

Chemisch-dynamische Prozesse in der Umwelt

Eine stoff- und populationsökologische
Einführung

Von Heinrich Arnold

2. Auflage

ilmedia

2008

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Angaben sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Die Originalausgabe ist 1997 im Druck erschienen bei der Teubner Verlagsgesellschaft Leipzig mit der ISBN 3-8154-3530-7.

Bei der Übertragung in die hier vorliegende Fassung traten Verschiebungen gegenüber der Originalausgabe von 1997 auf. Gegenüber der Druck-Fassung wurden ausserdem ein Anhang und das Register weggelassen sowie am Schluss die Vorankündigung einer neuen Publikation angefügt.

Wiedergabe von Teilpassagen und von Abbildungen mit Angabe der Herkunft gestattet.

Technische Universität Ilmenau/Universitätsbibliothek

[ilmedia](http://www.tu-ilmenau.de/ilmedia)

Postfach 10 05 65

98684 Ilmenau

www.tu-ilmenau.de/ilmedia

URN [urn:nbn:de:gbv:ilm1-2008200152](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:gbv:ilm1-2008200152)

Der rückseitige Cover-Text lautet:

Dieses Lehrbuch ist eine anschauliche, fachübergreifende und systemorientierte Darstellung umwelt-dynamischer Prozesse aus physikalisch-chemischer Sicht. Zusammenhänge von stofflichen und ökologischen, besonders populationsdynamischen Prozessen werden unter Betonung formaler Gemeinsamkeiten in den Ansätzen zur Modellierung vorgestellt. Dabei stehen einfache Bilanzgleichungen, Wachstums- und Zerfallsgesetze sowie Kopplungen im Vordergrund. Ihre Kenntnis ist Voraussetzung für eine über rein verbale Darstellungen hinausgehende Behandlung von umweltrelevanten Fragen, die für Risiken und Chancen in unserer Gesellschaft wesentlich mitbestimmend sind.

Zum Autor:

Geb. 1933 in Merseburg (Saale). Chemiestudium ab 1951, Promotion 1959 an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg bei Professor Horst Sackmann. Nach Habilitation ab 1964 Professor für Chemie an der Technischen Hochschule (heute TU) Ilmenau in Thüringen. Ab 1993 Universitätsprof., Leiter des *Fachgebietes Physikalische Chemie* im *Institut für Physik*.

Forschung zu Flüssigkristallen, zur physikalischen Chemie von Halbleitern und deren Präparation (zwei Bücher) sowie zur umweltrelevanten Gassensorik.

Chemie-Lehrveranstaltungen überwiegend für Ingenieurstudenten (einschl. Techn. Physik), ab 1978 auch zur chemischen Dynamik und Simulation nichttechnischer, insbesondere ökologischer Systeme. Seit 1990 weitere Vorlesungen über stoffliche Umweltprobleme für Studierende aller Fakultäten, 1996-1999 auch in einem Ergänzungsstudium *Umwelttechnik*. Seit 1998 Ruhestand.

Vorwort

Die zeitliche Veränderung unserer Umwelt, die sich mit den technischen Möglichkeiten und der Stärke der anthropogenen Einflüsse beschleunigt, ist auf vielfältige Weise mit stofflichen Änderungen durch chemische Prozesse verknüpft. Die *Dynamik* dieser gegenwärtigen Entwicklung steht der relativen *Statik* früherer und möglicherweise auch künftiger Zeiten gegenüber. Eine solche Stetigkeit ist ebenfalls mit dem ständigen Fließen von Stoff und damit auch von Energie verbunden. Dabei liegt näherungsweise ein ausbalancierter Zustand als *Fließgleichgewicht* zwischen Einzelprozessen vor, deren *Prozeßdynamik* also auch für solche Fälle maßgebend ist.

Für die im Buchtitel und im Untertitel angesprochenen *chemischen* und *populationsökologischen* Prozesse wird eine lehrbuchartige und möglichst einfache, auf der Mathematik des Abiturs basierende Behandlung angestrebt. Dabei bieten sich Fließgleichgewichte für den Einstieg und als Bezugszustände an.

Prozeß- und Systemdynamik haben als zentrale Gegenstände der Regelungstechnik und Systemtheorie auch für Umweltsysteme große Bedeutung. Schon deshalb sind hier sowohl Natur- als auch Ingenieurwissenschaften gefordert, die natürlich auch darüber hinaus gemeinsame umweltchemische und ökologische Aufgaben haben.

Im übrigen klingt bei der gemeinsamen Nennung von Umwelt und Chemie (als Reizwort) die aktuelle Problematik ihrer Beziehungen und Konflikte an. Gerade in Ländern mit so hoher Besiedelungs-, Verkehrs-, Industrie- und speziell auch Chemieproduktionsdichte wie in Deutschland sind an den stoffökologischen Problemen, die eine Kehrseite vieler Annehmlichkeiten der Zivilisation darstellen, praktisch alle beteiligt, davon betroffen und auch bei der Lösung gefordert.

Besondere Verantwortung und zunehmende Entwicklungschancen kommen dabei denjenigen Berufsgruppen und -zweigen zu, deren Tätigkeit den größten Einfluß auf unsere Umwelt hat und denen hier einschlägige Grundlagenkenntnisse geboten werden sollen. Zu ihnen gehören:

Ingenieure (denen die zugrunde liegenden Vorlesungen hauptsächlich galten),

Naturwissenschaftler (zu denen der Autor als Physikochemiker gehört),

Mathematiker (mit systemdynamischer Orientierung), Ökonomen, Pädagogen und darüber hinaus auch alle anderen, die an einer über das rein Verbale und Qualitative etwas hinausgehenden Darstellung interessiert sind.

Sie soll zur interdisziplinären Verständigung als Basis der zukunftssträchtigen und schon jetzt unerläßlichen Kooperation solcher Berufsgruppen beitragen. Auf dem umweltchemischen Sektor herrscht hierbei starker Nachholbedarf gegenüber dem verwandten Fragenkomplex '*Energie und Umwelt*', der einfacher überschaubar ist und auch wegen der globalen Klimaproblematik besonderes Interesse beansprucht.

Das Gebiet '*Chemie und Umwelt*' hat dazu stofflich-energetische Verbindungen, ist aber weitaus mannigfaltiger. Es betrifft primär zeitlich und räumlich für uns näherliegende, spezifische Probleme sowie Gestaltungsziele der Industrieländer, die jedoch auch auf die Entwicklungsländer ausstrahlen und langfristig globale Rückwirkungen zeigen werden.

Aus den vielfältigen Berührungs- und Überlappungsbereichen der Wissensgebiete Chemie und Umwelt erfolgt in diesem kleinen Buch eine Auswahl, die quantitative Ansatzmöglichkeiten und besonders die dynamischen Aspekte zeitlicher Entwicklungen in den Vordergrund stellt. Es handelt sich dabei um Grundlagen, die man zunehmend auch bei umfangreicheren Computersimulationen in multidisziplinären Teams anwendet. Dabei werden sie als Handwerkszeug für alle beteiligten Wissenschaftler und für die Interpreten als bekannt vorausgesetzt.

Unter Verweis auf die genauen Überschriften aus dem nachfolgenden Inhaltsverzeichnis sollen bereits hier die 3 Hauptkapitel kurz charakterisiert werden. Es sei vorausgeschickt, daß beispielsweise auf eine umfassende Vorstellung der umweltchemischen Evolution und auch der geoökologischen Stoffkreisläufe verzichtet wird, obwohl man sie unter dem Buchtitel mit erwarten könnte. Dazu existieren in der Literatur bereits Einführungen, die in den Endnoten mit angegeben werden.

Das Grundlagenkapitel 1 bietet zunächst begriffliches und formales Handwerkszeug für die Behandlung von Umweltsystemen. Dann werden dynamische Prozesse der Stoffwandlung in den Umweltmedien sowie der Stoffaustausch zwischen ihnen im Rahmen praxisrelevanter Modellfälle vorgestellt und in allgemeinere Zusammenhänge von Analyse und Prognose der Schadstoffbelastung (Exposition) eingeordnet.

Die dabei erfaßte Präsenz der Umweltschadstoffe ist eine Voraussetzung für ihre Wirkung, die in Kapitel 2 im Anschluß an eine Zusammenstellung wichtiger Schadstoffgruppen betrachtet wird. Dies geschieht zusammen mit vorgelagerten Phänomenen wie der Schadstoffanreicherung in Nahrungsketten sowie mit den nachgelagerten Problemen der Gefährlichkeits- und Risikobewertung.

Kapitel 3 behandelt als einen zentralen umweltdynamischen und ökologischen Gegenstand die Populationsdynamik, und zwar auf quasichemischer Grundlage mit der Autokatalyse als positivem Rückkopplungsprinzip. Dabei resultieren anschauliche Zugänge zu Wachstumsvorgängen sowie zur Selbsterregung von periodischen und chaotischen Oszillationen, die als systemdynamische Phänomene von allgemeinerer Bedeutung für Selbstorganisations- und Vorhersageprobleme kurz behandelt werden. Im Zusammenhang mit der menschlichen Populations- oder Bevölkerungsdynamik ergeben sich zuvor Ausblicke auf grundsätzliche Ver- und Entsorgungsprobleme.

Kleinergedrucktes, wie Sie es soeben lesen konnten, enthält Vorwegnahmen, beispielhafte Fakten und andere Ergänzungen, die zumindest beim ersten Lesen übersprungen werden können. - Im Sinne eines roten Fadens werden Gegenüberstel-

lungen sowie formale Gemeinsamkeiten und schließlich auch innere Zusammenhänge *stofflicher* und *populationsdynamischer* Prozesse, beginnend mit den einfachsten Bilanzgleichungen im ersten Kapitel, betont und genutzt.

Über weite Strecken können durch die *fachübergreifende* Darstellung Beiträge zu einer anwendungsbezogenen, gesamt-naturwissenschaftlichen Allgemeinbildung mit technischem Einschlag geliefert werden. Eine solche Bildung ist aus gesellschaftlicher Sicht für den Umweltsektor am wichtigsten, und umgekehrt kann sie anhand der Umweltprobleme besonders gut vermittelt werden. Ein besonderes Anliegen ist es, zu den beruflichen Chancen solcher Leserinnen und Leser beizutragen, die auf umweltrelevanten, fachübergreifenden Aufgabengebieten tätig werden wollen.

Dank

Zahlreiche Kollegen und Studierende haben anregend und kritisch zum Zustandekommen des Textes beigetragen. Die Ursprünge liegen u.a. in gemeinsamen Vortrags- und Lehrveranstaltungen mit Prof. em. Dr.-Ing. Dr. E.h. Karl REINISCH und Prof. Dr.-Ing. Horst PUTA vom Fachgebiet 'Dynamik und Simulation ökologischer Systeme' der TU Ilmenau.

Frau Dipl.-Chem. Gudrun BRETERNITZ hat den PC mit den Graphiken und den Textgestaltungselementen, die mir ein zügiges Schreiben ermöglichten, gefüttert. Herr Jürgen WEISS betrieb die Zusammenarbeit vom Teubner-Verlag aus sehr förderlich. Die Herren Prof. Dr. Dr. Müfit BAHADIR und Prof. Dr.-Ing. Hans-Jürgen COLLINS haben als Herausgeber zahlreiche und wertvolle Anregungen sowie detaillierte Korrekturhinweise beigetragen.

Ohne die Unterstützung durch meine Frau wäre die Arbeit nicht möglich gewesen. Unsere drei Söhne wirkten ebenfalls motivierend, und sie haben aus regelungs- und systemtechnischer, mathematischer sowie biochemischer Sicht kritische Beiträge und Korrekturen geliefert.

Ihnen allen sage ich auch hier meinen herzlichen Dank.

Ilmenau, im September 1996

Heinrich Arnold

Inhalt

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole.....	13
Einleitung.....	15
1. Allgemeine Grundlagen und Expositionsanalyse	19
1.1 Globale Sphären und Ökosysteme mit ihren Stoffumsätzen.....	19
1.1.1 Geo-, Bio- und Anthroposphäre; Umweltmedien.....	19
1.1.2 Ökosysteme	19
1.1.3 Assimilation im Ökosystem.....	22
1.1.4 Abbauprozesse im Ökosystem.....	23
1.1.5 Ergänzungen zum globalen System.....	26
1.2 Bilanzieren und Kompartimentieren bei der Modellbildung.....	27
1.2.1 Mengenzbilanzgleichungen für Stoffe und Populationen	27
1.2.2 Konzentrationsbilanzgleichungen, Kompartimente und Modelle	29
1.2.3 Weiteres zu stofflichen Zusammensetzungsangaben; Spurenanalytik	33
1.3 Modelle mit Stoffübergang und Reaktionen in kompartimentierten Systemen	36
1.3.1 Gleichgewichte und Modellfälle	36
1.3.2 Verteilungsgleichgewichte und Fugazitäten im Modellfall I	39
1.3.3 Einbeziehung chemischer Gleichgewichte bei Ionisierung.....	42
1.3.4 Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, Biokonzentrationsfaktoren und Sorptionskoeffizienten	46
1.3.5 Lebensdauer, Verweilzeit und Reaktionsfließgleichgewicht (Fall II)	49
1.3.5.1 Chemische Lebensdauer und Fließgleichgewicht	49
1.3.5.2 Verweilzeiten und allgemeiner Modellfall II	54
1.3.6 Gehemmter Stoffübergang und Fließgleichgewicht (Fall III).....	56
1.3.6.1 Hemmung des diffusiven Stoffübergangs	56
1.3.6.2 Einbeziehung nicht-diffusiver Stoffübergänge in den Modellfall III	60
1.3.7 Nichtgleichgewicht im Fall IV und Schlußbetrachtung zum evaluativen Modellansatz	62
1.3.8 Exposition und Persistenz.....	65
1.3.9 Umweltchemikalien, Xenobiotika, Umweltschadstoffe.....	67

1.4	Ergänzungen und Ausblicke zu Eintrag und Umweltverhalten von Schadstoffen	68
1.4.1	Emission und Ausbreitung von Schadstoffen.....	68
1.4.2	Raum- und Zeithorizonte bei Umweltproblemen.....	70
1.4.3	Chemisch-ökologische Einordnung der Expositionsanalyse.....	74
2.	Schadstoffe und ihre Wirkung	78
2.1	Wichtige Schadstoffgruppen	78
2.1.1	Zur Einteilung von Umweltschadstoffen.....	78
2.1.2	Anorganische und metallorganische Schadstoffe.....	78
2.1.2.1	Metall- und Halbmetallverbindungen.....	79
2.1.2.2	Nichtmetallverbindungen	82
2.1.3	Organische Schadstoffgruppen.....	85
2.1.3.1	Kohlenwasserstoffe	85
2.1.3.2	Chlorkohlenwasserstoffe	88
2.1.3.3	Fluorchlorkohlenwasserstoffe und bromhaltige Kohlenwasserstoffe	91
2.1.3.4	Halogen- und sauerstoffhaltige Organika.....	92
2.1.3.5	Sonstige Organika.....	93
2.2	Ergänzungen zur Atmosphärenchemie	94
2.2.1	Zur Atmosphärenchemie des NO _X	94
2.2.2	NO _X und anthropogenes Ozon in der Troposphäre	95
2.2.3	Stratosphärische Ozonchemie.....	99
2.3	Nahrungsketten und ökologische Magnifikation.....	103
2.3.1	Nahrungsketten im ökologischen Gleichgewicht.....	103
2.3.2	Ökologische Magnifikation	105
2.4	Toxizitätsprobleme und Bewertungsaspekte	108
2.4.1	Allgemeines zu toxischen Wirkqualitäten und -quantitäten.....	108
2.4.1.1	Lineare und nichtlineare Wirkungsverläufe	108
2.4.1.2	Zur Festlegung von Grenz- und Richtwerten	112
2.4.1.3	Besondere Probleme der Ökotoxikologie.....	114
2.4.1.4	Weitere zeitliche Aspekte bei der Toxizität.....	115
2.4.1.5	Toxische Kombinationswirkungen.....	116
2.4.2	Dosis-Wirkungs-Beziehungen aus molekularer Sicht.....	117
2.4.2.1	Besetzungskonzept und Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen für Rezeptoren	117

2.4.2.2	Einbeziehung enzymkinetischer Prozesse	122
2.4.2.3	Essentielle und nicht essentielle Nähr- und Wirkstoffe.....	124
2.4.3	Gefährlichkeits- und Risikobewertung.....	126
2.4.3.1	Grenzwerte und Bewertungsprobleme	126
2.4.3.2	Gefährlichkeitsbewertungen	127
2.4.3.3	Risikobewertungen und Glaubwürdigkeitsprobleme	128
3.	Autokatalyse, Populationsdynamik und Entwicklungsprobleme.....	132
3.1	Chemisch-kinetische und populationsdynamische Prozeßmodelle	132
3.1.1	Rückblick und Charakterisierung der populationsdynamischen Modelle.....	132
3.1.1.1	Verbrauchsgeschwindigkeiten von Molekülen und Individuen	132
3.1.1.2	Charakterisierung und ökologische Einordnung der populationsdynamischen Modelle	134
3.1.2	Autokatalyse und biologische Vermehrungsprozesse	135
3.2	Exponentielles Wachstum und Modifizierungen.....	139
3.2.1	Exponentielles Anfangswachstum nach MALTHUS.....	139
3.2.2	Modifizierte Wachstumsfunktionen und demographische Übergänge.....	142
3.3	Logistisches Wachstum	145
3.3.1	Verhulst-Gleichung und logistische Funktion	145
3.3.2	Sonderfälle logistischen Wachstums	148
3.3.3	Innovationen in Natur und Technik.....	150
3.4	Limitierende Faktoren und Nachhaltigkeitsprobleme.....	154
3.4.1	Monod-Kinetik und verallgemeinert-logistisches Wachstum	154
3.4.2	Einzelstoffe in der Monod-Kinetik.....	155
3.4.3	Weitere Limitierungs- und Nachhaltigkeitsaspekte.....	158
3.4.3.1	Erschöpfliche Ressourcen und Reserven.....	159
3.4.3.2	Nachwachsende Rohstoffe	161
3.4.3.3	Einbeziehung von Entsorgungs- und Koppelproduktionsproblemen	162
3.5	Oszillatorische Prozesse, Selbstorganisation und Chaos	166
3.5.1	Erste Räuber/Beute-Modelle	166

3.5.2	Selbsterregte Oszillationen und Selbstorganisation.....	171
3.5.2.1	Weitere populationsdynamische Oszillationen	171
3.5.2.2	Chemische Rhythmen und dissipative Strukturbildung	172
3.5.3	Chaos und andere Vorhersageprobleme	174
3.5.3.1	Chaos und Kausalitätsaspekte	174
3.5.3.2	Ausblick auf weitere Prognose-Probleme	176
	Literatur und Anmerkungen	178
	<i>Vorankündigung (2009)</i>	196

Verzeichnis häufig verwendeter Symbole

(In Klammern: Abschnitt der ersten Erwähnung)

C_i	Teilchenzahlkonzentration bzw. Individuendichte der Spezies i (1.2.2)
$c_i = [i]$	Stoffmengenkonzentration (molar) der Spezies i (1.2.2)
$D_{X/Y}$	Stoffübergangs- bzw. Transportkoeffizient von X nach Y (1.3.6)
f_i	Fugazität der Spezies i (1.3.2)
H_X	HENRY-Konstante eines Kompartimentes X (1.3.2)
H_j	Halbsättigungs-Konstante nach MONOD für einen Stoff Nr. j (3.4.2)
K, k	Kapazitätsgrenzen nach VERHULST (3.1.2, 3.3.2)
$K_{X/Y}$	Verteilungskoeffizient zwischen Kompartiment X und Y (1.3.2)
K_x	Gleichgewichtskonstante für einen Prozeß x (1.3.3)
K_M	MICHAELIS-Konstante (2.4.2)
k_x	Geschwindigkeitskonstante für einen Prozeß x (1.3.5)
m_i	Masse der Spezies i (1.2.1)
N_A	AVOGADRO-Konstante (1.2.1)
N_i, n_i	Individuenzahl, Stoffmenge der Spezies i (1.2.1)
p_i	Partialdruck der molekularen Spezies i (1.2.3)
R	Universelle Gaskonstante (1.2.3)
R_x	Spezifische Rate für einen Prozeß x (3.1.1)
S_X	Volumenstrom durch ein Kompartiment X (1.3.5.2)
T	Absolute Temperatur (1.2.3)
T_x	Lebensdauer oder Verweilzeit für einen Prozeß x (1.3.5)
t	Zeit (1.2.1)
V	Volumen (1.2.2)
$W; w$	Wirkquantität; Wirkintensität (2.4.1.4)
Z_X	Fugazitätsskapazität eines Kompartimentes X (1.3.2)
μ_i	Individualmasse der Spezies i (1.2.1, 3.3.2)
$\tau; \tau_2$	Halbwertszeit; Verdoppelungszeit (1.3.5; 1.3.2)

Einleitung

Zunächst soll eine 'Assoziationsübung' dem Versuch zum Anknüpfen an Alltägliches und zur Einstimmung unter Ihrer aktiven Mitwirkung dienen. Stellen Sie sich bitte eine Projektionsleinwand vor, auf die während einiger Sekunden assoziative Vorstellungen abgebildet werden sollen, die sich bei Ihnen beispielsweise zum Begriff

'Natur'

einstellen. Schließen Sie bitte die Augen und versuchen Sie's - vielleicht auch gemeinsam mit Personen aus ihrer Umgebung!

Das Ergebnis soll den Assoziationen gegenübergestellt werden, die sich in einer zweiten Übung zum Begriff

'Umwelt'

- wieder während einiger Sekunden - einstellen. Erfahrungsgemäß ähneln sich die jeweiligen Aussagen unterschiedlicher Personen und entsprechen denen aus einer seminaristischen Übung zur Umweltbildung, die der Biologe Gerhard Trommer erdacht und beschrieben hat [0.1].

Zur 'Natur' stellen sich überwiegend angenehme, auch idyllische Bilder mit positiver Gefühlsbetonung ein, die uns bereits ohne eingehendere ästhetische und ethische Wichtung vor Augen führen, was auf dem Spiel steht.

Zum Begriff 'Umwelt' pflegen sich eher düstere Bilder einzustellen, die als Folge anthropogener Belastungen erscheinen [0.2]. Deren Minderung steht im Mittelpunkt der Ökologie im verallgemeinerten Sinne, die weit über die klassisch-biologische Teildisziplin [0.3] hinausreicht.

Der Mensch kommt in den meisten Assoziationsbildern von 'Natur', vielleicht auch in dem Ihren, gar nicht vor. Er gehört jedoch nicht nur als belastender Akteur dazu, sondern er sollte auch bei den Schutzziele im Vordergrund stehen, etwa im Sinne von '*Schutz des Menschen und der Umwelt*' (als Kurzbezeichnung einer Enquete-Kommission des Deutschen Bundestages [0.4]). Dadurch werden unnötige Zielkonflikte mit der Umweltökonomie vermieden, die zwangsläufig anthropozentrisch ist. Für die Chemie, die unter den Naturwissenschaften der Industrie und damit auch der Ökonomie am nächsten steht, ist dies besonders wichtig.

Im übrigen werden Differenzen zwischen dem anthropozentrischen und dem 'Natur'-betonten Standpunkt bei hinreichend weitem Zeithorizont vernachlässigbar im Sinne der vereinfachenden Aussagen, daß Umweltschutz zugleich Nachweltschutz und daß Ökologie zugleich Langzeitökonomie bedeuten sollte. Beim Einbeziehen eines globalen Raumhorizontes ergibt sich die Forderung einer '*nachhaltig zukunftsverträglichen Entwicklung*' oder eines '*sustainable development*', dem erklärten Ziel der Vereinten Nationen.

Ob dabei im Hinblick auf die Entwicklungsländer Gerechtigkeitsgründe oder politische Klugheit seitens der Industrieländer in den Vordergrund gestellt werden, ist für das angestrebte Resultat ebensowenig entscheidend wie die Reihenfolge von Mensch und Natur als Schutzziele. Eine von der Motivation unabhängige Kooperation ist dringlicher als derartige Prinzipienfragen, die deshalb ganz in den Hintergrund treten sollten.

Unsere Assoziationen zur Umwelt spiegeln die ambivalenten Aspekte der Entwicklung von Wissenschaft und Technik wider. Diese hat in den Industrieländern zu hohem gesellschaftlichem Wohlstand und Kenntnisstand geführt, womit eine starke Sensibilisierung für die besagten Belastungen verbunden ist - und auch ein großer Spielraum für ihre Minderung, die viel Arbeit erfordert.

Gesellschaftliche Akzeptanzen und Normen, etwa für die Grenzen zwischen Kavaliersdelikt und Umweltkriminalität, sind im Umbruch, und auf der Suche nach Konsens müssen neue Wege beschritten werden. Dabei sind außerwissenschaftliche Aspekte zwangsläufig mitbestimmend, wie sie auch unsere Assoziationsübung vor Augen führen sollte. Neben Fakten und verifizierbare oder falsifizierbare, z.B. naturwissenschaftliche Aussagen treten Emotionen und Vorstellungen, die sich weder eindeutig bestätigen noch widerlegen lassen und die dennoch '*faktoid*', wie Fakten, wirken können.

Die Übergänge sind fließend, und auch in den Naturwissenschaften gibt es selbstverständlich subjektive Einflüsse, z.B. bei der Auswahl von Forschungsgegenständen - oder von umweltrelevanten Themen für dieses Buch. Dabei wird sich der Naturwissenschaftler von Anfang an bemühen, zur Versachlichung der Diskussion und zum Abbau von Verunsicherungen beizutragen, sei es mit guter oder mit schlechter Nachricht.

Die *Verunsicherungen* der Öffentlichkeit und auch die Kenntnisdefizite der Wirtschaftsakteure und Entscheidungsträger mit ihrem juristischen Umfeld sind bei stofflich-chemischen Umweltbelastungen besonders groß. Dies hängt mit dem *komplexen* Charakter dieser Phänomene zusammen, der wesentlich ausgeprägter ist als bei physikalischen, z.B. thermischen oder Lärmbelastungen.

Von der Chemie zur Biologie hin nimmt die Komplexität stark zu, und in den Sozial-, Rechts- und Wirtschaftswissenschaften ist sie noch wesentlich höher. Die Verbindung zu den drei letztgenannten Gebieten ergibt sich z.B. bei der Bewertung von chemisch bedingten Gefahren und Risiken für das Abwägen zwischen ökologischen, ökonomischen und sozialen Schutz- und Gestaltungszielen der Gesellschaft [0.4]. Solche wichtigen Verbindungen zu Bewertungsproblemen können hier nur ausblicksweise (am Ende des zweiten Kapitels) behandelt werden.

Der bereits im Vorwort hervorgehobene Nachholbedarf bei der Behandlung von stofflich-chemischen gegenüber den vorwiegend energetischen, physikalischen Umweltproblemen hängt zusammen mit der um Größenordnungen höheren Zahl umweltrelevanter chemischer Stoffe gegenüber nur einigen wenigen Energie-

formen. Dementsprechend sind der quantitativen Durchdringung auf stofflichem Gebiet qualitative Mannigfaltigkeitsprobleme weit größeren Ausmaßes vorgelagert und überlagert. Diese Mannigfaltigkeit steht in den vorwiegend für Chemiker geschriebenen Darstellungen der Umweltchemie im Vordergrund.

Ohne die Probleme verkleinert darzustellen, sollen hier die umweltrelevanten Stoffe nur mit ihren derzeit wichtigsten Gruppen exemplarisch vorgestellt werden, um auch dem Nichtchemiker die für quantitative Ansätze wünschenswerte Übersicht geben zu können. Solche Ansätze werden möglichst frühzeitig eingeführt. Das wird durch drastische *Vereinfachungen* ermöglicht, wie sie auch für umweltchemische und ökologische Anwendungen notwendig sind, um zu praxisrelevanten Aussagen zu kommen. Für eine derartige, 'ingenieurmäßige' Behandlung gilt der - nicht unumstrittene - Grundsatz: "*Nicht so genau wie möglich, sondern so genau wie nötig.*" Wichtiger als Genauigkeit in allen Details ist es jedenfalls, die sinnvollsten Funktionalzusammenhänge in die Modelle einzuführen und auch bei Weiterentwicklungen stets den Durchblick hinsichtlich des Zusammenwirkens zu behalten.

Im Rahmen der Systemanalyse spricht man bei dem hier gewählten (und für den Autor als Naturwissenschaftler selbstverständlichen) Vorgehen von einer Analyse der *Wirkungsstruktur* zur *Erklärung* der Umweltdynamik, im Unterschied zu der in der Technik ebenfalls weit verbreiteten black-box-Behandlung zur Verhaltensbeschreibung. Da die letztere meist keine Aussagen über das Verhalten unter unvorhergesehenen Bedingungen erlaubt, ist sie für Umweltsysteme wenig hilfreich. Für solche Systeme ist auch das in der üblichen Laborchemie sehr aussagekräftige Experiment kein allgemein gangbarer Weg zu Verhaltensaussagen. So wäre für ökologische Prozesse die Zeitdauer meist zu lang, und Großversuche unter Gefährdung von Lebewesen verbieten sich von selbst. In anderen Fällen, wie z.B. bei regionalen Verkehrseinschränkungen zur Smog-Untersuchung, sind solche Versuche für sich allein wenig aussagekräftig.

Deshalb setzt man in *verhaltenserklärende* Denkmodelle und darauf basierende *Computersimulationen* der Umweltdynamik große Hoffnungen [0.5]. Beispielsweise gibt es für umweltdynamische Schadstoffverteilungen bereits international abgestimmte Schätzmodelle auf naturwissenschaftlicher Grundlage, und auch die Populationsdynamik ist eine Domäne für verhaltenserklärende, weitgehend '*strukturtreue*' Modelle (siehe Kap. 1 und 3). Deren Durchsichtigkeit muß für Umweltsysteme (als 'glass boxes') durch grobe Vereinfachungen erkaufte werden. Zur wirklichkeitsgetreueren, auch als Ersatz für Experimente dienenden Behandlung können verhaltensbeschreibende Modellkomponenten hinzugekommen werden, so daß Mischformen (als 'grey boxes') resultieren.

Aber bis zu verlässlichen oder gar 'justitiablen', rechtsmittelfesten Vorhersagen besonders von Schadwirkungen ist der Weg meist weit, und angesichts der Komplexität der Umwelt- und speziell der Ökosysteme fehlt es auch nicht an skepti-

schen Stimmen, was noch näher diskutiert wird. Weitgehend unbestritten ist demgegenüber die Bedeutung von Computerprogrammen für didaktische und für Trainings-Zwecke.

Die zu verschiedenen Speziallehrbüchern angebotene Simulations-Software wird deshalb bei den Zitaten ausdrücklich erwähnt und zur Nutzung empfohlen, nicht zuletzt auch für Fachleute in Wirtschaft, Justiz sowie Politik - und solche, die es werden wollen. (Anwendungsnahere und aufwendigere kommerzielle Software, die darauf aufbaut, ist meist um mindestens eine Größenordnung teurer. Das ständig wachsende und wechselnde Angebot wurde nicht mit zitiert.)

In jedem Fall ist für den Nutzer die Transparenz der Modelle hinsichtlich ihrer mathematisch-naturwissenschaftlichen Ansätze sowie der Näherungsannahmen wichtig und auch bei praxisorientierten Weiterentwicklungen zu wahren. Hierzu soll dieses Buch ebenfalls seinen Beitrag leisten und die erforderlichen Grundlagen bereitstellen.

Viele der behandelten, aktuellen Problemkreise sind im Fluß. Eine Reihe von Literaturhinweisen und Ergänzungen wurde - von dieser Einleitung an - lediglich in Endnoten angefügt, um den Lehrbuchcharakter zu wahren. Im übrigen kann trotz der getroffenen, engen Auswahl aus gemeinsamen Gegenständen der Wissensgebiete Chemie und Umwelt keine durchgehend systematische und oft nur eine exemplarische Behandlung erfolgen. Um so mehr wurde eine übersichtliche Gliederung angestrebt unter Konzentration auf Grundsätzliches und Wesentliches, das in der raschen Entwicklung Bestand haben wird.

1. Allgemeine Grundlagen und Expositionsanalyse

1.1 Globale Sphären und Ökosysteme mit ihren Stoffumsätzen

1.1.1 Geo-, Bio- und Anthroposphäre; Umweltmedien

Im linken Teil der Abbildung 1-1 sind die ökologisch relevanten Teile der Geosphäre aufgeführt, von denen die durch Lebewesen besiedelten Bereiche zur Biosphäre gehören: die Pedosphäre als der durch Verwitterung entstandene Bodenbereich, der unterste Teil der Troposphäre und ebenfalls geringe Teile der Hydrosphäre.

Ökologisch relevant ist aber auch die höhere Atmosphäre einschließlich der Stratosphäre, die oberhalb der Troposphäre von der Tropopause bis zur Stratopause, d.h. von ca. 10 bis 50 km Höhe reicht und die den größten Teil des UV-absorbierenden Ozons enthält. Teilbereiche der Lithosphäre können ebenfalls ökologische Bedeutung erlangen, beispielsweise als Lagerstätten von Rohstoffen oder als Endlager für Abfälle. Daher ist es zweckmäßig, über die Biosphäre hinaus diese Bereiche gleichfalls zu einer Ökosphäre zu rechnen. Auch kann man sie in die Anthroposphäre einbeziehen. Diese ist im übrigen - wie das die Einleitung vor Augen führen sollte - stark mit der Biosphäre verwoben, und sie stellt das Feld menschlicher Aktivitäten dar, soweit sie über das rein Biologische hinausreichen.

Weiterhin ist in der Abbildung eine grobe Aufteilung in Umweltbereiche angegeben, wie sie für die modellmäßige Abschätzung (Evaluation) von Schadstoffverteilungen als internationaler Vergleichsstandard zugrunde gelegt werden kann (s. Abschn. 1.3). Dabei wird zusätzlich zu den Umweltmedien Luft, Boden und Wasser zumindest das Sediment der Gewässer als eine weitere 'Box' berücksichtigt.

Umweltschutz und -technik wurden historisch zuerst 'medienorientiert' betrieben und im Umweltrecht geregelt, so daß die medienübergreifenden Aspekte im nachhinein verstärkt zu berücksichtigen sind, wobei noch ein erheblicher Nachholbedarf existiert [1.2].

1.1.2 Ökosysteme

Von der Ökosphäre als dem globalen Ökosystem kommt man bei Verringerung der horizontalen Ausdehnung über marine bzw. kontinentale und regionale Systeme (Landschaften) zu den eher lokalen Ökosystemen. Zwei Grundtypen sind

die *terrestrischen* oder Land- und die *aquatischen* oder Gewässer-Ökosysteme [1.3].

