

**Freisetzung von Mecoprop aus  
Polymerbitumendachbahnen –  
Modellierung des Transportverhaltens  
von Mecoprop bei der Bodenpassage  
unter Berücksichtigung der Vorgaben  
des Prüfplans aus der „PG Mecoprop“**

**T 3356**

T 3356

Dieser Forschungsbericht wurde mit modernsten Hochleistungskopierern auf Einzelanfrage hergestellt.

Die in dieser Forschungsarbeit enthaltenen Darstellungen und Empfehlungen geben die fachlichen Auffassungen der Verfasser wieder. Diese werden hier unverändert wiedergegeben, sie geben nicht unbedingt die Meinung des Zuwendungsgebers oder des Herausgebers wieder.

Die Originalmanuskripte wurden reprotechnisch, jedoch nicht inhaltlich überarbeitet. Die Druckqualität hängt von der reprotechnischen Eignung des Originalmanuskriptes ab, das uns vom Autor bzw. von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt wurde.

© by Fraunhofer IRB Verlag

2018

ISBN 978-3-7388-0175-0

Vervielfältigung, auch auszugsweise,  
nur mit ausdrücklicher Zustimmung des Verlages.

**Fraunhofer IRB Verlag**

Fraunhofer-Informationszentrum Raum und Bau

Postfach 80 04 69

70504 Stuttgart

Nobelstraße 12

70569 Stuttgart

Telefon (07 11) 9 70 - 25 00

Telefax (07 11) 9 70 - 25 08

E-Mail [irb@irb.fraunhofer.de](mailto:irb@irb.fraunhofer.de)

[www.baufachinformation.de](http://www.baufachinformation.de)

Fraunhofer-Institut für Bauphysik IBP  
Forschung, Entwicklung,  
Demonstration und Beratung auf  
den Gebieten der Bauphysik  
Zulassung neuer Baustoffe,  
Bauteile und Bauarten  
Bauaufsichtlich anerkannte Stelle für  
Prüfung, Überwachung und Zertifizierung  
Institutsleitung  
Prof. Dr. Philip Leistner  
Prof. Dr. Klaus Peter Sedlbauer

IBP-Bericht Nr. UHS-006/2018/282

## **Freisetzung von Mecoprop aus Polymerbitumen- dachbahnen – Modellierung des Transportver- haltens von Mecoprop bei der Bodenpassage unter Berücksichtigung der Vorgaben des Prüfplans aus der „PG Mecoprop“**

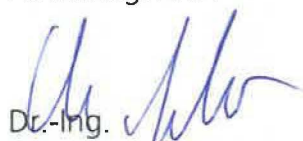
Durchgeführt im Auftrag des  
Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)  
Frau Dr. Kathleen Buller  
Kolonnenstraße 30 B  
10829 Berlin

Der Bericht umfasst  
26 Seiten Text  
15 Abbildungen


Bearbeiter  
Sabine Hübner  
Andreas Schmohl

Valley, 2. Juli 2018

Abteilungsleiter

  
Dr.-Ing.  
Christian Scherer

Gruppenleiterin

  
M. Sc.  
Sabine Hübner

Bearbeiter

  
Dr. rer. nat.  
Andreas Schmohl

# Inhalt

<b>1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Ausgangssituation und Ziele der Untersuchung</b>	<b>4</b>
2.1	Ausgangssituation	4
2.2	Projektziel	5
<b>3</b>	<b>Methodik</b>	<b>5</b>
3.1	Modellierung mittels Excel	5
3.1.1	Gesamtmasse im Kompartiment	5
3.1.2	Lineare Sorption (Gleichgewichtseinstellung)	6
3.1.3	Abbau mit einer Kinetik erster Ordnung	8
3.1.4	Konvektion	9
3.1.5	Dispersion bzw. Einfluss der Verteilungsfunktion	9
3.1.6	Verschieben in der Zeitachse	11
3.2	Näherungsformel	11
<b>4</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>12</b>
4.1	Berechnungen mit der Näherungsformel	12
4.2	Kontinuierlicher Eintrag	13
4.2.1	Einfluss der Sorption	13
4.2.2	Einfluss der Verteilungsfunktion	14
4.3	Diskontinuierlicher Eintrag	16
4.4	Variation der Halbwertszeit	19
<b>5</b>	<b>Diskussion und Ausblick</b>	<b>23</b>

# 1 Zusammenfassung

Die Modellierung der Konzentration an Mecoprop im Bodenporenwasser in Abhängigkeit von der Tiefe erfolgt mittels eines Excel-Programms. Als Randbedingungen dienen eine lineare Sorption und ein Abbau mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung.

Bei einer Flussrate von 0,87 mm/d [Tie16] und einer Halbwertszeit von 30 d [Frk16] im gesamten Boden bis zum Ort der Beurteilung bleibt die Mecoprop-Konzentration in einer Tiefe von 1 m um mehrere Größenordnungen unter dem Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,1 µg/L.

Sorptions- und Dispersionsprozesse verzögern das Eindringen in tiefere Schichten, sie haben aber keinen wesentlichen Einfluss auf das Fließgleichgewicht, das sich bei kontinuierlichem Eintrag am Ende einstellt. Mit den gewählten Randbedingungen kann die Mecoprop-Konzentration im Fließgleichgewicht in einer bestimmten Tiefe mit einer Näherungsformel berechnet werden.

Für einen diskontinuierlichen Eintrag, wie er im Freilandversuch beobachtet wurde, steht keine Näherungsformel zur Verfügung; der zeitliche Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe muss mit einem Modellierungs-Programm berechnet werden. Die Mecoprop-Konzentration bleibt – unter Annahme einer konstanten Abbaurate über das gesamte Bodenprofil hinweg – in einer Tiefe von 1 m um mehrere Größenordnungen unter dem Geringfügigkeitsschwellenwert von 0,1 µg/L.

Eine Überschreitung des Geringfügigkeitsschwellenwertes wird im Modell nur erreicht, wenn der Mecoprop-Abbau wesentlich langsamer verläuft bzw. die Halbwertszeit in großen Teilen des Bodenprofils (ca. 80 cm von 100 cm) deutlich höher als mit 30 Tagen angesetzt wird (z. B. mit 3000 d). Da der Abbau von Mecoprop im Wesentlichen durch biologische Prozesse erfolgt und die Halbwertszeit der Parameter mit dem größten Einfluss auf die modellierte Mecoprop-Maximalkonzentration in 1 m Tiefe ist, stellt die korrekte Einschätzung der biologischen Aktivität in den verschiedenen Bodenschichten die größte Herausforderung dar. Hierzu sind weitere Recherchen und Untersuchungen empfehlenswert.

Die Berechnung der Mecopropkonzentration im versickernden Wasser aus der Mecopropkonzentration im Ablauf- bzw. Auslaugwasser (Übertragungsfunktion) beeinflusst das Ergebnis für die Maximalkonzentration in 1 m Tiefe nur unwesentlich. Solange eine ausreichend starke biologisch aktive Bodenschicht vorhanden ist (> 30 cm), bleibt der Mecoprop-Eintrag in Bezug auf das Grundwasser unkritisch. In wie fern der Eintrag von Mecoprop die Fauna und Flora in oberflächennahen Bodenschichten negativ beeinflusst, bedarf weiterer Betrachtungen und Untersuchungen.

## 2 Ausgangssituation und Ziele der Untersuchung

### 2.1 Ausgangssituation

Polymerbitumendachbahnen für Gründächer enthalten als Durchwurzelungsschutz Mecoprop-Ester, welche nach und nach an die Oberfläche diffundieren, hydrolysieren und schließlich als Carbonsäure (Methylchlorphenoxypropionsäure; Mecoprop; MCPP) freigesetzt werden. Das (R)-(+)-Enantiomer („Mecoprop-P“) der freien Carbonsäure stellt das wirksame Agens dar.

Die Freisetzung von Durchwurzelungsschutzmitteln aus Dachbahnen wurde in den vom DIBt geförderten Forschungsvorhaben P 52-5-20.88-1497/15 und P 52-5-20.88-1999/16 im Freilandversuch und im Laborversuch vom Fraunhofer IBP untersucht [IBP17].

Bei Freilandversuchen wurden im Ablaufwasser von Modelldächern im ersten Jahr Maximalkonzentrationen bis maximal 2.000 µg/L gemessen [IBP17]. Im Laborversuch (DSL-Test; DIN CEN/TS 16637-2 [DIN14]) betragen die mittleren Konzentrationen 100 bis 200 µg/L [IBP17].

Im Prüfplan der „PG-Mecoprop“ des DIBt sind folgende Schritte vorgesehen:

1. Elutionsversuch - Ermittlung der auswaschbaren MCPP-Konzentration nach DIN CEN/TS 16637-2
2. Modellannahmen - Übertragung der MCPP-Konzentration im Ablaufwasser auf die Realität
3. Modellannahmen - Übertragung der MCPP-Konzentration über den Boden ins Grundwasser

Der vorliegende Bericht „Modellierung des Transportverhaltens von Mecoprop bei der Bodenpassage unter Berücksichtigung der Vorgaben des Prüfplans aus der „PG Mecoprop““ bezieht sich auf Schritt 3 des Prüfplans. Für die Berechnungen wurden folgende Parameter vorgegeben bzw. herangezogen:

- Bodendichte (trocken): 1,58 mg/mm<sup>3</sup> [Tie16],
- Wassergehalt: 0,24 mm<sup>3</sup>/mm<sup>3</sup> [Tie16],
- linearer Sorptionskoeffizient: 0,24 mm<sup>3</sup>/mg [Tie16] [Prüfplan],
- Flussgeschwindigkeit: 0,87 mm/d,
- Halbwertszeit: 30 d; Abbau nur in gelöstem Zustand. [Frk16] [Pas16],
- Ort der Beurteilung bzw. relevante Tiefe für Geringfügigkeitsschwellenwert: 1.000 mm [Prüfplan],
- Geringfügigkeitsschwellenwert: 0,1 µg/L [Prüfplan].

