



**Freisetzung von MCPA aus
Polymerbitumendachbahnen:
Anwendung und Anpassung der
MCPB-Bewertungsmethodik
auf MCPA**

**Freisetzung von MCPA aus
Polymerbitumendachbahnen:
Anwendung und Anpassung der
MCPP-Bewertungsmethodik
auf MCPA**

T 3380

T 3380

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

2021

ISBN 978-3-7388-0610-6

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

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 UHS-058k/2020/282

(Korrektur von Bericht Nr. UHS-058/2020/282)

Freisetzung von MCPA aus Polymerbitumendachbahnen: Anwendung und Anpassung der MCPP-Bewertungsmethodik auf MCPA

Durchgeführt im Auftrag des
Deutschen Instituts für Bautechnik (DIBt)
Frau Brigitte Strathmann
Frau Dr. Kathleen Buller
Kolonnenstraße 30 B
10829 Berlin
Forschungsvorhaben P 52-5-20.102-2062/20

Der Bericht umfasst
46 Seiten Text
8 Tabellen
10 Abbildungen

Dr. Andreas Schmohl
Sabine Johann

Valley, 11. Januar 2021

Gruppenleiterin

Bearbeiter

M.Sc. Sabine Johann

Dr. rer. nat. Andreas Schmohl

Inhalt

1	Zusammenfassung	3
2	Ausgangssituation	5
3	Aufgabenstellung, Ziel und Vorgehen	6
4	Methodik	7
4.1	Literaturrecherche	7
4.2	Modellierung	7
5	Ergebnisse der Literaturrecherche	10
5.1	Sorption	10
5.2	Abbau – Halbwertszeit und Verzögerungsphase	13
5.3	Übertragung von Labor- auf Freilandergebnisse	19
6	Modellierung – Eignung der Näherungsformel	20
6.1	Übernommene, konstante Parameter	20
6.2	Einfluss der Halbwertszeit	20
6.3	Einfluss einer Verzögerungsphase	21
6.4	Einfluss des Konzentrationsverlaufs im Zufluss	23
6.5	Einfluss von Sorption und Dispersion	25
6.6	Variation des Sorptionsparameters	29
6.7	Variation der Dispersionsparameter	30
6.8	Relative Relevanz der Einflussgrößen	32
7	Diskussion	35
8	Ausblick	37

1 Zusammenfassung

Die „Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Freisetzung von Wurzelschutzmitteln aus Dachbahnen (Bsp. Mecoprop (MCP)) auf Boden und Grundwasser“ zur Prüfung der Umweltverträglichkeit von Bitumendachbahnen soll auf 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA) [CAS-Nr. 94-74-6] – bzw. deren Ester – als Wurzelschutzmittel erweitert werden.

Es erfolgte eine Literaturrecherche über die Sorptionseigenschaften, die Abbaurate und die Art des Abbaus im Boden bzw. in der Umwelt. Des Weiteren wurde in der Literatur nach Daten zum zeitlichen Verlauf der Freisetzung aus Dachabdichtungsbahnen in Labor- und Freilanduntersuchungen gesucht.

Unter Verwendung der Parameter aus der Literaturrecherche wurden Modellierungen am Computer sowie Berechnungen mit einer modifizierten Näherungsformel durchgeführt, um die Eignung einer Näherungsformel für die Berechnung der maximalen Konzentration in 30 cm Tiefe zu überprüfen.

Als Variationsparameter werden sechs Einflussgrößen betrachtet: die Halbwertszeit, ggf. eine Verzögerungsphase, die Sorption, die Dispersion (Asymmetrie und Breite der Verteilung) sowie der Verlauf der Konzentration im Zufluss bei gleichbleibender Gesamtmassenzugabe von 304 mg/m² innerhalb von 5,43 Jahren (entspricht 200 µg/L kontinuierlicher Massenzufluss).

Bei einem kontinuierlichen Massenzufluss stellt sich ein Fließgleichgewicht ein, weshalb in 30 cm Tiefe ein Konzentrationsplateau erhalten wird. Wenn der Zufluss dagegen mit einem Konzentrationsmaximum beginnt, wird zeitverzögert auch in 30 cm Tiefe ein Maximum durchlaufen. Diese Konzentrationsmaxima können – bei insgesamt gleicher Massenzugabe innerhalb von 5,43 Jahren – wesentlich höher ausfallen als das entsprechende Konzentrationsplateau. Halbwertszeit, Sorption, Asymmetrie und Breite der Verteilung beeinflussen das Ergebnis der Simulation.

Die Sorption an Bodenbestandteile ist bei MCPA gering ausgeprägt; der Sorptionskoeffizient liegt bei ca. 1 L/kg, meist zwischen 0,3 und 2,4 L/kg. Bei Zuflussfunktionen mit einem Maximum zu Beginn, führt die Sorption zu einer Verbreiterung und zugleich zu einer Absenkung dieses Maximums. Der Einfluss der Dispersion führt auf ähnliche Weise zu einer zusätzlichen Verringerung der Konzentration in 30 cm Tiefe. Da sich die Effekte durch eine unter Realbedingungen meist höheren Konzentration zu Beginn des Zuflusses einerseits und durch die verminderte Konzentration aufgrund der Sorptions- und Dispersions-effekte andererseits gegenseitig weitgehend aufheben, wird bei ihrer Kombination eine Maximalkonzentration in 30 cm Tiefe erhalten, die in der Nähe des Wertes liegt, der mit der Näherungsformel erhalten wird.

In der Literatur wird zwischen einer bis zu 25 cm dicken Oberbodenschicht und tieferliegenden Schichten unterschieden. Im Oberboden läuft der Abbau von MCPA i.d.R. schnell und – zumindest im landwirtschaftlich genutzten Boden – meist ohne Verzögerungsphase ab. In tieferliegenden Schichten (tiefer als

30 cm) ist die Lage uneinheitlich. Es gibt Unterböden, in denen überhaupt kein Abbau von MCPA stattfindet. Die Literaturrecherche bestätigt im Wesentlichen die in der MCPP-Bewertungsmethodik verwendete „Höhe der bioaktiven Bodenschicht“ mit einer Dicke von 300 mm.

In landwirtschaftlich genutzten Oberböden liegen die Halbwertszeiten für MCPA meist im Bereich zwischen 2 d und 12 d, am häufigsten zwischen 4 d und 8 d. Der Median liegt zwischen 5 d und 6 d. Der erste Schritt des Abbaus ist i.d.R. die Spaltung des MCPA in Glykolsäure und 2-Methyl-4-chlorphenol. Im gleichen Boden erfolgt der Abbau von MCPA im Vergleich zu MCPP schneller. Für MCPP wird in der Bewertungsmethodik eine Halbwertszeit von 10,1 d eingesetzt. Für MCPA wird als Parameter eine Halbwertszeit τ im Bereich zwischen 5 und 10 Tagen empfohlen; als konkreter Wert wird eine Halbwertszeit von 6,5 Tagen vorgeschlagen. Bei einer Halbwertszeit zwischen 5 und 10 Tagen und insbesondere bei $\tau = 6,5$ d ist diese der wesentliche Parameter für die Berechnung der akzeptablen, mittleren Bodenzufflusskonzentration. Einflüsse durch Sorption, Dispersion und durch den Konzentrationsverlauf im Zufluss sind zum einen geringer und zum anderen heben sie sich teilweise gegenseitig auf, weshalb diese Parameter vernachlässigt werden können, solange sie sich in dem untersuchten Parameterrahmen befinden.

Bei Böden, die zuvor nicht mit MCPA in Kontakt gekommen sind, kann es vorkommen, dass der Abbau von MCPA zunächst sehr langsam erfolgt und die Abbaurate sich erst zeitverzögert erhöht. Eine solche Verzögerungsphase hat ihre Ursache darin, dass ein schneller Abbau durch Mikroorganismen erfolgt, die MCPA als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen. Durch die Verfügbarkeit von MCPA wird die Vermehrung von MCPA-nutzenden Mikroorganismen gefördert. Wenn in der Anfangsphase nur wenige dieser spezialisierten Mikroorganismen im Boden enthalten sind, tritt eine Verzögerungsphase auf. In landwirtschaftlich genutzten Böden ist nur selten eine Verzögerungsphase zu beobachten, da diese Böden meist bereits zuvor in Kontakt mit MCPA kamen. Für Böden in Wohngebieten ist dies i.d.R. nichtzutreffend, weshalb in der Bewertungsmethodik die Berücksichtigung einer Verzögerungsphase angeraten ist.

Eine Verzögerungsphase Δt kann neben der Halbwertszeit τ durch folgende Modifizierung in die Näherungsformel integriert werden (1):

$$c_{max}(\Delta h, v, \tau, \Delta t) = c_{GFS} \cdot 2^{\left(\frac{\Delta h - \Delta t \cdot v}{v \cdot \tau}\right)} = c_{GFS} \cdot 2^{\left(\frac{300 \text{ mm} - \Delta t \cdot 3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}}}{3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}} \cdot \tau}\right)} \quad (1)$$

Bei der Literaturrecherche wurden weder Labor- noch Freilanddaten über die Freisetzung von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen gefunden. Über den zeitlichen Verlauf der Freisetzung (DIN CEN/TS 16637-2 vs. Freiland) sowie den Grad der Freisetzung (extrahierbarer vs. auswaschbarer Anteil) von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen in Labor- und Freilanduntersuchungen kann daher in diesem Bericht keine Aussage getroffen werden. Daten aus entsprechenden Untersuchungen sind zur Validierung der Übertragungsfunktion sowie der Modellierung (Zufluss-Funktion) notwendig und erforderlich.

2 Ausgangssituation

Die Prüfung der Umweltverträglichkeit von Bitumendachbahnen umfasst die Ermittlung und Bewertung der Auswirkungen von Wurzelschutzmitteln auf Boden und Grundwasser in 5 Stufen [PP20] [BM18]:

Stufe 1:

Ermittlung und Bewertung aller Inhaltsstoffe.

Stufe 2:

Ermittlung der auswaschbaren Wurzelschutzmittel-Konzentration nach DIN CEN/TS 16637-2 [DIN14].

Stufe 3:

Berechnung der Bodenzuflusskonzentration aus Labordaten.

Stufe 4:

Modellierung im Boden bis zum Ort der Beurteilung.

Stufe 5:

Auswertung bzw. Bewertung.

Die ersten beiden Stufen sind im „Prüfplan für die Untersuchung der Auswirkungen von Dachbahnen mit Wurzelschutzmittel auf Boden und Grundwasser“ (Stand: Februar 2020) enthalten [PP20].

Für die Stufen 3 bis 5, insbesondere für die Modellierung im Boden bis zum Ort der Beurteilung (Stufe 4) steht für MCPP bereits eine „Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Freisetzung von Wurzelschutzmitteln aus Dachbahnen (Bsp. Mecoprop (MCPP)) auf Boden und Grundwasser“ (Stand: 02.08.2018) zur Verfügung [BM18].

Eine Anpassung an bzw. Erweiterung um andere Mittel zum Schutz vor Durchwurzelung ist notwendig. Neben MCPP-Estern werden beispielsweise Ester der 2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (MCPA) [CAS-Nr. 94-74-6] als Durchwurzelungsschutzmittel eingesetzt.

Für die Einordnung der Relevanz der Einbringung von MCPA ins Grundwasser durch Ablaufwasser aus Wohngebieten ist zu berücksichtigen, dass das Haupteinsatzgebiet von MCPA die Landwirtschaft ist [Buc98] [Bla08] [Cre01] [Tho01].

3 Aufgabenstellung, Ziel und Vorgehen

Die Bewertungsmethodik [BM18] soll auf MCPA-2-ethylhexylester [CAS-Nr. 29450-45-1] angepasst werden. Insbesondere die „Modellierung im Boden bis zum Ort der Beurteilung“ (Stufe 4) der Bewertungsmethodik ist für MCPA zu überarbeiten und anzupassen.

Mit dem vorliegenden Forschungsvorhaben werden die Grundlagen und Daten zusammengestellt, die für eine Übertragung der Bewertungsmethodik (Stufe 3 bis 5) auf MCPA benötigt werden.

Das Forschungsvorhaben orientiert sich an dem „Prüfplan für die Untersuchung der Auswirkungen von Dachbahnen mit Wurzelschutzmittel auf Boden und Grundwasser vom Februar 2020 [PP20], an der „Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Freisetzung von Wurzelschutzmitteln aus Dachbahnen (Bsp. Mecoprop (MCPP)) auf Boden und Grundwasser“ vom 2. August 2018, sowie an den Ergebnissen und Methoden des abgeschlossenen Forschungsvorhabens P52-5-20.97-2022/17 [Hüb18].

Im Rahmen von Literaturrecherchen* und einer Modellierung# sind für MCPA zu klären:

- a) die Art des Abbaus und die Abbaurate*,
- b) die Sorptionseigenschaften*,
- c) der zeitliche Verlauf der Freisetzung aus Dachabdichtungsbahnen in Labor- und Freilanduntersuchungen*, sowie
- d) ob die Näherungsformel (Stufe 4 der MCPP-Bewertungsmethodik) angewendet werden kann/darf#.

In AP1 werden die Grundlagen und Daten zusammengestellt, die für eine Übertragung der Stufe 4 der Bewertungsmethodik auf MCPA benötigt werden. Es erfolgen Literaturrecherchen zur Art des Abbaus, zur Abbaurate, sowie zu den Sorptionseigenschaften von MCPA. Des Weiteren erfolgt eine Literaturrecherche zur Übertragbarkeit der Freisetzungsdynamik von Labor- auf Freilanduntersuchungen (Stufe 3 der Bewertungsmethodik).

In AP2 erfolgt anschließend – unter Verwendung der in AP1 gefundenen Parameter sowie der Ergebnisse und Methoden des abgeschlossenen Forschungsvorhabens P52-5-20.97-2022/17 – die Modellierung der Bodenpassage und die Prüfung, ob die Näherungsformel (Stufe 4 der MCPP-Bewertungsmethodik) angewendet werden kann/darf (AP2).

In AP3 werden die Ergebnisse des Forschungsvorhabens zusammengestellt und auf die „Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Freisetzung von Wurzelschutzmitteln aus Dachbahnen (Bsp. Mecoprop (MCPP)) auf Boden und Grundwasser“ vom 2. August 2018 übertragen.

4 Methodik

4.1 Literaturrecherche

Daten zu den Sorptionseigenschaften, zum Abbauverhalten sowie (soweit vorhanden) zur Übertragbarkeit der Freisetzungsdynamik von Labor- auf Freilanduntersuchungen werden in einer Literaturrecherche zusammengetragen.

4.2 Modellierung

Die Modellierung erfolgt mit dem Rechenprogramm, das bereits in dem abgeschlossenen Forschungsvorhaben P52-5-20.97-2022/17 [Hüb18] eingesetzt wurde. Das Ziel der Modellierung ist die Prüfung, ob die Näherungsformel in Stufe 4 der MCPP-Bewertungsmethodik für MCPA angewendet werden kann/darf.

Als Variationsparameter werden 6 Einflussgrößen betrachtet:

1. Der Verlauf der Konzentration im Zufluss (siehe Bild 1)
 - a) **kontinuierlich**; Konzentration konstant 200 µg/L
 - b) **exponentiell** abfallend; Konzentration zu Beginn: 1.981 µg/L
 - c) abfallende **cos²-Funktion**; Konzentration zu Beginn: 3.013 µg/L

Die zwei letzten Funktionen, die zu Beginn des Zuflusses ein Maximum aufweisen, werden im Folgenden in Abgrenzung zum kontinuierlichen Massenzufluss „Peak-Funktionen“ genannt.

An der Oberfläche werden in allen drei Fällen innerhalb von 5,43 Jahren 304 mg/m² MCPA eingebracht.

2. **Halbwertszeit** (2 bis 11 d),
3. **Sorption** (0 bis 2 L/kg; lineare Sorption),
4. **Asymmetrie** (0 bis 50 % Gumbel-Anteil; siehe Bild 2) und
5. **Breite der Verteilungsfunktion** (1 bis 5 mm/d; siehe Bild 2)
6. Der Einfluss der **Verzögerungsphase** (0 bis 20 d) wurde mit der modifizierten Näherungsformel (12) bzw. (1) bestimmt.

Die Parameter 4 und 5 beschreiben die Dispersion; diese setzt sich aus der Diffusion, welche der Konvektion überlagert ist, sowie Prozessen, die zu einer asymmetrischen Verteilung führen, wie beispielsweise die Tortuosität, das vorübergehende Eindringen in Poren und weitere Effekte, die zu einer zeitlichen Verzögerung des Transportprozesses führen, zusammen.