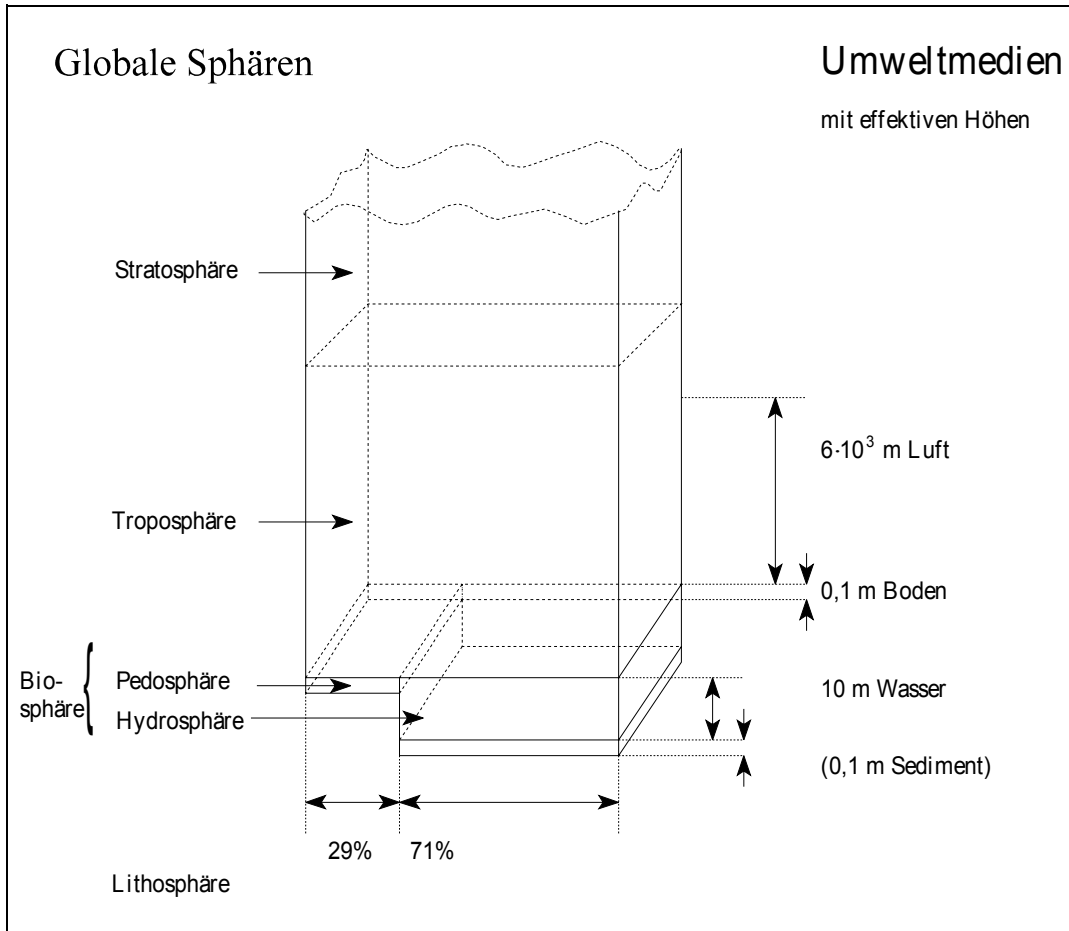


Abb.1-1 links: Globale Sphären der Umwelt; rechts: Umweltmedien mit größenordnungsmäßigen Höhenangaben für den standardisierten Fall einer 'Unit World' nach [1.1]. (Für die Troposphäre ergibt sich die effektive aus der realen Höhe von 10⁴ m durch 'Komprimieren' auf den Atmosphärendruck an der Erdoberfläche.)

Dabei kann jeweils zwischen naturbelassenen und bewirtschafteten Systemen unterschieden werden, bis hin zu den Monokulturen moderner Forst- oder Agro-Ökosysteme. In derartigen Systemen ist die für intakte ökologische Systeme (Abb.1-2) charakteristische Artenvielfalt nur noch bei den Klein- und Kleinstlebewesen (Mikroorganismen) im Boden, den *Destruenten* organischer Materie, realisiert - und auch dort beeinträchtigt.

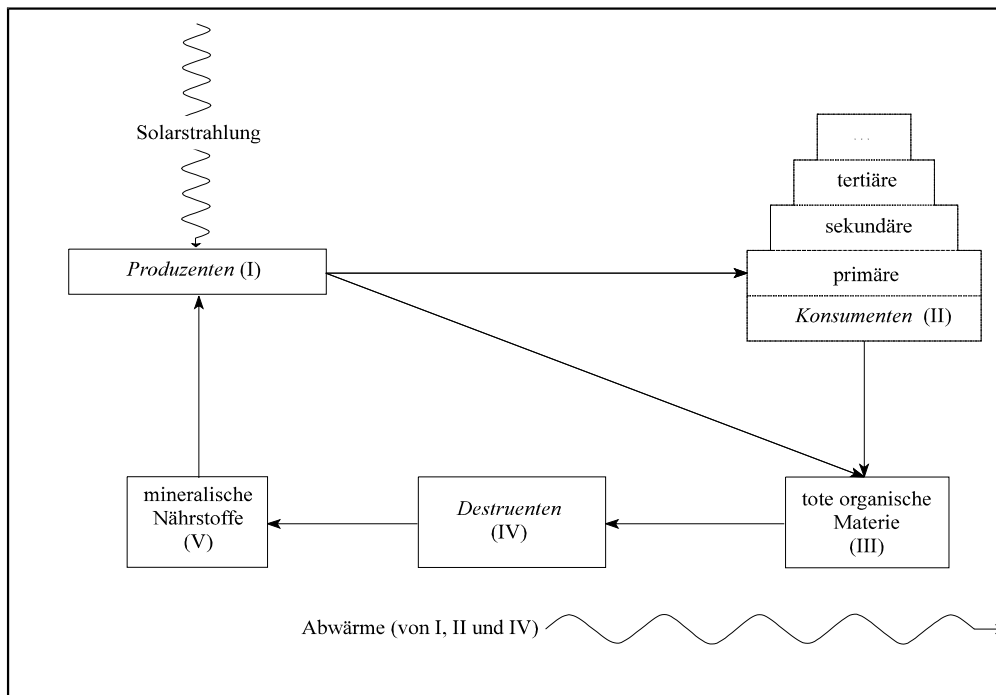


Abb.1-2 Die drei Gruppen von Lebewesen (I, II und IV) sowie die Nährstoff-Reservoirre (III und V) mit summarischen Nahrungs- und Energieströmen in einem Ökosystem ohne Austausch von Materie mit seiner Umgebung.

Im allgemeinen Fall besteht Artenvielfalt auch bei den Pflanzen als den wichtigsten *Produzenten* [1.4] sowie bei den *Konsumenten*. Bei diesen ist in der Abbildung 1-2, die der späteren Bilanzierung dienen soll, eine Nahrungspyramide angedeutet. Sie besteht aus den Herbivoren (pflanzenfressenden Tieren oder Vegetariern) des primären und den fleischverzehrenden Carnivoren der höheren Nahrungsstufen oder trophischen Niveaus.

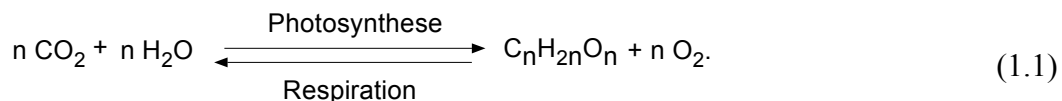
Derartige Nahrungsbeziehungen innerhalb der *Lebensgemeinschaft*, der Biozönose, sind Teil der Ein- und Wechselwirkungen (Kopplungen) zwischen den Systembestandteilen oder -elementen, wie sie zur Charakteristik eines jeden Systems gehören [0.5, 1.3]. Allgemein hängt die Auswahl der Systemelemente vom jeweils relevanten Organisationsniveau als Betrachtungsebene ab. Jede detailliertere Betrachtung erfordert eine weitere Zerlegung in Subelemente, z.B. bei den primären Konsumenten in unterschiedliche pflanzenfressende Arten. Deren Populationen können in einem weiteren Schritt in ihre Individuen vereinzelt werden, womit im biotischen Bereich des Ökosystems im allgemeinen die unterste Ebene erreicht ist. (Eine weitere Unterteilung der Organismen in Organe kann z.B. bei Schadstoffanreicherung sinnvoll werden.)

Die *abiotischen* Bestandteile des Ökosystems werden im *Biotop* zusammengefaßt. In einem weiteren Sinne können dazu außer den stofflichen auch die energetischen Komponenten gerechnet werden, von denen in der Abbildung 1-2 Solarenergie und Abwärme als Anfang und Ende des unerläßlichen Energiedurchsatzes angedeutet sind. Die nichtenergetischen abiotischen Komponenten bilden zum einen den (in Abb.1-2 nicht explizit gezeigten) Lebensraum als abgrenzbaren Teil der Geosphäre oder Biotop im engeren, räumlichen Sinne. Zum anderen gehören dazu auch die Nährstoffe (in den Boxen III und V, außerdem gasförmige), bei denen eine Vereinzelnung bis herab zur molekularen Betrachtungsebene angebracht ist.

Der große Unterschied zwischen den submikroskopischen, molekularen Individuen und den makroskopischen Organismen als jeweils unterster Betrachtungsebene im abiotischen und im biotischen Bereich entspricht dem in der Einleitung erwähnten, erheblichen Komplexitätsanstieg von der Chemie zur Ökologie hin. Damit verbunden ist ein Erkenntnisvorsprung auf dem chemischen Sektor, der wegen des ökologischen Nachholbedarfs nicht voll genutzt werden kann. Dies gilt auch für Unterrichtszwecke, was zur Rechtfertigung für die starken Vereinfachungen in der nachfolgenden Darstellung chemischer Auf- und Abbauprozesse in Ökosystemen beiträgt.

1.1.3 Assimilation im Ökosystem

Die photochemische Synthese in den Produzenten, die stofflich-energetische Basis des Lebens, kann zusammen mit dem Gegenprozeß bei der Respiration (als Atmung im weiteren Sinne) summarisch beschrieben werden durch



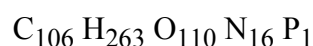
Es werden Glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) und ähnliche Zucker gebildet, woraus durch Kondensation weitere *Kohlenhydrate* entstehen, bis hin zu den Biopolymeren Stärke und Cellulose. Letztere bildet als Gerüstsubstanz den Hauptbestandteil des Holzes und anderer Pflanzen; sie stellt damit den häufigsten nachwachsenden (potentiellen Roh-) Stoff überhaupt dar [1.5].

Zur Primärproduktion des Ökosystems rechnen außer den Kohlehydraten auch alle übrigen, aus ihnen gebildeten organischen Substanzen der Pflanze. Während die Fette ebenfalls nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, werden für die dritte große Stoffklasse, die Proteine oder Eiweißstoffe, zusätzlich Stickstoff und Schwefel aus anorganischen Salzen (V in Abb.1-2) entnommen.

Von dort kommt auch der Phosphor als weiteres Nichtmetall, das in die Nucleinsäuren des genetischen Apparates und in weitere biologisch wichtige Substanzen

eingebaut wird. Darunter sind Phospholipide als Zellmembranbausteine, die zusammen mit den Fetten der Fettgewebe zu den 'Fettartigen', den Lipiden, zählen, in denen sich lipophile Fremdstoffe anreichern.

Summarisch betrachtet, dominieren in den bioorganischen Substanzen unter den Nichtmetallen die Elemente C, H und O. Um eine Größenordnung darunter liegen die Stickstoff- und um eine weitere Größenordnung niedriger die Phosphoranteile, dicht gefolgt vom Schwefel. Beispielsweise wird für das Algen-Protoplast aquatischer Ökosysteme eine (für unterschiedliche Gewässer und Nährstoffangebote gemittelte), pseudo-stöchiometrische 'Algenformel'



verwendet [1.3C]. Die zugehörigen Atom-% -Anteile sind

21,2% C; 53,0% H; 22,2% O; 3,2%N; 0,2% P.

Mitunter werden in die pseudo-stöchiometrischen Formeln für die Biomasse auch nicht organisch gebundene Elemente einbezogen, wobei Alkali- und Erdalkalimetallionen sowie Chloridionen im Zehntelprozentbereich auftreten. Weitere, sogenannte Spurenelemente liegen wesentlich niedriger und werden in Enzyme und andere spezialisierte Moleküle eingebaut. Dazu gehören die essentiellen (lebensnotwendigen) Schwermetalle V, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo und andere.

Dies gilt auch für die Biomasse der Konsumenten und Destruenten, deren Aufbauprozesse (als sekundäre Produktion aus organischer Materie) mit der Primärproduktion zur Assimilation im weiteren Sinne zusammengefaßt werden. Diesem energieverbrauchenden Vorgang wird nun die energieliefernde Dissimilation als Abbau gegenübergestellt.

1.1.4 Abbauprozesse im Ökosystem

Zur Deckung des organismischen Energiebedarfs werden körpereigene Substanzen 'veratmet', wie das für Kohlenhydrate als Gegenprozeß zur Synthese in Gl.(1.1) eingetragen ist. (In Abb.1-2 sind die gasförmigen Stoffströme von CO₂ und O₂ mit den entsprechenden Rückführungsschleifen übersichtlichshalber weggelassen worden und können leicht ergänzt werden.) Derartige summarische Reaktionen bestehen aus zahlreichen, jeweils durch spezifische Enzyme katalysierten Einzelschritten.

Im besonderen Fall der Destruktion von Nekromasse als toter organischer Materie (III in Abb.1-2) durch mikrobielle Destruenten werden diese insgesamt - mit den in ihnen enthaltenen Enzymsystemen - ebenfalls als Katalysatoren bezeichnet. Präzisierend werden sie manchmal auch Mediatoren, d.h. Reaktionsvermittler,

genannt, da sie einen Teil der Substrate für ihren eigenen Aufbau verbrauchen und somit im Endeffekt verändert aus der Reaktion hervorgehen, im Unterschied zu normalen Katalysatoren. Sie sind nahezu allgegenwärtig (ubiquitär) und vermehren sich bedarfsgemäß, wenn die entsprechenden Reaktionsbedingungen gegeben sind.

Tab.1-1. Mikrobielle Abbauprozesse von Kohlenhydraten
(in der Reihenfolge abnehmender thermodynamischer Triebkraft für die Oxidation unter Standard-Reaktionsbedingungen [1.10])

Abbau		Ox.-mittel	Produkte der Reaktion mit $1/n \text{ C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$
R e s p i r a t i o n	aerob	O_2	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (N und S als NO_3^- und SO_4^{2-})
	a n a e r o b	NO_3^-	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (und N_2O oder N_2 oder NH_4^+ bzw. NH_3)
		SO_4^{2-}	$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (und HS^- bzw. H_2S).
Gärung			$\frac{1}{2} \text{CO}_2 + \frac{1}{2} \text{CH}_4$

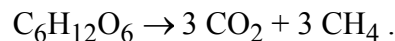
Dabei spielen Art und Ausmaß des Sauerstoffangebotes eine Schlüsselrolle, was in Tabelle 1-1 zum Ausdruck kommt. Die *Aerobier* unter den Mikroorganismen bewirken die Respiration gemäß Gl.(1.1) mit gelöstem Luftsauerstoff, der auch zur Oxidation des aus der Nekromasse stammenden Stickstoffs und Schwefels

dient. Sobald O₂-Mangel entsteht, tritt eine anaerobe an die Stelle dieser aeroben Atmung.

Zunächst dient dabei das Nitrat als Sauerstofflieferant. Es kann reduziert werden zum Distickstoffmonoxid (N₂O), zum ebenfalls in die Luft entweichenden N₂ ('Denitrifikation') oder noch weiter zum Ammoniumion [1.7] bzw. zum freien Ammoniak, der bei höherem pH-Wert überwiegt. Als nächstfolgende Möglichkeit tritt die Sulfatreduktion zum Hydrogensulfid-Ion oder zum freien Schwefelwasserstoff ein, der bei niedrigerem pH-Wert dominiert. (Dessen Einflüsse werden im Abschn. 1.3.3 begründet.)

Alle diese Fälle von 'Totalabbau' der Nekromasse zu anorganischen Stoffen werden als *Mineralisation* bezeichnet. Der in der Tabelle unberücksichtigte Phosphor tritt dabei einfacherweise ausschließlich in der höchstmöglichen Oxidationsstufe als Phosphat auf [1.8].

Erst wenn alle anorganischen Oxidationsmittel (3. Tabellenspalte) praktisch aufgebraucht sind, tritt unter dem Zusammenwirken von *Anaerobiern* ein unvollständiger Abbau durch Gärung ein. Dabei ist die eingetragene *Methangärung* der Kohlenhydrate [1.9] besonders wichtig und formal einfach. Für Glucose als Beispiel verläuft sie summarisch gemäß



Unvollständiger Abbau schwefelhaltiger Verbindungen führt u.a. zu den die SH-Gruppe enthaltenden Mercaptanen, die zusammen mit H₂S durch üblen Geruch von Sumpf- oder Faulgas einen anaeroben Abbau signalisieren.

Auch die übrigen Abbaureaktionen treten sukzessiv in der Reihenfolge der Tabelle auf, wobei die Abfolge zeitlich und/oder örtlich sein kann, beispielsweise stromabwärts nach organischer Belastung von Grundwasser, nach Überflutung von Böden (z.B. beim Reisanbau) oder in stagnierenden Gewässern und Sedimenten in Abhängigkeit von der Tiefe bzw. (bei Eutrophierung) von der Zeit.

Dies weist auf ein Überwiegen der Hemmung des O₂-Nachschubs aus der Luft gegenüber den Reaktionshemmungen hin, die wegen der Ubiquität der katalysierenden (wörtlich: enthemmenden) Mikroorganismen vergleichsweise gering sind. Die beobachtete Sukzession der Abbaureaktionen kann auf gleichgewichts-chemischer Grundlage so erklärt werden, daß erst nach weitgehendem Verbrauch eines Oxidationsmittels seine Reaktionstriebkraft unter die Triebkraft der nächstfolgenden Reaktion abgesunken ist, die dann den weiteren Abbau bewirkt [1.10].

Mit den Produkten der Mineralisation ist wieder das Nährstoffreservoir (V in Abb.1-1) für die Produzenten erreicht, so daß der Kreislauf im Ökosystem geschlossen werden kann. Im Prinzip könnten in ein solches Recycling auch die - in der Abbildung nicht explizit gezeigten - gasförmigen Stoffe (wie O₂, CO₂ und H₂O aus Gl.(1.1)) vollständig einbezogen sein. Mit der Abbildungsunterschrift ist

dieser einfache Fall vorausgesetzt, in dem nur Energie, aber keinerlei Materie mit der Umgebung ausgetauscht werden kann und der in der naturwissenschaftlich-technischen Terminologie (der Thermodynamik) als geschlossenes System bezeichnet wird.

1.1.5 Ergänzungen zum globalen System

Unser Globus kann mit guter Näherung als geschlossenes System behandelt werden [1.11]. Das Gleiche gilt für ein globales Ökosystem als Ökosphäre, deren atmosphärische Grenze hinreichend weit nach außen gelegt ist (Abschn. 1.1.1). In diesem System sind die geoökologischen Stoff- und Elementkreisläufe zu betrachten, besonders für die Elemente Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Phosphor der bioorganischen Materie [1.12]. Bei ihnen sind die oben behandelten, biotischen Prozesse mit den geochemischen gekoppelt.

In die geochemischen Prozesse ist die Lithosphäre einbezogen, über die unter Beteiligung von Prozessen der Verwitterung, Auswaschung, Sedimentierung und Umschichtung (auch mit Vulkanismus) geschlossene Kreisläufe in geologischen Zeiträumen verlaufen können, also wesentlich langsamer als die ökologischen Mineralisierungskreisläufe.

Anthropogene Störungen der Naturkreisläufe kommen, außer durch direkte Einwirkung in der Biosphäre wie bei Waldrodung und Waldsterben, auch als Folgen der Nutzung von Rohstoffen aus Lagerstätten der Lithosphäre zustande. Vor allem werden sie verursacht durch

Mineraldünger wie Phosphate und deren Ausschwemmung,

Erze mit z.B. schwefelhaltigen Röstgasen aus der Verhüttung, sowie

die fossilen Energieträger Kohle, Erdöl und Erdgas mit ihren Verbrennungsprodukten, in denen vor Jahrtausenden durch Assimilation gebundene Stoffe wieder freigesetzt werden. Dies ist, zumindest mengenmäßig, die gravierendste Aktivität des Menschen.

Bei der Verbrennung wird außer dem fossil gebundenen Stickstoff auch Luft-N₂ oxidiert, was ebenso wie dessen Verwendung für Kunstdünger zur Auslenkung des Stickstoffkreislaufs beiträgt. Dieser läuft im übrigen wegen des Fehlens schwerlöslicher Mineralsalze dieses Elements ohne Beteiligung der Lithosphäre ab.

Eine weitergehende Behandlung derartiger Elementkreisläufe und ihrer anthropogenen Störungen [1.12] kann anhand der allgemeinen Bilanzierungsgrundlagen aus dem nächsten Abschnitt erfolgen.

1.2 Bilanzieren und Kompartimentieren bei der Modellbildung

1.2.1 Mengebilanzgleichungen für Stoffe und Populationen

Für die Geschwindigkeit der Mengenänderung von Stoffen und von Lebewesen im Bilanzraum eines (Teil-)Systems gelten *Bilanzgleichungen* der allgemeinen Form:

$$\begin{aligned} \text{Änderungsrate} = & \text{Beiträge von Zufuhr (z)} - \text{Ausfuhr (a)} \\ & + \text{Bildung (b)} - \text{Verbrauch (v)} \end{aligned} \quad (1.2)$$

So wird die Änderung der Anzahl N_i von Individuen einer Spezies i mit der Zeit t beschrieben durch die Änderungsrate

$$\frac{dN_i}{dt} = \dot{N}_i = \dot{N}_{z,i} + \dot{N}_{a,i} + \dot{N}_{b,i} + \dot{N}_{v,i} \quad (1.3)$$

mit negativen Zahlenwerten für $\dot{N}_{a,i}$ und $\dot{N}_{v,i}$. Ein entsprechender Ausdruck gilt für die bei molekularen Teilchenarten häufiger verwendete Stoffmenge (im engeren Sinne):

$$n_i = N_i / N_A \quad \text{mit der Avogadro-Konstanten} \quad N_A = 6,0 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}.$$

Bei aller Verschiedenheit der Größenordnungen, Termini und Symbole sollte man stets die formalen Gemeinsamkeiten im Blick behalten und an die Alltagserfahrung anschließen. Beispielsweise ist für eine menschliche Population als Bevölkerung innerhalb einer Region die

$$\begin{aligned} \text{Änderungsrate} = & \text{Einwanderungsrate} - \text{Auswanderungsrate} \\ & + \text{Geburtenrate} - \text{Sterberate} \end{aligned}$$

Im (global) geschlossenen System entfallen die ersten zwei Beiträge. Das trifft auch für jede andere biologischen Art i zu. Demgegenüber gilt im häufigsten Fall der teilweise geschlossenen bzw. offenen Systeme eine solche 'Schließungsbedingung' nur für bestimmte Spezies. Andere, wie z.B. die chemische Spezies H_2O eines aquatischen Ökosystems, werden mit der Umgebung ausgetauscht. So zeigt Abbildung 1-3 ein Gewässer mit Zu- und Abflüssen, die beispielsweise für Fische durch besondere Vorrichtungen geschlossen sein können.

Die Schließungsbedingung gilt in gleicher Weise für standorttreue (systemtreue) Populationen in einem Flußabschnitt, der mit willkürlichen Grenzen als System betrachtet wird. - Eine Schadstoffanreicherung z.B. in standorttreuen Fischen kann die chemisch-analytische Bestimmung solcher Stoffe im System erleichtern.

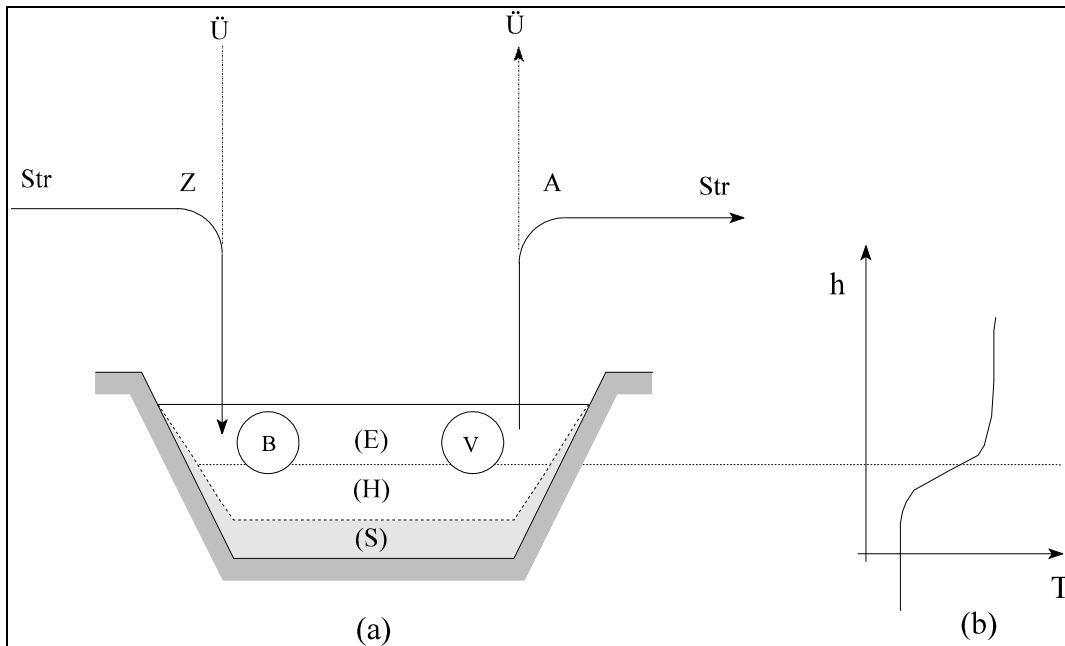


Abb.1-3 Binnengewässer als 'limnisches System' ;
 Z bzw. A: Zufuhr bzw. Ausfuhr mit der Wasserströmung (Str) oder durch
 Stoffübergang (\dot{U});
 B: Bildung durch 'innere Quellen' ;
 V: Verbrauch durch 'innere Senken'.
 (a) Situation in stehendem Gewässer über dem Sediment (S) während der
 sommerlichen Stagnationsperiode mit Hypolimnion (H) und Epilimnion (E)
 unterhalb bzw. oberhalb des 'Sprungs' im Verlauf der Temperatur T (b)

Das Produkt aus der Zahl N_i der Individuen und ihrer mittleren Masse $\bar{\mu}_i$ ist die Masse m_i der Population bzw. des Stoffes i [1.13]. Also ist deren Änderungsrate:

$$\bar{\mu}_i \dot{N}_i = \dot{m}_i . \quad (1.4)$$

Sie besteht wieder aus 4 Beiträgen in einer gemäß Gleichung (1.2) aufgebauten Massenbilanzgleichung. Entsprechende Bilanzen gelten für summarische Größen wie Bio- und Nekromassen aus mehreren Arten sowie auch für Massen anorganischer Feststoffe in Böden bzw. Sedimenten, deren Aufbau aus einzelnen Spezies oft nicht bekannt ist. In einem geschlossenen System gilt für die Gesamtmasse m wegen des Massenerhaltungssatzes $\dot{m} = 0$. Also sind die Summen aller Bildungs- und aller Verbrauchsbeiträge einander gleich: $\dot{m}_b = -\dot{m}_v$ [1.14].

Vom globalen Fall abgesehen, sind Ökosysteme zumindest hinsichtlich des Gasraums teilweise, d.h. für dort existenzfähige Spezies, offen. Mit ihm tauscht ein aquatisches System (Abb.1-3) über die Wasseroberfläche vor allem O_2 und CO_2 aus, was als *Stoffübergang* (engl. transfer) zum Transport solcher Stoffe durch *Advektion*, d.h. durch die Strömung in wässriger Lösung, hinzukommt und in der Bilanzgleichung oft gesondert eingetragen wird.

Dabei wird nur ein Netto-Transferbeitrag eingesetzt, der bei molekularer Betrachtung aus den beiden entgegengerichteten (überwiegend diffusiven) Beiträgen resultiert, wie später gezeigt wird. Entsprechend kann für zweiseitige chemische Reaktionen ein Netto-Quellbeitrag zur resultierenden Reaktionsgeschwindigkeit aus Brutto-Quelle (b) und Senke (v) eines Stoffes i angesetzt werden.

1.2.2 Konzentrationsbilanzgleichungen, Kompartimente und Modelle

Im vorangegangenen Abschnitt war die Verteilung der Individuen innerhalb des Systems nicht gefragt. Ihre Ungleichmäßigkeit kann eine Bilanzierung für Konzentrationen als volumenbezogene Mengen [1.15] stark komplizieren. Nur *bei homogener Verteilung* innerhalb eines Volumens V , d.h. bei gleichförmiger Konzentration, die dann gegeben ist durch

$$N_i / V = C_i , \quad (1.5)$$

resultieren ebenso einfache Bilanzen wie bisher: Alle Glieder der Gleichung (1.3) brauchen lediglich durch V dividiert zu werden, um die neue Änderungsrate zu erhalten, und dasselbe ist für die Massen möglich.

Entsprechendes gilt für flächenbezogene Mengen als Konzentrationen, die besonders in terrestrischen Systemen wichtig sind. Für Lebewesen werden die volumen- und die flächenbezogenen Mengen auch als Abundanzen bezeichnet [1.16]. Wenn nichts anderes angegeben wird, sind im folgenden mit 'Konzentrationen' volumenbezogene Größen gemeint. Für stoffliche Spezies wird im allgemeinen die Stoffmengenkonzentration bevorzugt:

$$C_i / N_A = c_i = [i] \text{ (als Symbol bei umfangreicheren i-Formeln)}. \quad (1.5a)$$

Gebiete mit einheitlichen Konzentrationen der jeweils betrachteten Spezies können als *Kompartimente* bezeichnet und als erste Abstraktion zur Modellbildung der Aufgliederung eines komplexen Systems zugrunde gelegt werden. Beispielsweise gilt das für eine 'Unit World' mit (zunächst) 4 globalen Kompartimenten (Abb.1-1). Bei Schadstoffverteilungsmodellen wird dies auch in höheren Näherungsstufen beibehalten (s. Abschn. 1.3). Die Berücksichtigung der

realen Konzentrationsgradienten wird bis ganz zuletzt aufgeschoben und bisher selten praktiziert [1.1, 1.17, 1.18].

Bis dahin werden die Modellsysteme aus einigen wenigen Kompartimenten als *Bilanzräumen* zusammengesetzt, die untereinander und mit der Systemumgebung als dem 'Rest der Welt' *Materie austauschen*. Demgegenüber bleiben die relativ wenig gehemmten, internen Transportvorgänge außer Betracht. Die mittleren Konzentrationen ergeben sich nach Gleichung (1.5), und auch die konzentrationsabhängigen Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten $\dot{C}_{b,i}$ und $\dot{C}_{v,i}$ in einem Kompartiment stellen räumliche Mittelwerte dar.

In aquatischen Ökosystemen kann das Wasser im einfachsten Fall als *ein* Kompartiment betrachtet werden. Am ehesten ist das für stark verwirbelte aquatische Systeme - wie Flußabschnitte oder flache Seen unter Windeinwirkung - möglich, zumindest hinsichtlich der Verteilung gelöster Stoffe.

Hingegen treten bei den Lebewesen eher komplizierte Verteilungsmuster auf, bis hin zur Schwarmbildung bei Fischen und anderen Lebewesen mit Eigenmotorik. Davon unabhängig werden die aquatischen oder auch terrestrischen Lebewesen im Rahmen grober ('evaluativer') Modelle der Schadstoffverteilung in den nachfolgenden Abschnitten zu einem weiteren Kompartiment zusammengefaßt. Es ist zwar räumlich unzusammenhängend, aber mit einem bestimmten Volumenanteil am Gesamtsystem beteiligt.

In hinreichend tiefen Seen gemäßiger Breiten entsteht nach der Frühjahrs-Vollzirkulation, die zumindest oberhalb des Sediments eine weitgehende Durchmischung bewirkt, durch atmosphärische Erwärmung und direkte Sonneneinstrahlung die sommerlich geschichtete Situation der Abbildung 1-3 [1.18]. Sie kann als ein weiteres Beispiel für die Kompartimentierung dienen, dessen Einzelheiten in der Limnologie, der Seen- oder allgemeiner Süßwasserkunde, behandelt werden.

Oberhalb des Temperatur-'Sprungs' (Abb.1-3b) mit der entsprechenden Dichteabnahme des Wassers befindet sich das relativ bewegte und sauerstoffreiche Epilimnion mit assimilierendem Phytoplankton, darunter das weitgehend stagnierende Hypolimnion. Hier wird das abgestorbene und absinkende Phytoplankton zusammen mit anderen Schwebstoffen (als 'Detritus') mikrobiell veratmet bzw. nach Aufzehrung der Oxidationsmittel vergoren. Der Abbau kann auch nachträglich im Sediment erfolgen. Die freigesetzten anorganischen Nährstoffe verbleiben während der Stagnationsperiode zum großen Teil unterhalb der 'Sprungschicht'.

Bei der Modellierung z.B. des Nährstoffhaushaltes oder der Schadstoffverteilung werden das Epilimnion, das Hypolimnion und das Sediment als Kompartimente aufgefaßt, d.h. als in sich einheitlich beschaffene Bilanzräume mit unterschiedlichen Konzentrationen. (Dementsprechend haben sie verschiedene Bildungs- und Verbrauchsbeiträge, die in Abb.1-3 nicht einzeln eingetragen sind.) Im Wasser schwebende, weil feindisperse Partikel können als *disperse Phase* zu einem besonderen Kompartiment mit entsprechendem Volumenanteil zusammengefaßt werden. (Bei sommerlicher Schichtung gilt das für jede der beiden Schichten separat.) Diese Schwebstoffe stellen Heterogenitäten dar, wie sie in weit stärkerem Maße in Sedimenten mit ihren festen und flüssigen Bestandteilen auftreten.

Noch komplexer als diese 'Unterwasserböden' sind terrestrische *Böden* aufgebaut [1.19]. In ihren Poren kommt die Luft als disperse Phase hinzu. Nichtsdestotrotz werden auch sie z.B. bei Schadstoffverteilungsabschätzungen zwischen den Umweltmedien als einheitliche Kompartimente behandelt.

Das Volumen, das dabei nicht unterschritten werden darf, um alle drei Aggregatzustandsbereiche mit ihren Bestandteilen im Sinne einer Mittelung zu erfassen, wird als Repräsentatives Elementarvolumen (REV) bezeichnet [1.19]. Es liegt, je nach Bodenart und Problemlage, in den Größenordnungen mm^3 bis dm^3 . Darin sind, grob gesagt, Atomzahlen in Größenordnungen der Avogadro-Zahl ($6 \cdot 10^{23}$) und ihrer Nachbarschaft enthalten.

Die Partikel- und Porendimensionen befinden sich im übrigen häufig in der 'Grauzone' zwischen makroskopischen und molekularen Dimensionen, die zwischen einigen 100 und wenigen nm^3 liegt. Diese Zone, in der die makroskopische Kontinuumsauffassung und atomistische Betrachtungen gemeinsam anzuwenden sind, wird auch als mesoskopisch bezeichnet.