## 2.2 Projektziel

Der zeitliche Konzentrationsverlauf im Porenwasser in 1 m Tiefe soll abgeschätzt werden. Die Modellierung der Mecoprop-Konzentration soll unter Verwendung der in [Tie16] genannten Rahmenbedingungen (lineare Sorption, Bodenmodell Hamburg) bzw. Eingangsparametern (s. Ziffer 2.1) und in Anlehnung an die in [Tie16] beschriebene Pedotransferfunktion erfolgen.

## 3 Methodik

Die Modellierung wurde mittels eines Excel-Programms (Ziffer 3.1) und mittels einer vereinfachenden, im Rahmen dieses Projektes entwickelten Näherungsformel (Ziffer 3.2) durchgeführt.

### 3.1 Modellierung mittels Excel

Für die Modellierung werden die im Boden ablaufenden Prozesse nacheinander berechnet:

1. Berechnung der Gesamtmasse im Kompartiment zum Zeitpunkt  $t = n \cdot \Delta t$
2. Sorption: Gleichgewichtseinstellung im Kompartiment
3. Abbau in der Lösung (während der Durchflusszeit  $\Delta t$ ) im Kompartiment
4. Konvektion ins nächste Kompartiment sowie Zugabe neuer Mecoprop-Lösung an der Bodenoberfläche
5. Verteilung auf 26 Kompartimente (-15 bis +10) (bis Punkt 5: Änderung in der Tiefenachse)
6. Berechnung der Gesamtmasse im Kompartiment zum Zeitpunkt  $t = (n+1) \cdot \Delta t$  (Änderung in der Zeitachse)

Die Modellierung erfolgt bis in eine Tiefe von 1 m und für einen Zeitraum von 20 Jahren. Die Kompartimenthöhe im Modell beträgt 2 mm. Bei einer Flussgeschwindigkeit von 0,87 mm/d entspricht dies einer Zeitauflösung von 2,30 Tagen. Insgesamt wird eine Matrix aus 500 x 7.300 Zellen eingesetzt.

#### 3.1.1 Gesamtmasse im Kompartiment

Die Gesamtmasse  $m_G$  im Kompartiment setzt sich zusammen aus der sorbierten Masse  $m_S$  und der gelösten Masse  $m_W$ :

$$m_G = m_W + m_S \quad (01)$$

### 3.1.2 Lineare Sorption (Gleichgewichtseinstellung)

Bei der linearen Sorption stellt sich zwischen dem Bodenmaterial und dem Porenwasser ein Gleichgewicht mit konstantem Massenverhältnis ein.

Die Sorption  $S$  in  $\mu\text{g}/\text{kg}$  bzw.  $\text{pg}/\text{mg}$  ist definiert als Masse  $m_S$  des sorbierten Stoffes im Kompartiment pro Masse  $m_B$  des Bodens im Kompartiment (Formel 02). Die Masse des Bodens im Kompartiment lässt sich aus der Bodendichte  $\rho$  und dem Kompartimentvolumen  $V_K$  berechnen.

$$S = \frac{m_S}{m_B} = \frac{m_S}{\rho V_K} \quad (02)$$

Bei der linearen Sorption ist die Sorption  $S$  [in  $\mu\text{g}/\text{kg}$ ] proportional zur Konzentration in der Lösung (Formel 03). Der Proportionalitätsfaktor ist der lineare Sorptionskoeffizient  $K_d$ . Für die Berechnung der Masse  $m_W$  im Kompartimentvolumen  $V_K$  ist das Wasservolumen  $\theta V_K$  in den Poren zu verwenden.

$$S = c_W \cdot K_d = \frac{m_W}{\theta V_K} \cdot K_d \quad (03)$$

Aus der Kombination aus Formel 02 und Formel 03 folgt Formel 04:

$$S = \frac{m_S}{\rho V_K} = \frac{m_W}{\theta V_K} \cdot K_d \quad (04)$$

Aus der Kombination von Formel 01 mit Formel 04 folgt Formel 05:

$$\frac{m_W}{\theta V_K} \cdot K_d = (m_G - m_S) \cdot \frac{K_d}{\theta V_K} = \frac{m_S}{\rho V_K} \quad (05)$$

Aus Formel 05 folgt Formel 06:

$$\frac{(m_G - m_S)}{m_S} = \frac{m_G}{m_S} - 1 = \frac{\theta}{\rho K_d} \quad (06)$$

Aus Formel 06 folgt Formel 07:

$$\frac{m_G}{m_S} = \frac{\theta}{\rho K_d} + 1 \quad (07)$$

Aus Formel 07 folgt Formel 08:

$$\frac{m_S}{m_G} = \frac{1}{\frac{\theta}{\rho K_d} + 1} = \frac{\frac{\rho K_d}{\theta}}{1 + \frac{\rho K_d}{\theta}} \quad (08)$$



Mit Einführung des Retentionsfaktors  $R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$  ergibt sich Formel 09:

$$\frac{m_S}{m_G} = \frac{\frac{\rho K_d}{\theta}}{1 + \frac{\rho K_d}{\theta}} = \frac{R - 1}{R} \quad (09)$$

Des Weiteren gilt:

$$\frac{m_W}{m_G} = \frac{(m_G - m_S)}{m_G} = \frac{m_G}{m_G} - \frac{m_S}{m_G} = 1 - \frac{m_S}{m_G} \quad (10a)$$

Und mit Einführung der Retentionsfaktors R:

$$\frac{m_W}{m_G} = 1 - \frac{m_S}{m_G} = 1 - \frac{R - 1}{R} = \frac{R - (R - 1)}{R} = \frac{1}{R} \quad (10b)$$

Also

$$m_W = m_G \cdot \frac{1}{R} \quad (11)$$

und

$$m_S = m_G \cdot \frac{(R - 1)}{R} \quad (12)$$

mit

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} = 1 + \frac{1,58 \frac{\text{mg}}{\text{mm}^3} \times 0,24 \text{mm}^3/\text{mg}}{0,24 \text{mm}^3/\text{mm}^3} = 2,58 \quad (13)$$

Das Verhältnis aus sorbierter Masse zu gelöster Masse ist:

$$\frac{m_S}{m_W} = \frac{(R - 1)/R}{1/R} = R - 1 = \frac{\rho K_d}{\theta} = 1,58 \quad (14)$$

Der Retentionsfaktor R beeinflusst den zeitlichen Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe. In Bild 1 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf für die einmalige Zugabe von 1.000 µg/L in das oberste Kompartiment für verschiedene Retentionsfaktoren gezeigt.

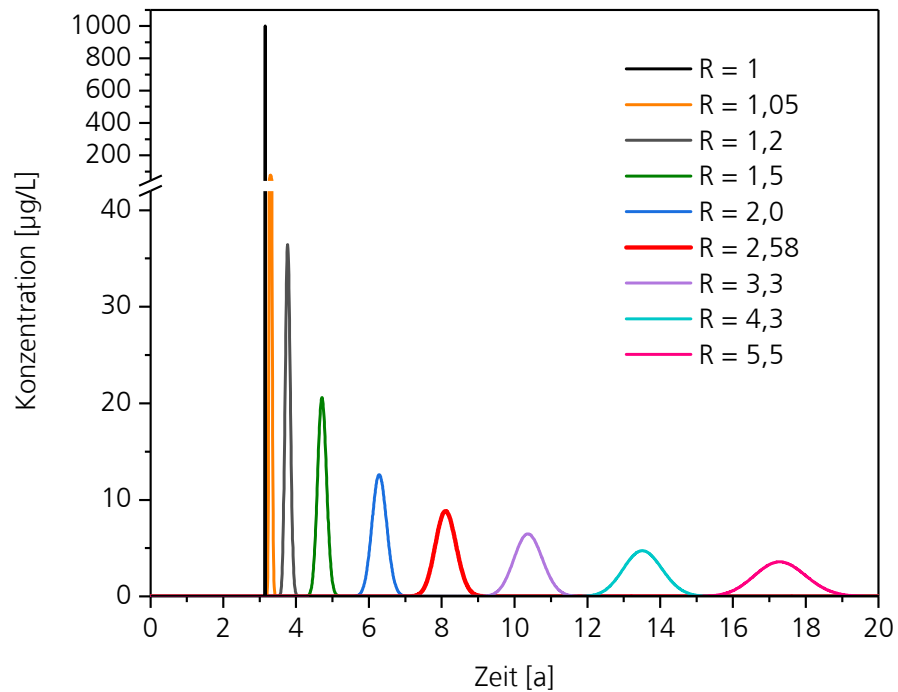


Bild 1:  
Einfluss des Retentionsfaktors R auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe; Flussgeschwindigkeit: 0,87 mm/d. R = 1 entspricht einem Prozess ohne Sorption bzw. ohne Verzögerung. (Durchbruch in 3,16 a; Breite: 2,3 d bzw. 0,0063 a). Mit R = 2,58: Durchbruch in 8,11 a, Verzögerung um 4,95 a, Halbwertsbreite 0,67 a,  $c_{\max} = 8,85 \mu\text{g/L}$ .

Bei einem Retentionsfaktor von R = 1, einer Tiefe von 1 m und einer Flussgeschwindigkeit von 0,87 mm/d beträgt die Durchbruchzeit 3,16 Jahre. Je größer der Retentionsfaktor, desto später bricht die Substanz durch und desto größer ist die Halbwertsbreite des Konzentrations-Peaks.

### 3.1.3 Abbau mit einer Kinetik erster Ordnung

Der Abbau des Mecoprops erfolgt nach einer Kinetik erster Ordnung (Formel 15).

$$m(t) = m_0 \cdot e^{-\ln 2 \frac{t}{\tau}} = m_0 \cdot e^{\ln\left(\frac{1}{2}\right) \frac{t}{\tau}} = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}} \quad (15)$$

Die im Kompartiment im Zeitintervall  $\Delta t$  abgebaute Masse an Mecoprop  $m_A$  wird mit Formel 16 berechnet.

$$m_A(t) = m_0 - m(t) = m_0 \cdot \left(1 - e^{-\ln 2 \frac{\Delta t}{\tau}}\right) \quad (16)$$

wobei das Zeitintervall  $\Delta t$  der Quotient aus der Kompartimenthöhe  $\Delta y$  und der Flussgeschwindigkeit  $v$  ist:

$$\Delta t = \frac{\Delta y}{v} \quad (17)$$

Für die Excel-Modellierung wird die Formel 18 verwendet:

$$m_A = m_W \cdot \left(1 - e^{-\ln 2 \frac{\Delta t}{\tau}}\right) = m_W \cdot \left(1 - e^{-\ln 2 \frac{\Delta y}{v \cdot \tau}}\right) \quad (18)$$

### 3.1.4 Konvektion

Die Konvektion wird durch Verschieben ins nächsttiefergelegene Kompartiment simuliert.

