. Gleichgewichtsverteilung von Umweltchemikalien in Massenprozent zwischen den Umweltkompartimenten Luft, Wasser und fester Phase nach Mackay-Level-I [56].

Verbindung	Luft [%]	Wasser [%]	feste Phase [%]	bevorzugtes Kompartiment
CCl ₄	99.80	0.19	0.02	Luft
Cl ₂ C=CCl ₂	99.45	0.40	0.15	Luft
Hexachlorbutadien	78.02	2.06	19.93	Luft (feste Phase)
Pentachlorbenzol	48.10	2.10	49.81	Luft, feste Phase
Hexachlorbenzol	10.11	0.39	89.50	(Luft) feste Phase
α -HCH [a]	0.28	50.67	49.05	Wasser, feste Phase
4,4'-DDT	0.40	0.42	99.18	feste Phase
Atrazin	0.01	93.15	6.84	Wasser
Nitrobenzol	30.49	68.04	1.47	Luft, Wasser
3,4-Dichloranilin	37.07	46.84	16.09	Luft, Wasser, feste Phase
Phthalate:				
Diethyl-	1.50	95.94	2.55	Wasser
Di-n-butyl-	0.38	9.52	90.1	(Wasser) feste Phase
Di(2-ethylhexyl)-[b]	1.62	4.74	93.65	feste Phase

[a] HCH = Hexachlorcyclohexan. [b] DEHP.

an die Phasenvolumina von Atmosphäre, Biota, Sedimente und bei Annahme eines Eintrags von n Molen Substanz pro Jahr und mittleren Abbauraten (falls bekannt) eine mittlere stationäre Verteilung errechnet. Das ozeanische System ist jedoch nicht entsprechend seinem globalen Anteil an der Wasserphase berücksichtigt. Bei einem postulierten globalen Eintrag von 1.6×10^5 t DDT berechnen sich nach diesem Ansatz DDT-Gehalte für die Luft von 6.2 ng m^{-3} , für Wasser von $5.5 \text{ } \mu\text{g m}^{-3}$ und für Biota von $0.25 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$. Die in der Umwelt gemessenen Werte für Luft und Wasser liegen etwa um den Faktor 10^3 niedriger. Die Gehalte für 4,4'-DDT in Meeresfischen, die in Wasserschichten nahe der Oberfläche leben, entsprechen bis auf den Faktor 10 der Vorhersage, in Tiefseefischen jedoch sind die Gehalte um den Faktor 10^4 höher (Tabelle 11). Diese Abweichungen, auch in der gleichen Basisphase, deuten an, daß die reale globale Verteilung nur partiell vom unit-world-Ansatz beschrieben wird.

Tabelle 11. Organochlorverbindungen in der Leber von Oberflächen- und Tiefseefischen aus dem östlichen Nordatlantik (Sao Miguel (Azoren) und Madeira). Alle Gehalte sind in Einheiten von $\mu\text{g kg}^{-1}$ (Fettbasis) (ppb) [58].

Verb.	Süßwasser (Regen) See (Sete Cidades) Azoren Karpfen	Salzwasser Küste Azoren Skorpionfisch	Salzwasser Küste Madeira Papagaisfisch	Salzwasser Tiefsee Madeira Degenfisch
HCH (BHC) [a]				
α -HCH	35	46	7	9
β -HCH	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
γ -HCH	7	8	1	1
δ -HCH	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
HCB [b]				
HCB	13	4	4	2
PCB (Cl₄B) [c]				
28 (Cl ₃ B)	< 0.1	2	< 0.1	2
52 (Cl ₄ B)	< 0.1	7	< 0.1	2
101 (Cl ₅ B)	22	14	3	6
138 (Cl ₆ B)	120	38	18	16
153 (Cl ₇ B)	95	22	15	12
180 (Cl ₈ B)	71	16	10	9
Σ PCB (60% Cl)	802	234	114	112
DDT-Gruppe				
4,4'-DDT	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
4,4'-DDE	50	80	3	5
4,4'-DDD	310	128	20	10
4,4'-DDMU	< 0.1	22	< 0.1	< 0.1
Σ DDT [e]	360	230	23	15
2,4'-DDT	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
2,4'-DDD	< 0.1	8	< 0.1	< 0.1
2,4'-DDE	< 0.1	4	< 0.1	< 0.1
Chlordan-Gruppe				
Heptachlor	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
cis-Chlordan	13	14	3	< 0.1
trans-Chlordan	< 0.1	4	< 0.1	< 0.1
trans-Nonachlor	8	12	3	4
Oxychlordan	< 0.1	3	2	4
Dieldrin	6	1	13	18
Mirex	< 0.1	d [d]	2	0.1
Polychlor-terpene [f]	(+)	++	++	+

[a] HCH = Hexachlorcyclohexan, BHC = Benzolhexachlorid. [b] HCB = Hexachlorbenzol. [c] PCB = Polychlorbiphenyl. [d] $0.1 < d < 1$. [e] Σ DDT = 4,4'-DDT + 4,4'-DDD + 4,4'-DDE + 4,4'-DDMU; 4,4'-DDD = 1,1-Bis(4-chlorphenyl)-2,2-dichlorethan, DDMU = 2,2-Di(4-chlorphenyl)-1-chlorethan. [f] Nicht quantifiziert. Vorhanden (+) im Bereich von $50 - 1000 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ (Fettbasis).

Gleichzeitig belegen die Ergebnisse in Tabelle 11, wie differenziert bereits der reale Verbleib sehr ähnlicher Verbindungen betrachtet werden muß^[32, 57].

Bei dem theoretischen Ansatz der globalen Verteilung von Verbindungen lassen sich andererseits Eintragsraten, Ein-

tragswege und Stoffeigenschaften vorgeben und ihre Auswirkungen auf die Verteilung auf die Umweltkompartimente berechnen. Diese Modellrechnungen können jedoch nicht die Heterogenität des realen Geschehens in der Atmosphäre und den Ozeanen miteinbeziehen. Als Gedankenexperiment kann man die Komplexität und Heterogenität der Verteilungsvorgänge in der Umwelt am Beispiel Wasser – betrachtet als persistente Umweltchemikalie – leicht nachvollziehen: Jedes einzelne Molekül mit ähnlichen Eigenschaften wird sich analog zu Wasser und jedes Molekül unähnlich dem Wasser wird sich entgegengesetzt verhalten.

Die Gleichgewichte einer Multiphasen-Verteilung von Xenobiotica in der Umwelt, die unterschiedlichen Arten des Stofftransports und der physikalische und chemische Ausstrag aus den jeweiligen Umweltkompartimenten sind in den Abbildungen 1 und 2 schematisch zusammengefaßt. Diesem für experimentelle Untersuchungen notwendigerweise vereinfachenden Ansatz ist die reale Welt mit Klimazonen, Kontinenten, Küsten sowie Strömungen in den Ozeanen und in der Atmosphäre überlagert. Bei dem von uns als „Ulmer

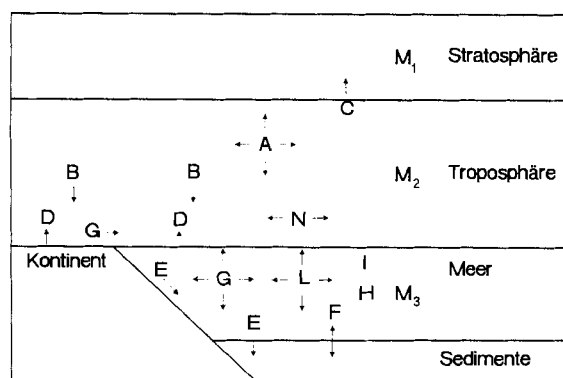


Abb. 2. Parameter der globalen Verteilung von Verbindungen. Die folgenden Terme fassen Transport und Transformation einer Umweltchemikalie im globalen Rahmen zusammen: A = Transport-Term (Luft) $\approx p_a, K_{OH}^{-1}, K_{av}^{-1}, K_{OW}^{-1}, S_{H_2O}^{-1}$; B = Depositions-Term (Luft) $\approx S_{H_2O}, K_{OW}, K_{OC}, p_a^{-1}$; C = Austrags-Term Stratosphäre $\approx p_a$; D = Evaporations-Term (Wasser) $\approx p_a, p_{H_2O}, K_{OW}^{-1}, S_{H_2O}^{-1}$; E = Sedimentations-Term $\approx K_{OW}, K_{OC}, S_{H_2O}^{-1}$; F = Depot-Term Sediment (Geoakkumulation) $\approx K_{OC}, K_{OW}$; G = Transport-Term (Wasser) $\approx S_{H_2O}$; H = Biotransformations-Term; I = Depot-Term Biophase (Bioakkumulation) $\approx K_{OW}$; L = Transport-Term Biophase; M = Transformations-Term (abiotisch) $\approx K_{av}, K_{OH}, K_{O_3}, K_{NO_2}, K_{H_2O}, K_{therm}$; M₁: Stratosphäre, M₂: Troposphäre, M₃: Meer; N = Transport-Term, Welthandel.

Ansatz“ bezeichneten Vorgehen wird in repräsentativen Bereichen im globalen Massenfluß der tatsächliche stoffliche Zustand (Substanzmuster, Konzentrationen, räumliche und zeitliche Veränderung der Konzentrationen) gemessen und versucht, diesen ausgehend von den Moleküleigenschaften und den grundlegenden geophysikalischen Vorgängen zu verstehen. Unser Arbeitskonzept läßt sich mit den Fragen „welche Substanzen, wieviel, wo, warum?“ zusammenfassen [57].

5. Globale Verdünnungsräume und Massenumsätze

Für eine durch die vielfältigen Verteilungskonstanten Kp_i geprägte Gleichverteilung eines Austrags von Chemikalien aus dem Gürtel der Industrienationen auf der Nordhemi-

Tabelle 12. Flächen, Volumina und Stoffflüsse aus globaler Sicht [21]. N = Nord, S = Süd; siehe auch Tabelle 13.

1. Flächen [m ²]		2. Volumina [m ³]	
Erdoberfläche	510 × 10 ¹²	Troposphäre 0–11 km [a]	5.62 × 10 ¹⁸
Landoberfläche	148 × 10 ¹²	Segmente: 0–30°N(S); 30–90°N(S) [b]	1.41 × 10 ¹⁸
Fläche Weltmeere	362 × 10 ¹²	Ozeane (total)	1.350 × 10 ¹⁸
Ozeane, N-Hemisphäre	155 × 10 ¹²	Pazifischer Ozean	0.696 × 10 ¹⁸
Ozeane, S-Hemisphäre	207 × 10 ¹²	Atlantischer Ozean	0.323 × 10 ¹⁸
Pazifischer Ozean	166 × 10 ¹²	Nordsee	0.000054 × 10 ¹⁸
Atlantischer Ozean	84 × 10 ¹²	Ostsee	0.000023 × 10 ¹⁸
3. Jährliche Verdunstung/Niederschlag – Bilanz der Ozeane [cm Jahr ⁻¹] [63]			
	Verdunstung	Niederschlag	Bilanz
Atlantischer Ozean	104	78	–26
Indischer Ozean	138	101	–37
Pazifischer Ozean	114	121	+7
Arktischer Ozean	12	24	+12
Ozeane (Mittel)	125	11	–13
Verdunstung von Ozeanwasser	440 × 10 ¹² m ³ Jahr ⁻¹		
Verdunstung von Wasser über Land	70 × 10 ¹² m ³ Jahr ⁻¹		
Wasser in der Troposphäre (global)	13 × 10 ¹² m ³		

[a] Normiert $3.16 \times 10^{18} \text{ Nm}^3$, Gewicht $40 \times 10^{20} \text{ g}$. [b] Normiert $0.79 \times 10^{18} \text{ Nm}^3$.

sphäre stehen folgende globalen Verdünnungs- und Aufenthaltsräume zur Verfügung (Tabelle 12) [18, 19, 21, 22].

1) Atmosphäre: Die erdnahe Atmosphäre gliedert sich in die Troposphäre (0–10 km) mit einem Volumen von $5.62 \times 10^{18} \text{ m}^3$ (oder $3.16 \times 10^{18} \text{ Nm}^3$) und die durch die Tropopause davon abgesetzte Stratosphäre, der etwa vierfache Volumen zugerechnet wird (Abb. 3). Die Stratosphäre endet bei einem Abstand von ca. 50 km bezüglich der Erdoberfläche.

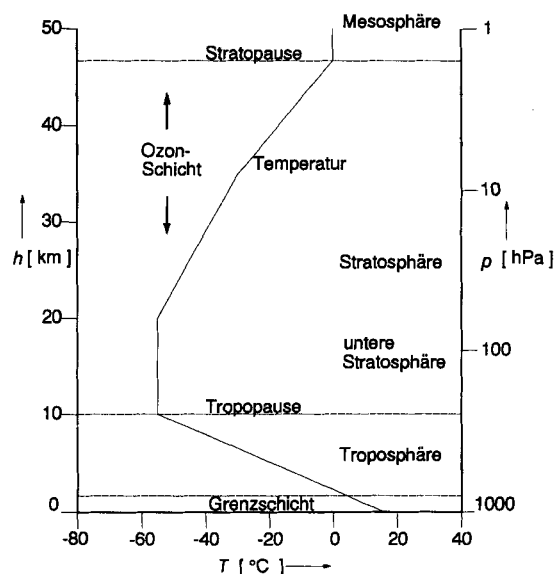


Abb. 3. Schematische Darstellung der vertikalen Struktur der Atmosphäre. Die Troposphäre als Bereich der schnellen globalen Durchmischungsvorgänge reicht in den Tropen bis in eine Höhe h von 14–16 km, an den Polkappen bis 8–10 km. Sie hat in den mittleren Breiten (40–50°) eine Unstetigkeit mit diffussem Übergang zur Stratosphäre. Die Grenzschicht zwischen beiden Teilen der unteren Atmosphäre (Tropopause) ist durch einen Temperaturanstieg gekennzeichnet, der in seinen Auswirkungen Inversionen in Bodennähe entspricht. Die Ozonschicht in der Stratosphäre in 20–50 km Höhe mit einem Maximum bei durchschnittlich 35 km Höhe wirkt als UV-Filter. Die Strahlungsabsorption führt zur steigenden Temperatur T bei zunehmender Höhe in der Stratosphäre.

Die allgemeine Zirkulation, das globale Windsystem, legt eine Gliederung der Troposphäre in vier etwa gleich große Teilräume – je 0–30°N(S) und 30–90°N(S) – nahe, die in

sich zirkulierende Luftmassen mit definierten Austauschzeiten enthalten (Abb. 4).

Die Stratosphäre (10–50 km) ist ein Verdünnungsraum, der für die meisten organischen Verbindungen über Photolyse und Reaktion mit $O(^1D)$ eine absolute Senke darstellt. Selbst für F 12 (CCl_2F_2) ist in 40 km nur noch 1 % des Gehaltes, der beim Übergang in die Stratosphäre gemessen wird, vorhanden^[59]. Nur CF_4 , die umweltchemisch stabilste durch den Menschen geschaffene organische Verbindung, ist von 0 bis 34 km Höhe völlig stabil^[59]. Die Hauptquelle für CF_4 ist die Aluminiumherstellung; es ist aber auch kommerziell als Gas erhältlich.

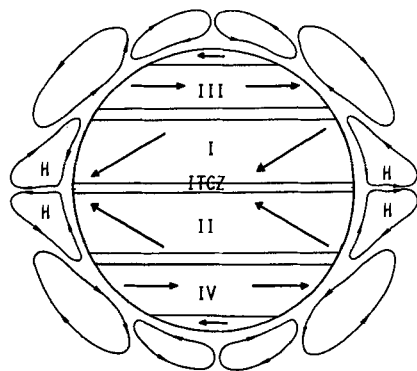


Abb. 4. Schematische Darstellung der globalen Zirkulation (allgemeine Zirkulation) in der Troposphäre: I Nordost-Passat, II Südost-Passat, III nördlicher Westwind-Gürtel, IV südlicher Westwind-Gürtel. Die aufsteigende Luft in der intertropischen Konvergenzzone (ITCZ) bildet als Tiefdruckrinne eine deutliche Trennschicht zwischen der Nord- und der Südhemisphäre. Die Passatwind-Regionen und die Westwind-Gürtel werden durch die sogenannten Roßbreiten über den Meeren getrennt; diese Grenze ist wellenförmig. Luftpakete aus dem Westwind-Gürtel gelangen so in die Passatwind-Region. Die vertikalen Luftbewegungen sind stark überhöht um den Kreis, der die Erde symbolisiert, dargestellt. Die Troposphäre bildet bei einer Reduktion der Erdkugel auf 1,2 m nur eine ca. 1 mm starke Schicht.

2) Ozeane: Das Gesamtvolumen der Ozeane beträgt $1,35 \times 10^{18} \text{ m}^3$, wovon der Pazifische Ozean mit ca. $0,70 \times 10^{18} \text{ m}^3$ mehr als die Hälfte einnimmt. Die mittlere Tiefe aller Weltmeere beträgt 3790 m, die der Ozeanbecken 4700 m. Das Volumen der Ozeane beträgt rund 1/4 des der Troposphäre. 71 % der Erdoberfläche ist durch Meere bedeckt. Der Anteil der Oberfläche der Ozeane bezüglich den globalen Windzonen gliedert sich in Passatregion 30 %, Westwindregion 24 %, Roßbreiten 20 %, äquatoriale Kalmen 8 %; die restlichen 18 % verteilen sich auf die übrigen Regionen.

3) Boden: Die gesamte Landoberfläche der Erde beträgt $148 \times 10^{12} \text{ m}^2$, davon werden 10 % landwirtschaftlich genutzt. Nimmt man eine Tiefe von 50 cm als Eindring- und Austauschtiefe für Chemikalien an, ergibt sich ein globales Verdünnungsvolumen im Boden von 74×10^{12} bzw. $7,4 \times 10^{12} \text{ m}^3$.

Der Tiefseeboden ist unter Annahme von 1 cm Eindringtiefe – bei 1–4 mm Sedimentation in 1000 Jahren – mit $3,6 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ein fast zu vernachlässigender Verdünnungsraum. Deshalb sollten dort die höchsten Konzentrationen an in die Ozeane eingebrachten bodenaffinen Umweltchemikalien vorliegen (siehe Tabelle 11) unter anderem HCB, PCB, 4,4'-DDE). Der Tiefseeboden stellt für organische Verbindungen keine Senke – eher ein Depot – dar, da die Benthos-Fauna zur Remobilisierung beiträgt.

In erster Näherung verhalten sich die Volumina der drei möglichen Aufenthaltsräume wie 10^6 (Troposphäre) zu $0,25 \times 10^6$ (Ozeane) zu 1 (Boden). Zu den Umweltchemikalien, die als Ergebnis ihrer Stabilität und Flüchtigkeit fast ideal global verteilt sind, zählen Chlorfluorkohlenwasserstoffe^[60] und Tetrachlormethan^[61, 62]. Die in die Umwelt abgegebene Menge hat sich in der Troposphäre gleichmäßig von der Nordhemisphäre in die Südhemisphäre ausgebreitet, und auch der Gehalt in Oberflächenwasser des freien Ozeans entspricht der erwarteten Verteilung zwischen Gasphase und Wasserphase nach der K_{GW} -Konstante.

Jede Stoffkonzentration, die von einer Gleichverteilung unter Berücksichtigung der theoretischen Verteilungsverhältnisse (K_{GW} , K_{OW} , K_{OC}) einer Verbindung abweicht, bedeutet Abreicherung oder Anreicherung in der anderen Phase. Diese Abweichungen können, da sie als global integrierende Verteilungskoeffizienten betrachtet werden müssen, wertvolle Hinweise auf den realen Zustand im entsprechenden Umweltkompartiment und damit für das reale Transportverhalten im globalen Massenfluß sowie für Quellen und Senken im atmosphärischen und ozeanischen System geben. Für die Halomethane konnte bei Gleichgewichtsverteilung von Tetrachlormethan aus deren Nicht-Gleichgewichtsverteilung entsprechend der Gleichgewichtsverteilungskonstanten K_{GW} das Auftriebswasser vor Westafrika als Quelle, auch für Chloroform, nachgewiesen werden^[7, 38].

Die Massenumsätze bei kontinentalen und globalen Durchmischungen in der Atmosphäre und in der Hydrosphäre entziehen sich der Vorstellung und sind nur durch „Hochzahlen“ faßbar zu machen. Schon mit einer regionalen Luftbewegung von 100 km Breite und 1000 m Höhe – im Wettergeschehen kein besonderes Ereignis – verschieben sich pro Kilometer Weg $100 \times 10^9 \text{ m}^3$ Luft, was einer Menge von 126 Millionen t Luft entspricht.

Das Gewicht der Troposphäre in einer der Hemisphären beträgt ca. $40 \times 10^{14} \text{ t}$, bei einem Volumen von $1530 \times 10^{15} \text{ m}^3$ in den unteren 3000 m. Um darin eine Konzentration – weltweit – von 1 ng pro m^3 zu erzeugen, muß lediglich eine Menge von $1,53 \times 10^3 \text{ t}$ abgegeben werden. Die Menge von 1 ng m^{-3} einer Verbindung kann in vielen Fällen mühelos mit den modernen Methoden der analytischen Chemie (Optimierung von Anreicherung und Detektion) bestimmt werden.

