

Modellversuche zur Verflüchtigung organischer Spurenstoffe in Oberflächengewässern

H. Hellmann

Albert-Schweitzer-Strasse 9, D-5400 Koblenz, Bundesrepublik Deutschland

Model tests on volatilization of organic trace substances in surfaces waters

Summary. Organic trace substances released to surface waters are usually in the three-phase system of water/suspended matter/air. Transition into the vapour phase is first investigated with the aid of a model in a closed system, then in an open system. The distribution coefficient of the closed system can be correlated with a defined "loss rate" of the respective compound in the open system. The k -values from 1 to $>10^7$ are discussed in their relevance to analytics. In addition, attempts have been made to transfer the model results to flowing waters.

1 Einleitung

Organische Spurenstoffe anthropogener Herkunft, die in gelöster Form in Oberflächengewässer eingetragen bzw. eingeleitet werden, können mehr oder weniger weitgehend von den Schwebstoffen adsorbiert werden. Die Adsorptionstendenz ist vermutlich überwiegend stoffspezifisch. Sie ist im Modellversuch nachvollziehbar [2]. Für den Gewässeranalytiker ist aber auch der Übertritt in die „Gasphase“, d. h. die Atmosphäre, nicht belanglos, insbesondere dann nicht, wenn man Stoffbilanzen im Sinne von Verbrauch – Verbleib erstellen will.

Spezielle Untersuchungen an deutschen Fließgewässern lassen keinen Zweifel daran, daß z. B. die sog. leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe vom Dichlor- bis zum Tetrachlormethan schon innerhalb von wenigen Stunden in hohen Prozentsätzen in die Atmosphäre übertreten [1]. Deshalb stellt sich bei Flußlängsprofil-Untersuchungen u. a. die Frage, ob die flußabwärts einer massiven Einleitung abnehmende Stoffkonzentration dem biochemischen Abbau, oder dem Phasenwechsel der organischen Spurenstoffe zuzuschreiben ist. Um darüber Klarheit zu erhalten, lag es nahe, gewissermaßen als Pendant zu den Modellversuchen, die die Adsorptionstendenz der Spurenstoffe der 129er Stoffliste der EG-Richtlinie 76/464 EWG zum Ziel hatten, das Augenmerk nunmehr auf die Verflüchtigungstendenz zu richten. Ähnlich wie dort bedarf es dann weiterer Fakten und Überlegungen, um die Modellbefunde auf die Verhältnisse in Fließgewässern zu übertragen.

Im Laufe der Versuche mit *geschlossenen* Systemen, die den Verteilungskoeffizient Wasser/Luft $k_{w/L}$ anvisierten, erwies es sich als notwendig, auch im offenen System zu arbeiten.

2 Durchführung

2.1 Modelluntersuchungen im geschlossenen System

2.1.1 Modellwasser. Für die nachfolgend beschriebenen Versuche wurde ausschließlich vollentsalztes Wasser ohne Zusätze verwendet, da in Leitungs-(Trink-) und Oberflächenwasser Stoffe enthalten sind, die im UV-Bereich zwischen 190 und 300 nm die Einzelmessungen stören oder unmöglich machen.

2.1.2 Modellgefäße. Es wurden Erlenmeyer-Kolben mit einem Fassungsvermögen von 230, 275 und 325 ml verwendet. Der Schliffstopfen muß bei sehr flüchtigen Verbindungen wie Tetrachlormethan gefettet (Siliconfett) und mit einem Gummiband gesichert werden. Der E-Kolben ist mit einem Magnetrührer versehen, der auf einer Magnetplatte bei 350 U/min umläuft. Das Volumen der Wasserphase kann je nach dem zu erwartenden Verteilungskoeffizienten unterschiedlich gewählt werden. Im Normalfall wurde 50 ml vorgegeben, in Extremfällen 10 oder 250 ml.

2.1.3 Ansetzen der zu untersuchenden Stoffe. Ausreichend wasserlösliche Stoffe, z. B. Tenside, werden in Form von entsprechend bemessenen Anteilen aus konzentrierten wäßrigen Lösungen entnommen und auf die gewünschte Verdünnung gebracht. Weniger lösliche Stoffe wie CCl_4 werden zunächst mit vollentsalztem Wasser geschüttelt. Nach Trennung der Phasen filtriert man die wäßrige Lösung über einen Wattefilter und verdünnt nach Erfordernis.