Der Begriff 'Kompartiment' ist im multidisziplinären Sprachgebrauch [1.17, 1.20] weniger fixiert als der für die unbelebte Natur geschaffene *Phasenbegriff*. Letzterer gilt für zusammenhängende oder disperse Raumbereiche einheitlichen Aggregatzustands, die in sich homogen oder - im weiteren Sinne - auch inhomogen sind, also konstante oder kontinuierlich variierende Konzentrationen und andere makroskopische Eigenschaften aufweisen. Sprunghafte Eigenschaftsänderungen treten nur an *Phasengrenzen* in *heterogenen* Systemen auf, werden aber fiktiv auch an Grenzen zwischen Kompartimenten innerhalb einer und derselben, inhomogenen Phase angesetzt, wie das für 'geschichtete' Gewässer (Abb.1-3) gezeigt wurde.

Entsprechendes gilt auch für Schichtungen innerhalb der Atmosphäre. Dauerhaft stabil ist die Schichtung der Stratosphäre als 'Inversionsdeckel' über der Troposphäre (Abb.1-1) mit dem dazwischen liegenden Temperaturminimum bei der Tropopause, die dadurch eine gewisse Barriere für den vertikalen

(Schad-)Stoffübergang darstellt. Entsprechende Situationen sind innerhalb der Troposphäre bei Inversionswetterlagen bekannt und spürbar.

Unabhängig vom Vorhandensein naturgegebener Übergangsgebiete oder scharfer Grenzflächen zwischen Umweltmedien werden Kompartimentierungen auch eingeführt und zu immer kleineren Abmessungen weitergetrieben, um kontinuierliche Konzentrationsvariationen stufenweise und immer weiter verfeinert zu erfassen. Dieses durch das maschinelle Rechnen begünstigte Vorgehen mündet ein in die Systembeschreibung und Simulation auf der Grundlage lokaler, d.h. für differentielle Volumenelemente gültiger Bilanzgleichungen. Deren Handhabung ist aus der physikalisch-chemischen Verfahrenstechnik wohlbekannt. Sie führt durch Integration (bzw. Summation im Computer) zu realistischeren Darstellungen der räumlich-zeitliche Stoffkonzentrationsvariation. Diese haben im Umweltbereich vor allem für die Atmosphäre Bedeutung erlangt, und sie werden auch für die Hydrosphäre vorangetrieben [1.18].

Solche Darstellungen sind zwar ökologisch wichtig, kommen aber - wie bereits erwähnt - in den Ökosystemen selbst selten zur Anwendung. Es müßten entsprechende Darstellungen für die ortsabhängigen Konzentrationen (Abundanzen) der Lebewesen hinzukommen, was bei Eigenmotorik, also bei biogenem zusätzlich zum abiogenen Transport, noch wesentlich schwieriger ist. Unter anderem deshalb werden bei der Modellierung auch die Lebewesen zu Kompartimenten zusammengefaßt. Diese erhalten den entsprechenden Volumenanteil an einer 'evaluativen Umwelt', beispielsweise einer 'Unit World', die gegenüber der Abb.1-1 ergänzt wird.

So werden in der grundlegenden Darstellung von MACKAY [1.17], die ähnliche Höhen für die dort gezeigten Kompartimente (Luft, Boden, Wasser, Sediment) verwendet, zusätzlich vorgesehen

für terrestrische Lebewesen ein Kompartiment der Höhe 10^{-2} m und analog

für aquatische Lebewesen 10^{-5} m, entsprechend einem Bruchteil 10^{-6} im Wasser.

Außerdem werden für disperse Phasen in Suspensionen angesetzt

im Wasser $5 \cdot 10^{-5}$ m, entsprechend dem Bruchteil $5 \cdot 10^{-6}$, für schwebende Partikel als 'suspendiertes Sediment' ;

in der troposphärischen Luft $1,2 \cdot 10^{-7}$ m, entsprechend dem Bruchteil $2 \cdot 10^{-11}$ bei Atmosphärendruck, für Aerosol-Partikel (Tröpfchen, Staub).

So ergibt sich ein detaillierteres Modellsystem aus 8 Kompartimenten, deren Volumenanteile globale Mittelwerte darstellen sollen, aber auch spezielleren lokalen Gegebenheiten angepaßt werden können, um z.B. Schadstoffverteilungen zu prognostizieren.

Wie bei jedem Modell, so ist auch hier der *Modellzweck* entscheidend für das Konzept, das zwar dem Anliegen dieses Buches hinsichtlich der Durchschaubarkeit für Nichtspezialisten entgegenkommt, aber aus der Sicht der Spezialdisziplinen bedenklich ist. Nur mit dem drängenden Bedarf für Prognosen und Entscheidungen angesichts beschleunigter anthropogener Umwelteinwirkungen lassen sich derart krasse Vereinfachungen als Provisorien rechtfertigen. Für Purismus ist dabei weder auf der physikochemischen noch auf der ökologischen Seite Platz, und das Entscheidende ist die Kompatibilität, die Vereinbarkeit der beiderseitigen Ansätze und Aussagen sowie die Ausgewogenheit bei weiteren Verfeinerungen und Vertiefungen. Als fachübergreifende Klammer muß dabei die Systemwissenschaft für Modellbildung und Simulation wirksam werden, was - auch aus subjektiven Gründen - noch keineswegs unproblematisch ist [0.5, 1.21]. Um für die kompartimentierten Systeme zu statischen sowie zu dynamischen Modellen und damit zur integralen Darstellung des Zeitverhaltens zu gelangen, bedarf es der einzelnen Prozeßmodelle für die Austausch- und Reaktionsprozesse, die mit dem Abschnitt 1.3 in Angriff genommen werden. Zur Überleitung und Ergänzung dient die folgende Betrachtung.

1.2.3 Weiteres zu stofflichen Zusammensetzungsangaben; Spurenanalytik

Zunächst sollen anhand der Tabelle 1-2 Gehaltsangaben im Spurenbereich betrachtet werden, wo sie einander einfacherweise direkt proportional sind. Die Angaben $I(m)$ basieren auf dem Massenbruchteil $m_i / m = 10^{-x}$ und die Volumengehalte $I(v)$ als Volumenanteile (vor dem Mischen) auf dem Volumenbruchteil $V_i / V = 10^{-x}$. Diese sind vor allem für den Gasraum geeignet, wo sie den Volumenkonzentrationen (nach dem Mischen) gleich sind, weil Mischungsvorgänge bei konstantem Druck p das Gesamtvolumen V nicht ändern.

Für den idealen Gaszustand, der unter Umweltbedingungen praktisch stets vorausgesetzt werden kann, gilt dies über den Spurenbereich hinaus bei beliebigen Konzentrationen. Auf der Grundlage der Zustandsgleichung einer idealen Gasmischung der Gesamtmengen

$$p V = n R T$$

(Gaskonstante $R = 8,3 \text{ kPa l mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $T = \text{absolute Temperatur}$) (1.6)

gilt für die Daltonschen Partialdrücke, deren Summe der Totaldruck p ist:

$$p_i = (n_i / V) R T = c_i R T. \quad (1.7)$$

Beispielsweise sind in trockener Luft bei Atmosphärendruck (100 kPa) die Partialdrücke von

$$N_2, O_2 \text{ bzw. } CO_2 \text{ rund } 78, 21 \text{ bzw. } 0,04 \text{ kPa.}$$

Tab.1-2. Spurengehaltsangaben

I: auf der Basis des Internationalen Einheitensystems (SI);

II: entsprechend nordamerikanischen Gebräuchen, als Massen- bzw. Volumengehalt zahlenmäßig gleich I(m) bzw. I(v); beispielsweise 'ppm(m)' gesprochen als 'parts per million by mass', bzw. 'ppq(v)' als 'parts per quadrillion' (oder quintillion ?) 'by volume'.

Die letzte Spalte gilt z.B. in Deutschland, Großbritannien und weiteren, aber nicht allen europäischen Ländern. Auch aus anderen Gründen [1.22] sollten die Angaben unter II, die im 'nichtamtlichen' Bereich weit verbreitet sind, besser vermieden werden

G e h a l t s a n g a b e n						
x	10 ^{-x} Anteil	I(m) Masse	I(v) Vol.	II pp...	10 ^x Nachsatz amerik.	
6	10 ⁻⁶	mg/kg	ml/m ³	ppm	million	Million
9	10 ⁻⁹	µg/kg	µl/m ³	ppb	billion	Milliarde
12	10 ⁻¹²	ng/kg	nl/m ³	ppt	trillion	Billion
15	10 ⁻¹⁵	pg/kg	pl/m ³	ppq	quadrillion	
18	10 ⁻¹⁸	fg/kg	fl/m ³	pp?	quintillion	Trillion

Zahlenmäßig sind diese Werte den Volumenbruchteilen (V_i/V aus Tab.1-2) und den Molenbrüchen (n_i/n) gleich [1.23]. - Die Partialdrücke stellen nicht nur für die Gasphase selbst eine weitere Angabemöglichkeit für die Zusammensetzung dar, sondern auch für koexistierende kondensierte Phasen (Abschn.1.3.2).

Zum Vergleich mit Spurenkonzentrationen in Luft sei deren molekulare Gesamtkonzentration $C = 3 \cdot 10^{19}$ Moleküle/cm³ bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck angegeben.

Die erste Bestimmung eines Geruchsschwellenwertes aus dem vorigen Jahrhundert [1.24] ergab ca. 0.15 nl/m³, entsprechend einigen Millionen Molekülen/cm³, für Ethylmercaptan C₂H₅SH, ein Analogon des Ethylalkohols. Derartige Größenordnungen werden auch von der modernen Spurenanalytik als Spitzenleistungen erschlossen. Noch wesentlich niedriger liegen die Konzentrationen der Sozial- und Sexuallockstoffe (Pheromone) in den 'Duftspuren' von Insekten mit ihren chemischen Sinnesorganen höchster Spezifität und Empfindlichkeit.

Die chemische Spurenanalytik befindet sich auf dem Umwelt- und Nahrungsmittelsektor in einer rasanten und sehr öffentlichkeitswirksamen

Entwicklung. Stoffliche Identifizierung und quantitative Bestimmung mit immer niedrigeren Nachweisgrenzen und höheren Empfindlichkeiten werden vorangetrieben unter zunehmendem Einsatz von Reinigungs- und Anreicherungsschritten für ausgewählte Spezies. Man muß aber vor solchen Schritten der Probenvorbereitung bereits einigermaßen wissen, was man sucht, und was nicht explizit gesucht wird, kann außerhalb des 'analytischen Fensters' bleiben und der Auswertung verloren gehen.

Damit ist das Problem der *Ausgewogenheit* bei der chemischen Analytik und deren Bewertung angedeutet [1.25]. Mit elektronischer Sensorik und Informationstechnik nimmt auch die routinemäßig flächendeckende und kontinuierliche Umweltüberwachung (Monitoring) zu mit all ihren Möglichkeiten zu ökologischen Verbesserungen, aber auch zur Erzeugung von Datenfriedhöfen. In diesem Zusammenhang ist die Entdeckungsgeschichte der antarktischen Ozon-
ausdünnung [1.26] interessant. Nachdem 1985 von britischen Bodenstationen über ein im Verlaufe eines Jahrzehnts entstandenes 'Ozonloch' berichtet worden war, wurden große Datenmengen überprüft, die ein Satellit der US-amerikanischen Raumfahrtbehörde NASA seit 1978 geliefert hatte, ohne daß diese Ozon-
ausdünnung bemerkt worden wäre. Dabei konnten Meßwerte rekonstruiert werden, die bei der ursprünglichen Computerauswertung als zu klein und irrelevant diskriminiert worden waren. Sie ergaben eine erste Karte des 'Ozonlochs', das bereits die ungefähre Größe der USA hatte.

Von der Objektauswahl an über den eigentlichen analytischen Prozeß bis zur Auswertung muß das Überwachungsinstrumentarium ein ökologisch relevantes und darüber hinaus auch möglichst 'rechtsmittelfestes' Abbild der realen Situation geben. Die chemische Analytik kann nur ein erster Schritt für die Bewertung von Chemikalien in der Umwelt sein. Sie ist in ihren Möglichkeiten anderen beteiligten Disziplinen oft weit voraus geeilt. Daraus leitet sich das Bestreben ab, bei der Untersuchungsstrategie den komplexeren, aber letztlich entscheidenden ökosystemaren und gesellschaftlichen Effekten und Aspekten von vornherein größeres Gewicht zuzumessen (s.a. Kap.2).

1.3 Modelle mit Stoffübergang und Reaktionen in kompartimentierten Systemen

1.3.1 Gleichgewichte und Modellfälle

Zunächst sei etwas zum *Gleichgewichtsbegriff* und zu seiner unterschiedlichen Verwendung in den umweltrelevanten Disziplinen vorausgeschickt. Allgemein versteht man unter Gleichgewichten zeitlich unveränderliche Zustände, die sich bei gleichbleibenden Umgebungsbedingungen eines Systems im Ergebnis der Prozeßabläufe nach hinreichend langer Wartezeit einstellen. Sie haben vor allem als statische Bezugszustände für die Prozeßdynamik, also für die Behandlung von Nichtgleichgewichten, große Bedeutung. (Ist die Gleichgewichtseinstellung vollständig gehemmt, so spricht man von eingefrorenen Zuständen, die ebenfalls zu den statischen rechnen.)

Dabei ist 'das Gleichgewicht' in der Wärmelehre und z.B. auch in der physikalischen Chemie unbelebter Systeme stets ein *thermodynamisches* Gleichgewicht. Mit der gleichen Selbstverständlichkeit werden jedoch zeitlich unveränderliche Zustände belebter, beispielsweise ökologischer Systeme als 'Gleichgewicht' bezeichnet, obgleich Lebewesen prinzipiell nur in gewissem - und nach neueren Erkenntnissen sehr großem - Abstand vom thermodynamischen Gleichgewichtszustand existieren können. Auch in der Technik wird der Gleichgewichtsbegriff (außerhalb der Thermodynamik) oft in einem solchen Sinn verwendet.

Stattdessen sollte man für derartige Gleichgewichte, wenn nicht Zusätze wie 'ökologisch' oder 'demographisch' Eindeutigkeit schaffen, stets den Begriff *Fließgleichgewicht* verwenden, der in Anlehnung an hydrologische und technische Vorbilder auch in die Biologie eingeführt wurde.

Das Vorliegen von Fließgleichgewichten z.B. bei populationsökologischen Prozessen schließt natürlich nicht aus, daß sich im Ökosystem für andere Prozesse, wie Stoffverteilung oder chemische Reaktionen mit geringer Hemmung, *partiell* thermodynamisches Gleichgewicht einstellt [1.27]. - Eventuelle Probleme bei der Gleichgewichtsterminologie lösen sich stets auf, wenn man die für Berechnungen maßgebenden Prozesse in der angegebenen Weise *einzel*n charakterisiert, während der für das Gesamtsystem bevorzugte Terminus davon abhängt, welche Prozesse subjektiv als wesentlich angesehen werden.

Ein Fließgleichgewicht im wörtlichen Sinne liegt beispielsweise für den Stoffaustausch eines Sees mit seiner Umgebung (wie in Abb.1-3) vor, wenn der Zu- und der Abstrom des Wassers gleich und der Pegelstand sowie die Konzentrationen gelöster Stoffe konstant sind. Eine entsprechende Situation kann auch im Luftraum eintreten, wie er im oberen Teil der Abbildung 1-4 gezeigt ist, die den nachfolgenden Modellbetrachtungen zugrunde gelegt werden soll. Wird für eine

Luftverunreinigung zunächst vom Stoffaustausch mit anderen Kompartimenten abgesehen, aber außer den Strömungsbeiträgen auch ein zusätzlicher Eintrag und ein reaktiver Verbrauch des Schadstoffs vorgesehen, so lautet seine Bilanzgleichung für den Luftraum im Fließgleichgewicht:

$$\dot{n}_L = \dot{n}_{z,L} + \dot{n}_{a,L} + \dot{n}_{e,L} + \dot{n}_{v,L} = 0. \quad (1.8)$$

Der dritte Summand entstammt einem verunreinigenden Emittenten, z.B. einem Schornstein. (Dieser Beitrag ist an die Stelle eines Bildungsbeitrags in Gl.(1.2) bzw. (1.3) getreten, deren übrige drei Beiträge hier ihre Entsprechung finden.) Ein Stoffindex i wird auch im folgenden weitgehend eingespart, solange nur eine Verunreinigung allein betrachtet wird.

Bei Störung des Fließgleichgewichts durch Schließen des Luftraums, also durch Wegfall der Emission und der Luftströmung, bleibt nur der Nettoverbrauch $\dot{n}_{v,L}$ der Verunreinigung durch Zerfall oder Umwandlung bis zum Absinken auf Null. Dann ist wieder $\dot{n}_L = 0$ geworden, nun aber im *thermodynamischen* Gleichgewicht. Bei einem einseitigen, z.B. radioaktiven Zerfallsprozeß wird dabei auch die Verunreinigungskonzentration $[i]_L = 0$. Im *allgemeinen, zweiseitigen* Fall (z.B. einer elektrolytischen Dissoziation in Abschn.1.3.3) bleibt sie demgegenüber endlich infolge der endlichen Rückbildungsgeschwindigkeit aus den Reaktionsprodukten. Diese wird der Brutto-Zerfallsgeschwindigkeit betragsmäßig gleich.

Entsprechend werden im nächsten Abschnitt beim Einbeziehen der *Stoffübergangsprozesse* im thermodynamischen *Verteilungsgleichgewicht* die Beträge der beiden Brutto-Übergangsgeschwindigkeiten (mit entgegengerichteten Pfeilen in Abb.1-4) gleich. Sie sind nur dann Null, wenn die Sättigungskonzentration der Verunreinigung verschwindet, wie die Konzentration von (z.B. Schwermetall-) Ionen im Gasraum.

Stattdessen werden für die nachfolgenden Modellbetrachtungen molekular aufgebaute Verunreinigungen vorausgesetzt, die eine gewisse Flüchtigkeit und Löslichkeit, d.h. Sättigungskonzentration in allen Kompartimenten aufweisen, wie die Mehrzahl der niedermolekularen organischen Verbindungen und damit aller in Frage kommenden Schadstoffe. - Eine bei manchen dieser Stoffe auftretende elektrolytische Dissoziation bleibt zunächst außer Betracht (bis zum Abschn. 1.3.3).

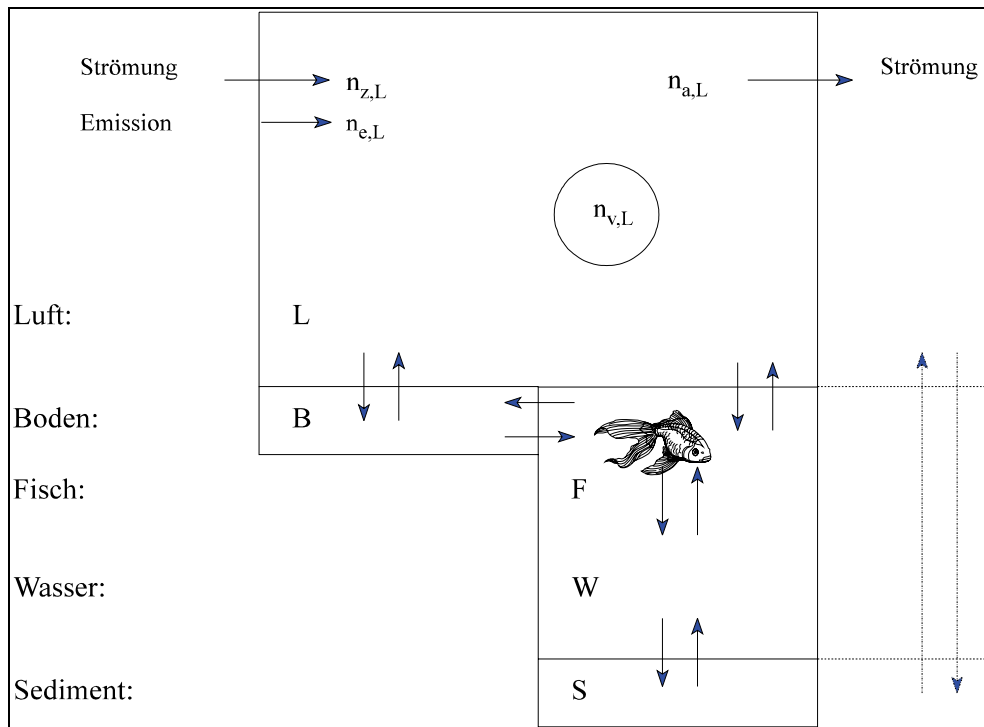


Abb.1-4 'Evaluative Umwelt' [1.17] mit Pfeilen für die Stoffübergangsprozesse zwischen den Kompartimenten (gestrichelt für den fiktiven Fall Luft/Sediment, rechts). Im oberen Teil sind für den Luftraum L (als Beispiel) eingetragen: Zu- und Ausstrom der Luft mit advektiven Stoffströmen $\dot{n}_{z,L}$ und $\dot{n}_{a,L}$ einer Verunreinigung, die auch durch Emission mit $\dot{n}_{e,L}$ eingebracht und durch Reaktion mit einer Geschwindigkeit $\dot{n}_{v,L}$ verbraucht werden kann

Das Modellsystem in Abb.1-4 stellt einen Ausschnitt der 'Unit World' aus Abb.1-1 dar. Zusätzlich zu deren vier Kompartimenten, die wie homogen zusammenhängende Phasen behandelt werden, sind als ein Beispiel für die nicht zusammenhängenden Kompartimente die aquatischen Lebewesen F berücksichtigt (entsprechend dispersen Phasen, s. Abschn. 1.2.2). Der Fisch steht für die gesamte, auch die pflanzliche und mikrobielle Biomasse im Wasser. Ihr Volumenanteil soll, wie auch die Anteile der anderen vier Kompartimente nach Abb.1-1, einen zeitlich konstanten Wert haben (z.B. 10^{-6} im Wasser nach [1.17]). Dies bedeutet Konstanz der aquatischen Populationen, also ökologisches Gleichgewicht als ein Sonderfall des Fließgleichgewichts (im jahreszeitlichen Mittel). Hinsichtlich der Schadstoffverteilung wird die Biomasse jedoch als Kompartiment wie eine homogene Phase der Thermodynamik, mit der Möglichkeit thermodynamischen Gleichgewichts, behandelt.

In den folgenden Abschnitten (bis 1.3.7) werden für die Schadstoffverteilung, vom thermodynamischen Gleichgewicht ausgehend und stufenweise immer weiter davon abweichend, vier Modellfälle mit zunehmender Komplexität behandelt. Sie sind einander in Abb.1-5 gegenübergestellt. Es handelt sich um Varianten eines evaluativen Modellansatzes, die lediglich abschätzungsweise Vorhersagen erlauben, was aber - angesichts der bereits im Abschnitt 1.2.2 dargestellten Situation - erhebliche praktische Bedeutung hat. Im übrigen bietet sich dabei die Möglichkeit, die wichtigsten Begriffe und Zusammenhänge für Stoffwandlung und -übergang bereitzustellen, die auch für aufwendigere Umweltmodelle erforderlich sind.

Sehr hilfreich für eine moderne, *medienübergreifende* und dennoch einfache Behandlung ist das allgemein anwendbare, aber bisher vorzugsweise in den Umweltwissenschaften eingesetzte *Fugazitätskonzept*. Es wird im folgenden vorgestellt und durchzieht die nächsten Abschnitte als ein roter Faden.

1.3.2 Verteilungsgleichgewichte und Fugazitäten im Modellfall I

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist das Verhältnis der Verunreinigungskonzentrationen zweier Phasen, z.B. Luft L und Wasser W, gegeben durch den Nernstschen Verteilungssatz:

$$K_{L/W} = \frac{[i]_L}{[i]_W} = \frac{p_i}{[i]_W RT} \quad (1.9)$$

Letzteres ergibt sich mit dem Partialdruck aus Gl.(1.7) im (historisch älteren) Henryschen Gesetz:

$$H_W = \frac{p_i}{[i]_W} = RT \cdot K_{L/W} \quad (1.10)$$

Die Verteilungskoeffizienten K sowie die Henry-Konstanten H sind im umweltrelevanten *Spurenkonzentrationsbereich* von Schadstoffen, d.h. im Bereich der 'ideal verdünnten Lösungen', praktisch unabhängig von der Konzentration. In idealer Gasphase sind sie dies bei beliebiger Konzentration und unbeeinflusst von der Art der übrigen Gasbestandteile. Diese Vereinfachungen sollen im folgenden stets gelten. Ohne auf die (für den Umweltbereich geringen) Temperaturabhängigkeiten von K und H einzugehen [1.17], werden die Werte hier als empirisch gegeben vorausgesetzt.

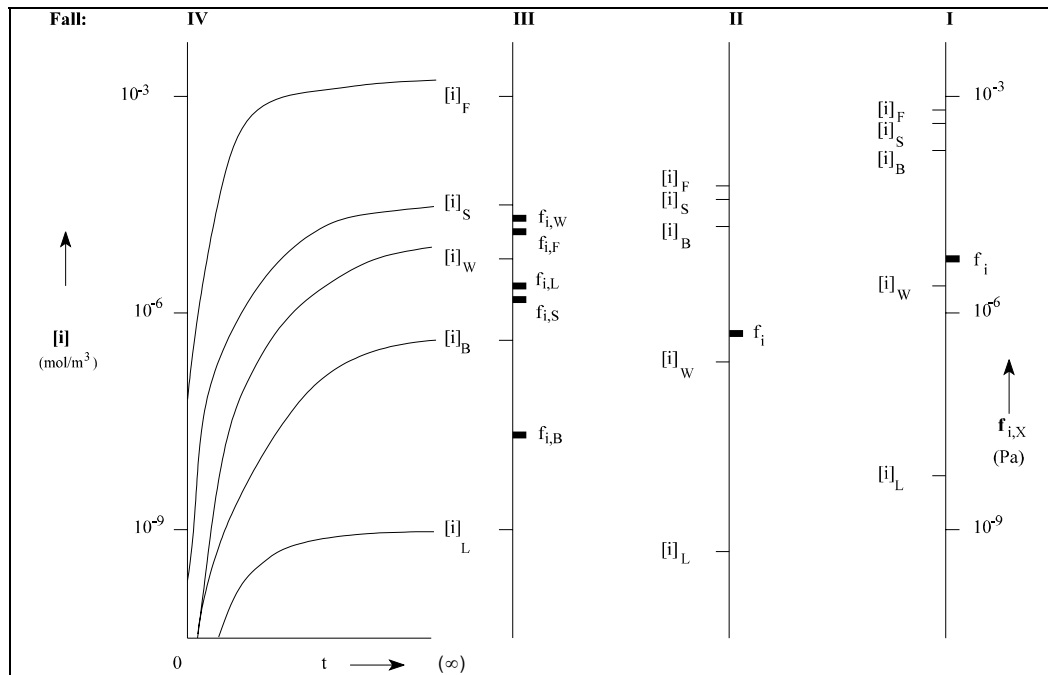


Abb.1-5 Die Modellfälle I bis IV nach MACKAY für die Verteilung eines (Schad-)Stoffs mit Konzentrationen $[i]$ (links) und Fugazitäten f_i (rechts an den Skalen) zwischen den 5 Kompartimenten der Abb.1-4: Luft L, Boden B, Sediment S sowie Wasser W mit Lebewesen F (in den Indices).
 I: Thermodynamisches Gleichgewicht hinsichtlich der Stoffverteilung (und auch eventueller elektrolytischer Dissoziationsreaktionen);
 II: Fließgleichgewicht zwischen Stoffzufuhr und Zerfall (mit oder ohne Ausfuhr), aber noch thermodynamisches Verteilungsgleichgewicht mit einheitlichem f_i in allen Kompartimenten;
 III: Fließgleichgewicht bei Hemmung des Stoffübergangs zwischen den Kompartimenten mit unterschiedlichen Fugazitäten;
 IV: Nichtgleichgewichts-Konzentrationsverläufe in Abhängigkeit von der Zeit t nach Beginn einer Stoffzufuhr, die dann konstant bleibt, so daß der Übergang zum Fall III erfolgen kann

Die Einzelheiten der Modellrechnungen, die teilweise recht verschlungene Wege gehen (siehe z.B. Abschn. 1.3.4), können der Monographie [1.17] und den dort zitierten Originalarbeiten von MACKAY entnommen werden, wobei auch die Programme auf der zugehörigen Diskette hilfreich sind. Die für Abb.1-5 verwendeten und hier nicht aufgeführten Stoffdaten gelten für den aromatischen Kohlenwasserstoff Naphthalin ($C_{12}H_{10}$) als Beispiel. Im folgenden sollen der im Grunde sehr einfache Formalismus und sein Hintergrund mit einem Minimum an Detailangaben verdeutlicht werden.

Im Prinzip könnte man bei der Gleichgewichtsberechnung mit den Verteilungskoeffizienten und ohne Henry-Konstanten auskommen. Diese Konstanten werden jedoch vorzugsweise verwendet. Dabei sind sie für Kompartimente wie die Sedimente, die nicht an den Gasraum grenzen, indirekt unter Verwendung von Verteilungskoeffizienten zu berechnen. So ergibt sich für den fiktiven Stoffübergang L/S (in Abb.1-4 rechts, gestrichelt) mit $K_{L/S} = K_{L/W} / K_{S/W}$ die Henry-Konstante des Sediments [1.28]:

$$H_S = \frac{H_W}{K_{S/W}} . \quad (1.11)$$

Entsprechend der Gleichung (1.10) wird allgemein - auch für den Nichtgleichgewichtsfall - der aktuellen Konzentration $[i]$ eines gelösten Stoffes als *fiktiver* Partialdruck seine Fugazität f_i zugeordnet. Sie ist ein Maß für sein Bestreben, die Lösung zu verlassen, d.h. ihr 'zu entfliehen' (latein. fugare). Beispielsweise gilt für wäßrige Lösungen:

$$f_{i,W} = H_W \cdot [i]_W . \quad (1.12)$$

Im Verteilungsgleichgewicht nehmen die Fugazitäten des Stoffes in allen Phasen bzw. Kompartimenten denselben Wert f_i (in Abb.1-5 rechts) an, der dem aktuellen Partialdruck p_i im idealen Gasraum gleich ist [1.29]:

$$f_i = f_{i,W} = f_{i,B} = f_{i,S} = f_{i,F} = f_{i,L} = p_i . \quad (1.13)$$

Die letzte Teilgleichung gilt auch im Nichtgleichgewicht, und mit Gl.(1.7) ist die Fugazität des gasförmigen Stoffes:

$$f_{i,L} = \mathbf{RT}[i]_L . \quad (1.13a)$$

Mit \mathbf{RT} sowie H_W aus Gl.(1.12) und den Henry-Konstanten für die übrigen Kompartimente sind alle *Proportionalitätsfaktoren* zwischen Fugazität und Konzentration gegeben. Man bezeichnet ihre *reziproken* Werte als

$$\text{Fugazitätskapazität } Z_X \text{ mit } Z_L = \frac{1}{\mathbf{RT}} \quad \text{u.} \quad Z_W = \frac{1}{H_W} . \quad (1.14)$$

Damit gilt für alle Kompartimente X:

$$[i]_X = Z_X \cdot f_{i,X} . \quad (1.14a)$$

Die Vorzüge des Rechnens mit Fugazitäten kommen vor allem für Nichtgleichgewichtssituationen zum Tragen; aber bereits für das thermodynamische Gleichgewicht ist die Anwendung des Fugazitätskonzepts mit der einfachen Gleichgewichtsbedingung (1.13) vorteilhaft. Sie ist ebenso anschaulich wie die Gleichheit der Temperaturen aller Teile eines Systems im thermischen Gleichgewicht [1.30].

Diese formale Analogie geht noch weiter und hat für den Terminus 'Fugazitäts-Kapazität' Pate gestanden [1.17]. Es gilt für die volumenbezogene Stoffmenge

$$[i] = f_i \cdot \text{Fugazitäts-Kapazität},$$

und entsprechend sind Änderungen von $[i]$ und f_i beim Stoffaustausch einander proportional. Formal analog dazu gilt für eine Temperaturänderung beim Wärmeaustausch (z.B. bezogen auf ein festes Volumen):

$$\text{Wärmemenge} = T\text{-Änderung} \cdot \text{Wärmekapazität},$$

wobei die Wärmekapazität ebenso wie die Fugazitäts-Kapazität Z_X stoff- bzw. kompartimentspezifisch ist.

Die Fugazitäten wurden zu Anfang dieses Jahrhunderts eingeführt und sind, besonders für Nichtchemiker, einfacher zu handhaben als die älteren und gebräuchlicheren chemischen Potentiale. Diese werden im Phasengleichgewicht ebenfalls in allen Phasen gleich [1.31]. Fugazitäten finden neuerdings auf interdisziplinären Gebieten zunehmend Verwendung, sind aber in den Chemielehrbüchern (noch) wenig berücksichtigt.

Mit den Volumina V_X der Kompartimente und der gesamten Verunreinigungsmenge n (in mol) im System ergibt sich für deren einheitliche Fugazität f_i im Fall I:

$$n = \sum [i]_X \cdot V_X = f_i \cdot Z_X \cdot V_X; \quad (1.15)$$

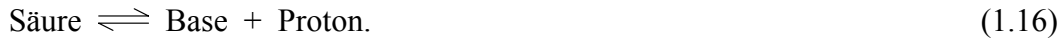
$$f_i = \frac{n}{\sum Z_X \cdot V_X}.$$

Die beiden folgenden Abschnitte konkretisieren die Gleichgewichtsbehandlung für die nichtgasförmigen Kompartimente. (Sie können vom eiligen Leser zunächst übersprungen werden, um sofort zum Modellfall II zu gelangen.)

1.3.3 Einbeziehung chemischer Gleichgewichte bei Ionisierung

Das Henrysche Gesetz (1.10) gilt nur für 'physikalisch' gelöste, elektroneutrale Stoffe bzw. Stoffanteile, so daß der Verteilungsformalismus für chemisch-reaktiv aus ihnen gebildete Anteile ergänzt werden muß. In den wichtigsten Fällen

werden in Wasser *ionisierte* Basen oder Säuren gebildet, entsprechend der Brönstedtschen Formulierung:



Derartige Ionenreaktionen sind so wenig gehemmt, daß sich ihr Gleichgewicht, gemessen an umweltrelevanten Zeiträumen, praktisch *momentan* einstellt. Die Einbeziehung soll zunächst für eine Säure AH in wäßriger Lösung erfolgen, wo die Protonen stets hydratisiert (z.B. als H_3O^+) vorliegen und als Wasserstoffionen H^+ zusammengefaßt werden:



Im Gleichgewicht gilt das Massenwirkungsgesetz mit der säurespezifischen Aciditätskonstanten K_a (unter Weglassung des Index W für die Konzentrationen im Wasser):

$$\frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}]} = K_a = 10^{-\text{p}K_a} . \quad (1.17)$$

Der $\text{p}K_a$ -Wert ist analog zum pH-Wert $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ definiert. (Die Konzentration im Logarithmus ist durch 1 mol/l dividiert zu denken). Damit ergibt sich die Henderson-Hasselbalch-Gleichung:

$$\lg \frac{[\text{H}^+]}{K_a} = \text{p}K_a - \text{pH} = \lg \frac{[\text{Säure}]}{[\text{Base}]} . \quad (1.18)$$

Sie beschreibt den Einfluß des pH-Wertes auf die Dissoziation, der beispielsweise für H_2S als AH und HS^- als A^- im Abschnitt 1.1.4 erwähnt wurde [1.32]. Wegen dieses Effektes werden die den Nernst- bzw. Henry-Konstanten aus Gl.(1.9) bzw. (1.10) entsprechenden, *effektiven* Koeffizienten K^* und H^* im allgemeinen konzentrationsabhängig:

$$K_{L/W}^* = \frac{[AH]_L}{[AH] + [A^-]} = K_{L/W} \left(1 + \frac{[A^-]}{[AH]} \right)^{-1} \quad (1.19a)$$

$$= \frac{H_W^*}{RT} = \frac{p_{AH}}{RT \cdot ([AH] + [A^-])} = \frac{H_W}{RT} \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]} \right)^{-1} \quad (1.19b)$$

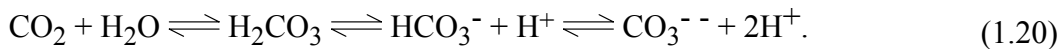
Wird die Säure in reines Wasser gegeben, so gilt wegen der Elektroneutralität der Lösung $[H^+] = [A^-]$. Dann variieren der pH-Wert und damit auch die effektiven Koeffizienten besonders stark mit der Gesamtkonzentration im Wasser, so daß deren Zusammenhang mit dem Partialdruck p_{AH} erheblich von der Linearität abweicht.