Allein im Jahre 1976 wurden $822 \times 10^3 \text{ t}$ Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKW, Freone, Frigene) CCl_3F , CCl_2F_2 und $CHClF_2$ weltweit erzeugt. 1989 betrug die Produktion allein in den USA noch $419 \times 10^3 \text{ t}$ mit einem Rückgang auf $294 \times 10^3 \text{ t}$ im Jahre 1990^[28]. Der globale Austrag dieser leichtflüchtigen, stabilen Verbindungen erfolgt nach Gleichverteilung in den beiden Hemisphären über Photolyse in der Stratosphäre mit all den in jüngster Zeit heftig diskutierten Konsequenzen für die dortige Ozonschicht^[64]. Einen anderen endgültigen Verbleib der CFKW als den Übertritt in die Stratosphäre ist bei der Struktur unserer Erde nicht möglich. Als weitere Senke kommt die Umsetzung bei Hochtemperaturverbrennungen (Kohle, Erdöl, Abfall, Benzin, Diesel) über die Einbringung als Verbrennungsluft in Betracht. Langfristig wird diese „anthropogene“ Senke für die aus der Stratosphäre rücklaufenden stabilen Fluorkohlenwasserstoffe lokal und regional an Bedeutung gewinnen. Lediglich Verbindungen mit einer Lebensdauer τ_{OH} von 0,5–2 Jahren

in der Troposphäre werden dort eine relevante Senke – bevorzugt in den Tropen der Nordhemisphäre – unter Bildung von Ausgangsverbindungsgeprägten Folgeprodukten haben (Tabelle 5).

Die Massenumsätze in den bedeutendsten Meeresströmungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Die Zahlen sind für die Beurteilung der globalen Flüsse von Umweltchemikalien von Bedeutung. Betrachtet man die globalen Ver-

Tabelle 13. Massentransport in Meeresströmungen [12]. N = Nord, S = Süd, W = West, O = Ost.

Strömung	Fließrichtung	Fluß [10 ⁶ m ³ s ⁻¹]	Strömung	Fließrichtung	Fluß [10 ⁶ m ³ s ⁻¹]
Golfstrom (40° N)	NO	75	Perustrom	N-NW	20
Kanarenstrom	S	15	Pazifischer Äquatorialer Unterstrom	O	30
Kuroshio (Nordpazifik)	NO	40–50	Westwinddrift (Südozeanischer Strom Antarktis)	O	150–180
Ostaustralienstrom	S	30			45

dünnungsräume, die für Atmosphäre und Ozeane ein Verhältnis von 4:1 haben, und berücksichtigt, daß für viele persistente und bioakkumulierbare Umweltchemikalien (HCH, HCB, Cl_xB, DDE) Gehalte in Atmosphäre und Ozeanen im Verhältnis 1:1000 oder mehr pro Volumeneinheit gefunden werden, wird die Bedeutung des Substanzflusses im ozeanischen System deutlich. Die Zeitdimension der Transportvorgänge in beiden Bereichen unterscheiden sich, haben jedoch die gleiche Größenordnung (Tabelle 14).

Tabelle 14. Zeitdimensionen der Transportvorgänge in der Atmosphäre und dem ozeanischen System.

Atmosphäre	\bar{v} [a]	T [b]	Hydrosphäre	\bar{v} [a]	T [b]
Sturm	80 km h ⁻¹	0.5 d	Oberflächenstrom	0.80 m s ⁻¹	15 d
Brise (mäßig)	20 km h ⁻¹	4 d	Tiefenstrom	0.01 m s ⁻¹	3 Jahre
Cyclon/Anticyclon (vertikal)	300 m h ⁻¹	-	Auftriebwasser	3 m Jahr ⁻¹	-

[a] Mittlere Geschwindigkeit. [b] Zum Zurücklegen von 1000 km benötigte Zeit.

Ist der Austrag von Xenobiotica in die globale Verdünnung zeitweise (lokale oder regionale Inversionswetterlagen in der troposphärischen Grundschicht) oder ständig unterbrochen (Randmeere wie Ostsee oder das Mittelmeer), so läuft der Anstieg der Konzentrationen in diesen Umweltkompartimenten quasi im Zeitraffer ab.

6. Transport von der Produktionsstätte zum Anwendungsgebiet

Der Transport von organischen Verbindungen im Rahmen der Weltwirtschaft, der als Teil der Produktion dieser Substanzen der Technosphäre zuzurechnen ist, kann nur in ganz groben Zügen erfaßt werden, obwohl dieser ein wichtiger Beitrag zum Phänomen Verbreitung in der Umwelt ist. Dieser Transport kann sich den natürlichen Verteilungsvorgängen überlagern, wenn sich beispielsweise der Anwendungsbereich für 4,4-DDT von der Nordhemisphäre in die

Südhemisphäre verschiebt oder wenn ein Schädlingsbekämpfungsmittel im Laufe der Zeit oder vorübergehend im regionalen Rahmen der Ausbreitung (Dieldrin bei der Heuschreckenbekämpfung) oder dem Rückzug eines bestimmten Schädlings folgt. Der Startpunkt oder besser die Startfläche für die natürlichen Verteilungsvorgänge ist damit neu definiert. Zugleich sind die Transportwege potentielle Punktquellen für Einträge in die Umwelt, wie unter anderem Tankerunfälle zeigen. Saisonbedingte Schwankungen in der Anwendung oder im Ausstoß einer Verbindung können sich auch global bemerkbar machen.

Sehr häufig kann man aufgrund der Kenntnis der landwirtschaftlichen Nutzung (Forstwirtschaft, bevorzugte Ackerfrucht, Viehwirtschaft) oder der industriellen Struktur (Energiegewinnung, Metallindustrie, Produktionspalette der Chemischen Industrie) für eine Region den dauernden Antransport und damit die Abgabe an die Umwelt bestimmter Xenobiotica (Lösungsmittel, Weichmacher, Vorprodukte, Abfall, Pestizide) abschätzen [65].

Für das Insektizid Hexachlorcyclohexan (HCH) lassen sich diese Aussagen belegen, da in der Nord- und der Südhemisphäre zwei unterschiedlich zusammengesetzte Produkte angewendet werden. Während auf der Nordhemisphäre neben reinem γ -HCH, Lindan, das die eigentliche insektizide Komponente ist, überwiegend das bei der Photochlorierung von Benzol anfallende Isomerengemisch (technisches HCH, BHC) mit α -HCH als Hauptbestandteil produziert und eingesetzt wird, überwiegt auf der Südhemisphäre (Argentinien, Australien, Neuseeland) die Anwendung des reinen Lindans. Hierdurch kann der interhemisphärische Austausch dieser beiden HCH-Isomere in der Atmosphäre [66] wie auch im ozeanischen System (Wasser und Fische) [67] über ihr Verhältnis leicht verfolgt werden. Messungen in der unteren Troposphäre bei Réunion im Indischen Ozean zeigen, daß der Übertritt von α -HCH in die Südhemisphäre nur sehr langsam erfolgt. Da gleiches auch für Hexachlorbenzol beobachtet wird [68], das seine Quelle überwiegend auf der Nordhemisphäre hat (Abb. 5), muß man für alle schwerflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe von einem gehinderten Interhemisphären-Austausch in der Troposphäre ausgehen [66]. Der tropische Regengürtel (20° N–20° S) liefert

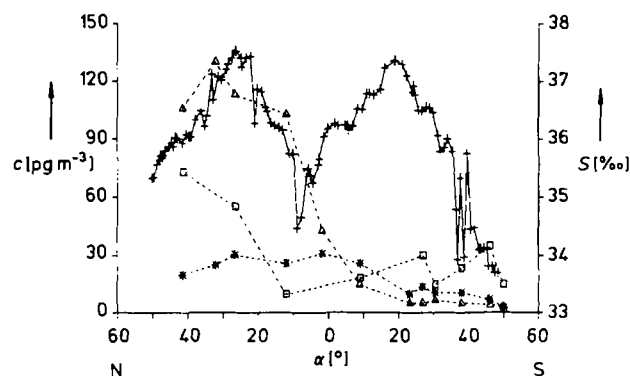


Abb. 5. Nord/Süd-Verteilung der Gehalte c von α - und γ -Hexachlorcyclohexan (α -HCH: Δ , γ -HCH: $*$) und Hexachlorbenzol (HCB: \square) in der unteren Troposphäre über dem Atlantischen Ozean (Messungen von FS Polarstern Ant. IX '1). Die intertropische Konvergenzzone (ITCZ) bildet eine deutliche Schranke für den Eintrag von α -HCH und HCB in die Südhemisphäre. Der Austrag aus der Troposphäre folgt in der Passatregion über dem Nordatlantik der Zunahme der Niederschläge, die durch die Abnahme der Salinität (+) des Oberflächenwassers angezeigt wird. N = Nord, S = Süd, α = Breitengrad, S = Salinität.

die notwendige Barriere: τ_R und τ_W haben hier einen Minimalwert; der Austrag als Kehrwert erreicht dafür ein Maximum. Für das γ -HCH und für die chlorierten Biphenyle (PCB) ist in der unteren Troposphäre über dem Atlantik nahezu eine Gleichverteilung – als Ergebnis des Eintrags in beiden Hemisphären – gegeben^[68] (Abb. 5).

7. Transport molekularer und Partikel-adsorbierter Verbindungen in Atmosphäre und Hydrosphäre

Sind Umweltchemikalien vergleichbar stabil, wird die Dimension des Transportwegs durch die physikalischen Parameter des Transports und der damit verbundenen Austragsmechanismen für das betreffende Transportmedium (Luft, Wasser), ausgedrückt durch die physikalische Lebensdauer τ_{phys} , geprägt. Läge in der Umwelt nur ein molekular-disperser Transport idealer Gase und echter Lösungen vor, würde sich mit dem globalen Massenfluß in Atmosphäre (allgemeine Zirkulation und Verteilung der Niederschläge) und Hydrosphäre (Meeresströmungen) bei Kenntnis der Verteilungsgleichgewichtskonstanten K_p allein das Transportverhalten beschreiben lassen. Für beide Transportbereiche ist jedoch ein Gleichgewicht zwischen molekular-disperser und Partikeladsorbierter/Kolloid-assoziiierter Form für die in der Luft und dem Wasser enthaltenen organischen Verbindungen zu berücksichtigen (siehe Abb. 1). Partikel-adsorbierte Verbindungen haben sowohl aufgrund der trockenen und nassen Deposition in der Atmosphäre als auch aufgrund der Sedimentation in der Hydrosphäre und der Bioinkorporation als Nahrung in der Biosphäre deutlich geringere Reichweiten als Verbindungen, die molekular verteilt in Luft oder gelöst in Wasser transportiert werden.

Der Anteil φ an einem Molekül, das in Wasser oder in Luft adsorbiert vorliegt, hängt, vom Gleichgewichtskoeffizienten K_p und dem Volumenanteil der Partikelphase V_{part} ab [Gl. (9)]. Für Partikelgehalte von 10 – $100 \mu\text{g m}^{-3}$ liegen die

$$\varphi = K_p V_{\text{part}} (1 + K_p V_{\text{part}})^{-1} \quad (9)$$

Werte für V_{part} in der kontinentalen Atmosphäre typischerweise im Bereich von 5×10^{-12} bis 50×10^{-12} . In mariner Reinluft liegt V_{part} bei ca. 0.5×10^{-12} (Tabelle 15). Im Oberflächenwasser der Hochsee erreicht V_{part} Werte von ca. 5×10^{-8} entsprechend dem Partikelgehalten von 100 mg m^{-3} (siehe Tabelle 16).

Tabelle 15. Partikelgehalte in der unteren marinen [68,80] und kontinentalen [81] Troposphäre.

marine Luft [a]	Partikel- gehalt [$\mu\text{g m}^{-3}$]	kontinentale Luft	Partikel- gehalt [$\mu\text{g m}^{-3}$]
Nordatlantik (Mitte)	6.71 ± 4.24	Schweizer Alpen (1550 m)	12.6 [b]
Südatlantik (Mitte)	9.06 ± 5.25	Landluft (940 m)	25.0 [c]
Pazifik (28°N – 40°S)	8.44 ± 5.14	46 Städte [d]	79
Indischer Ozean	3.52 ± 1.10		
Mittelmeer	6.98 ± 2.92		

[a] Gehalt an organischem Kohlenstoff (TOC) in marinen Aerosolen (Bermuda) liegt zwischen 0.15 und $0.47 \mu\text{g m}^{-3}$. [b] Hauptmenge der Teilchen hat Durchmesser kleiner $1 \mu\text{m}$. Die Werte für die gemessenen Partikelgehalte liegen im Bereich von 0.51 – 35.5 . [c] Hauptmenge der Teilchen hat Durchmesser kleiner $1 \mu\text{m}$. Gemessene Werte für Partikelgehalte liegen im Bereich von 5.2 – 74.4 . [d] Messungen wurden 1975 durchgeführt.

Während für K_p , bezogen auf die Adsorption aus der Atmosphäre, in erster Näherung keine Korrektur für die Art der Partikel, z.B. für ihren Gehalt an organischem Kohlenstoff, gemacht wird^[69], wird dies für die Adsorption an Sedimenten bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff, $K_p = f(\text{OC})$, vorgenommen. Die Anreicherung von chlorierten Biphenylen (Cl_xB) und auch von kondensierten Arenen aus zwei bis vier Ringen an schwebenden Partikeln in der Wassersäule folgt dagegen der einfachen Beziehung $c_{\text{part}} = K'_p c_{\text{Lösung}}$, wobei keine Korrelation von K'_p mit K_{OW} beobachtet wurde^[70]. Die Anreicherung der Cl_xB -Kongeneren (Kongener ist in der Umweltchemie der Begriff für Verbindungen, die das gleiche Kohlenstoffgerüst haben) an schwebenden Partikeln entspricht in diesem Fall den relativen Konzentrationsverhältnissen in Lösung. Erst im Sediment wurde die erwartete Anreicherung der höherchlorierten Kongeneren entsprechend dem Anstieg der K_{OW} -Werte [$K'_p = f(K_{\text{OW}})$] festgestellt^[70].

Besonders intensiv ist der Austrag aus dem Mehrphasensystem Atmosphäre durch Partikel (Aerosole) sowie durch kondensierte und feste Wasserphase (Nebel, Gischt, Regen, Rauheif, Schnee) untersucht worden^[55, 71–75].

In die Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Gleichung [Gl. (10)] für die Adsorption von Gasen in multimolekularen Schich-

$$\frac{n}{n_\infty} = \frac{bp}{(p^\circ - p)(1 + (b-1)p/p^\circ)} \quad (10)$$

ten geht zwar durch p , dem Dampfdruck bei T , die Temperaturabhängigkeit der Adsorption ein, aber die in einem Volumenelement enthaltene unterschiedlich vorhandene Oberfläche der Aerosole nur indirekt über das Verhältnis der Belegung der Oberfläche n [g cm^{-2}] zur vollständigen Belegung n_∞ als monomolekulare Schicht (b = numerischer Parameter)^[76]. Durch Umformen der 1938 aufgestellten BET-Gleichung kommen C. E. Junge et al.^[69] unter vereinfachenden Annahmen zu Gleichung (11), die den adsorbierten Anteil φ

$$\varphi_T = \frac{c \theta}{p^\circ + c \theta} \quad (T = \text{konstant}) \quad (11)$$

einer Verbindung in der Atmosphäre mit dem Dampfdruck p° [Pa] und der vorhandenen Aerosoloberfläche θ pro Volumeneinheit [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$] korreliert. Die Konstante c enthält neben dem Molekulargewicht und der Kondensationswärme auch den substanzspezifischen Anteil an Adsorptionswechselwirkung. Für die Physisorption wird dieser als nahezu gleich für viele Verbindungen angesehen. Als Mittelwert für c gilt 17.2 Pa cm .

Aus der experimentellen Bestimmung von φ mit der Junge-Gleichung für mehrere chlorierte Biphenyle kann die Aerosoloberfläche θ in $\text{cm}^2 \text{m}^{-3}$ berechnet werden. Messungen von $\varphi(\text{Cl}_x\text{B})$ im Stadtgebiet Ulm und in einem Waldgebiet auf der Schwäbischen Alb ergaben für θ -Werte von 3 – 6×10^{-6} für Stadtluft bzw. von 1 – $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{cm}^{-3}$ für Waldluft^[77]. Diese Ergebnisse entsprechen den üblicherweise aus der Aerosolmasse abgeleiteten mittleren Werten für Stadt- und Landluft. Für Reinluftgebiete wird ein Wert für θ kleiner $1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{cm}^{-3}$ angenommen^[55, 69, 78]. Für $p^\circ = c \theta$ ist die Gleichverteilung zwischen Gas- und Partikelphase gegeben; für Reinluft beträgt der dazu notwendige Dampfdruck einer Verbindung $1.7 \times 10^{-5} \text{ Pa}$. Pankow und

andere Autoren haben die molekülspezifischen Parameter der Junge-Gleichung [Gl. (11)] diskutiert und bestätigen den von Junge gemachten Ansatz^[79].

Für Feststoffe ließ sich experimentell zeigen, daß in Gleichung (11) p° besser durch den Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze p_L° ausgedrückt wird^[72]. p_L° und p_S° , der Dampfdruck über der unterkühlten Schmelze bzw. über dem Feststoff, stehen nach Gleichung (12) in Zusammenhang,

$$\ln(p_L^\circ/p_S^\circ) = S_F (T_m - T) / RT \quad (12)$$

wobei T_m der Schmelzpunkt, T die Umgebungstemperatur in Kelvin, und S_F die Schmelzentropie ist; für S_F/R gilt 6.79 als mittlerer Wert. Für 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin ($T_m = 305^\circ\text{C}$) ist p_L° gegenüber p_S° um den Faktor 745 höher. Dieser Faktor entscheidet über Molekül- oder Partikelgeprägten und damit regionalen bis kontinentalen oder lokalen Transport in der Atmosphäre^[4].

Bei Kenntnis des Verhältnisses von adsorbiertem Anteil φ zur Gesamtmenge einer Verbindung ergibt sich bei einer mittleren Aufenthaltszeit eines Aerosolpartikels in der Troposphäre von a Tagen eine einfache Beziehung für die physikalische Lebensdauer τ_{D+R} [Gl. (13)], die den Austrag durch

$$\tau_{D+R} = a \varphi^{-1} \quad (13)$$

trockene und nasse Deposition erfaßt. Die mittlere Verweildauer eines Aerosolpartikels in der unteren Troposphäre beträgt 7 Tage, wobei die Werte im Bereich von 2–20 Tagen in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser streuen^[69]. Für meerbürtige Aerosole beträgt die mittlere Lebensdauer 1.5 Tage^[80].

Je niedriger der Dampfdruck einer Verbindung (Temperatur) und je größer die vorhandene Aerosoloberfläche ist, um so höher ist der adsorbierte Anteil. Für das Insektizid 4,4'-DDT mit einem Dampfdruck von nur 4.5×10^{-6} Pa (20°C) beträgt für Reinfluft der adsorbierte Anteil 20%, d. h. 80% des DDT sind molekular in der Gasphase verteilt. Diese Werte werden verständlich, wenn man die als Grundbelastung gemessenen Gehalte mit den Sättigungskonzentrationen vergleicht. 4,4'-DDT hat eine Sättigungskonzentration von $1.9 \mu\text{g m}^{-3}$ bezogen auf den Dampfdruck über der festen Substanz bei den in der Atmosphäre gemessenen Gehalten von $1\text{--}10 \text{ pg m}^{-3}$. Die Sättigungsdichte für 4,4'-DDT in Luft wird somit nur zu rund 10^{-2} Promille erreicht. Geht man von der Sättigungskonzentration über der unterkühlten Schmelze p_L° , deren Wert höher ist, aus, so ist dieses Verhältnis zu noch kleineren Werten verschoben. Für Polychlorbiphenyle (PCB, Cl_xB) liegen die entsprechenden Werte für φ bei ca. 0.01, d. h. 99% der Cl_xB -Moleküle sind im Mehrphasensystem Troposphäre unter Reinfluftbedingungen in der Gasphase. Selbst für stark aerosolbelastete Stadtluft liegen die Cl_xB noch zu ca. 50% in der Gasphase vor. Diese Berechnungen gelten für den Temperaturbereich $20\text{--}25^\circ\text{C}$. Betrachtet man jedoch die mittlere Temperatur der Troposphäre in 4000 m (-11°C), verschiebt sich das Verteilungsverhältnis deutlich zugunsten der Partikelphase. Nasse Deposition über die Funktion der Partikel als Kondensationskeime für Regen (rain out) können dann ein wichtiger Austragsmechanismus werden. Wie später gezeigt wird, ergeben ca. 10^6 Wolkenwassertropfen einen Regentropfen, d. h. im Minimum sind 10^6 mit Adsorbat beladene Kondensations-

keime in einem Regentropfen enthalten. Ein Konvektionsregen (Gewitterregen) bildet sich beispielsweise durch Auftauen von Eisparkeln, die in 10–12 km Höhe auf -25 bis -50°C abgekühlt wurden^[82].