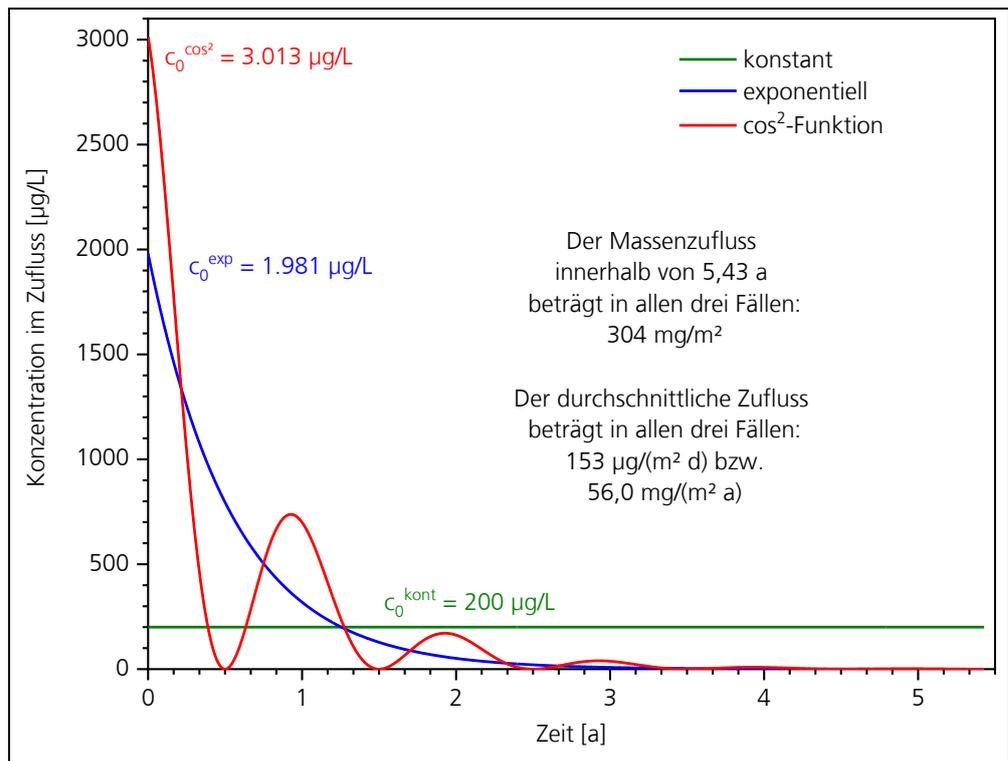


Bild 1:
Verlauf der Konzentration im Zufluss. Zwei „Peak-Funktionen“ mit Maximum zu Beginn (rot: \cos^2 -Funktion und blau: exponentieller Abfall) und eine Funktion mit konstanter Konzentration im Zufluss (grün: kontinuierlicher Massenzufluss). In allen drei Fällen werden an der Oberfläche innerhalb von 5,43 Jahren 304 mg/m^2 MCPA eingebracht.

Bei der Modellierung wird für die Verteilungsfunktion $f(x)$ eine Kombination aus einer asymmetrischen Gumbelverteilung und einer symmetrischen Gaußverteilung eingesetzt, siehe Formel (2). Die Skalenparameter sind ein Maß für die Breite der Verteilung, der Gumbel-Anteil für die Asymmetrie der Verteilung.

$$f(x) = \left[a \cdot \frac{1}{\beta} \cdot e^{\frac{x}{\beta}} \cdot e^{-\frac{x}{\beta}} + (1 - a) \cdot \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{x}{\sigma}\right)^2} \right] \cdot n \quad (2)$$

mit x = Zellendifferenz [Anzahl] · Porenflussgeschwindigkeit [mm/d]

a = Gumbel-Anteil

β = Skalenparameter der Gumbelverteilung [mm/d]

σ = Skalenparameter der Gaußverteilung [mm/d]

$\sigma = \beta$

n = Normierungsfaktor, damit die Summe über 26 Zellen* 100 % ergibt.

* von Zelle [i+10] bis Zelle [i-15]

Die verwendeten Verteilungsfunktionen für die eingesetzten Parameter sind in Bild 2 dargestellt.

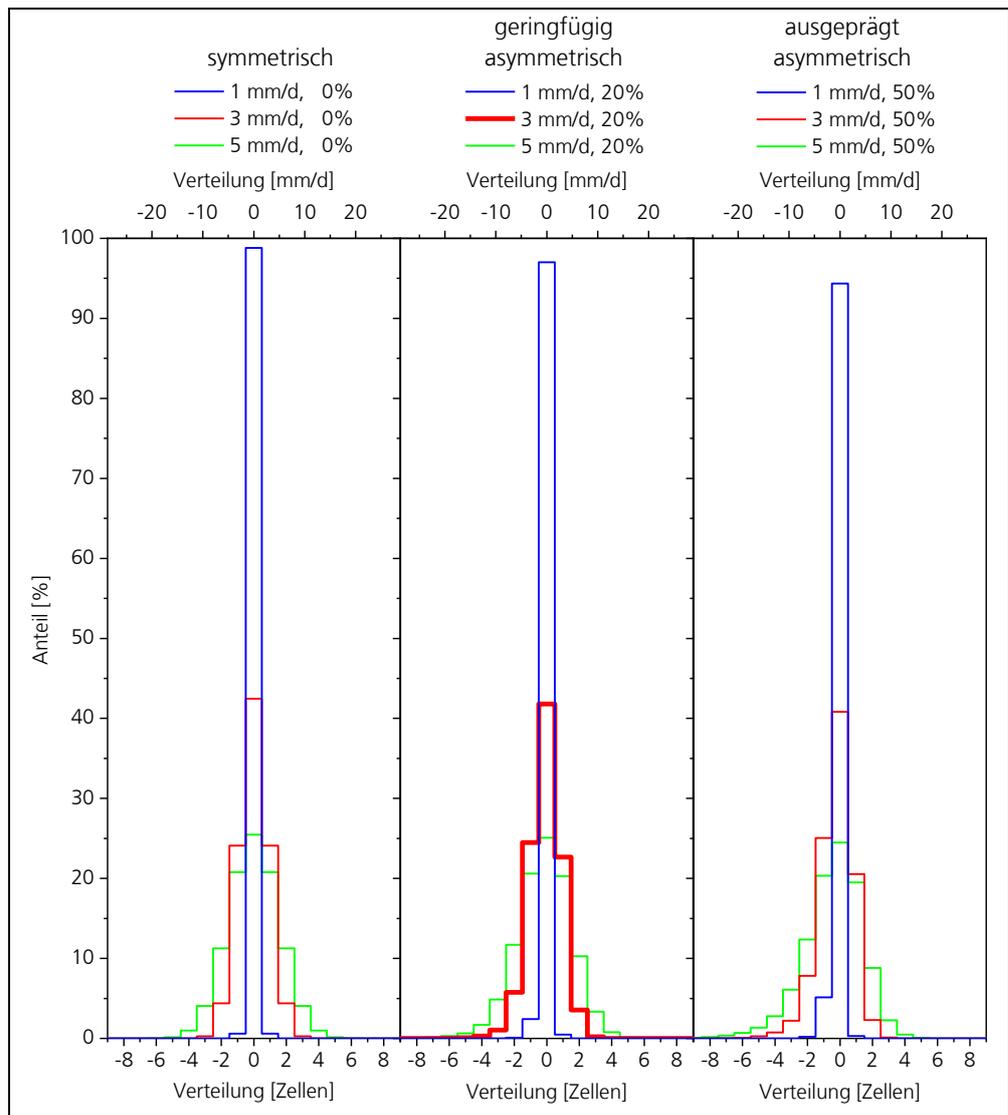


Bild 2:
Dispersion bzw. Parametervariationen für die Asymmetrie und die Breite der Verteilungsfunktion.

Die symmetrische Verteilung, in Bild 2 links, simuliert einen Diffusionsprozess, welcher der Konvektion überlagert ist. Die asymmetrische Verteilung (Bild 2: Mitte und rechts) berücksichtigt zusätzlich das vorübergehende Eindringen in Poren, die Tortuosität und weitere Effekte, die zu einer zeitlichen Verzögerung des Transportprozesses führen.

Die Kompartimenthöhe im Modell beträgt 2 mm. Bei einer Porenwasserflussgeschwindigkeit von 3,194 mm/d entspricht dies einer Zeitauflösung von 0,626 Tagen. Die Modellierung erfolgt für einen Zeitraum von 5,429 Jahren. Konzentrationsverlauf und Konzentrationsmaxima werden in einer Tiefe von 30 cm [BM18] (Höhe der bioaktiven Schicht) ausgelesen. Die Halbwertszeit wird in den ersten 30 cm unter der Oberfläche als konstant angenommen. Der Einfluss einer Verzögerungsphase wird nur mittels der modifizierten Näherungsformel (1) berechnet.

5 Ergebnisse der Literaturrecherche

5.1 Sorption

Das Ausmaß der Sorption von MCPA an die Bodenmatrix wird von verschiedenen Eigenschaften des Bodens beeinflusst, darunter beispielsweise

- dem pH-Wert, [Fre08] [Kah06]
- dem Gehalt an organischem Material (Ober- & Unterboden), [Fre08] [Kah06] [Rie11]
keine Korrelation bei [Hab01]
- der Ionenstärke [Buc10],
- dem Gehalt an Ton (insb. Oberboden) [Fre08] [Sha98] [Rie11]
- oder dem Gehalt an Eisen(II) und Aluminium [Jar18] (insb. Unterboden).

Gelöste organische Stoffe können MCPA in der mobilen Phase halten und auf diese Weise die Sorption an Bodenbestandteile unterdrücken [Wu18].

Das Sorptionsverhalten ist ein komplexer Vorgang [Del01] [Rie11]. Die verschiedenen Faktoren beeinflussen sich gegenseitig, wobei sie sich sowohl verstärken als auch abschwächen können. Konkret kann beispielsweise die relativ starke elektrostatische Wechselwirkung zwischen MCPA und Fe(II) nicht wirksam werden, wenn das im Boden enthaltene Fe(II) bereits durch organische Bodenbestandteile abgesättigt ist [Igl10]. Da der Gehalt an organischer Materie i.d.R. mit der Tiefe abnimmt, verringert sich die durch den TOC-Gehalt verursachte Sorption und zugleich nimmt die durch Fe(II) verursachte Sorption mit der Tiefe zu. Aufgrund solcher gegenläufiger Effekte ist die Datenlage kontrovers.

In der Literatur sind sowohl Daten für die lineare Sorption (3) als auch für die Freundlich-Isotherme (4) zu finden.

$$S = K_D \cdot c \quad (3)$$

$$S = K_F \cdot c^n \quad (4)$$

Gelegentlich wird bei der Freundlich-Isotherme anstelle der Formel (4) die Formel (5) verwendet.

$$y = K_F \cdot c^{\frac{1}{m}} \quad \text{mit} \quad m = \frac{1}{n} \quad (5)$$

Bei einer Konzentration von 1 mg/L und mit K_F in (mg¹⁻ⁿ kg⁻¹ Ln) ist $K_D = K_F$. Die linearen Sorptionskoeffizienten wurden entweder direkt der Literatur entnommen (K_D dir.) oder mit Formel (6) aus den in der Literatur angegebenen Freundlich-Sorptionskoeffizienten K_F für eine Konzentration von 1 mg/L berechnet (K_D ber.). Die in den Laborversuchen eingesetzten Konzentrationen liegen meist im Bereich von 1 mg/L (Tabelle 1) und die Exponenten n meist nahe bei 1.

$$K_D = K_F \cdot \frac{c^n}{c} = K_F \cdot c^{(n-1)} \quad (6)$$

In Tabelle 1 sind die aus der Literatur entnommenen Sorptionskoeffizienten für Oberböden (0 bis 25 cm) zusammengestellt. Der Sorptionskoeffizient für MCPA liegt im Oberboden (0-25 cm) i.d.R. zwischen 0,3 L/kg und 10 L/kg (Tabelle 1). Der Median aller für diesen Bericht verfügbaren Werte liegt bei etwa 1 L/kg.

Bei Werner et al. [Wer13] beträgt der Mittelwert von 109 Sorptionskoeffizienten 0,79 L/kg, wobei berücksichtigt werden muss, dass hierbei auch Werte für tiefere Bodenschichten enthalten sind. In tieferen Bodenschichten (0,4 bis 1,3 m), insbesondere bei sandigen Böden, kann der Sorptionskoeffizient auf 0,03 bis 0,01 L/kg abfallen [Sør06] [Fre08]. Von den 109 Werten bei Werner et al. [Wer13] liegen

- 91 % im Bereich zwischen 0,075 und 4,22 L/kg,
- 57 % im Bereich zwischen 0,42 und 2,37 L/kg und
- 28 % zwischen 0,75 und 1,33 L/kg im Maximum der Verteilung.

Sorptionskoeffizienten über 4,22 L/kg stellen Ausnahmen dar. Sorptionskoeffizienten unter 0,3 L/kg sind im Oberboden ebenfalls Ausnahmen, kommen in tieferen Schichten jedoch häufiger vor.

Für die Bewertungsmethodik von MCPP wurde ein linearer Sorptionskoeffizient von 0,24 L/kg verwendet. Der lineare Sorptionskoeffizient von MCPA (ca. 0,8 bis 1 L/kg) ist somit größer als der von MCPP. Bei Werner et al. [Wer13] liegen 84 % der Werte oberhalb von 0,24 L/kg. Bei ausschließlicher Betrachtung der Werte für Oberböden liegen sämtliche Werte über 0,24 L/kg. Die im Vergleich zu MCPP höheren Sorptionskoeffizienten (insbesondere im gleichen Boden) bzw. die stärkere Sorption an den Boden wird bei Paszko et al. [Pas16] und Werner et al. [Wer13] erwähnt.

Tabelle 1:
 Sorptionskoeffizienten für Oberböden (0 bis 25 cm) aus der Literatur. Die linearen Sorptionskoeffizienten wurden entweder direkt der Literatur entnommen (K_D dir.) oder aus den in der Literatur angegebenen Freundlich-Sorptions-Koeffizienten K_F für eine Konzentration von 1 mg/L berechnet (K_D ber.).

Lit.	Tiefe [cm]	Beschreibung des Bodens / Probenanzahl	c [mg/L]	K_F [$\text{mg}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{L}^n$]	Exp. n	$C_{\text{Ber.}}^*$ [mg/L]	K_D ber. [L/kg]	K_D dir. [L/kg]
[Fre08]	5-25	51 Entnahmepunkte	0,25 mg/kg	--	--	--	--	0,36-2,25 1,0±0,5
[Hab01]	0-20	6 Proben	0,1-100	--	--	--	--	0,86-2,12
[Hil06a]	0-15	sandiger Lehm	1 & 100	0,596	0,765	10	0,35	0,39
[Hil08]	0-20	Sand	0,3-5	0,55	0,61	1,2	0,51	--
[Hil08]	0-20	Lehm	0,3-5	1,1	0,64	1,2	1,03	--
[Hil08]	0-20	sandiger Lehm	0,3-5	1,21	0,53	1,2	1,11	--
[Hil08]	0-20	Lehm	0,3-5	1,26	0,74	1,2	1,20	--
[Hil08]	0-20	Ton-Lehm	0,3-5	1,89	0,46	1,2	1,71	--
[Hil08]	0-20	Ton-Lehm	0,3-5	1,32	0,73	1,2	1,26	--
[Hil10]	0-20	sandiger Lehm	1,66-56,6	0,96	0,74	9,7	0,53	--
[Hil10]	0-20	Sand & Schlick	1,66-56,6	0,40	0,86	9,7	0,29	--
[Hil11]	Oberboden	lehmiger Sand 2 d MCPA	0,5-100	0,56	0,919	7,1	0,48	0,39±0,02
[Hil11]	Oberboden	lehmiger Sand 180 d MCPA	0,5-100	0,31	1,078	7,1	0,36	0,43±0,07
[Hil12]	0-15	Boden 1 A	0,5-26	0,64	0,87	3,6	0,54	--
[Hil12]	0-15	Boden 2 A	0,5-26	1,03	0,96	3,6	0,98	--
[Hil12]	0-15	Boden 3 A	0,5-26	0,53	1,09	3,6	0,59	--
[Jac08]	Bodenhorizont A	15 Böden, 75 Proben	0,25 mg/kg	--	--	--	--	1,30-9,27
[Sha98]	0-5	„Rolla CT“	bis 10	--	--	--	--	0,73±0,18
[Sha98]	0-5	„Rycroft CT“	bis 10	--	--	--	--	10,5±1,3
[Sør06]	10-20	„Fladerne Bæk“	1 mg/kg	--	--	--	--	1,89
[Sør06]	12-15	„Avedøre“	1 mg/kg	--	--	--	--	1,23
[Bæ12]	--	15 Böden aus 5 Kontinenten	18 mg/kg	--	--	--	--	0,01-2,50
[Hel86]	--	--	--	--	--	--	--	0,7 bis 1,0

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 die aus der Literatur entnommenen Sorptionskoeffizienten für Unterböden (Tiefer als 30 cm) zusammengestellt. Die Werte liegen zwischen 0,01 und 0,98 L/kg. Die tendenziell geringere Sorption im Unterboden wird mit dem geringeren TOC-Gehalt in Verbindung gebracht.