Unter Umweltbedingungen sind jedoch, schon durch reaktive Auflösung des atmosphärischen CO_2 , stets weitere Elektrolyte vorhanden, die den pH-Wert puffern, d.h. ihn gegen nicht zu große Zugaben von AH unempfindlich und im Grenzfall konstant machen können. Dann kann man von 'effektiven Konstanten' $K^*_{L/W}$ und H^*_W sprechen. In jedem Fall ist durch Gl.(1.19b) mit

$$p_{AH} = f_{AH} \text{ und } \frac{1}{H_W^*} = Z_W$$

der Anschluß an den Fugazitätsformalismus gegeben.

Beim 'Carbonat-Puffersystem' [1.6] steht in der landläufig als 'Kohlensäure' bezeichneten Lösung das dominierende, 'rein physikalisch' gelöste CO_2 mit einem geringen Anteil (bei Raumtemperatur 0,3%) H_2CO_3 als Brönsted-Säure sowie mit deren Dissoziationsprodukten im Gleichgewicht:



Obwohl H_2CO_3 als starke Säure weitgehend dissoziiert, und zwar in reinem Wasser vorwiegend unter Bildung von HCO_3^- , steigt die Löslichkeit als 'Kohlensäure' dadurch nur um 20%. (Im formal analogen Beispiel SO_2 beträgt die Steigerung dagegen mehrere Größenordnungen.) Beim atmosphärischen Partialdruck des CO_2 von 0,04 kPa beträgt seine Gesamtlöslichkeit in reinem Wasser $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Zum Vergleich: Für den ausschließlich als O_2 gelösten Luftsauer-

stoff mit dem Partialdruck 21 kPa ist die Löslichkeit $3 \cdot 10^{-4}$ mol/l (ebenfalls bei Raumtemperatur).

In diesen beiden Fällen natürlicher Bestandteile der Atmosphäre wurde diese als unendlich großes Reservoir mit unveränderlichen Partialdrücken für die Lösung im Wasser als einem offenen System betrachtet. Bei den evaluativen Schadstoffverteilungsmodellen wird demgegenüber das Gesamtsystem (Abb.1-4; global Abb.1-1) als geschlossen behandelt. Auch für einzelne Kompartimente kann die geschlossene Behandlung angezeigt sein. Beispielsweise gilt dies für das Sediment und das Hypolimnion eines Sees (Abb.1-3) während der Stagnationsperiode, in der kaum Austausch mit der Atmosphäre, wohl aber ein erheblicher Umsatz z.B. von O_2 und CO_2 stattfindet.

Für die quantitative Behandlung derartiger Probleme der aquatischen Chemie, die die seit langem bekannten Formalismen der naßchemischen Analytik nutzt, sind z.B. in den Monographien [1.6] und [1.18] zahlreiche Übungsbeispiele enthalten. Dort finden sich auch die unterschiedlichen Ansätze für die Erfassung der Abweichungen vom idealen Verhalten, die bei Ionen wegen ihrer elektrostatischen Wechselwirkung erheblich sein können, aber dennoch im Rahmen der groben evaluativen Modelle zu vernachlässigen sind.

Abschließend zu diesem Abschnitt soll das Brönsted-Schema (1.16) auf Reaktionen wie



mit ionischer Säure NH_4^+ (statt bisher AH) und neutraler Base NH_3 (statt A^-) angewendet werden. Dadurch wird ein weiterer Fall aus Tab.1-1 mit dem dazu im Text erwähnten pH-Einfluß erfaßt. Andere einprotonige Basen, z.B. Amine mit organischen Substituenten R für die H-Atome, lassen sich analog behandeln.

Die - vom Start mit dem neutralen NH_3 aus gesehen - seitenverkehrte Schreibweise (1.21) entspricht der Definition der auch hier verwendbaren Aciditätskonstanten K_a (mit den rechtsseitigen Reaktionspartnern im Zähler und dem linksseitigen im Nenner des konventionsgemäßen Massenwirkungsgesetzes). Damit sind die Gleichungen (1.17) bis (1.19b) unter Ersatz von A^- und AH durch NH_3 und NH_4^+ übertragbar.

Durch das Ionenprodukt des Wassers $K_W = [H^+] \cdot [OH^-]$ ist der Zusammenhang mit der Konzentration der Hydroxylionen gegeben, die beim Einbringen der Base in reines Wasser der gebildeten Säureionenkonzentration gleich ist, d.h. in unserem Beispiel: $[NH_4^+] = [OH^-]$. In diesem Fall ergibt sich aus Gl.(1.19b) wieder ein nichtlinearer Zusammenhang zwischen Gesamtkonzentration

($[\text{NH}_3] + [\text{NH}_4^+]$) und Partialdruck (von NH_3). Im anderen Grenzfall einer durch Pufferwirkung konstanten Hydroxylionenkonzentration bleibt die Linearität des Henryschen Gesetzes mit einer effektiven Konstanten H_W^* formal erhalten.

Die in diesem Abschnitt behandelten Besonderheiten der Verteilung dissoziierender Substanzen betreffen einen zwar wichtigen, aber zahlenmäßig relativ kleinen Teil der umweltrelevanten Stoffe. Sie kommen nicht nur beim Wasser, sondern auch bei den anderen wasserhaltigen Kompartimenten Boden, Sediment und Lebewesen zum Tragen [1.18], ohne daß das hier weiterverfolgt wird. Es geht bei diesen Kompartimenten im nächsten Abschnitt vorrangig um grobe und praktikable Näherungen, die für den Normalfall undissoziiert gelöster Substanzen die Henry-Konstanten liefern.

1.3.4 Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, Biokonzentrationsfaktoren und Sorptionskoeffizienten

Um das Verteilungsverhalten eines Stoffes zwischen Organismen (oder ihren Teilen) und Wasser rascher als durch direkte Messungen beurteilen zu können, hat man z.B. in der Toxikologie schon seit dem Ende des 19. Jahrhunderts als Referenzlösungsmittel bevorzugt n-Octanol $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$ herangezogen [1.18]. Mit der lipophilen Kohlenwasserstoffkette und der hydrophilen Hydroxylgruppe zeigt es amphiphile Eigenschaften. Dementsprechend werden sowohl unpolare Verbindungen wie Kohlenwasserstoffe als auch polare Organika mit O- oder N-haltigen funktionellen Gruppen darin gelöst. Es nimmt Wasser mit dem Molenbruch 0,2 auf, während seine Löslichkeit im Wasser um mehr als zwei Größenordnungen niedriger liegt. Auf diese wechselseitig gesättigten Phasen bezieht sich der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient

$$K_{O/W} = \frac{[i]_O}{[i]_W}. \quad (1.22)$$

In der toxikologischen und pharmazeutischen Literatur ist dies 'der Verteilungskoeffizient' (meist P, von partition [1.33]). Seine Werte für organische Substanzen variieren von 10^{-1} bis 10^{11} . (Für Naphthalin als Modellsubstanz zu Abb.1-5 beträgt er $10^{3,4}$.) In der Regel ändern sich die Werte umgekehrt proportional zur Wasserlöslichkeit der Substanzen, da die Löslichkeiten im Octanol nur um etwa eine Größenordnung variieren. Somit ist dieser Verteilungskoeffizient eher ein Maß für die Hydrophobie als für die Lipophilie [1.17].

Der Verteilungskoeffizient $K_{F/W}$ zwischen aquatischen Lebewesen und Wasser wird als ihr *Biokonzentrationsfaktor* bezeichnet. Er ist zum Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten, der für viele Verunreinigungen tabelliert ist, näherungsweise proportional [1.17]:

$$K_{F/W} = \frac{H_W}{H_F} \approx 0,05 K_{O/W}. \quad (1.23)$$

Mit einem aus dem Biokonzentrationsfaktor und H_W erhältlichen H_F können entsprechend der Gl.(1.14a) Konzentrationen $[i]_F$ und Fugazitäten $f_{i,F}$ ineinander umgerechnet werden. Das Kompartiment F wird so behandelt, "als ob es zu rund 5 Volumen-% aus Octanol bestünde", und als entsprechendes 'Octanol-Äquivalent' von terrestrischem Pflanzenmaterial wird etwa 1% vorgeschlagen [1.17].

Im Hinblick auf die späteren Nichtgleichgewichtsbetrachtungen sei hervorgehoben, daß der Biokonzentrationsfaktor mit einer solchen Proportionalität zum Gleichgewichtsverteilungskoeffizienten $K_{O/W}$ gleichfalls auf das thermodynamische Gleichgewicht festgelegt wird. Nicht selten werden entsprechende Konzentrationsverhältnisse im Nicht- oder Fließgleichgewicht verallgemeinernd ebenfalls als Biokonzentrationsfaktoren bezeichnet, während hier der üblichere Oberbegriff 'Bioakkumulationsfaktor' verwendet wird.

Das thermodynamische Verteilungsgleichgewicht kann in aquatischen Ökosystemen am ehesten für die pflanzlichen Anfangsglieder der Nahrungskette vorausgesetzt werden, deren Biomasse als Basis der 'Nahrungspyramide' (s. Abb.1-2 für die Konsumenten) überwiegt. Daher ist die Gleichgewichtsberechnung für die Gesamtmenge des Schadstoffs sinnvoll, obwohl in den höheren Stufen dieser Pyramide erhebliche Abweichungen auftreten können, wenn sein $K_{O/W}$ (und damit die kinetische Hemmung für Stoffübergänge, s. Abschn.1.3.6) nicht zu klein ist.

Der elementare Rechnungsgang wird erschwert durch die nicht selten inkonsequente Verwendung dimensionsbehafteter Größen, resultierend aus den unterschiedlichen Zusammensetzungsangaben (z.B. mol/l im Wasser, aber mol/kg in anderen Kompartimenten). Während die Biokonzentrationsfaktoren z.B. in der Datensammlung von Umweltchemikalien [1.33] wie in Gleichung (1.23) dimensionslos sind, erhalten sie oft bei konkreten Anwendungsfällen die Dimension Volumen/Masse [1.17], die dann dem Proportionalitätsfaktor vor $K_{O/W}$ zugeordnet werden kann. Andernfalls tritt die Massendichte (in kg/l) als reziproker Faktor auf, der hier den Zahlenwert nahe Eins hat.

Letzteres gilt nur noch größenordnungsmäßig für Sedimente (mit etwa 1/3 Feststoffen und 2/3 Wasser) und Böden (mit typischen Volumenanteilen von 50, 30 und 20 % für Feststoffe, Wasser und Luft [1.17]). Dabei beziehen sich Dichteangaben manchmal auf die Trockenmasse. Im Interesse der

Übersichtlichkeit werden Massendichten im folgenden nicht explizit berücksichtigt, sondern in die dimensionslosen Verteilungskoeffizienten einbezogen.

Die Verteilungskoeffizienten zwischen den Kompartimenten Boden bzw. Sediment und Wasser ($K_{B/W}$ bzw. $K_{S/W}$ aus Gl.(1.11)) werden als dimensionslose *Sorptionskoeffizienten* bezeichnet. Sie berücksichtigen nicht nur die *Absorption*, d.h. die gelöste Stoffmenge, sondern auch die *Adsorption* an den inneren Grenzflächen der Kompartimente B und S (Abschn.1.2.1.2), besonders an den innen zugänglichen, makromolekularen Netzwerken der Huminstoffe, die bei der Humusbildung aus den abgestorbenen Lebewesen entstehen.

Die einfachsten Adsorptionsgesetze für Physisorption und Chemisorption, die an übersichtlicheren Fällen experimentell und theoretisch erhalten wurden, liefern für nicht zu große adsorbierte Stoffmengen einen linearen Zusammenhang mit der angebotenen Konzentration [1.34], entsprechend dem Nernstschen Verteilungssatz für die Absorption. Damit wird der näherungsweise lineare Gesamtzusammenhang für die Sorption verständlich, ohne daß eine Auftrennung in die einzelnen Anteile auch nur annähernd möglich ist.

Die Sorptionskoeffizienten unterschiedlicher Böden und Sedimente für einen und denselben Stoff sind in guter Näherung proportional zu ihrem Volumenbruchteil an organischer Materie F_{OM} , solange dieser nicht zu gering, also der Feststoffanteil nahezu rein mineralisch wird [1.35]:

$$K_{B/W} = \frac{H_B}{H_W} \approx F_{OM,B} \cdot K_{OM/W}; \quad (1.24a)$$

$$K_{S/W} = \frac{H_S}{H_W} \approx F_{OM,S} K_{OM/W}. \quad (1.24b)$$

Beispielsweise wird im Modell zu Abb.1-4 $F_{OM,B} = 0,01$ und $F_{OM,S} = 0,02$ angesetzt, also 1 bzw. 2 Vol.-% organischer Materie. Die höchsten Werte, bis zu 30 %, liegen in torfigen Böden und Mooren vor.

Obwohl die molekulare Zusammensetzung der organischen Materialien (Bio- bzw. Nekromasse) unterschiedlich ist, kann ein einheitlicher Verteilungskoeffizient $K_{OM/W}$ für die betrachtete Verunreinigung verwendet werden. Für neutrale Substanzen ist in neuerer Zeit auch hier der Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizient mit Erfolg herangezogen worden, obgleich er keine adsorptive Komponente enthält. Der einfachste Ansatz [1.17] beinhaltet die direkte Proportionalität, analog zu Gleichung (1.23):

$$K_{OM/W} = 0,2K_{O/W}. \quad (1.25)$$

Aus den Gleichungen (1.24) und (1.25) kann mit H_W und - nicht zu kleinen - organischen Bruchteilen F_{OM} die Henry-Konstante und damit die Fugazitätskapazität molekularer Verunreinigungen im Boden oder im Sediment abgeschätzt werden. Entsprechendes gilt auch für das 'suspendierte Sediment'. Es kann besonders Schadstoffe mit hohem $K_{O/W}$ zum erheblichen Teil sorbieren und damit der Verfügbarkeit der aquatischen Organismen entziehen, da diese nur die molekular gelösten Stoffe aufnehmen. Bei ionisierten Verunreinigungen, z.B. Schwermetallen, liegen wesentlich kompliziertere und noch wenig geklärte Verhältnisse vor [1.1].

Allgemein spricht man bei Schadstoffanreicherung in Böden und Sedimenten, also hohen Sorptionskoeffizienten $K_{B/W}$ und $K_{S/W}$, von einer *Geoakkumulation*. Sie kann die dauerhafte Festlegung der Verunreinigung bewirken. Die Gefahr einer Remobilisierung tritt besonders bei Metallionen durch anthropogene Versauerung der Umweltmedien auf (s. Abschn. 1.4.2 und 2.2.1).

Zusammenfassend sei zu MACKAYs Modellfall I festgehalten:

Für die Berechnung des Verteilungsgleichgewichts einer bestimmten Menge (n) neutralen Schadstoffs in gegebenen Volumina V_X der Kompartimente eines evaluativen Systems mit Gl.(1.15) genügt im einfachsten Fall ein Datensatz aus der Henry-Konstanten der wäßrigen Lösung $H_W (= 1/Z_W)$ und dem Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten $K_{O/W} (= Z_O/Z_W)$ als stoffspezifischen Größen, zusammen mit den Octanol-Äquivalenten der Kompartimente aus Lebewesen zur Berechnung der Biokonzentrationsfaktoren, sowie den Volumenbruchteilen F_{OM} der organischen Materie im Boden, im Sediment und auch im 'suspendierten Sediment' zur Berechnung der Sorptionskoeffizienten.

1.3.5 Lebensdauer, Verweilzeit und Reaktionsfließgleichgewicht (Fall II)

Zunächst werden Voraussetzungen aus der Reaktionskinetik, d.h. der chemischen Prozeßdynamik, und eine einfache Variante des Modellfalls II ohne die Strömungsbeiträge (aus Abb.1-4, oben) gebracht, die erst im nächsten Abschnitt verallgemeinernd einbezogen werden.

1.3.5.1 Chemische Lebensdauer und Fließgleichgewicht

Während eine elektroneutrale Verunreinigung im Fall I als nicht reaktiv betrachtet wurde, soll sie jetzt einem einseitigen Zerfalls- oder Umwandlungsprozeß, also einer monomolekularen Reaktion, unterliegen. Die Einseitigkeit vereinfacht die

Behandlung und ist bei der Radioaktivität sowie näherungsweise auch bei vielen, insbesondere organisch-chemischen Reaktionen gegeben, zumindest solange die Produktkonzentrationen noch gering sind. Als Beispiel sei die Verbrauchsgeschwindigkeit einer Verunreinigung im Luftraum (Abb.1-4) mit dem Volumen V_L und der Geschwindigkeitskonstanten $k_{v,L}$ betrachtet:

$$-\dot{n}_{v,L} = k_{v,L} \cdot [i]_L \cdot V_L = \frac{n_L}{T_{v,L}}. \quad (1.26)$$

Dies ist eine Gleichung für die Geschwindigkeit einer Reaktion oder allgemein eines Prozesses *1. Ordnung*, d.h. mit der Konzentration $[i]_L$ in der *1. Potenz*. Die Zeitkonstante $T_{v,L} = 1/k_{v,L}$ wird als chemische (bzw. im radioaktiven Fall als radiochemische oder physikalische) Lebensdauer der Verunreinigung bezeichnet. Im geschlossenen Luftraum würde die Konzentration während dieser Zeit *exponentiell* (entsprechend der Lösung der Geschwindigkeitsgleichung) auf den Bruchteil $1/e = 1/2,7$ abnehmen.

Gleichberechtigt und z.B. beim radioaktiven Zerfall gebräuchlicher ist die analog definierte Halbwertszeit (hier $\tau_{v,L} = T_{v,L} \ln 2 = 0,7 T_{v,L}$). Sie wird auch bei chemischen Reaktionen benutzt, besonders wenn - anstelle der unter Umweltbedingungen wichtigsten Prozesse erster Ordnung - kompliziertere Prozesse höherer Ordnung auftreten. Wegen der nichtexponentiellen Verläufe ist dann keine Zeitkonstante mehr angebbbar.

Unter den Abbaureaktionen atmosphärischer Spurenstoffe dominieren mehrstufige *Oxidationsprozesse*, bei denen der Angriff durch Hydroxylradikale $\text{OH}\bullet$ als erster Schritt geschwindigkeitsbestimmend ist, weil er die weitaus niedrigste Hemmung aufweist. Er führt zu weiterreagierenden freien Radikalen $\text{R}\bullet$, beispielsweise aus organischen Verbindungen RH mit an Wasserstoff gebundenen Radikalen R [1.36]:



Die Verbrauchsgeschwindigkeit der RH-Moleküle durch diese bimolekulare Reaktion ist der Häufigkeit der Zusammenstöße und damit dem Produkt der Konzentrationen beider Reaktanden im Gasraum proportional:

$$-\dot{n}_{v,L} = k_{v,L}^* [\text{RH}]_L [\text{OH}\cdot]_L V_L. \quad (1.28)$$

Die Hydroxylradikale entstehen hauptsächlich aus H_2O mit Sauerstoffatomen, die durch Photodissoziation von Ozon unter der Wirkung solarer UV-Strahlung gebildet werden. Es kann mit einer *konstanten* troposphärischen Konzentration $[\text{OH}\cdot]_L$

gerechnet werden, die in unseren Breiten größenordnungsmäßig $10 - 18 \text{ mol/cm}^3$ beträgt [1.33]. Damit ergibt sich, ähnlich wie bei Gl.(1.26), ein Prozeß (pseudo-) erster Ordnung, dessen Geschwindigkeit von der Konzentration nur eines Reaktanden in der 1. Potenz abhängt, d.h. hier von $[\text{RH}]_L$. Seine troposphärische chemische Lebensdauer ist:

$$T_{v,L} = \left(k_{v,L}^* [\text{OH}\cdot]_L \right)^{-1}. \quad (1.29)$$

Sie wird im Datenprofil von Umweltchemikalien [1.33] unter der Rubrik 'photochemisch induzierte Abbaubarkeit' (im Unterschied zur Photolyse bei direkter Lichtabsorption) aufgelistet, und zwar als einzige quantitative Angabe zur Abbaubarkeit. Dies ist durch die gute Vergleichbarkeit bedingt und entspricht der Schlüsselrolle von Hydroxylradikalen als den reaktivsten Teilchen der Troposphäre für deren Selbstreinigung, auf die noch zurückzukommen sein wird. Die chemische Lebensdauer atmosphärischer Spurengase reicht von Sekunden bis zu über 10^4 Jahren bei den extrem langlebigen und daher besonders gefährlichen Treibhausgasen CF_4 und C_2F_6 [1.38].

Während sich radioaktive Zerfalls-Konstanten nicht mit der Temperatur ändern, muß für die chemischen Geschwindigkeitskonstanten für genauere Betrachtungen ihre Temperaturabhängigkeit berücksichtigt werden. Die Variation der Werte einer gegebenen Substanz mit der Temperatur geht im umweltrelevanten Bereich kaum über eine Größenordnung hinaus; denn nach einer (zumindest außerhalb der Biochemie anwendbaren) Faustregel verdoppeln sich die Geschwindigkeitskonstanten bei einer Temperaturerhöhung von 10 Grad.

In wasserhaltigen Kompartimenten ergeben sich für die säure- oder basenkatalysierte Hydrolyse z.B. von Estern formal analoge Verhältnisse wie beim photochemisch induzierten Abbau. Es liegen Reaktionen (pseudo-) erster Ordnung vor, wenn außer der H_2O -Konzentration auch der pH-Wert konstant ist [1.1]. Bei Pestiziden ist die Hydrolyse meist mit einer Entgiftung verbunden [1.20], so daß deren Zeitkonstante ein wichtiges Maß für die Umweltverträglichkeit ist.

Konkurrieren zwei (oder mehr) Verbrauchsreaktionen erster Ordnung im gleichen Kompartiment X, so addieren sich die Geschwindigkeitskonstanten wie die Geschwindigkeiten aus Gl.(1.26), und es gilt für die *resultierende* chemische Lebensdauer $T_{v,X}$ des Spurenstoffs:

$$\frac{1}{T_{v,X}} = \frac{1}{T_{v1,X}} + \frac{1}{T_{v2,X}} = \sum \frac{1}{T_{vj,X}}. \quad (1.30)$$

Die jeweilige Lebensdauer ist ein Maß für die *Hemmung* oder den 'Widerstand' der Reaktion, so daß bei parallelen Abbauwegen derjenige mit der kürzeren Lebensdauer überwiegt und bei sehr unterschiedlichen Werten praktisch allein den Ausschlag gibt. Liegen keine Reaktionen erster Ordnung vor, so gelten entsprechende Betrachtungen für Abklingdauer und Persistenz als später (in Abschn. 1.3.7 u. 1.3.8) zu betrachtende, relative Zeitgrößen.

Auch wenn infolge der geringen Konzentrationen der Spurenstoffe im Vergleich zu denen anderer Reaktionspartner in der Umwelt Reaktionen erster Ordnung häufiger sind als sonst in der chemischen Kinetik [1.17, 1.18], stellt die Annahme solcher Reaktionen oft eine grobe bzw. noch nicht überprüfte Näherung dar. Beispielsweise können, ähnlich wie bei der Adsorption [1.34], Sättigungserscheinungen bei biochemischen Reaktionen bis zu einer von der Konzentration unabhängigen Geschwindigkeit 'nullter Ordnung' führen. Für den biotischen Abbau sind verallgemeinernde Aussagen besonders schwierig [1.37].

Dieser Abbau durch Organismen bzw. ihre Enzyme, der in den nichtgasförmigen Kompartimenten zu den abiotischen Abbaumöglichkeiten organischer Fremdstoffe hinzukommt, kann ähnlich wie für Naturstoffe (Abschn.1.1.4) als Mineralisierung bis zur anorganischen Endstufe verlaufen. Treten organische Zwischenprodukte auf, so können sie in den natürlichen Stoffwechsel (Metabolismus) einbezogen werden oder aber als sogenannte Co-Metabolite bis zu ihrem abiotischen Abbau weiterbestehen. - Argumente für die Verwendung von Ansätzen erster Ordnung, die auch beim biotischen Abbau unter einfachen Bedingungen gelten können, hat MACKAY [1.17] zusammengestellt. (Siehe auch Abschn. 2.4.2.2 und 3.4.2.)

Ein wichtiger Sonderfall ist das *Fließgleichgewicht*, das sich bei einem zeitlich konstanten Emissionsstrom $E = \dot{n}_{e,L}$ (mol/s) der Verunreinigung in den Luftraum einstellt. Dieser soll zunächst noch geschlossen bleiben (für Luftströme und Stoffaustausch mit anderen Kompartimenten in Abb.1-4). Der zusätzliche Volumenbedarf aus der Emission sei zu vernachlässigen, und die resultierende Konzentration $[i]_L$ sei ortsunabhängig (wie in einem 'Rührkesselreaktor' der Verfahrenstechnik). Dann gilt als Bilanzgleichung und als Sonderfall der Gl.(1.8):

$$E = -\dot{n}_{v,L} = \frac{[i]_L \cdot V_L}{T_{v,L}} \quad (1.31)$$

$$T_{v,L} = \frac{n_L}{E} \quad (1.32)$$

Es stellt sich also eine konstante Konzentration als Verunreinigungs-Pegel ein, der den Verbrauch dem vorgegebenen Emissionsstrom gleich macht und der mit der Lebensdauer der Verunreinigung steigt. Diese kann auch ein resultierendes $T_{v,L}$ entsprechend Gl.(1.30) sein.

Eine entsprechende Situation resultiert auch für die übrigen Kompartimente, wenn im nächsten gedanklichen Schritt das thermodynamische *Verteilungsgleichgewicht* wieder zugelassen wird, womit eine erste Variante des Modellfalls II gegeben ist. Dabei bleibt das Gesamtsystem - außer für die Emission E - noch geschlossen, beispielsweise als globales System einer 'Unit World' (Abb.1-1). Auf derselben Basis wie Gl.(1.31) ergibt sich

$$E = -\dot{n}_v = \sum [i]_X \cdot \frac{V_X}{T_{v,X}} = f_i \sum Z_X \cdot \frac{V_X}{T_{v,X}}. \quad (1.33)$$

Daraus resultiert die neue, aber noch einheitliche Fugazität f_i . Den unveränderten Proportionalitätskonstanten Z_X entsprechend, sind die Konzentrationen auf der logarithmischen Skala in Abbildung 1-5 für den Modellfall II gegenüber Fall I alle um die gleiche Strecke (nach unten) verschoben wie f_i .

Der Anteil eines Kompartiments X am Gesamtabbau wird durch seinen Beitrag $Z_X V_X / T_{v,X}$ zur Summe bestimmt. Er ist nicht unbedingt bei der geringsten Lebensdauer $T_{v,X}$ am größten, wie das diese Bezeichnung vordergründig suggeriert. Durch die Wichtung mit $Z_X \cdot V_X$ kann er bei großer Löslichkeit und großem Volumen für andere Kompartimente größer werden, beispielsweise für Wasser oder Luft gegenüber einem Boden mit hoher biologischer Abbaurate. Entsprechendes gilt für die Einzelbeiträge der Kompartimente zur chemischen Gesamtlebensdauer T_v , z.B. für das globale System, in :

$$-\dot{n}_v = \frac{n}{T_v}; \quad T_v = \frac{\sum Z_X \cdot V_X}{\sum \frac{Z_X \cdot V_X}{T_{v,X}}} = \frac{n}{E}. \quad (1.34)$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt im Fließgleichgewicht, entsprechend der Gl.(1.32). Für Verunreinigungen ohne Senken, d.h. mit vollständig gehemmtem Abbau in allen Kompartimenten, geht die globale Menge n bei andauernder Emission formal gegen Unendlich, so daß auch bei bisher (noch) nicht erkennbarer Schadwirkung besondere Vorsicht geboten ist.

Auf Austrittsmöglichkeiten von Spurenstoffen aus dem globalen System nach oben oder auch nach unten wird am Ende des nächsten Abschnitts eingegangen.

1.3.5.2 Verweilzeiten und allgemeiner Modellfall II

Unter der (mittleren) Verweilzeit in einem Kompartiment X wie Luft oder Wasser, das von einem zeitlich konstanten Volumenstrom S_X (Volumen pro Zeit) durchsetzt wird, versteht man die Größe

$$T_{a,X} = \frac{V_X}{S_X}. \quad (1.35)$$

Während dieser Zeit kann das Volumen $V_X = S_X T_{a,X}$ gerade einmal ausgetauscht werden, was im Mittel auch auf eine darin homogen verteilte Verunreinigung zutrifft [1.39]. Deren Ausstrom (z.B. aus dem Luftraum in Abb.1-4 rechts oben) erfolgt nach der linearen Geschwindigkeitsgleichung

$$-\dot{n}_{a,X} = [i]_X S_X = \frac{n_X}{T_{a,X}}. \quad (1.36)$$

Wie bei einer chemischen Reaktion mit der analogen Gl.(1.26) spricht man hier von einem Prozeß (oder einer Pseudoreaktion) 1.Ordnung mit der Ausströmungs-Zeitkonstanten $T_{a,X}$, die auch als advective Lebensdauer bezeichnet wird.

Die beiden Zeitkonstanten können - wie für zwei parallele Reaktionen in Gl.(1.30) - zu der resultierenden oder effektiven Zeitkonstanten $T_{ef,X}$ zusammengefaßt werden:

$$\frac{1}{T_{ef,X}} = \frac{1}{T_{v,X}} + \frac{1}{T_{a,X}}. \quad (1.37)$$

$T_{ef,X}$ ist eine effektive Lebensdauer im Kompartiment X. Wenn die Verunreinigung wie im vorigen Abschnitt nur durch Emission E eingebracht wird, also die reinen Medien mit $[i]_Z = 0$ zuströmen, können die zusätzlichen, advektiven Verluste einfach berücksichtigt werden.

Dazu ist in Gleichung (1.34) \dot{n}_a zu \dot{n}_v zu addieren sowie T_v durch die effektive Zeitkonstante T_{ef} für das Gesamtsystem zu ersetzen. Das Entsprechende gilt für die Größen der Kompartimente mit dem Index X bzw. L in den Gleichungen (1.31) bis (1.34). Ein neuer Sonderfall ergibt sich daraus für 'unsterbliche' Verunreinigungen mit $T_{ef} = T_a$ (analog zur umgekehrten, im vorigen Abschnitt behandelten Situation mit $T_{ef} = T_v$).

Im allgemeinen Fall II ist anstelle des Emissionsstroms E der summarische Inputstrom I einzusetzen, der durch advective Zuströme $n_{z,X} = [i]_{z,X} \cdot S_X$ ergänzt ist:

$$I = E + \sum n_{z,X} = E + [i]_{z,L} \cdot S_L + [i]_{z,W} \cdot S_W. \quad (1.38)$$

Letzteres gilt für den Normalfall, daß nur für die Kompartimente Luft und Wasser Strömungsbeiträge auftreten. An die Stelle der Gl.(1.33) tritt:

$$I = f_i \sum Z_X \frac{V_X}{T_{ef,X}}. \quad (1.39)$$

Daraus folgt ein geändertes f_i , ohne daß die prozentuale Verteilung der Verunreinigung auf die Kompartimente verändert ist. Entsprechend den Gleichungen (1.34) und (1.37) ergibt sich für T_{ef} als effektive Lebensdauer im Gesamtsystem beim Fall II:

$$\frac{1}{T_{ef}} = \frac{1}{T_v} + \frac{1}{T_a} = \frac{I}{n}. \quad (1.40)$$

Die Angabe von Strömungsbeiträgen setzt eine Abgrenzung der subglobalen Modellsysteme voraus, die für den Luftraum - und meist (außer bei Binnenseen) auch für das Wasser - als Kompartiment nur sehr willkürlich möglich ist. Aber auch grobe Abschätzungen der Anteile in Gl.(1.38) können Anhaltspunkte darüber liefern, ob eine Verunreinigung eher durch lokale Emission E oder durch advectiven Import in eine Region bedingt ist, und entsprechendes gilt für das Verhältnis von reaktivem Abbau und advektivem Export. Derartige Evaluationen sind beispielsweise für das Abwägen zwischen nationalen und internationalen Regelwerken relevant. (Siehe auch Abschn. 1.4.)

Ergänzend sind zwei vertikale, also auch für das globale System gegebene Austrittsmöglichkeiten zu erwähnen, die wie die Advektion als 'Pseudoreaktionen' erster Ordnung behandelt werden können [1.17]. Als Obergrenze evaluativer Systeme (Abb.1-1 und 1-4) wird normalerweise die am Temperaturminimum zwischen Troposphäre und Stratosphäre gelegene Tropopause (Abschn. 1.2.2) angesetzt. Der Stoffdurchtritt erfolgt nach komplizierten, überwiegend advectiven Mechanismen, die allen Spurengasen gemeinsam sind.

Im Hinblick darauf kann ihnen eine (globale) troposphärische Verweilzeit von etwa 60 Jahren zugeschrieben werden. Sie kommt für chemisch längerlebige Substanzen, wie z.B. Halogenkohlenwasserstoffe (FCKW's und FKW's [1.38]), zum Tragen. In der Stratosphäre mit ihrer wesentlich kurzweiligen UV-Einstrahlung und den um Größenordnungen höheren Konzentrationen an

radikalischen Oxidantien erfolgt dann ein wesentlich stärkerer Abbau als in der Troposphäre.

Der zweite Verlustmechanismus ist beim Übergang von Sedimenten in die Lithosphäre gegeben. Sie rechnet nicht mit dem evaluativen System, weil dabei 'begrabene' Stoffe den Transport- und Reaktionsprozessen entzogen werden. Der Grenzbereich kann in Seen um größenordnungsmäßig 1 mm pro Jahr nach oben wandern, und die zugehörigen Zeitkonstanten für den effektiven 'Austritt' liegen in der Größenordnung von 10 Jahren. Dies ist besonders für völlig persistente Verunreinigungen wie die Schwermetalle in Form ihrer schwerlöslichen Verbindungen ein wichtiger Mechanismus zur Elimination [1.17].