Für ein ausreichend komplexes Gemisch kongenerer Verbindungen, beispielsweise die jeweils chlorierten Biphenyle (209 Verbindungen), Dibenzofurane (135 Verbindungen) oder Dibenzodioxine (75 Verbindungen), bei denen sich die Werte für Dampfdruck und Wasserlöslichkeit über mehrere Größenordnungen erstrecken, beschreibt die Junge-Gleichung den Bereich, der zu einer Differenzierung der Zusammensetzung in der Atmosphäre führt. Für $\varphi \approx 0$ liegt der rein molekular-disperse Zustand (vernachlässigbare Adsorption, „all-off“) vor, für $\varphi \approx 1$ kann man von einem rein Partikel-dispersen Zustand (nahezu vollständige Adsorption, „all-on“) ausgehen. Im Zwischenbereich variiert für Kongenere mit ausreichend unterschiedlichem Dampfdruck (z. B. Cl_xB , Cl_xDF , Cl_xDD , $x = 1\text{--}2, 7\text{--}8$), welcher Zustand (Gasphase/Partikelphase) überwiegt. Depot (Atmosphäre) und Austrag (Regen, Nebel, Wasser, Reif, Schnee) zeigen dann eine unterschiedliche Zusammensetzung. Experimentell nachgewiesen wurde dieses Phänomen für polychlorierte Biphenyle (Cl_xB) im städtischen Bereich^[75, 83]. In diesem Umweltkompartiment ist die Partikeloberfläche pro Volumeneinheit mit $5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ und mehr ausreichend groß, um bei erniedrigten Temperaturen ($0\text{--}20^\circ\text{C}$) eine Differenzierung unter Abreicherung der schwererflüchtigen Chlorhomologen in der Atmosphäre zu beobachten. Bereits in mariner Reinfluft in Meereshöhe bei 28°C – gemessen in Réunion im Indischen Ozean – ist das Cl_xB -Muster in der Luft für einen all-off-Zustand typisch. Die in Tabelle 15 aufgeführten Gehalte für Partikel in der unteren marinen Troposphäre zeigen für den ozeanischen Bereich global nur eine geringe Streuung. Die Befunde von Réunion lassen sich danach verallgemeinern.

Unter globalen Dimensionen betrachtet wäre über die vielen Differenzierungsvorgänge, die die globale Verteilungsgleichung zusammenfaßt, eine Anreicherung der leichter flüchtigen Cl_xB in der unteren Troposphäre zu erwarten. Nimmt man den Bereich $40\text{--}60^\circ\text{N}$ als globale bandförmige Quelle für Cl_xB an, so ist für eine Nord-Süd-Traversal auf dem Atlantischen Ozean bei nur geringer Änderung der Gehalte in der unteren Atmosphäre keine deutliche Zunahme der leichter flüchtigen Trichlor- und Tetrachlorbiphenyle, z. B. PCB 28 und PCB 52, mit zunehmender südlicher Breite festzustellen (Abb. 6)^[68]. Die erwartete Anreicherung der niederchlorierten Kongenere und damit Musterverschiebung zeigt nur den Vergleich von Luft über dem Ostatlantik mit derjenigen in Zentraleuropa gesammelten (Schwäbische Alb) bei nahezu gleicher Konzentration der Summe der Cl_xB -Kongenere. Die Gehalte an Cl_xB ($x = 3\text{--}7$) laufen für die marine Grundschicht über dem Atlantik synchron^[68] (Abb. 6). Anstieg und Abfall korrelieren dabei nur bedingt mit der Temperatur des Oberflächenwassers, eher mit dessen durch die Primärproduktion vorgegebenen Partikelgehalt und der durch Verdunstung und Niederschläge geprägten Salinität. Die grundsätzliche Konstanz des marinen PCB-Musters ermöglicht den Eintrag und Anteil der Cl_xB der aus den industriellen Aktivitäten im südlichen Teil von Chile und Argentinien (Erdölförderung) resultiert, aufzuzeigen. Dieser Eintrag ist durch den Anteil höher chlorierter Kongenere von PCBs (60% Chlor; PCB 153, PCB 180) geprägt. Die

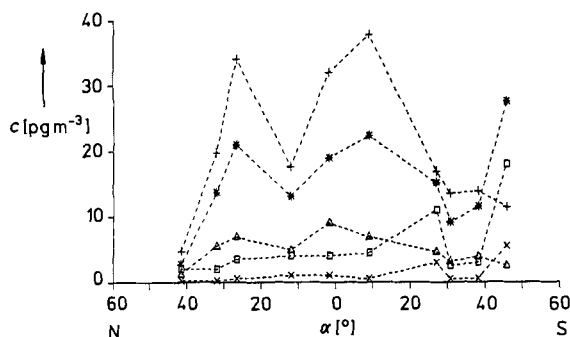


Abb. 6. Nord/Süd-Verteilung der Gehalte c der chlorierten Biphenyle (Cl_xB) 2,4,4'- Cl_3B (PCB 28: Δ), 2,2',5,5'- Cl_4B (PCB 52: +), 2,2',4,5,5'- Cl_5B (PCB 101: *), 2,2',4,4',5,5'- Cl_6B (PCB 153: \square) und 2,2',3,4,4',5,5'- Cl_7B (PCB 180: x) in der marinen Grundsicht über dem Atlantischen Ozean auf der Fahrt der FS Polarstern von Bremerhaven nach Punta Arenas (Ant IX/1). Das Profil der Konzentrationen von PCB 28, 52 und 101 folgt der Salinität des Oberflächenwassers. Der Anstieg von PCB 101, 153 und 180 bei 48°S resultiert aus dem Austrag aus den Erdölfördergebieten Südchiles. Der oft postulierte Anstieg der leichter flüchtigen Cl_3B mit zunehmender südlicher Breite konnte nicht bestätigt werden.

Belastung der Eier der auf den Falkland-Inseln brütenden Pinguin-Arten, die unterschiedliche Lebensräume haben (Hochsee und Küstenbereich Patagonien), gab bereits Hinweise für diesen industriell bedingten, regionalen Eintrag von höherchlorierten Cl_xB in den Südatlantik [84].

In Meerwasser überwiegt nach allgemeiner Auffassung der molekular gelöste Anteil selbst für Verbindungen wie die Polychlorbiphenyle, obwohl man sie als wasserunlöslich betrachtet. Aber auch für die Ozeane gilt analoges wie für die Atmosphäre. Der Partikelgehalt des Wassers, also eingetragener Staub, Wüstensand, Nanoplankton, Chitinpanzer und Kotbällchen, prägt die Aufenthaltszeit einer begrenzt wasserlöslichen Verbindung in der Wassersäule. In Tabelle 16 sind die Partikelgehalte exemplarisch für Oberflächenwasser verschiedener Ozeane unter Hochseebedingungen und für die Wassersäule im ozeanischen Bereich zusammengestellt.

Tabelle 16. Partikelgehalte (TSM) in oligotrophen Süßwasserseen [70] und in Meerwasser [85].

Oberflächenwasser	Partikelgehalt (POC [a]) [mg m^{-3}]	Wassersäulen [b]	Partikelgehalt [mg m^{-3}]
Oberer See (USA-Kanada)	100–500	Oberflächenwasser (0–500 m)	110
Nordatlantik (östliche Randgebiete)	470	Mittelwasser (1000–3000 m)	5–20
Südatlantik (Mitte)	160	Bodenwasser (> 3000 m)	100
Indischer Ozean (Mitte)	66		
Nordatlantik (östliche Randgebiete)	(100)		
Südatlantik (Mitte)	(25)		
Indischer Ozean (Mitte)	(10)		

[a] POC = Partikulärer organischer Kohlenstoff im Oberflächenwasser. Der Gesamtkohlenstoffgehalt im ozeanischen Oberflächenwasser (TOC) beträgt 0.3–1.0 g m^{-3} in der Sargassosee (Atlantik). [b] Mittelwerte sind angegeben.

Als Faustregel gilt, daß 20–25% der Partikelmasse aus organischen Verbindungen bestehen (POC, partikulärer organischer Kohlenstoff) [85]. Bereits mehrere 100 Meter über dem Meeresboden nimmt durch Resuspension der Partikelgehalt deutlich zu. Auf den weiteren Einfluß des Partikelgehaltes einschließlich der Kolloide (Humine, Gelbstoffe) auf die Verteilung zwischen Oberflächenwasser und Grund-

schicht der Troposphäre der schwerflüchtigen, begrenzt wasserlöslichen Verbindungen wird in Abschnitt 9 eingegangen.

Japanische Autoren haben für Hexachlorcyclohexane (Wasserlöslichkeit: $\alpha\text{-HCH}$: 5.2×10^{-3} , $\gamma\text{-HCH}$: $2.1 \times 10^{-2} \text{ mol m}^{-3}$) eine Verweildauer im Oberflächenwasser der Ozeane von 2–3.4 bzw. 5.1–10 Jahren, für Polychlorbiphenyle (Cl_xB) (Wasserlöslichkeit = 1.2×10^{-5} – $8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-3}$) dagegen nur von 0.1 (Bereich 0.07–0.12) und 0.57 (Bereich 0.38–0.76) Jahren berechnet [86]. Diese Werte gelten jeweils für Bereiche mit hoher ($150\text{--}250 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) bzw. ausgeprägt niedriger ($50\text{--}100 \text{ g C m}^{-2} \text{ a}^{-1}$) Primärproduktion, die zum Partikelgehalt in der darunterliegenden Wassersäule korreliert. 1979/1980 wurde im Sargassosee in 3200 m Tiefe ein mittlerer Partikel-gebundener Fluß von $1.6 \mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1} \text{ Cl}_x\text{B}$ gemessen [87]. Die Aufenthaltszeiten für die DDT-Gruppe ähneln denen der Cl_xB . Im Mittelmeer wurde für das freie Oberflächenwasser eine deutlich höhere Verweildauer von chlorierten Biphenylen mit 3–5 Jahren bestimmt [88]. Für die Tiefsee ergaben sich Minimalwerte von 30 Jahren.

Zu unterscheiden sind im einzelnen die Adsorption an Schwebstoffen, die Austauschvorgänge bei der Sedimentation und die Adsorptionsvorgänge bei der Umwandlung der abgelagerten Schwebstoffe (Mudden) in junge Sedimente. Letztere sind in ihrer Zusammensetzung als Ergebnis chemischer und biologischer Aktivität eine völlig neue Phase. Die frühe Diagenese ist eine in bezug auf die Chemie sehr bewegte Zeit. Für Schwebstoff/Wasser, Mudden und Interstitiallösung/Sediment werden die Phasenverhältnisse Adsorbens/Lösung (fest/flüssig) von einem Extremwert zum anderen nacheinander durchlaufen.

Die Adsorption an und in Böden als drittem relevanten Umweltbereich ist ein komplexer Vorgang. Die Langmuir'sche Isothermengleichung geht von der Annahme einer gleichartig gestalteten Oberfläche aus. Sie wurde für die Adsorption von Gasen in einem dynamischen Gleichgewicht entwickelt. Die Freundliche'sche Isotherme, die für die Adsorption aus Flüssigkeiten entwickelt wurde, postuliert einen heterogenen Aufbau der adsorbierenden Oberfläche und eine Konzentrationsabhängigkeit des Adsorptionsvorganges, die eine empirische Formel beschreibt [Gl. (14) und (15)].

$$c_s = K c_s^a \quad (14)$$

$$\log c_s = n^{-1} \log c_{Lsg} + \log K \quad (15)$$

Es zeigte sich, daß die Adsorption organischer Verbindungen aus verdünnten Lösungen und auch im Boden durch die Freundliche'sche Adsorptionsisotherme besser beschrieben wird [89–91], da mit n eine Variable für die Anpassung der Meßwerte gegeben ist. Für sehr verdünnte Lösungen sollte $n = 1$ werden und die einfache Nernst-Verteilung Gültigkeit haben.

Eine allgemeine von der Art des Bodens weitgehend unabhängige Adsorptionskonstante K_{OC} ergibt sich, wenn die Adsorption gemäß Gleichung (16) nicht auf Gramm Boden, sondern auf den Kohlenstoffgehalt des Bodens bezogen wird.

$$K_{OC} = \frac{\mu\text{g Verbindung (\% organischer Kohlenstoff)}^{-1}}{\mu\text{g Verbindung (g Boden)}^{-1}} \quad (16)$$

Es konnte auch gezeigt werden, daß K_{OC} für unterschiedliche Böden nur in erster Näherung identisch ist [90]. K_{OC}

korreliert direkt mit K_{ow} . Beide werden oft durch Regression bezüglich Standardsubstanzen aus den Retentionsdaten der C_{18} -RP-Flüssigkeitschromatographie (RP = Reversed Phase) bestimmt. K_{oc} ist jedoch besser aus Daten der C_2 -RP-Flüssigkeitschromatographie zu berechnen^[91].

8. Transport in der Atmosphäre

8.1. Die allgemeine Zirkulation – das globale Windsystem

Die schnellste und wirksamste horizontale sowie vertikale Durchmischung einschließlich globaler Dimensionen ergibt sich in den unteren 0–10 km der Atmosphäre, der Troposphäre (siehe Abb. 3)^[18, 19]. Der Übergang von Umweltchemikalien durch die Tropopause in die Stratosphäre (10–50 km) ist verzögert; der Übergang von der Troposphäre in die Stratosphäre dauert ein Jahr, der theoretische Rücklauf für photostabile organische Substanzen ($\lambda_{max} < 200$ nm) beträgt vier Jahre^[92]. Die Durchmischungsvorgänge in der Stratosphäre verlaufen deutlich langsamer als in der erdnahen Troposphäre.

Die als „Wind und Wetter“ empfundenen Massentransportvorgänge in der Troposphäre, rotierende Tiefdruckgebiete (Cyclone) mit aufsteigenden Luftmassen und rotierende Hochdruckgebiete (Anticyclone) mit absinkenden Luftmassen, dehnen sich weiträumig aus. Diese Vorgänge laufen in zeitlichen Dimensionen von Stunden in Bereichen mit Konvektionsregen (Tropen), ansonsten innerhalb jeder Hemisphäre von Tagen bis Wochen ab. Der globale Umlauf eines Gasmoleküls oder einer Partikel mit quasimolekularer Dynamik ($d \leq 2 \mu m$) in der Westwindregion der gemäßigten Breiten der Atmosphäre erfolgt in drei bis fünf Wochen. Für die Betrachtung der Durchmischung in der Nordhemisphäre bedeutet dieses, daß die gesamte Luft über Mitteleuropa oder auch die über Rußland und Sibirien rund acht- bis zehnmal im Jahr nach Osten um den Globus wandert. Gegenläufige Luftbewegungen im kontinentalen Bereich sind nur regional von Bedeutung und ermöglichen die Analyse ortsfremder Luftmassen, ehe diese in die totale Durchmischung gehen.

Allein ein Wind, der als leichter Luftzug mit einer Geschwindigkeit von 4 km h^{-1} kaum als solcher empfunden

wird, benötigt acht Tage für die Strecke Hamburg – Ulm. Dieses Beispiel macht verständlich, welche Entfernungen mit der allgemein angenommenen mittleren Windgeschwindigkeit von 20 km h^{-1} zurückgelegt werden können. Die Strecke Ostküste USA–Mitteleuropa ist damit in zehn Tagen überwunden, ein Sturmtief benötigt dagegen nur zwei bis vier Tage. Sogenannte Starkwindfelder (Jet Streams) im Bereich der Tropen und der Mittleren Breiten in der Höhe des Übergangs zur Stratosphäre erreichen leicht Windgeschwindigkeiten von $200–500 \text{ km h}^{-1}$. Die Luftbewegungen vollziehen sich auf jeder Hemisphäre in zwei grundsätzlich verschiedenen Bewegungsrichtungen und damit Verteilungsräumen. In den mittleren Breiten ($30^\circ–60^\circ \text{N}$ und S) herrscht die Bewegung nach Osten, d. h. Westwind vor. Zwischen den gemäßigten Breiten um den Äquator wehen jeweils mit starker Ostkomponente der Nordost-Passat und der Südost-Passat nach Westen gerichtet aufeinander zu (Abb. 7)^[20]. Dieses Gegeneinanderlaufen mit dem Ausweichen der Luft nach oben (intertropische Konvergenzzone (ITCZ), Hadley-Zellen) ergibt für den Interhemisphären Austausch einen Zeitraum von ca. einem Jahr für Gase (siehe auch Abb. 4)^[69].

In den kontinentalen Bereichen löst sich dieses stark vereinfachte globale Schema der allgemeinen Zirkulation in Sonderbewegungen auf. Im Nordsommer schlägt darüber hinaus über dem Indischen Ozean der Nordost-Passat (Nordost-Monsun) in den Südwest-Monsun um und verlängert dabei den Südost-Passat den Äquator überquerend nach Norden. Im Nordsommer dringt somit Luft aus der unteren Troposphäre der Südhemisphäre weit nach Norden vor^[22].

Über dem Nordatlantik bildet sich als Ergebnis des ständig vorhandenen zentralatlantischen Hochs (Azoren-Hoch) eine Luftbewegung im Uhrzeigersinn aus, bei der Staub aus der Sahara bis zu den Antillen und den Bermudas getragen werden kann, während in Irland der Feinstaub von der nordamerikanischen Ostküste niedergeht. Gerade die kontinentalen Dimensionen des Transports von Staub aus der Sahara – z.B. gelb-roter Schnee in den Alpen – zeigt sehr plastisch die Möglichkeiten des Ferntransportes auch größerer Partikel. Die globale Ausbreitung der radioaktiven Partikel des Reaktorunfalls von Tschernobyl war in gleicher Weise ein entsprechendes, wenn auch ungewolltes Experiment.

Das aufmerksame Verfolgen der Wetterkarte läßt im kontinentalen Rahmen bevorzugte bodennahe Luftstraßen erkennen. Der saure Regen ($\text{H}_2\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ -Austrag) über

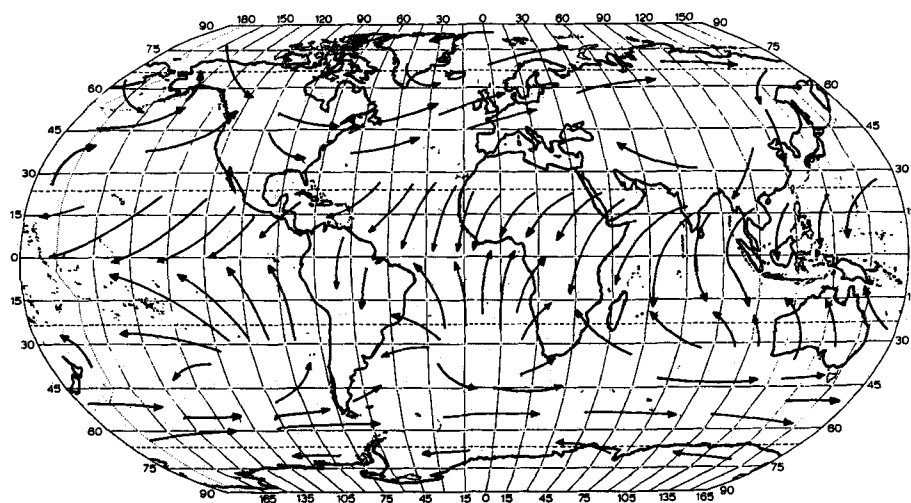


Abb. 7. Schema der vorherrschenden Winde in der unteren Troposphäre (0–1000/2000 m) im Nordwinter. Im Nordsommer greift über dem Indischen Ozean der Südost-Passat als Südwest-Monsun äquatorüberquerend bis in die Himalaya-Region nach Norden. Die intertropische Konvergenzzone (ITCZ) wandert dann bis ca. 30°N . Über dem Atlantischen und dem Pazifischen Ozean kommt es nur zu einer leichten Verschiebung der ITCZ nach Süden. Das System der Passat-Winde bleibt weitgehend ungestört. (Siehe auch Abb. 4 und 8.)

Skandinavien hat neben seinem Ursprung im kontinentalen Mitteleuropa (Ruhrgebiet, Saarland/Elsaß-Lothringen) eine wesentliche Quelle in den britischen Industriegebieten. Die Zugbahn eines Tiefdruckgebiets über den britischen Inseln läuft häufig nicht über die deutschen Mittelgebirge nach Skandinavien, sondern verbleibt nördlicher^[19].

Vertikale Luftbewegungen, lokal als Thermik oder Abwinde bekannt, sind in regionalem Rahmen die „Hochs“ (Anticyclone) und „Tiefs“ (Cyclone). Hoher Luftdruck resultiert aus sich absenkenden Luftmassen, umgekehrt ist ein Tief durch aufsteigende Luftmassen charakterisiert. Die äquatorialen Windstillen (Kalmen) und die Roßbreiten haben hierin ihre Ursache: Als Bereiche aufsteigender oder absinkender Luftmassen fehlt ihnen die horizontale Komponente der Luftbewegung nahezu vollständig. Die aufsteigenden Luftbewegungen in Tiefdruckgebieten sind ein wesentlicher Faktor für die Homogenisierung der Atmosphäre, denn sie transportieren bodennahe und damit quellennahe Luft in höhere Regionen.

Diffusionsvorgänge haben bei der Durchmischung in der Troposphäre untergeordnete Bedeutung, da der tatsächliche Diffusionsweg selbst für Wasserstoff aufgrund der geringen freien Weglänge von 1.6×10^{-5} cm bei 0 °C und 1 bar gegenüber der mittleren Windgeschwindigkeit von 5.5 ms^{-1} erheblich geringer ist. Die potentielle Diffusion in Längsrichtung liegt für Wasserstoff bei Standardbedingungen bei 0.5 cm s^{-1} .