Schwerer lösliche Stoffe (Pentachlorbenzol u. a.) sind in relativ hoher Konzentration in Methanol zu lösen. Von dieser Stammlösung werden kleine Aliquot-Mengen mit Wasser vermischt – siehe auch die Angaben in Tabelle 1 –, wobei die Lösung klar bleiben muß. Im Einzelfall kann der CH_3OH -Gehalt aus meßtechnischen Gründen auf 10 Vol% ansteigen, ansonsten genügen maximal 2 Vol%. Die aktuellen Stoffkonzentrationen gehen aus Tabelle 2 hervor.

2.1.4 Rührdauer. Für die Gleichgewichtseinstellung bei Zimmertemperatur (20–22 °C) reichen in der Regel 30 min voll aus.

2.1.5 Messung des Verteilungsgleichgewichtes. Die Verteilungskoeffizienten werden ausnahmslos aus der Differenz der Extinktion der wäßrigen Lösung vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes berechnet. Nach Tabelle 2 erfaßt man die überwiegende Mehrheit der Stoffe im UV-Bereich zwischen 192 und 279 nm, in einem Fall (Fluoranthen) bes-

Tabelle 1. Verteilungskoeffizient k für das System H₂O/Luft bei ca. 22 °C

Gruppe	Verbindung	$k_{w/L}$	Bemerkung
I	Dichlormethan	14	
	Trichlormethan	7	
	Tetrachlormethan	0,8	
	Trichlorethen	2,4	
	Tetrachlorethen	1,9	Zusatz:
II	Benzol	5	
	Chlorbenzol	7	
	1,2-Dichlorbenzol	23	2% CH ₃ OH
	1,4-Dichlorbenzol	14	2% CH ₃ OH
	1,3,5-Trichlorbenzol	87	
	1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	(140)	
	Pentachlorbenzol	(500)	
Hexachlorbenzol	(6300)	Zusatz:	
III	Hexachlorbutadien	3	10% CH ₃ OH
	Nitrobenzol	350	
	1-Chlor-2-Nitrobenzol	550	
	1-Chlor-4-Nitrobenzol	450	
	Pentachlorphenol	(~ 10 ⁶)	
	i-Nonylphenol	(> 10 ⁷)	2% CH ₃ OH
	4-Chlor-Anilin	> 4000	10% CH ₃ OH
IV	Tetrapropylbenzolsulfonat	(> 10 ⁷)	
	n-Dodecylbenzolsulfonat	(> 10 ⁷)	
	i-Nonylphenoethoxilat	(> 10 ⁷)	
	n-Hexylbenzol	(2000)	5% CH ₃ OH
	Fluoranthen	(180)	2,5% CH ₃ OH
	Atrazin	(> 10 ⁷)	1% Aceton

() nach Abb. 3 ...

Tabelle 2. Untersuchungsbedingungen bei ca. 22 °C

Verbindung	Bestimmung durch nm	Stoffkonzentration mg je 100 ml
Dichlormethan	UV 192	12
Trichlormethan	UV 195	14
Tetrachlormethan	UV 192	8
Trichlorethen	UV 198	1
Tetrachlorethen	UV 200	2
Benzol	UV 253	10
Chlorbenzol	UV 208	5
1,2-Dichlorbenzol	UV 195	2
1,4-Dichlorbenzol	UV 223	2
1,3,5-Trichlorbenzol	UV 199	0,2
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	UV 203	0,5
Pentachlorbenzol	UV 210	0,05
Hexachlorbenzol	UV 209	0,15
Hexachlorbutadien	UV 220	2
1-Chlor-2-Nitrobenzol	UV 208	0,3
1-Chlor-4-Nitrobenzol	UV 279	1,5
Pentachlorphenol	UV 213	0,5
i-Nonylphenol	UV 221	0,4
Nitrobenzol	UV 266	1,8
4-Chlor-Anilin	UV 238	2,0
Tetrapropylbenzolsulfonat	VIS 651	0,8
n-Dodecylbenzolsulfonat	VIS 651	0,6
i-Nonylphenoethoxilat	UV 222	0,2
n-Hexylbenzol	UV 192	0,2
Fluoranthen	360/457	2 · 10 ⁻³
Atrazin	UV 221	0,8

ser durch Fluoreszenz, bei den Anion-Tensiden nach Bindung an Methylenblau im sichtbaren Bereich¹. Im kurzwelligen UV-Bereich ≤ 210 nm kann auch dann die Extinktion gemessen werden, wenn kein Absorptionsmaximum, sondern nur eine Schulter oder ansteigende Extinktion vorliegen¹.