Das oberste, an der Oberfläche liegende Kompartiment wird mit nachfolgendem, „frischem“ Regenwasser bzw. neuer Mecoprop-Lösung aufgefüllt.

### 3.1.5 Dispersion bzw. Einfluss der Verteilungsfunktion

Für die Modellierung der Dispersion wird eine symmetrische und eine asymmetrische Verteilungsfunktion verwendet (Bild 2). Die symmetrische Verteilung  $f(x)$  entspricht einer Normalverteilung und wird mit einer Gaußfunktion berechnet (Formel 19). Um die asymmetrische Verteilung  $g(x)$  zu erhalten wird eine Gaußfunktion mit einer Gumbelfunktion multipliziert (Formel 20). Damit die Summe über alle einbezogenen Kompartimente 100% ergibt, enthalten die Formeln die Normierungsfaktoren  $n_f$  bzw.  $n_g$ .

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma}\right)^2} \cdot n_f \quad (19)$$

$$g(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma}\right)^2} \cdot n_g \cdot \frac{1}{\beta} \cdot e^{\frac{x}{\beta}} \cdot e^{-\frac{x}{\beta}} \quad (20)$$

Die symmetrische Verteilung simuliert einen Diffusionsprozess, welcher der Konvektion überlagert ist. Die asymmetrische Verteilung berücksichtigt zusätzlich das vorübergehende Eindringen in Poren, die Tortuosität und weitere Effekte, die zu einer zeitlichen Verzögerung des Transportprozesses führen.

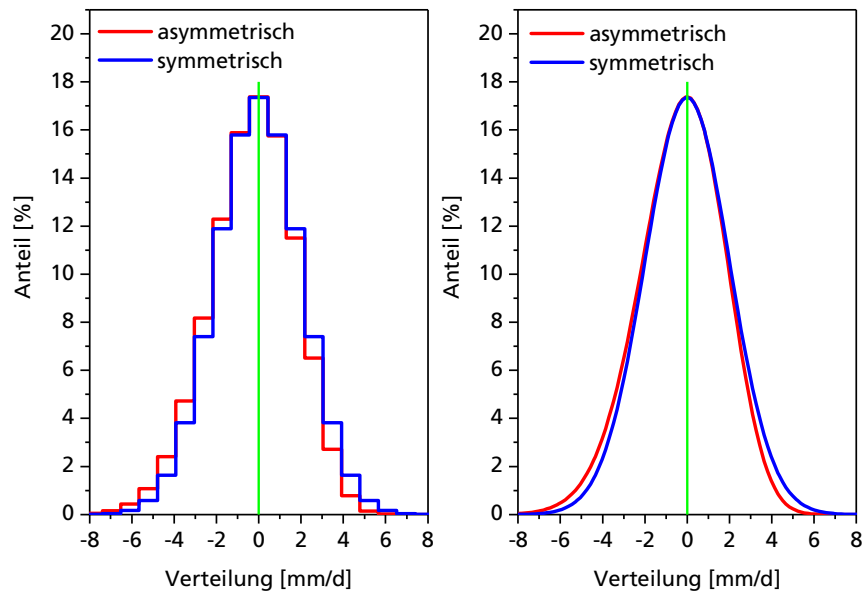


Bild 2:

Für die Modellierung verwendete symmetrische und asymmetrische Verteilungsfunktionen. Symmetrisch = Gaußverteilung ( $\sigma = 2 \text{ mm/d}$ ). Asymmetrisch = Kombination aus Gaußverteilung ( $\sigma = 2,705 \text{ mm/d}$ ) und Gumbelverteilung ( $\beta = 3 \text{ mm/d}$ ), berechnet durch Multiplikation mit anschließender Normierung. Links: Stufenfunktion für die Excel-Modellierung. Rechts: Kontinuierliche Funktion.

In Bild 3 ist dargestellt, welcher Konzentrations-Zeit-Verlauf im Boden in 1 m Tiefe erhalten wird, wenn im Modell in einer 2 mm hohen Schicht (= Höhe eines Kompartiments im Modell) an der Bodenoberfläche einmalig eine Konzentration von  $1.000 \mu\text{g/L}$  Mecoprop zugegeben wird. Bereits die geringe Änderung in der Verteilungsfunktion (s. Bild 2) führt zu einer starken Verzögerung des Durchbruchs (um 1,49 Jahre bzw. um den Faktor 1,47) und zu einer deutlichen Verbreiterung des Peaks (um Faktor 1,83).

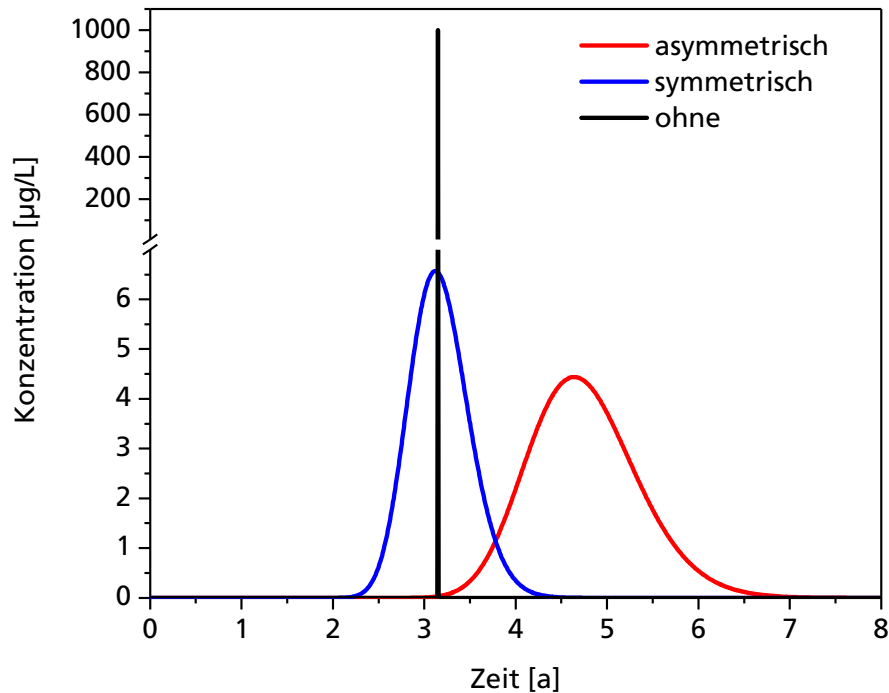


Bild 3:  
 Einfluss der Verteilungsfunktion auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe; Flussgeschwindigkeit: 0,87 mm/d. Ohne Verteilung: Breite: 2,3 d bzw. 0,0063 a, keine Verzögerung (entspricht 3,16 a). Mit symmetrischer Verteilungsfunktion: Halbwertsbreite 0,75 a, keine Verzögerung. Mit asymmetrischer Verteilungsfunktion: Halbwertsbreite 1,37 a, Verzögerung 1,49 a.

### 3.1.6 Verschieben in der Zeitachse

Im Anschluss an den Verteilungsprozess wird die Zeit um  $\Delta t = \Delta y / v$  erhöht.  $\Delta y$  ist die Höhe eines Kompartiments und  $v$  die Flussgeschwindigkeit bzw. Versickerungsgeschwindigkeit des Wassers im Boden. Der Prozess beginnt von neuem mit der Berechnung der Gesamtmasse im Kompartiment, wobei die gelöste Masse aus dem neuen Zeitfenster zur sorbierten Masse aus dem vorherigen Zeitfenster addiert wird.

### 3.2 Näherungsformel

Die Zeit  $\Delta t$ , die das Wasser (im Mittel) bei einer Flussgeschwindigkeit  $v$  benötigt, um durch eine Bodenschicht der Höhe  $\Delta h$  hindurchzusickern, kann mit Formel 21 berechnet werden:

$$\Delta t = \frac{\Delta h}{v} \quad (21)$$

Die Kombination aus Formel 15 und Formel 21 ergibt die Näherungsformel 22 bzw. 23:

$$m(\Delta h, v, \tau) = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{\tau}} = m_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta h}{v \cdot \tau}} \quad (22)$$

$$c(\Delta h, v, \tau) = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta h}{v \cdot \tau}} \quad (23)$$

Wenn die Konzentration  $c$  in der Tiefe  $\Delta h$  die Geringfügigkeitsschwellenkonzentration  $c_{GS}$  und die Konzentration  $c_0$  die maximal akzeptable Eintragskonzentration  $c_{max}$  an der Bodenoberfläche ist, ergibt sich Formel 24:

$$c_{GS} = c_{max} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta h}{v \cdot \tau}} \quad (24)$$

Die maximal akzeptable Eintrags-Konzentration  $c_{max}$  an der Bodenoberfläche kann mit Formel 25 berechnet werden:

$$c_{max} = c_{GS} \cdot 2^{\frac{\Delta h}{v \cdot \tau}} \quad (25)$$

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Berechnungen mit der Näherungsformel

Mit der Formel 23 lässt sich das Konzentrations-Tiefenprofil für den konstanten Eintrag von 1.000 µg/L, eine Flussgeschwindigkeit von  $v = 0,87$  mm/d und eine Halbwertszeit von  $\tau = 30$  d berechnen; der Verlauf ist in Bild 4 dargestellt.