Besondere Bedeutung für den globalen Transport in der Troposphäre hat das sich in der freien Atmosphäre (5–10 km) aufbauende planetarische System von Hoch- und Tiefdruckgebieten (Abb. 8). Diese weit nach Norden und

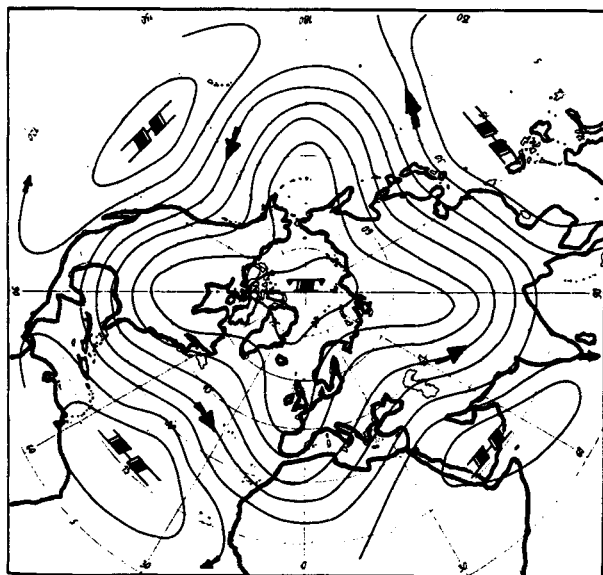


Abb. 8. Schematische Darstellung des planetarischen Cyclon/Anticyclon-Systems in der freien Atmosphäre (ca. 5 km Höhe) der Nordhalbkugel. Die Windströmung folgt den Isobaren mit Fluß in östlicher Richtung (Westwind). Es können sich auch höhere Wellenzahlen als 4 (vier Ausbuchtungen um das zentrale Tief T) bilden. H = Hoch.

Süden ausgreifenden Wirbel, beschrieben durch die Druckverhältnisse in der 500 mbar-Fläche (ca. 5 km Höhe), sorgen für den schnellen intrahemisphären Austausch und damit verbunden für die Homogenisierung von Spurenstoffen in den jeweiligen Hemisphären^[17, 18].

Wird lokal durch Inversionsschichten (warme Luft über kälterer Bodenluft) der vertikale Austausch verlangsamt oder gar unterbunden, kommt es in der kälteren Bodenluft zur Akkumulation der abzutransportierenden Luftverunreinigungen (SO_2 , CO, Stickoxide, Benzol, chlorierte Lösungsmittel etc.). Solche Wetterlagen führen indirekt dem Menschen den „normalen“ Abtransport in der unteren Troposphäre besonders föhlsam vor.

In der Stratosphäre, in der sozusagen eine konstante Inversion vorliegt (siehe Abb. 3), sind aufgrund der Temperaturschichtung die Austauschvorgänge deutlich langsamer und weniger turbulent als in der Troposphäre. Der Eintrag von Chemikalien in die Stratosphäre ist weitgehend an den häufigen Durchbruch der Tropopause in den Tropen, besonders in der ITCZ, gebunden. Der Rücklauf von Luft aus der Stratosphäre in die Troposphäre, z.B. als Quelle für stratosphärisches Ozon, findet diskontinuierlich in „Paketen“ bevorzugt an den Unstetigkeiten der Tropopause in den mittleren Bereichen statt.

8.2. Austrag aus der Atmosphäre

Der Austrag organischer Verbindungen aus der Troposphäre kann auf unterschiedliche Weise stattfinden. Der jeweils wirksamste Austragsprozeß hängt von den Eigenschaften der Substanzen (Dampfdruck, Polarität, Wasserlöslichkeit) und dem Zustand der Troposphäre (Temperatur, Teilchenoberfläche, Niederschlagsmenge, Regentyp (cyclonal, zenital) Stabilität der Tropopause) ab^[58–60]. Aufgrund einfacher Modelle lassen sich die folgenden mathematischen Beziehungen für die jeweiligen Austragsmechanismen angeben^[53–55, 71, 72].

1) Nach Adsorption erfolgt der Austrag der organischen Verbindung durch Deposition von großen bis sehr großen Aerosolpartikel ($2\text{--}20 \mu\text{m}$). Die Deposition als trockene Partikel wird durch Gleichung (17) beschrieben, wobei F der

$$F = v_d c_{\text{part}} \quad (17)$$

Fluß [$\text{mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$], v_d die Depositionsgeschwindigkeit (für Partikel mit $0.01\text{--}1 \mu\text{m}$ Durchmesser wird v_d mit $0.02\text{--}0.5 \text{ cm s}^{-1}$ angesetzt, was der potentiellen Diffusion von Wasserstoff in Längsrichtung und weniger entspricht) und c_{part} der Anteil an der Gesamtkonzentration in Luft an der Partikelphase ist ($c_{\text{part}} = \varphi c_{\text{gesamt}}$ [mol m^{-3}], φ gemäß Gl. (1)).

2) Austrag von organischen Verbindungen a) durch Ausregnen (rain out) nach Adsorption an den als Kondensationskeime für Wolkenwasser und damit für Regentropfen (Hydrometeorite) wirkenden kleineren Aerosolpartikeln [Gl. (18)] oder b) nach Adsorption und Einfang von Parti-

$$F = r c_{\text{part}} I_R \quad (18)$$

keln durch Zusammenstoß mit Wolkenwasser oder Regentropfen. F ist der Fluß [$\text{mol m}^{-2} \text{ a}^{-1}$], r der Austragskoeffizient, c_{part} der Anteil der Gesamtkonzentration der Verbindung in Bindung an die Partikelphase: $c_{\text{part}} = \varphi c_{\text{gesamt}}$ [mol m^{-3}]; φ gemäß Gleichung (11) und I_R die Niederschlagsmenge pro Jahr [m a^{-1}].

3) Austrag von organischen Verbindungen durch Auswaschen (wash out) durch Regentropfen der in der Gasphase befindlichen Moleküle im Sinne einer Gaswäsche. Die gasförmigen Anteile werden durch Absorption entsprechend Gleichung (19) ausgewaschen, wobei F , I_R und φ analog 2);

$$F = \frac{I_R c_{\text{vap}}}{H} \quad (19)$$

$c_{\text{vap}} = (1 - \varphi) c_{\text{gesamt}}$ [mol m⁻³], H = Henry-Konstante [Pa m³ mol⁻¹] sowie $H = p^\circ S_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} = c_{\text{Luft}} RT c_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Nach etwa 10 m Fallstrecke eines Tropfens hat sich das Gasphase/Regentropfen-Gleichgewicht eingestellt. Häufig wird der Austrag durch Regen auch durch den Auswaschquotienten W beschrieben, der als $W = c_{\text{Regen}} c_{\text{Luft}}^{-1}$ definiert ist. W umfaßt sowohl den Austrag über die feste Phase W_{part} als auch über die Gaswäsche W_{vap} [Gl. (20)]. Dabei ist das W_{part} das Pro-

$$W = W_{\text{part}} + W_{\text{vap}} \quad (20)$$

dukt aus $c_{\text{Regen(part)}}$ und $c_{\text{Luft(part)}}^{-1}$ sowie W_{vap} das Produkt aus $c_{\text{Regen(gelöst)}}$ und $c_{\text{Luft(vap)}}^{-1}$, das dem Produkt $RT H^{-1}$ gleichgesetzt werden kann. Der Anteil von W_{part} zu W_{vap} ergibt sich gemäß Gleichung (21) aus dem Partikel-adsorbierten Anteil

$$W = W_{\text{part}} \varphi + W_{\text{vap}} (1 - \varphi) \quad (21)$$

φ der Verbindung. Die Werte von W_{part} können sehr unterschiedlich sein [72], φ berechnet sich nach Gleichung (11).

4) Austrag von organischen Verbindungen durch Diffusion an der Grenzschicht Atmosphäre/Ozean [16]. Für den Austausch von Molekülen über die Grenzfläche Luft/Wasser wird allgemein der auf dem Zwei-Film-Modell von Whitman beruhende Ansatz von Liss und Slater [93] angegeben, der in Gleichung (22) zusammengefaßt ist. K_l und K_g sind dabei

$$F = K_l(c_g H^{-1} RT - c_l) = K_g(c_g - H R^{-1} T^{-1} c_l) \quad (22)$$

Massentransferkoeffizienten in flüssiger (l) bzw. Gasphase (g) [m h⁻¹], c_l und c_g die Konzentrationen in flüssiger bzw. Gasphase [mol m⁻³] sowie H die Henry-Konstante.

5) Austrag von organischen Verbindungen durch deren Übergang in die Stratosphäre [92].

Die Austragsmechanismen zeigen die Bedeutung des Partikel-adsorbierten Anteils φ einer Verbindung in der Atmosphäre. Der Anteil adsorbierter Moleküle korreliert mit deren Dampfdruck, der Aerosolteilchenzahl und der Aerosolteilchenfläche pro cm³ [Gl. (11)]. Messungen und Berechnungen ergeben, daß in mariner Luft bei 20 °C noch C₂₄-Alkane [94] und auch Polychlorbiphenyle [83] zu 90 % molekular in der Gasphase vorliegen. Für Stadtluft (Barcelona) wurden bei einer mittleren Temperatur von 12 °C die Werte für φ für n -Alkane (C₁₆–C₂₅) bestimmt [95]. Diese Messungen bestätigen die theoretischen Vorhersagen der Abhängigkeit von φ von der Aerosoloberfläche θ [cm² cm⁻³] (Tabelle 17).

Partikel zeigen in der Atmosphäre bezogen auf ihren Durchmesser eine bimodale Verteilung, bei der das Maximum des Partikeldurchmessers bei 1.0 µm aus Aggregation von Aitken-Partikeln ($d < 0.2$ µm) entsteht, während die Partikel mit einem Maximum bei 10 µm bevorzugt aus Verwirbelungen von der Erd- oder Meeresoberfläche (Staub, Sandsturm, Gisch) resultieren. Mit dieser Korngrößenver-

Tabelle 17. Verteilung von n -Alkanen zwischen Partikel- und Gasphase; φ = Anteil Partikel · Anteil Gasphase⁻¹ (Stadtluft, Barcelona, 12 °C) [95].

Alkane	p [Pa] [a]	φ	Alkane	c (Partikel)	φ
n -C ₁₆	–	< 0.01	n -C ₂₁	2.8×10^{-3}	0.73
n -C ₁₇	9.4×10^{-2}	0.02	n -C ₂₂	1.2×10^{-3}	0.89
n -C ₁₈	2.9×10^{-2}	0.08	n -C ₂₃	6.0×10^{-4}	0.97
n -C ₁₉	1.6×10^{-2}	0.23	n -C ₂₄	2.7×10^{-4}	0.98
n -C ₂₀	6.6×10^{-3}	0.50	n -C ₂₅	–	0.99

[a] Druck p bei 12 °C.

teilung geht häufig die Verteilung der den Ursprung der Partikel kennzeichnenden organischen Verbindungen parallel. Der Hauptteil der organischen Verbindungen ist auf Partikel mit $d < 2$ µm adsorbiert, obwohl diese nur 25 % der gesamten Partikelmasse ausmachen [80, 81, 94]. Für Partikel aus der Nähe von London war die Beladung mit Arenen (Phenanthren bis Coronen) eindeutig dem Maximum des Durchmessers bei $d = 0.2$ – 2 µm zuzuordnen [96]. Aerosole mit $d < 2$ µm haben stets einen hohen Anteil an Partikeln, die durch Verbrennungsprozesse gebildet werden [80, 95–97], womit zugleich der Transport der zahlreichen schwererflüchtigen organischen Verbindungen, die bei der unvollständigen Verbrennung entstehen, verbunden ist.

Für die überregionale Ausbreitung organischer Spurenstoffe in der Troposphäre kann diese schwerpunktartige Adsorption an Partikeln mit $d < 2$ µm eine differenziertere Betrachtung und Diskussion von Aerosolen als separate Phase in der Luft notwendig machen. Für Partikel mit einem Durchmesser ≤ 2 µm ist eine trockene Deposition in erster Näherung zu vernachlässigen; sie verhalten sich gasdynamisch wie Moleküle. Die Sinkgeschwindigkeit V_d wird mit 0.02 – 0.5 cm s⁻¹ angegeben, was der Diffusionsausbreitung des Wasserstoffs und einer Fallstrecke von 0.7 – 18 m h⁻¹ entspricht [54]. Die mittlere Windgeschwindigkeit in der Troposphäre beträgt dagegen 20×10^3 m h⁻¹; dem überlagert ist bei anticyclonaler/cyclonaler Wetterlage ein Absinken/Aufsteigen der Luft mit etwa 100 – 300 m h⁻¹, wenn die Thermik in der Grundsicht (0 – 1000 m) vernachlässigt wird.

Der Ansatz der Junge-Gleichung [Gl. (11)] läßt sich von Aerosolen auf den Austrag von Xenobiotica durch die Oberfläche von Blätter und Nadeln der Bäume übertragen. Neben dem Einfang der Aerosolpartikel durch die Feinstruktur der Blattoberflächen sowie einer Interzeption (Anteil Regen, der nicht durch Kronen- und Stammablauf den Boden erreicht) von 20 – 30 % kann auch die Blattoberfläche selbst als Aerosoloberfläche θ [cm² cm⁻³] bezogen auf eine mittlere Baumhöhe von 10 m eingesetzt werden. Die Ökologie definiert einen Blattflächenindex (BFI [m² m⁻²]) als Verhältnis der gesamten Blattfläche, in diesem Falle einseitig, eines Wald- oder Buschbestandes pro überdeckte Bodenoberfläche [99]. Im hier diskutierten Sinne würde sich θ der Junge Gleichung [Gl. (11)] aus $2 \text{ BFI} \times 10^{-1}$ [m² m⁻³] errechnen.

Für viele Baumbestände ist der Wert des Blattflächenindex 5 ± 1 , er kann jedoch in tropischen Feuchtwäldern auf 20 ansteigen [99]. Für einen BFI von 5 bei einer mittleren Baumhöhe von 10 m ist $\theta = 10^{-2}$ cm² cm⁻³. Für staubbelaadete Stadtluft erreicht θ Werte von 4×10^{-6} cm² cm⁻³; θ bezogen auf die Blattfläche ist damit rund um den Faktor 10^3 – 10^4 größer. Eine Adsorption einer organischen Verbindung zu 50 % ausgedrückt als $\varphi = 0.5$ ergibt sich in diesem Fall bereits bei einem Dampfdruck von 1.7×10^{-2} bis

1.7×10^{-1} Pa. Die Blattoberfläche ist somit für den Austrag aus der troposphären Grundsicht für begrünte Flächen lokal und regional von merklicher Bedeutung.

Dem obigen Ansatz entspricht das experimentelle Ergebnis, daß die Grundbelastung an polychlorierten Dibenzo-*p*-dioxinen (Cl_xDD) und Dibenzofuranen (Cl_xDF), ausgedrückt als Summenwert in Toxischen Äquivalenten (iTE), nach dem internationalen System in Deutschland für Ackerböden $1.5 \text{ ng iTE kg}^{-1}$, für Weideflächen $7.0 \text{ ng iTE kg}^{-1}$ und für Waldstreu $40.9 \text{ ng iTE kg}^{-1}$ beträgt^[100]. Die Streu eines Waldes ist damit eine Senke ähnlich den Tiefseesedimenten.

Die Mengen an schwerflüchtigen organischen Verbindungen, die über eine Aerosoldeposition auf die Erdoberfläche niedergehen, sind für einige Verbindungen bekannt^[4]. 1972 gingen in Island im Sommer $1.1 \mu\text{g}$ polychlorierte Biphenyle (Cl_xB) pro m^2 und Monat nieder, im Winter ging die Menge auf $0.05 \mu\text{g}$ pro m^2 und Monat zurück. Während einer Hochdrucklage im Winter 1986 bildete sich in der Nähe von Ulm auf der Schwäbischen Alb eine Deposition auf der Schneeoberfläche von umgerechnet $1.3 \mu\text{g m}^{-2}$ pro Monat (30 Tage) für Cl_xB aus. Die Depositionsflüsse liegen erstaunlich eng beieinander, wenn man den Winterwert von Island einmal ausklammert. Diesem engen Bereich der Werte für die Deposition entspricht ein ähnlich enger Bereich der Gehalte an Cl_xB in der unteren Troposphäre über den Kontinenten. In ländlichen Gegenden, d. h. Regionen mit minimalem direktem Eintrag, lag sowohl in Zentraleuropa (Schwäbische Alb)^[66] als auch in Nordamerika^[98] der Gehalt für Cl_xB in der unteren Troposphäre bei $135\text{--}170 \text{ pgm}^{-3}$, in Reunion (Indischer Ozean) wurden 125 pgm^{-3} gemessen^[66].

Vieles spricht dafür, daß über den Ozeanen der Austritt von Umweltchemikalien aus dem Oberflächenwasser deren Konzentration in der Atmosphäre prägt; auf andere Weise ist der Anstieg der Cl_xB -Gehalte im Südost-Passat über dem Südatlantik nicht zu erklären (siehe Abb. 6). Die Menge an Cl_xB in der oberen 5 m-Wasserschicht bei einem Gehalt von $500\text{--}1000 \text{ ngm}^{-3}$ ^[86, 101, 102] entspricht dem Gehalt an Cl_xB in der darüber stehenden Luftsäule von 10 km bei einem Gehalt von $125\text{--}200 \text{ pgm}^{-3}$. Die experimentell bestimmten Werte für $K_{\text{GW}} = c_{\text{Gas}}/c_{\text{Wasser}}$ (dimensionslos) liegen für Cl_xB -Kongenere zwischen 7.9×10^{-3} (PCB 28; 2,2', 4'- Cl_3B) bis 0.4×10^{-3} (PCB 180; 2,2', 3,4,4',5,5'- Cl_5B)^[103]. In der marinen Grundsicht ergeben sich aus den gemessenen Gehalten in Luft und Wasser Werte für $K_{\text{GW}} = 4.1 - 0.1 \times 10^{-3}$. Die Luft ist bezüglich Cl_xB -Kongenere gegenüber dem Wasser untersättigt. Eine differenziertere Betrachtung für

die einzelnen Kongenere zeigen die K_{GW} -Werte in Tabelle 18 für die kontinentale und marine Grundsicht^[77]. Die Messungen belegen, daß unter Umweltbedingungen bezogen auf die niedrigsten gemessenen Laborwerte für die Gas/Wasser-Verteilungskonstante K_{GW} ^[103] die Luft für die untersuchten Cl_xB -Kongenere um den Faktor 2–6 untersättigt oder das Wasser entsprechend übersättigt, $c_{\text{analyt}} > a$, ist. Das Meereswasser ist nur bedingt eine wässrige „Lösung“ der Cl_xB [siehe Gl. (28)]. Eine detaillierte Untersuchung der Luft/Wasser- und Wasser/Partikel-Verteilung der chlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzofurane in der Ostsee erbrachte gleichfalls einen überwiegenden assoziierten Anteil im Wasser^[104].

Die Werte für K_{GW} (Umwelt) eines oligotrophen Teichs und des freien Ozeans sind überraschend ähnlich. Nach Gleichung (30) und den Ergebnissen in Tabelle 18 schwankt der Anteil an Cl_xB , der in freier Lösung vorliegt, zwischen 20 bis 50 %. Warum der Trend des frei gelösten Anteils der Wasserlöslichkeit der Cl_xB -Kongenere entgegenläuft, ist momentan nicht zu beantworten. Bei Modellierung der Einträge von persistenten chlorierten Verbindungen in den Arktischen Ozean ergeben sich für Hexachlorbenzol (HCB) ähnliche Verhältnisse wie hier für Cl_xB -Kongenere gezeigt; auch für diese Verbindung resultiert rechnerisch ein Fluß vom Wasser in die Atmosphäre^[55].

Messungen in den Jahren 1973–1975 zeigten, daß die Cl_xB -Gehalte im Oberflächenwasser des Nordatlantik ein Maximum im Bereich $5\text{--}20^\circ\text{N}$ haben, also in dem Bereich, in dem das Maximum der Niederschläge liegt, aber auch der Nord-Äquatorialstrom als Weiterführung des Kanarenstrom fließt^[101]. Drastisch fallen die Gehalte an Cl_xB auf Werte nahe der Nachweisgrenze im Oberflächenwasser für die Region südlich des Äquators $5\text{--}20^\circ\text{S}$. Diese Region hat vergleichbare Niederschlagsmengen wie das nördliche Gegenstück bei $5\text{--}20^\circ\text{N}$, das Oberflächenwasser stammt aber aus dem Süd-Äquatorialstrom und damit aus dem Südatlantik. Diese Messungen lassen den Schluß zu, wenn der Austrag, wie von Harvey und Steinhauer angenommen, aus der Atmosphäre bevorzugt durch den Regen erfolgt, durchqueren die Cl_xB nicht die intertropische Konvergenzzone (ITCZ) und damit muß der interhemisphärische Austausch in der Troposphäre für die Cl_xB stark gehemmt sein. Für Hexachlorbenzol und α -Hexachlorcyclohexan konnte dieses belegt werden^[66]. Neuere Messungen in der Grundsicht über dem Atlantik bei zwei Nord-Süd/Süd-Nord-Traversen mit dem Schiff FS Polarstern haben diese Ergebnisse bestätigt (siehe Abb. 5)^[68]. Für die Polychlorbiphenyle (Cl_xB) ist jedoch eine differenziertere Betrachtung notwendig; hier müssen regionaler und globaler Transport unterschieden werden, es sei denn, der Eintrag in beiden Hemisphären hat sich für die Cl_xB equilibriert.

Der jährliche Eintrag von atmosphärischen Spurenstoffen in das globale ozeanische System wurde von einer Arbeitsgruppe des GESAMP in einer Studie zusammengestellt^[105]. Die in 10° -Quadrate kartierten Informationen werden fortgeführt. Die Depositionen [t a^{-1}] und Flüsse [$\mu\text{g m}^{-2} \text{ a}^{-1}$] für einige Chlorkohlenwasserstoffverbindungen sind in Tabelle 19 zusammengefaßt, wobei sich – was wenig überraschen konnte, – ergab, daß Informationen über die Südhemisphäre wie auch über organische Verbindungen generell nur beschränkt vorliegen. Im allgemeinen wird das Vorkommen der organischen Spurenstoffe in der Atmosphäre am wenig-

Tabelle 18. Vergleich der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten K_{GW} für Cl_xB -Kongenere. $K_{\text{GW}} = c_{\text{Luft}}/c_{\text{Wasser}}$.