2.1.6 Möglichkeiten und Grenzen der Modellversuche. Wie in 2.1.3 erwähnt, reicht die Löslichkeit mancher Stoffe in Wasser nicht, um zuverlässige Meßwerte zu bekommen. Die leicht- bis mittelflüchtigen Stoffe mit K-Werten bis etwa 100 (Tabelle 1) bereiten allerdings keine Schwierigkeiten. Andere aber, wie z.B. Tetrachlorbenzol oder Fluoranthen, ergeben Resultate, die zunächst auf eine hohe Flüchtigkeit hindeuten. Die Befunde mit offenem System (Kap. 2.2), aber auch Beobachtungen per Augenschein mit Tensiden führten zu der Erkenntnis, daß derartige Stoffe an den Glaswandungen über der Wasserphase adsorbiert werden, und somit ein Phasenwechsel Wasser-Luft nur vorgetäuscht wird. Daher konnten für diese wie auch die schwerer flüchtigen Verbindungen ($k_{w/L} > 1000$) die Verteilungskoeffizienten nicht mehr unmittelbar bestimmt werden. Die in Tabelle 1 angegebenen Werte in () sind insofern aus einer Korrelationsbeziehung entnommen, auf die noch einzugehen sein wird.

2.1.7 Besondere Hinweise. Die UV-Extinktion ist ebenso wie die Fluoreszenz-Intensität temperaturabhängig. Bei kleinem Verteilungskoeffizient ($k \leq 20$) können daher große Abweichungen von Literaturwerten dann auftreten, wenn die Temperaturen nicht identisch sind oder wenn diese vor, während und nach der Messung nicht exakt eingehalten werden.

2.2 Modelluntersuchungen in offenen Systemen

Die im geschlossenen System gefundenen Zahlenwerte für $k_{w/L}$ lassen eine Einteilung der organischen Spurenstoffe in „Klassen“ verschiedener Flüchtigkeit, z. B. $k \leq 20$; ≤ 100 ; ≤ 1000 und ≥ 1000 , zu. Die Kenntnis solcher Zahlen dürfte bei analytischen Operationen, z. B. der Probenahme allgemein, der Mischprobenentnahme über bestimmte Zeitspannen, beim Lagern der Proben und der Probenextraktion nützlich sein. Nach eigenen Beobachtungen lassen sich Stoffe mit k -Werten ≤ 100 nicht mehr quantitativ erfassen, wenn ein automatischer Probenehmer mit oder ohne mehrstündige Vermischung eingesetzt wird: Die Ergebnisse liegen deutlich unter den Stoffkonzentrationen in der fließenden Welle [4].

Das geschlossene System (als Modell) hat andererseits zwei Mängel: zahlreiche Verbindungen von mäßiger Flüchtigkeit lassen sich so nicht erfassen, z. B. auch aufgrund der Neigung dieser Stoffe, an den Glaswandungen zu haften, ganz abgesehen von den schwerflüchtigen Stoffen. Hinzu kommt, daß das Modell nicht den Verhältnissen in Fließgewässern entspricht. Daher wurden die geschilderten Untersuchungen wie folgt ergänzt:

2.2.1 Modellgefäß und weitere Angaben. Als Modellgefäß dient eine kreisrunde Porzellanschale von 45 mm Höhe und einem oberen Durchmesser von 100 mm. Mit 100 ml dest. Wasser (Standard!) befüllt beträgt die Wasserhöhe 35 mm (Abb. 1). Ein 8 mm langer Magnetrührer sorgt mit 300 U/