1.3.6 Gehemmter Stoffübergang und Fließgleichgewicht (Fall III)

Auch die Behandlung des Modellfalls III erfolgt in zwei Etappen, wobei in der zweiten auch advektive Beiträge zum internen Stoffaustausch des Systems einbezogen werden, die den im Fall II behandelten externen Beiträgen analog sind. Zuvor werden die nicht-advektiven Beiträge mit ihren Hemmungen, die auch für thermodynamische Gleichgewichtseinstellungen maßgeblich sind, erfaßt.

1.3.6.1 Hemmung des diffusiven Stoffübergangs

Das thermodynamische Verteilungsgleichgewicht mit einer einheitlichen Fugazität f_i , die in Abb.1-6 für zwei Nachbarphasen horizontal gestrichelt eingetragen ist, war für die stabile Substanz im geschlossenen System des Falles I ein früher oder später realisierbarer Endzustand, so wie sich für kommunizierende Röhren ein gemeinsamer Pegel einstellt. Eine Hemmung des Kommunizierens durch hohe Strömungswiderstände kann die Einstellung verzögern, ist aber auf den Endzustand selbst ohne Einfluß.

Letzteres gilt nicht mehr für ein Fließgleichgewicht, das sich bei zusätzlichem und unterschiedlichem Ein- und Ausstrom der Röhren einstellt. Im allgemeinen werden dann nicht gleiche Pegelstände resultieren, die dem Modellfall II entsprechen, sondern unterschiedliche wie im jetzt zu behandelnden Fall III mit verschiedenen Fugazitäten in den Kompartimenten. Zumindest sollte man die Stoffübergangswiderstände kennen, um ihre Rolle abschätzen und eine näherungsweise Realisierbarkeit des Falles II prüfen zu können. Der Stofftransport durch Advektion und Diffusion im Inneren der Kompartimente wird nach wie vor als ungehemmt betrachtet, da sie im evaluativen System als homogen gelten. Für die in Abb.1-6 gezeigte Situation mit den Fugazitäten $f_{i,X}$ und $f_{i,Y}$ im Inneren, d.h. im größten Teil der Kompartimente X und Y, ergibt sich für das erstere ein diffusiver Stoffübergangsbeitrag

$$\dot{n}_{d,X} = D_{Y/X} \cdot f_{i,Y} - D_{X/Y} \cdot f_{i,X} = D_{Y/X} \cdot (f_{i,Y} - f_{i,X}). \quad (1.41)$$

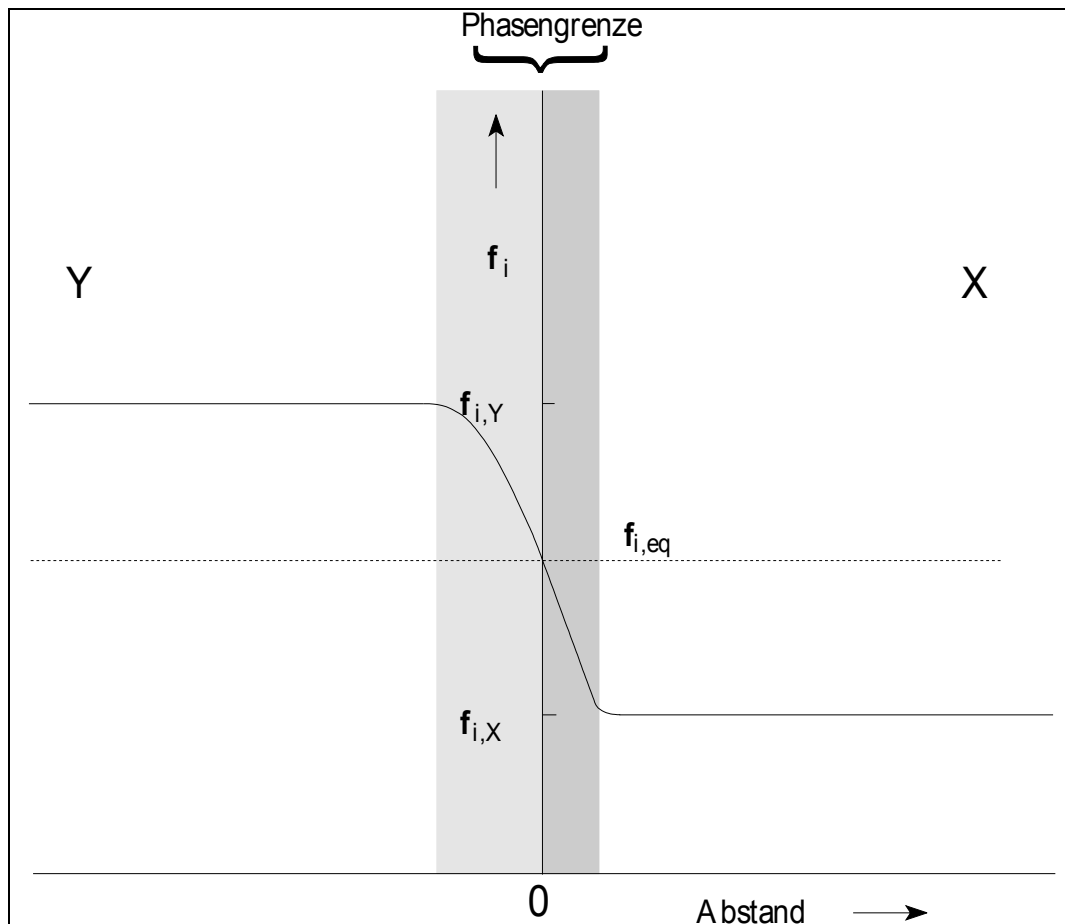


Abb.1-6 Ortsabhängigkeit der Fugazität f_i eines gelösten Stoffes i im schraffierten Grenzbereich zweier Kompartimente X und Y mit den Innenwerten $f_{i,X}$ und $f_{i,Y}$, gültig für den Modellfall III (und IV als Momentaufnahme). An der Grenzfläche selbst liegt lokales thermodynamisches Gleichgewicht mit $f_{i,eq}$ (vom engl. 'equilibrium') vor. Die gestrichelte Horizontale entspricht den einheitlichen Gleichgewichtswerten in den Modellfällen I und II

Für die beiden, einander entgegengerichteten Teilbeiträge (im Sinne der Doppelpfeile in Abb.1-4) gilt ein gemeinsamer, fugazitiver Stoffübergangskoeffizient $D_{Y/X} = D_{X/Y}$ als reziproker Stoffübergangswiderstand. Die Fugazitätsdifferenz, die der Spannung im elektrischen Fall entspricht, ist eine Triebkraft für den Stoffübergang. Im thermodynamischen Gleichgewicht des Gesamtsystems (bei

$f_{i,Y} = f_{i,X} = f_i$) ist sie verschwunden, während sie im Fließgleichgewicht endlich und konstant bleibt, bedingt durch zusätzliche Beiträge zur Bilanzgleichung.

Nur an der Grenze der Kompartimente stellt sich stets ein gemeinsames $f_i = f_{i,eq}$ ein, das der lokalen Gültigkeit des Nernstschen Verteilungssatzes mit $K_{Y/X} = [i]_{eq,Y} / [i]_{eq,X}$ entspricht. Hier liegt also ein Konzentrationssprung vor. In der traditionellen Konzentrationsdarstellung für den Stoffübergang können $[i]_Y$ und $[i]_X$ im allgemeinen nicht zu einer Triebkraft zusammengefaßt werden, weshalb die Fugazitätsdarstellung den Vorzug verdient.

Der Gesamtwiderstand $1/D_{Y/X}$ besteht aus zwei seriellen Teilen in den Randzonen des jeweiligen Kompartiments, die zum Inneren hin nur willkürlich abgrenzbar sind. In Abb.1-6 wurden sie schraffiert angedeutet. - Vereinfachungen ergeben sich, wenn der Widerstand in *einem* der Kompartimente, z.B. in X, dominiert, so daß $f_{i,Y} \approx f_{i,eq}$ ist und nahezu die gesamte Änderung von f_i in der dominierenden X-Randzone erfolgt.

Das wichtigste Beispiel ist der Übergang Luft/Wasser für Sauerstoff, Methan und andere gesättigte Kohlenwasserstoffe sowie für weitere Substanzen mit Verteilungskoeffizienten $K_{L/W} > 1$. Ihre Gleichgewichtskonzentration ist in der Luft höher als im Wasser, dessen Übergangswiderstand dann dominiert [1.17, 1.18]. Für Sauerstoff ergibt sich mit Gl.(1.41) nach Umrechnung der Fugazitäten auf wasserseitige Konzentrationen:

$$\dot{n}_{d,W} = \frac{D_{L/W}}{Z_W} \left([O_2]_{eq,W} - [O_2]_W \right) = V_W \frac{d[O_2]_W}{dt}. \quad (1.42)$$

Das zweite Gleichheitszeichen gilt für den einfachsten Fall, daß keine weiteren Prozesse (z.B. Reaktionen) mit Beiträgen zur Bilanzgleichung auftreten. Der Luftraum ist speziell für den Sauerstoff ein 'unerschöpfliches Reservoir' (Abschn.1.3.3), so daß als weitere Vereinfachung eine konstante Sättigungskonzentration $[O_2]_{eq,W}$ gegeben ist. Es gilt:

$$\begin{aligned} \frac{d[O_2]_W}{dt} &= k_t \cdot \left([O_2]_{eq,W} - [O_2]_W \right); \\ k_t &= \frac{D_{L/W}}{Z_W V_W} = \frac{1}{T_{d,W}}. \end{aligned} \quad (1.42a)$$

Die Differenz in der Klammer wird als Sauerstoff-Defizit bezeichnet. Dessen Abnahme verläuft, wenn sie allein durch Sauerstoff-Übergang aus der Luft erfolgt, exponentiell mit der Zeitkonstanten $T_{d,W}$. Ihr reziproker Wert, der Stoffübergangs- oder *Stofftransferkoeffizient* k_t für O_2 , wird als *Wiederbelüftungskoeffizient*

bezeichnet. Er spielt für die Beschreibung von Sauerstoffbilanzen aquatischer Systeme eine Schlüsselrolle und kann beispielsweise bei der Abwasserreinigung, an Flußwehren oder in Aquarien manipuliert (vergrößert) werden, um den Sauerstoffbedarf für biotische Abbauprozesse oder für Fische zu decken.

Der Wiederbelüftungskoeffizient ist ein Beispiel für einen volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten, wie er in der traditionellen Konzentrationsdarstellung besonders bei Beteiligung disperser Phasen (z.B. Luftblasen) mit schwer bestimmbarer Oberfläche verwendet wird. In einfacheren Situationen mit kompakten Phasen liegen planare Übergangsflächen einer Ausdehnung A vor, die anstelle des Volumens der Empfängerphase (hier V_W) im Zusammenhang mit flächenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten einzusetzen ist [1.40].

Der einfache Fall, daß Fugazität und Konzentration in einem der beiden Kompartimente durch den Stoffübergang praktisch nicht geändert werden, kann - wie für den Sauerstoff - auch für Spurenstoffe eintreten, wenn die beiden Volumina sehr verschieden sind. Das gilt beispielsweise für ein aquatisches System mit Lebewesen F . Deren Aufnahme einer Verunreinigung i aus dem Wasser bei der Annäherung an ein Biokonzentrationsgleichgewicht (Abschn. 1.3.4) kann näherungsweise beschrieben werden durch:

$$\dot{n}_{d,F} = D_{W/F} (f_{i,W} - f_{i,F}) \quad (1.43)$$

mit konstantem $f_{i,W}$. Als Zeitkonstante ergibt sich analog zum vorigen Beispiel mit $T_{d,W}$ in Gl. (1.42a):

$$T_{d,F} = Z_F \cdot T_{d,W} = \frac{Z_F \cdot V_F}{D_{W/F}} \quad (1.43a)$$

Bei Fischen wird dabei die Verunreinigung hauptsächlich wie der Sauerstoff über die Kiemen ausgetauscht [1.41]. Die Exkretion aus dem Darm ist demgegenüber zu vernachlässigen, solange die Nahrung schadstofffrei ist, was für Gl.(1.43) vorausgesetzt wurde. Dies läßt sich praktisch nur unter Laborbedingungen realisieren. Anderenfalls ist der Endzustand nicht das durch den Biokonzentrationsfaktor beschriebene thermodynamische, sondern ein Fließgleichgewicht (s. Abschn. 1.3.6.2).

Fließgleichgewichte können in Organismen auch aus dem Auftreten metabolischer Abbauprozesse der Verunreinigungen resultieren. Im einfachsten Fall tritt ein chemischer Verbrauchsbeitrag erster Ordnung ($-D_{v,F} f_{i,F}$) in Gleichung (1.43) hinzu. Die Verunreinigungsfugazität $f_{i,F}$ bleibt dann unterhalb des Gleichgewichtswertes $f_{i,W}$.

Eine weitere Ergänzung dieser Bilanzgleichung, die für ein konstantes Volumen V_F aufgestellt wurde, ist bei Volumenzunahme durch Wachstum der Organismen mit Verdünnung des Schadstoffs erforderlich. Dabei kann sich ein Fließgleichgewicht nur annähernd einstellen [1.17].

Im Unterschied zum vorigen Modellfall II ist die Bilanzgleichung jetzt wegen der Hemmung der Stoffübergangsprozesse für jedes Kompartiment X einzeln aufzustellen. Wird sein separater Emissionsbeitrag E_X mit dem advektiven Zustrom aus Gl.(1.38) zu einem externen Inputstrom I_X zusammengefaßt, so ergibt sich zusammen mit dem effektiven Verlustbeitrag aus Gl.(1.39) im Fließgleichgewicht:

$$I_X = E_X + [i]_{z,X} \cdot S_X = \frac{f_{i,X} \cdot V_X}{T_{ef,X}} + \sum_Y D_{Y/X} (f_{i,X} - f_{i,Y}). \quad (1.44)$$

Die Summe erstreckt sich über diejenigen Kompartimente Y, mit denen das bilanzierte Kompartiment X den Schadstoff austauscht. Für jede der gesuchten Fugazitäten $f_{i,X}$ gibt es eine solche Bilanzgleichung, womit ihre Berechnung erfolgen kann. Zur Lösung der Gleichungssysteme durch Matrixinversion ist spezielle Software verfügbar [1.17]. - Im Simulationsbeispiel zu Abb.1-5 wurde nur für das Wasser ein externer Input als Emission ($E_W = I_W = I$) vorgesehen, so daß die Verunreinigungsfugazität $f_{i,W}$ am höchsten liegt.

1.3.6.2 Einbeziehung nicht-diffusiver Stoffübergänge in den Modellfall III

Da jetzt Fugazitätsunterschiede zwischen den Kompartimenten vorliegen, können von Strömungen getragene, also advektive Stoffübergangsprozesse *innerhalb* des Systems hinzukommen, beispielsweise für Bodenverunreinigungen über Sickerwasser und Fließgewässer ins Meer. Die tragenden Materieströme finden unabhängig vom Verunreinigungsgehalt und nur einseitig von einem Kompartiment in ein anderes statt, im Unterschied zum stets zweiseitigen diffusiven Stoffübergang aus Gleichung (1.41) mit den diffusiven Koeffizienten $D_{Y/X} = D_{X/Y}$.

Üblicherweise werden die gleichen Symbole für advektive Transportkoeffizienten verwendet, obgleich diese gänzlich andere Transportmechanismen erfassen und für die Richtungen Y/X und X/Y voneinander verschieden sind, falls überhaupt beide vorkommen. Letzteres kann beispielsweise in Gewässern mit Sedimentation von Partikeln und ihrer Resuspendierung durch Wiederaufwirbeln auftreten. Allgemein ergeben sich Beiträge

$$D_{Y/X} f_{i,Y} \quad \text{bzw.} \quad - D_{Y/X} f_{i,Y} \quad (1.45)$$

zur Gesamtänderung \dot{n}_X der Verunreinigungsmenge im Kompartiment X aus der systeminternen Advektion. Sie entsprechen den externen Zu- bzw. Ausstrombei-

trägen aus Gl.(1.38) bzw. (1.36), also Produkten aus Konzentrationen $[i]$ und Volumenströmen S des tragenden Mediums.

Weitere, wichtige Beispiele sind die trockene und die nasse Deposition von *Aerosolen*. Bei der letzteren unterscheidet man zwischen dem Ausregnen nach Tropfen- und Wolkenbildung mit den Partikeln (als Keimen) und

dem Auswaschen durch fallende Regentropfen.

Beides kann analog für molekular in der Luft und dann im Regenwasser gelöste Stoffe eintreten.

Auch die Aufnahme von Schadstoffen durch Organismen mit verunreinigter Nahrung sowie ihre Ausscheidung bei der Exkretion können wie Advektionsprozesse behandelt werden. Es sind zwar diffusive Stoffübergänge (durch die Darmwand) mitbeteiligt, aber der wesentliche Unterschied zum diffusiven Biokonzentrationsprozeß besteht darin, daß die Gesamtwiderstände als reziproke Transportkoeffizienten für die beiden Richtungen (mit unterschiedlicher Advektion zum und vom Kompartiment) verschieden sind.

Durch die Aufnahme des Schadstoffs mit der Nahrung kann es zu einer Anreicherung kommen, die über das thermodynamische Gleichgewicht der Organismen mit dem umgebenden Medium, d.h. im Wasser über den Biokonzentrationsbeitrag hinausgeht. Man spricht dabei von *Biomagnifikation*, mit der *Bioakkumulation* als dem *Oberbegriff* aus Abschnitt 1.3.4.

Eine Magnifikation bedeutet, daß die Schadstoff-Fugazität im Substrat größer als in der Umgebung ist, also für das aquatische System:

$$f_{i,F} > f_{i,W} \quad . \quad (1.45a)$$

Damit kehrt sich das Vorzeichen des Stoffübergangs durch den Atmungstrakt in Gl. (1.43) gegenüber dem im vorigen Abschnitt betrachteten Fall um. Der mit der Nahrung aufgenommen Schadstoff wird also teilweise über die Kiemen wieder abgegeben. Dabei muß die Gleichgewichtseinstellung aber für das Auftreten einer Biomagnifikation hinreichend gehemmt sein, was nur bei relativ großen Verteilungskoeffizienten eintritt (etwa ab $K_{O/W} = 10^5$ [1.41]). - Die durch schrittweise Biomagnifikation ansteigende Schadstoffakkumulation *in Nahrungsketten* wird als *ökologische* Magnifikation bezeichnet und für einen Fließgleichgewichtsfall im Abschnitt 2.3 betrachtet.

Alternative Erklärungsvorschläge für das vielfach beobachtete Ansteigen der Bioakkumulationsfaktoren in Nahrungsketten liegen in der Annahme eines Anstiegs der artspezifischen Lipidanteile und damit der Octanol-Äquivalente für die Gleichgewichtseinstellung. (Diese wurden hier mit MACKAY nach Gl. (1.23) als konstant betrachtet.) Eine solche Auffassung der Akkumulations- als Biokonzentrationsfaktoren wäre in aquatischen Systemen nach dem oben

Gesagten am ehesten bei kleinem $K_{O/W}$ anzuwenden, bei dem allerdings die Akkumulation weniger ausgeprägt ist.

Im übrigen ist bei extrem großen Verteilungskoeffizienten (etwa ab $K_{O/W} = 10^7$) eine Wiederabnahme der Bioakkumulation in Fischen beobachtet worden, die mit der Überschreitung eines kritischen Stoffübergangswiderstandes der Darmwände für den Schadstoff erklärt werden kann ([1.17], vgl. auch [1.41]).

Im Unterschied zu den aquatischen wird für terrestrische Nahrungsketten und für Raubvögel, die sich von Fischen ernähren, die ökologische Magnifikation kaum noch angezweifelt. Jedoch stehen quantitative, verallgemeinerungsfähige Interpretationen und Vorhersagen dieser komplizierten Phänomene bisher aus, obgleich sie besonders auch für die menschliche Ernährung wesentlich sind.

Für eine vervollständigte Behandlung des Falles III kommen auf der rechten Seite der Bilanzgleichung (1.44) für jedes Kompartiment X die Summen nichtdiffusiver Stoffübergangsbeiträge aus Gleichung (1.45) hinzu. Es ergibt sich, auch als Grundlage für den nächsten Abschnitt:

$$\begin{aligned} V_X \frac{d[i]_X}{dt} &= V_X \cdot Z_X \frac{df_{i,X}}{dt} \\ &= I_X + \sum_Y D_{Y/X} f_{i,Y} - f_{i,X} \left(\frac{Z_X V_X}{T_{ef,X}} + \sum_Y D_{X/Y} \right) \end{aligned} \quad (1.46)$$

$$= 0. \quad (1.46a)$$

Das letzte Gleichheitszeichen gilt für das Fließgleichgewicht im allgemeinen Fall III. In der darüberstehenden Zeile enthalten die beiden ersten Summanden die Einträge durch Emission, Advektion und Diffusion. Ihnen stehen im Produkt aus $f_{i,X}$ und der Klammer die Verluste durch Reaktion, Advektion und Diffusion gegenüber.

Wie z.B. mit Gleichung (1.42a) gezeigt wurde, sind die D-Werte über $D = Z \cdot V / T$ mit Zeitkonstanten T als 'Widerständen' verknüpft, was die vergleichende Diskussion der Beiträge erleichtert. - Für Langzeitstudien sind zusätzlich die externen Verluste von Spurenstoffen an die Stratosphäre und die Lithosphäre, die am Ende des Abschnitts 1.3.5 diskutiert wurden, zu berücksichtigen.

1.3.7 Nichtgleichgewicht im Fall IV und Schlußbetrachtung zum evaluativen Modellansatz

Das dynamische Verhalten der Konzentrationen im evaluativen System ergibt sich durch numerische Integration seiner Bilanzgleichungen (1.46), wobei die externen Inputströme I_X aus Emission und Advektion im allgemeinen Fall IV zeitabhängig

sind. Demgegenüber ist in Abb.1-5 (links) vom Zeitpunkt $t = 0$ an für das Wasser ein konstanter Emissionsstrom $E_W = I_W = I$ vorgesehen, so daß nach hinreichend langer Zeit der Fließgleichgewichtsfall III (aus Abschn. 1.3.6.1) erreicht wird.

Ob diese Zeit hinreichend kurz ist, um in einer gegebenen Situation die Annahme des Falls III zu rechtfertigen, kann oft schon ohne vollständige Berechnung der Zeitverläufe durch Schätzung anhand ungefährender D -Werte und Zeitkonstanten beurteilt werden, die stets vorzunehmen ist. Entsprechendes gilt für die Prüfung der Berechtigung, einen Übergang vom Nichtgleichgewicht zum noch einfacheren Fließgleichgewichtsfall II mit ungehemmtem Stoffaustausch zwischen allen Kompartimenten anzunehmen.

Wird die für die Konzentrationsverläufe in Abb.1-5 angenommene Emission wieder ausgeschaltet, so klingen sie innerhalb von Zeiträumen ab, die denen für das Anklingen vergleichbar sind, was die Bedeutung von Abschätzungen unterstreicht. Die den Zeitkonstanten exponentieller Verläufe entsprechenden Zeiträume, die sich bei *nichtexponentiellem* An- oder Abklingen auf einen bestimmten Bruchteil (z.B. 90 oder 10%) der Fließgleichgewichtswerte ergeben, werden als *An-* oder *Abklingzeiten* bezeichnet.

Sie sind auch für die Gesamtmenge n des Spurenstoffs im System angebar, entsprechend der Zeitkonstanten $T_{ef} = n / I$ aus Gl.(1.40) für den Fall II. Weiterhin können solche Zeitangaben auch auf gemittelte Konzentrationen n_X / V_X bezogen werden, wenn zur Betrachtung von Systemen mit ortsabhängiger Konzentration innerhalb der Umweltmedien X übergegangen wird, die dann keine (homogenen) Kompartimente im bisher verwendeten Sinn darstellen.

Dieser Schritt, bei dem die evaluative in Richtung auf die reale Umwelt verlassen wird, wurde bereits im Abschnitt 1.2.2 kurz erörtert. Im Zusammenhang mit der Ortsabhängigkeit von Emissionen und dem Ausbreitungsverhalten von Schadstoffen werden solche komplizierten Situationen nochmals im Abschnitt 1.4 betrachtet, aber ebenfalls ohne quantitative Ansätze, mit Ausnahme des medieninternen advektiven Transports.

Die Simulation ortsabhängiger Konzentrationen wird beim Zusammenwirken mehrerer Umweltmedien auch für denjenigen, der mit der Berechnung von Konzentrationsfeldern vertraut ist, sehr aufwendig [1.17, 1.42]. Instruktive Musterbeispiele bieten die 'gekoppelten Ozean-Atmosphäre-Modelle', die eine Schlüsselrolle für Nachweis und Vorhersage anthropogener Klimaänderungen durch CO_2 und andere Spurenstoffe spielen [1.38, 1.43].

Beispielsweise macht die Berücksichtigung der individuellen Höhen- bzw. Tiefenverteilung dieser Stoffe in der Atmosphäre bzw. im Ozean große Schwierigkeiten gegenüber ihrer Zusammenfassung im 'CO₂-Äquivalent' einfacherer Modelle für den Treibhauseffekt. Im Unterschied zu diesen Modellen erfolgt auch das Eindringen der Stoffe in die tieferen Ozeanschichten an verschiedenen Stellen unterschiedlich schnell. Besonders hohen Rechenaufwand

macht das rückwirkende Koppeln der beiden Teilmodelle für Atmosphäre und Ozean gegenüber der einfacheren Annahme eines gegenwärtigen Nernstschen Verteilungsgleichgewichts, mit der ein sogenannter 'Kaltstartfehler' verbunden ist. Angesichts solcher Schwierigkeiten kann jedes Ergebnis nur vorläufigen Charakter tragen. Um so wesentlicher ist die als 'summary for policymakers' formulierte Aussage:

"Mit 95prozentiger Wahrscheinlichkeit ist die beobachtete globale Erwärmung um 0,7 °C seit Beginn der Industrialisierung anthropogenen Ursprungs." [1.43]

Ein so großer personeller und finanzieller Aufwand, wie er zu diesem globalen Problem beim derzeitigen Stand der Rechentechnik notwendig ist, dürfte die Ausnahme bleiben. Er ist weder möglich noch angebracht, wenn es etwa darum geht, für die mannigfaltigen neu synthetisierten, potentiellen Industriechemikalien vor einer Zulassung zur Vermarktung die damit verbundenen Gefahren einer Exposition für Lebewesen abzuschätzen.

Für solche Zwecke sind einfachere *Expositionsmodelle*, die international als Entscheidungshilfe für die Regulation dienen können, in unterschiedlichen Varianten vorhanden [1.1, 1.44]. Sie werden ständig vermehrt und weiterentwickelt. Die hier vorgestellten, evaluativen Modellansätze nehmen dabei einen wichtigen Platz ein, z.B. im Rahmen von Testvorschriften der OECD (Organisation for Economic Cooperation and Development) auf der Basis eines 'Minimum Premarketing Set of Data' (MPD), die gegenwärtig wohl die breiteste Verwendung finden.

Häufig werden diese Varianten als 'die Fugazitätsmodelle' bezeichnet. Da aber das Fugazitätskonzept zunehmend auch für komplexere Realfälle Anwendung findet [1.18] und keineswegs an die speziellen, evaluativen Modellsysteme gebunden ist, die eine gemeinsame Basis der 'multimedialen' Modelle von MACKAY darstellen, ist deren Einordnung als *evaluative Modelle* [1.44] wohl treffender. Hier wurden sie auch aus didaktischen Gründen bevorzugt wegen ihrer gestaffelten Niveaus oder 'levels' [1.17] und ihrer Flexibilität, als Illustrationen zu dem allgemeinen Grundsatz: *"So einfach wie möglich und so komplex wie nötig"*.

Die Vereinfachung ist, besonders bei den beiden ersten Modellfällen, so weit getrieben, daß sie *Gedankenexperimenten*, wie sie z.B. in der Wärmelehre gebräuchlich sind, näher stehen als der Realität [1.45]. Auch für die Fälle III und IV, die mit ihren realistischeren Annahmen eher für praxisrelevante Aussagen herangezogen werden, ist ein direktes Falsifizieren oder Verifizieren (im Rahmen von Prüfvorschriften: Validieren) anhand realer Ökosysteme mit Freilanduntersuchungen weder vorgesehen noch möglich. Solche Untersuchungen sind jedoch eine wichtige Quelle für Stoff- und Kompartiment-Daten.

Zur Überprüfung abstrakter Modelle, von denen bisher stets die Rede war, können als *vergegenständlichte* Modelle sogenannte *Mikrokosmen* oder auch *Mesokosmen* für Labor- und Feldversuche herangezogen werden [1.17, 1.20], z.B. als aquatische Systeme in Laborbassins oder in künstlichen Teichen. Sie sind jedoch

natürlichen Systemen nur bedingt vergleichbar und für den terrestrischen Bereich noch weniger entwickelt.

Im übrigen ist die Erfassung der *Wirkung* von Stoffen auf Ökosysteme bei gegebener Exposition meist das größere Problem. Das gilt, wie hier vorwegnehmend gesagt sei, allgemein bei der Gefährlichkeitsabschätzung von Schadstoffen [1.46], so daß im Sinne der Ausgewogenheit des Aufwands eine nur grobe, vorläufige Abschätzung der Exposition gerechtfertigt sein kann.

1.3.8 Exposition und Persistenz

Im Nachgang zu den Modellbetrachtungen bietet es sich an, die wichtigen, aber nicht einheitlich verwendeten Begriffe 'Exposition' und 'Persistenz' mit ihren Quantifizierungen zu erläutern.

Unter der (externen) *Exposition* versteht man im allgemeinen einfacherweise die *Konzentration* eines verunreinigenden Spurenstoffs in den Umweltmedien, der Organismen ausgesetzt sind. Diese können den Stoff über unterschiedliche *Pfade* aufnehmen, wie den Atmungspfad, die Haut oder bei Pflanzen die Blätter und Wurzeln. Daraus resultiert die *Bioverfügbarkeit* am möglichen Wirkort, bei der von der *inneren* als einer besonderen Exposition gesprochen wird [1.20]. Dies leitet bereits von der Expositions- zur Wirkungsanalyse über (s. Abschn. 1.4.3).

Besondere Verhältnisse liegen für Konsumenten bei der Verunreinigungsaufnahme mit ihrer organischen Nahrung vor, die im Abschnitt 1.3.6.2 formal analog zum advektiven Stoffübergang zwischen Umweltmedien betrachtet wurde. Sie kann ebenfalls als Folge einer (externen) Exposition aufgefaßt werden. Eine resultierende Bioakkumulation, besonders auch ihre Verstärkung in Nahrungsketten, wird meist bereits zu den Wirkungen gezählt, da stets mit schädlichen Langzeiteffekten zu rechnen ist [1.25].

Manchmal wird die Expositionsdauer in einem Umweltmedium mit der Konzentration, die dann als Expositionshöhe zu bezeichnen ist, multiplikativ zu einer undefinierten Exposition zusammengenommen [1.47], was aus dem jeweiligen Zusammenhang eindeutig hervorgehen sollte.

Die Expositionsdauer hängt mit der *Persistenz*, einem besonders facettenreichen Phänomen [1.17, 1.20], zusammen. Ohne daß ein exaktes Maß dafür existiert, wird doch stets die Möglichkeit von *Relativangaben* vorausgesetzt, wobei die Lebensdauer (oder die entsprechende, nichtexponentielle Abklingdauer) aus den vorangegangenen Betrachtungen als relatives Maß für die Diskussion unterschiedlicher 'Persistenzen' dienen kann.

Unter der *Gesamtpersistenz* ist die Beständigkeit von Chemikalien in der Umwelt zu verstehen, entsprechend der chemischen Gesamtlebensdauer in großem Maßstab, bis hin zum globalen System. Bei der Persistenz in einzelnen Umweltmedien kann an deren Stelle eine effektive Lebensdauer treten, die zusammen mit der chemischen Lebensdauer eine physikalische Verweilzeit als Komponente enthält,

wie in Gleichung (1.37). In solchen Systemen könnte also auch für chemisch stabile Verbindungen, wie z.B. Schwermetallsalze, eine begrenzte Persistenz resultieren.

Jedoch wird der Begriff vorwiegend für die chemische Beständigkeit und praktisch ausschließlich auf *organische* Verbindungen angewandt. Dabei gilt die Persistenz für solche Verbindungen zusammen mit eventuellen organischen Zwischenprodukten ihres unvollständigen Abbaus (Abschn.1.3.5.1), und zwar bis zum Totalabbau unter Mineralisierung. Im übrigen hängt sie stark von den Umweltbedingungen ab, im Unterschied zur nicht beeinflussbaren Lebensdauer radioaktiver Nuklide.

Wesentlich ist die Unterscheidung zwischen unerwünschter und erwünschter, d.h. beabsichtigter Persistenz. Bei den Chlorkohlenwasserstoffen als Pestizide, für die der Begriff zuerst angewendet wurde, ist die Persistenz weit höher als die optimale Anwendungsdauer, also in dieser Höhe unerwünscht. Das klassische Beispiel für solche Schädlingsbekämpfungsmittel ist das DDT (Abschn. 2.1.3.2), das in den Industrieländern seit langem verboten ist, aber in seiner Konzentration nur langsam abklingt [1.18].

Eine optimale Persistenz ist beispielsweise auch für die Tenside in Waschmitteln anzustreben, die nur kurze Zeit wirken und dann vollständig abgebaut werden sollen. Bei einer Lagerung bis zur Anwendung sollen natürlich alle Materialien stabil bleiben. Zugesezte Stabilisatoren für Chemikalien sind oft, wie auch bei Anstrichen oder Kunststoffen im Bausektor, ausdrücklich gegen Umwelteinflüsse gerichtet, was die Entsorgungsprobleme verstärken kann.

Bei Schadstoffen, deren Eintrag in die Umwelt unbeabsichtigt erfolgt, ist eine hohe Persistenz selbstverständlich unerwünscht. Vorgelagert ist aber das Problem der rechtzeitigen Erkennung des Schadstoffcharakters. Beispielsweise blieb er bei den Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) mit ihrer herausragenden Stabilität selbst nach Beginn des technischen Einsatzes jahrzehntelang unerkannt, ehe man an eine stratosphärische Wirkung dachte und sie dann auch bald fand [1.26]. Danach ging zwar die Anwendung als Aerosol-Treibgas stark zurück, die Gesamtproduktion aber zunächst nicht. Zwischenzeitlich wurde der Einsatz zum Aufschäumen von Kunststoffen für die Wärmedämmung verstärkt, also auch die Persistenz in dieser Materialkombination. Daran haben nachfolgende Generationen noch zu tragen, obwohl inzwischen in vielen Ländern die Produktionen eingestellt und besondere Entsorgungsmöglichkeiten geschaffen wurden.