Die maximal akzeptable Eintrags-Konzentration  $c_{max}$  an der Bodenoberfläche kann näherungsweise mit Formel 25 berechnet werden:

$$c_{max} = c_{GS} \cdot 2^{\frac{\Delta h}{v \cdot \tau}} \quad (25)$$

Bei einer Geringfügigkeitsschwellenkonzentration  $c_{GS} = 0,1$  µg/L, einer Flussgeschwindigkeit  $v = 0,87$  mm/d, einer Halbwertszeit  $\tau = 30$  d und einer bioaktiven Bodenschicht mit der Höhe  $\Delta h = 300$  mm wird aus Formel 25 eine maximal akzeptable Eintrags-Konzentration von 288,5 µg/L erhalten.

Bereits bei einer bioaktiven Bodenschicht mit der Höhe  $\Delta h = 500$  mm erhöht sich die mit Formel 25 berechnete maximal akzeptable Eintrags-Konzentration auf 58,5 mg/L. Dieser Wert liegt bereits weit über den Konzentrationen, die bei der Freisetzung von Mecoprop aus Dachbahnen mit Durchwurzelungsschutz zu erwarten sind.

Die Höhe der bioaktiven Schicht bzw. der Schicht, in der ein Abbau des Mecoprops stattfindet, ist damit ein entscheidender Parameter bei der Einschätzung einer akzeptablen Eintrags-Konzentration.

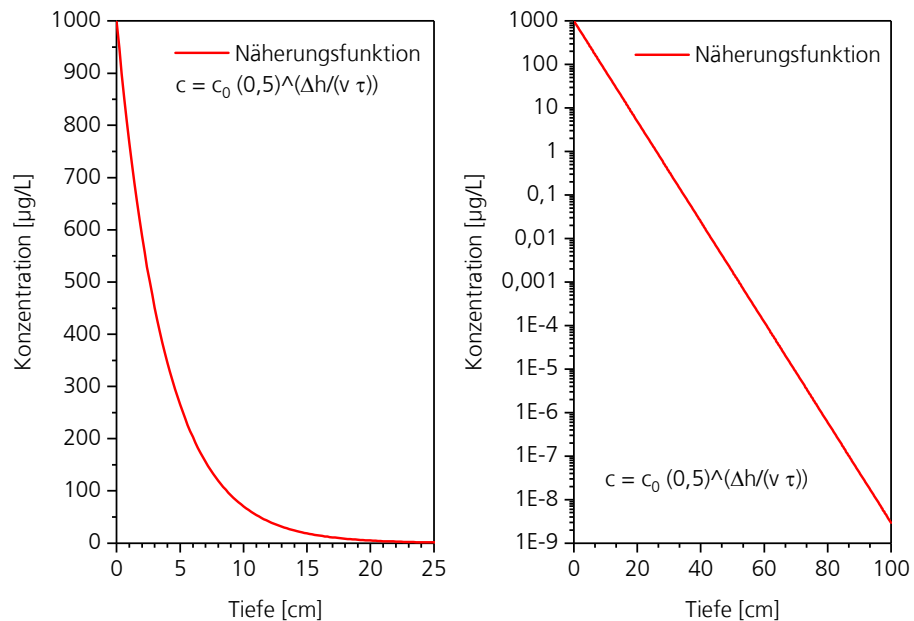


Bild 4:  
Konzentrations-Tiefenprofil für den konstanten Eintrag von 1.000 µg/L, eine Flussgeschwindigkeit von  $v = 0,87$  mm /d und eine Halbwertszeit von  $\tau = 30$  d, berechnet nach Formel 23.

## 4.2 Kontinuierlicher Eintrag

Beim kontinuierlichen Eintrag wird dem Boden über den gesamten betrachteten Zeitraum von 20 Jahren Ablaufwasser mit einer konstanten Mecoprop-Konzentration zugeführt. Die im Folgenden eingesetzte Konzentration von 1.000 µg/L wurde aus pragmatischen Gründen gewählt und ist mindestens um den Faktor 5 höher als die mittleren Konzentrationen, die bisher bei Auslaugversuchen im Labor erhalten wurden.

### 4.2.1 Einfluss der Sorption

Die Sorption von Mecoprop an/in das Bodenmaterial führt zu einem verzögerten Transport in die Tiefe. Bei kontinuierlichem Eintrag stellt sich mit der Zeit ein Fließgleichgewicht ein. In Bild 5 ist für einen hohen Sorptionskoeffizienten (4,8 L/kg) dargestellt, wie sich das Konzentrations-Tiefenprofil mit der Zeit verändert. Bei einem Sorptionskoeffizienten von 4,8 L/kg dauert es 20 Jahre, bis sich das Fließgleichgewicht eingestellt hat. Bei dem für Mecoprop geltenden, um den Faktor 20 geringeren Sorptionskoeffizienten (0,24 L/kg) stellt sich das Fließgleichgewicht sehr schnell ein (nicht gezeigt), so dass die Sorption bei kontinuierlichem Eintrag vernachlässigt werden kann.

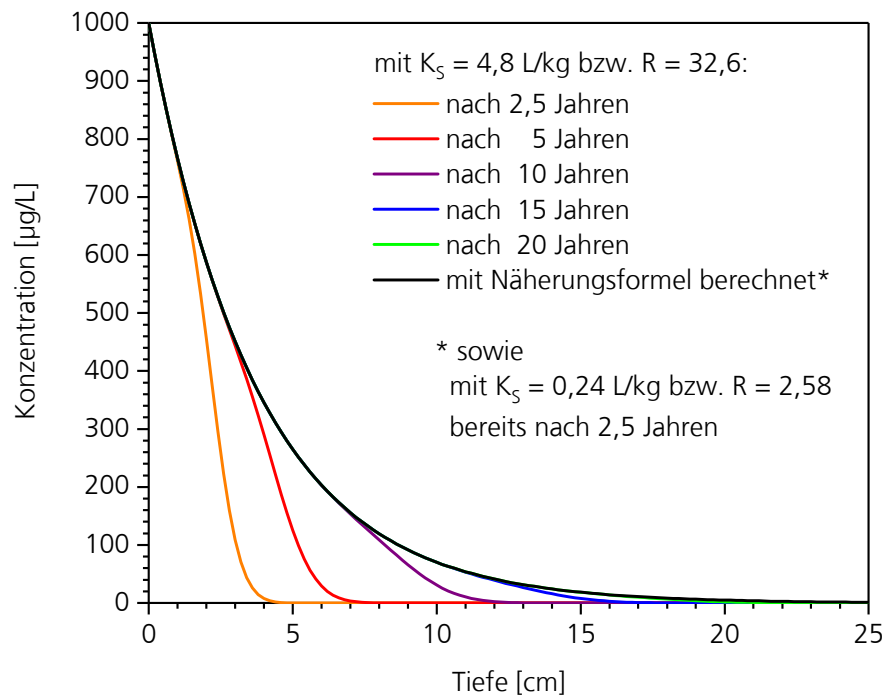


Bild 5:  
Einfluss der Sorption auf die Einstellung des Fließgleichgewichts bei kontinuierlichem Eintrag von  $1.000 \mu\text{g/L}$  (ohne Verteilungsfunktion). Die Sorption führt bei hohen Sorptionskoeffizienten ( $4,8 \text{ L/kg}$ ) zu einer starken Zeitverzögerung bei der Einstellung des Fließgleichgewichts. Bei kleinen Sorptionskoeffizienten ( $0,24 \text{ L/kg}$ ) stellt sich das Fließgleichgewicht sehr schnell ein. Die Näherungsformel (Formel 23) beschreibt den Konzentrationsverlauf im Fließgleichgewicht perfekt.

Nach Formel 14 und bei den für Mecoprop verwendeten Parametern (Ziffer 2.1) ist die sorbierte Masse in einem Kompartiment um den Faktor 1,58 höher als die gelöste Masse im selben Kompartiment. Eine Konzentration von  $1.000 \mu\text{g/L}$  bzw.  $1 \mu\text{g/mL}$  Mecoprop im Porenwasser entspricht bei  $0,24 \text{ mL}$  Porenwasser in  $1 \text{ mL}$  Bodenvolumen einer gelösten Masse an Mecoprop von  $0,24 \mu\text{g/mL}$  Boden, einer sorbierten Masse an Mecoprop von  $0,38 \mu\text{g/mL}$  Boden und einer gesamten Masse an Mecoprop von  $0,62 \mu\text{g/mL}$  Boden.

#### 4.2.2 Einfluss der Verteilungsfunktion

Die Art der Verteilungsfunktion hat einen Einfluss auf das Konzentrations-Tiefenprofil (Bild 6).

Während die symmetrische Verteilung, welche einem Diffusionsprozess entspricht, zu einem beschleunigten Vordringen in tiefere Bodenschichten führt, hat die asymmetrische Verteilung einen Verzögerungseffekt zur Folge. Dem entsprechend führt die symmetrische Verteilung dazu, dass die Konzentrationen in oberflächennahen Bodenschichten niedriger ausfallen als mit der Näherungsfunktion berechnet. Umgekehrt führt die asymmetrische Verteilung, die eher den realen Verhältnissen entspricht, da sie beispielsweise die Tortuosität



oder das vorübergehende Eindringen in Poren berücksichtigt, im Vergleich zur Näherungsfunktion zu höheren Konzentrationen in den oberen Bodenschichten und zu geringeren Konzentrationen in tieferen Bodenschichten.