Verb.	Position [a]	[b]	$K_{\text{GW}} \times 10^3$			Labor [103]
			Umwelt [77]	[c]	[d]	
PCB 28	2,4,4'	1.6	0.9	0.8	4.1	7.9 ± 1.2
PCB 52	2,2',5,5'	1.1	1.6	0.7	3.9	8.0 ± 2.0
PCB 101	2,2',4,5,5'	0.6	0.9	0.3	1.7	3.7 ± 1.3
PCB 138	2,2',3,4',5,5'	0.2	0.4	0.3	1.3	0.84 ± 0.27
PCB 153	2,2',4,4',5,5'	0.2	0.5	0.3	1.0	0.93 ± 0.24
PCB 180	2,2',3,4,4',5,5'	0.08	0.13	0.2	0.2	0.40 ± 0.19

[a] Position der Chlorsubstituenten. [b] Teich Uni Ulm. [c] Nordatlantik (Bermuda). [d] Lagune Réunion. [e] Offene See Réunion.

Tabelle 19. Eintrag (E) in $[t \cdot a^{-1}]$ und Flüsse (F) in $[\mu g \cdot m^{-2} \cdot a^{-1}]$ von Organochlorverbindungen im ozeanischen Bereich [105].

	Atlantischer Ozean				Pazifischer Ozean				Indischer Ozean		Summe	
	Nord		Süd		Nord		Süd		E	F	E	F
	E	F	E	F	E	F	E	F				
α/γ -HCH	851	15.5	97	1.9	2460	29.5	471	4.3	698	10.3	4754	12.7
HCB	16.8	0.31	10	0.20	19.9	0.22	18.9	0.17	11.4	0.17	77.1	0.23
DDT + DDE	15.6	0.28	14.0	0.27	66.4	0.74	25.7	0.23	43.3	0.64	165	0.44
ΣPCB	99.7	1.81	13.8	0.27	35.5	0.40	29.1	0.26	52.1	0.77	239	0.64
Σ Chlordan	8.7	0.16	1.0	0.02	8.3	0.09	1.9	0.02	2.4	0.04	22.1	0.06
Dieldrin	16.6	0.03	2.0	0.04	8.9	0.10	9.5	0.09	6.0	0.09	42.9	0.11

sten untersucht, ein Hinweis auf die traditionell anorganisch-analytische Ausbildung der Chemiker und damit auch der „Chemie-verwandten“ Nebenfächer.

8.3. Der globale Wasserkreislauf als Transportweg

Der Regen hat eine zentrale Transportfunktion (rain out, wash out) für den Austrag der polaren, aber auch unpolaren schwerflüchtigen organischen Verbindungen aus der Troposphäre. In zufluß- und abflußlose Seen, in die nur durch Regen Xenobiotica eingetragen werden, sammelt sich in Wasser, Fischen (Tabelle 11) [58] und Sedimenten [34] diese Grundbelastung an.

Die auf der Erde in gasförmiger, flüssiger und fester Form vorhandene Wassermenge beträgt $1384 \times 10^6 \text{ km}^3$; davon liegen 97.4% als Salzwasser in den Ozeanen vor. Jährlich verdampfen von der Oberfläche der Ozeane $440\,000 \text{ km}^3$ Wasser, von denen rund $400\,000 \text{ km}^3$ wieder über den Ozeanen abregnen (Tabelle 12) [22, 63]. Die auf dem Festland niedergehende Regenmenge beträgt $110\,000 \text{ km}^3$; davon stammen nur $40\,000 \text{ km}^3$ (rund 1/3) aus den Weltmeeren; 2/3 der Niederschläge resultieren aus dem sogenannten kleinen, dem kontinentalen Kreislauf. Die jährliche Regenmenge beträgt global $510\,000 \text{ km}^3$ bei einer konstanten Menge von nur $14\,000 \text{ km}^3$ Wasser in der Troposphäre. Das gesamte Wasser in der Troposphäre fällt 36mal im Jahr, somit alle 9–10 Tage, als Regen auf die Erdoberfläche zurück. In den Tropen beträgt die jährliche Niederschlagsmenge für die Zonen $20-10^\circ \text{N}$ $49\,000$, $10-0^\circ \text{N}$ $82\,000$, $0-10^\circ \text{S}$ $64\,000$ und für $10-20^\circ \text{S}$ $50\,000 \text{ km}^3$; das sind mit $245\,000 \text{ km}^3$ nahezu 50% der globalen Niederschläge. Über dem Pazifischen und dem

Atlantischen Ozean ist eine schmale aber fast durchgehende Zone mit einer jährlichen Niederschlagshöhe von 200–400 cm [22] (Abb. 9).

Der jährliche Ablauf des Wassers von den Kontinenten durch Flüsse beträgt in der Nordhalbkugel 25000, in der Südhalbkugel $15\,000 \text{ km}^3$. Der Massenausgleich zum Nord-Süd-Transport im ozeanischen System findet durch Transport von Wasserdampf von Süden nach Norden Äquator-überquerend in der Troposphäre statt.

Für die Deposition Partikel-adsorbierter und in Regenwasser gelöster Moleküle ist zu berücksichtigen, daß das gesamte in der Troposphäre befindliche Wasser alle neun Tage als Regen auf die Erdoberfläche niedergeht, wobei über weiten Landflächen (aride Gebiete) kein Regen fällt, und darüber hinaus die Ozeane ca. 71% der Erdoberfläche ausmachen, so daß unter globalen Aspekten mindestens 3/4 des Austrages durch Deposition, Ausregnen und Auswaschen aus der Troposphäre die Oberfläche der Ozeane erreichen (Tabelle 12).

Analog dem Verhältnis Partikeloberfläche pro Volumeneinheit für Adsorptionsvorgänge ist das Verhältnis kondensierte Wasserphase pro Volumeneinheit für Absorptionsvorgänge. Selbst für wasserreiche Regenwolken steigt die Masse der kondensierten Wasserphase selten über 1–4 g pro m^3 . In Tabelle 20 sind die Verhältnisse Wasserphase/Gasphase für Dunst, Nebel und Wolken zusammengestellt. Bei Kenntnis der Luft/Wasser-Verteilungskoeffizienten kann man den maximal möglichen Austrag an Umweltchemikalien durch kondensiertes Wasser (Hydrometeorite) abschätzen. Wassertropfen jeder Größe werden Hydrometeorite genannt. Wolkenwassertropfen können die Wolke nicht verlassen ohne zu verdunsten. Selbst Wassertropfen mit $d = 200 \mu\text{m}$

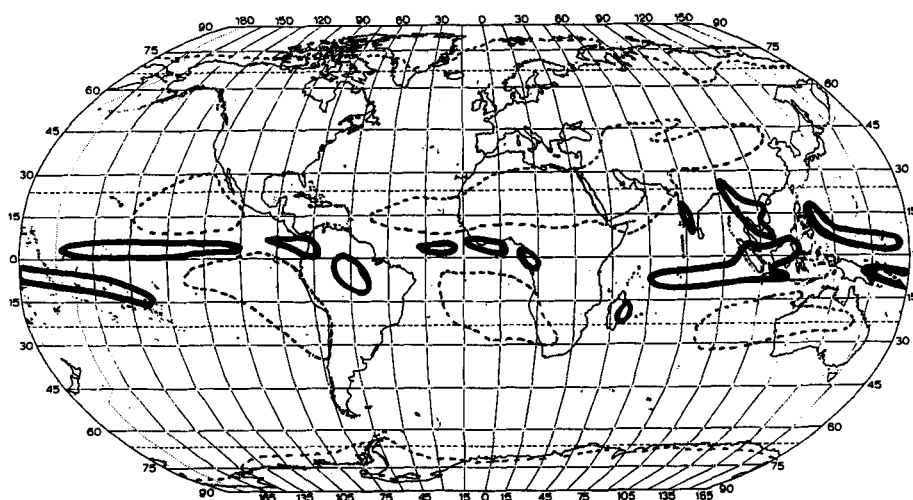


Abb. 9. Globale Verteilung der Gebiete mit den Extremen der Jahresniederschläge (geschlossen umrandet: Jahresniederschlag $>2000 \text{ mm}$, gestrichelt umrandet: Jahresniederschlag $<250 \text{ mm}$). Die vom Land her bekannten extrem regenarmen Gebiete dehnen sich weit auf die Hochsee aus. Als Gebiete mit hoher Verdunstungsrate speisen sie die in der intertropischen Konvergenz in den aufsteigenden Luftmassen sich bildenden starken Niederschläge. Diese aus hochsteigenden Wolken stammenden Niederschläge bilden einen Wasservorhang zwischen der Nord- und der Südhalbkugel, mit all den Konsequenzen für den Austrag von organischen Verbindungen durch Ausregnen (rain out) und Auswaschen (wash out).

haben in 90% Wasserdampf nur eine Fallstrecke von 3 cm^[83]. Damit sich ein Regentropfen mittlerer Größe bildet, müssen etwa 10⁶ Wolkenwassertropfen koagulieren, entsprechend sind ca. 10⁶ Kondensationskeime pro Regentropfen vorhanden.

Tabelle 20. Phasenverhältnisse für Wasser in kondensierter Phase und Luft.

	Dunst	Nebel	Wolken	Sprühregen	Regen
Tropfenradius [µm]	0.03–0.3	≈ 10	≈ 10	100–300	300–2000
Wasser Luft ⁻¹ [cm ³ m ⁻³]	10 ⁻⁵ –10 ⁻⁴	0.05–0.5	0.1–3	0.1–3	0.1–3
mittleres Phasenverhältnis [a]	≪ 10 ⁻⁷	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶	10 ⁻⁶

[a] Mittleres Phasenverhältnis Wasser zu Luft in [m³m⁻³].

Für den Austrag organischer Verbindungen durch Lösen in der Wasserphase (Regentropfen) gibt die Ostwaldsche Löslichkeit α' (α' = Löslichkeit in Wasser [gL⁻¹]/Dampfdichte [gL⁻¹]) die Tendenz an, wie leicht eine Substanz ausgerechnet wird. α' ist der Kehrwert für die gebräuchlichere Gas/Wasser-Verteilungskonstante K_{GW} gemäß Gleichung (24). Für Transportbetrachtungen ist die Aufent-

$$K_{GW} = c_{\text{Luft}} c_{\text{Wasser}}^{-1} \quad (24)$$

haltszeit τ [Jahr] anschaulicher, die als Kehrwert der Austragsrate definiert ist [Gl. (1)] und nach den Gleichungen (25) und (26) den Austrag aus der Luftsäule mit dem Austrag durch den Niederschlag in Beziehung setzt.

$$\tau = \text{Volumen Luftsäule} (\alpha' \cdot \text{Volumen Niederschlag})^{-1} \quad (25)$$

$$\tau = K_{GW} \cdot \text{Volumen Luftsäule} (\text{Volumen Niederschlag})^{-1} \quad (26)$$

Für eine Niederschlagsmenge von 100 cm a⁻¹ aus 8000 m Luftsäule ergibt sich für die Aufenthaltszeit τ bei K_{GW} gleich 0.2×10^{-4} für Lindan ein Wert von 58 Tagen. Steigt die Niederschlagsmenge auf 300 cm a⁻¹ wie beispielsweise in den Tropen an, erniedrigt sich die Aufenthaltszeit für Lindan in der Atmosphäre auf 19 Tage. Die auf wash out beruhende Aufenthaltszeit beträgt für Polychlorbiphenyle (PCB) mit 60 Gew.-% Chlor (Aroclor 1260, Clorphen A 60) bei K_{GW}

gleich ca. 10^{-3} ^[103] rund 8 oder in den Tropen 2.7 Jahre. Das Phänomen der Wasserdampfdestillation, das auch für Regentropfen angesetzt werden muß, reduziert die Austragung der PCB durch Auswaschen nochmals.

Die Kenntnis der Phasenverhältnisse von kondensierter Wasserphase zu Luft (Tabelle 20) ermöglicht für K_{GW} -Werte für Nebel oder Regen theoretische Austragsrechnungen anzustellen. Messungen zeigen, daß für schwerflüchtige Verbindungen stets eine „Übersättigung“, bezogen auf diese Berechnungen, im Regen vorliegt^[106, 107]. Wenig wasserlösliche Verbindungen werden bevorzugt durch Partikel, die als Kondensationskeime für Nebel und Regen wirken, mit dem Regen nach dem Gasphase/Partikelphase-Verteilungsverhältnis ausgetragen. Regen ist in diesem Zusammenhang als wasserbeschwelter Staub zu betrachten. Gehalte organischer Verbindungen, die in Mitteleuropa in einer Großstadt im Regenwasser gemessen wurden, sind in Tabelle 21 aufgeführt^[107].

8.4. Meridionale Gliederung der Lebensdauer τ_{OH} , τ_R und τ_w

Die Atmosphäre muß – bezogen auf die Lebensdauer τ_{gesamt} – global für jede Hemisphäre mindestens in drei Gürtel entsprechend den großen Klimazonen gegliedert werden: 1) Polarregion (90°–60°; Nordpol, Südpol), 2) mittlere Breite (Westwindgürtel (60°–30°; Nordwest- und Südwest-Passage, 3) Tropen (30°–0°; nördliche und südliche Tropen). Die beiden tropischen Gürtel sind durch die relativ schmale aber ausgeprägte intertropische Konvergenzzone (ITCZ) voneinander getrennt (siehe Abb. 4).

Die Lebensdauer einer Verbindung, bezogen auf die Reaktion von OH-Radikalen τ_{OH} , ergibt sich aus dem Kehrwert des Produkts von Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} und der Konzentration der OH-Radikale. Auch wenn für die $c(OH)$ ein globaler Mittelwert von 0.5×10^6 [Moleküle cm⁻³] für langfristige Betrachtungen ausreichend ist, muß jedoch die ausgeprägte zonale Verteilung der OH-Radikalkonzentration bezüglich der Breitengrade (meridionale Gliederung) für eine realistische und damit differenzierende Betrachtung des Ausbreitungsverhaltens von Chemikalien berücksichtigt werden. In erster und entscheidender Näherung korreliert die Konzentration der OH-Radikale in der

Tabelle 21. Mittelflüchtige organische Verbindungen in Regenwasser in Mitteleuropa. Messungen erfolgten in Hannover [107].

Verbindung	Konzentration [µg L ⁻¹]	Streuung [a] [µg L ⁻¹]	Verbindung	Konzentration [µg L ⁻¹]	Streuung [a] [µg L ⁻¹]
Alkane:			Fettsäuren:		
Σ Alkane (Winter 1989) (CPI) [b]	15.1	4.4–19.0	Σ Fettsäuren (CPI) [b]	27.6	16.2–44.1
Σ Alkane (Sommer 1989) (CPI) [b]	(1.5)	(1.2–2.0)	n-C ₁₅ H ₃₁ COOH	(8.1)	(5.3–15.7)
Σ Alkane (Herbst 1989) (CPI) [b]	40.6	3.9–111.2	n-C ₂₅ H ₅₁ COOH	8.7	4.5–16.1
	(3.0)	(1.6–5.3)		1.0	0.5–3.8
Σ Alkane (Herbst 1989) (CPI) [b]	84.4	11.0–151.5			
	(1.7)	(1.2–2.1)	Phenole:		
Aldehyde:			Phenol	5.6	1.3–15.4
Σ Aldehyde	127.4	13.1–359.6	3-/4-Methylphenol	2.5	0.46–9.9
Formaldehyd	110.7	8.1–303.8	2-Nitrophenol	0.18	0.03–0.68
Acetaldehyd	12.0	1.5–20.5	4-Nitrophenol	5.7	1.2–19.5
polycyclische Kohlenwasserstoffe:					
Σ PAH (Winter 1989/1990) [c]	0.60	0.12–1.2			
Benzo[a]pyren	0.03	0.001–0.19			

[a] Streuung bezieht sich auf den Bereich, in dem die gemeinsamen Werte streuen. [b] CPI = Carbon preference index, d. h. das Verhältnis von ungeradzahigen zu geradzahigen Kohlenstoffverbindungen. CPI > 2 deutet auf überwiegenden biogenen Eintrag hin. [c] PAH = polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe.

Troposphäre mit dem eingestrahnten Sonnenlicht. Die Schwankungen der Konzentrationen der OH-Radikale im 24 Stunden-Rhythmus bis zum Faktor 100 belegen dies eindringlich^[39]. Bei gleicher Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_{OH} nimmt die Lebensdauer τ_{OH} von der Polarregion zum Äquator um den Faktor 10 und mehr ab^[39, 42].

Austrag durch Ausregnen τ_R^{-1} (Partikel-Adsorption) und Auswaschen τ_W^{-1} (Regenwasser-Absorption) ist unmittelbar südlich und nördlich der ICTZ deutlich höher als an anderen Orten auf dem Globus. Für das Überschreiten des Äquators von Xenobiotica gehen τ_{OH} , τ_R und τ_W mit global kleinsten Werten ein. Zu beachten ist dabei, daß ein Eintrag einer Umweltchemikalie aus dem Kugelschalensegment 30°–60°N bei einem Übergang in das größere Kugelschalensegment 30°N–0° eine Verdünnung erfährt, die durch das Einmischen der aus der Höhe absinkenden Luft des Antipassats im 30°N Gürtel noch verstärkt wird.

Für den Austrag einer Verbindung durch Ausregnen τ_R^{-1} und Auswaschen τ_W^{-1} geht bei gleichem Verteilungskoeffizienten für die Gleichgewichte Gas/Partikel und Gas/Wasser die Niederschlagsmenge und die mittlere Temperatur differenzierend ein, und auch sie zeigen eine meridionale Gliederung. Für τ_R ist ferner die mittlere Aerosoloberfläche pro Volumeneinheit [$\text{cm}^2 \text{cm}^{-3}$] zu berücksichtigen, wobei diese für marine Reinsluft in erster Näherung global konstant ist.

Für die meridionale Gliederung der Temperatur ist die mittlere Temperatur in Meereshöhe die differenzierende Größe. Mit zunehmender Höhe gleicht sich die mittlere Temperatur an. Die zonale mittlere Temperatur folgt letztlich der jährlichen Schwankung der Sonneneinstrahlung, mit Extremwerten in den Polargebieten.

Bezogen auf den Transport von organischen Verbindungen in der Atmosphäre ist somit die ICTZ eine deutliche physikalische und chemische Schwelle zwischen der Nord- und der Südhemisphäre. Unmittelbar nördlich und südlich der ITCZ liegen – wie bereits erwähnt – die globalen Maxima für den Niederschlag, der aus hochreichenden Cumulus-Wolken (10–12 km) stammt. Parallel zu diesem starken Auswaschvorgang ist die OH-Radikalkonzentration deutlich erhöht, so daß auch die chemische Lebensdauer für Verbindungen mit höherer OH-Reaktivität in den Tropen deutlich reduziert ist. Für eine Reihe von C_1/C_{12} -Organohalogenverbindungen, die ihre hauptsächlichen Quellen in der Westwindregion der Nordhemisphäre haben, ließ sich die Sperrwirkung der intertropischen Konvergenzzone nachweisen^[38] (Abb. 10). Die Sperrwirkung wird durch einen par-

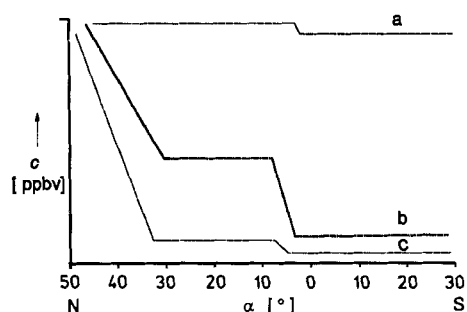


Abb. 10. Schematischer Verlauf der Gehalte c von Tetrachlormethan (a), Trichlorethen (c) und Tetrachlorethen (b) für eine Nord-Süd-Traverse (Bremerhaven–Kapstadt) in der marinen Grundschicht des Atlantischen Ozeans. Die intertropische Konvergenzzone bildet für die chlorierten Ethene eine wirksame Barriere.

tiellen Rücklauf der aufsteigenden Luftmassen in der Hadley-Zelle in die jeweilige Ursprungshemisphäre verstärkt (siehe Abb. 4).

9. Übergang vom ozeanischen Oberflächenwasser in die Troposphäre

Inwieweit die Ozeane neben der Funktion als Senke durch die Aufnahme des Regens auch als Quelle für den Rückeintrag in die Troposphäre fungieren – über normale Rückdiffusion, über das Phänomen der Wasserdampfdestillation und durch Aerosolbildung (Gischt, sea spray) aus der Mikrofilmschicht (0–50 μm) – kann nur als Frage formuliert werden. Für schwerflüchtige Verbindungen (HBC, PCB, DDT) scheint es nach neueren eigenen Messungen, daß der Gehalt in der Oberschicht des Meeres (0–50 m) den Gehalt in der darüber stehenden Luftsäule (0–12 km) der Troposphäre vorgibt^[68].