Bei Motor- und Hydraulikölen aus Kohlenwasserstoffen steht die hohe Stabilität gegen Temperatur- und Druckbeanspruchung im geschlossenen technischen Anwendungssystem auch ihrem biologischen Abbau entgegen, so daß die Persistenz solcher Mineralöle hoch ist. Deshalb sollte man verstärkt zu den anwendungstechnisch gleichwertigen, aber leichter abbaubaren Ölen pflanzlicher Herkunft übergehen, die im land- und forsttechnischen Bereich zur Minderung der Bodenverunreinigungsgefahr bereits viel verwendet werden.

Die Relativierung, die sich bei der Diskussion der Persistenz als Beständigkeit unter Umweltbedingungen ergibt, bedeutet - wie die Beispiele gezeigt haben - zugleich eine gewisse Vertiefung von Aussagen zur Nützlichkeit und Schädlichkeit anthropogener Stoffe, die sich nicht verabsolutieren lassen und historischen Verschiebungen unterliegen.

1.3.9 Umweltchemikalien, Xenobiotika, Umweltschadstoffe

Umweltchemikalien hat z.B. die Regierung der Bundesrepublik Deutschland 1971 in einem Umweltprogramm [1.48] definiert als chemische Stoffe, *"die durch menschliches Zutun in die Umwelt gebracht werden und in Mengen oder Konzentrationen auftreten können, die geeignet sind, Lebewesen, insbesondere den Menschen, zu gefährden"*.

Dies entspricht den eher negativen 'Umwelt'-Assoziationen aus der Einleitung (S.13) und dient auch heute noch als Begriffsbestimmung [1.49]. Ohne Aussage über eine Schadwirkung werden Chemikalien, die ausschließlich synthetisch gewonnen werden und nicht ausnahmsweise auch natürlich vorkommen, als Xenobiotika bezeichnet, d.h. als Fremdstoffe in der (belebten) Umwelt.

Der *xenobiotische* oder Fremdstoff-Charakter kann unterschiedlich stark ausgeprägt sein [1.20], von naturnahen Aroma- oder Wirkstoffen bis zu hochchlorierten Kohlenwasserstoffen wie dem oben erwähnten DDT. Deren hohe Persistenz ist Ausdruck ihrer besonderen Stabilität auch gegenüber dem biotischen Abbau, die bei chlororganischen Verbindungen die Regel ist. Zu diesen Verbindungen gehören die meistdiskutierten xenobiotischen Umweltchemikalien (s. Abschn. 2.1), wobei die intensiviertere Forschung auch eine wachsende Zahl halogenorganischer Naturstoffe entdeckt [1.50].

Ist ein umweltschädigender Charakter von vornherein gegeben oder soll er als potentiell betont werden, so ist die Bezeichnung *'Umweltschadstoff'* am umfassendsten. Außer industriell erzeugten Stoffen als Umweltchemikalien gehören dazu vor allem auch die mengenmäßig dominierenden, gasförmigen Schadstoffe aus Energieerzeugung und Verkehr. Dabei kommen z.B. die besonders wichtigen Oxide des Stickstoffs und des Schwefels auch natürlich vor, gehören also nicht zu den Xenobiotika. - In diesem Sinne wird der Schadstoffbegriff auch im folgenden verwendet.

Zusammen mit physikalischen Umweltbelastungen, wie Lärm, Wärme oder ionisierender Strahlung, gehören die Schadstoffe zu den *Noxen* oder Schadfaktoren [1.3]. Als stoffliche oder chemische Noxen bilden sie den weitaus größten Teil aller Umweltlasten [0.4]. Dabei ist zu unterscheiden zwischen Giftstoffen und nichttoxischen Stoffen wie den Fluorchlorkohlenwasserstoffen, die zerstörend auf Ozon und verstärkend auf den Treibhauseffekt wirken, indem sie die globale Strahlungsbilanz stören. Eine Gegenüberstellung solcher Stoffgruppen folgt im Abschnitt 1.4.2.

1.4 Ergänzungen und Ausblicke zu Eintrag und Umweltverhalten von Schadstoffen

1.4.1 Emission und Ausbreitung von Schadstoffen

Nachdem die Emissionsbeiträge zu den evaluativen Stoffbilanzen bisher nur nach Kompartimenten unterschieden wurden (ab Modellfall III, z.B. für die Atmosphäre in Abb.1-4), ist als ein weiterer Aspekt die räumliche Verteilung der Emissionsorte für die Umweltmedien zu betrachten. Sie werden auch als Emissionsquellen bezeichnet, im Unterschied zu 'inneren Quellen' für reaktive Bildungsbeiträge der Bilanzen. Die letzteren sind in dem besonders für die Atmosphäre gebräuchlichen Schema

Emission / Transmission, Transformation / Immission

einer Transformation zugeordnet, die im Zuge der Ausbreitung durch Transmission zu einem zusätzlichen Schadstoff führt, beispielsweise zu Ozon im Smog. - Die für die Immission maßgebende Konzentration 'vor Ort' ist die Exposition.

Die Verteilung der Emissionen, das *Emissionsmuster*, liegt zwischen punktförmigen und völlig diffusen Quellen als Extremen. Punktquellen entsprechen etwa Schornsteinen oder Abwassereinleitern singulärer Produktionsstätten, während z.B. die Quellen der Verkehrsabgase vorzugsweise entlang der linienförmigen Verkehrswege verteilt sind. Völlige Gleichmäßigkeit wird beispielsweise bei der großräumigen Ausbringung von Pestiziden aus der Luft angestrebt.

Damit sind die von Fall zu Fall unterschiedlichen Probleme der räumlichen Emissionsanalyse angedeutet, die mit den im Abschnitt 1.3.7 allein betrachteten, zeitlichen Emissionsverläufen zu Emissions- oder Freisetzungsszenarien zusammenzuführen ist. Bei Industriechemikalien ist die *Produktionshöhe* und, darauf aufbauend, das *Anwendungsmuster* zu erfassen, d.h. die quantitative Verteilung der Einsatzbereiche von Chemikalien im Endverbrauch in Haushalt, Landwirtschaft, Industrie etc. Beim Fehlen weiterer stoffspezifischer Daten muß

auf Schätzungen zur provisorischen Expositionsanalyse zurückgegriffen werden, die lediglich auf Produktionshöhe und Anwendungsmuster basieren [1.1, 1.20]. Im Anschluß an die Betrachtung der Schadstoffausbreitung zwischen den Kompartimenten wurde im Abschnitt 1.3.7 auf die Schwierigkeiten weiterführender, raumzeitlicher Konzentrationsfeldberechnungen innerhalb der Umweltmedien hingewiesen. Es gibt jedoch auch für das Ausbreitungsverhalten hilfreiche Abschätzungsmöglichkeiten.

Dazu werden die von Strömen S (Volumen / Zeit) der Medien getragenen, *advektiven Stoffströme* ($\dot{n}_a = [i] S$) betrachtet. Sie wurden bereits mit Gl.(1.36) für den externen Austausch von kompartimentierten Umweltsystemen eingeführt und werden auch *medienintern* wirksam, sobald Konzentrationsunterschiede vorliegen. Sie bewirken die Transmission, besonders auch über größere Strecken als sogenannten *geographischen* Transport [1.20].

Die bei Konzentrationsgradienten ebenfalls auftretende, molekulare Diffusion wird nur über kurze Transportstrecken wirksam und vermindert diese Gradienten, ebenso wie die turbulente Diffusion und die mechanische Dispersion [1.19, 1.20]. Diese tritt beispielsweise im bewegten Porenwasser von Böden infolge unterschiedlicher Strömungsgeschwindigkeit einzelner Wasservolumina auf. Sie kann formal analog wie die Diffusion behandelt werden. Der summarische Effekt wird als fluiddynamische Dispersion oder einfach als Dispersion bezeichnet, wobei sich der Dispersionskoeffizient additiv aus dem molekularen und dem turbulenten Diffusionskoeffizienten sowie dem mechanischen Dispersionskoeffizienten zusammensetzt.

In einem modifizierten und allgemeineren, nicht quantifizierten Sinne versteht man unter der Dispersion von Stoffen in der Umwelt ihre Ausbreitung, einschließlich der advektiven Beiträge und der Verteilung auf die verschiedenen Umweltmedien [1.1, 1.46]. Über größere Distanzen überwiegt dabei der advektive Transport in Luft und Wasser.

Neben dem geographischen ist der gelegentlich auftretende, biotische Transport durch Lebewesen, z.B. mit angereicherten Schadstoffen, zu nennen [1.20]. Eine größere Rolle spielt der Transport durch menschliche Tätigkeit, besonders für wirtschaftlich bedeutende Materialien. Durch die weitgehende Trennung von Ressourcengewinnungs- und Verbrauchsstandorten kommt es zu gewaltigen Stoffströmen. Diese werden im Enquete-Bericht [0.4] am Beispiel des Futtermitteltransports aus aller Welt in die EU [1.51] als dramatisches Beispiel für das globale Ungleichgewicht bei der Nutzung erneuerbarer Ressourcen charakterisiert. Die Stoffe enden größtenteils als umweltbelastende Abfälle im Klärschlamm, der kaum in den natürlichen Kreislauf zurückgeführt werden kann, u.a. wegen Verunreinigungen durch ebenfalls aus aller Welt importierte Schwermetalle.

Im Hinblick auf den advektiven Schadstofftransport sind im doppeltlogarithmischen Diagramm der Abbildung 1-7 zwei Geraden mit der Steigung Eins eingetragen. Sie entsprechen typischen Größenordnungen der horizontalen Strömungsgeschwindigkeit, d.h. des Volumenstroms S pro Strömungsquerschnitt, in der *Atmosphäre (ausgezogen)* und im *Grundwasser (gestrichelt)*. Zwischen diesen Größenordnungen liegen die Fließgeschwindigkeiten in Flüssen und Meeren [1.52]. Die gestrichelte Gerade kann beim Stofftransport im Grundwasserleiter oder im Boden deutlich unterschritten werden, wenn er gegenüber der Fließgeschwindigkeit des Porenwassers durch eine Folge von Sorptions- und Desorptionsschritten an den festen Bodenbestandteilen verzögert wird [1.19, 1.54].

Diese pauschalen Aussagen zum innermedialen Transport werden nun für umfassendere Betrachtungen unter Einbeziehung des chemischen Transformations-Verhaltens genutzt.

1.4.2 Raum- und Zeithorizonte bei Umweltproblemen

Unter der horizontalen Skala in Abbildung 1-7 (oben) sind zwei Gruppen atmosphärischer Schadstoffe mit den Bereichen ihrer effektiven Verweilzeiten eingetragen. Diese sind im einfachsten Fall durch die effektiven Lebensdauern aus Gleichung (1.37) gegeben, gelten aber auch für nichtexponentielles Abklingverhalten (s. Abschn. 1.3.7). Die advektiven Komponenten können im allgemeinen Sinne des Abschnitts 1.3.6 beispielsweise in der Atmosphäre durch Auswaschen mit dem Regen auftreten. Zusätzlich sind diffusive Stoffübergänge z.B. ins Meer zu berücksichtigen.

Oben an der Skala sind schraffiert zwei weitere Zeitintervalle als Durchmischungszeiten in der Troposphäre angegeben, die aufgrund meteorologischer Experimente mit radioaktiven, aber hinreichend langlebigen Gasen abgeschätzt wurden [1.53]. Danach beträgt die innerhemisphärische Durchmischungszeit, die zur gleichmäßigen Verteilung eines lokal emittierten Stoffes über der Nord- *oder* der Südhalbkugel erforderlich ist, 1 bis 2 Monate. Wegen einer äquatorial trennenden Luftzone, der sogenannten innertropischen Konvergenzzone, ist die interhemisphärische Durchmischungszeit um mehr als eine Größenordnung länger.

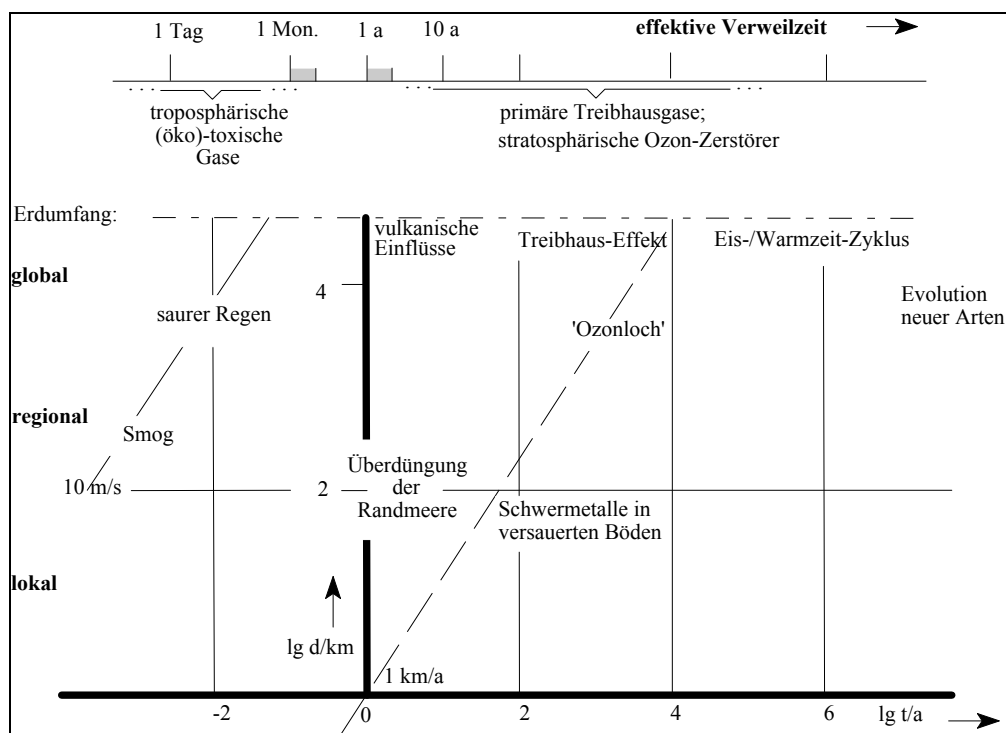


Abb.1-7 Zu Raum- und Zeithorizonten bei Umwelt- und Klimaproblemen.

Oben: Logarithmische Zeitskala mit den Bereichen effektiver Verweilzeiten von Schadgasen in der Atmosphäre. In den beiden schraffierten Skalenbereichen liegen die innerhemisphärischen bzw. interhemisphärischen Durchmischungszeiten von 1 bis 2 Monaten bzw. 1 bis 2 Jahren in der Troposphäre [1.53].

Unten: Logarithmische Raum-Zeit-Darstellung charakteristischer Distanzen d (in km) und Zeiten t (in Jahren) der eingetragenen Phänomene und Prozesse (nach GRASSL [1.52], modifiziert). Die gestrichelte Diagonale bzw. die dazu parallele, ausgezogene Gerade gelten für die dargestellten Horizontalgeschwindigkeiten (d/t), die in Böden bzw. in der Troposphäre auftreten können. (Dazwischen würden parallele Geraden für Transportstrecken d als Funktion der Zeit t im Strömungsbereich der Hydrosphäre liegen.)

Es erscheint plausibel, daß der Erdumfang (an der Obergrenze des Diagramms) von der ausgezogenen Geraden für die typische Windgeschwindigkeit von 10 m/s noch unterhalb der innerhemisphärischen Durchmischungszeit erreicht wird.

Im folgenden werden die *verbale Einträge* in das Diagramm der Abb.1-7 behandelt. Allgemein geht es bei einer derartigen Darstellung um ein 'Entzerren' der Raum- und Zeitskalen anthropogener und natürlicher Phänomene als einen ersten Schritt für die Herleitung von Handlungsempfehlungen. Dazu sei auf die zu-

grunde liegenden Ausführungen von GRASSL [1.38, 1.52] verwiesen, besonders auch wegen vertiefender Aussagen zu den bekannten klimatischen Konsequenzen, die hier nicht ausgebreitet werden können. Handlungsempfehlungen basieren selbstverständlich auf unvollständigen Erkenntnisständen. Sie sind jedoch selten zu früh, dagegen oft später als sachlich möglich befolgt worden, wobei internationale Raum- und Verantwortungshorizonte eine besondere Rolle spielen.

Die für die Troposphäre wichtigsten toxischen und ökotoxischen, d.h. für Menschen und für Ökosysteme schädlichen Stoffe, die Oxide des Stickstoffs und des Schwefels, führen unter anderem zum Auftreten des *sauren Regens*. Bis dahin werden sie vom Wind im Mittel einige 10^3 km weit getragen, entsprechend der ausgezogenen Geraden bei effektiven Verweilzeiten von reichlich einem Tag. Damit handelt es sich um ein überregionales, beispielsweise bilaterales Umweltproblem, wie es von den schwedischen Gewässerschäden und Bodenbelastungen als Folge britischer oder deutscher Emissionen bekannt ist.

Weniger weitreichend sind die heute vor allem durch Kraftfahrzeugabgase verursachten *Smog*-Phänomene, für die neben den oxidischen Gasen auch die Kohlenwasserstoffe aus Kraftstoffen wichtig sind. Verwirrungen durch Folgeprodukte mit ihrem besonders komplexen Transmissions- und Transformationsverhalten, speziell durch das bodennahe Ozon, haben zu den auch hier ungerechtfertigten Verzögerungen beim Realisieren von Handlungsempfehlungen [0.4, 1.52] beigetragen.

Ozon hat außer seiner Toxizität und Ökotoxizität auch eine Schadwirkung als sogenanntes sekundäres Treibhausgas, besonders in der oberen Troposphäre. Dort entsteht es zunehmend unter Beteiligung der Stickstoffoxide sowie des Methans als Kohlenwasserstoff. Dessen direkter Beitrag zur anthropogenen Verstärkung des *Treibhauseffektes* wird dadurch indirekt um einen Beitrag vergleichbarer Größe verstärkt [1.38].

Im Unterschied zum kurzlebigen O_3 mit seiner global ungleichmäßigen Verteilung haben die primären Treibhausgase CO_2 , CH_4 , N_2O und Halogenkohlenwasserstoffe effektive Verweilzeiten in der Atmosphäre, die deutlich oberhalb der interhemisphärischen, d.h. globalen Durchmischungszeit von 1 bis 2 Jahren liegen (in Abb.1-7 oben). Daher sind sie gleichmäßig um den Erdball verteilt.

Die anthropogene Erwärmung durch die Verstärkung des *Treibhauseffektes* wird, entsprechend seiner Eintragung in Abb.1-7, noch mindestens ein Jahrhundert andauern und zu deutlich mehr als ein Grad höheren Temperaturen führen, den höchsten, seit es Menschen gibt. Demgegenüber dauert die Abkühlungstendenz durch die daneben eingetragenen *vulkanischen Einflüsse* mit ihrer zusätzlichen Trübung der Atmosphäre, die nach den jüngsten Eruptionen des Pinatubo im Hinblick auf Kompensationswirkungen viel diskutiert wurden, nur einige Jahre und beträgt wenige zehntel Grad.

Wesentlich stärker wird die Abkühlung im Zuge des ebenfalls eingetragenen *Eiszeit-Warmzeit-Zyklus*, die ebenfalls als kompensierend diskutiert wird. Jedoch liegt der Beitrag der Annäherung an die nächste, in ca. 10^5 Jahren erwartete Eiszeit in der vernachlässigbaren Größenordnung von 10^{-1} Grad pro Jahrtausend.

Das unterhalb des *Treibhauseffektes* eingetragene und bereits im Abschnitt 1.2.3 erwähnte, stratosphärische '*Ozonloch*' über der Antarktis ist ein Beispiel für eher regionale Wirkungen von kurzlebigen Folgeprodukten langlebiger, global verbreiteter Schadstoffe, in diesem Falle der FCKW und der bromhaltigem Halone (s. Abschn. 2.1.3.3). Die Voraussetzungen für die photochemische Bildung der radikalischen Folgeprodukte im antarktischen Frühling entstehen unter starker, winterlicher Abkühlung kontinentaler Luftmassen, die von einem zirkumpolaren Wirbel eingeschlossen werden. Mit dieser untypischen Temperaturabhängigkeit hängt auch der erwähnte Überraschungseffekt bei der Entdeckung des '*Ozonlochs*' zusammen, der eine Argumentation im Sinne des Vorsorgegrundsatzes (Abschn. 2.4.3.3) unterstützt.

Gegenüber den bisher besprochenen Gasen breiten sich Schadstoffe in den kondensierten Umweltmedien um Größenordnungen langsamer aus. Die im Meer durch zu hohe Nährstoffeinträge über die Flüsse eintretende *Überdüngung* oder Eutrophierung bleibt bisher überwiegend auf die *Randmeere* über dem Schelf, dem Festlandsockel, beschränkt. In diesen vor allem mit Stickstoff- und Phosphorverbindungen aus Landwirtschaft und Haushalten überernährten Flachwassergebieten verweilen die Stoffe größenordnungsmäßig einige Monate. Dann gelangen sie ins Sediment, oder sie werden von Algen verbraucht oder aber im tiefen Ozean stark verdünnt.

Eutrophierung kann im Extremfall, besonders bei großer Wärme, nach massenhafter Bildung von Algen und ihrem Absterben mit dem 'Umkippen' von Gewässern verbunden sein, einem Übergang zu anaeroben Bedingungen mit Fischsterben und anderen Schädwirkungen. Probleme kann auch eine Remobilisierung sedimentierter Nährstoffe bringen. Sie hat beispielsweise bei Hochwassern des Rheins zur alarmierenden Gefährdung der Fische in den norwegischen Küstengewässern geführt.

Noch langsamer als im Meer werden Schadstoffe in Böden transportiert, wie am Ende des vorigen Abschnitts erwähnt. An Reaktionen, die Metallionen aus schwerlöslichen Verbindungen freisetzen, sind häufig Wasserstoffionen beteiligt, so daß es zur Mobilisierung giftiger *Schwermetalle in versauerten Böden* kommen kann. Da Metalle nicht abgebaut werden, können sich daraus bei Übergang in das Grund- oder gar in das Oberflächenwasser nach längeren Zeiten regionale Probleme ergeben.

Schließlich ist noch die *Evolution neuer Arten* in Abbildung 1-7 eingetragen, die für höhere Lebewesen Jahrtausende erfordert. Die Gegenüberstellung mit den übrigen Einträgen soll andeuten, daß der anthropogene Artenverlust die

nachhaltigste Störung der Ökosphäre und ein zu spätes, summarisches Signal für ihre gravierende Beeinträchtigung darstellt. In der Chronologie von Schadstoffwirkungen in Biosystemen [1.46, 1.55] stehen ökologische Konsequenzen wie das Aussterben von Arten an letzter Stelle, mit einem Zeithorizont bis zu Jahrzehnten.

Während die räumlichen Distanzen (d in Abb.1-7) auf der Erde problemlos als lokal, regional oder global eingeordnet werden können, hängt die Einordnung von *Zeithorizonten* als kurz-, mittel- oder langfristig in starkem Maße von der Art der betrachteten Probleme und Systeme mit ihren 'inhärenten Systemzeiten' [1.55] ab. Diese ergeben sich beispielweise als Zeitdauer

bis zur meßbaren Reaktion auf Störungen,

für die Relaxation bis zur Wiedererannäherung an den Anfangszustand nach Störung (mit der effektiven Verweilzeit als Maß bei Verunreinigungen),

bis zur Reproduktion als Generationsdauer bei Individuen bzw. Populationen oder bis zur Veränderung der Artenvielfalt (Diversität) in Ökosystemen.

Die dadurch bedingten, systemeigenen Zeitskalen und die auszuwählenden Beobachtungszeiträume erstrecken sich für die Ökotoxikologie (s.Abschn.1.4.3) wesentlich weiter als für die herkömmliche, die Human-Toxikologie.

Auch die ökonomischen, soziokulturellen und politischen Systeme des Menschen haben ihre inhärenten oder charakteristischen Zeiten, wie etwa Legislaturperioden und Ausbildungsdauern [1.55]. Ein Grundproblem besteht offensichtlich darin, daß unsere Institutionen, bzw. die Menschen in ihnen, Zukunftsfragen und Risiken mit einem Zeithorizont jenseits der eigenen Lebenserwartung bisher - trotz vieler Bemühungen und Fortschritte - noch nicht angemessen behandeln.

Im Enquete-Bericht 'Schutz des Menschen und der Umwelt' [0.4, S.32] wurde die Beachtung der Zeitmaße als eine Grundregel formuliert:

"Das Zeitmaß anthropogener Einträge bzw. Eingriffe in die Umwelt muß im ausgewogenen Verhältnis zum Zeitmaß der für das Reaktionsvermögen der Umwelt relevanten natürlichen Prozesse stehen."

1.4.3 Chemisch-ökologische Einordnung der Expositionsanalyse

Die *Schadstoffbelastungsanalyse* umfaßt die Untersuchung, besonders auch die Prognose, der *Umweltbelastung* durch nichttoxische Schadstoffe (z.B. Treibhausgase oder Ozonzerstörer) sowie der *Exposition von Lebewesen* durch toxische und ökotoxische Stoffe. Die *prognostische* Expositionsanalyse ist in Abbildung 1-8 eingetragen, die den vorgeschriebenen Verfahrensweg bei der bereits im Abschnitt 1.3.7 erwähnten 'Premarketing-Untersuchung' potentieller Industriechemikalien enthält. Daneben steht die Analyse möglicher *Schadwirkungen*, die im nachfolgenden Kapitel behandelt wird, wo auch Ausblicke auf die darunter folgenden, bewertenden Schritte gegeben werden. Solche Wirkungen müssen

ebenso wie die Expositionsmöglichkeiten für eine Gefährlichkeitseinstufung gegeben sein.

Die Problematik gesetzlicher Vorschriften [1.1, 1.20] beginnt mit dem Anmeldeverfahren, das sich am beabsichtigten Ausmaß der Vermarktung orientiert. Unterhalb einer Grundstufe, die in der EU bei einer Produktionshöhe von 1 t / a oder 50 t insgesamt beginnt, braucht keine Anmeldung zu erfolgen. Der Umfang der vorzulegenden Stoffdaten und Prüfungsergebnisse steigt in zwei weiteren Stufen mit den Größenordnungen der Produktionshöhe. Von der Grundstufe an müssen ausgewählte Stoffdaten vorliegen, besonders auch für evaluative Expositiosanalysen (Abschn.1.3). Hinzu kommen Unterlagen zur Wirkungsanalyse, insbesondere Ergebnisse von Toxizitätsprüfungen, deren Umfang stufenweise stark zunimmt.

Von dieser *prospektiven* Verfahrensweise vor der Neuvermarktung - oder ihrer Ablehnung - ist die *retrospektive* Betrachtungsweise für sogenannte Altstoffe zu unterscheiden, die bereits vor der 1981 erfolgten Einführung des beschriebenen Anmeldeverfahrens für 'Neue Stoffe' in Verkehr gebracht wurden. Das Verzeichnis der EU umfaßt mehr als 10^5 Altstoffe, für die eine modifizierte, ebenfalls stufenweise Verfahrensweise angewendet wird, um Prioritätenlisten und dann Einzelstoff- und Stoffgruppenberichte als Bewertungsgrundlage zu liefern [1.56]. - Für Altstoffe und auch für diejenigen neu zur Vermarktung zugelassene Stoffe, die nicht gänzlich unbedenklich sind, spielt die umweltanalytische Erfassung und Überwachung eine wesentliche Rolle.

Derartige Untersuchungen sind ein typisches Anwendungsfeld der Chemischen Ökotoxikologie [1.1], in der sich *Ökologische Chemie* und *Ökotoxikologie* [1.20, 1.25, 1.46, 1.57] treffen und überlappen. Diese beiden Gebiete haben ebenfalls interdisziplinären Charakter und können vereinfachend durch eine Gegenüberstellung ihrer Ausgangspunkte und Schwergewichte charakterisiert werden. Diese liegen für die Ökologische Chemie auf der Expositions- und für die Ökotoxikologie auf der Wirkungsseite (vgl. Abb.1-8).

Die Ökologische Chemie ist in Deutschland vor allem durch Friedhelm KORTE und seine Schule [1.20] seit dem Anfang der 1970er Jahre entwickelt worden. Sie ist also relativ spät im Fächerspektrum erschienen und kann auf solche fachübergreifenden Bereiche von Chemie und Ökologie eingegrenzt werden, die *nicht* von einschlägigen Disziplinen der Biologie, der Landwirtschafts- und Geowissenschaften, der Biochemie sowie der Pharmakologie abgedeckt werden. Eine solche Disziplin ist auch die Chemische Ökologie (oder auch Ökologische Biochemie [1.58]), die sich durch weitgehende Beschränkung auf Naturstoffe von der Ökologischen Chemie unterscheidet und in der stoffliche Wechselbeziehungen und Steuerungsmechanismen für Ökosysteme im Vordergrund stehen.

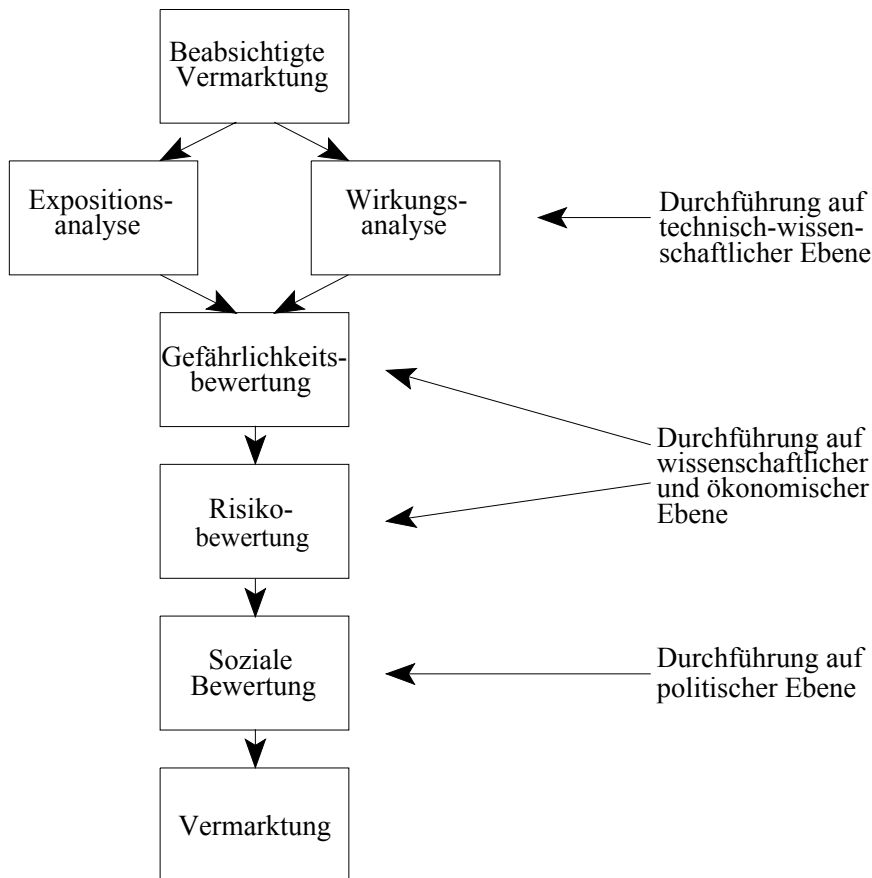


Abb.1-8 Das Schema von PARLAR [1.1B] zum Verfahren vor der Vermarktung einer neuen Chemikalie

Nichttoxische Schadstoffe, deren Belastung oft außerhalb der Ökosysteme (z.B. in der höheren Atmosphäre) liegt, werden eher in der Umweltchemie behandelt. Diese hat sich wegen der Schlüsselfunktion der Umweltanalytik [1.57] vielerorts im Anschluß an die Analytische Chemie entwickelt und berücksichtigt stärker die geochemischen Aspekte. Auch Nährstoffe spielen hier eine größere Rolle, nicht nur im Hinblick auf mögliche Schäden (etwa bei Eutrophierung). Aber Abgrenzungen sind kaum gegeben, und bei BLIEFERT [1.12, S.7] heißt es sogar: *"Manchmal wird 'Umweltchemie' synonym zu Ökologischer Chemie - auch Ökochemie - verwendet (zu unterscheiden von der Ökotoxikologie, der Wissenschaft von der Verteilung chemischer Substanzen und von ihren Wirkungen auf Organismen, soweit daraus direkt oder indirekt Schäden entstehen können)."*

Die Ökotoxikologie ist im Unterschied zur (Human-) Toxikologie nicht auf das einzelne Individuum ausgerichtet, sondern auf Populationen und Artengemeinschaften. Im Zusammenhang damit steht die Schwierigkeit, daß der Zeithorizont

für ökologische Konsequenzen von Schadstoffbelastungen oft wesentlich größer als beim Einzelorganismus ist, wie bereits am Ende des vorigen Abschnitts erwähnt wurde.

Es resultiert eine Lücke zwischen Anspruch und Wirklichkeit, bei der von einem 'Dilemma' der Ökotoxikologie gesprochen wird, *"denn wenn sie nicht nur die Toxikologie für die eine oder andere Pflanzen- oder Tierart sein soll, hat sie stets die Grundlagen der Ökologie zu berücksichtigen"* [1.46]. Deren Komplexität führt zu Problemen für die ganzheitliche und ausgewogene Behandlung, wie sie im Zusammenhang mit der Umweltanalytik bereits am Ende des Abschnitts 1.2 genannt wurden.

Insgesamt dürfen jedoch, wie es im Vorwort des Kortischen Lehrbuchs [1.20] abschließend heißt, *"die wissenschaftlichen Grundlagen für Risikobewertungen im wesentlichen als bekannt gelten. ... Die Umsetzung der Erkenntnisse in die Praxis ist dringend nötig, aber wohl im wesentlichen ein sozioökonomisches, psychologisches bzw. politisches Problem."*

Vor diesem Hintergrund ist auch das nachfolgende Kapitel zu sehen, mit dem die vereinfachende Darstellung dieser Grundlagen von der Wirkungs- und Bewertungsseite her ergänzt werden soll. Wie schon bisher, ist dabei vieles einzufügen, was nicht zu den neuen naturwissenschaftlichen Spezialdisziplinen zählt, deren historisch gewachsene Rollenverteilung hier vor allem auch für Nicht-Naturwissenschaftler skizziert wurde. In den zugehörigen Lehrbüchern werden wesentliche Grundlagen für die quantitative Erfassung und Simulation der Umweltdynamik weitgehend als bekannt vorausgesetzt und ausgespart [1.59]. Insbesondere gilt dies auch für die Populationsdynamik [1.60], die für die ökologischen und somit für die stofflichen Wirkungszusammenhänge grundlegend ist, aber erst im dritten Kapitel separat behandelt wird.

2. Schadstoffe und ihre Wirkung

2.1 Wichtige Schadstoffgruppen

Vor Behandlung ihrer Wirkung werden die umweltgefährlichen Stoffe überblicksweise vorgestellt. Dieser Abschnitt bringt eine grobe Einteilung für solche Stoffe, zusammen mit relativ wenigen, möglichst allgemein geläufigen Beispielen, die zum Teil schon im ersten Kapitel herangezogen wurden.