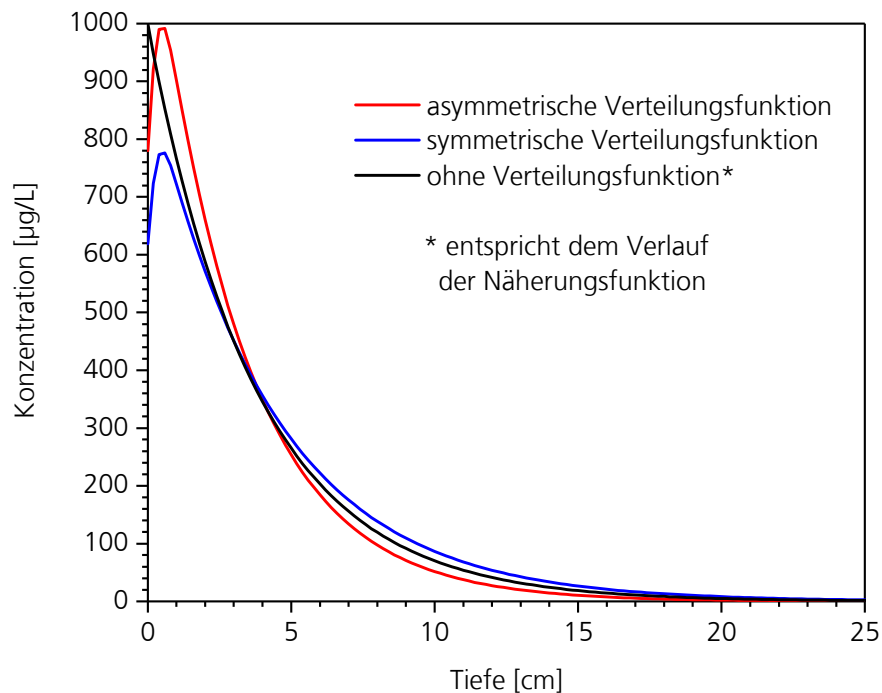


Bild 6:

Einfluss der Verteilungsfunktion auf das Konzentrations-Tiefenprofil bei kontinuierlichem Eintrag von  $1.000 \mu\text{g/L}$  (mit Sorption;  $R = 2,58$ ). Das Fließgleichgewicht stellt sich bereits nach kurzer Zeit ein ( $< 2,5 \text{ a}$ ; nicht gezeigt). Ohne Berücksichtigung einer Verteilungsfunktion entspricht das Tiefenprofil dem mit der Näherungsformel berechneten Verlauf. Die asymmetrische Verteilungsfunktion führt zu höheren Konzentrationen in den oberen Bodenschichten und zu geringeren Konzentrationen in tieferen Bodenschichten.

In Bild 7 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf für verschiedene Tiefen und Verteilungsfunktionen logarithmisch aufgetragen. Bei allen vier aufgeführten Tiefen (25 cm, 50 cm, 75 cm und 100 cm) sind die Konzentrationen im Fließgleichgewicht (Plateaus) bei Verwendung der symmetrischen Verteilungsfunktion höher und bei Verwendung der asymmetrischen Verteilungsfunktion niedriger als bei der Simulation ohne Verteilung. Der Unterschied zwischen Näherungsformel und Modellierung mit asymmetrischer Verteilung beträgt in 1 m Tiefe etwa 2 Größenordnungen. Mit der Näherungsformel wird die Konzentration im Fließgleichgewicht immer zu hoch geschätzt, so dass bei Verwendung der Näherungsformel ein ausreichender Sicherheitspuffer besteht.

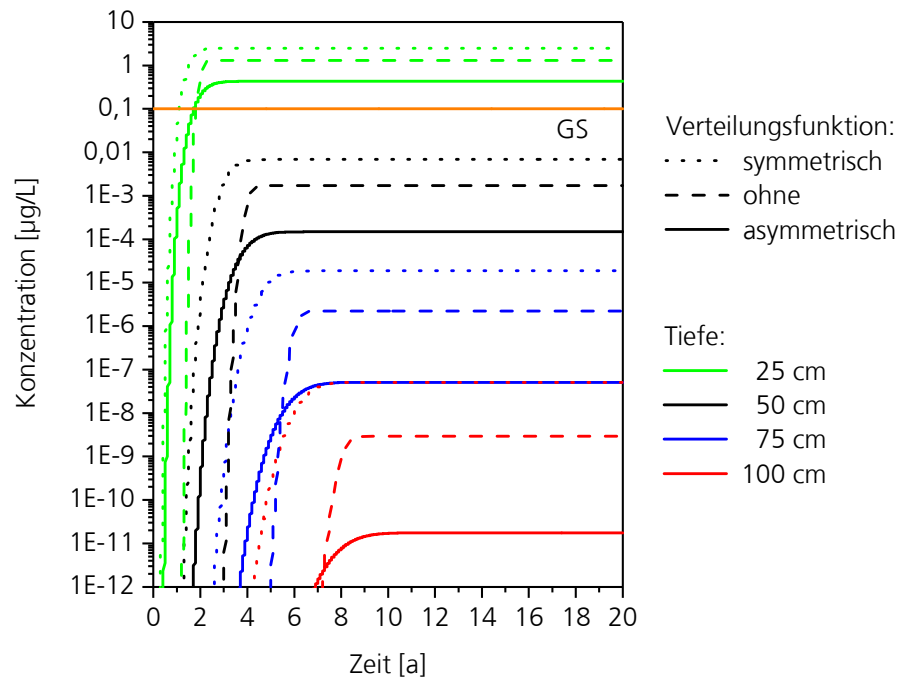


Bild 7:  
 Einfluss der Verteilungsfunktion auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in verschiedenen Tiefen bei kontinuierlichem Eintrag von 1.000 µg/L (mit Sorption;  $R = 2,58$ ). Das Fließgleichgewicht (Plateau) ohne Verteilungsfunktion (gestrichelte Linie) entspricht dem Wert der Näherungsfunktion in der entsprechenden Tiefe. Bei der symmetrischen Verteilung (gepunktete Linie) sind die Endwerte (Plateaus) größer als der Näherungswert nach Formel 22, bei der asymmetrischen Verteilung (durchgezogene Linie) kleiner. GS = Geringfügigkeitschwelle = 0,1 µg/L.

### 4.3 Diskontinuierlicher Eintrag

Freilandversuche ergaben eine diskontinuierliche Freisetzung von Mecoprop mit Maxima in den Sommermonaten und Minima in den Wintermonaten [IBP17]. Dieses Verhalten kann durch eine Kombination aus einem exponentiellen Abfall mit einer  $\cos^2$ -Funktion beschrieben werden (Bild 8). Bei der Funktion mit der Dämpfungskonstante 500 d fallen die jährlichen Maxima jeweils auf etwa die Hälfte ab. Mit der Dämpfungskonstante 250 d erfolgt der Abfall doppelt so schnell.

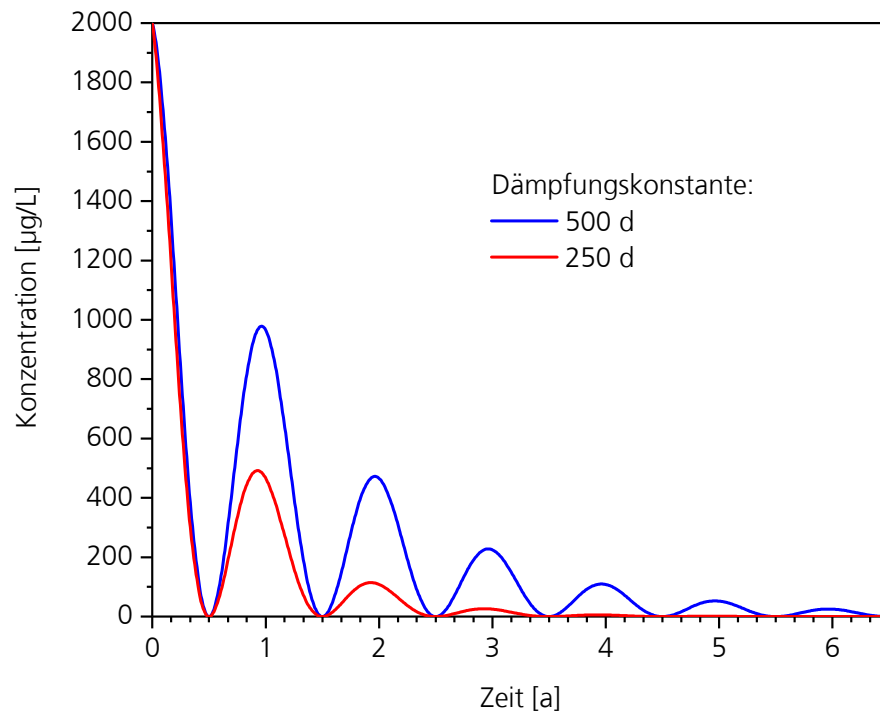


Bild 8:  
Diskontinuierliche Eintragsfunktion: Auftragung der Konzentration gegen die Zeit. Startkonzentration: 2.000 µg/L. Blau: geringere Dämpfung (500 d). Rot: stärkere Dämpfung (250 d).

Bei der Modellierung des diskontinuierlichen Eintrags wurden die Sorption ( $R = 2,58$ ) sowie die asymmetrische Verteilungsfunktion berücksichtigt.

In Bild 9 (lineare Achse) und Bild 10 (logarithmische Achse) sind die Konzentrations-Tiefenprofile für verschiedene Zeitpunkte gezeigt. In den Tiefenprofilen ergibt sich aufgrund der starken Peakverbreiterung durch Sorption und Verteilung ein einzelner Peak im Konzentrations-Tiefenprofil. Mit der stärkeren Dämpfung (250 d) wird ein kleinerer Konzentrationspeak erhalten als bei der schwächeren Dämpfung (500 d).

In Bild 10 ist zu erkennen, dass die Geringfügigkeitsschwelle von 0,1 µg/L nur in der Anfangszeit (z. B. nach 2,5 a) und nur in geringen Tiefen (< 30 cm) überschritten wird.

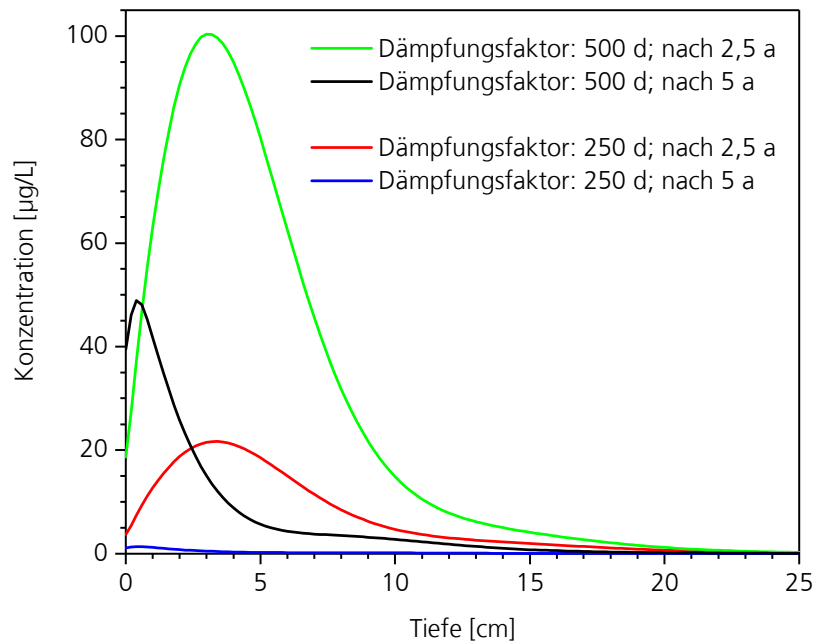


Bild 9:  
Konzentrations-Tiefenprofile bei diskontinuierlicher Eintragsfunktion (gemäß Bild 8) zu verschiedenen Zeiten mit linearer Konzentrationsachse.