Für Decan ($C_{10}H_{22}$) bis Octaicosan ($C_{28}H_{58}$) wurden im Nordmeer, etwa 300 km nordwestlich von Schottland, im Meerwasser Gehalte von 10–100 $\mu\text{g m}^{-3}$ und für die darüberliegende Luft Gehalte von 0.1 bis 10 ng m^{-3} gemessen. Daß das Meer die entscheidende Quelle für Alkane in der marinen Atmosphäre ist, dafür spricht die Tatsache, daß das Muster der Alkane in der marinen Atmosphäre mit einem Maximum bei C_{15} -Verbindungen deutlich von dem sonst beobachteten Maximum (C_{22} – C_{24} -Alkane) in der kontinentalen Luft abweicht^[94, 108].

Liss und Slater formulierten 1974 den grundsätzlichen Ansatz für den Austausch von Verbindungen zwischen Luft und Wasserphase auf der Basis der Zwei-Film-Theorie für den Austausch an einer Gas/Wasser-Grenzschicht, die von W. G. Whitman 1923 erstmals beschrieben wurde^[53, 93]. Der Übergang an der Grenzschicht beider Phasen wird als Summe der Übergangswiderstände in der Teilgrenzschicht Gasphase und der Teilgrenzschicht Wasserphase ausgedrückt. Substanzen mit kleiner Henry-Konstante ($p_L S_L^{-1}$ ($p_L \ll S_L$)) zeigen einen Gasphase-kontrollierten, Substanzen mit großer Henry-Konstante ($p_L \gg S_L$) einen Wasserphase-kontrollierten Übergang.

Den Diffusionsvorgängen in beiden Teilgrenzschichten überlagern sich die makroskopischen Bewegungen beider Phasen (Wind, Rauhung der Wasseroberfläche, Strömungen). In natürlichen Gewässern (See bis Ozean) ist die mit organischen Substanzen angereicherte Mikrofilmschicht (0–50 μm) als eine weitere wesentliche Grenzschicht für die molekularen Vorgänge zu beachten. Die Zwei-Film-Theorie ist auch für den Austausch Gasphase/kondensierte Wasserphase (Wolkenwasser, Regen) in der Atmosphäre anzuwenden; jedoch ist zu beachten, daß der nicht frei gelöste Anteil in Wasser für einen Austrag durch Diffusion nach dem Zweischichtenmodell nicht zur Verfügung steht.

Neben dem molekularen Austausch zwischen Gasphase/Wasserphase ist der Austrag der Verbindungen durch Gischt (sea spray) und durch die Filmtropfenbildung aus Gasblasen wichtig. Global werden auf diese Weise jährlich $50 \times 10^6 \text{ t}$ organische Substanz als Teil der marinen Aerosolbildung in die untere Troposphäre eingetragen und verweilen dort entsprechend der Aufenthaltszeit der gebildeten Aerosole^[20]. Mit der daran besonders beteiligten Mikrofilmschicht werden neben den Verbindungen mit oberflächenaktiven Eigen-

schaften auch die wenig flüchtigen, schwerlöslichen Organochlorverbindungen, die in ihr angereichert^[102] sind, ausgetragen.

Das reale Verteilungsgleichgewicht zwischen Atmosphäre und Warmwasserschicht im ozeanischen System (0–200 m) läßt sich in Analogie zur Definition der Henry-Konstante nach Gleichung (27) beschreiben. Die Gesamtkonzentration

$$H_{\text{Umwelt}} = c_{\text{Luft}} RT c_{\text{Wasser}}^{-1} \quad (27)$$

einer Verbindung in Luft und Wasser läßt sich in den molekular-dispersen und den gebundenen Anteil φ , φ_L für Luft und φ_W für Wasser, gemäß Gleichung (28) aufteilen. Der

$$H_{\text{Umwelt}} = \frac{(c_{\text{Luft}}(1-\varphi_L) + c_{\text{Luft}}\varphi_L)RT}{c_{\text{Wasser}}(1-\varphi_W) + c_{\text{Wasser}}\varphi_W} \quad (28)$$

molekular-disperse Anteil der Moleküle einer Verbindung ($1-\varphi$) soll die Henry-Konstante erfüllen [Gl. (29)], wobei

$$H_{\text{ideal}} = c_{\text{Luft}}(1-\varphi_L) RT c_{\text{Wasser}}^{-1}(1-\varphi_W) \quad 29$$

$R = 8.134 \text{ [Pa m}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$ und $RT = 2.385 \times 10^3 \text{ [Pa m}^3 \text{ mol}^{-1}]$ bei 293° K . Vorausgesetzt der gebundene Anteil in der Atmosphäre ist der partikelgebundene Anteil $\varphi_L \leq 5\%$, folgt als Vereinfachung unter Umformung Gleichung (30) oder nach Umformung für den gebundenen Anteil in Wasser die Gleichung (31).

$$c_{\text{Luft}} = c_{\text{Wasser}}(1-\varphi_W) H_{\text{ideal}} (RT)^{-1} \quad (30)$$

$$\varphi_W = 1 - H_{\text{Umwelt}} H_{\text{ideal}}^{-1} \quad (31)$$

Für PCB-Kongeneren wurde H_{Umwelt} in guter Näherung experimentell bestimmt (Tabelle 18). H_{ideal} wäre als $p_{\text{(L)}}/S_{\text{H}_2\text{O(L)}}$ für die unterkühlte Schmelze zu berechnen, wobei diese berechnete Werte aber bis zum Faktor 10 höher als die experimentell bestimmten Werte für die Henry-Konstanten der PCB-Kongeneren sind und verfälschen damit jede Aussage über φ_W ^[103]. Werden die experimentellen Werte aus Literaturstelle^[103] in Gleichung (30) eingesetzt, ergeben sich für die Kongeneren der chlorierten Biphenyle (Cl_xB) in Wasser Werte für den gebundenen Anteil φ_W von 50 bis 90%. Das heißt jedoch auch, daß alle Betrachtungen über thermodynamische Gleichgewichte deutlich bezüglich gemessener Konzentration c_{analyt} und wirksamer Konzentration a korrigiert werden müssen. Der klassische Ansatz $a = f c$ enthält in f , dem Korrekturfaktor oder Aktivitätskoeffizienten, Wechselwirkungsanteile, die bisher nur grob abgeschätzt werden können.

Neben der Adsorption von Substanzen aus Wasser an partikulärer Masse (POM) ist die Wechselwirkung (Assoziation, hydrophobe Wechselwirkung) mit der als Huminstoffe oder Gelbstoffe (charakterisiert über ihre Absorption bei 270 nm) nur sehr qualitativ beschriebenen gelösten organischen Masse (dissolved organic matter, DOM) für alle in Wasser schwerlöslichen Verbindungen gleichfalls von tragender Bedeutung^[104, 109, 110]. Wenn auch in den Ozeanen die im Labor gemessene, gegenüber Wasser erhöhte Löslichkeit, besser aber als Einbringung beschrieben, beispielsweise von polychlorierten Biphenylen in solchen Huminstoff-Lösungen keine praktische Bedeutung hat, da die Ozeane noch stark untersättigte Lösungen bezüglich dieser Stoffe sind, ist

jedoch für Gleichgewichtseinstellungen zwischen Atmosphäre und Meerwasser ein so gebundener Anteil nicht verfügbar; er geht in φ_W ein. Ein Erklärung der Abnahme der Gehalte an PCB in der Grundsicht der Atmosphäre über ozeanischem Wasser mit erhöhter Primärproduktion muß diese Wechselwirkungen neben der Adsorption an Oberflächen (Partikelphase) mit berücksichtigen. Die relativen Anteile der Adsorption und der Assoziation an φ_W können noch nicht abgeschätzt werden.

10. Transport in der Hydrosphäre

Daß Wasser Transportmittel und regionaler „Aufenthaltsraum“ für Xenobiotica ist, wurde in besonders augenfälliger Weise durch die in den letzten Jahrzehnten unmittelbar erlebte Verschmutzung nahezu aller Wasserläufe und küstennaher Meeresgebiete deutlich. Ansätze, sich dem Zustand in Stufen zu nähern, der noch vor wenigen Jahrzehnten vorlag, sind meist erste internationale Bemühungen um eine überregionale Umweltsanierung.

10.1. Transportvorgänge in der Hydrosphäre auf Kontinenten

Für industrielle Produktionsstätten auf der ganzen Welt ist die Möglichkeit, Abfälle vollständig oder teilweise über Oberflächenwasser abzuleiten, oftmals eine entscheidende Produktionsvoraussetzung. Neben der Abgabe unerwünschter Stoffe in die Grundsicht der Troposphäre, in den Wind, verwenden alle industriellen Zivilisationen Flüsse als zentrale Austragsrouten für Umweltchemikalien, wenn nicht bereits eine Insellage eine direkte Entsorgung an der Küste möglich macht. Die Notwendigkeit, das Oberflächenwasser auch für andere Zwecke, vornehmlich als Trinkwasser, nutzen zu müssen, hat weltweite Programme zur Abwasserreinigung und damit zur Flußbreinhaltung stark gefördert.

In der Nordhemisphäre werden im Jahr 25 000 km³, in der Südhemisphäre 15 000 km³ Wasser durch Flüsse in die Ozeane zurückgeführt. Mündet ein Fluß, der als Entsorgungsweg genutzt wird, in ein Binnenmeer oder in ein austauscharmes Randmeer, werden die Probleme des Schadstoffeintrags früher als im ozeanischen System erkennbar. Das Kaspische Meer, das Marmarameer mit dem Schwarzen Meer, das Mittelmeer, die Ostsee und selbst die Nordsee, deren Wasser alle drei Jahre mit dem Nordatlantik ausgetauscht wird, sind Beispiel hierfür.

Weniger augenfällig ist der mögliche lokale bis regionale Transport von Xenobiotica in das und durch das Grundwasser^[13, 15, 89]. Je nach den geologischen Vorgaben – abgesehen von Karstgebieten – sinkt Regenwasser 3–5 m pro Jahr ab. Ein Grundwasserstrom kann Geschwindigkeiten von 10^{-4} bis 10^{-6} m s^{-1} erreichen, so daß dabei Transportwege von etwa 4 km pro Jahr zurückgelegt werden. Der Transport im Grundwasser kommt einer Langsam-Sandfiltration bei der Trinkwassergewinnung gleich, d. h. der Transport von Xenobiotica wird stark durch deren Wasserlöslichkeit geprägt. Dem Transport ist eine langsame mikrobiologische Transformation durch die meist methanogenen Mikroorganismen überlagert. So werden beispielsweise die häufig als Grundwasserkontaminanten auftretenden Verbindungen

Trichlorethen (Tri) oder Tetrachlorethen (Per) letztendlich in Vinylchlorid, eine biologisch hochaktive Verbindung^[13], umgewandelt.

Binnenseen in den gemäßigten Klimazonen werden im Frühjahr und Herbst, wenn Oberflächen- und Tiefenwasser annähernd gleiche Temperaturen haben und somit gleich schwer sind, im Regelfall durch Winde bis zum Grund durchmischt; dieser Vorgang wird als Frühlings- und Herbst-Vollzirkulation bezeichnet (dimiktische Seen)^[11]. Diese Vollzirkulation kann bis 100 m und tiefer erfolgen. Im Sommer bildet sich in tieferen Seen (Tiefe mehr als 20 m) dagegen eine stabile Wärmeschichtung aus, die eine Wasserdurchmischung nur in den oberen Schichten (6–10 m) zuläßt. Entsprechend bildet sich ein Gradient für den Eintrag von Chemikalien durch Regen oder trockene Deposition. In polaren bis subpolaren Gebieten findet nur im Sommer eine Durchmischung statt (monomiktisch), sonst liegt die Winterschichtung vor (Wasser von +4 °C am Boden). In den Tropen kommen sowohl momomiktische als auch polymiktische Seen vor, wobei je nach Lage und Tiefe des Sees eine Vollzirkulation durch das kältere Oberflächenwasser im Winter stattfindet; Umwälzungen durch den Wind sind jedoch durchgreifender. Interessant sind in diesem Zusammenhang die jahreszeitlich entsprechend den vorherrschenden Winden wechselnden Umwälzrichtungen des Kaspischen Meers, das real ein See ist.

Diese Umwälzungen regulieren nicht nur den Sauerstofftransport in die Tiefe, sondern auch den Transport anderer, nicht dem Partikeltransport unterliegender Verbindungen in tiefere Bereiche.

10.2. Transportvorgänge im ozeanischen Bereich

In der kontinentalen bis globalen Dimension haben die Oberflächenströme der Meere (Abb. 11) Transportfunktionen, die in bezug auf den Massendurchsatz (Tabelle 14), die Transportentfernungen und die Transportgeschwindigkeit den Durchmischungsvorgängen in der Troposphäre am ähnlichsten sind. Die mittleren Stromgeschwindigkeiten liegen bei 0.4 bis 1.5 ms⁻¹ mit Spitzen von 2.0 ms⁻¹. Für eine mittlere Geschwindigkeit von 0.8 ms⁻¹ ergibt sich eine Strecke von ca. 2000 km pro Monat. Diese Strecke kann sich durch Mäander in der linearen Richtung stark verkürzen. In

der Tiefsee erreichen die Strömungsgeschwindigkeiten durchschnittliche Werte von 0.01 bis 0.02 ms⁻¹^[11,12], so daß in einem Jahr 300 km zurückgelegt werden können. Demnach ist Wasser, das 1950 in der Antarktis abgesunken ist, bis heute ca. 12 000 km weit gewandert. Die etwa 9000 km von der Antarktis bis zum Äquator sind in diesem Zeitraum als südantlantische Bodenströmung zurückgelegt worden.

Die Großgliederung der Oberflächenströme in allen Ozeanen ist durch globale Kreisströme gekennzeichnet^[24], die für den Ausgleich in der Massen- und Energiebilanz sorgen. Sie werden in der Südhemisphäre im Antarktischen Ozean durch die tiefreichende zirkumpolare, nach Osten fließende Westwinddrift ergänzt. Die Antarktische Westwinddrift zweigt im Westen von Südamerika (Humboldt-Strom), Südafrika (Benguela-Strom) und Australien (Westaustralischer Strom) kalte Meeresströmungen nach Norden ab (Abb. 11). Auf diese Weise wird das Oberflächenwasser der Ozeane ausgetauscht.

Die Feingliederung der Oberflächenströme in den Weltmeeren weist äquatorüberquerende Stromzweige auf. Der nach Westen laufende Südäquatorialstrom im Südatlantik zweigt vor dem südamerikanischen Kontinent als Guayana-Strom nach Norden ab, dessen Wassermassen schließlich über den Golf von Mexico in den Golfstrom münden. Auftriebswasser an den Westseiten der Kontinente führt zum Eintrag von Wassermassen, die am Xenobiotica-transport noch gar nicht oder lange nicht mehr beteiligt waren.

Treffen Oberflächenströme aufeinander, können die Wassermassen nur in die Tiefe ausweichen. Solche sogenannten Konvergenzen bilden relativ scharfe Grenzen für die Gliederung der Wassermassen in den Weltmeeren, die bei der Antarktischen Konvergenz im Südatlantik sogar eine eindeutige Artengrenze für Plankton und Fische ist. Diese absinkenden Wassermassen nehmen den an der Meeresoberfläche erfolgten Eintrag von Xenobiotica mit in die Tiefe. Diese Wasserschichtungen in der Tiefsee müssen in einer Diskussion des globalen Xenobiotica-transportes miteinbezogen werden, auch wenn sich die Abläufe innerhalb von Dekaden vollziehen. So konnte in der Wassersäule vor den Bermudas das erwartete Hexachlorcyclohexan-Muster in der aus der Südhemisphäre stammenden Wasserschicht nachgewiesen werden^[67, 102].

Auseinanderlaufende Oberflächenströme ziehen Wasser aus tieferen Schichten nach oben (Divergenzen). Dieses Was-

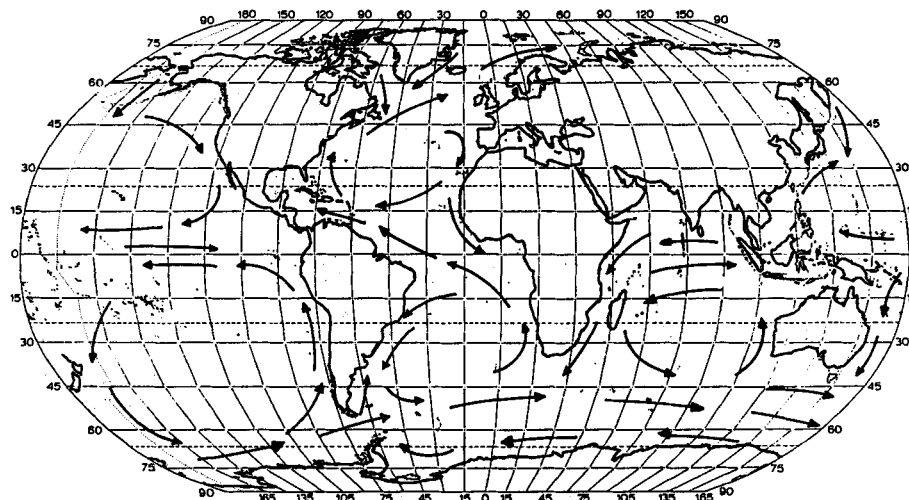


Abb. 11. Strömungen an der Oberfläche der Ozeane. Das globale Windsystem und die Notwendigkeiten des Massen- und Dichteausgleichs prägen die Meeresströmungen an der Oberfläche. Der in den Brasilstrom übergehende Süd-Äquatorialstrom bringt im Atlantik Oberflächenwasser aus der Südhemisphäre nach Norden. Die an der Westküste der Kontinente nach Westen fließenden Oberflächenströme ziehen kaltes und nährstoffreiches Wasser aus tieferen Schichten nach oben. Oberflächenwasser sinkt bevorzugt an den Polen ab.

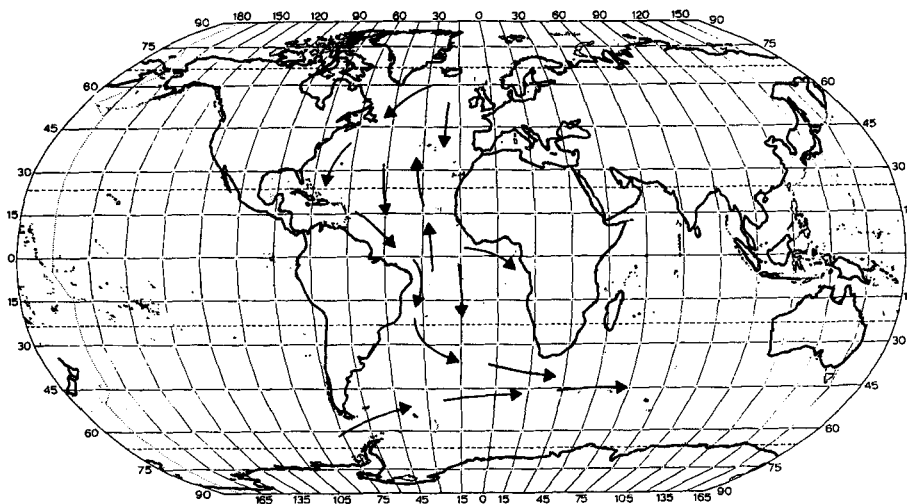


Abb. 12. Schema des Flusses von arktischem und antarktischem Bodenwasser in Tiefen von über 4000 m. Die zirkumpolare bis in das Bodenwasser reichende antarktische Westwinddrift speist nach Norden fließende Wassermassen, die im Atlantischen Ozean bis 45° nördliche Breite reichen.

ser ist im Vergleich kälter und nährstoffreicher. Die durch die Faktoren Licht und Phosphatgehalt im Wasser regulierte Primärproduktion mit nachfolgenden trophischen Ebenen nimmt zu.

Das an den beiden Polen absinkende Oberflächenwasser bildet ozeanische Tiefenströme, die weit über den Äquator hinausfließen. In der Tiefsee des ozeanischen Systems der Südhemisphäre strömt Bodenwasser antarktischen Ursprungs nach Norden (Abb. 12), während aus dem Nordpolarmeer das darüberliegende Wasser nach Süden fließt (Abb. 13). Wasser aus dem Nordpolarmeer erreicht auf diese Weise den Indischen und den Pazifischen Ozean^[24, 112]. Der interozeanische Austausch an der Oberfläche wird durch eine komplexe Schichtung von Tiefenströmen ergänzt. Globale Dimensionen hat der Austausch des ozeanischen Bodenwassers, der nordwärts gerichtet aus der etwa 4000 bis 5000 m tief reichenden antarktischen Westwinddrift gespeist wird.

ren Troposphäre resultieren, können zu einem drastischen Verstärkereffekt im globalen ozeanischen System führen.