¹ UV/VIS-Spektrophotometer Lambda 5. Fa. Bodenseewerk Perkin-Elmer & Co

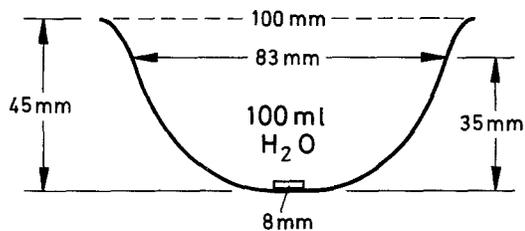


Abb. 1. Versuchsmodell offenes System

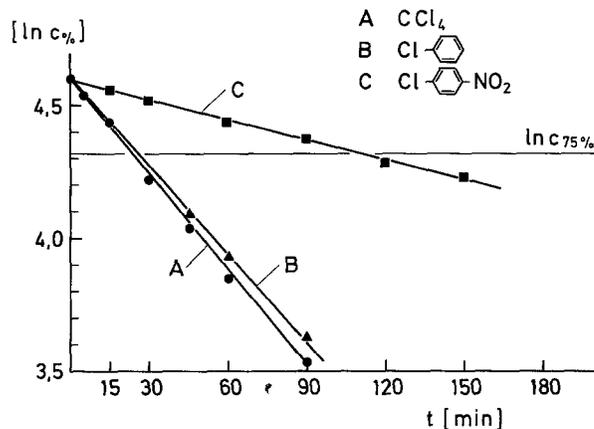


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Verflüchtigung organischer Stoffe, offenes System

min für schwache Wasserbewegung. Die Meßergebnisse sind streng an diese Rahmenbedingungen gebunden!

Ansetzen der Lösungen und Extinktionsmessungen folgen den diesbezüglichen Angaben in Abschn. 2.1.3/2.1.5 sowie der Tabelle 2.

Aus dem offenen System werden zu bestimmten Zeiten und in sinnvollen Intervallen kleine Probenmengen zur Messung der Extinktion entnommen. Bei leicht- und leichtflüchtigen Stoffen genügen insgesamt 2 h (Abb. 2), bei schwererflüchtigen Stoffen 16–18 h.

2.2.2 Besondere Hinweise. Schwerer in Wasser lösliche Stoffe werden in Methanol vorgelöst. Man setzt Lösungen mit unterschiedlichem CH₃OH-Gehalten an, bestimmt die zugehörige Meßzahl für die noch zu definierende Meßgröße und extrapoliert auf 100% H₂O – siehe Abschn. 3.2.

Bei Modellversuchen über mehrere Stunden ist die Flüchtigkeit des Modellwassers selbst zu berücksichtigen. Unter den genannten Rahmenbedingungen waren z. B. nach 16 h 15 vol.% Wasser verdunstet (22°C). Daher muß vor der Extinktionsmessung wieder auf volles Ausgangsvolumen (100 ml) aufgefüllt werden.

2.2.3 Auswahl der Meßgröße. Für das offene System gibt es keinen Verteilungskoeffizienten, da dieser ja einen stationären Zustand beschreibt.

Das dynamische Geschehen des Stoffübergangs im offenen System folgt in exponentieller Weise dem Ansatz

$$(1) c = c_0 \cdot e^{-a \cdot t}$$

$$(2) \ln c = \ln c_0 - a \cdot t$$

c_0 Ausgangskonzentration des gelösten Stoffes = 100%;
 c Konzentration des gelösten Stoffes nach einer bestimmten

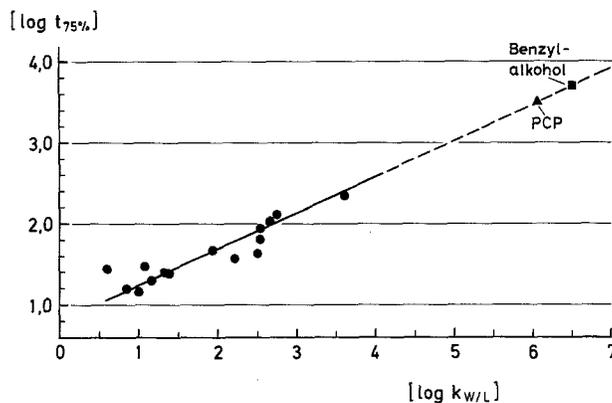


Abb. 3. Beziehung zwischen dem Verteilungskoeffizienten k und dem $t_{75\%}$ -Wert

Versuchszeit t – in % c_0 ; a stoffspezifischer Exponent min^{-1} ; t Versuchszeit min

Nach Abb. 2 wird der Exponent a aus der Neigung der Geraden $\ln c = f(t)$ entnommen. Die in Rede stehende Meßgröße für weitere Überlegungen ist jedoch nicht der Exponent a , sondern vorschlagsweise $t_{75\%}$. Diese Größe gibt an, nach wieviel Minuten die Anfangskonzentration auf 75% abgesunken, also $c = 75\%$, $\ln c_{75\%} = 4,32$ ist (Abb. 2).

