

Inhaltsverzeichnis

	Vorwort	5
Teil I	Transferprozesse und Verteilung zwischen den Kompartimenten	
1	Einführung	13
1.1	Definition und Abgrenzung	13
1.2	Relevanz des physikalisch-chemischen Verhaltens von Chemikalien in der Umwelt	15
1.3	Die wichtigsten Transferprozesse	16
2	Oberflächengewässer	18
2.1	Wasserlöslichkeit	18
2.1.1	Definition	18
2.1.2	Messung der Wasserlöslichkeit	18
2.1.3	Umweltrelevanz der Wasserlöslichkeit	21
2.1.4	Löslichkeit von Chemikalien in natürlichen Gewässern	21
2.2	Verteilungsgesetze	23
2.2.1	Prinzip	23
2.2.2	Verteilung zwischen Gas- und Wasserphase (Henry-Koeffizient)	24
2.2.3	Nernstsches Verteilungsgesetz	26
2.3	Der Verteilungskoeffizient zwischen n-Octanol und Wasser	27
2.3.1	Umweltrelevanz	27
2.3.2	Experimentelle Bestimmung des P_{ow}	29
2.4	Adsorption	30
2.5	Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten	33
2.6	Flüchtigkeit aus Gewässern (»Volatilität«)	37
2.6.1	Vorbemerkung	37
2.6.2	Das Zwei-Schichten-Modell	38
2.6.3	Messung der Volatilität im Labor	41
2.6.4	Abweichungen vom einfachen Modellverhalten	43
2.6.5	Massenfluß und mengenmäßige Abschätzungen	43
2.6.6	Diskussion	46
3	Atmosphäre	48
3.1	Dampfdruck	48
3.2	Verteilung zwischen Gas- und Partikelphase	52
3.2.1	Adsorptionsgesetze	52
3.2.2	Die »Junge-Formel«	54
3.2.3	Vergleich mit dem Experiment	58
3.2.4	Wassergehalt der Aerosolpartikel	62
3.3	Oberflächenspannung	63
3.4	Verteilung zwischen Gas- und Tröpfchenphase (Gleichgewicht)	71

3.5	Dynamik des Substanz austauschs zwischen Gas- und Tröpfchenphase . . .	74
3.5.1	Problemstellung	74
3.5.2	Grundgesetze der Diffusion	76
3.5.3	Transfer Gas/Tröpfchen	78
3.5.4	Vergleich der charakteristischen Zeiten	84
3.6	Deposition	90
3.6.1	Überblick über die wichtigsten Depositionsmechanismen	90
3.6.2	Nasse Deposition	92
3.6.3	Trockene Deposition	93
3.6.3.1	Definition	93
3.6.3.2	Trockene Deposition auf Oberflächengewässer	93
4	Boden	99
4.1	Einleitung	99
4.1.1	Boden als Umweltmedium	99
4.1.2	Pedosphäre	100
4.1.3	Boden-Inhaltsstoffe	101
4.1.4	Profile und Horizonte	103
4.2	Trockene Deposition Luft → Boden	105
4.2.1	Spezielle Probleme	105
4.2.2	Labormessungen	106
4.2.3	Feldmessungen	110
4.3	Übergang Pedosphäre → Pflanze (→ Atmosphäre)	113
4.4	Adsorption im Boden	118
4.4.1	Transport im Boden	118
4.4.2	Adsorptionsmechanismen	120
4.4.3	Messung der Adsorption an Böden	121
4.5	Transport im Grundwasser	125
4.5.1	Allgemeines	125
4.5.2	Umweltgesichtspunkte	126
4.5.3	Transportmechanismen und -geschwindigkeiten	128
4.5.4	Eindringen von Flüssigkeiten	129
4.5.5	Neuere Versuche und Abschätzungen	130
4.5.6	Nichtideale Sorption	132
	Literatur	136

Teil II	Abbau- und Transformationsprozesse (Senken)	
5	Allgemeines über Abbau, Senken und Persistenz	149
5.1	Abbau von Chemikalien in der Umwelt	149
5.2	Quantifizierung der Senken	150
5.3	Persistenz	154
6	Senken im Oberflächenwasser	155
6.1	Hydrolyse	155
6.2	Einige Bemerkungen zum Bioabbau	163
6.3	Photochemischer Abbau in Wasser	167
6.3.1	Einführung	167
6.3.2	Direkte photochemische Transformation	168
6.3.2.1	Voraussetzungen und Reaktionsgeschwindigkeit	168
6.3.2.2	Bestimmung der Quantenausbeute	170
6.3.2.3	Berechnung der Lebensdauer	173
6.3.2.4	Beispiele für direkte Phototransformationen	177
6.3.3	Indirekte Phototransformation in Gewässern	181
6.3.3.1	Chemische Voraussetzungen	181
6.3.3.2	Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten (Meßprinzip)	184
6.3.3.3	Singuletsauerstoff ($^1\text{O}_2$)	187
6.3.3.4	Hydroxyl-Radikal (OH)	190
6.3.3.5	Alkylperoxi-Radikale (ROO)	195
6.3.4	Schlußbemerkung zum photochemischen Abbau in Wasser	196
7	Senken in der Troposphäre	197
7.1	Allgemeines	197
7.2	Direkte photochemische Transformation in der Gasphase	198
7.2.1	Reaktionsgeschwindigkeit	198
7.2.2	Experimentelle Bestimmung der Quantenausbeute in der Gasphase	199
7.2.3	Beispiele für direkte Phototransformation in der Gasphase	203
7.3	Indirekte photochemische Transformation	206
7.3.1	Abbau durch Hydroxylradikale	206
7.3.1.1	Das OH -Budget	206
7.3.1.2	Reaktionen des OH mit organischen Substanzen	208
7.3.1.3	Direkte Methoden zur Bestimmung von k_{OH}	210
7.3.1.4	Indirekte Methoden zur Bestimmung von k_{OH} (Smogkammermethode)	212
7.3.1.5	OH -Geschwindigkeitskonstanten der mittelflüchtigen organischen Verbindungen	216
7.3.1.6	OH -Geschwindigkeitskonstanten und Lebensdauern einiger Substanzen	218
7.3.2	Abbau durch Ozon	220
7.3.2.1	Bildung und Vernichtung des Ozons in der Troposphäre (Ozonbilanz) ..	220