Der Transport der Xenobiotica in die Tiefsee läuft global neben dem Absinken der Wassermassen bevorzugt an den Polen über einen weiteren Mechanismus: den organischen fall-out im Meer, den Detritus^[12]. Ausgeschiedene Stoffwechselprodukte, Exoskelette und jedes abgestorbene Lebewesen – von der einzelligen Blaualge bis zum Blauwal – sinken in die Tiefe. Die Verwertung des organischen Materials als Nahrung für andere Lebewesen bei diesem Absinken bedeutet in unserem Zusammenhang, daß mehrere biotische Kreisläufe ineinander übergehen, die den Transport in die Tiefe lediglich verzögern, zugleich aber auch, daß sich stabile Verbindungen in der lokal nächstunteren trophischen Ebene anreichern^[114]. Dieser Transport kann dem Partikelaustrag aus der Atmosphäre gleichgesetzt werden und wird ähnliche Wechselwirkungen mit den Xenobiotica aufweisen. Bezogen

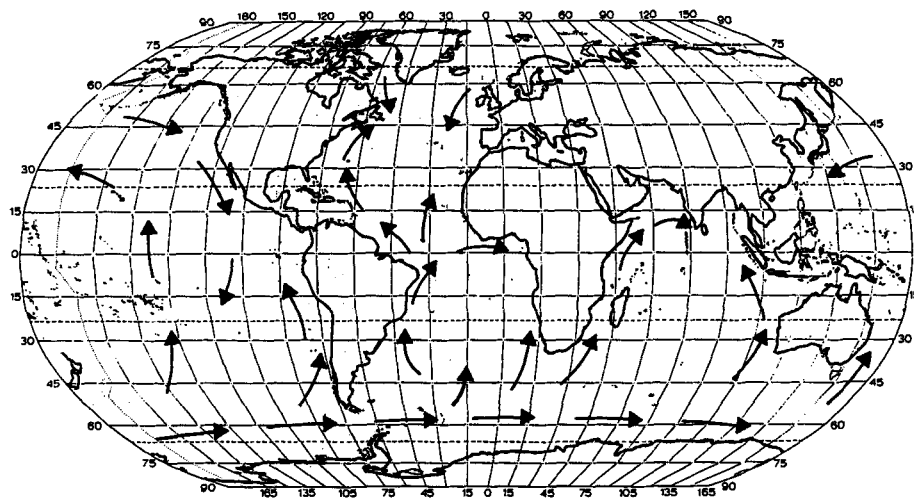


Abb. 13. Schema des Flusses von arktischem Tiefenwasser in ca. 2000 m Tiefe im Atlantischen Ozean. Wasser arktischen Ursprungs dringt bis in den südlichen Indischen Ozean vor. Es werden Fließgeschwindigkeiten von 10–15 cm s⁻¹ entsprechend 60–90 km d⁻¹ erreicht.

Das empfindliche Gleichgewicht der Tiefenströme in Abhängigkeit von Änderungen der stark windgeprägten Oberflächenströme wurde kürzlich modelliert^[113]. Kleine Veränderungen in dem System der Luftströmungen, die aus geringen klimatischen Änderungen in der unteren

auf den Wassertransport ist dieser Weg als rasant anzusehen: die mittlere Meerestiefe von ca. 4000 m ist in wenigen Tagen bis Wochen überwunden. Eintragsschübe organischer Substanzen entstehen durch abgestorbene absinkende Algentepiche^[114]. Im ozeanischen Bereich liegt die reale Sedimenta-

tion als Zuwachs der Ablagerung am Meeresboden gemessen bei 1–4 mm pro 1000 Jahre.

11. Transport in der Biosphäre

Der Massenfluß an Biophase im ozeanischen System, betrachtet als vom Wasserfluß in erster Näherung unabhängiges, mobiles Umweltkompartiment, wird oft überschätzt. Im Mittel liegt die Primärproduktion im Meer bei $0.01\text{--}0.03\text{ kg m}^{-2}\text{a}^{-1}$, auf dem Land ist sie im Mittel 50–200mal größer. Allein in den nomadisch beweideten Wüstenregionen geht man von einer Primärproduktion von 1 kg m^{-2} pro Jahr aus. Bei dem Durchsatz der biologischen Produktivität in den marinen Nahrungsebenen bleiben jeweils nur 10–20 % in jeder Ebene erhalten ^[114].

Während die Primärproduktion des Phytoplanktons im Meer pro Jahr ca. $200 \times 10^9\text{ t}$ entsprechend $12\text{--}20 \times 10^9\text{ t}$ biologisch gebundenem Kohlenstoff beträgt, werden daraus nur noch $10\text{--}20 \times 10^9\text{ t}$ Zooplankton. Diese Umsätze sind in den Ozeanen räumlich und zeitlich sehr ungleich verteilt. In der dritten oder vierten trophischen Stufe, den Fischen, bleiben davon noch $0.2\text{--}1.5 \times 10^9\text{ t}$ pro Jahr übrig. Ein maximaler Weltfischfang von $0.1 \times 10^9\text{ t}$ pro Jahr gilt als langfristig notwendige Grenze, wobei der derzeitige Fischfang mit $0.07 \times 10^9\text{ t}$ (Tabelle 22) der langfristigen maximalen Entnahme bereits sehr nahe ist.

Tabelle 22. Weltweiter Fang von Meeresfischen in 10^6 t Frischgewicht pro Jahr [29] [a].

Jahr	Fang [10^6 t]	Jahr	Fang [10^6 t]
1950–54	24.7	1970–74	67.9
1955–59	32.2	1975–79	72.1
1960–64	46.2	1980–84	75.0
1965–69	59.5	1986	76.0

[a] Verwendung der Fische (1982): direkter Verkauf 18 %, Gefrierfisch 22 %, Dosenfisch 13 %, getrockneter, gesalzener Fisch 14 %, Seife, Fischmehl, Pharmazeutika 33 %.

Für die Akkumulation von persistenten Chemikalien bedeutet die Abnahme des Massenflusses um den Faktor 10 in jeder trophischen Ebene eine entsprechende Anreicherung, da ein Abbau dieser Verbindungen unter Energieerzeugung nicht oder nur begrenzt stattfindet. In spezifischen Fällen kann die Belastung von standorttreuen Räubern (Barsche, Falken), die sich von Tieren mit einer starken Wandertendenz (pelagische Fische, Zugvögel) ernähren, aus diesem Ferneintrag unabhängig vom sonstigen Umwelttransport der Xenobiotica in den Standort hinein resultieren.

Der Transport von Xenobiotica in der Biosphäre hat unter dem Aspekt des globalen Massenflusses somit eine geringere Bedeutung als die vorgehend diskutierten Flüsse in der Atmosphäre und der Hydrosphäre. Seine Bedeutung liegt eindeutig auf der Seite der möglichen oder realen biologischen Effekte von Umweltchemikalien. Das Phänomen der Nahrungsketten ist grundlegend für die Biosphäre; mit ihnen ist entsprechend den molekularen Eigenschaften der Xenobiotica auch deren Transport verbunden. Die Bioakkumulation und die Biomagnifikation stabiler Verbindungen (Persistenz) in Nahrungsketten muß neben akut toxischen Effekten langfristig als eindeutig negative Eigenschaft einer Um-

weltchemikalie angesehen werden ^[115]. Jede Alge, die aus dem sie umgebenden Wasser stabile, stark lipophile Verbindungen angereichert hat (z.B. PCB, DDT-Gruppe), gibt diese Substanzen bei Aufnahme durch das Zooplankton oder einen Fisch, der Planktonfiltrierer ist, weiter. Das Phänomen der Nahrungskaskaden im ozeanischen Bereich mit aktiver Tag/Nacht-Bewegung ganzer Tierpopulationen ist gleichfalls Transport in und durch die Biosphäre. Da für die Tiefseefauna seit Beginn der Evolution der Nachschub organischer Verbindungen durch Eintrag aus den darüberliegenden Wasserschichten erfolgt, ist eine drastische Anreicherung stabiler Umweltchemikalien in der Biophase, beispielsweise in Fischen, aus diesem Lebensraum zwangsläufig und nur scheinbar überraschend (Tabelle 11) ^[158]. Das gleiche Phänomen gilt für Meeressäuger, die am Ende der Nahrungskette stehen ^[115, 116].

Zum Transport in der Biophase zählt auch der globale Fischfang, der sich seit 1980 bei ca. 75 Millionen t Fisch eingependelt hat. Rund 25 Millionen t werden davon als sogenannter Industriefisch nicht direkt verzehrt (Tabelle 22). Bevölkerungsgruppen, deren Nahrung vorwiegend aus Fisch und Meeressäugern besteht, sind vom Transport der Xenobiotica in der Biosphäre am unmittelbarsten betroffen.

Ein weiterer Transportvorgang, der zwar jeweils nur in einzelnen Individuen, dafür aber als grundlegendes Problem global und ohne Möglichkeiten des Eingreifens durch den Menschen auftritt, ist der Übergang eines Teils der Belastung im Körper durch persistente lipophile Xenobiotica von der Mutter auf den Fötus. Dieser Vorgang gilt sowohl für Meeressäuger wie Robben und Delphine als auch für den Menschen ^[117]. Der Übertrag von persistenten lipophilen Verbindungen, unter anderem von Hexachlorbenzol, von in 2,4,5-Stellungen substituierten PCB-Kongenere und 2,3,7,8-substituierten chlorierten Dibenzo-*p*-dioxine und Dibenzo-furane, wird bei den Säugern und dem Menschen in der Stillphase fortgesetzt ^[150]. Das gleiche Phänomen der Abgabe der Körperbelastung mit akkumulierten, persistenten Xenobiotica wurde bei der Bildung des Rogens und des Samens bei Krebstieren und Fischen festgestellt.

Wieweit hiermit langfristig und irreparabel an einer der schwächsten Stellen der Fortpflanzung und damit der Erhaltung einer Art eingegriffen wird, kann zur Zeit nur diskutiert werden. Die Auswirkungen sind keinesfalls als unwesentlich zu bewerten. Besonders die Meeressäuger sind von diesem Problem betroffen, da sie nahezu alle als Räuber am Ende einer langen Nahrungskette stehen. Für Meeressäuger ist eine Änderung der Nahrungsaufnahme oder eine Begrenzung der Stillperiode nicht umsetzbar, wie es beim Menschen grundsätzlich möglich wäre oder ist.

12. Ausblick

Die globale Allgegenwart vieler anthropogener Chemikalien ist in den letzten 50 Jahren Realität geworden. Die modernen Methoden der organischen Spurenanalyse haben bei konsequenter Anwendung die Anreicherung, Trennung und Detektion der in extremer Verdünnung vorliegenden komplexen Gemische organischer Verbindungen in der Umwelt sichtbar gemacht, aber diese nicht geschaffen, auch wenn man solche Aussagen oft in naiver Verdrängung des Sachverhalts – auch in Diskussionen unter Chemikern – vernimmt.

Vor dem Hintergrund der vielfältigen Möglichkeiten des globalen Massentransports in der Atmosphäre und im ozeanischen System ist es geradezu zwangsläufig, daß sich bestimmte Chemikalien, die man umweltchemische Leitchemikalien nennen kann, weltweit nachweisen lassen und sich in Optimierung thermodynamischer Vorgaben in definierten Umweltbereichen anreichern. Dies erfolgt, obwohl Anwendung und Ausbreitung in vielen Fällen erst vor 40 oder weniger Jahren begonnen haben, der Einsatz der Chemikalien regional beschränkt war und obwohl viele von ihnen im Gegensatz zu den Pestiziden nie bewußt in die Umwelt eingebracht wurden.

Selbst der mikrobiologische Abbau, der als Gegenpol zur Biosynthese für den Erhalt des Kohlenstoffkreislaufs seit Beginn der Evolution gesorgt hat, zeigt die Grenzen seiner Möglichkeiten auf: sonst hätten die Weltmeere nicht in wenigen Jahrzehnten leicht nachweisbare Mengen eines komplexen Musters von Xenobiotica akkumulieren können.

Die Chemie und damit der Chemiker ist gefordert, die globale Präsenz der von ihm direkt oder indirekt geschaffenen Verbindungen stets im Auge zu behalten, und er sollte sich bemühen, daß langfristig umweltgerechte Produkte produziert werden. Die Evolution hat es vermieden, chemische Verbindungen zu erfinden, deren Rücklauf in die Grundbausteine H_2O , CO_2 , H_2S , HCl , NH_3 etc. nicht möglich war, denn jede Biosynthese einer Verbindung schließt deren Bioabbau ein. Die Natur der Lehrmeister der Chemiker? Sie war es in der Vergangenheit, sie muß es wieder sein. Der Chemiker versteht und spricht die Sprachen der Moleküle. Die Umweltchemie ist ein neues Kapitel der Naturstoffchemie; Umweltchemie erfordert aber auch ein Fragen, ob das Machbare, das vordergründig wirtschaftlich Erfolgreiche, global und damit langfristig immer zu verantworten ist^[1-18].

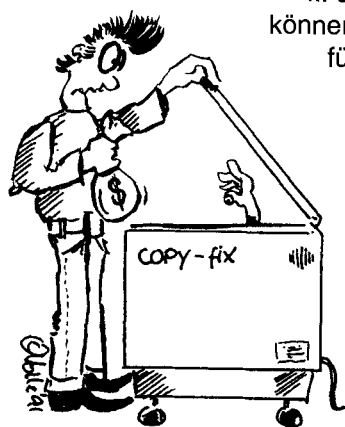
Eingegangen am 14. März 1991 [A 863]

- [1] H. B. Singh, *Nature* **1976**, 264, 428–429; B. Dimitriadis, B. W. Gay, R. R. Arnsts, R. L. Seila, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1983**, 33, 575–587; S. R. Wilson, P.-J. Crutzen, G. Schuster, D. W. T. Griffith, G. Helag, *Nature* **1988**, 334, 689–691.
- [2] R. G. Prinn in *The Changing Atmosphere* (Hrsg.: F. S. Rowland, A. S. A. Isaksen), Dahlem Workshop Reports, Wiley, Chichester, **1988**, S. 33–48.
- [3] *Benzol, Stoffbericht Nr. 24* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe), VCH, Weinheim, **1988**; *Nicht-limitierte Automobil-Abgaskomponenten*, Projektbericht der Volkswagen AG, Wolfsburg, **1988**.
- [4] *PCBs and the Environment, Vol. I; II; III* (Hrsg.: J. S. Waid), CRC Press, Boca Raton, USA, **1986**; K. Ballschmiter in *Analytiker Taschenbuch, Bd. 7* (Hrsg.: W. Fresenius, H. Günzler, W. Huber, H. Kelker, I. Lüderwald, G. Tölg, H. Wisser), Springer, Berlin, **1988**, S. 393–432.
- [5] M. Ono, N. Kannan, T. Wakimoto, R. Tatsukawa, *Mar. Pollut. Bull.* **1987**, 18, 640–643; C. Rappe, L. O. Kjeller, P. Bruckmann, K. H. Hackhe, *Chemosphere* **1988**, 17, 3–20; B. D. Aitzer, R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 1396–1401; R. M. Smith, P. W. O'Keefe, K. M. Aldons, H. Valente, S. P. Connor, R. J. Donnelly, *ibid.* **1990**, 24, 1502–1506; D. Broman, C. Näf, Y. Zebühr, *ibid.* **1991**, 25, 1841–1850.
- [6] S. Hamm, G. Helas, P. Warneck, *Geophys. Res. Lett.* **1984**, 11, 1207–1210.
- [7] S. A. Penkett in *Atmospheric Chemistry* (Hrsg.: E. D. Goldberg), Springer, Berlin, **1982**, S. 329–355; *Interchange of Pollutants between the Atmosphere and the Oceans* (Reports and Studies Nr. 23, World Meteorological Organization (GESAMP)), Genf, **1985**; T. J. Class, R. Kohnle, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1986**, 15, 427–436; *Chloroform, BUA-Stoffbericht 1* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), VCH, Weinheim, **1985**; T. J. Class, K. Ballschmiter, *J. Atmos. Chem.* **1988**, 6, 35–46; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 40–41; B. Walter, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1991**, 341, 564–566; *ibid.* **1992**, 342, im Druck.
- [8] *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Teil I, 2* (Hrsg.: H. J. Suffet), Wiley, New York, **1977**.
- [9] W. Brock Nealy, G. E. Blau, *Environmental Exposure from Chemicals, Vol. I, II*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1985**.
- [10] *Atmosphärische Spurenstoffe und physikalisch-chemisches Verhalten* (Hrsg.: K. H. Becker, J. Löbel), Springer, Berlin, **1985**.
- [11] *The Handbook of Environmental Chemistry The Natural Environment and the Biogeochemical Cycles, Vol. 1, Part A–E* (Hrsg.: O. Hutzinger), Springer, Berlin, **1980–1990**; *Reactions and Processes, Vol. 2, Part A*, Springer, Berlin, **1980**.
- [12] *Pollutant Transfer and Transport in the Sea, Vol. I, II* (Hrsg.: G. Kullenberg), CRC Press, Boca Raton, USA, **1982**.
- [13] a) *Halogenorganische Verbindungen (HOV) in Wässern* (HOV-Studie) (Hrsg.: Fachgruppe Wasserchemie, Gesellschaft Deutscher Chemiker), **1987**; b) *Vinylchlorid (Chlorethen), BUA-Stoffbericht 35* (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), VCH, Weinheim, **1989**.
- [14] *Sources and Fates of Aquatic Pollutants* (Hrsg.: R. A. Hites, S. J. Eisenreich), Am. Chem. Soc., Washington, **1987**.
- [15] *Der Stofftransport im Grundwasser und die Wasserschutzgebietsrichtlinie W 101* (Hrsg.: Umweltbundesamt), E. Schmidt, Berlin, **1985**.
- [16] A. E. Gill, *Atmosphere-Ocean Dynamics*, Academic, Orlando, **1982**.
- [17] H. Reuter, *Die Wissenschaft vom Wetter*, Springer, Berlin, **1978**.
- [18] G. H. Liljequist, K. Cehak, *Allgemeine Meteorologie*, 2. Aufl., Vieweg, Braunschweig, **1979**.
- [19] E. Heyer, *Witterung und Klima*, Teubner, Leipzig, **1977**.
- [20] S. Hastenrath, *Climate and Circulation of the Tropics*, Reidel, Dordrecht, **1985**.
- [21] H. G. Gierloft-Emden, *Geographie des Meeres – Ozeane und Küsten, Teil 1*, de Gruyter, Berlin, S. 603–680.
- [22] J. Blüthgen, W. Weischet, *Allgemeine Klimageographie*, de Gruyter, Berlin, **1980**.
- [23] L. Hasse, F. Dobson, *Introductory Physics of the Atmosphere and the Oceans*, Riedel, Dordrecht, **1986**.
- [24] G. Dietrich, K. Kalle, W. Kraus, G. Siedler, *Allgemeine Meereskunde*, 3. Aufl., Bornträger, Berlin, **1975**.
- [25] *Modeling the Fate of Chemicals in the Aquatic Environment* (Hrsg.: K. L. Dickson, A. W. Maki, J. Cairns, Jr.), Ann Arbor Science, Ann Arbor, **1982**.
- [26] *Environmental Modeling for Priority Setting among Existing Chemicals* (Proceedings, Workshop 11–13.11.1985; Hrsg.: GSF – Projektgruppe Umweltgefährdungspotentiale von Chemikalien), Landsberg, **1985**; Y. Cohen, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 538–544.
- [27] P. Kirschmer, A. Gerlach, *LIS-Ber. 87, Immissionsmessungen von Chlorkohlenwasserstoffen*, Essen, **1989**; B. Güthner, T. J. Class, K. Ballschmiter, *Mikrochim. Acta* **1990**, 21–27; H. Frank, W. Frank, H. J. C. Neves, R. Englert, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 678–683.
- [28] Einen einfach zugänglichen und sehr umfassenden Überblick über die globale Chemieproduktion geben die jährlichen Übersichten in *Chemical and Engineering News* (C & EN) der Am. Chem. Soc. Teilweise werden die Produktionsziffern der letzten zehn Jahre für Stoffgruppen aber auch für Einzelverbindungen (z.B. F11, F12, F22, 1,1,1-Trichlorethan, Tetrachlorethen) aufgeführt (C & EN, 24. Juni 1991, S. 28–81). Für die Bundesrepublik Deutschland enthalten die *Stoffberichte* des Beratergremiums Umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker die zum Zeitpunkt des Erscheinens des jeweiligen Stoffberichts aktuellen Zahlen der Produktion und des Eintrags in die Umwelt. Diese Zahlen lassen sich für andere Industriestandorte mit ausreichender Sicherheit hochrechnen, wenn dies auch oft eher zu niedrige Werte ergibt, da die Umweltschutzaufgaben selten einen höheren Standard als in Deutschland haben. Bisher sind „Stoffberichte“ für über 80 umweltrelevante Verbindungen bei VCH, Weinheim, erschienen. Die Reihe wird laufend vervollständigt.
- [29] *Environmental Data Report*, 2. Aufl. 1989/90 (Hrsg.: United Nations Environment Programme (UNEP)) Blackwell, Oxford, **1989**. Diese in zweijähriger Abfolge geplanten Berichte enthalten eine Fülle regionaler und globaler Daten zur Situation einer sich wandelnden Umwelt. Eine kritische Würdigung der aufgenommenen Daten wird angestrebt.
- [30] C. R. Krishnamurti, T. S. S. Dikshith in *Biodegradation of Pesticides* (Hrsg.: F. Matsumura, C. R. Krishnamurti), Plenum, New York, **1982**, S. 257–301.
- [31] H. Hoerschelmann, K. Polzhofer, K. Figge, K. Ballschmiter, *Environ. Pollut.* **1979**, 247–269.
- [32] K. Ballschmiter, M. Zell, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1980**, 8, 15–35; M. Zell, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, 304, 337–349; K. Ballschmiter, H. Buchert, S. Bihler, M. Zell, *ibid.* **1981**, 306, 323–339.
- [33] E. Bacci, D. Calamari, C. Gaggi, C. Biney, S. Focardi, M. Morosini, *Chemosphere* **1986**, 15, 747–754; *ibid.* **1988**, 17, 693–702; S. Paterson, D. Mackay, E. Bacci, D. Calamari, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 886–871; G. Erikson, S. Jensen, H. Kylin, W. Strachan, *Nature* **1989**, 341, 42–44.
- [34] H. Buchert, S. Bihler, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1982**, 313, 1–20; J. M. Czuczwa, R. A. Hites, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 195–200.
- [35] J. C. Colombo, M. F. Khalil, M. Arnac, A. C. Horth, J. A. Catoggio, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 498–505.
- [36] T. J. Leiker, C. E. Rotard, C. R. Barnes, W. E. Pereira, *Chemosphere* **1991**, 23, 817–830.