Wie noch zu zeigen sein wird, ist der Zahlenwert für $t_{75\%}$ ungefähr proportional dem Verteilungskoeffizient $k_{W/L}$ im geschlossenen System, und dies gilt auch für den dekadischen Logarithmus.

3 Ergebnisse

3.1 Geschlossenes System

Die ermittelten Verteilungskoeffizienten Wasser/Luft $k_{W/L}$ (22°C) sind in Tabelle 1 zu finden. Die dort in () gesetzten Zahlen mußten aus der korrelativen Beziehung zwischen dem $\log k_{W/L}$ und dem $\log t_{75\%}$ (Abschn. 2.2.3) entnommen werden (Abb. 3).

Für den Bereich $\log k_{W/L} \leq 2,0$ ist der korrelative Zusammenhang ausreichend abgesichert. Nicht so für Stoffe mit $k_{W/L} > 100$. Hierbei ergaben sich meßtechnische und experimentelle Schwierigkeiten. Die meßtechnischen durch die zu geringen Differenzen aus beiden Messungen vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes, zusätzlich experimentelle infolge der Neigung der Gefäßwandungen, Stoffanteile oberhalb der Wasserphase zu adsorbieren. Bei einigen Ketonen und Carbonsäureestern entfielen diese Schwierigkeiten, so daß mit diesen und den isomeren Chlornitrobenzolen die notwendigen Angaben für den Bereich zwischen $k_{W/L} = 100$ und ≤ 10000 gewonnen werden konnten (Tabelle 3).

Wenn auch die Wertepaare in der Regel nicht sehr gut auf einer Geraden liegen, vermutlich eine Folge der stets etwas problematischen Ergebnisse aus dem geschlossenen System, scheint uns die Korrelation fürs erste akzeptabel.

Der Bereich $k_{W/L} > 10000$ ist allerdings nur durch Extrapolation sowohl des $t_{75\%}$ -, als auch des $k_{W/L}$ -wertes zugänglich.

3.2 Offenes System

Die Tabelle 4 enthält die Ergebnisse dieser Modellversuche zusammen mit den aus der Graphik, sowie den durch Rech-

nung erhältlichen Zahlen für $t_{75\%}$ (Graphik) und den Exponenten a (Berechnung). Für a gilt: $a = 0,28/t_{75\%}$. Wie vorstehend angedeutet, ist die Löslichkeit mancher Stoffe in Wasser so gering, daß die Stoffkonzentration für eine Extinktionsmessung nicht ausreicht. Zusätze von CH_3OH verbessern die Löslichkeit, verändern aber auch die Flüchtigkeit. Systematische Untersuchungen an Hand unterschiedlicher Methanol-Gehalte ergaben die in Abb. 4 für Penta- und Hexachlorbenzol dargestellten Zusammenhänge. Demnach nimmt die Flüchtigkeit mit dem CH_3OH -Anteil zu und umgekehrt. Den gewünschten Zahlenwert für die Wasserphase ohne CH_3OH -Zusatz erhält man annähernd durch Extrapolation.

Überblickt man die Befunde in Tabelle 4, so wiederholt sich die bereits im geschlossenen System zu Tage getretene Differenzierung der Flüchtigkeit der untersuchten Stoffe. Die unpolaren Chlorkohlenwasserstoffe vom Dichlormethan bis Trichlorbenzol sind nach 30 min zu 25% verflüchtigt. Für andere Benzol-Derivate wie Pentachlorbenzol und die Chlornitrobenzole dauert es rund 100 min, bis 25% entgast sind, während für die Tenside überhaupt keine Verflüchtigung gemessen werden konnte.