Tabelle 2:

Sorptionskoeffizienten für Unterböden (> 30 cm) aus der Literatur. Die linearen Sorptionskoeffizienten wurden entweder direkt der Literatur entnommen (K_D dir.) oder aus den in der Literatur angegebenen Freundlich-Sorptions-Koeffizienten K_F für eine Konzentration von 1 mg/L berechnet (K_D ber.).

Lit.	Tiefe [cm]	Beschreibung des Bodens / Probenanzahl	c [mg/L]	K_F [$\text{mg}^{1-n} \text{kg}^{-1} \text{L}^n$]	Exp. n	$c_{\text{Ber.}}^*$ [mg/L]	K_D ber. [L/kg]	K_D dir. [L/kg]
[Hil12]	30-40	Boden 1 B	0,5-26	0,44	0,92	3,6	0,40	--
[Hil12]	30-40	Boden 2 B	0,5-26	0,49	1,02	3,6	0,50	--
[Hil12]	40-60	Boden 3 B	0,5-26	0,48	0,97	3,6	0,46	--
[Fre08]	40-60	51 Proben	0,25 mg/kg	--	--	--	--	0,03-4,16
[Fre08]	40-60	51 Proben	0,25 mg/kg	--	--	--	--	0,41±0,7
[Jac08]	Bodenhorizont B	15 Böden	0,25 mg/kg	--	--	--	--	0,13-4,0
[Hil12]	90-110	Boden 1 C	0,5-26	0,37	0,87	3,6	0,31	--
[Sør06]	114-124	„Fladerne Bæk“	1 mg/kg	--	--	--	--	0,03
[Sør06]	120-125	„Avedøre“	1 mg/kg	--	--	--	--	0,01
[Hil06a]	200	lehmiger Sand	1 & 100	0,182	0,862	10	0,13	0,17
[Jac08]	Bodenhorizont C	15 Böden	0,25 mg/kg	--	--	--	--	0,08-0,98

5.2 Abbau – Halbwertszeit und Verzögerungsphase

Der Abbau von MCPA erfolgt hauptsächlich durch Mikroorganismen, der chemische Abbau sowie der Abbau durch Licht spielen eine untergeordnete Rolle [Pas16] [Mat12] [Mus19]. Auch durch Wasserpflanzen wird MCPA kaum abgebaut, die Halbwertszeiten liegen hier zwischen 127 und 392 Tagen (Kontrolle: 904 Tage) [Mat12]. Unter anaeroben Bedingungen findet (nahezu) kein mikrobieller Abbau von MCPA statt [Vin97].

Beim mikrobiellen Abbau von Wirkstoffen ist eine wichtige Unterscheidung, ob der Wirkstoff von Mikroorganismen gezielt als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt wird [Lap85] (Beispiel: MCPA) oder ob ein Abbau sozusagen nebenbei verläuft (Beispiel: Glyphosat). Im letzteren Fall – i.d.R. Co-Metabolismus genannt – erfolgt durch die Zufuhr des Wirkstoffs in den Boden keine Anpassung

der Bakterienpopulation, da sich – zumindest unterhalb des no effect levels [Lap85] – keine Selektionswirkung entfalten kann. Im ersten Fall verändert sich dagegen die Zusammensetzung der Mikroorganismenpopulation durch höhere Konzentrationen an Wirkstoff zugunsten der wirkstoffverwertenden Bakterien, weil die Wachstumsbedingungen der Bakterien, die den Wirkstoff nutzen, verbessert werden. Die Vermehrung der wirkstoffverwertenden Bakterien wird nur in einem bestimmten Konzentrationsbereich erfolgen: Bei zu hohen Konzentrationen überwiegen die toxischen Effekte [Hel86] und bei zu geringen Konzentrationen ist nicht ausreichend Wirkstoff vorhanden, um als zusätzliche Energie- und Kohlenstoffquelle einen Effekt zu erzielen [Vin97].

Bei Hellweg et al. gibt es Hinweise, dass in einem Boden der Abbau zunächst durch eine Mikrobenpopulation erfolgt, die MCPA co-metabolisch verstoffwechselt. Erst zeitverzögert übernimmt eine auf MCPA als Energie- und Kohlenstoffquelle spezialisierte Mikrobenpopulation den Hauptanteil am MCPA-Abbau [Hel86].

Mittels PCR-Methoden können Böden auf bakterielle Gene untersucht werden, die für den Abbau von MCPA benötigte Enzyme codieren; diese Gene werden mit *tfdA α* und *tfdA Class III* bezeichnet [Mie18]. Der erste Schritt des Abbaus von MCPA ist die Spaltung der Etherbindung, dabei entstehen Glykolsäure und 2-Methyl-4-chlorphenol [Mie18] [Cre01].

Da der mikrobielle Abbau nur in Lösung erfolgt, können Sorptionsprozesse den Mikroorganismen das MCPA entziehen, wodurch das Wachstum MCPA-verwertender Mikroorganismen gehemmt werden kann [Buc10] [Hil06a] [Hil06a] [Tho01]. Die Sorption wird beispielsweise durch Zugabe von Aktivkohle erhöht; wegen der dadurch verringerten Verfügbarkeit von MCPA wird die Halbwertszeit erhöht (beispielsweise von 5,4 d auf 173 d [Jen04]). Dieses Beispiel zeigt, dass eine geringe Abbaurrate nicht zwingend zu einem Durchbruch durch die Bodenschicht führt. Geringe Abbauraten bzw. hohe Halbwertszeiten dürfen nicht unabhängig von den Sorptionseigenschaften bewertet werden. Da in den meisten Böden die Sorption nur schwach ausgeprägt ist, ist dieser Effekt i.d.R. nicht relevant [Vin97]. Zudem kann eine hohe Sorption auch mit einer hohen Abbaurrate einhergehen [Hil06a] [Hil06b], insbesondere wenn die Ursache der hohen Sorption in einem hohen Gehalt an organischer Materie begründet ist.

Ein wesentlicher Aspekt für den Abbau von MCPA ist das Vorhandensein bzw. die Dauer einer Verzögerungsphase (engl.: lag phase) [Pas16] [Jen04] [Bæ12]. In dieser Phase vermehren sich die MCPA-verwertenden Mikroorganismen und verdrängen zunehmend andere Mikroorganismen, die MCPA nicht verwerten (können) oder nur co-metabolisieren. Während der Verzögerungsphase ist die Bakterienpopulation, die das MCPA als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzt, noch zu gering, um das verfügbare MCPA messbar abzubauen. Erst wenn die Population im Verhältnis zur MCPA-Konzentration im Porenwasser eine gewisse Schwelle überschritten hat, steigt die messtechnisch erfasste Abbaurrate steil an. Da nach einer Weile das im Laborversuch einmalig zugegebene MCPA verstoffwechselt ist, folgt der Anstiegsphase eine Plateauphase, in der entweder das

ganze MCPA mineralisiert oder das noch verbliebene MCPA an Bodenbestandteile sorbiert ist und daher für den mikrobiellen Abbau nicht mehr zur Verfügung steht.

Das Vorhandensein bzw. die Dauer der Verzögerungsphase kann grob in 4 Gruppen eingeteilt werden:

- 1) quasi-unendliche Verzögerungsphase:
Es fehlen MCPA-verwertende Mikroorganismen.
i.d.R. kein vorheriger Kontakt mit MCPA [Pas16] [Bæ12].
- 2) lange Verzögerungsphase (wenige Wochen):
 - a) Im Boden sind nur sehr wenige MCPA-verwertende Mikroorganismen vorhanden; i.d.R. kein vorheriger Kontakt mit MCPA [Pas16] [Bæ12].
 - b) Sorption führt zu einer (zu) geringen MCPA-Konzentration im Porenwasser.
- 3) kurze Verzögerungsphase (wenige Tage):
Im Boden sind MCPA-verwertende Mikroorganismen vorhanden, der Kontakt mit MCPA liegt längere Zeit zurück [Pas16] [Bæ12] [Jac08].
- 4) keine Verzögerungsphase:
MCPA-verwertende Mikroorganismen sind im Boden in ausreichender Zahl vorhanden. Der Kontakt mit MCPA erfolgt(e) i.d.R. kontinuierlich oder liegt nicht lange zurück [Hil06a] [Hil10] [Hil12] [Bæ12].

Bei Hellweg et al. wird berichtet, dass MCPA-abbauende Mikroorganismen auch in Böden gefunden wurden, die nicht zuvor mit MCPA behandelt wurden; wobei sich die Abbauraten in diesen Böden nach wiederholter Applikation von MCPA erhöhten [Hel86].

Bei Jensen et al. ist die Verzögerungsphase im Oberboden mit 9 Tagen angegeben und im Unterboden mit 13 bis 27 Tagen [Jen04].

Bælum et al. vergleichen die Mineralisierung von MCPA in 15 Böden aus 5 Kontinenten, darunter 6 Böden, die zuvor mit MCPA behandelt wurden, sowie 5 Böden ohne vorherigen Kontakt mit MCPA.

Unter den 6 Böden, die zuvor mit MCPA behandelt wurden [Bæ12], sind

- 4 Böden, die eine Verzögerungsphase von 10 bis 15 Tagen aufweisen, gefolgt von einem schnellen Anstieg der Mineralisierung (weitere ca. 15 Tage). Nach 30 bis 40 Tagen sind 60 % des zugesetzten MCPA mineralisiert, also vollständig abgebaut.
- 1 Boden, der eine Verzögerungsphase von etwa 15 Tagen aufweist, gefolgt von einem langsamen Anstieg der Mineralisierung (weitere 75 Tage). Nach etwa 90 Tagen sind 55 % des zugesetzten MCPA mineralisiert.

- 1 Boden, der von Beginn an einen langsamen Anstieg der Mineralisierung zeigt. Nach 100 Tagen sind etwa 40 % des zugesetzten MCPA mineralisiert.

Unter den 5 Böden, die zuvor nicht mit MCPA in Kontakt kamen [Bæ12], sind

- 2 Böden, bei denen innerhalb von 100 Tagen keine nachweisbare Mineralisierung stattfindet.
- 2 Böden, bei denen von Beginn an, ein sehr langsamer Anstieg der Mineralisierung auftritt. Nach 100 Tagen sind etwa 10 bis 15 % des zugesetzten MCPA mineralisiert.
- sowie 1 Boden, der eine Verzögerungsphase (bzw. eine sehr langsame Mineralisierungsphase) von 50 Tagen aufweist, gefolgt von einem langsamen Anstieg der Mineralisierung. Nach 100 Tagen sind etwa 45 % des zugesetzten MCPA mineralisiert.

Da der Abbau von MCPA, also der erste Reaktionsschritt, potenziell durch andere Mikroorganismen erfolgt als die Mineralisierung [Jac08], also die vollständige Umwandlung in CO₂, können aus den Ergebnissen aus Mineralisierungsuntersuchungen keine direkten Aussagen hinsichtlich der Halbwertszeit oder der Verzögerungsphase als Parameter für die Modellierung oder die – ggf. modifizierte – Näherungsformel getroffen werden. Die Untersuchungen von Bælum et al. zeigen jedoch die Vielfalt an möglichen Szenarien für den zeitlichen Ablauf des Abbaus und der anschließenden Mineralisierung [Bæ12].

In Oberböden sind Verzögerungsphasen meist kürzer als 9 Tage oder nicht vorhanden [Pas16]. Generell ist ein vorangegangener Kontakt des Bodens bzw. der Bodenorganismen mit MCPA eine sehr wichtige Voraussetzung für hohe Abbauraten [Pas16] [Bæ12]. Diese Erkenntnis ist besonders relevant, da die Abbauraten aus der Literatur meist an Böden von landwirtschaftlich genutzten Flächen untersucht wurden und diese Flächen meist zuvor mit MCPA in Kontakt kamen. Eine Übertragung auf Böden in Wohngebieten, die i.d.R. zuvor nicht mit MCPA oder anderen Phenoxyalkansäuren in Berührung kamen, ist daher mit einer großen Unsicherheit verbunden. Abhilfe schaffen könnte eine Beimpfung des Sickergrubenbodens mit geeigneten Mikroorganismen bzw. ein gezielter Einsatz von landwirtschaftlich genutztem Boden, der bereits zuvor mit MCPA behandelt wurde. Bei Pazko et al. wird darauf hingewiesen, dass das Hinzufügen von Abfall, Deponiesickerwasser, Kompost oder Dung den Abbau sowohl durch Bakterien als auch durch Pilze signifikant beschleunigen kann [Pas16].

Im Oberboden erfolgt der Abbau i.d.R. schneller als im Unterboden [Hil06a] [Hil12] [Jen04]. Während im Oberboden (0-25 cm) der Abbau in nahezu allen Böden ähnlich schnell abläuft ($\tau = 2$ bis 12 Tage), gibt es im Unterboden sehr große Unterschiede im Abbauverhalten: Die Abbaurate kann in einem Unterboden ähnlich schnell ablaufen wie in einem Oberboden (beispielsweise $\tau = 5$ d), allerdings gibt es auch Unterböden, in denen kein Abbau oder nur ein extrem geringer bzw. langsamer Abbau ermittelt wurde ($\tau > 200$ Tage).

In Tiefen von über 8 m wurde bei Sørensen et al. ein Sauerstoffgehalt nahe 0 mg/L gefunden; in diesen sauerstoffarmen Schichten findet kein messbarer Abbau von MCPA statt [Sør06]. Bei MCPA findet generell ohne Sauerstoff kein Abbau statt [Vin97] [Sør06] [Hil06a]. MCPA wird bei einem Redoxpotenzial unter -120 mV persistent [Vin97]. Unter anaeroben Bedingungen werden bei Vink et al. innerhalb von 200 Tagen nur 5 % abgebaut; für geringe Sauerstoffgehalte (nicht genau spezifiziert) wird eine Halbwertszeit von 38 Tagen angegeben. Für den zugehörigen Oberboden mit ausreichendem Sauerstoffgehalt wird eine Halbwertszeit von unter 4 Tagen unter Abwesenheit einer Verzögerungsphase angegeben. Die Abbauraten von MCPA und MCPP werden hauptsächlich von der Aktivität sauerstoff-nutzender Mikroorganismen beeinflusst. Die betreffenden Mikroorganismen können Phasen mit geringer Sauerstoffkonzentration überleben und ihre Aktivität wieder steigern, wenn sich die Bedingungen für ihr Wachstum wieder verbessern [Vin97].

In Tabelle 3 sind Literaturangaben für die Halbwertszeit des MCPA-Abbaus sowie für Verzögerungsphasen in Oberböden zusammengestellt. Die Halbwertszeiten liegen zwischen 2,2 und 11,7. Über eine Verzögerungsphase wird in Verbindung mit Halbwertszeiten nur bei Jensen et al. berichtet, sie geben die Verzögerungsphase mit 8 bis 9 Tagen an. Ein Grund für die seltene Kombination aus konkreten Halbwertszeiten und Verzögerungsphasen ist die Tatsache, dass Laboruntersuchungen i.d.R. anhand von landwirtschaftlich genutzten Böden durchgeführt werden, die bereits zuvor mit MCPA in Kontakt kamen und daher keine Verzögerungsphasen aufweisen.

Zum Vergleich sind in Tabelle 4 Halbwertszeiten und Verzögerungsphasen für die zu Tabelle 3 entsprechenden Unterböden zusammengestellt. Die Halbwertszeiten liegen hier zwischen 5,9 und 24 Tagen und damit deutlich höher (ca. Faktor 1,8) als im Oberboden. Auch die Verzögerungsphasen sind entsprechend länger (ca. Faktor 1,9). Auch für die zu den Daten gehörenden Unterböden gilt, dass sie zuvor i.d.R. Kontakt zu MCPA hatten und die Angaben nicht direkt übertragbar auf Böden in Wohngebieten sind.

In der Literatur ist gelegentlich der Exponentialfaktor k anstelle der Halbwertszeit angegeben.

Die Umrechnung für Tabelle 3 und Tabelle 4 erfolgt mit Formel (7).

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} \quad (7)$$

Tabelle 3:
Literaturwerte für die Halbwertszeit und für die Länge der Verzögerungsphase
(engl.: lag phase) in Oberböden.