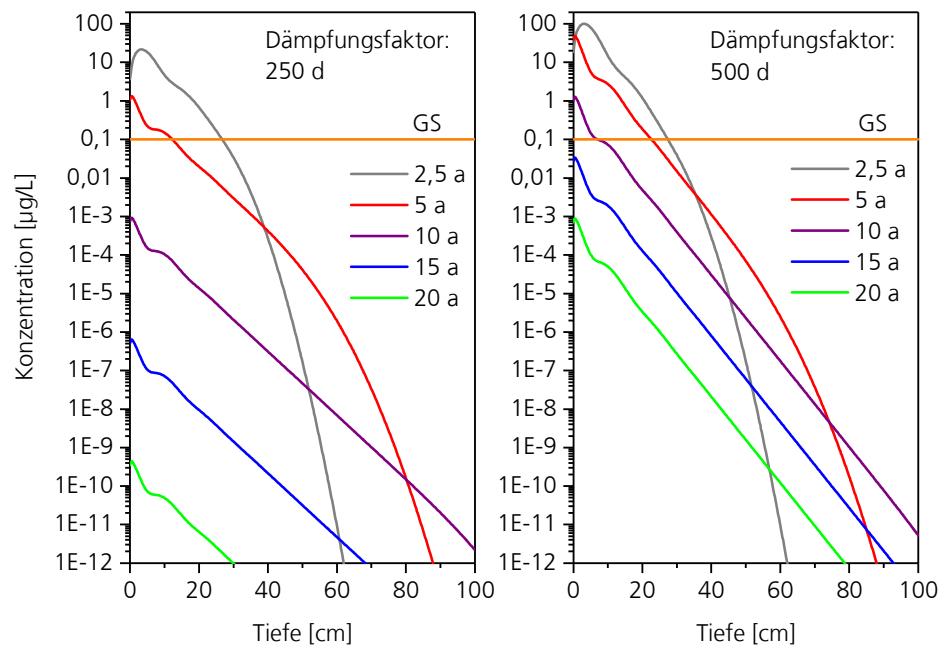


Bild 10:  
Konzentrations-Tiefenprofile bei diskontinuierlicher Eintragsfunktion (gemäß Bild 8) zu verschiedenen Zeiten mit logarithmischer Konzentrationsachse. Links mit stärkerer Dämpfung (250 d) und rechts mit geringer Dämpfung (500 d). GS = Geringfügigkeitsschwellenwert.

In Bild 11 ist der zeitliche Konzentrationsverlauf für verschiedene Tiefen und Eintragsfunktionen logarithmisch aufgetragen. Bei beiden Eintragsfunktionen

(500 d und 250 d) tritt in allen dargestellten Tiefen nur ein Peak auf. Bei einer geringeren Dämpfung (500 d) ist das Peakmaximum etwas höher und die Konzentration fällt nach dem Erreichen des Maximums langsamer ab als bei einer stärkeren Dämpfung (250 d). Bei größeren Tiefen (> 28 cm) bleibt die Konzentration immer unter 0,1 µg/L (s. Bild 10).

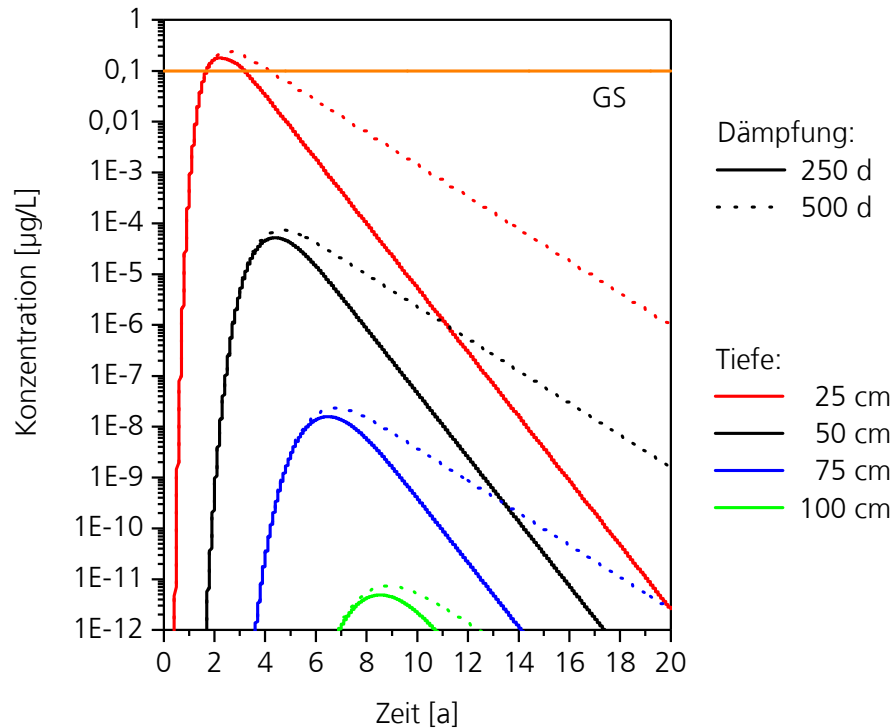


Bild 11:

Zeitlicher Konzentrationsverlauf in verschiedenen Tiefen bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8) mit logarithmischer Konzentrationsachse. Kompakte Linie: mit stärkerer Dämpfung (250 d); gepunktete Linie: mit geringer Dämpfung (500 d). GS = Geringfügigkeitsschwelle.

#### 4.4 Variation der Halbwertszeit

Für die Simulation des Konzentrationsverlaufs in 1 m Tiefe sind die entscheidenden Parameter die Halbwertszeit und die Versickerungstrecke, die für den biologischen Abbau zur Verfügung steht. Die Modellierung in Ziffer 4.2 und 4.3 erfolgt unter der Annahme, dass der Abbau in allen Schichten des Bodens bis hinab zu einer Tiefe von 1 m erfolgt und die Halbwertszeit von 30 Tagen eine von der Tiefe unabhängige Konstante darstellt. Da der (relativ schnelle) Mecoprop-Abbau im Boden eine biologische Aktivität in diesem voraussetzt, ist diese Randbedingung möglicherweise im Freiland nicht erfüllt.

Falls die bioaktive Schicht, in der Mecoprop effektiv abgebaut wird, wesentlich dünner ist als 100 cm, muss mit einer deutlich höheren Konzentration an Mecoprop in der für das Grundwasser relevanten Bodenschicht gerechnet werden. Durch den exponentiellen Zusammenhang führt bereits eine geringe Änderung der Abbau- bzw. Versickerungstrecke zu einem großen Effekt bei der

Konzentration: Eine Verringerung der Abbaustrecke um 20 cm führt zu einer Erhöhung der Konzentration um ca. den Faktor 200. Wenn also statt 100 cm nur 40 cm für den Abbau zur Verfügung stehen, ist die Rest-Konzentration um den Faktor  $8 \cdot 10^6$  höher.

Um den Einfluss der Halbwertszeit zu testen, wurde die Halbwertszeit in Abhängigkeit von der Tiefe variiert. Bild 12 zeigt den für die Modellierung in Ziffer 4.4 eingesetzten Verlauf der Halbwertszeit.

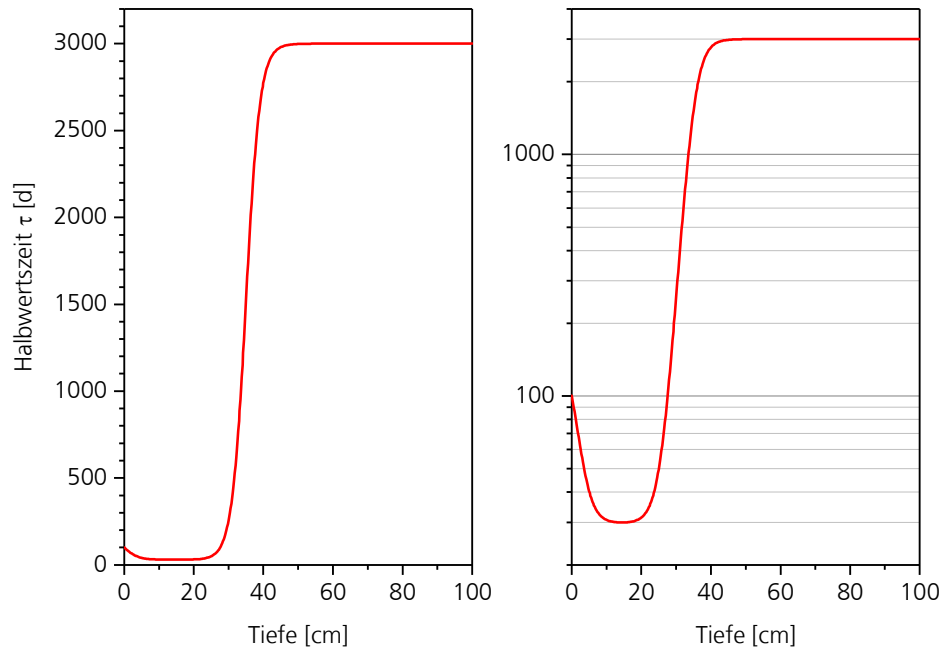


Bild 12:

Anwendungsbeispiel für ein Halbwertszeit-Tiefenprofil für die Modellierung bei nicht konstanter Halbwertszeit.