- [37] K. Ballschmiter, H. Buchert, C. Scholz, M. Zell, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1983**, 316, 242–246.
- [38] T. J. Class, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1986**, 15, 413–427; *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1987**, 327, 198–204; T. Wiedmann, Diplomarbeit, Ulm, **1989**.
- [39] Yu Lu, M. A. K. Khalil, *Chemosphere* **1991**, 23, 397–444.
- [40] V. Patt, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 633–667; C. C. Felton, I. C. Sheppard, M. J. Campbell, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 24, 1841–1847.
- [41] F. L. Eisele, D. J. Tanner, *J. Geophys. Res.* **1991**, 96, 9295–9308.
- [42] P. J. Crutzen in *Atmospheric Chemistry* (Hrsg.: E. D. Goldberg), Springer, Berlin, **1982**, S. 313–328; P. Fabian, *Atmosphäre und Umwelt, Chemische Prozesse, menschliche Eingriffe*, 3. Aufl., Springer, Berlin, **1989**; B. J. Finlayson-Pitts, I. W. Pitts, Jr., *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*, Wiley, New York, **1986**, S. 93–208, 589–644; J. H. Seinfeld, *Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution*, J. Wiley, New York, **1986**, S. 111–194; R. Prinn, D. Cunnolds, R. Rasmussen, P. Simmonds, F. Alyea, A. Crawford, P. Fraser, R. Rosen, *Science* **1987**, 238, 945–950; I. S. A. Isaksen in *The Changing Atmosphere* (Hrsg.: F. S. Rowland, I. S. A. Isaksen), Wiley, New York, **1988**, S. 141–157; R. I. Cicerone *ibid.*, S. 49–61; M. A. K. Khalil, R. A. Rasmussen, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 549–553; *Chemosphere* **1990**, 20, 227; G. Mégie, *Ozon – Atmosphäre aus dem Gleichgewicht*, Springer, Berlin, **1991**.
- [43] H. G. Wagner, R. Zellner, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 707; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, 18, 663; T. E. Graedel, *Chemical Compounds in the Atmosphere*, Academic, New York, **1978**; T. Mill in *The Handbook of Environmental Chemistry, Reactions and Processes, Vol. 2, Part A* (Hrsg.: O. Hutzinger), Springer, Berlin, **1980**, S. 77–105; H. Niki in *Atmospheric Chemistry* (Hrsg.: E. D. Goldberg), Springer, Berlin, **1982**, S. 301–312; R. Atkinson, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 69–201; *Environ. Toxicol. Chem.* **1988**, 7, 435–442; S. Harekeyama, H. Akimoto, N. Washida, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1884–1890; D. Grosjean, *ibid.* **1989**, 23, 1506–1514.
- [44] *Umweltbereich Luft* (Hrsg.: Fonds der Chemischen Industrie), Verband der Chemischen Industrie, Frankfurt/Main, **1987**.
- [45] B. Jansson, R. Vaz, G. Blomquist, S. Jensen, M. Olsson, *Chemosphere* **1979**, 8, 181; M. Zell, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, 300, 387–402.
- [46] D. J. Hucknall, *Chemistry of Hydrocarbon Combustion*, Chapman and Hall, London, **1985**, S. 129–326.
- [47] G. Bonse, M. Metzler, *Biotransformationen organischer Fremdstoffe*, Thieme, Stuttgart, **1978**; C. M. Menzie in *The Handbook of Environmental Chemistry – Reactions and Processes Vol. 2, Part A* (Hrsg.: O. Hutzinger), Springer, Berlin, **1980**, S. 247–302; *Microbial Degradation of Xenobiotics and Recalcitrant Compounds* (Hrsg.: T. Leisinger, A. M. Look, R. Hutter, J. Nüesch), Academic, London, **1981**; *Microbial Degradation of Organic Compounds* (Hrsg.: D. T. Gibson), Dekker, New York, **1984**; *Pesticide Transformation Products: Fate and Significance in the Environment* (Hrsg.: L. Somasundaram, J. R. Coats), Am. Chem. Soc., Washington, **1991**.
- [48] K. Ballschmiter, C. Scholz, *Chemosphere* **1980**, 9, 457–467.
- [49] K. Ballschmiter, C. Unglert, H. J. Neu, *Chemosphere* **1977**, 6, 51–56; K. Furakawa in *Biodegradation and Detoxification of Environmental Pollutants* (Hrsg.: A. M. Chakrabarty), CRC Press, Boca Raton, USA, **1982**, S. 33–57; S. Dmochewitz, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1988**, 17, 111–121.
- [50] *Halogenated biphenyls, terphenyls, naphthalenes, dibenzodioxins and related products – Topics in environmental health* (Hrsg.: R. D. Kimbrough, A. A. Jensen), Elsevier, Amsterdam, **1989**.
- [51] D. Calamari, Universität Mailand, persönliche Mitteilung, **1991**.
- [52] C. C. Travis, J. W. Dennison, A. D. Arms, *Chemosphere* **1987**, 16, 117–125.
- [53] D. Mackay, *Environ. Sci. Technol.* **1979**, 13, 1218; D. Mackay, S. Paterson, B. Cheung, E. B. Neely, *Chemosphere* **1985**, 14, 335–374; D. Mackay, S. Paterson, *Environ. Sci. Technol.* **1986**, 20, 810–816; *ibid.* **1991**, 25, 427–436.
- [54] A. Leo, C. J. Hansch, D. Elkins, *Chem. Rev.* **1971**, 71, 525; P. J. McCall, D. A. Laskowski, R. L. Swann, H. I. Dishburger, *Residue Rev.* **1983**, 85, 231–244; S. J. Eisenreich, G. J. Hollod, R. C. Johnson in *Atmospheric Pollutants in Natural Waters* (Hrsg.: S. J. Eisenreich), Ann Arbor Science, Ann Arbor, **1981**, S. 425–444; A. W. Andren, J. W. Strand, *ibid.* **1981**, S. 459–480.
- [55] W. E. Cotham, T. F. Bidleman, *Chemosphere* **1991**, 22, 165–188.
- [56] *Concentrations of industrial organic chemicals measured in the environment: The influence of physico-chemical properties, tonnage and use pattern*, (Technical Report 29, Hrsg.: European Chemical Industry Ecology and Toxicology Centre (ECETOC)), Brussels, **1988**.
- [57] K. Ballschmiter, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **1979**, 27, 542–546; *ibid.* **1985**, 33, 206–208; *Wiss. Fortschr.* **1987**, 637, 111–113; K. Ballschmiter in [13a], S. 394–403; K. Ballschmiter, M. Zell, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1980**, 15–35; M. Zell, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1980**, 300, 387–402; *ibid.* **1980**, 304, 337–349; K. Ballschmiter, H. Buchert, S. Bihler, M. Zell, *ibid.* **1981**, 306, 323–339; K. Ballschmiter, C. Scholz, H. Buchert, M. Zell, K. Figge, K. Polzhofer, H. Hoerschmann, *ibid.* **1981**, 309, 1–7; H. Buchert, S. Bihler, P. Schott, H. P. Röper, H.-J. Pachur, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1981**, 10, 945–956; H. Buchert, S. Bihler, K. Ballschmiter, *ibid.* **1982**, 313, 1–20; K. Ballschmiter, H. Buchert, C. Scholz, M. Zell, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1983**, 316, 242–246; P. Kirschner, K. Ballschmiter, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1983**, 14, 275–284; P. Kirschner, U. Reuter, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1983**, 12, 225–230; T. Class, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1986**, 325, 1–7; *ibid.* **1987**, 327, 198–204; R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1987**, 16, 2497–2513; W. Krämer, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 330, 524–526; H. Buchert, T. Class, K. Ballschmiter, *ibid.* **1989**, 333, 211–217; R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *ibid.* **1990**, 336, 193–200.
- [58] W. Krämer, H. Buchert, U. Reuter, M. Biscoito, D. G. Maul, G. Le Grand, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1984**, 13, 1255–1267.
- [59] P. Fabian, D. Gönner, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1984**, 319, 890–897.
- [60] R. H. Gammon, J. Cline, D. Wisegarver, *J. Geophys. Res.* **1982**, 87, 9441–9454.
- [61] R. I. Hunter-Smith, P. W. Balls, P. S. Liss, *Tellus Ser. B* **1983**, 35, 170–176; T. J. Class, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1986**, 15, 413–427; *Tetrachlormethan, BUA-Stoffbericht 45*, (Hrsg.: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Beratergremium für umweltrelevante Altstoffe (BUA)), VCH, Weinheim, **1990**.
- [62] T. J. Class, K. Ballschmiter, *J. Atmos. Chem.* **1988**, 6, 35–46.
- [63] H. D. Holland, *The Chemistry of the Atmosphere and Oceans*, Wiley, New York, **1978**, S. 56–80.
- [64] *Vorsorge zum Schutz der Erdatmosphäre*, 3. Aufl. (Hrsg.: Der Deutsche Bundestag, Enquete Kommission), Economica, Bonn, **1990**; F. S. Rowland, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 622–628; S. A. Penkett, *ibid.* **1991**, 25, 631–635; G. Mégie, *Ozon – Atmosphäre aus dem Gleichgewicht*, Springer, Berlin, **1991**.
- [65] *Lehrbuch der Ökologischen Chemie*, (Hrsg.: F. Korte), Thieme, Stuttgart, **1987**, S. 25–34, 104–140.
- [66] R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1990**, 336, 193–200; K. Ballschmiter, R. Wittlinger, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1103–1111.
- [67] R. Fischer, W. Krämer, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1991**, 23, 889–900.
- [68] J. Schreitmüller, K. Ballschmiter, unveröffentlichte Ergebnisse, DFG-Projekt Ba 371/11-2.
- [69] C. E. Junge in *Fate of Pollutants in the Air and Water Environments, Part I* (Hrsg.: I. H. Suffet), Wiley, New York, **1977**, S. 7–26; G. Czeplak, C. E. Junge, *Adv. Geophys. Res.* **1974**, 18, 57–72.
- [70] J. E. Baker, S. J. Eisenreich, B. J. Eadie, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 500–509.
- [71] C. E. Junge, *J. Geophys. Res.* **1972**, 77, 5183–5200; R. A. Duce, E. K. Durrsma, *Mar. Chem.* **1977**, 5, 319–339; A. H. Woodcock, *J. Meteorol.* **1953**, 10, 362–371.
- [72] T. F. Bidleman, *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 361–367.
- [73] C. Lenzenberger, J. Czuczwa, E. Heyerdahl, W. Giger, *Atmos. Environ.* **1988**, 22, 695–705.
- [74] W. Voldner, H. Schroeder, *Atmos. Environ.* **1989**, 23, 1949–1961.
- [75] J. C. Duinker, F. Bouchertall, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 57–62.
- [76] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 309–319.
- [77] R. Fischer, Dissertation, Universität Ulm, **1990**; J. Schreitmüller, Diplomarbeit, Universität Ulm, **1990**.
- [78] K. T. Whitby, *Atmos. Environ.* **1978**, 12, 135–159.
- [79] J. F. Pankow, *Atmos. Environ.* **1987**, 21, 2275–2283.
- [80] C. E. Junge, *J. Geophys. Res.* **1972**, 77, 5183–5200; J. M. Prospero, *ibid.* **1979**, 84, 725–731; E. J. Hoffman, R. A. Duce, *ibid.* **1974**, 79, 4474–4477; E. Liatou, J. O. Grimalt, M. Colom-Altes, R. Simo, J. Albaiges, *J. Polycycl. Aromat. Comp.* **1992**, in Druck.
- [81] I. J. Shak, *J. Air Pollut. Control Assoc.* **1986**, 36, 254–257; B. C. Gälli, P. R. Bürkli, W. P. Nyffeler, P. W. Schindler, *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **1989**, 35, 111–118.
- [82] F. Möller, *Einführung in die Meteorologie – Physik der Atmosphäre*, BI – Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1973**, S. 211–217; H. Reuter, *Die Wissenschaft vom Wetter*, Springer, Berlin, **1978**, S. 53–67, S. 109; H. R. Pruppacher in *Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems* (Hrsg.: W. Jaeschke), Springer, Berlin, **1986**, S. 133–190.
- [83] R. Wittlinger, K. Ballschmiter, *Chemosphere* **1987**, 16, 2497–2513.
- [84] K. Ballschmiter, C. Scholz, H. Buchert, M. Zell, K. Figge, K. Polzhofer, H. Hoerschmann, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1981**, 309, 1–7.
- [85] M. Ewing, E. Thomdike, *Science* **1965**, 147, 1291–1294; M. B. Jacobs, M. Ewing, *ibid.* **1969**, 163, 380–386; D. C. Gordon, *Deep-Sea Res.* **1971**, 18, 1127–1134.
- [86] S. Tanabe, R. Tatsukawa, *J. Oceanogr. Soc. Jpn.* **1983**, 39, 55–62; R. Tatsukawa, S. Tanabe in *PCB's in the Environment, Vol. I* (Hrsg.: J. S. Waid), CRC Press, Boca Baton, USA, **1986**, S. 143–161.
- [87] A. H. Knap, *Nature* **1986**, 319, 572–574.
- [88] K. A. Burns, J. P. Villeneuve, *Mar. Chem.* **1987**, 20, 337–359.
- [89] R. P. Schwarzenbach, J. Westall, *Environ. Sci. Technol.* **1981**, 15, 1360–1367; R. P. Schwarzenbach, W. Giger, E. Höhn, J. K. Schneider, *ibid.* **1983**, 17, 472–479; D. M. Di Toro, L. M. Horzempa, *ibid.* **1982**, 16, 595–602.
- [90] K. Kawamoto, K. Urano, *Chemosphere* **1989**, 19, 1223–1231; H. Kishi, N. Kogure, Y. Hashimoto, *ibid.* **1990**, 21, 867–876.

- [91] G. Szabo, S. L. Prosser, R. A. Buckman, *Chemosphere* **1990**, 21, 495–505.
- [92] T. Shimazaki, *Minor constituents in the middle atmosphere*, Terra Science/Reidel, Tokio/Dordrecht, **1985**.
- [93] W. G. Whitman, *Chem. Metall. Eng.* **1923**, 29, 146; P. S. Liss, P. G. Slater, *Nature* **1974**, 247, 181–184; D. Mackay, P. J. Leinonen, *Environ. Sci. Technol.* **1975**, 9, 1178–1180.
- [94] G. Ketseridis, J. Hahn, R. Jaenicke, C. E. Junge, *Atmos. Environ.* **1976**, 10, 603–610; G. Ketseridis, R. Eichmann, *Pure Appl. Geophys.* **1978**, 116, 274–282; E. J. Ledat, I. L. Laseter, *Science* **1974**, 186, 261–263; R. Eichmann, P. Neuling, G. Ketseridis, J. Han, R. Haenicke, C. E. Junge, *Atmos. Environ.* **1979**, 13, 587–599; *ibid.* **1980**, 14, 695–703.
- [95] J. Albaigés, J. M. Bayona, P. Fernandez, J. Grimault, A. Rosell, R. Simó, *Mikrochim. Acta* **1991**, 13–27.
- [96] S. O. Baek, M. E. Goldstone, P. U. W. Kirk, J. N. Lester, P. Perry, *Chemosphere* **1991**, 22, 503–520.
- [97] E. D. Goldberg, *Black Carbon in the Environment – Properties and Distribution*, Wiley, New York, **1985**.
- [98] J. B. Manchester-Neesweg, A. W. Andren, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 1138–1148.
- [99] H. Walter, S. W. Breckle, *Ökologie der Erde, Band 2, 3*, Fischer, Stuttgart, **1984**.
- [100] W. Rotard, W. Christmann, W. Knoth, *Dioxin 91, 11th Int. Symp. on Chlorinated Dioxins and Rel. Comp.* 23–27. Sept. **1991**, Poster, Research Triangel Park, NC, USA.
- [101] G. R. Harvey, W. G. Steinhauer, *J. Mar. Res.* **1976**, 34, 561–575; *Atmos. Environ.* **1974**, 8, 777–782.
- [102] W. Krämer, K. Ballschmiter, *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1988**, 330, 524–526.
- [103] S. Brunner, E. Hornung, H. Sauth, E. Wolff, O. G. Piringer, I. Altschuh, R. Brüggemann, *Environ. Sci. Technol.* **1990**, 24, 1751–1754.
- [104] D. Broman, C. Näf, C. Rolff, Y. Zebühr, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1850–1864.
- [105] *The atmospheric input of trace species to the world oceans* (Report and Studies No. 38, Hrsg.: GESAMP, World Meteorological Organization (WMO)), Geneva, **1989**.
- [106] D. E. Wells, S. J. Johnstone, *Water Air Soil Pollut.* **1978**, 9, 271–280; E. Atlas, C. S. Giam, *ibid.* **1988**, 38, 19–36; C. Neuenberger, J. Czuczwa, E. Heyerdahl, W. Giger, *Atmos. Environ.* **1988**, 22, 695–705; W. Rsad, Y. Cohen, H. Sakugawa, I. R. Kaplan, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 2012–2023.
- [107] K. Levsen, S. Behnert, H. D. Winkeler, *Fresenius J. Anal. Chem.* **1991**, 340, 665–671; K. Levsen, S. Behnert, B. Prieß, M. Svoboda, H. D. Winkeler, I. Zietlow, *Chemosphere* **1990**, 21, 1027–1061; G. Brooks Avery, J. D. Willey, C. A. Wilson, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 1875–1880.
- [108] J. Hahn in *Atmosphärischer Spurenstoffe* (Hrsg.: R. Jaenicke), Deutsche Forschungsgemeinschaft, VCH, Weinheim, **1987**, S. 121–144; B. R. T. Simoneit, J. N. Cardoso, N. Robinson, *Chemosphere* **1990**, 21, 1285–1301.
- [109] Y. P. Chin, W. J. Weber, *Environ. Sci. Technol.* **1989**, 23, 978–984; R. Lara, W. Ernst, *Chemosphere* **1989**, 19, 1655–1664; A. Sabljic, R. Lara, W. Ernst, *ibid.* **1989**, 19, 1665–1676; J. F. Pankow, S. W. McKenzie, *Environ. Sci. Technol.* **1991**, 25, 2046–2053.
- [110] J. F. McCarthy, L. E. Robertson, L. W. Burns, *Chemosphere* **1989**, 19, 1911–1920.
- [111] J. Schwoerbel, *Einführung in die Limnologie*, Fischer, Stuttgart, **1977**.
- [112] H. Stommel, A. B. Arons, *Deep Sea Res.* **1960**, 6, 217; I. L. Reid, R. J. Lynn, *ibid.* **1971**, 18, 1063–1088.
- [113] T. F. Stocker, D. G. Wright, *Nature* **1991**, 351, 729–730.
- [114] R. V. Tait, *Meeresökologie*, Thieme, Stuttgart, **1971**; K. J. Kötting, E. F. Kilian, R. Schnetter, *Einführung in die Meeresbiologie, Band 1, 2*, Vieweg, Braunschweig, **1982**; P. Müller, *Biogeographie*, Ulmer, Stuttgart, **1980**; V. Smetacek, *Spektrum Wiss.* **1991**, Nr. 12, 58–63.
- [115] S. Tanabe, T. Mori, R. Tatsukawa, *Chemosphere* **1983**, 12, 1269–1275; *Bioakkumulation in Nahrungsketten* (Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft), VCH, Weinheim, **1987**; *Polychlorierte Biphenyle: Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie* (Hrsg.: Deutsche Forschungsgemeinschaft), VCH, Weinheim, **1988**; D. W. Connell, *Bioaccumulation of Xenobiotic Compounds*, CRC Press, Boca Raton, USA, **1990**.
- [116] D. W. Kuehl, B. C. Butterworth, J. Cibal, P. Marguis, *Chemosphere* **1991**, 22, 849–858; Kuehl D. W., R. Haebler, C. Potter, *Chemosphere* **1991**, 22, 1071–1084.
- [117] R. F. Addison, S. R. Kerr, J. Dall, *J. Fish. Res. Board Can.* **1973**, 30, 595–600; R. F. Addison, P. F. Brodie, *ibid.* **1977**, 34, 937–942; S. Tanabe, R. Tatsukawa, K. Maruyama, N. Miyazaki, *Agri. Biol. Chem.* **1982**, 46, 1249–1254; A. Schecter, O. Pöpke, M. Ball, *Chemosphere* **1990**, 21, 1017–1022; S. Mößner, T. R. Spraker, P. R. Becker, K. Ballschmiter, *ibid.* **1992**, im Druck.
- [118] W. Jost, *Globale Umweltprobleme*, Steinkopf, Darmstadt, **1974**; *Chemiepolitik, Gespräch über eine Kontroverse* (Hrsg.: M. Held), VCH, Weinheim, **1988**; *Menschheit und Erde* (Spektrum Wiss., Sonderheft 9, **1990**).

Nur Kopieren ist teurer...



... und zudem mühsamer! Diplomanden und Doktoranden können als studentische Mitglieder der GDCh die "Angewandte" für zehn Mark und ein paar Zerquetschte jeden Monat druckfrisch frei Haus erhalten. Das sind weniger als acht Pfennige pro Seite!

Interessiert?

Dann rufen Sie doch einfach bei Beate Schork an (Tel. 0 62 01 / 6 06 - 1 99) oder schicken ihr ein Fax (0 62 01 / 6 06 - 1 84). Aber natürlich können Sie ihr auch schreiben:

VCH-Leserservice, Postfach 10 11 61, 6940 Weinheim