Lit.	Tiefe [cm]	Beschreibung des Bodens / Probenanzahl	c [mg/kg]	k [d ⁻¹]	$\tau_{\text{berechn.}}$ [d]	τ_{direkt} [d]	lag phase [d]
[Cre01]	0-40	--	10 g/m ²	--	--	5,1	unbekannt
[Hil06a]	Bodenhorizont A	1 Boden	5	0,0647	10,7	11	keine
[Hil10]	0-20	2 Böden	10	0,06 0,31	11,6 2,2	11,7 2,2	keine
[Hil12]	0-15	1A	10	0,143	4,8	4,9	keine
[Hil12]	0-15	2A	10	0,072	9,6	9,6	keine
[Hil12]	0-15	3A	10	0,134	5,2	5,2	keine
[Jen04]	0-25		1,55	0,128	5,4	--	8-9
[Pas16] (table 3)	--	Review-Artikel	--	--	--	3,7 - 9,0	unbekannt
[Pas16] (table 4)	--	Median (Per50)	--	--	--	5,3	unbekannt
[Pas16] (table 4)	--	Per10-Per90 [table 4]	--	--	--	4,0 - 7,9	unbekannt
[Tho01]	Zuordnung unklar	Waldboden sandiger Lehm Kroer-Lehm	12,2	--	--	4 7 16	keine keine > 10

Tabelle 4:
Literaturwerte für die Halbwertszeit und für die Länge der Verzögerungsphase
(engl.: lag phase) in Unterböden.

Lit.	Tiefe [cm]	Beschreibung des Bodens / Probenanzahl	c [mg/kg]	k [d ⁻¹]	$\tau_{\text{berechn.}}$ [d]	τ_{direkt} [d]	lag phase [d]
[Hil12]	30-40	1B	10	0,047	14,7	14,8	--
[Hil12]	30-40	2B	10	0,034	20,4	20,2	--
[Hil12]	40-60	3B	10	0,029	23,9	23,4	--
[Hil12]	90-110	1C	10	0,060	11,6	11,6	--
[Hil06a]	Bodenhorizont C	1 Boden	5	0,0284	24,4	24	--
[Jen04]	60-160	--	1,55	0,117	5,9	--	13-20

Bei Pazko et al. sind Halbwertszeiten für MCPA und für MCPP angegeben [Paz16]. Die 10 %, 50 % und 90 % Perzentile der Angaben sind in Tabelle 5 zusammen mit dem quadratischen Mittelwert der 50 % und der 90 % Perzentile sowie mit der Halbwertszeit aus der Bewertungsmethodik [BM18] angegeben. MCPA wird tendenziell schneller abgebaut als MCPP.

Tabelle 5:

Vorschlag für die Wahl der Halbwertszeit für MCPA durch Vergleich mit Daten aus der Literatur für MCPP und MCPA.

Halbwertszeit [d]	MCPP	MCPA	
[Pas16] Per10	4,1	4,0	
[Pas16] Per50	8,3	5,3	
[Pas16] Per90	12,2	7,9	
quadratischer Mittelwert $\text{Per50} * (\text{Per90} / \text{Per50})^{0,5}$	10,06	6,47	
[BM18]*	10,1*	6,5	<= Vorschlag

Da der quadratische Mittelwert der 50 % und der 90 % Perzentile bei MCPP der Halbwertszeit aus der Bewertungsmethodik [BM18] entspricht (10,06 d vs. 10,1 d), wird für MCPA das quadratische Mittel aus den entsprechenden Werten für MCPA vorgeschlagen, also 6,5 Tage (Tabelle 5).

5.3 Übertragung von Labor- auf Freilandergebnisse

Für die Literaturrecherche zum Thema Freisetzungverhalten von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen wurden folgende Suchbegriffe eingesetzt: 'roof', '16637' (für DIN CEN/TS 16637-2), 'release', 'runoff', 'building', 'construction material', 'leaching', 'DSL test', 'penetration', 'anti-root', 'radizid', 'bitumen' und 'bituminous'.

Diese Begriffe wurden kombiniert mit '4-Chloro-2-methylphenoxyacetic', 'MCPA' und '2-Methyl-4-chlorphenoxyessig' sowie mit 'Mecoprop' und 'MCPP' als Kontrollrecherche.

Dabei wurden folgende themenrelevante Literaturstellen gefunden:
[Ban18] [Ban20] [Bur17] [Bur18] [Bur19] [Che19] [Rai11] [Sha19] [Spa20]
[Via13]

In keiner der gefundenen Literaturstellen wurden für MCPA konkrete Daten aus Laborversuchen (insb. DIN CEN/TS 16637-2) und Freilandversuchen vergleichend gegenüber gestellt. Über den zeitlichen Verlauf der Freisetzung (Labor vs. Freiland) sowie den Grad der Freisetzung (extrahierbarer vs. auswaschbarer Anteil) von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen in Labor- und Freilanduntersuchungen kann daher in diesem Bericht keine Aussage getroffen werden – entsprechende Untersuchungen sind erforderlich.

6 Modellierung – Eignung der Näherungsformel

6.1 Übernommene, konstante Parameter

Folgende Parameter werden aus dem abgeschlossenen Forschungsvorhaben P52-5-20.97-2022/17 [Hüb18] bzw. aus der Bewertungsmethodik für MCPP [BM18] unverändert übernommen:

- Bodendichte ρ (trocken): 1,58 kg/L [Hüb18] [Tie16],
- volumetrischer Wassergehalt θ : 0,24 L/L (Standort Hamburg) [BM18] [Tie16] [Hüb18],
- Niederschlagsmenge in einem Jahr: 700 L/(a·m²) bzw. mm/a (Standort Hamburg) [BM18],
- im Boden versickernder Anteil des Niederschlags: 40 % bzw. 0,4 (Standort Hamburg) [BM18],
- Höhe der bioaktiven Bodenschicht: 300 mm [BM18],
- Geringfügigkeitsschwelle: 0,1 µg/L [BM18].

Der im weiteren Verlauf verwendete Porenwasserfluss v beträgt bei Verwendung der oben aufgeführten Parameter (sowie 1 Jahr = 365,25 d) 3,194 mm/d (8):

$$\text{Porenwasserfluss } v = \frac{700 \frac{\text{mm}}{\text{a}} \cdot 0,4}{365,25 \frac{\text{d}}{\text{a}} \cdot 0,24 \frac{\text{L}}{\text{L}}} = 3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}} \quad (8)$$

Bei einem Porenwasserfluss von 3,194 mm/d benötigt das Porenwasser 93,9 d, um durch eine Bodenschicht von 30 cm bzw. 300 mm hindurch zu sickern. Ohne Berücksichtigung von Verzögerungseffekten durch beispielsweise Sorption, Diffusion oder Tortuosität und ohne Berücksichtigung des Abbaus in tieferen Schichten ist dies die Zeit, die für einen Abbau zur Verfügung steht.

6.2 Einfluss der Halbwertszeit

Ohne Einbeziehung von Sorptions- und Dispersionseffekten, einer Verzögerungsphase sowie dem Konzentrationsverlauf im Zufluss sind Abbaurate und Porenwasserfluss die einzigen Parameter zur Ermittlung der Konzentration bei der Bodenpassage. Die Zeitdauer Δt_{Abbau} , die das Wasser bei einem durchschnittlichen Porenwasserfluss v benötigt, um durch eine Bodenschicht der Höhe Δh hindurchzusickern, ist die maximale Reaktionszeit für den Abbau (9).

$$\Delta t_{\text{Abbau}} = \frac{\Delta h}{v} \quad (9)$$

Bei einer Reaktionskinetik 1. Ordnung halbiert sich die Konzentration, wenn die Zeitdauer Δt_{Abbau} genau der Halbwertszeit τ entspricht; in Kombination mit Formel (9) wird die Näherungsformel (10) erhalten.

$$c(\Delta t_{\text{Abbau}}, \tau) = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta t_{\text{Abbau}}}{\tau}} = c(\Delta h, v, \tau) = c_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{\Delta h/v}{\tau}} \quad (10)$$

Bei Gültigkeit der Näherungsformel (10) kann die maximal akzeptable Konzentration c_{max} am Eintragsort bei einer Bodenpassage von $\Delta h = 300$ mm, einem Porenwasserfluss von $v = 3,194$ mm/d und einer Geringfügigkeitsschwelle von $0,1 \mu\text{g/L}$ (siehe Ziffer 6.1) mit Formel (11) berechnet werden:

$$c_{\text{max}}(\tau) = c_{\text{GFS}} \cdot (2)^{\frac{300 \text{ mm} / 3,194 \text{ mm/d}}{\tau}} = 0,1 \frac{\mu\text{g}}{\text{L}} \cdot (2)^{\frac{93,92 \text{ d}}{\tau}} \quad (11)$$

Aus der Literatur wurden Halbwertszeiten im Bereich von 2 bis 11 Tagen ermittelt. Der Median liegt im Bereich 5 bis 6 Tagen. Für MCPA wird für die Bewertungsmethodik eine Halbwertszeit von 6,5 Tagen vorgeschlagen.

Der Einfluss der Halbwertszeit auf die Ergebnisse der Modellierung wird in den folgenden Ziffern detailliert behandelt.

6.3 Einfluss einer Verzögerungsphase

Eine Verzögerungszeit Δt_{vz} von 10 Tagen in Kombination mit einem Porenwasserfluss v von $3,194$ mm/d bedeutet ein Versickern in die Tiefe um etwa $3,2$ cm ohne dass die Konzentration durch einen mikrobiellen Abbau verringert wird. Für den Abbau stehen dann von 93 Tagen noch 83 Tage bzw. bei einer Gesamtstrecke Δh von 300 mm noch 268 mm zur Verfügung.

Eine Verzögerungsphase Δt_{vz} kann durch folgende Modifizierung in die Näherungsformel integriert werden (12):

$$c(\Delta h, v, \tau, \Delta t_{\text{vz}}) = c_{\text{GFS}} \cdot 2^{\left(\frac{\Delta h - \Delta t_{\text{vz}} \cdot v}{v \cdot \tau}\right)} = c_{\text{GFS}} \cdot 2^{\left(\frac{300 \text{ mm} - \Delta t_{\text{vz}} \cdot 3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}}}{3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}} \cdot \tau}\right)} \quad (12)$$

Je nach Abbaurate bzw. Halbwertszeit τ wirkt sich eine Verzögerungsphase Δt_{vz} unterschiedlich aus. Tabelle 6 enthält die mit Formel (12) bzw. (1) berechneten akzeptablen Konzentrationen im Zufluss. In Tabelle 7 sind die zugehörigen Quotienten aus Konzentration ohne Verzögerungsphase und Konzentration mit Verzögerungsphase aufgeführt (gleiche Farbe = vergleichbarer Effekt).

Tabelle 6:
Mit der modifizierten Nahrungsformel (12) bzw. (1) berechnete akzeptable Konzentrationen im Zufluss bei verschiedenen langen Verzögerungsphasen (0 bis 20 d) und bei Halbwertszeiten von 4 bis 11 Tagen.

Verzögerungsphase	0 d	5 d	10 d	15 d	20 d
Höhe der bioaktiven Schicht	300 mm	284 mm	268 mm	252 mm	188 mm
Zeit für den Abbau	93,9 d	88,9 d	83,9 d	78,9 d	73,9 d
Halbwertszeit	Verzögerung um 0 d	Verzögerung um 5 d	Verzögerung um 10 d	Verzögerung um 15 d	Verzögerung um 20 d
4 d	1,17 g/L	492 mg/L	207 mg/L	87,1 mg/L	36,6 mg/L
5 d	45,2 mg/L	22,6 mg/L	11,3 mg/L	5,65 mg/L	2,82 mg/L
6 d	5,16 mg/L	2,89 mg/L	1,62 mg/L	912 µg/L	512 µg/L
6,5 d	2,24 mg/L	1,31 mg/L	771 µg/L	452 µg/L	265 µg/L
7 d	1,09 mg/L	667 µg/L	407 µg/L	248 µg/L	151 µg/L
8 d	342 µg/L	222 µg/L	144 µg/L	93,3 µg/L	60,5 µg/L
9 d	139 µg/L	94,3 µg/L	64,1 µg/L	43,6 µg/L	29,7 µg/L
10 d	67,2 µg/L	47,5 µg/L	33,6 µg/L	23,8 µg/L	16,8 µg/L
11 d	37,2 µg/L	27,1 µg/L	19,8 µg/L	14,5 µg/L	10,5 µg/L

Farbliche Markierung analog zur Einstufung in Tabelle 8.

Tabelle 7:
Relativer Einfluss auf die mit der Nahrungsformel berechneten akzeptablen Konzentrationen bei Berücksichtigung einer Verzögerungsphase Δt_{vz} (5 bis 20 d) für Halbwertszeiten von 4 bis 11 Tagen.

Faktor = $\frac{c_{\max}(t_0)}{c_{\max}(t_0 - \Delta t_{vz})}$	Verzögerung um 5 d	Verzögerung um 10 d	Verzögerung um 15 d	Verzögerung um 20 d
$\tau = 4$ d	2,4	5,7	13,5	32,0
$\tau = 5$ d	2,0	4,0	8,0	16,0
$\tau = 6$ d	1,8	3,2	5,7	10,1
$\tau = 6,5$ d	1,7	2,9	5,0	8,4
$\tau = 7$ d	1,6	2,7	4,4	7,2
$\tau = 8$ d	1,5	2,4	3,7	5,7
$\tau = 9$ d	1,5	2,2	3,2	4,7
$\tau = 10$ d	1,4	2,0	2,8	4,0
$\tau = 11$ d	1,4	1,9	2,6	3,5

Farbliche Markierung analog zur Einstufung in Tabelle 8.

Die Berechnung der akzeptablen Konzentration im Zufluss mit einer Halbwertszeit von 6 d und einer Verzögerungsphase von 15 Tagen ergibt ein vergleichbares Resultat wie die Berechnung mit $\tau = 7$ d ohne Berücksichtigung einer Verzögerungsphase (0,9 mg/L vs. 1,1 mg/L; Tabelle 6).

Je kleiner die Halbwertszeit ist, desto stärker wirkt sich eine Verzögerungsphase aus (Tabelle 7). Andererseits erfolgt der Abbau bei geringen Halbwertszeiten ($\tau \leq 5$ d) so schnell, dass selbst sehr hohe Konzentrationen im Zufluss nicht zu einer Überschreitung der Geringfügigkeitsschwelle in 30 cm Tiefe führen (Tabelle 6).

6.4 Einfluss des Konzentrationsverlaufs im Zufluss

Bei den Peak-Funktionen (siehe Ziffer 4.2) wird die im Vergleich zum kontinuierlichen Massenzufluss zu Beginn wesentlich höhere Konzentration (\cos^2 : Faktor 15,1; exp: Faktor 9,9) relativ betrachtet lediglich zeitverzögert auch in 30 cm Tiefe erhalten (Bild 4). Die Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe liegen für die Peak-Funktionen (schwarze und grüne Kurven in Bild 3) über den mit der Näherungsformel berechneten Werten (rote Kurve in Bild 3). Die Dispersion ist die Ursache dafür, dass die Maxima für den kontinuierlichen Massenzufluss (blaue Kurve in Bild 3) unter denen der Näherungsformel liegen.

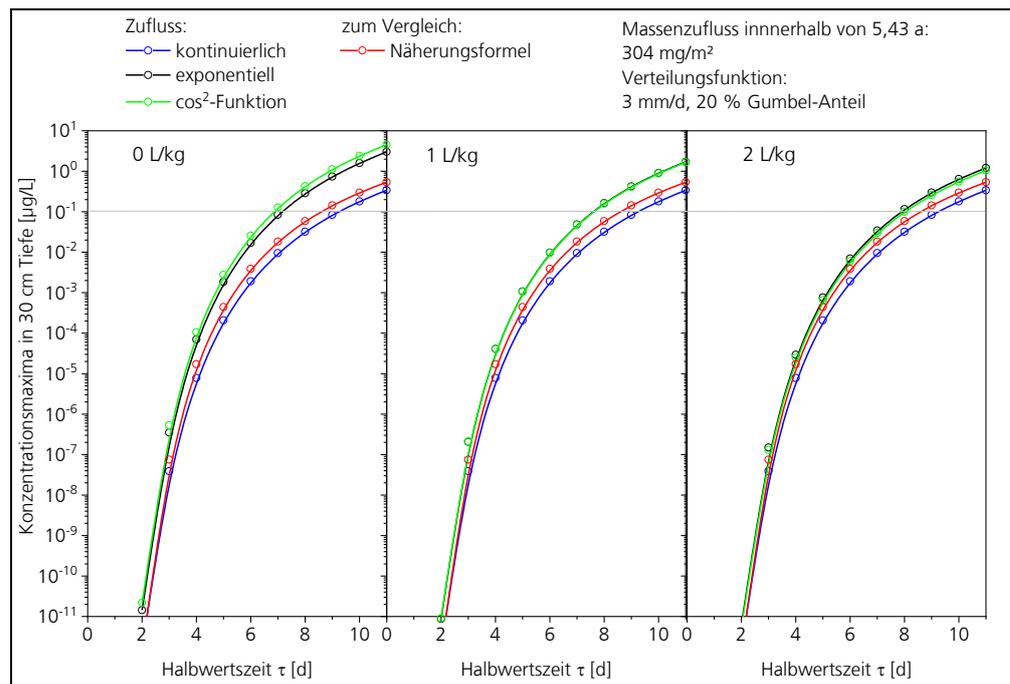


Bild 3: Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss der Sorptionsparameter sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss und der Halbwertszeit. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).