Daraus lassen sich u. a. Rückschlüsse im Hinblick auf die Analyse solcher Verbindungen im Laboratorium ziehen. Bei Verteilungskoeffizienten $k < 100$ ist immer mit einem Substanzverlust zu rechnen, sobald über der Wasserphase eine Gasphase vorhanden ist. Bei Probenahmen im Gelände von Hand wie auch durch automatische Probenehmer wurden bezüglich der mittelflüchtigen Chlorbenzole erhebliche Verluste nachgewiesen [4]. Auch bei head-space-Fläschchen werden dann Minderbefunde für chlorierte Methane erhalten, wenn diese nicht „luftfrei“ befüllt werden, z. B. unter Verwendung einer Dispensette.

Unstimmigkeiten beim Vergleich der Meßergebnisse von head-space- und Extraktionsverfahren lassen sich leicht deuten, wenn man den Verlust insbesondere beim genormten Extraktionsverfahren für die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe in Rechnung zieht.

Die Befunde können zahlenmäßig nicht ohne weiteres auf die Fließgewässer übertragen werden. Mit Sicherheit ist dort der Exponent a kleiner. Zwei Fragen stellen sich nun: mit welchem Faktor muß der Zahlenwert für a multipliziert werden (1) und: ist dieser reduktive Faktor für alle Verbindungen gleich (2)?

Unstimmigkeiten beim Vergleich der Meßergebnisse von head-space- und Extraktionsverfahren lassen sich leicht deuten, wenn man den Verlust insbesondere beim genormten Extraktionsverfahren für die leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe in Rechnung zieht.

4 Übertragung auf Fließgewässer

Durch Messungen in Flußlängsprofilen und möglichst mit der fließenden Welle kann man unter bestimmten Vorausset-

Tabelle 3. Verteilungskoeffizient k sowie $t_{75\%}$ für ausgewählte Verbindungen

Verbindung	$k_{w/L}$	$t_{75\%}$ [min]
Essigsäureamylester	83	48
Methylisobutylketon	160	38
Ethylmethylketon	330	43
Aceton	350	65
Acetylaceton	4200	225
Nitrobenzol	350	90
1-Chlor-4-Nitrobenzol	450	115
1-Chlor-2-Nitrobenzol	550	130

Tabelle 4. Meßergebnisse im offenen System

Verbindung	Zeit t nach 25% Verlust [min]	a [min^{-1}]	$a' = a/30$ [min^{-1}]
Dichlormethan	30	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$31 \cdot 10^{-5}$
Trichlormethan	27	$10,4 \cdot 10^{-3}$	$35 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlormethan	24	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$39 \cdot 10^{-5}$
Trichlorethen	15	$18,7 \cdot 10^{-3}$	$63 \cdot 10^{-5}$
Tetrachlorethen	28	$10,0 \cdot 10^{-3}$	$34 \cdot 10^{-5}$
Benzol	24	$11,6 \cdot 10^{-3}$	$39 \cdot 10^{-5}$
Chlorbenzol	17	$16,5 \cdot 10^{-3}$	$56 \cdot 10^{-5}$
1,2-Dichlorbenzol	25	$11,2 \cdot 10^{-3}$	$38 \cdot 10^{-5}$
1,4-Dichlorbenzol	22	$12,7 \cdot 10^{-3}$	$43 \cdot 10^{-5}$
1,3,5-Trichlorbenzol	30	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$32 \cdot 10^{-5}$
1,2,3,4-Tetrachlorbenzol	55	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$17 \cdot 10^{-5}$
Pentachlorbenzol	100	$2,8 \cdot 10^{-3}$	$9,3 \cdot 10^{-5}$
Hexachlorbenzol	316	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
Hexachlorbutadien	28	$1 \cdot 10^{-3}$	$33 \cdot 10^{-5}$
Nitrobenzol	90	$3,1 \cdot 10^{-3}$	$11 \cdot 10^{-5}$
1-Chlor-2-Nitrobenzol	130	$2,2 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-5}$
1-Chlor-4-Nitrobenzol	115	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-5}$
Pentachlorphenol	3000	$0,09 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$
i-Nonylphenol	310	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-5}$
4-Chlor-Anilin	>250	$<1,1 \cdot 10^{-3}$	$<3,7 \cdot 10^{-5}$
Tetrapropylbenzolsulfonat	$>28 \cdot 10^3$	$<10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
n-Dodecylbenzolsulfonat	$>28 \cdot 10^3$	$<10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
i-Nonylphenoethoxilat	$>28 \cdot 10^3$	$<10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$
n-Hexylbenzol	195	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$
Fluoranthren	120	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-5}$
Atrazin	$>28 \cdot 10^3$	$<10^{-5}$	$<3 \cdot 10^{-7}$