Mit der Funktion für  $\tau$  wurde eine Modellierung für einen kontinuierlichen Eintrag ( $1.000 \mu\text{g/L}$ ) und einen diskontinuierlichen Eintrag (gemäß Bild 8) durchgeführt. Bei der Modellierung wurde die Sorption mit  $R = 2,58$  sowie die asymmetrische Verteilungsfunktion verwendet. Bild 13 zeigt das Konzentrations-Tiefenprofil zu verschiedenen Zeitpunkten und den zeitlichen Konzentrationsverlauf in vier Tiefen für den kontinuierlichen Eintrag. In Bild 14 sind die Ergebnisse für den diskontinuierlichen Eintrag dargestellt.

Die Reduzierung der bioaktiven Schicht von 100 cm auf etwa 15 cm (s. Bild 12) führt sowohl bei kontinuierlichem als auch bei diskontinuierlichem (gemäß Bild 8) Eintrag zu einer Überschreitung der Geringfügigkeitsschwelle von  $0,1 \mu\text{g/L}$ .

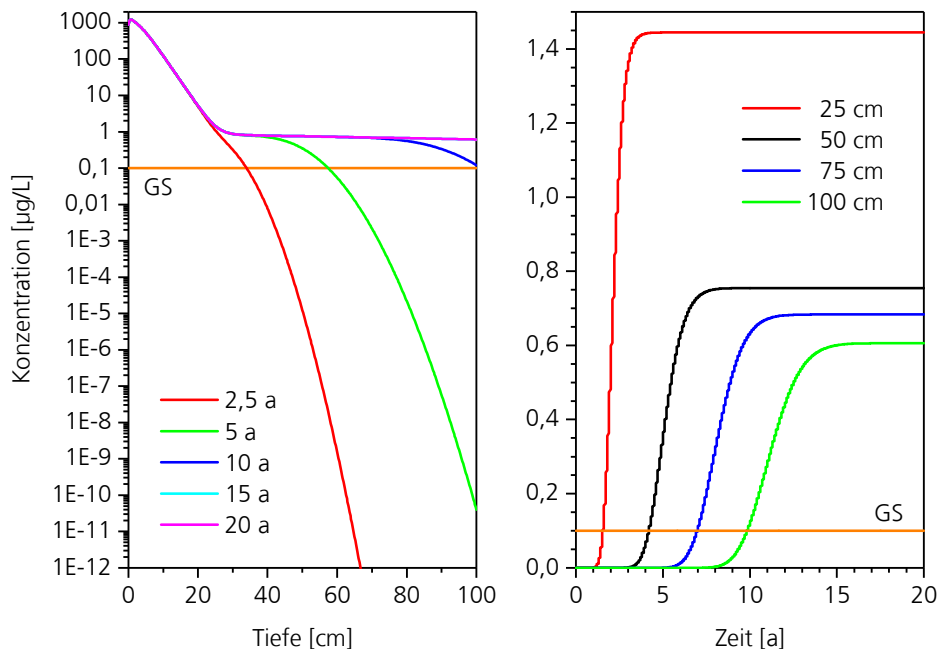


Bild 13:  
Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei kontinuierlichem Eintrag und nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12). GS = Geringfügigkeitsschwelle.

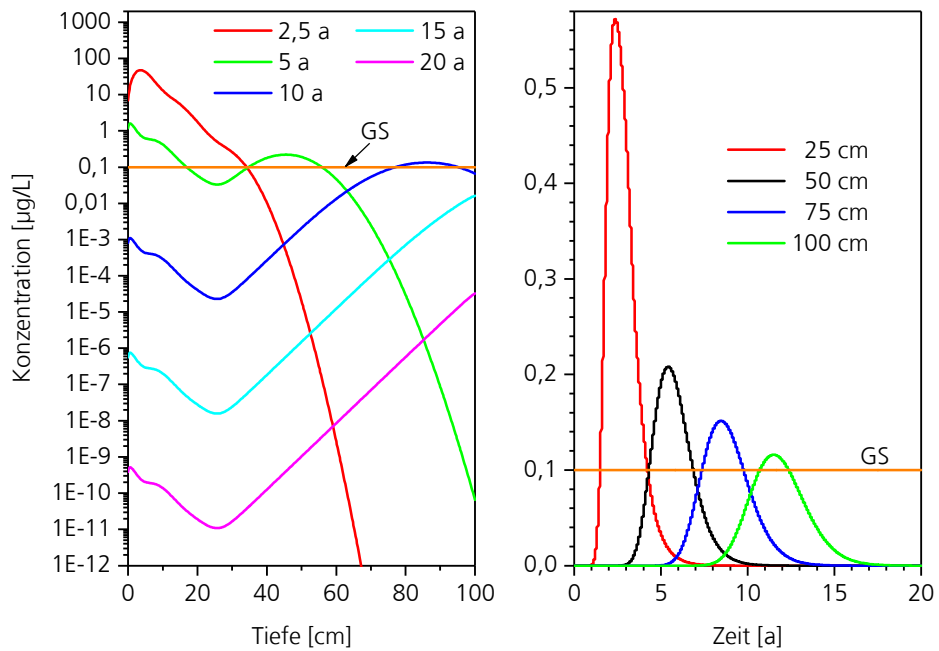


Bild 14:  
Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8; Dämpfung: 250 d), nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12),  $R = 2,58$  sowie mit asymmetrischer Verteilung. GS = Geringfügigkeitsschwelle.

Wie in Ziffer 4.2.2 beschrieben führt die asymmetrische Verteilung bzw. die Dispersion zu einem verzögerten Transport im Boden sowie zu einer Peakverbreiterung. Wenn die Modellierung statt mit der asymmetrischen Verteilungsfunktion ohne Verteilung erfolgt (Bild 15), erhöht sich die modellierte Mecoprop-Maximalkonzentration in 100 cm Tiefe etwa um den Faktor 10 (vgl. Bild 15 rechts und Bild 14 rechts).

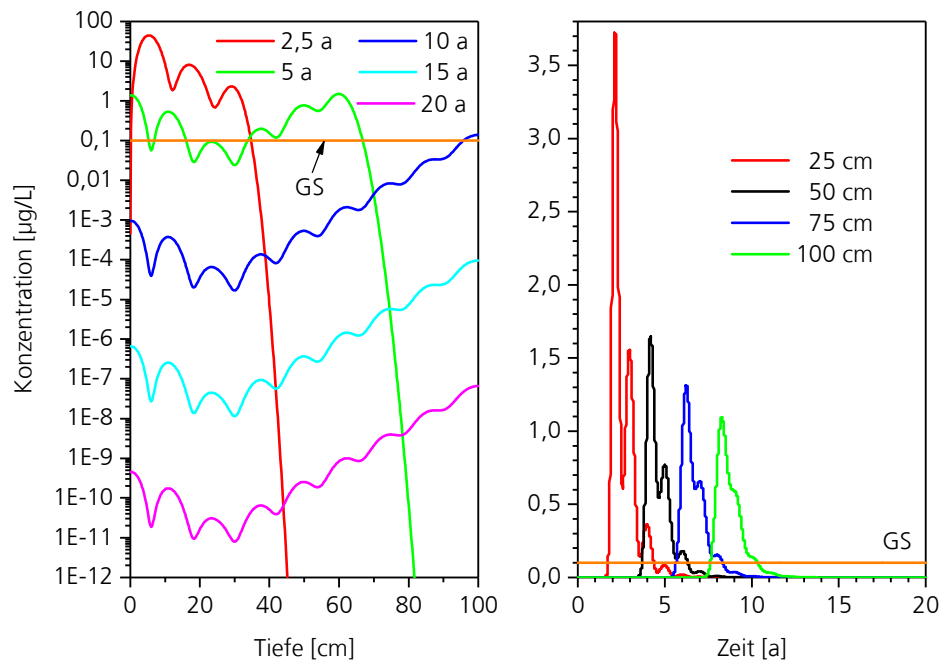


Bild 15:

Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8; Dämpfung: 250 d), nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12),  $R = 2,58$  sowie ohne Verteilung. GS = Geringfügigkeitsschwelle.

Die Modellierung mit und ohne Verteilungsfunktion bzw. Dispersionseffekt zeigt, dass eine Überschätzung der Dispersion bzw. ein zu hoch angenommener Dispersionskoeffizient zu einer Unterschätzung der Mecoprop-Maximalkonzentration in 1 m Tiefe führt.

Im Vergleich zu den Effekten bei einer Fehleinschätzung der Halbwertszeit (vgl. Bild 14 rechts mit Bild 11) bzw. der biologischen Aktivität im Bodenprofil auf die Mecoprop-Maximalkonzentration in 1 m Tiefe ist der Effekt durch die Dispersion sehr gering. Bei konstanter Halbwertszeit von 30 d über das gesamte Bodenprofil (s. Bild 11 und Bild 7) liegt die Maximalkonzentration in 100 cm Tiefe bei  $10^{-11}$  µg/L und damit um viele Größenordnungen (ca. 10) niedriger als bei der Modellierung mit dem Tiefenprofil für die Halbwertszeit gemäß Bild 12 (s. Bild 13 und Bild 14).



## 5 Diskussion und Ausblick

Die Modellierung ergibt einen geringen Einfluss der Dispersion (Ziffer 3.1.5 und 4.2.2) und einen noch geringeren Einfluss der Sorption (Ziffer 3.1.2 und 4.2.1) auf die Mecoprop-Maximalkonzentration in 1 m Tiefe.

Für den kontinuierlichen Eintrag wurde daher eine Näherungsformel aufgestellt, die als Parameter nur noch die Mecoprop-Eintragskonzentration, die Halbwertszeit, die Flussgeschwindigkeit und die Tiefe enthält (Ziffer 3.2). Mit der Näherungsformel kann die maximal akzeptable Mecoprop-Eintragskonzentration sehr einfach berechnet werden (Ziffer 4.1).