In Bild 4 ist der Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe für die drei verschiedenen Konzentrationsverläufe im Zufluss (kont, exp, \cos^2) sowie für die 10 untersuchten Halbwertszeiten ($\tau = 2-11$ Tage) ohne den Einfluss von Sorptions- und Dispersionseffekten (Parameter nahe Null) dargestellt. Bei einer Halbwertszeit von etwa 5 Tagen ist der Einfluss der Art des Zuflusses in etwa gleich wie der Einfluss der Halbwertszeit. Bei schnellerem Abbau überwiegt der Einfluss der Halbwertszeit, bei langsamerem Abbau der Einfluss der Art des Zuflusses.

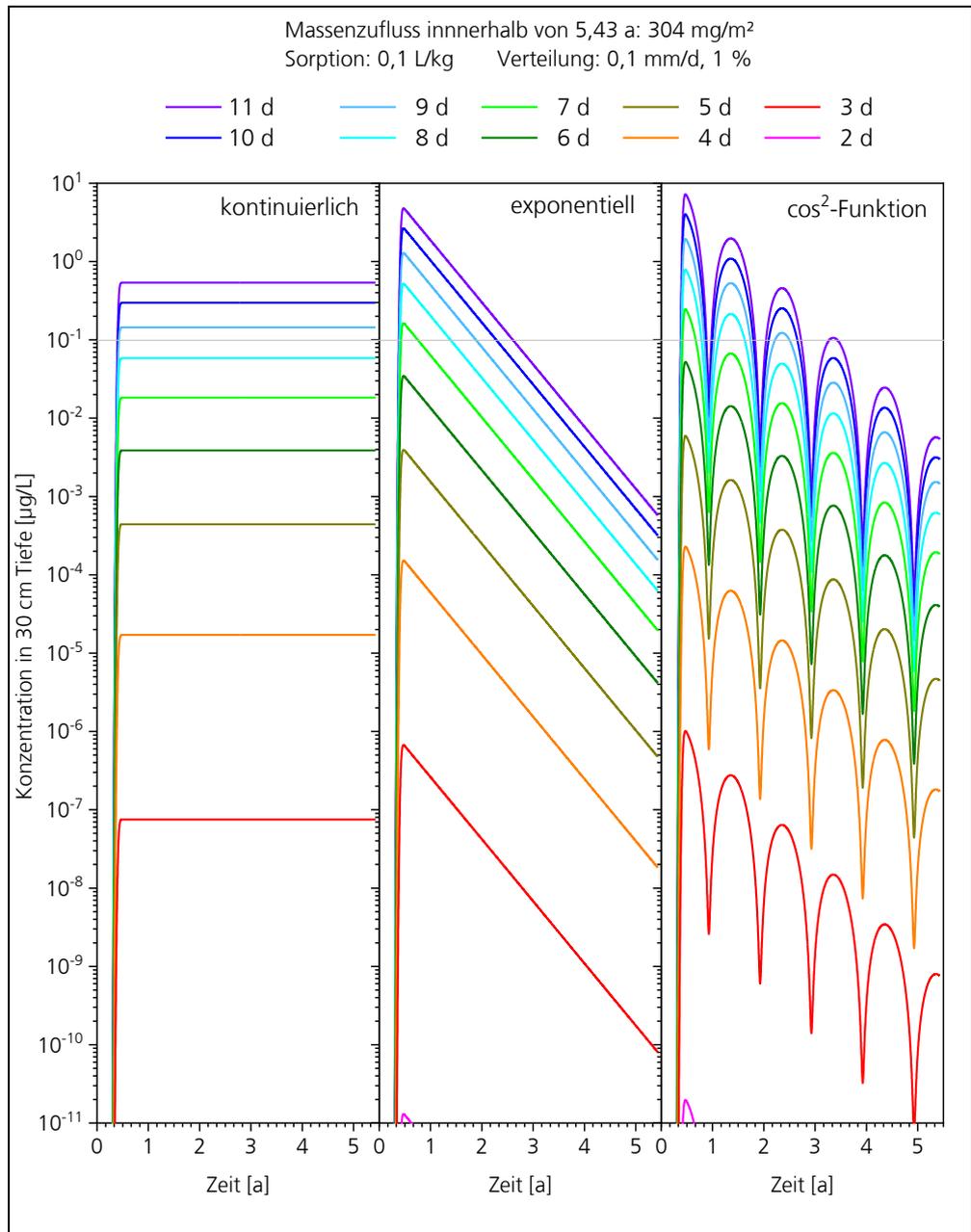


Bild 4: Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss. Sorptions- und Dispersionseffekte sind nicht berücksichtigt (bzw. Werte sind nahe Null). Darstellung mit logarithmischer y-Achse.

Ohne Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten führen die Maxima zu Beginn dazu, dass die Geringfügigkeitsschwelle bereits bei einem geringeren Gesamtmassenzufluss als mit der Näherungsformel berechnet zeitweise überschritten sein kann. Die Differenz wird geringer, wenn Sorptions- und Dispersionseffekte in die Betrachtung einbezogen werden.

6.5 Einfluss von Sorption und Dispersion

Sorptions- und Dispersionseffekte führen zu einem verzögerten Vordringen von MCPA im Boden und zugleich zu einer Verbreiterung des bzw. der Peaks. Die Verbreiterung wiederum hat (zuzüglich zum Abbau) eine Reduktion des Maximums zur Folge. Durch diesen gegenläufigen Effekt fällt die Maximalkonzentration in 30 cm Tiefe geringer aus, als wenn Sorptions- und Dispersionseffekte unberücksichtigt bleiben (vgl. Ziffer 6.2).

Der für MCPP verwendete lineare Sorptionskoeffizient K_d von 0,24 L/kg [Tie16] führt zu einem Retentionsfaktor von 2,58 (13) und damit zu vernachlässigbaren Sorptionseffekten [Hüb18].

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} = 1 + \frac{1,58 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \times 0,24 \frac{\text{L}}{\text{kg}}}{0,24 \frac{\text{L}}{\text{L}}} = 2,58 \quad (13)$$

Bei höheren Werten des Sorptionskoeffizienten K_d steigt der Retentionsfaktor, d. h., die Sorption führt zu einer zunehmenden Verzögerung der Bodenpassage gekoppelt mit einer Peakverbreiterung im Fall eines peakförmigen Eintrags (beispielsweise Freisetzung nur in den Sommermonaten).

Bei einem linearen Sorptionskoeffizienten K_d von 1 L/kg wird für MCPA ein Retentionsfaktor von 7,58 erhalten (14).

$$R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta} = 1 + \frac{1,58 \frac{\text{kg}}{\text{L}} \times 1 \frac{\text{L}}{\text{kg}}}{0,24 \frac{\text{L}}{\text{L}}} = 7,58 \quad (14)$$

Der Retentionsfaktor für MCPA ist somit annähernd um den Faktor 3 höher als für MCPP. Im Vergleich mit Glyphosat (27-3.758 L/kg) [Jac08] [Sør06] oder mit unpolaren Stoffen wie Phenanthren (117 L/kg) [Hil11] ist der Sorptionskoeffizient von MCPA dennoch sehr klein.

In Bild 5 sind die maximalen Konzentrationen in 30 cm Tiefe unter dem Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss sowie mit (grün) und ohne (blau) Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten im Vergleich zu den mit der Näherungsformel erhaltenen Konzentrationen (rot) dargestellt.

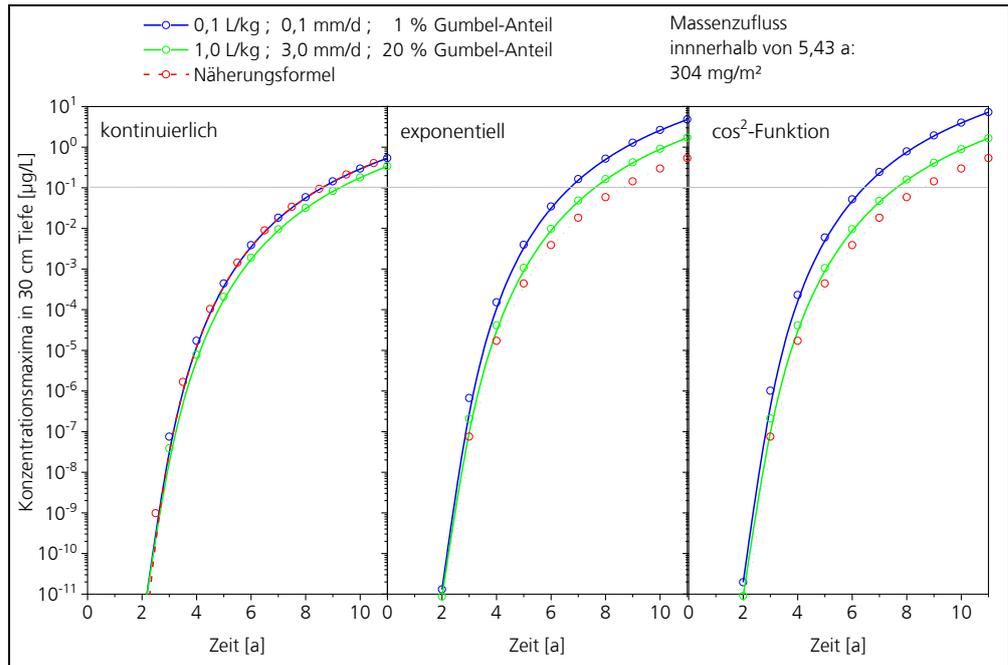


Bild 5:

Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss mit (grün) und ohne (blau) Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).

Die Ergebnisse der Näherungsformel (links, rot) sind deckungsgleich mit denen der Modellierung (links, blau), solange die Dispersionsparameter nahe Null liegen (hier: 0,1 mm/d bei 1 % Gumbel-Anteil). Die Sorption hat (unter den Randbedingungen des Modells, siehe [Hüb18]) bei kontinuierlichem Zufluss (links in Bild 5) grundsätzlich keinen Einfluss auf die maximale Konzentration in tieferen Bodenschichten.

Auf der linken Seite in Bild 5 ist außerdem zu erkennen, dass bei einem kontinuierlichen Massenzufluss eine Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten lediglich zu einer geringfügigen Abweichung zwischen Modellierung (links, grün) und Näherungsformel (links, rot) führt.

Bei einem Massenzufluss mit einem Maximum zu Beginn des Zuflusses (Peak-Funktionen) führt die höhere Konzentration im Zufluss zu Beginn zu höheren maximalen Konzentrationen in 30 cm Tiefe (Bild 5, Mitte und rechts, blau und grün) als bei kontinuierlichem Eintrag bzw. als mit der Näherungsformel berechnet (Bild 5, Mitte und rechts, rot). Wichtig ist, dass durch die Einbeziehung der Sorption und der Dispersion (grün im Vergleich zu blau) die Abweichung zur Näherungsformel (rot) nicht größer, sondern deutlich geringer wird.

In Bild 6 ist der Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe für die drei verschiedenen Konzentrationsverläufe im Zufluss sowie für die 10 untersuchten Halbwertszeiten ($\tau = 2-11$ Tage) mit Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten dargestellt. Weiterhin wird bei den Peak-Funktionen die zu Beginn wesentlich höhere Konzentration (\cos^2 : Faktor 15,1; exp: Faktor 9,9) relativ betrachtet lediglich zeitverzögert auch in 30 cm Tiefe erhalten, der Unterschied zum kontinuierlichen Zufluss ist jedoch geringer.

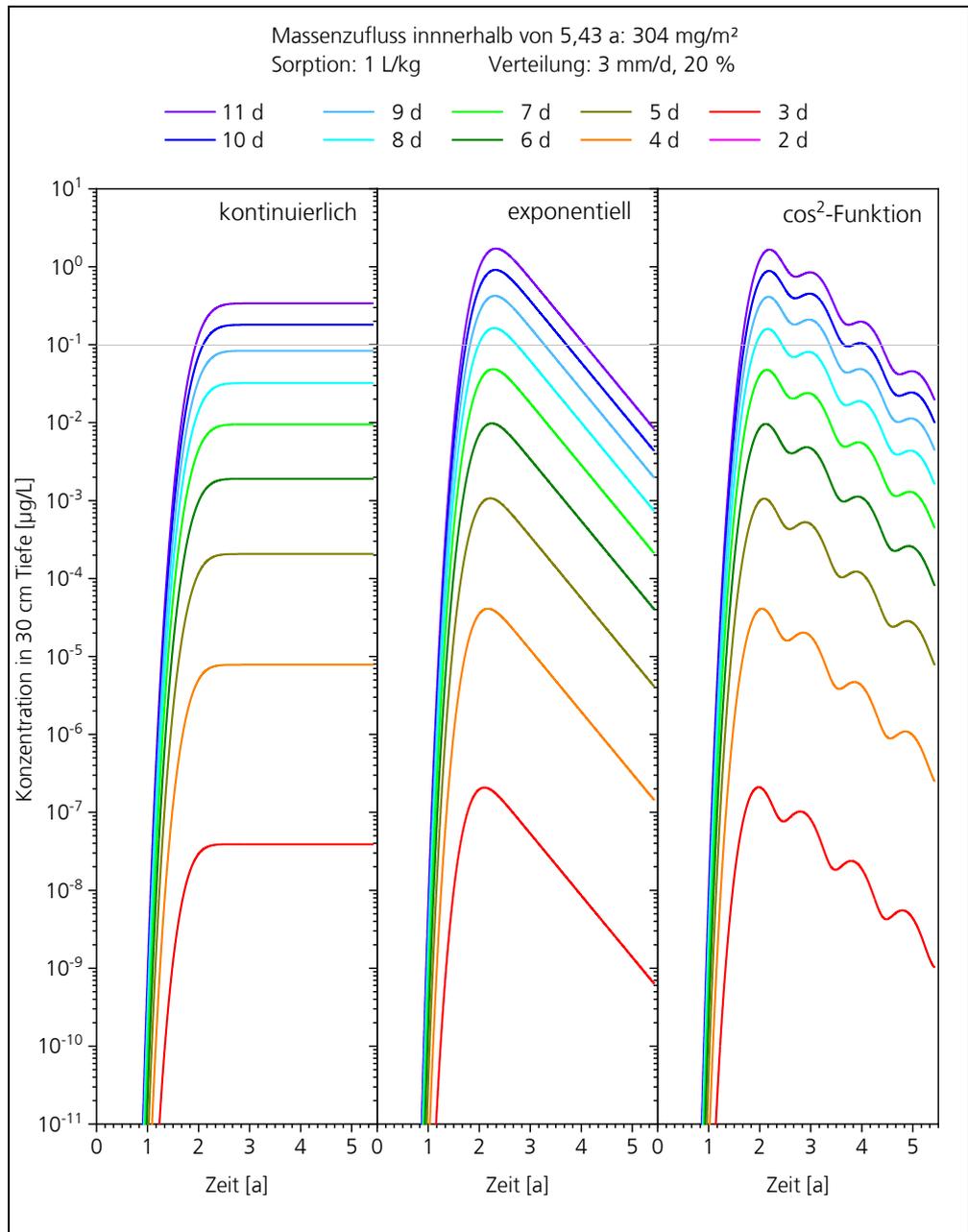


Bild 6: Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss in Kombination mit Sorptions- und Dispersionseffekten. Darstellung mit logarithmischer y-Achse.

In Bild 7 sind dieselben Daten wie in Bild 6 gezeigt, jedoch mit linearer y-Achse. Es ist zu erkennen, dass mit diesen Parametern und bei gleicher Halbwertszeit nun in 30 cm Tiefe bei der Exponentialfunktion eine höhere Maximalkonzentration erhalten wird als bei der \cos^2 -Funktion, obwohl an der Oberfläche zu Beginn die Konzentration bei der \cos^2 -Funktion höher ist. Dieses Beispiel zeigt, dass Zufluss, Sorption und Dispersion ein komplexes Zusammenspiel ergeben.