7.3.2.2	Reaktionen von Ozon mit organischen Molekülen	221
7.3.2.3	Messung der Geschwindigkeitskonstanten k_{O_3}	222
7.3.2.4	Gemessene Ozon-Geschwindigkeitskonstanten und -Lebensdauern	223
7.3.3	Abbau durch Stickstofftrioxid (NO_3)	224
7.3.3.1	Das System $NO_x + O_3$ im Dunkeln	224
7.3.3.2	Reaktionen des Stickstofftrioxids mit organischen Substanzen	225
7.3.3.3	Messung von k_{NO_3}	225
7.3.3.4	Meßdaten von k_{NO_3} und (NO_3 -)Lebensdauern	226
7.3.4	Weitere reaktive Spezies in der homogenen Gasphase	227
7.3.4.1	Distickstoffpentoxid (N_2O_5)	227
7.3.4.2	Das Hydroperoxid-Radikal (OOH)	228
7.3.4.3	Sauerstoffatome im Grundzustand $O(^3P)$	228
7.3.4.4	Chloratome	229
7.4	Abbau in der Tröpfchenphase	229
7.4.1	Direkte Photochemie	229
7.4.2	Reaktive Spurenstoffe in Wolken-, Nebel- und Regenwasser	230
7.4.3	Reaktionen organischer Moleküle	235
7.4.4	Resümee und Ausblick	236
7.5	Abbau an festen Teilchen	237
7.5.1	Einleitung	237
7.5.2	Abbau an Flugstaub und Ruß	238
7.5.3	Abbau an künstlichen Aerosolen	242
7.5.4	Eispartikel und Protonenbeweglichkeit	246
8	Abbau am und im Boden	248
8.1	Oberflächeneffekte	248
8.1.1	Allgemeines	248
8.1.2	Spektrale Verschiebungen	248
8.1.3	Photoreaktive Oberflächen	253
8.1.4	Organische Oberflächen	255
8.2	Hydrolyse im adsorbierten Zustand	255
8.3	Abbau in anoxischen Sedimenten und Böden	257
8.4	Abbaukinetik	258
8.4.1	Allgemeines	258
8.4.2	Prinzipielle Probleme bei Messungen	261
8.4.3	Experimentelle Ergebnisse	262
8.5	Okklusion, sehr starke Sorption und chemische Bindung	265
8.5.1	Bindung an Tonminerale	265
8.5.2	Okklusion in Mikroporen	267
8.6	Transformation in Pflanzen	268
	Literatur	270

Teil III	Einfache Modelle	
9	Einführung und Konzept der Einheitswelt	299
9.1	Wozu Modelle?	299
9.2	Einheitswelt-Gleichgewichtsmodell	301
9.3	Expositionsabschätzung mit Hilfe des Modells EMSA	305
9.3.1	Einführung und Modellannahmen	305
9.3.2	Beispiele	309
10	Multimediale Kästchenmodelle	315
10.1	Allgemeines Geschwindigkeitskonstantenmodell	315
10.1.1	Prinzip	315
10.1.2	Kinetische Gleichungen	316
10.2	Fugazitätsmodell	318
10.2.1	Der Fugazitätsbegriff	318
10.2.2	Funktionale Beziehungen zwischen den Kompartimenten	319
10.2.3	Definition der Fugazitätskapazitäten	322
10.2.4	Fugazitätsmodell – Stufe I	324
10.2.5	Fugazitätsmodell – Stufe II	327
10.2.6	Formulierung der Phasentransfergeschwindigkeiten im Fugazitätsmodell	330
10.2.7	Fugazitätsmodell – Stufe III	332
10.2.8	Fugazitätsmodell – Stufe IV	336
10.2.9	Kritik und Ausblick	338
10.3	Anwendungen und Evaluierung der Fugazitätsmodelle	340
10.3.1	Teichversuche	340
10.3.2	Evaluierung der Stufe III	345
10.4	Weitere Multimedia-Modelle	349
11	Spezielle (»monomediale«) Modelle	352
11.1	Medium Wasser	352
11.1.1	Überblick	352
11.1.2	EXAMS (US EPA)	353
11.1.3	ABIWAS (Battelle/UBA)	355
11.1.4	EXWAT (GSF)	358
11.2	Medium Luft	358
11.2.1	Komplexe Atmosphären-Modelle	358
11.2.2	Einfache Atmosphären-Modelle	362
11.2.3	Spezielle Depositions- und Volatilitätsmodelle	364
11.3	Medium Boden	365
11.3.1	Allgemeines	365
11.3.2	Pestizidmodell der US EPA	366
11.3.3	EXSOL (GSF)	367
11.4	Spezielle Modelle für behördliche Anwendungen	371
	Literatur	372
	Stichwortverzeichnis	381