Bei der Modellierung mit konstanter Halbwertszeit im Bodenprofil und mit kontinuierlichem Eintrag bleiben die Mecoprop-Konzentrationen in 1 m Tiefe um mehrere Größenordnungen unterhalb von  $0,1 \mu\text{g/L}$  (Ziffer 4.2). Wenn das eingesetzte Modell realistisch ist, kann mit großer Sicherheit davon ausgegangen werden, dass in einer Tiefe von 1 m – auch unter Berücksichtigung eines worst-case-Szenarios – keine Überschreitung der Geringfügigkeitsschwelle auftritt. Der Grund hierfür ist hauptsächlich die im Modell angenommene niedrige Halbwertszeit (bzw. die hohe Abbaurate) in Kombination mit der geringen Versickerungsrate.

Eine kontinuierliche, konstante Freisetzung von Mecoprop aus Dachbahnen über viele Jahre hinweg ist wenig realistisch und wurde im Freilandversuch auch nicht beobachtet. Mit dem verwendeten Excel-Programm wurde daher neben dem kontinuierlichen Eintrag [Prüfplan] auch eine Eintragsfunktion eingesetzt, die den Verlauf im Freilandversuch beschreibt (= diskontinuierlicher Eintrag). Die Modellierung ergibt für den diskontinuierlichen Eintrag (Ziffer 4.3) ähnliche (tendenziell geringere) Mecoprop-Maximalkonzentrationen wie beim kontinuierlichen Eintrag. Im zeitlichen Konzentrationsverlauf wird statt eines Plateaus ein Peak mit einer Halbwertsbreite von wenigen Jahren erhalten.

Um den Einfluss der Halbwertszeit einschätzen zu können, wurde im Modell ein Tiefenprofil für die Halbwertszeit implementiert. Das Modell mit nicht-konstanter Halbwertszeit (Ziffer 4.4) zeigt, dass Überschreitungen der Geringfügigkeitsschwelle möglich sind, wenn die bioaktive Schicht für den Mecoprop-Abbau zu dünn ist.

Insgesamt ergibt sich das Bild, dass mit einer Überschreitung der Geringfügigkeitsschwelle in 1 m Tiefe nur dann zu rechnen ist, wenn in der Realität die Versickerungsgeschwindigkeit wesentlich höher ist (z. B. bei Kies) und/oder die Abbaurate aufgrund mangelnder biologischer Aktivität wesentlich geringer ausfällt als im Modell angenommen.

Für eine seriöse Anwendung der Ergebnisse der Modellierung ist zu prüfen, welche Bodenschichten den effektiven Abbau von Mecoprop gewährleisten und welche Bodenschichten nur geringe Mecoprop-Abbauraten (und damit hohe Halbwertszeiten) aufweisen.

## Literatur

- [DIN14] CEN/TS 16637-2:2014: Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung; Deutsche Fassung
- [Frk16] Zuzana Frková et al.: „Degradation and enantiomeric fractionation of mecoprop in soil previously exposed to phenoxy acid herbicides – New insights for bioremediation“; *Science of the Total Environment*, Vol. 569-570 (2016); S. 1457–1465
- [IBP17] Sabine Hübner et al.: „Freisetzung von Durchwurzelungsschutzmitteln aus Dachbahnen“; Fraunhofer IBP, Valley, Deutschland; IBP-Bericht Nr. BBH 011/2017/281, Abschlussbericht zu den Forschungsvorhaben P 52-5-20.88-1497/15 und P 52-5-20.88-1999/16 (2017); 175 Seiten
- [Pas16] Tadeusz Paszko et al.: „Adsorption and degradation of phenoxyalkanoic acid herbicides in soils: a review“; *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 35, No. 2 (2016); S. 271–286
- [Prüfplan] Prüfplan / Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Mecoprop-Freisetzung aus Bitumendachbahnen auf Boden und Grundwasser; internes Dokument: PG\_MCPP\_17\_006, Entwurf vom 10.05.2017
- [Tie16] Olaf Tietje: „Anwendung von Pedotransferfunktionen für Sorptionsparameter zur Sickerwasserprognose von aus berechneten Bauteilen emittierten Substanzen“; Hochschule für Technik, Rapperswil, Schweiz; Vorhaben DIBt 20.90, Projekt Sorption-PTF (2016); 43 Seiten

## Bildverzeichnis

- Bild 1: Einfluss des Retentionsfaktors  $R$  auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe; Flussgeschwindigkeit: 0,87 mm/d.  $R = 1$  entspricht einem Prozess ohne Sorption bzw. ohne Verzögerung. (Durchbruch in 3,16 a; Breite: 2,3 d bzw. 0,0063 a). Mit  $R = 2,58$ : Durchbruch in 8,11 a, Verzögerung um 4,95 a, Halbwertsbreite 0,67 a,  $C_{\max} = 8,85 \mu\text{g/L}$ . 8
- Bild 2: Für die Modellierung verwendete symmetrische und asymmetrische Verteilungsfunktionen. Symmetrisch = Gaußverteilung ( $\sigma = 2 \text{ mm/d}$ ). Asymmetrisch = Kombination aus Gaußverteilung ( $\sigma = 2,705 \text{ mm/d}$ ) und Gumbelverteilung ( $\beta = 3 \text{ mm/d}$ ), berechnet durch Multiplikation mit anschließender Normierung. Links: Stufenfunktion für die Excel-Modellierung. Rechts: Kontinuierliche Funktion. 10
- Bild 3: Einfluss der Verteilungsfunktion auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in 1 m Tiefe; Flussgeschwindigkeit: 0,87 mm/d. Ohne Verteilung: Breite: 2,3 d bzw. 0,0063 a, keine Verzögerung (entspricht 3,16 a). Mit symmetrischer Verteilungsfunktion: Halbwertsbreite 0,75 a, keine Verzögerung. Mit asymmetrischer Verteilungsfunktion: Halbwertsbreite 1,37 a, Verzögerung 1,49 a. 11
- Bild 4: Konzentrations-Tiefenprofil für den konstanten Eintrag von 1.000  $\mu\text{g/L}$ , eine Flussgeschwindigkeit von  $v = 0,87 \text{ mm/d}$  und eine Halbwertszeit von  $\tau = 30 \text{ d}$ , berechnet nach Formel 23. 13
- Bild 5: Einfluss der Sorption auf die Einstellung des Fließgleichgewichts bei kontinuierlichem Eintrag von 1.000  $\mu\text{g/L}$  (ohne Verteilungsfunktion). Die Sorption führt bei hohen Sorptionskoeffizienten (4,8 L/kg) zu einer starken Zeitverzögerung bei der Einstellung des Fließgleichgewichts. Bei kleinen Sorptionskoeffizienten (0,24 L/kg) stellt sich das Fließgleichgewicht sehr schnell ein. Die Näherungsformel (Formel 23) beschreibt den Konzentrationsverlauf im Fließgleichgewicht perfekt. 14
- Bild 6: Einfluss der Verteilungsfunktion auf das Konzentrations-Tiefenprofil bei kontinuierlichem Eintrag von 1.000  $\mu\text{g/L}$  (mit Sorption;  $R = 2,58$ ). Das Fließgleichgewicht stellt sich bereits nach kurzer Zeit ein ( $< 2,5 \text{ a}$ ; nicht gezeigt). Ohne Berücksichtigung einer Verteilungsfunktion entspricht das Tiefenprofil dem mit der Näherungsformel berechneten Verlauf. Die asymmetrische Verteilungsfunktion führt zu höheren Konzentrationen in den oberen Bodenschichten und zu geringeren Konzentrationen in tieferen Bodenschichten. 15

- Bild 7: Einfluss der Verteilungsfunktion auf den zeitlichen Konzentrationsverlauf in verschiedenen Tiefen bei kontinuierlichem Eintrag von 1.000  $\mu\text{g/L}$  (mit Sorption;  $R = 2,58$ ). Das Fließgleichgewicht (Plateau) ohne Verteilungsfunktion (gestrichelte Linie) entspricht dem Wert der Näherungsfunktion in der entsprechenden Tiefe. Bei der symmetrischen Verteilung (gepunktete Linie) sind die Endwerte (Plateaus) größer als der Näherungswert nach Formel 22, bei der asymmetrischen Verteilung (durchgezogene Linie) kleiner.  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwelle} = 0,1 \mu\text{g/L}$ . 16
- Bild 8: Diskontinuierliche Eintragsfunktion: Auftragung der Konzentration gegen die Zeit. Startkonzentration: 2.000  $\mu\text{g/L}$ . Blau: geringere Dämpfung (500 d). Rot: stärkere Dämpfung (250 d). 17
- Bild 9: Konzentrations-Tiefenprofile bei diskontinuierlicher Eintragsfunktion (gemäß Bild 8) zu verschiedenen Zeiten mit linearer Konzentrationsachse. 18
- Bild 10: Konzentrations-Tiefenprofile bei diskontinuierlicher Eintragsfunktion (gemäß Bild 8) zu verschiedenen Zeiten mit logarithmischer Konzentrationsachse. Links mit stärkerer Dämpfung (250 d) und rechts mit geringer Dämpfung (500 d).  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwellenwert}$ . 18
- Bild 11: Zeitlicher Konzentrationsverlauf in verschiedenen Tiefen bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8) mit logarithmischer Konzentrationsachse. Kompakte Linie: mit stärkerer Dämpfung (250 d); gepunktete Linie: mit geringer Dämpfung (500 d).  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwelle}$ . 19
- Bild 12: Anwendungsbeispiel für ein Halbwertszeit-Tiefenprofil für die Modellierung bei nicht konstanter Halbwertszeit. 20
- Bild 13: Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei kontinuierlichem Eintrag und nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12).  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwelle}$ . 21
- Bild 14: Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8; Dämpfung: 250 d), nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12),  $R = 2,58$  sowie mit asymmetrischer Verteilung.  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwelle}$ . 21
- Bild 15: Tiefenprofile (links) und zeitliche Verlaufskurven in verschiedenen Tiefen (rechts) bei diskontinuierlichem Eintrag (gemäß Bild 8; Dämpfung: 250 d), nicht konstanter Halbwertszeit im Tiefenprofil (gemäß Bild 12),  $R = 2,58$  sowie ohne Verteilung.  $GS = \text{Geringfügigkeitsschwelle}$ . 22