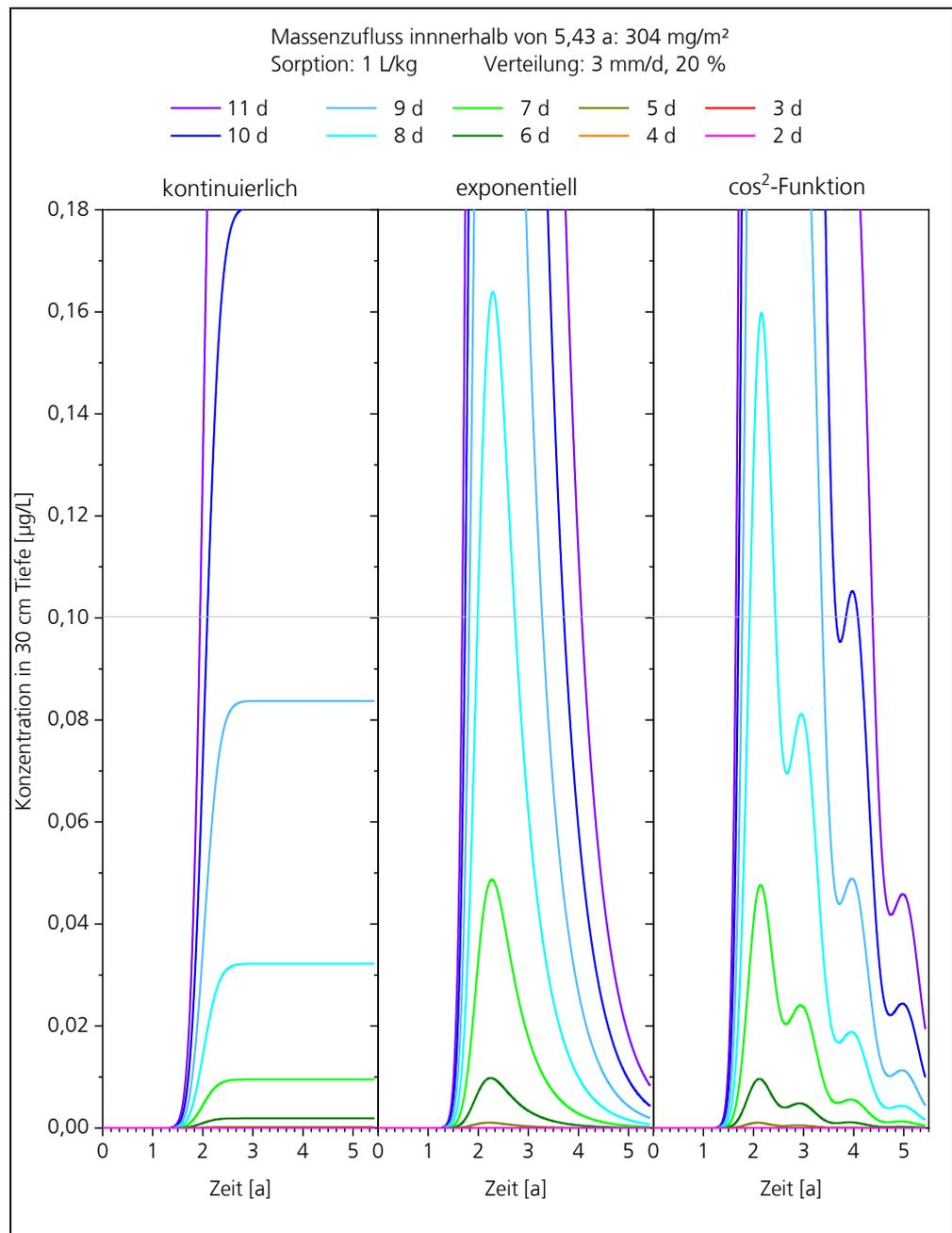


Bild 7: Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss in Kombination mit Sorptions- und Dispersionseffekten. Darstellung mit linearer y-Achse.

6.6 Variation des Sorptionsparameters

Der Einfluss der Sorption in Kombination mit der Art des Zuflusses ist in Bild 8 dargestellt. Verteilungsfunktion und Halbwertszeit sind bei allen Kurven (blau, rot, grün) gleich. Auf der linken Seite ist zu sehen, dass die Sorption lediglich zu einer verzögerten Einstellung des Fließgleichgewichts führt. Ursache für den Unterschied zur Näherungsfunktion (grau) ist die Dispersion.

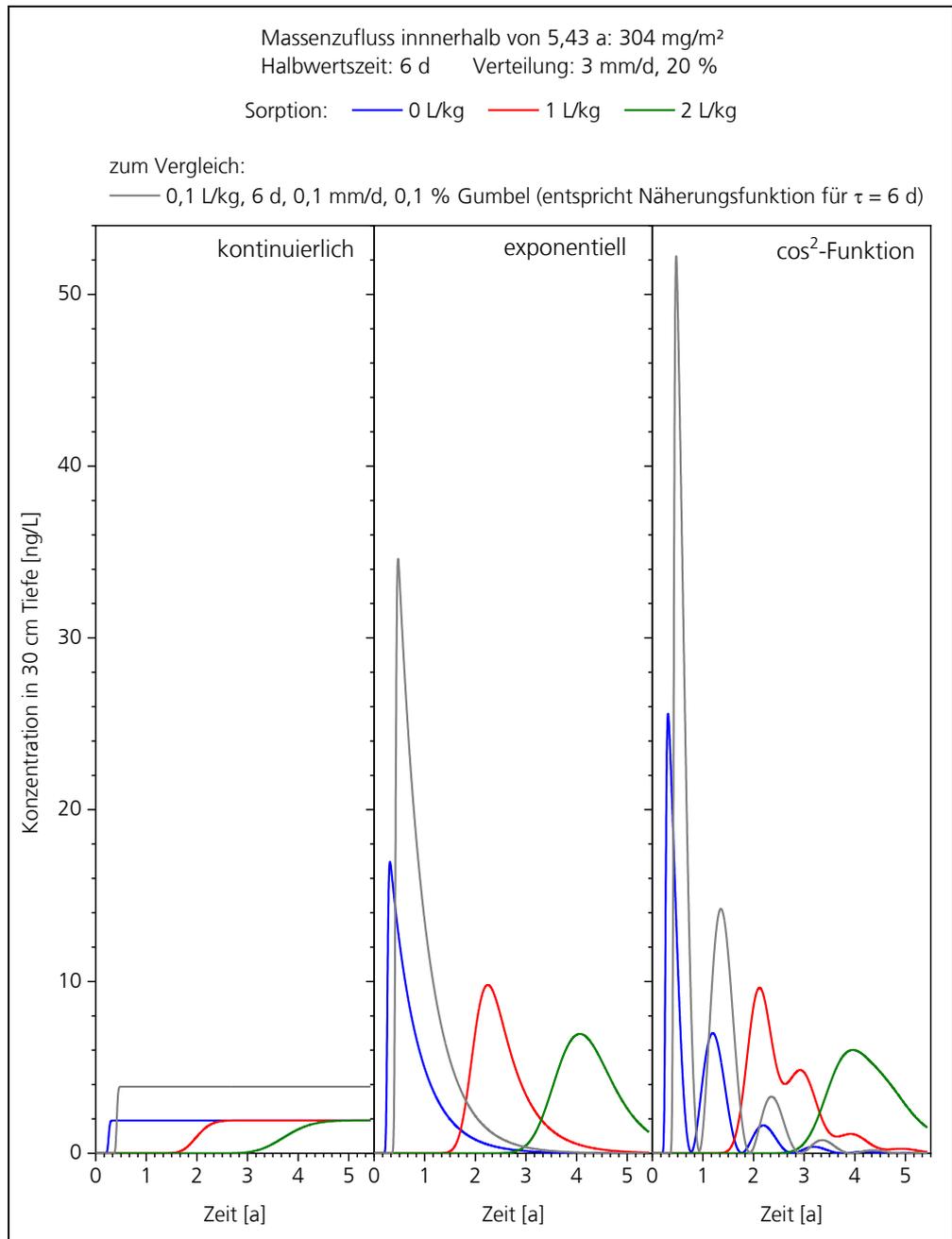


Bild 8:
 Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Variation der Sorption sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss in Kombination mit Dispersionseffekten für $\tau = 6$ d. Darstellung mit linearer y-Achse.

Bei den Peak-Funktionen (Bild 8, Mitte und rechts) führt die Sorption dagegen – zusätzlich zu der zeitlichen Verzögerung – zu einer Reduzierung des Konzentrationsmaximums in 30 cm Tiefe; hier wirken Dispersion und Sorption synergistisch.

Außerdem ist in Bild 8 zu erkennen, dass die Konzentrationsmaxima bei der \cos^2 -Funktion infolge zunehmender Sorption stärker reduziert werden als bei der Exponentialfunktion. Die Sorption hat also genau bei der Art des Zuflusses den stärksten reduzierenden Effekt, bei der die Anfangskonzentration an der Oberfläche am höchsten liegt.

Einen genaueren Einblick in den Einfluss der Sorption auf das Modellierungsergebnis liefert Bild 9. Bei Halbwertszeiten unter $\tau = 5$ d ist die Halbwertszeit der einzig relevante Parameter (eine Verzögerungsphase ist hier nicht berücksichtigt), so dass die Näherungsformel gute Resultate liefert.

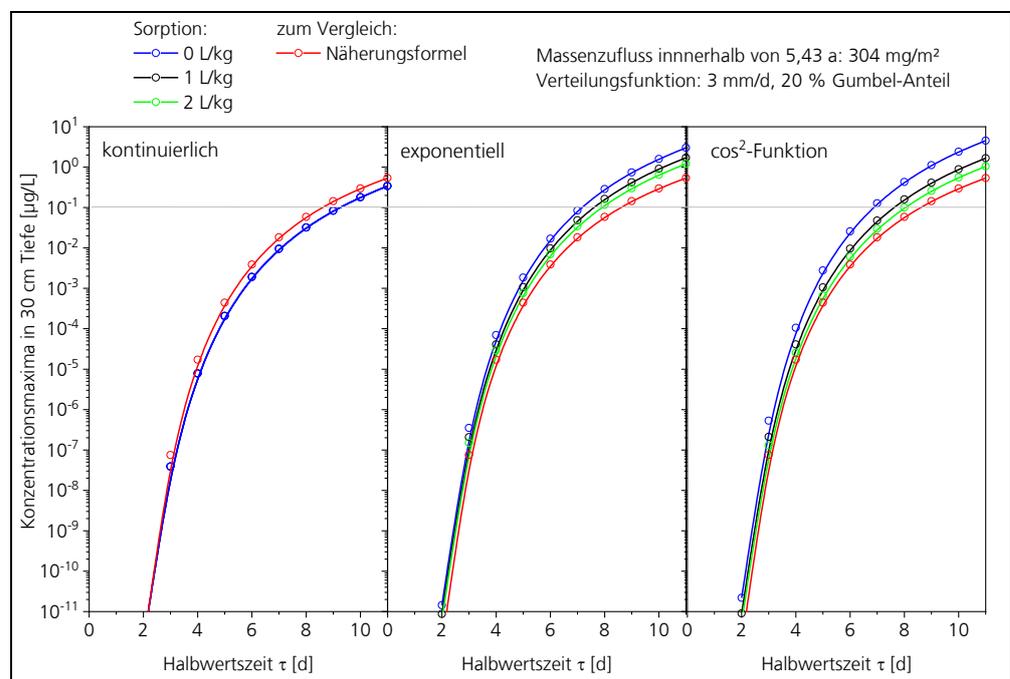


Bild 9: Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss mit (grün) und ohne (blau) Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).

6.7 Variation der Dispersionsparameter

Der Einfluss der Dispersion in Kombination mit der Art des Zuflusses ist in Bild 10 dargestellt. Sorption (1 L/kg) und Halbwertszeit (6 d) sind bei allen Kurven gleich (außer bei den grauen Kurven). Nur bei einer symmetrischen Verteilungsfunktion (0 % Gumbel-Anteil, also reine Gauß-Verteilung) in Kombination mit

bei Anwendung der Näherungsformel die Gefährdung i.d.R. eher über- als unterschätzt wird.

Bei einer geringfügig asymmetrischen Verteilungsfunktion (20 % Gumbel-Anteil; Bild 10) sind die Abweichungen zwischen den Konzentrationsmaxima relativ gering (maximal um ca. Faktor 3). Im Vergleich mit dem großen Einfluss der Halbwertszeit sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss ist die Breite der Verteilungsfunktion eine vernachlässigbare Einflussgröße.

6.8 Relative Relevanz der Einflussgrößen

In Tabelle 8 sind die Wertebereiche der berücksichtigten Parameter und die daraus folgenden quantitativen relativen Einflüsse sowie die entsprechenden Einschätzungen der Relevanz zusammengestellt.

Halbwertszeit, Sorption, Asymmetrie und Breite der Verteilung sowie der Verlauf im Zufluss beeinflussen wechselseitig das Ergebnis der Simulation, so dass ein 5-dimensionaler Parameterraum entsteht. Für eine Betrachtung des Einflusses von 3 Parametern müssen somit zwei Parameter fixiert werden. Aufgrund von synergistischen und antagonistischen Effekten ist die Interpretation der Ergebnisse sehr komplex.

Wenn der Zufluss mit einem Konzentrationsmaximum beginnt, wie es sowohl beim exponentiellen Verlauf als auch bei der \cos^2 -Funktion der Fall ist, wird auch in 30 cm Tiefe ein Maximum durchlaufen. Bei einem kontinuierlichen Massenzufluss stellt sich dagegen ein Fließgleichgewicht ein, weshalb in 30 cm Tiefe ein Konzentrationsplateau erhalten wird. Die Konzentrationsmaxima können – abhängig von weiteren Parametern – wesentlich höher ausfallen als das Konzentrationsplateau. Der **Konzentrationsverlauf im Zufluss** hat für sich genommen einen großen Einfluss auf die maximale Konzentration in 30 cm Tiefe. Die maximale Konzentration ist bei der \cos^2 -Funktion gegenüber dem kontinuierlichen Massenzufluss um den Faktor 15 erhöht, wenn weder Dispersion noch Sorption berücksichtigt werden.

Der Einfluss der **Dispersion**, also der Asymmetrie (Tortuosität u. a.) und der Breite (Diffusion) der Verteilungsfunktion, wurde nicht im Detail untersucht, sondern lediglich mit der Halbwertszeit $\tau = 6$ d und dem Sorptionskoeffizienten $K_s = 1$ L/kg. Eine relevante Erhöhung der maximalen Konzentration in 30 cm Tiefe wird durch diese Parameter nur erhalten, wenn ein Zufluss mit einem Konzentrationsmaximum zu Beginn als Eingangsfunktion eingesetzt und diese mit einer symmetrischen Verteilungsfunktion kombiniert wird (schnellere Wanderung durch Diffusion in Kombination mit einem Konzentrationsgefälle). Je asymmetrischer die Verteilungsfunktion, desto geringer fällt das Konzentrationsmaximum in 30 cm Tiefe aus. Bei 20 % Gumbel-Anteil (geringe Asymmetrie) werden ähnliche Werte wie bei Verwendung der Näherungsformel erhalten, bei 50 % Gumbel-Anteil (ausgeprägte Asymmetrie) sind die maximalen Konzentrationen i.d.R. geringer als bei der Näherungsformel.

Die **Sorption** (K_s beträgt bei MCPA ca. 1 L/kg) hat bei einem Zufluss mit Maxima zu Beginn des Eintrags (hier: exponentieller Verlauf und \cos^2 -Funktion) zwei synergistisch wirkende Effekte. Zum einen reduziert die Sorption die Konzentration in 30 cm Tiefe geringfügig, da mehr Zeit für den Abbau zur Verfügung steht. Ein zusätzlicher Effekt ist die Verbreiterung des Anfangspeak beim Durchlaufen der Bodenschicht, die zugleich zu einer Reduzierung des Maximums führt. Auch wenn der Einfluss der Sorption isoliert betrachtet sehr gering ist, so ist die Verringerung der Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe unter realen Bedingungen (Art des Zuflusses, Dispersion) durchaus relevant. Da sich die Effekte gegenseitig aufheben, wird bei ihrer Kombination eine Maximalkonzentration erhalten, die in der Nähe des Wertes liegt, der mit der Näherungsformel erhalten wird.

Der Einfluss der **Verzögerungsphase** (0 bis 20 d) wurde mit der modifizierten Näherungsformel (12) bzw. (1) bestimmt. Bei einer geringen **Halbwertszeit** ($\tau \leq 5$ d) erfolgt der Abbau so schnell, dass die Bodenzufliesskonzentration selbst bei einer Verzögerungsphase von 20 Tagen über 2,8 mg/L liegen müsste, um die Geringfügigkeitsschwelle zu überschreiten. Andere Einflüsse sind vernachlässigbar. In diesem Fall ($\tau \leq 5$ d) ist zu diskutieren, ob eine Berechnung überhaupt notwendig ist, wenn aufgrund von anderen Angaben eine Freisetzung so hoher Stoffmengen ausgeschlossen werden kann.

Im Bereich zwischen $\tau = 5$ und $\tau = 6$ Tagen ist die Halbwertszeit der wesentliche Parameter für die Berechnung der akzeptablen Bodenzufliesskonzentration; bei deren Berechnung entspricht bereits eine Ungenauigkeit von $\pm 9,6$ % bzw. $\pm 0,53$ Tagen (also $\tau = 5,5 \pm 0,53$ d) einem Faktor 10. Andere Einflüsse sind im Vergleich hierzu vernachlässigbar.