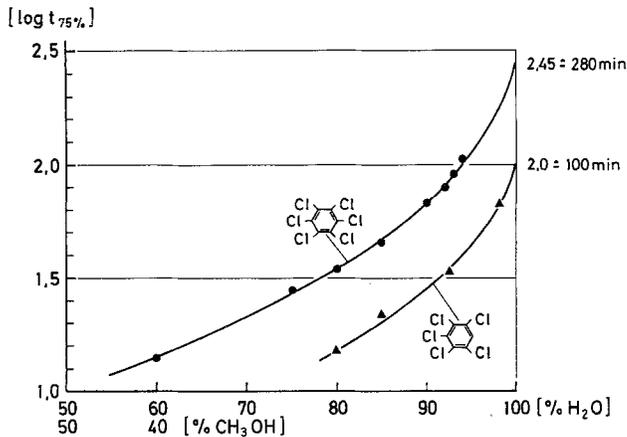


Abb. 4. $t_{75\%}$ -Wert in Abhängigkeit von Lösungsmittel, offenes System

zungen den Ausgasungsprozeß zeitlich und räumlich verfolgen. Derartige Längsprofile liegen uns für die chlorierten Methane und Chlorbenzole vor. Die Gesamtproblematik der Modellübertragung kann hier nicht abgehandelt werden. Kurz zusammengefaßt scheint ein Reduktionsfaktor $a \cdot 1/30$ für die genannten Verbindungsklassen angemessen. Auf dieser vorläufigen Grundlage ergeben sich die Zahlen in Spalte 4 der Tabelle 4. Mit diesen kann für jedes gewünschte Zeitintervall die Bestands- oder Verlustrate berechnet werden.

Nach dieser Rechnung würde z. B. 21% des Hexachlorbenzols, das bei Basel in den Rhein gelangt, nach einer Fließzeit von 6 Tagen an der deutsch-niederländischen Grenze in die Atmosphäre übergetreten sein.

5 Kritischer Rückblick

Betrachtet man zunächst die beiden Versuchsmodelle, so ist das geschlossene Modell nur sehr eingeschränkt brauchbar. Nur relativ flüchtige, in Wasser ausreichend lösliche Verbindungen mit geringer Neigung, an Glaswänden zu haften, lassen sich hier einsetzen. Die Reproduzierbarkeit ist nicht sehr gut. Das offene System arbeitet dagegen gut reproduzierbar, auch für Stoffe mit geringer Flüchtigkeit. Der Adsorptions-Effekt entfällt. Durch Extrapolation lassen sich offenbar auch solche Stoffe untersuchen, die nur in Wasser/Methanol-Gemischen ausreichend löslich sind – eine Parallele zu den Adsorptionsversuchen mit Tonmineralien [2]. Die hier hergestellte Verbindung von $k_{W/L}$ und $t_{75\%}$, also von Ergebnissen aus geschlossenem und offenem System, sollte notwendig zur Diskussion gestellt werden, da aus dieser Beziehung zahlreiche (nicht gemessene) Angaben für $k_{W/L}$ abgeleitet wurden. Diskussionsbedürftig im besonderen Maße scheint aber die Übertragung der Modellversuche auf Fließgewässer mit dem Zeitfaktor $1/30$. Zu diesem letzten, mehr gewässerkundlichen orientierten Teilthema ist eine separate Arbeit in Vorbereitung, die auch bereits publizierte Literatur [3] vergleichend mit einbezieht.

Literatur

1. Hellmann H (1985) Z Wasser-Abwasser-Forsch 18:210–216
2. Hellmann H (1987) Fresenius Z Anal Chem 327:524–529
3. Matter-Müller C, Gujer W, Giger W (1981) Water Res 15:1271–1279
4. Petersen R (1987) Dtsch Gewässerkundl Mitt 31:43–48

Eingegangen am 31. März 1987