Im Bereich zwischen $\tau = 6$ und $\tau = 8$ Tagen ist die Halbwertszeit der wesentliche Parameter für die Berechnung der akzeptablen Bodenzufliesskonzentration. Eine Verzögerungsphase kann für $\Delta t < 10$ d vernachlässigt werden; bei $\Delta t \geq 10$ d ist eine Implementierung in die Näherungsformel ratsam. Weitere geringfügig relevante Einflussgrößen sind der Konzentrationsverlauf im Zufluss sowie die Dispersion. Die Sorption ist vernachlässigbar.

Im Bereich zwischen $\tau = 8$ und $\tau = 10$ Tagen ist die Halbwertszeit ein wesentlicher Parameter für die Berechnung der akzeptablen Bodenzufliesskonzentration. Eine Verzögerungsphase kann für $\Delta t < 15$ d vernachlässigt werden; bei $\Delta t \geq 15$ d ist eine Implementierung in die Näherungsformel ratsam. Der Einfluss des Konzentrationsverlaufs im Zufluss sowie durch die Dispersion werden relevanter. Die Sorption bleibt dagegen vernachlässigbar.

Bei einem langsamen Abbau ($\tau \geq 10$ d) – in Kombination mit geringer Sorption – sind Abweichungen aller Einflussgrößen ähnlich gering relevant. Eine Verzögerungsphase kann für $\Delta t \leq 20$ d vernachlässigt werden. Weitere geringfügig relevante Einflussgrößen sind der Konzentrationsverlauf im Zufluss sowie die Dispersion. Die Sorption ist weiterhin vernachlässigbar. Die Halbwertszeit bleibt der wichtigste Parameter.

Tabelle 8:
Relative Relevanz der Einflussgrößen (Halbwertszeit, Verzögerungsphase, Konzentrationsverlauf im Zufluss, Sorption, Dispersionsparameter).

Einflussgröße	verwendete Parameterwerte	quant. Einfluss um Faktor	Einschätzung der Relevanz #
Halbwertszeit τ	$\tau < 5 \text{ d}$	$C_{4,8 \text{ d}}/C_{3,2 \text{ d}} = 882$ $C_{4,0 \text{ d}}/C_{3,2 \text{ d}} = 59$	irrelevant, weil extrem schneller Abbau
	$5 \text{ d} \leq \tau \leq 6 \text{ d}$	$C_{6,6 \text{ d}}/C_{4,4 \text{ d}} = 139$ $C_{5,5 \text{ d}}/C_{4,4 \text{ d}} = 19$	sehr relevant bis extrem relevant
	$6 \text{ d} \leq \tau \leq 8 \text{ d}$	$C_{8,4 \text{ d}}/C_{5,6 \text{ d}} = 48$ $C_{7,0 \text{ d}}/C_{5,6 \text{ d}} = 10$	sehr relevant
	$8 \text{ d} \leq \tau \leq 10 \text{ d}$	$C_{10,8 \text{ d}}/C_{7,2 \text{ d}} = 20$ $C_{9,0 \text{ d}}/C_{7,2 \text{ d}} = 6$	relevant bis sehr relevant
	$\tau > 10 \text{ d}$	$C_{15 \text{ d}}/C_{10 \text{ d}} = 8,8$ $C_{12,5 \text{ d}}/C_{10 \text{ d}} = 3,7$	relevant
Verzögerungsphase Δt * (Farbmarkierung analog Tabelle 6 und Tabelle 7)	$\tau \leq 5 \text{ d}$ generell ($\Delta t \leq 20 \text{ d}$)	2 bis 32	irrelevant, weil extrem schneller Abbau
	$\tau \geq 10 \text{ d}$ und $\Delta t \leq 20 \text{ d}$	< 4,0	sehr gering
	$\Delta t \leq 10 \text{ d}$ und $9 \text{ d} \geq \tau \geq 6 \text{ d}$	< 3,2	sehr gering
	$\Delta t = 15 \text{ d}$ und $9 \text{ d} \geq \tau \geq 6 \text{ d}$	< 5,7	sehr gering bis gering
	$\Delta t = 20 \text{ d}$ und $8 \text{ d} \leq \tau \leq 9 \text{ d}$	< 5,7	gering
	$\Delta t = 20 \text{ d}$ und $6 \text{ d} \leq \tau \leq 7 \text{ d}$	7,2 bis 10,1	gering bis relevant
Konzentrationsverlauf im Zufluss	kont. / exp. / \cos^2 -Funktion	< 15 (max./min.)	gering bis relevant
Asymmetrie der Verteilungsfunktion	5 - 30 % Gumbel-Anteil	< 5 (max./min.)	sehr gering
Sorption K_s	0 bis 2 L/kg	< 5 (max./min.)	sehr gering
Breite der Verteilungsfunktion	0,5 bis 5 mm/d	< 3 (max./min.)	sehr gering

sehr gering: Faktor < 5 / gering: Faktor 5 bis 10 / relevant: Faktor > 10

* Farbmarkierung: gleiche Farbe = vergleichbarer Effekt; s. Tabelle 6 und 7

7 Diskussion

In der Bewertungsmethodik für Mecoprop [BM18] wird eine Näherungsformel zur Berechnung der Konzentration nach einer Bodenpassage von 300 mm (Höhe der bioaktiven Schicht) verwendet. Es war zu prüfen, ob mit den für MCPA zu verwendenden Parametern ebenfalls die Näherungsformel eingesetzt werden kann/darf oder ob Sorptionseigenschaften und andere Effekte einbezogen werden müssen/sollten.

Für die Einschätzung werden 6 Parameter betrachtet:

- 1) die Halbwertszeit,
- 2) Sorptionseffekte,
- 3) Asymmetrie und
- 4) Breite der Verteilungsfunktion (Dispersion),
- 5) der Verlauf der Konzentration im Zufluss bei gleichbleibender Gesamtmassenzugabe von 304 mg/m² innerhalb von 5,43 Jahren. (kontinuierlich, exponentiell abfallend und eine abfallende cos²-Funktion)
- 6) sowie eine potenzielle Verzögerungsphase.

Halbwertszeit, Sorption, Asymmetrie und Breite der Verteilung sowie der Verlauf im Zufluss beeinflussen wechselseitig das Ergebnis der Simulation, so dass ein fünfdimensionaler Parameterraum entsteht. Die verschiedenen Einflüsse führen in Bezug auf die maximale Konzentration in 30 cm Tiefe zu synergistischen und antagonistischen Effekten. Da sich Effekte durch eine im Freiland bzw. in der realen Anwendung zu erwartenden höheren Konzentration zu Beginn des Zuflusses einerseits und durch die verminderte Konzentration aufgrund der Sorptionseffekte und der Dispersion andererseits (bei Einsatz der für die Modellierung gewählten Zufluss-Funktionen) gegenseitig weitgehend aufheben, wird bei der Kombination der Einflüsse eine Maximalkonzentration in 30 cm Tiefe erhalten, die in der Nähe des Wertes liegt, der mit der Näherungsformel erhalten wird.

Im Oberboden, welcher weitgehend der bioaktiven Schicht aus der Bewertungsmethodik für Mecoprop [BM18] entspricht, liegen die Halbwertszeiten von MCPA im Bereich zwischen 2 d und 12 d, am häufigsten zwischen 4 d und 8 d. Für MCPP wird in der Bewertungsmethodik [BM18] eine Halbwertszeit von 10,1 Tagen eingesetzt. Da im gleichen Boden der Abbau von MCPA im Vergleich zu MCPP grundsätzlich schneller erfolgt [Pas16], kann/sollte die Halbwertszeit für MCPA zur Berechnung der akzeptablen, mittleren Konzentration im Zufluss unter dem Wert für MCPP liegen. Für die Bewertungsmethodik wird eine Halbwertszeit τ im Bereich zwischen 5 und 10 Tagen empfohlen; als konkreter Wert wird eine Halbwertszeit von 6,5 Tagen vorgeschlagen.

Die in der Bewertungsmethodik mit einer Dicke von 300 mm angenommene „Höhe der bioaktiven Bodenschicht“ ist gut gewählt, eine Absenkung auf 250 mm wäre jedoch in Bezug auf die verwendeten Literaturdaten stimmiger, da die aus der Literatur entnommenen Werte für die Halbwertszeit für die Bodenschicht von 0 bis 25 cm (oder geringer) unter der Oberfläche gelten und in

tiefere Schichten die Abbaurate tendenziell abnimmt. Die Abbauraten von MCPA und MCPP werden hauptsächlich von der Aktivität sauerstoff-nutzender Mikroorganismen beeinflusst. Grundsätzlich bestätigt die im Rahmen dieses Berichts durchgeführte Literaturrecherche die Annahme, dass ein verlässlicher, schneller Abbau bei diesen beiden Wirkstoffen nur in einer relativ dünnen Schicht (< 25 cm) in der Nähe der Oberfläche gewährleistet ist. Zwar können tieferliegende Schichten ebenfalls hohe Abbauraten aufweisen, jedoch wird auch von Unterböden berichtet, in denen sich MCPA unter den gegebenen Bedingungen als persistent erweist.

Bei Böden, die zuvor nicht mit MCPA in Kontakt gekommen sind, kann es vorkommen, dass der Abbau von MCPA zunächst sehr langsam erfolgt und die Abbaurate sich erst zeitverzögert stark erhöht (Details siehe Ziffer 5.2). Eine solche Verzögerungsphase hat ihre Ursache darin, dass ein schneller Abbau durch Mikroorganismen erfolgt, die MCPA als Energie- und Kohlenstoffquelle nutzen. Durch die Verfügbarkeit von MCPA wird die Vermehrung von MCPA-nutzenden Mikroorganismen gefördert. Wenn in der Anfangsphase nur wenige dieser spezialisierten Mikroorganismen im Boden enthalten sind, tritt eine Verzögerungsphase auf. Der Einfluss einer solchen Verzögerungsphase auf die Konzentration am Ort der Beurteilung (in 30 cm Tiefe) ist umso größer, je höher die Abbaurate ist bzw. sein muss, um die Geringfügigkeitsschwelle am Ort der Beurteilung zu unterschreiten. Da zugleich bei geringeren Halbwertszeiten der Abbau schneller erfolgt, ist der Einfluss einer Verzögerungsphase nur in einem bestimmten Halbwertszeitbereich relevant; dieser kritische Bereich für τ liegt zwischen 5 und 10 Tagen und somit genau in dem Bereich, in dem sich die Literaturwerte der Halbwertszeiten von MCPA befinden. In landwirtschaftlich genutzten Böden ist nur selten eine Verzögerungsphase zu beobachten, da diese Böden meist bereits zuvor in Kontakt mit MCPA kamen. Für Böden in Wohngebieten ist dies i.d.R. nichtzutreffend, weshalb in der Bewertungsmethodik die Berücksichtigung einer Verzögerungsphase angeraten ist.

Auch wenn die Verwendung einer Näherungsformel für die Berechnung der Konzentration in 30 cm Tiefe mit Ungenauigkeiten behaftet ist, bleibt der Vorteil der einfachen Berechnung. Die Verzögerungsphase Δt kann durch Modifizierung der Näherungsformel integriert werden (1):

$$c(\Delta h, v, \tau, \Delta t) = c_{GFS} \cdot 2^{\left(\frac{\Delta h - \Delta t \cdot v}{v \cdot \tau}\right)} = c_{GFS} \cdot 2^{\left(\frac{300 \text{ mm} - \Delta t \cdot 3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}}}{3,194 \frac{\text{mm}}{\text{d}} \cdot \tau}\right)} \quad (1)$$

Es konnte keine Literatur gefunden werden, in der Daten aus Laborversuchen (insb. DIN CEN/TS 16637-2) und Freilandversuchen vergleichend gegenübergestellt wurden. Über den zeitlichen Verlauf der Freisetzung sowie den Grad der Freisetzung von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen in Labor- und Freilanduntersuchungen kann daher in diesem Bericht keine Aussage getroffen werden. Zur Validierung des Laborversuches in Stufe 2 [PP20] und der Übertragungsfunktion Stufe 3 [BM18] der Bewertungsmethodik sowie der Zufluss-Funktionen in der Modellierung (entspricht Stufe 4 [BM18]) sind entsprechende Untersuchungen notwendig und erforderlich.

8 Ausblick

Die Ergebnisse der Modellierung und die Erkenntnisse aus diesem Bericht können auf Stoffe übertragen werden, die vergleichbare Eigenschaften haben wie MCPA, also Stoffe

- mit annähernd linearem Sorptionsverhalten,
- mit geringen Sorptionskoeffizienten (bis 2 L/kg),
- mit einer Reaktionskinetik erster Ordnung,
- mit Halbwertszeiten im Bereich zwischen 2 und 11 Tagen,
- mit einer Verzögerungsphase zwischen 0 und 20 Tagen,
- die von Mikroorganismen als Energie- und Kohlenstoffquelle genutzt werden und die
- in der auftretenden Konzentration im Boden noch keine toxischen Effekte auf die verwertenden Mikroorganismen ausüben ($c < \text{no effect level}$).

Für die Modellierung wurden ausgewählte Funktionen eingesetzt, die den Zeitverlauf der Konzentration im Zufluss möglichst gut beschreiben sollen. Aus Ermangelung experimentell erhaltener Daten wurden für die Modellierung fiktive Zufluss-Funktionen eingesetzt. Ob diese Funktionen das reale Zeitverhalten der Freisetzung von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen gut wiedergeben oder nicht, kann ohne Daten aus Freilanduntersuchungen nicht beantwortet werden – entsprechende Untersuchung des Freisetzungsverhaltens im Freiland sind daher erforderlich.

Die maximal akzeptable Eingangskonzentration im Bodenzufluss kann – soweit die für die Modellierung verwendeten Zufluss-Funktionen das reale Verhalten ausreichend gut wiedergeben – mit der modifizierten Näherungsformel (1) sowie den Parameterdaten aus diesem Bericht berechnet werden. Mit der Parameterkombination $\tau = 6,5$ Tage und $\Delta t = 20$ Tage wird beispielsweise eine maximal akzeptable Eingangskonzentration im Bodenzufluss von 265 $\mu\text{g/L}$ erhalten.

Des Weiteren ist zu validieren, ob Ergebnisse aus dem im Prüfplan vorgeschriebenen Laborversuch Rückschlüsse auf Ergebnisse aus Freilandversuchen zulassen. Eine vergleichende Untersuchung der Freisetzungsdynamik im Freilandversuch und im Laborversuch ist daher noch durchzuführen.

Für die Berechnung einer maximal akzeptablen Konzentration im Eluat eines Laborversuchs aus der maximal akzeptablen Eingangskonzentration im Bodenzufluss sind im Rahmen der Bewertungsmethodik zwei weitere Schritte bzw. Stufen notwendig:

- Stufe 2 [PP20]:
Ermittlung der auswaschbaren MCPA Konzentration nach DIN CEN/TS 16637-2

und

- Stufe 3 [BM18]:
Berechnung der Bodenzuflusskonzentration aus Labordaten

Es ist also zu prüfen, ob der für MCPA in Stufe 2 gewählte Laborversuch [DIN14] sowie die in Stufe 3 für MCPA gewählte Übertragungsfunktion für die Bewertung der Auswirkungen von MCPA auf Boden und Grundwasser geeignet sind.

Hierfür sind Labor- und Freilanduntersuchungen über den zeitlichen Verlauf der Freisetzung von MCPA aus Dachabdichtungsbahnen sowie über den auswaschbaren Anteil im Vergleich zum extrahierbaren bzw. in der Dachabdichtungsbahn enthaltenen Anteil notwendig.

Literaturverzeichnis

- [Bæ12] Jacob Bælum, Emmanuel Prestat, Maude M. David, Bjarne W. Strobel, Carsten S. Jacobsena: Modeling of Phenoxy Acid Herbicide Mineralization and Growth of Microbial Degraders in 15 Soils Monitored by Quantitative Real-Time PCR of the Functional *tfdA* Gene; *Applied and Environmental Microbiology* 78/15 (2012) 5305–5312; doi:10.1128/AEM.00990-12
- [Ban18] Nicole Bandow, Stefan Gartiser, Outi Ilvonen, Ute Schoknecht: Evaluation of the impact of construction products on the environment by leaching of possibly hazardous substances; *Environmental Sciences Europe* 30:14 (2018), 12 Seiten; <https://doi.org/10.1186/s12302-018-0144-2>
- [Ban20] Nicole Bandow, Michael D. Aitken, Anja Geburtig, Ute Kalbe, Christian Piechotta, Ute Schoknecht, Franz-Georg Simon, Ina Stephan: Using Environmental Simulations to Test the Release of Hazardous Substances from Polymer-Based Products: Are Realism and Pragmatism Mutually Exclusive Objectives?; *Materials* 13:2709 (2020), 22 Seiten; doi:10.3390/ma13122709
- [BM18] Bewertungsmethodik für die Untersuchung der Auswirkungen der Freisetzung von Wurzelschutzmitteln aus Dachbahnen (Bsp. Mecoprop (MCP)) auf Boden und Grundwasser (Stand: 02.08.2018) ; DIBt
- [Bla08] Annika Susanne Blarr: Erkennung, Quantifizierung und Verminderung punktueller Pflanzenschutzmittel-Einträge in Oberflächengewässer; Dissertation am Fachbereich 09 "Agrarwissenschaften, Ökotoxikologie und Umweltmanagement" der Justus-Liebig-Universität Gießen (2008), 216 Seiten
- [Buc98] Thomas D. Bucheli, Stephan R. Müller, Siegrun Heberle, René P. Schwarzenbach: Occurrence and Behavior of Pesticides in Rainwater, Roof Runoff, and Artificial Stormwater Infiltration; *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 3457-3464
- [Buc10] Ian Buchanan, H. C. Liang, Zengkai Liu, Vahid Razaviarani, Md. Ziaur Rahman: Pesticides and Herbicides; *Water Environment Research* 82/ 10 (2010) 1595–1693
- [Bur17] Bundesamt für Umwelt BAFU Abteilung Luftreinhaltung und Chemikalien: Information über chemische Durchwurzelungsschutzmittel in Bitumenbahnen - Stand 2017; <https://www.researchgate.net/publication/322617935>
- [Bur18] Michael Burkhardt: Spurenstoffeinträge aus Baumaterialien in Gewässer; *Gewässerschutz – Wasser – Abwasser* (2018) 56/1–13; 11. Essener Tagung für Wasserwirtschaft, 14. - 16.03.2018; ISBN 978-3-938996-53-9

- [Bur19] Michael Burkhardt: Mikroschadstoffe im Regenwasser: Erkenntnisse und Behandlungsmöglichkeiten; 31. Hamburger Kolloquium zur Abwasserwirtschaft, 18./19. September 2019;
- [DIN14] DIN CEN/TS 16637-2:2014: Bauprodukte - Bewertung der Freisetzung von gefährlichen Stoffen - Teil 2: Horizontale dynamische Oberflächenauslaugprüfung; Deutsche Fassung
- [Che19] Cheng Chen, Wenshan Guo, Huu Hao Ngo: Pesticides in stormwater runoff – A mini review; *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 13/ 72 (2019) 1–12; <https://doi.org/10.1007/s11783-019-1150-3>
- [Cre01] M. A. Crespín, M. Gallego, M. Valcárcel, J. L., González: Study of the degradation of the herbicides 2,4-D and MCPA at different depths in contaminated agricultural soil; *Environmental Science & Technology* 35/21 (2001) 4265–4270; doi: 10.1021/es0107226
- [Del01] Alessandro Delle Site: Factors Affecting Sorption of Organic Compounds in Natural Sorbent/Water Systems and Sorption Coefficients for Selected Pollutants. A Review; *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 30/187 (2001), 254 Seiten doi.org/10.1063/1.1347984
- [Fre08] L. Fredslund, F. P. Vinther, U. C. Brinch, L. Elsgaard, P. Rosenberg, C. S. Jacobsen: Spatial Variation in 2-Methyl-4-chlorophenoxyacetic Acid Mineralization and Sorption in a Sandy Soil at Field Level; *Journal of Environmental Quality* 37 (2008) 1918–1928; doi:10.2134/jeq2006.0208
- [Hab01] G. Haberhauer, L. Pfeiffer, M. H. Gerzabek, H. Kirchmann, A. J. A. Aquino, D. Tunega, H. Lischka: Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term experiment; *European Journal of Soil Science* 52 (2001) 279–286
- [Hel86] A. Helweg: Degradation and adsorption of ¹⁴C-IVICPA in soil—influence of concentration, temperature and moisture content on degradation; *Weed Research* 27 (1987) 287–296
- [Hil06a] Edgar Hiller, Dávid Dubovský, Mikuláš Bartal', Lenka Zemanová, Miloslav Khun: Laboratory study on the interaction between herbicide MCPA and two different soils; *Journal of Hydrology and Hydromechanics* 54/4 (2006) 320–329
- [Hil06b] E. Hiller, M. Khun, L. Zemanová, L. Jurkovič, M. Bartal': Laboratory study of retention and release of weak acid herbicide MCPA by soils and sediments and leaching potential of MCPA; *Plant, Soil and Environment* 52/12 (2006) 550–558
- [Hil08] Edgar Hiller, Zoltán Krascšenits, Slavomír Čerňanský: Sorption of Acetochlor, Atrazine, 2,4-D, Chlorotoluron, MCPA, and Trifluralin in Six Soils From Slovakia; *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80 (2008) 412–416; doi:10.1007/s00128-008-9430-9

- [Hil10] Edgar Hiller, Slavomír Čerňanský, Lenka Zemanová: Sorption, Degradation and Leaching of the Phenoxyacid Herbicide MCPA in Two Agricultural Soils; *Polish Journal of Environmental Studies* 19/ 2 (2010) 315–321
- [Hil11] Edgar Hiller, Veronika Tatarková, Mikuláš Bartal: Long-term sorption behaviour of (4-chloro-2-methylphenoxy) acetic acid and phenanthrene in a cultivated soil; *Mineralia Slovaca* 43 (2011) 431–436; Web ISSN 1338-3523, ISSN 0369-2086
- [Hil12] Edgar Hiller, Veronika Tatarková, Alexandra Šimonovičová, Mikuláš Bartal: Sorption, desorption, and degradation of (4-chloro-2-methylphenoxy)acetic acid in representative soils of the Danubian Lowland, Slovakia; *Chemosphere* 87 (2012) 437–444; doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.021
- [Hüb18] Sabine Hübner, Andreas Schmohl: Freisetzung von Mecoprop aus Polymerbitumendachbahnen - Modellierung des Transportverhaltens von Mecoprop bei der Bodenpassage unter Berücksichtigung der Vorgaben des Prüfplans aus der "PG Mecoprop"; *Bauforschung*, Band T 3356 (2018), 26 Seiten; Fraunhofer IRB Verlag; ISBN 978-3-7388-0175-0
- [Igl10] A. Iglesias, R. López, D. Gondar, J. Antelo, S. Fiol, F. Arce: Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite; *Chemosphere* 78 (2010) 1403–1408; doi:10.1016/j.chemosphere.2009.12.063
- [Jac08] Carsten S. Jacobsen, Peter van der Keur, Bo V. Iversen, Per Rosenberg, Heidi C. Barlebo, Søren Torp, Henrik Vosgerau, René K. Juhler, Vibeke Ernsten, Jim Rasmussen, Ulla Catherine Brinch, Ole Hørbye Jacobsen: Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons; *Environmental Pollution* 156 (2008) 794–802; doi:10.1016/j.envpol.2008.06.002
- [Jar18] Nicholas Jarvis: Meta-analysis of Pesticide Sorption in Subsoil; *Environmental Toxicology and Chemistry* 37/3 (2018) 755–761; doi:10.1002/etc.4011
- [Jen04] Pia H. Jensen, Hans Chr. B. Hansen, Jim Rasmussen, Ole S. Jacobsen: Sorption-Controlled Degradation Kinetics of MCPA in Soil; *Environmental Science & Technology* 38/24 (2004) 6662–6668; <https://doi.org/10.1021/es0494095>; als Preprint
- [Kah06] M. Kah, C.D. Brown: Adsorption of Ionisable Pesticides in Soils; *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology* 188 (2006) 149–217
- [Lap85] Hilary M. Lappin, Michael P. Greaves, Howard Slater: Degradation of the Herbicide Mecoprop [2-(2-Methyl-4-Chlorophenoxy)Propionic Acid] by a Synergistic Microbial Community; *Applied and Environmental Microbiology* 49/2 (1985) 429–433
- [Mat12] Víctor Matamoros, Loc Xuan Nguyen, Carlos A. Arias, Victòria Salvadó, Hans Brix: Evaluation of aquatic plants for removing polar microcontaminants: A microcosm experiment; *Chemosphere* 88 (2012) 1257–1264; <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.04.004>

- [Mie18] Elżbieta Mierzejewska, Agnieszka Baran, Magdalena Urbaniak: The influence of MCPA on soil ecotoxicity and the presence of genes involved in its biodegradation; *Archives of Environmental Protection* 44/4 (2018) 58–64; doi:10.24425/122303
- [Mus19] Paweł Muszyński, Marzena S. Brodowska, Tadeusz Paszko: Occurrence and transformation of phenoxy acids in aquatic environment and photochemical methods of their removal: a review; *Environmental Science and Pollution Research* 27 (2019) 1276–1293; <https://doi.org/10.1007/s11356-019-06510-2>
- [Pas16] Tadeusz Paszko, Paweł Muszyński, Małgorzata Materska, Monika Bojanowska, Małgorzata Kostecka, Izabella Jackowska: Adsorption and degradation of phenoxyalkanoic acid herbicides in soils: A review; *Environmental Toxicology and Chemistry* 35/2 (2016) 271–286; <https://doi.org/10.1002/etc.3212>
- [PP20] Prüfplan für die Untersuchung der Auswirkungen von Dachbahnen mit Wurzelschutzmittel auf Boden und Grundwasser (Stand: Februar 2020); DIBt
- [Rai11] Renata Raina, Michele L. Etter, Katherine Buehler, Kevin Starks, Ywomo Yowin: Phenoxyacid Herbicides in Stormwater Retention Ponds: Urban Inputs; *American Journal of Analytical Chemistry* 2 (2011) 962–970; doi:10.4236/ajac.2011.28112
- [Rie11] Patrick Riefer, Timm Klausmeyer, Jan Schwarzbauer, Andreas Schäffer, Burkhard Schmidt, Phillipe F. X. Corvini: Rapid incorporation and short-term distribution of a nonylphenol isomer and the herbicide MCPA in soil-derived organo-clay complexes; *Environmental Chemistry Letters* 9 (2011) 411–415; doi:10.1007/s10311-010-0294-y
- [Sha19] Anket Sharma, Vinod Kumar, Babar Shahzad, Mohsin Tanveer, Gagan Preet Singh Sidhu, Neha Handa, Sukhmeen Kaur Kohli, Poonam Yadav, Aditi Shreeya Bali, Ripu Daman Parihar, Owias Iqbal Dar, Kirpal Singh, Shivam Jasrotia, Palak Bakshi, M. Ramakrishnan, Sandeep Kumar, Renu Bhardwaj, Ashwani Kumar Thukral: Worldwide pesticide usage and its impacts on ecosystem; *SN Applied Sciences* 1:1446 (2019), 16 Seiten; <https://doi.org/10.1007/s42452-019-1485-1>
- [Sha98] C. Shang, M. A. Arshad: Sorption of clopyralid, dicamba and MCPA by two soils with conventional and no-till management; *Canadian Journal of Soil Science* 78/1 (1998) 181–187;
- [Sør06] Sebastian R. Sørensen, Anne Schultz, Ole S. Jacobsen, Jens Aamand: Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles; *Environmental Pollution* 141 (2006) 184–194; doi:10.1016/j.envpol.2005.07.023
- [Spa20] Stephanie Spahr, Marc Teixidó, David L. Sedlak, Richard G. Luthy: Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure; *Environmental Science: Water Research & Technology* 6 (2020) 15–44; doi:10.1039/c9ew00674e

- [Tho01] C. W. Thorstensen, O. Lode: Laboratory degradation studies of bentazone, dichlorprop, MCPA, and propiconazole in Norwegian soils; *Journal of Environmental Quality* 30/3 (2001) 947-953; doi: 10.2134/jeq2001.303947x
- [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
- [Via13] C. Vialle, C. Sablayrolles, J. Silvestre, L. Monier, S. Jacob, M.-C. Huau, M. Montrejaud-Vignoles: Pesticides in roof runoff: Study of a rural site and a suburban site; *Journal of Environmental Management* 120 (2013) 48–54; <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.02.023>
- [Vin97] Jos P. M. Vink, Sjoerd E. A. T. M. van der Zee: Effect of oxygen status on pesticide transformation and sorption in undisturbed soil and lake sediment; *Environmental Toxicology and Chemistry* 16/4 (1997) 608-616; <https://doi.org/10.1002/etc.5620160402>
- [Wer13] David Werner, James A. Garratt, Geoffrey Pigott: Sorption of 2,4-D and other phenoxy herbicides to soil, organic matter, and minerals; *Journal of Soils and Sediments* 13 (2013) 129–139; doi:10.1007/s11368-012-0589-7
- [Wu18] Dongming Wu, Yonghuan Yun, Lei Jianga, ChunyuanWu: Influence of dissolved organic matter on sorption and desorption of MCPA in ferralsol; *Science of the Total Environment* 616–617 (2018) 1449–1456; <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.10.169>

Bildverzeichnis

Bild 1:	Verlauf der Konzentration im Zufluss. Zwei „Peak-Funktionen“ mit Maximum zu Beginn (rot: \cos^2 -Funktion und blau: exponentieller Abfall) und eine Funktion mit konstanter Konzentration im Zufluss (grün: kontinuierlicher Massenzufluss). In allen drei Fällen werden an der Oberfläche innerhalb von 5,43 Jahren 304 mg/m^2 MCPA eingebracht.	8
Bild 2:	Dispersion bzw. Parametervariationen für die Asymmetrie und die Breite der Verteilungsfunktion.	9
Bild 3:	Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss der Sorptionsparameter sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss und der Halbwertszeit. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).	23
Bild 4:	Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss. Sorptions- und Dispersionseffekte sind nicht berücksichtigt (bzw. Werte sind nahe Null). Darstellung mit logarithmischer y-Achse.	24
Bild 5:	Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss mit (grün) und ohne (blau) Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).	26
Bild 6:	Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss in Kombination mit Sorptions- und Dispersionseffekten. Darstellung mit logarithmischer y-Achse.	27
Bild 7:	Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss in Kombination mit Sorptions- und Dispersionseffekten. Darstellung mit linearer y-Achse.	28
Bild 8:	Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Variation der Sorption sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss in Kombination mit Dispersionseffekten für $\tau = 6 \text{ d}$. Darstellung mit linearer y-Achse.	29
Bild 9:	Konzentrationsmaxima in 30 cm Tiefe. Einfluss von Halbwertszeit und Konzentrationsverlauf im Zufluss mit (grün) und ohne (blau) Berücksichtigung von Sorptions- und Dispersionseffekten. Zum Vergleich sind die Konzentrationen angegeben, die mit der Näherungsformel erhalten werden (rot).	30

Bild 10: Konzentrationsverlauf in 30 cm Tiefe. Variation der Dispersionsparameter sowie des Konzentrationsverlaufs im Zufluss bei $\tau = 6$ d sowie $K_s = 1$ L/kg. Darstellung mit linearer y-Achse.

31

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1:	Sorptionskoeffizienten für Oberböden (0 bis 25 cm) aus der Literatur. Die linearen Sorptionskoeffizienten wurden entweder direkt der Literatur entnommen (K_D dir.) oder aus den in der Literatur angegebenen Freundlich-Sorptions-Koeffizienten K_F für eine Konzentration von 1 mg/L berechnet (K_D ber.).	12
Tabelle 2:	Sorptionskoeffizienten für Unterböden (> 30 cm) aus der Literatur. Die linearen Sorptionskoeffizienten wurden entweder direkt der Literatur entnommen (K_D dir.) oder aus den in der Literatur angegebenen Freundlich-Sorptions-Koeffizienten K_F für eine Konzentration von 1 mg/L berechnet (K_D ber.).	13
Tabelle 3:	Literaturwerte für die Halbwertszeit und für die Länge der Verzögerungsphase (engl.: lag phase) in Oberböden.	18
Tabelle 4:	Literaturwerte für die Halbwertszeit und für die Länge der Verzögerungsphase (engl.: lag phase) in Unterböden.	18
Tabelle 5:	Vorschlag für die Wahl der Halbwertszeit für MCPA durch Vergleich mit Daten aus der Literatur für MCPP und MCPA.	19
Tabelle 6:	Mit der modifizierten Näherungsformel (12) bzw. (1) berechnete akzeptable Konzentrationen im Zufluss bei verschiedenen langen Verzögerungsphasen (0 bis 20 d) und bei Halbwertszeiten von 4 bis 11 Tagen.	22
Tabelle 7:	Relativer Einfluss auf die mit der Näherungsformel berechneten akzeptablen Konzentrationen bei Berücksichtigung einer Verzögerungsphase Δt_{vz} (5 bis 20 d) für Halbwertszeiten von 4 bis 11 Tagen.	22
Tabelle 8:	Relative Relevanz der Einflussgrößen (Halbwertszeit, Verzögerungsphase, Konzentrationsverlauf im Zufluss, Sorption, Dispersionsparameter).	34