2.1.1 Zur Einteilung von Umweltschadstoffen

Historisch gewachsen und nach wie vor bedeutungsvoll ist die medienorientierte Behandlungsweise von Schadstoffen (vgl. Abschn. 1.1.1). Sie wird im Abschnitt 2.2 lediglich für die Atmosphäre zum Ausgangspunkt genommen, in die zumindest mengenmäßig die wichtigsten Schadstoffemissionen aus Energieerzeugung und Verkehr stattfinden. Die Wirkungen erstrecken sich jedoch überwiegend auf die Umweltmedien Boden und Wasser mit ihren Lebewesen. Generell müssen sich bei der ökologischen Stoffbeurteilung medienbezogene mit den hier im Vordergrund stehenden, medienübergreifenden Konzepten durchdringen und ergänzen.

Die klassisch-chemische Einteilung in anorganische und organische Stoffe, die nach der Art ihres Vorkommens in der unbelebten Natur und in Organismen erfolgte, ist auch und gerade heute, wo eine überwiegende Mehrzahl synthetischer Verbindungen - besonders xenobiotischer Organika - entstanden ist [2.1], für eine Systematik umweltrelevanter Stoffe am konsequentesten.

Angesichts der großen Mannigfaltigkeit der Schadstoffe erfolgt allerdings in umweltchemischen Lehrbüchern, die stoffchemische Aspekte in den Vordergrund stellen [1.12, 2.2, 2.3], eine überwiegend medienorientierte Vorauswahl und eine eher exemplarische Darstellung [2.4]. Letzteres gilt auch hier, und als Orientierungshilfe werden in den beiden folgenden Abschnitten lediglich einige wesentliche Gruppen von Schadstoffen zusammengestellt.

2.1.2 Anorganische und metallorganische Schadstoffe

Das Gefährdungspotential eines Elementes für Mensch und Umwelt hängt stark von den chemischen Spezies ab, in denen es auftritt, und die ionisch, komplexförmig, molekular oder auch atomar sein können. Dieser Aspekt der *Speziation* oder Speziierung ist heute zumindest als Untersuchungsziel auch für Spurenstoffe selbstverständlich. Er ist aber in der anorganischen Umweltchemie und -analytik erst wesentlich später in den Vordergrund getreten als für die Organika mit ihren

vielfältigen Möglichkeiten der Isomerie, die Untersuchungen zur Speziation erfordert und die bei den Anorganika nur ausnahmsweise auftritt.

Die Abhängigkeit der Umweltgefährdung von den speziellen chemischen Erscheinungsformen des Elementes betrifft seine toxischen oder anderen Schädwirkungen ebenso wie seine Verfügbarkeit oder Präsenz für die im vorigen Kapitel besprochene Exposition. Die Bioverfügbarkeit, für die auch eine Bioakkumulation zu berücksichtigen ist, kann z.B. durch Seltenheit des Elementes und der Emissionen oder durch geringe Löslichkeit, Flüchtigkeit und Mobilität aller seiner Spezies so gering sein, daß trotz hoher Toxizität keine wesentlich größere Umweltgefährlichkeit vorliegt als bei Elementen mit Spezies vernachlässigbarer Toxizität.

Zwischen diesen beiden relativ 'unkritischen' Kategorien liegen, natürlich nur grob und vorläufig abgrenzbar, die besonders kritischen Elemente mit Spezies, bei denen sowohl Expositionen als auch Wirkungspotentiale erheblich sind. Sie werden in den beiden folgenden Abschnitten zusammengestellt, wobei die übliche (und ebenfalls unscharfe) Einteilung in metallische und nichtmetallische Elemente mit den jeweiligen Verbindungen [2.5] zugrunde gelegt wird.

Die seit langem besonders beachtete und vielfach beschriebene Gruppe der radioaktiven Elemente wird hier nicht behandelt. Auch die umweltchemische Abwägung der betrachteten anthropogenen gegenüber natürlichen Schadstoffquellen wird aus Platzgründen weggelassen.

2.1.2.1 Metall- und Halbmetallverbindungen

Die Metalle und Halbmetalle der umweltgefährlichsten Kategorie [2.6] liegen im Periodensystem schwerpunktmäßig in dem in Abbildung 2-1 gezeigten, zusammenhängenden Feld und sind unterstrichen. Die Leichtmetalle Beryllium und Aluminium aus der II. und III. Hauptgruppe werden manchmal noch hinzugenommen; letzteres wegen der Phytotoxizität von Al^{3+} -Ionen, die bei der zunehmenden Bodenversauerung freigesetzt werden und besonders zu Waldschäden beitragen.

Die in der Abbildung enthaltenen Metalle zählen sämtlich zu den Schwermetallen (mit Massendichten ab 5 g/cm^3). Ihre Giftigkeit ist meist an die ionisierte oder die metallorganische Form gebunden (und korreliert nicht mit der 'Schwere' der reinen Metalle). Nicht unterstrichene Metalle gehören zur weniger umweltgefährlichen Kategorie 'giftig, aber schwer löslich oder selten'. - Die wichtigsten essentiellen Schwermetalle wurden bereits im Abschnitt 1.1.3 genannt. Ihr Verhalten wird dem der nicht essentiellen Metalle im Abschnitt 2.4.3.3 gegenübergestellt.

Als ein besonders umweltgefährliches Element sei Cadmium herausgegriffen, das im Enquete-Bericht [0.4] als Musterbeispiel für die Behandlung von Stoffströmen

in der Bundesrepublik analysiert wurde. Cd wird für Ni/Cd-Batterien, metallische Überzüge und Legierungen, hochtemperaturfeste Farbpigmente und als Stabilisator für Polyvinylchlorid eingesetzt. Aufgrund behördlicher Auflagen und technischer Verfahrensänderungen sind die Emissionen in Deutschland derzeit rückläufig.

In anderen Ländern trat dies schon vor längerer Zeit ein, zuerst in Japan seit Mitte der 60er Jahre [1.20]. Dort war Abwasser aus der Zinkgewinnung auf Reisfelder gelangt, dessen Cd-Gehalt als Ursache der in etwa 100 Fällen tödlich verlaufenen 'Itai-Itai'-Krankheit erkannt wurde. Der Name kennzeichnet den Schmerz, der unter anderem mit starken Schrumpfungen des Skelettsystems verbunden ist. Dort reichert sich Cadmium unter Verdrängung des natürlichen Knochenbestandteils Calcium an, wodurch das Knochengestütz an Festigkeit einbüßt.

Nebengruppen-Nr.				Hauptgruppen-Nr.					
— VIII —				I	II	III	IV	V	VI
	²⁷ <u>Co</u>	²⁸ <u>Ni</u>	²⁹ <u>Cu</u>	³⁰ <u>Zn</u>	³¹ Ga	³² <u>Ge</u>	³³ <u>As</u>	³⁴ <u>Se</u>	
	⁴⁵ Rh	⁴⁶ <u>Pd</u>	⁴⁷ <u>Ag</u>	⁴⁸ <u>Cd</u>	⁴⁹ In	⁵⁰ <u>Sn</u>	⁵¹ <u>Sb</u>	⁵² <u>Te</u>	
	⁷⁷ Ir	⁷⁸ <u>Pt</u>	⁷⁹ <u>Au</u>	⁸⁰ <u>Hg</u>	⁸¹ Tl	⁸² <u>Pb</u>	⁸³ <u>Bi</u>	⁸⁴ Po	
Nr:	9	10	11	12	13	14	15	16	

in IUPAC- Notation (Int. Union for Pure and Applied Chemistry)

Abb.2-1 Ausschnitt aus der 3. bis 5. Periode und den Gruppen der IUPAC-Nr. 9 bis 16 des PSE mit Schwermetallen und (grau unterlegten) Halbmetallen der unterstrichenen Kategorie 'sehr giftig und leicht verfügbar'

Die Koppelung der Bildung von Cd an das (weniger toxische) Zink als Hauptprodukt bei der Erzverhüttung führt zu unverkäuflichen Cd-Überschüssen, deren kostenfreie Sonderdeponierung durch die öffentliche Hand vorgeschlagen wird. Weitere, einschneidende Empfehlungen [0.4] reichen bis zur Prüfung der Möglichkeit einer Cd-Entfernung aus mineralischem Phosphatdünger zwecks Minderung der Bodenbelastung. Hauptaufnahmequellen für Cadmium beim Menschen sind die Nahrung und bei Rauchern in vergleichbarem Ausmaß die Inhalation.

Die für die Ausbreitung des Cadmiums wichtigste, luftgetragene Verbindung ist sein Oxid CdO. Es entsteht bei Verbrennungs- und anderen Hochtemperaturprozessen mit Luftzutritt aus Cd-haltigen Materialien und lagert sich in fester Form an Aerosolpartikel an, die tief in die Lunge eindringen können.

Einige Metalle und Halbmetalle, wie Hg, Pb und As, können besonders stabile Bindungen mit Kohlenstoff bilden. Sie werden in der Umwelt durch Biomethylierung [1.20] in meist leichtflüchtige, lipophile und besonders toxische metall- bzw. elementorganische Verbindungen überführt, die in Abbildung 2-2 gezeigt sind. Derartige Verbindungen wurden - und werden in manchen Ländern noch heute - auch direkt in die Umwelt eingetragen. Zu ihnen gehören $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ zum 'Verbleien' des Kraftstoffs älterer Fahrzeuge (in Deutschland bis 1996) sowie Hg-organische Saatbeizmittel und Farbzusätze.

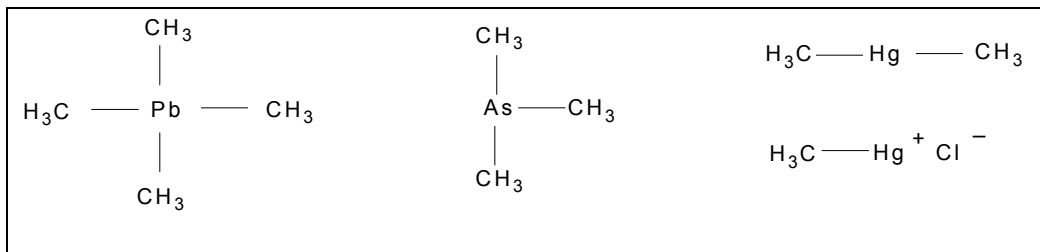


Abb.2-2 Tetramethylblei, Trimethylarsin, Dimethylquecksilber und Methylquecksilber-chlorid als wichtige Produkte bakterieller Methylierungsprozesse

Die anaerobe bakterielle Methylierung von Quecksilber führt nicht nur zum leichtflüchtigen $\text{Hg}(\text{CH}_3)_2$, sondern auch zum Kation CH_3Hg^+ in wässrigen Medien (Abb. 2-2). Es wird in Fischen angereichert und verursacht beim Menschen die Minimata-Krankheit, so genannt nach einer japanischen Meeresbucht, in die Hg-haltige Papierfabrikationsabwässer eingeleitet wurden. Dort kam es 1956 durch Fischverzehr zu dieser Krankheit des Nervensystems mit fast 100 Todesfällen und schweren Schäden für viele weitere Personen.

Bei der hier getroffenen Auswahl wurde etwa ein Viertel der in der Natur vorkommenden Metalle als 'kritisch' erfaßt, ohne daß dies verabsolutiert werden darf. So

bestehen die als krebserregend bekannten Asbeste aus Silicaten des Magnesiums und anderer, als 'unkritisch' eingestufte Metalle. Dabei ist allerdings die karzinogene Wirkung nicht direkt in der chemischen Zusammensetzung begründet, sondern in der Fasergestalt der Aerosole. - Zu den 'unkritischen' Erdalkali- und Alkalimetallionen zählen auch die Kationen der Mineraldünger. Für Schädwirkungen bei Überdüngung sind vorwiegend deren Anionen maßgebend, die im folgenden mit berücksichtigt werden.

2.1.2.2 Nichtmetallverbindungen

Bei den Verbindungen der nichtmetallischen Elemente untereinander spielen die nichttoxischen, z.B. klimatischen Schädwirkungen (aus dem Raum-Zeit-Diagramm 1-7) eine weitaus größere Rolle als bei den zuvor betrachteten Metall- und Halbmetallverbindungen. Das macht die Auswahl und die Verteilung der Gewichte für das Abwägen von Risiken keineswegs einfacher.

Die wichtigsten *Emissionen* und *Effekte* werden kurz anhand der Tabelle 2-1 erläutert. Sie enthält anorganische Verbindungen von Elementen der VI. bis zur IV. Hauptgruppe des Periodensystems mit dem Kohlenstoff, dessen organische Verbindungen im nächsten Abschnitt folgen. Solche Kohlenstoffverbindungen wirken beispielsweise beim Smog mit Gasen aus der Tabelle 2-1 zusammen.

Die Verstärkung des Treibhauseffektes, die die perspektivisch wichtigste nicht-toxische Schädstoffwirkung darstellt, wird als physikalischer Effekt nicht näher behandelt und kann der klimarelevanten Literatur entnommen werden [z.B. 1.38, 1.52, 1.43 u. 2.7].

Das *Schwefeldioxid* aus der Verbrennung fossiler Rohstoffe und der Verhüttung sulfidischer Erze ist die wichtigste Ursache des *sauren Regens* und war auch der Auslöser des *Smogs* in seiner ersten, der Londoner oder Winter-Variante [2.7]. Sie trat seit dem Anfang des 20. Jahrhunderts bei winterlichen Inversionswetterlagen vor allem in englischen Industriegebieten auf und erhielt ihren Namen durch Zusammenziehen von 'smoke' und 'fog'. Aus Rußpartikeln, Nebeltröpfchen und dem SO_2 , das in mehreren Schritten zu H_2SO_4 oxidiert wird, bilden sich stark schwefelsäurehaltige, die Atemwege schädigende Aerosole.

Zunächst wurde dem vor allem durch den Versuch zur 'Verdünnung bis zur Unschädlichkeitsgrenze' [2.8] mit der 'Politik der hohen Schornsteine' begegnet. 1952 kam es zu einer Smog-Katastrophe, bei der in London mehrere Tausend Menschen starben und die den Zusammenhang zwischen Umweltverschmutzung und Gesundheit der breiten Öffentlichkeit bewußter machte. Inzwischen sind die SO_2 -Emissionen in den fortgeschrittenen Industrieländern deutlich reduziert worden.

Tab.2-1 Die nichtmetallischen Elemente mit den umweltgefährlichsten anthropogenen Emissionen oder Einträgen sowie deren effektiven Verweilzeiten [1.52, 1.53, 2.7] und Effekten (bei den stickstoffhaltigen Spezies in der Reihenfolge abnehmender Oxidationsstufe). Toxische und ökotoxische Effekte werden insbesondere durch Smog und sauren Regen ausgelöst, treten aber (z.B. bei Gasvergiftungen und Waldschäden) für die gleichen Spezies bereits unabhängig von diesen Phänomenen auf, was nicht zusätzlich eingetragen ist

Hauptgruppe	Elemente	Emissionen	effektive Verweilzeit (Jahre)	Effekte
VI	Schwefel	SO ₂	10 ⁻²	saurer Regen Wintersmog
V	Stickstoff	Nitrate	troposph.: 10 ⁻² stratosph.: 1	Überdüngung
		NO ₂ und NO (NO _x)		Photosmog saurer Regen Ozonabbau Treibhaus-effekt
		N ₂ O	10 ²	Ozonabbau
	Phosphor	NH ₃	10 ⁻²	Vegetations-schäden Überdüngung
Ammoniumsalze				
IV	Kohlenstoff	Phosphate		Überdüngung
		CO ₂	10 ²	Treibhaus-effekt
		CO	10 ⁻¹	Photosmog

Hier dominiert heute die photochemische oder Sommer-Variante des Smogs, die nichts mehr mit Nebel und wenig mit Rauch zu tun hat. Zuerst wurde dieser *Photo-Smog* im Ballungsgebiet um Los Angeles mit seinen ausgeprägten Inversionswetterlagen beobachtet ('LA-Smog'). Er hat die Kraftfahrzeugemissionen als Hauptursache. Sie machen zwar nur etwa 1/5 der CO₂-Emissionen der Industrieländer aus (entsprechend dem Anteil am Gesamtenergieverbrauch),

aber mehr als die Hälfte der Emissionen des *Kohlenmonoxids* sowie der *Stickstoffoxide* NO und NO₂, zusammengefaßt als NO_X (s. Abschn. 2.2).

Die bisherigen Gegenmaßnahmen werden durch die anhaltende Zunahme des Kraftfahrzeugverkehrs überkompensiert. Das bedeutet auch eine Zunahme des *sauren Regens*, zu dem NO_X nach Oxidation zu Salpetersäure beiträgt. Ihre Salze, die *Nitrate*, werden ebenso wie *Ammoniumsalsze* und *Phosphate* im Übermaß zur Düngung eingesetzt und tragen zur Eutrophierung von Gewässern bei, die im Abschnitt 1.4.2 betrachtet wurde.

Distickstoffmonoxid (N₂O) wird zunehmend aus überdüngten Böden sowie bei der Verbrennung von Biomasse und fossilen Rohstoffen emittiert. Es ist ungiftig ('Lachgas'), gelangt aber infolge seiner hohen chemischen Lebensdauer in die Stratosphäre und wirkt dort ozonzerstörend. Überdies steht es unter den primären anthropogenen Treibhausgasen derzeit nach CO₂ und CH₄ an dritter Stelle (s. Abschn. 1.4.2 und [1.38]).

Schließlich ist aus Tabelle 2-1 noch das NH₃ als wichtigstes basisches Spurengas zu betrachten, das vor allem als biologisches Abbauprodukt (Abschn. 1.1.4) bei der Massentierhaltung entweicht. Dies hat seit dem Anfang der 1980er Jahre u.a. in Deutschland zu neuen Waldschäden in Flachlandgebieten geführt, nachdem das durch Säuren und Säurebildner verursachte Waldsterben vor allem in Mittelgebirgslagen begonnen hatte, die zuvor als Reinluftgebiete galten.

Das unterscheidet diese Waldschäden, welche manchmal als 'klassisch' bezeichnet oder durch den fragwürdigen Begriff 'neuartige Waldschäden' umschrieben werden, von der in der Umgebung von Metallhütten aufgetretenen Rauchgas-schädigung früherer Jahrhunderte. Sie kommen durch das komplizierte Zusammenspiel der direkten Einwirkung von Schadgasen (besonders auch aus dem Smog) auf die oberirdischen Baumteile mit der indirekten Säurewirkung im Boden zustande. Diese schädigt vor allem das Feinwurzelsystem sowie den Nährstoffhaushalt und setzt giftige Metallionen frei [2.9].

Weit größere Reichweiten als die unmittelbar schädigenden NH₃-'Abgasfahnen' haben die mit den Säuren gebildeten Ammoniumsalsze NH₄NO₃ und (NH₄)₂SO₄ in Aerosolen. Diese können einige 10³ km bis zur trockenen oder nassen Deposition zurücklegen, die noch weiter reicht als der saure Regen und ebenfalls zu internationalen Boden- und Gewässerbelastungsproblemen beiträgt [1.38, 1.52].

Derartige Kombinationseffekte erhöhen die Komplexität und erschweren allgemeingültige, quantitative Angaben für effektive Verweilzeiten. Deshalb wurden deren Werte in Tabelle 2-1 nur größenordnungsmäßig eingetragen und zuvor in Abbildung 1-7 mit Bezug auf die globalen Durchmischungszeiten zu einer 'kurzlebigen' und einer 'langlebigen' Gruppe zusammengefaßt, was die

wesentliche Unterschiede deutlicher werden läßt. Das wird im folgenden weiter illustriert.

2.1.3 Organische Schadstoffgruppen

Die weitaus größere Anzahl der organischen gegenüber den anorganischen Verbindungen ist hauptsächlich durch die besondere Fähigkeit der Kohlenstoffatome zur gegenseitigen Bindung bedingt. Angesichts der ausgeprägten Verwandtschaftsbeziehungen der Organika, die mit dieser Fähigkeit zusammenhängen, ist jedoch der notwendige Wissensumfang keineswegs im gleichen Maße vergrößert. Das gilt speziell auch für den Umfang der organischen Schadstoffchemie [1.18]. Sie erstreckt sich vor allem auf Verbindungen, die *Kohlenstoff*, *Wasserstoff* sowie oft zusätzlich *Halogene* und *Sauerstoff* enthalten. Dabei verbleibt allerdings eine nicht unwesentliche Kategorie von 'Sonstigen', die besonders reichhaltig an komplizierteren Verbindungen ist und zu der am Ende der folgenden Aufzählung im Abschnitt 2.1.3.5 lediglich einige Abschlußbemerkungen folgen.

2.1.3.1 Kohlenwasserstoffe

In der Atmosphäre dominieren die Kohlenwasserstoffe unter den flüchtigen organischen Spurenstoffen, die in der Atmosphärenchemie international als 'VOC' (Volatile Organic Compounds) abgekürzt werden. Dabei überwiegt das *Methan* gegenüber den übrigen, den 'Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffen' (NMKW).

Auf die Umweltgefährlichkeit des CH₄ durch seine direkten und indirekten Beiträge zur Verstärkung des Treibhauseffekts, bei der es nach dem CO₂ die zweite Stelle einnimmt, wurde bereits im Abschnitt 1.4.2 hingewiesen. Seine Konzentration ist seit der vorindustriellen Zeit auf mehr als das Doppelte gestiegen. Während unter den naturbelassenen Systemen vor allem die Feuchtgebiete (Tundren, Sümpfe) anaerob gebildetes CH₄ emittieren, sind seine wichtigsten anthropogenen Quellen

der Reisanbau (Naßreis) und die Viehhaltung (Wiederkäuer), die Verbrennung und die Zersetzung organischer Materialien (Deponiegas), der Kohlenbergbau (Grubengas) sowie Erdgasverluste bei der Gewinnung und Verteilung.

Mit der effektiven Verweilzeit von größenordnungsmäßig 10 Jahren gehört CH₄ zur Gruppe der relativ langlebigen Spurengasen (in Abb.1-7 oben), so daß seine globale Verteilung weitgehend gleichmäßig ist (bis auf einen geringfügigen Unterschied zwischen Nord- und Südhemisphäre).

Die meisten flüchtigen '*Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe*' sind demgegenüber kurzlebig und haben um mehr als zwei Größenordnungen niedrigere effektive

Verweilzeiten. Daher sind ihre Verteilungen weit ungleichmäßiger. Die wichtigsten anthropogenen Quellen sind die Kraftstoffe und ihre Folgeprodukte in den Auspuffgasen, so daß die Konzentrationen über Ballungsgebieten besonders hoch liegen [2.10].

Hinzu kommen vor allem Lösemitteldämpfe aus Industrie, Gewerbe und Haushalten sowie Verdampfungsverluste aus dem Erdöl, das etwa zur Hälfte aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen besteht. Diese entweichen z.B. bei Tankerhavarien und lassen den lebensbedrohenden 'Ölteppich' aus emulgierten Kohlenwasserstoffen höheren Molekulargewichts zurück. Solche schwerflüchtigen Verbindungen sind besonders hydrophob und werden biologisch nur langsam abgebaut.

Sie sind auch die Hauptbestandteile von Mineralölprodukten (Heiz- und Schmierölen), die bei unsachgemäßer Handhabung den Boden belasten und ins Grundwasser gelangen können. Dort breiten sie sich als Ölfilm weiträumig aus und machen ein um Größenordnungen höheres Volumen unbrauchbar.

Während durch die Kohlenwasserstoffe selbst kaum Vegetationsschäden auftreten, wirken Folgeprodukte im Photo-Smog (s. Abschn. 2.2) phytotoxisch und auch humantoxisch. Für den Menschen sind darüber hinaus *aromatische Kohlenwasserstoffe* vor allem wegen der Krebsgefährdung zu beachten. Im Erdöl sind sie als Minderheit gegenüber den aliphatischen Kohlenwasserstoffen enthalten.

Zusätzlich wird in den Raffinerien unter anderem das kanzerogene *Benzen* [2.11] gebildet. Sein Anteil in bleifreiem Benzin wurde früher bewußt erhöht, da es die Klopfestigkeit verbessert und katalysatorverträglich ist. Es entsteht auch, unabhängig von seinen Anteilen am Benzin, bei dessen ungenügend geregelter Verbrennung im Ottomotor. Gegenüber dem Kraftfahrzeugverkehr sind andere Emissionsquellen für Benzen, obwohl es einen der wichtigsten Grundstoffe der chemischen Industrie darstellt, in Deutschland von untergeordneter Bedeutung [0.4].

Zu den *polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)* gehören weitere toxische und vor allem genotoxische Verbindungen, von denen das in Abbildung 2-3a gezeigte *Benzo(a)pyren* die gefährlichste und meistuntersuchte 'Leitsubstanz' darstellt. (Das (a) kennzeichnet die Stellung des am Pyren ankondensierten Benzenrings.) Vor allem unter den PAK mit 4 bis 7 kondensierten Benzenringen finden sich stark krebserregende Vertreter [1.33].

Flüchtigkeit und Wasserlöslichkeit sind bei derart großen Molekülen gering. Ihre Mobilität ist vor allem in rußartigen Aerosolen gegeben, die bei unvollständiger Verbrennung organischer Materialien und fossiler Energieträger entstehen können. Besonders erheblich und häufig diskutiert sind die Gehalte im Abgas von Diesel-Motoren sowie im Tabakrauch - als 'Umweltlast' auch für Nichtraucher.

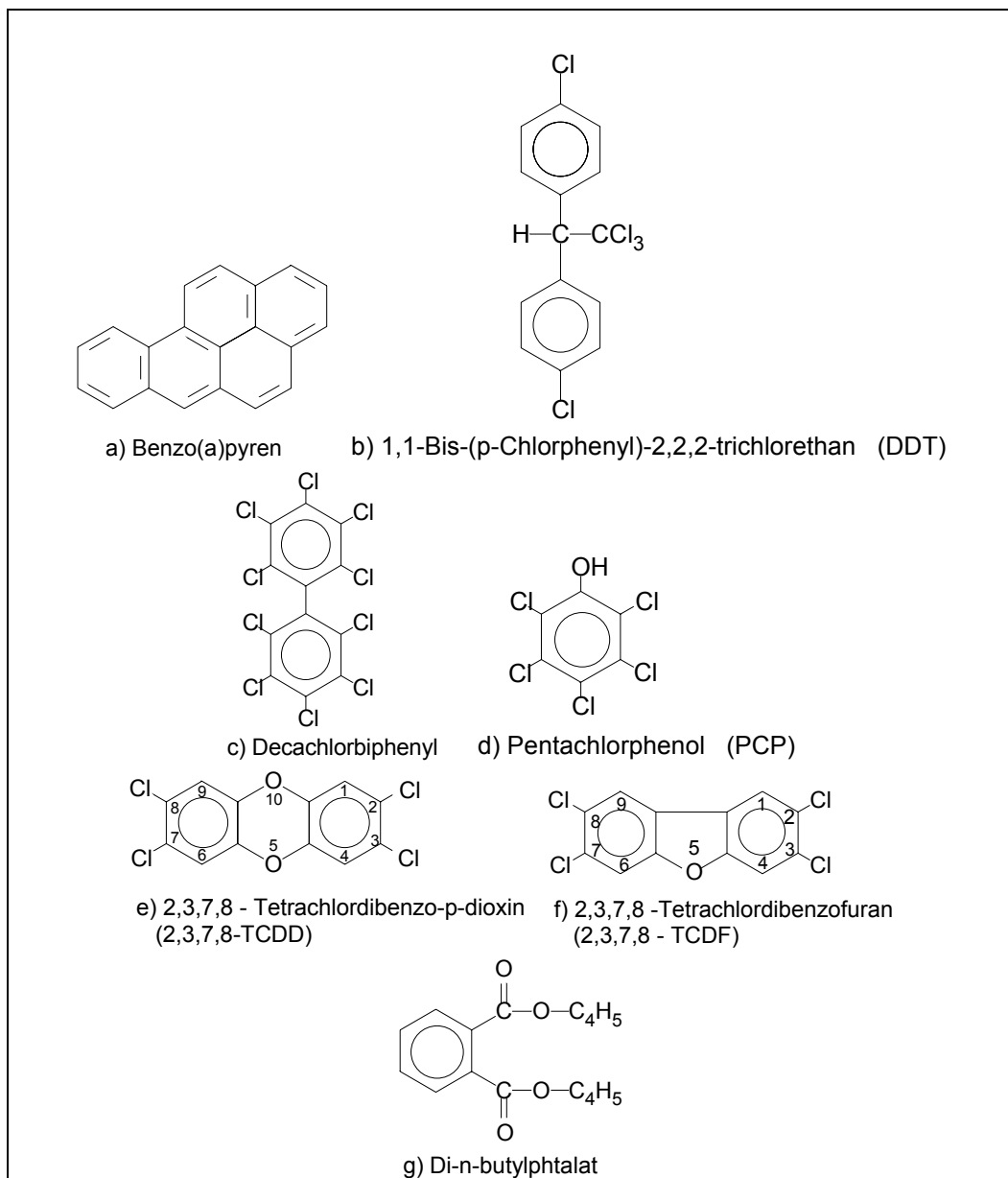


Abb.2-3 Beispiele für organische Umweltchemikalien mit vereinfachten Formeln (unter Weglassung der H-Atome an den Benzen-Ringen; siehe auch [2.11]).

Diese aromatischen Verbindungen sind stark hydrophob mit Werten für $\lg K_{O/W}$ von 4,5 (für g) bis 8,2 (für c). Die übrigen Werte liegen im Bereich zwischen 5 und 7, für den die Tendenz zur Bioakkumulation in aquatischen Ökosystemen besonders ausgeprägt ist ([1.17, 1.18] und Abschn. 1.3.6)

Problematische Altlasten mit PAK treten an ehemaligen Standorten von Kokereien sowie teer- und erdölverarbeitenden Betrieben auf. Das aufwendigste Entsorgungsbeispiel in Deutschland ist der aus DDR-Zeiten im thüringischen Rositz verbliebene Teersee 'Neue Sorge'.

2.1.3.2 Chlorkohlenwasserstoffe

Außer dem *Methylchlorid*, das in großen Mengen in den Ozeanen entsteht, und einer vergleichsweise geringen Zahl anderer biogener Verbindungen gehören die *Chlorkohlenwasserstoffe* (CKW), wie bereits im Abschnitt 1.3.9 erwähnt, zu den Xenobiotika. Gegenüber den in zwei nachfolgenden Abschnitten zu betrachtenden, komplizierter zusammengesetzten Chlorverbindungen stellen sie die Mehrheit der chlororganischen Umweltchemikalien dar, die im großen Rahmen der *Chlorchemie* produziert werden. Viele dieser Verbindungen sind für Mensch und Tier toxisch, insbesondere auch genotoxisch und vor allem bei hohem Molekulargewicht und Chlorierungsgrad ('polychloriert') sehr stabil und lipophil [1.50]. Ihre Emissionen sind bereits erheblich, wenngleich noch nicht ausreichend, reduziert worden.

CKW-Lösemittel

Wegen ihres hohen Lösevermögens und ihrer Nichtbrennbarkeit wurden leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe mit nur einem oder zwei C-Atomen als Lösemittel eingeführt, z.B. für Klebstoffe, bei der Kunststoffverarbeitung und vor allem für die Reinigung von Textilien sowie von Metall- und Halbleiteroberflächen (Entfettung). Wichtige CKW-Lösemittel sind

Dichlormethan (Methylenchlorid, CH_2Cl_2),

Trichlorethen (kurz 'Tri', C_2HCl_3) und

Tetra- oder Perchlorethen (kurz 'Per', C_2Cl_4) [2.12].

Nachdem die Toxizität der Dämpfe und auch die Gefährdung, die durch derartige Umweltchemikalien insbesondere über das Trinkwasser eintritt, erkannt worden waren, wurden z.B. in der Bundesrepublik Deutschland seit Mitte der 80er Jahre schrittweise verschärfte Vorschriften zur Emissionsminderung erlassen. Deren Vollzugsprobleme sowie die einschneidenden und für die Stoffwirtschaft komplizierten Auswirkungen sind im Enquete-Bericht [0.4] beispielhaft bilanziert worden.

Vor allem wurden 'umweltoffene' Anwendungen der drei genannten, als krebserregend eingestuft Lösemittel reduziert und die Wiederaufbereitungsmaßnahmen verstärkt. Diese können in der metallverarbeitenden und der chemischen Industrie, aber z.B. auch bei der gewerblichen Textilreinigung zu anlagenintern oder extern nahezu vollständig geschlossenen CKW-Kreisläufen führen, im letzteren Fall auch überbetrieblich als chemische Dienstleistung. Ein

weiterer Trend ist der 'fluchtartige' Übergang zu chlorfreien Ersatzstoffen, die jedoch oft erst ungenügend auf Umweltgefährlichkeit geprüft sind.

Durch unsachgemäße Lagerung der Lösemittel und ihrer Abfälle sind erhebliche Altlastenprobleme mit Grundwasserverschmutzungen entstanden, die durch die hohe Mobilität und Persistenz der CKW in Boden und Wasser bedingt sind und noch lange andauern werden. In diesen Zusammenhang gehört der Exodus zahlreicher kleiner Firmen aus dem kalifornischen Silicon Valley, dessen Grundwasser sie vor allem mit dem Silicium-Reinigungsmittel 'Tri' unbrauchbar gemacht hatten.

CKW-Pestizide

Das erste industriell hergestellte organische Insektizid war das in Abbildung 2-3b gezeigte *DDT* ('*Dichlor-Diphenyl-Trichlormethylmethan*'), auf dessen Altlastprobleme bereits im Abschnitt 1.3.8 hingewiesen wurde. Sein massiver Einsatz seit dem 2. Weltkrieg und die Schadwirkungen derartiger Pestizide waren hauptsächlich Anlaß und Gegenstand des Buches 'Der stumme Frühling' der nordamerikanischen Biologin Rachel CARSON von 1962. Als ein Markstein der Umweltbewegung löste es, ähnlich wie große Chemieunfälle und Umweltkatastrophen, starke Auseinandersetzungen und Umweltschutzaktivitäten aus [2.13].

DDT ist die umweltchemisch und ökotoxikologisch am längsten und wohl auch am intensivsten untersuchte organische Verbindung [1.1, 1.18]. Sie hat im Pflanzenschutz, bei der Seuchenbekämpfung und speziell bei der Bekämpfung der Anophelesmücken als Malariaüberträger große Wirkung gezeigt, wobei sich allerdings zunehmend resistente Arten entwickelten und immer höhere Mengen erforderlich wurden. Nach Einstellen des DDT-Einsatzes geriet die Malaria wieder außer Kontrolle, da sich alternative Bekämpfungsmöglichkeiten zu langsam entwickelten. Als solche Möglichkeiten zeichnen sich die Impfung der Menschen sowie die naturnähere Insektenbekämpfung ab.

In der Bundesrepublik Deutschland ist DDT seit 1972 verboten. Dennoch treten so hohe Konzentrationen in Muttermilch auf, daß sie nach geltendem Recht nicht als Babynahrung verkauft werden dürfte und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft nur befristet (für 4 Monate) zum Stillen empfohlen wird. - Auch eine Reihe weiterer CKW-Pestizide wurden in Deutschland verboten. Das bekannte *Lindan* (γ -Hexachlorcyclohexan, $C_6H_6Cl_6$) ist nur noch für bestimmte Anwendungen im Pflanzenschutz erlaubt, nach denen bestimmte 'Wartezeiten' als Mindestzeiträume bis zur Ernte einzuhalten sind [1.1, 1.33].

Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Als einfachstes Beispiel für die *polychlorierten Biphenyle* ($C_{12}H_{10-n}Cl_n$) ist in Abbildung 2-3c das vollständig chlorierte Biphenyl ($C_{12}Cl_{10}$) gezeigt. Alle übr-

gen Chlorierungsprodukte des Biphenyls haben mehrere Isomere (z.B. je drei bei $n = 1$ und bei $n = 9$). Als Summe aller Isomeren ergeben sich 209 Kongenere, die in den technischen PCB enthalten sein können [1.33]. Deren Herstellung ist heute wegen der am Anfang dieses Abschnitts genannten Eigenschaften polychlorierter Verbindungen in vielen Ländern verboten. In der Bundesrepublik Deutschland wurde die Produktion 1983 eingestellt.

Wegen ihrer guten Isolatoreigenschaften, ihrer außerordentlichen thermischen Stabilität und der Unbrennbarkeit (ab $n = 5$) wurden sie seit Ende der 20er Jahre vielfach als Transformator-, Kondensator- und Hydrauliköle eingesetzt. In geschlossenen Systemen dürfen sie auch heute noch verwendet werden. Schon deshalb werden die Entsorgungsprobleme noch viele Jahre anhalten, zumal keine ausreichende Gewähr für die Einhaltung des Vermischungsverbots mit mineralischen Altölen besteht.

Hinzu kommen große PCB-Mengen aus früheren, umweltoffenen Anwendungen, besonders als Zusatzstoffe zu Gummi, Kunststoffen, Farben und Pestiziden. Das hat zusammen mit der außerordentlichen Persistenz der PCB zu deren Ubiquität geführt. Im globalen Maßstab ist noch keine Rückläufigkeit der Mengen in der Umwelt erkennbar.

Die Bioakkumulation ist vor allem bei mittleren Chorgehalten der PCB beträchtlich. Von den Dichlor- bis zu den Heptachlor-Biphenylen liegen die Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten im besonders kritischen Bereich zwischen 10^5 und 10^7 (s. Abbildungsunterschrift 2-3).

Weitere Chlorkohlenwasserstoffe

Über die drei besprochenen CKW-Produktgruppen hinaus treten in der chemischen Industrie große Mengen toxischer Chlorkohlenwasserstoffe als Zwischenprodukte auf. Auch bei Verarbeitung und Transport in geschlossenen Systemen erfordern derartige Gefahrstoffe besondere Schutzmaßnahmen. Sie sind, primär wegen der Störfallgefahr und der Unfallgefahr auf Straße und Schiene, als Umweltchemikalien einzuordnen. Der Umfang solcher Transporte und die Gefahren liegen nach wie vor viel zu hoch.

Unter den Zwischenprodukten der Chlorchemie an erster Stelle steht das stark kanzerogene, leichtflüchtige *Vinylchlorid* (Chlorethen, C_2H_3Cl), das Ausgangsmaterial für den mengenmäßig und hinsichtlich der Umweltprobleme wichtigsten Kunststoff *Polyvinylchlorid* (PVC).

Als makromolekularer Chlorkohlenwasserstoff zählt er nicht zu den CKW im engeren Sinne. Er ist nicht toxisch, sofern die Vorschriften über Freiheit z.B. von Vinylchlorid eingehalten werden. Weiteres zum PVC folgt in Abschnitt 2.4.3.3 im Zusammenhang mit Entsorgungsproblemen.

2.1.3.3 Fluorchlorkohlenwasserstoffe und bromhaltige Kohlenwasserstoffe

Zusätzlich zum Chlor kommen auch *Fluor* und *Brom* in klimarelevanten Halogenkohlenwasserstoffen vor, die meist nur ein oder zwei Kohlenstoffatome enthalten und zur Gruppe der langlebigen Spurengase (in Abb.1-7 rechts oben) gehören. Die zerstörende Wirkung auf die Ozonschicht geht von chlor- oder bromhaltigen Molekülbruchstücken aus und wird im Abschnitt 2.2 näher betrachtet.

Fluorchlorkohlenwasserstoffe (FCKW und H-FCKW)

Die FCKW wurden bereits mehrfach als ozonzerstörend sowie als primäre anthropogene *Treibhausgase* erwähnt, unter denen sie, als Schadstoffgruppe zusammengekommen, an vierter Stelle stehen [1.38]. Ihr Beitrag zum Treibhauseffekt nimmt nach dem Durchlaufen eines Maximums bereits wieder ab, da die internationalen Abkommen zur Emissionsminderung, die die ersten globalen und mengenbegrenzenden Umweltabkommen waren, zu wirken beginnen. Deren Hauptziel, die Wiederabnahme des Ozonschwundes, kann jedoch erst einige Jahre später erreicht werden (s. Abschn. 2.2.3).

Die bekanntesten und wichtigsten Fluorchlorkohlenwasserstoffe sind *Trichlorfluormethan* (CCl_3F), dem *per definitionem* das Ozon-Zerstörungspotential 1 zugeschrieben wird, und *Dichlordifluormethan* (CCl_2F_2) mit dem gleichen Ozonzerstörungspotential (1,0). Auf Englisch heißen sie einfacherweise Chloro-Fluoro-Carbons (CFC). Im Deutschen ist für solche vollhalogenierten Kohlenwasserstoffe die Abkürzung FCKW vorbehalten, so daß teilhalogenierte Verbindungen wie das *Chlordifluormethan* (CHClF_2) umständlicherweise als H-FCKW bezeichnet werden.

Die teilhalogenierten Halogenkohlenwasserstoffe haben geringere Ozonzerstörungspotentiale (im Beispiel: 10^{-1}), da sie gemäß Gleichung (1.17) mit OH-Radikalen reagieren. Als Ersatzstoffe in der Klimatisierungstechnik und den anderen, früheren CFC-Domänen sind sie jedoch ebenso umstritten wie die Fluorkohlenwasserstoffe, beispielsweise das unsymmetrische *Tetrafluorethan* ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$). Solche chlorfreien Fluorverbindungen haben zwar ein vernachlässigbares Ozonzerstörungspotential, sind aber langlebig und tragen nicht unerheblich zum Treibhauseffekt bei. Insofern stellen kurzlebige Kohlenwasserstoffe wie das Cyclopentan (C_5H_{10}) die bessere Lösung für die Klimatisierungstechnik dar [2.14].

Die UN-Konferenz zum Schutz der Ozonschicht legte 1995 in Wien den Ausstieg der Industrieländer aus der Produktion der H-FCKW bis zum Jahr 2020 fest, während er nach dem 1987er Protokoll von Montreal (s. Abschn. 2.2.3 mit Abb.2-5) erst 2030 erfolgen sollte.

Halone und Methylbromid

Einige bromhaltige Halogenkohlenwasserstoffe sind als Feuerlöschmittel sehr wirkungsvoll und werden als Halone (vom engl. *halogenated hydrocarbon*) bezeichnet. Ebenso wie die FCKW sind sie sehr stabil und nicht gesundheitsschädlich, aber ozonzerstörend. Deshalb müssen sie aus dem Verkehr gezogen werden, was z.B. bei Feuerlöschern langwierig und schwer zu kontrollieren ist. Das Ozon-Zerstörungspotential liegt deutlich höher als bei den FCKW, beispielsweise für CF_3Br bzw. $\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$ bei 10 bzw. 6. Trotz wesentlich niedrigerer Gesamtmengen beträgt dadurch deren Anteil am anthropogenen Ozonabbau größenordnungsmäßig 10 %.

Ähnlich ist der gegenwärtige Anteil des vor allem in Bananenpflanzungen verwendeten Bodenentseuchungsmittels Methylbromid (CH_3Br). Für seine Produktion wurden erstmals auf der erwähnten Wiener Ozonkonferenz 1995 weltweite Reduzierungen beschlossen, insbesondere für die Industrieländer der Ausstieg bis zum Jahr 2010.

2.1.3.4 Halogen- und sauerstoffhaltige Organika

Unter den polychlorierten Verbindungen mit aromatischen Ringsystemen, wie sie bereits im vorletzten Abschnitt bei den CKW vorgestellt wurden, sind auch zahlreiche sauerstoffhaltige Umweltchemikalien. Als wichtigstes chloriertes Phenol ist in Abbildung 2-3d das *Pentachlorphenol* ($\text{C}_6\text{Cl}_5\text{OH}$) gezeigt, das in großen Mengen als Pestizid und speziell als Fungizid in Holzschutzmitteln eingesetzt wurde [2.15]. Es hat in Deutschland besonders als flüchtiges 'Wohnraumgift' Schlagzeilen gemacht und wurde 1989 verboten, während in Schweden bereits seit 1978 keine *Chlorphenole* mehr hergestellt und angewendet dürfen.

1976 war im norditalienischen *Seveso* die Produktion des 2,4,5-Trichlorphenols außer Kontrolle geraten, wobei Hunderte Menschen schwere Gesundheitsschäden erlitten und Tausende Haustiere sowie Zehntausende Vögel verendeten. In der Folge stiegen Tot- und Mißgeburten sowie Krebserkrankungen stark an. Es war größenordnungsmäßig 1 kg des wohl giftigsten anthropogenen Stoffes entstanden, eines *Tetrachlor-Dibenzodioxins*, das in Abbildung 2-3e gezeigt ist und oft als *das 'Seveso-Gift'* bezeichnet wird. Als Reaktionen auf diese Katastrophe gelten die bundesdeutsche Störfallverordnung von 1980 und die den gleichen Zielen dienende, sogenannte 'Seveso-Richtlinie' der EG von 1982.

Polychlorierte Dibenzodioxine und *Dibenzofurane*, deren wichtigster Vertreter in Abbildung 2-3f gezeigt ist, wurden nie gezielt produziert. Jedoch sind die PCDD und PCDF als Verunreinigungen vor allem in den Chlorphenolen sowie auch in anderen chlororganischen Industriechemikalien enthalten und für die Toxizität

mitverantwortlich. Sie entstehen weiterhin bei der Chlorbleiche von Zellstoff und von Papier.

Besonders zu beachten ist die Gefahr ihrer Bildung beim Verbrennen chlorhaltiger Materialien unter ungenügendem Luftzutritt und mäßigen Temperaturen, die früher auch in Deutschland unter anderem bei der Müllverbrennung zu wenig beachtet wurde. Das hat zu erheblichen Kontaminationen der Umwelt und zu verstärkten Vorbehalten gegen die thermische Abfallbehandlung geführt, für die aber heute Verfahren mit vertretbar geringen Emissionen existieren. Dadurch können sogar, in Verbindung mit falschen wirtschaftspolitischen Signalen, enthemmende Wirkungen auf die Abfallerzeugung und -vermischung eintreten, wie sie im Umfeld neuerer Anlagen bei der Bevölkerung beobachtet wurden.

Neben den in Abb.2-3 gezeigten und den isomeren TCDD und TCDF sind hauptsächlich die höher chlorierten Verbindungen an den toxischen Wirkungen beteiligt. Insgesamt ergibt die Summe der Isomeren 135 kongenere Chlor-Dibenzofurane und - wegen des symmetrisch gebauten Grundkörpers - nur 75 kongenere Chlor-Dibenzodioxine. Hinzu kommen entsprechende, bromierte Verbindungen, die besonders aus bromorganischen Flammschutzzusätzen für Kunststoffe entstehen können [1.20].

Im allgemeinen Sprachgebrauch werden die halogenierten, tricyclischen Verbindungen verkürzend als 'Dioxine' und 'Furane' bezeichnet. Jedoch sollte zumindest der Singular den benzenring- und halogenfreien, monocyclischen Grundkörpern Dioxin ($C_4H_4O_2$) und Furan (C_4H_4O) vorbehalten bleiben.

2.1.3.5 Sonstige Organika

Als Beispiel für organische Sauerstoffverbindungen ist in Abbildung 2-3g das einfachste und erste, schon seit 1920 als Weichmacher für Kunststoffe verwendete Phthalat gezeigt. Heute werden solche *Phthalsäureester* von Alkoholen mit 4 bis 10 C-Atomen in großen Mengen vor allem für Weich-PVC (Massenanteil bis 40 %) eingesetzt. Im Vergleich zu den übrigen, in der Abbildung vertretenen Stoffgruppen sind ihre Toxizität und ihr Verteilungskoeffizient $K_{O/W}$ gering, aber sie gehören zu den in der Umwelt am weitesten verbreiteten Industriechemikalien [1.20].

Die bisher aufgeführten Gruppen von Organika enthalten einen großen Teil der heute als wesentlich angesehenen organischen Schadstoffe [1.18, 133]. Die Auswahl wurde jedoch auch unter den Gesichtspunkten relativer Einfachheit, Übersichtlichkeit und Kürze getroffen. Beachtliche Minderheiten bilden organische Verbindungen mit den hier unberücksichtigten Elementen N, S und P, die ebenso wie der Sauerstoff beispielsweise in Waschmitteln und Pestiziden auftreten, aber auch in vielen Naturstoffen (s. Abschn. 1.1.3). Von diesen heben sich solche Um-

weltchemikalien weniger deutlich ab als die überwiegend xenobiotischen Halogenverbindungen und besonders die Produkte der Chlorchemie.

Deren anhaltende Dominanz in der Diskussion um chemische Umweltbelastungen wird manchmal hauptsächlich auf diese, nur graduellen Unterschiede im xenobiotischen Charakter zurückgeführt und als unberechtigt angesehen. Eindeutige Beweise oder Widerlegungen sind natürlich nicht möglich, und schon wegen der Altlasten muß man mit solchen Produkten leben und aus der historischen Entwicklung lernen. Bei Innovationen und Ersatzstoffen sind, wie mit Beispielen angedeutet wurde, die Umweltgefahren rechtzeitiger und sorgfältiger als bisher zu prüfen [0.4].

2.2 Ergänzungen zur Atmosphärenchemie

Häufig entfalten erst die chemischen *Transformationsprodukte* emittierter Stoffe die eigentliche Gift- oder anderweitige Schadwirkung. In der Atmosphäre ist dies wegen ihrer hohen Mobilität und wegen der meteorologischen Einflüsse beim Zusammenspiel von Transformation und Transmission besonders wichtig und kompliziert (s. Abschn. 1.4 und [2.7]).

Im Folgenden kann nur eine komprimierte Behandlung ergänzender atmosphärenchemischer Fragen unter Betonung von *Querschnittsaspekten* gegeben werden. Ihr Verständnis erfordert einiges Vorwissen und Training im Umgang mit *gekoppelten Reaktionsgleichungen*, wie sie in Abbildung 2-4 enthalten und zur Vertiefung früherer Betrachtungen dienlich sind. Später wird darauf kein Bezug mehr genommen, so daß dieser Abschnitt 2.2 auch überschlagen werden kann. Allerdings bietet er Grundlagen zum Verständnis von Luftreinheitsproblemen mit verallgemeinerungsfähigen Konsequenzen, die in den letzten Absätzen der Abschnitte 2.2.2 und 2.2.3 gezogen werden.

2.2.1 Zur Atmosphärenchemie des NO_x

Unter den mannigfaltigen, umweltrelevanten Verbindungen des Stickstoffs, die in den Tabellen 1-1 und 2-1 vorgestellt wurden, spielen *Stickstoffmonoxid* NO und *Stickstoffdioxid* NO₂ eine Schlüsselrolle für die Troposphären- und die Stratosphärenchemie (in Abschn. 2.2.2 und 2.2.3).

NO ist geruchlos und bei den unter Umweltbedingungen auftretenden Konzentrationen ungiftig. Dagegen ist NO₂ bei solchen Konzentrationen für Menschen, Tiere sowie Pflanzen toxisch und riecht stechend. Für summarische Angaben der 'NO_x-Konzentration' werden die Gehalte an NO (und an durch Zusammenlagerung entstehenden Minderheiten N₂O_n mit n = 2, 3 und 4) auf NO₂ umgerechnet [2.16].

Bei Umwelttemperaturen liegt das chemische Gleichgewicht der Reaktion (1) in Abbildung 2-4 weitgehend auf der Seite des NO_2 , was der einseitige Pfeil andeutet. Er ist gestrichelt wegen der im reinen Zustand starken Reaktionshemmung, der eine NO-Lebensdauer von größenordnungsmäßig 10^2 Tagen entspricht.

Darüber ist die Herkunft des NO_x aus Verbrennungs- und anderen Hochtemperaturprozessen (wie elektrischen Entladungen bei Blitzschlag) eingetragen. Primär liegt praktisch nur NO vor, auf dessen Seite das Gleichgewicht bei hohen Temperaturen verschoben ist. Erst im Verlaufe der Abkühlung, mit der jedoch die Reaktionshemmung zunimmt, kann daraus NO_2 entstehen. Der überwiegende Teil des NO wird erst *nach* dem Abkühlen oxidiert.

Mehr als die Hälfte des in die Atmosphäre emittierten NO ist anthropogenen Ursprungs, vor allem aus der Verbrennung fossiler Energieträger. Bei den natürlichen Quellen dominieren Abbauprozesse in Böden, zum Teil unter Emission von Ammoniak (Abschn. 1.1.4), der dann photochemisch oxidiert wird. Bei dem durch Verbrennung gebildeten NO unterscheidet man im Wesentlichen das aus dem N-Gehalt organischer Materialien resultierende 'Brennstoff-NO' und das 'thermische NO' aus Luft- N_2 und O_2 , dessen Bildung mit steigender Prozeßtemperatur stark zunimmt. Diese steigt im Falle der Kraftfahrzeuge mit der Motorleistung und der Geschwindigkeit erheblich an.

Der Luftstickstoff ist die einzige NO-Quelle beim Verbrennen von Erdgas, das praktisch keinen organisch gebundenen Stickstoff enthält, und auch bei einer künftigen Wasserstofftechnologie. (Nur durch Oxidation mit reinem Sauerstoff statt Luft könnte man dabei die Bildung von NO_x vermeiden.)

2.2.2 NO_x und anthropogenes Ozon in der Troposphäre

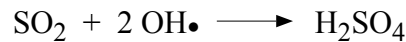
Gemeinsam mit dem bei Verbrennungsprozessen ebenfalls freigesetzten Kohlenmonoxid kann das primär gebildete NO in der Reaktion (1a) aus Abbildung 2-4 weitaus schneller als nach Gleichung (1) oxidiert werden. Daran sind Radikale wie das bereits im Abschnitt 1.3.5.1 hervorgehobene $\text{OH}\bullet$ beteiligt, die hier wieder zurückgebildet werden und die aus der summarischen Reaktionsgleichung herausgelassen worden sind. Sie vermindern die NO-Lebensdauer um 2 bis 3 Größenordnungen gegenüber den für die Reaktion (1) genannten 10^2 Tagen.

Durch die ultraviolette Solarstrahlung aus dem langwelligen, an den sichtbaren angrenzenden Wellenlängenbereich UV-A (320 - 400 nm), die die Atmosphäre durchdringt, kann nun das troposphärische NO_2 nach Gleichung (2) in NO und *atomaren* Sauerstoff zerlegt werden. Dieser reagiert vorzugsweise nach Gl. (3) zum Ozon, das mit NO nach Gleichung (4) wieder zu NO_2 führt. Die NO-Lebensdauer bezüglich dieser Oxidation liegt bei nur 1 min, so daß die Reaktion (4) gegenüber (1a) und (1) bevorzugt abläuft, sobald O_3 vorhanden ist.

Dieser Reaktionszyklus baut sich insbesondere über Ballungsgebieten bei sonnenreichen Inversionswetterlagen unter Bildung von Photosmog auf. Er kann tagsüber zu einem photochemischen Fließgleichgewicht führen, in dem hohe Ozon-Konzentrationen vorliegen. Dabei überwiegt das NO gegenüber dem NO₂, anders als im chemischen Gleichgewicht, das den thermodynamischen Gleichgewichtszustand ohne Lichteinstrahlung darstellt. Daher kehrt sich das NO/NO₂-Verhältnis nachts wieder um, wobei nach Gleichung (4) Ozon verbraucht wird.

Aus den Ballungsräumen kann das entstandene NO₂ in emissionsarme 'Reinluftgebiete' driften und dort im erneuten Tageslicht nach Gl. (2) und (3) Ozon liefern. Diesem stehen dann vergleichsweise geringe Mengen anderer Spurengase zum Abbau zur Verfügung, so daß seine Konzentration besonders hoch wird, wie das von waldreichen Höhenlagen durch starke Schadwirkungen bekannt ist. - Generell betragen die Ozonkonzentrationen ländlicher Gebiete ein Mehrfaches der Werte in den Ballungsräumen; aber auch dort sind sie gegenüber vorindustriellen Zeiten auf ein Vielfaches gestiegen.

Als eine Senke für NO_x wirkt die Oxidation zu gasförmigem HNO₃, beispielsweise nach Gleichung (8), mit anschließendem Auswaschen oder Ausregnen der Salpetersäure. Sie trägt etwa 1/10 zum sauren Regen bei. Die oxidative Bildung der Schwefelsäure, die nach Abschnitt 2.1.2.2 den Hauptbeitrag liefert, kann summarisch analog zur Gleichung (8) formuliert werden:



Zur Vereinfachung wurden bisher nur die anorganischen Emissionen NO und CO mit ihren troposphärischen Transformationen aus Abbildung 2-4 betrachtet. In Kraftfahrzeugabgasen sind zusätzlich organische Schadstoffe enthalten, besonders die bereits im Abschnitt 2.1.3.1 behandelten 'Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe' (als die dritte am Drei-Wege-Katalysator verminderte Schadstoffart). Sie und ihre Folgeprodukte tragen als *flüchtige organische Verbindungen* (VOC) besonders im photochemischen Smog wesentlich zu den Schadwirkungen bei.

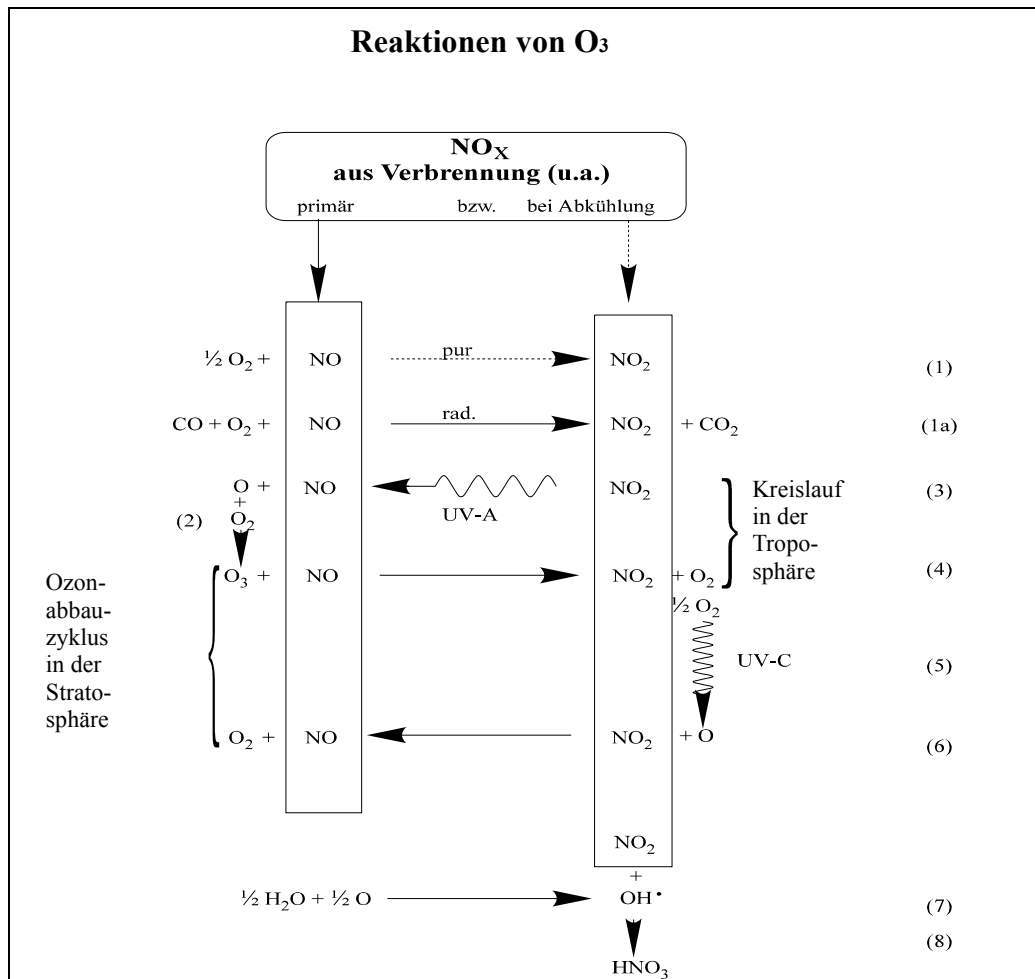
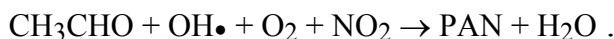


Abb.2-4 Reaktionen mit Transformation zwischen NO und NO₂ (entsprechend den horizontalen Pfeilen zwischen den beiden Rahmen) unter Beteiligung weiterer sauerstoffhaltiger Spezies sowie angekoppelter Reaktionen. In den Reaktionsgleichungen (1) und (1a) bedeutet 'pur' mit gestricheltem Pfeil den reinen, stark gehemmten Fall und 'rad.' einen radikalisch verlaufenden Prozeß (z.B. unter katalytischer Mitwirkung von OH· aus Gl. (7)). Die Reaktionsgleichung (4) gilt im Rahmen der beiden Zyklen alternativ zusammen mit (2) und (3) in der Troposphäre (Abschn.2.2.2) oder mit (5) und (6) in der Stratosphäre (Abschn. 2.2.3). - In den photochemischen Reaktionspfeilen der Gleichungen (3) und (5) ist die relative Lang- bzw. Kurzwelligkeit des UV-A bzw. UV-C angedeutet. Reaktion (8) führt zu HNO₃ als Senkengas und in der Stratosphäre auch als Reservoirsubstanz.

Zunächst können Kohlenwasserstoffe die Rolle des CO bei der Reaktion (1a) übernehmen, wobei sie über radikalische Zwischenstufen zu Aldehyden oxidiert werden. Beispielsweise entsteht so Acetaldehyd (Ethanal) aus Ethan:



Durch die Bildung der Aldehyde erhöht sich die Bereitstellung von NO₂ aus NO für die Photodissoziation, bei der man von einer 'Stickstoffdioxid-Pumpe' spricht. Weiter entstehen aus den Aldehyden auf photochemischem Wege stark oxidierende Schadstoffe, die mit dem Ozon als Photooxidantien zusammengefaßt werden. Am wichtigsten ist das Peroxyacetylnitrat (PAN, CH₃C[O]O₂NO₂), das aus dem Acetaldehyd unter der Wirkung von OH-Radikalen gebildet wird:



PAN liefert im Tageslicht unter NO₂-Abspaltung die aggressiven Peroxyacetylradikale und kann, ebenso wie NO₂, während der Nacht über weite Strecken transportiert werden. Pflanzen reagieren auf Photooxidantien vielfach noch empfindlicher als der Mensch.

Die phytotoxischen und humantoxischen Wirkungen von NO_x zusammen mit CO und/oder Kohlenwasserstoffen als Emissionen aus Energieerzeugung und Verkehr beruhen vorwiegend auf der Bildung von O₃ und anderen Photooxidantien, wobei noch viele Einzelheiten ungeklärt sind. Außer Frage steht jedoch die Notwendigkeit einer Reduzierung der Emissionen, ganz besonders derjenigen aus dem Kraftfahrzeugverkehr, der überproportional zu diesen Wirkungen beiträgt (gemessen am Energieverbrauch, s. Abschn. 2.1.2.2). Das ergibt sich aus den wesentlich besseren Möglichkeiten zur Schadstoffminderung, besonders auch zur 'De-NOxifizierung', bei ortsfesten Energieerzeugungsanlagen [1.2, 2.16]. Deshalb verdient die Verlagerung des Transports von der Straße auf die Schiene mit Elektrotraktion hohe Priorität [0.4].

Beim Verlagern und Reduzieren des Personenverkehrs kann der Einzelne einen besonders einfachen und relativ großen, wenngleich unpopulären und zu wenig stimulierten Beitrag zum Umweltschutz leisten. Noch weit größer sind die Probleme beim Gütertransport. Seine Zunahme auf der Straße stellt unter dem Schadstoffaspekt eine besonders gravierende Fehlentwicklung dar, zumal sich für Dieselfahrzeugabgase keine den Katalysatoren für Ottomotoren vergleichbare Reinigungsmöglichkeit abzeichnet.

Der Flugverkehr erzeugt seine Abgase hauptsächlich in Höhen um 10 km im komplizierten Übergangsgebiet von Troposphäre und Stratosphäre. Hier trägt er zur anthropogenen Bildung von Ozon bei. Das kann die nachteilige Wirkung stratosphärischer Ozonzerstörungsprozesse (Abschn. 2.2.3) auf den UV-Strahlungshaushalt zu einem gewissen Teil kompensieren.

Vor allem aber wirkt Ozon hier als sekundäres Treibhausgas, wie bereits in Abschnitt 1.4.2 im Zusammenhang mit seiner Bildung unter der Mitwirkung von Methan erwähnt wurde. Dessen Oxidation dient - wie die der Nicht-Methan-Kohlenwasserstoffe - als 'NO₂-Pumpe' und führt über Formaldehyd (CH₂O) bis zum CO. Dieses kann dann seinerseits nach Gl. (1a) reagieren und ebenfalls zur O₃-Bildung beitragen. Bis zu 50 % des troposphärischen CO stammen aus der Methanoxidation.

2.2.3 Stratosphärische Ozonchemie

In der Stratosphäre, die 9/10 des atmosphärischen Ozons enthält, spielt die *Photochemie* eine noch größere Rolle als in der Troposphäre. Der kurzwelligste Teil der ultravioletten Solarstrahlung (UV-C, 200-280 nm) wird bereits hier vollständig absorbiert und bewirkt die O₂-Dissoziation (5) in Abb. 2-4. Sie ist vor allem die Voraussetzung für die Ozonbildung:



Ozon ist das einzige stratosphärische Gas, das die lebensgefährdende Ultraviolettstrahlung im mittleren Wellenlängenbereich UV-B (280 - 320 nm) absorbiert und so als schützende *Filtersubstanz* wirkt. Sein maximaler Volumenanteil von annähernd 10⁻⁵ (10 ml/m³) liegt in etwa 30 km Höhe vor, und die Gesamtmenge würde im reinen Zustand bei Atmosphärendruck eine Schichtdicke von wenigen Millimetern ergeben. Die annähernd stationäre Konzentrationsverteilung ergibt sich aus einem Quasi-Fließgleichgewicht zwischen der Bildungsreaktion (2.1) und nichtkatalytischen sowie katalytischen Abbaureaktionen.

Rückläufig zu (2.1) erfolgt die photochemische O₃-Dissoziation. Ebenfalls nichtkatalytisch wird weiteres Ozon nach



abgebaut. Somit ergibt sich summarisch



für den Abbau durch reine Sauerstoffreaktionen (als Umkehr der summarischen O₃-Bildung aus Reaktion (5) und Gl. (2.1)). Zusätzlich sind jedoch katalytische Reaktionsketten wirksam, die die Ozonkonzentration stark herabsetzen. Am wichtigsten ist der in Abbildung 2-4 gezeigte Abbauzyklus aus den Reaktionen (4), (5) und (6), die in der Summe wieder die Gleichung (2.3) ergeben. (Wegen der hohen stratosphärischen O-Atomkonzentration überwiegt die Reaktion (6) gegenüber der NO₂-Photodissoziation (2).)

Die hauptsächliche stratosphärische NO-Quelle ist die Reaktion von O-Atomen mit N₂O, auf dessen anthropogene Zunahme im Abschnitt 2.1.2.2 hingewiesen wurde. Gleichfalls verstärkend auf den Ozonabbau wirkt das Abgas-NO aus dem weit oberhalb der Tropopause verlaufenden Anteil der Fernflüge [2.17]. Dieser nimmt ständig zu, wobei der Ausstoß von thermischem NO aus den leistungsfähigeren, weil bei höheren Temperaturen arbeitenden Triebwerken wächst.

Ebenfalls problematisch und besonders unübersichtlich sind die physikalisch-meteorologischen und chemischen Auswirkungen der Wasserdampfemission aus dem Flugverkehr. Sie verstärkt Ozonabbauzyklen, bei denen in den Gleichungen (4) und (6) der Abb. 2-4 die radikalischen Bruchstücke (HO_n)• an die Stelle von NO treten, wobei n = 0 oder 1 ist. Entsprechend tritt (HO_{n+1})• an die Stelle von NO₂. Diese 'HO_x-Zyklen' sind untereinander durch das gemeinsame Hydroxylradikal gekoppelt und auch mit anderen katalytischen Abbauzyklen verknüpft [2.7].

Den größten Beitrag zum anthropogenen Abbau liefert *Chlor* aus der photochemischen Zersetzung der FCKW. Ein dem NO_x-Zyklus analoger katalytischer Prozeß ergibt sich aus Abbildung 2-4 mit Cl bzw. ClO• anstelle von NO bzw. NO₂ in Gl. (4) und (6), also mit



Dabei kann *ein* Chloratom in der Reaktionskette einige 10⁵ Ozonmoleküle nach der summarischen Gl. (2.3) zerstören, bevor es z.B. in HCl als Senkenverbindung eingebaut wird. (Demgegenüber treten Fluoratome nach wenigen Zyklen in das besonders stabile HF über.) Weitere gekoppelte Zyklen mit Chlor- und Brom-Sauerstoff-Spezies treten besonders auch im antarktischen 'Ozonloch' auf, das entscheidende Bedeutung für die globale Ozonbilanz hat.

Im antarktischen Winter entsteht aus dem katalytisch aktiven NO_x im Dunkeln inaktive, gasförmige Salpetersäure als sogenannte Reservoirsubstanz, die bei sehr tiefer Temperatur 'stratosphärische Wolken' aus dem Trihydrat (HNO₃ • 3 H₂O) bilden kann. An deren Aerosolteilchen laufen heterogene Reaktionen ab, bei denen sich halogenhaltige Reservoirmoleküle (vor allem Chlornitrat ClNO₃) in katalytisch wirksame Spezies umwandeln. Diese werden im antarktischen Frühling bei der Bildung des 'Ozonlochs' photochemisch wirksam. Die anschließende Ausbreitung der ozonarmen Luftmassen läßt die Ozonkonzentration weltweit schwinden.

In diesem Zusammenhang ist der gleichfalls jährlich wiederkehrende Ozonschwund über der Arktis und auch in unseren mittleren Breiten der

Nordhemisphäre zu erwähnen, wobei noch besonders viele Fragen offen sind [2.18].

Bei den anthropogenen Schadwirkungen der verstärkten UV-B-Strahlung stehen beim Menschen Hautkrebs und chronische Trübungen der Augenlinse im Vordergrund. Auch viele Pflanzen reagieren empfindlich auf diese Strahlung. Beim ozeanischen Phytoplankton, das einen wesentlichen Anteil (von ca. 4/5) an der globalen CO_2 -Aufnahme durch Photosynthese hat und am Anfang der aquatischen Nahrungskette steht, wurde bereits ein UV-bedingter Rückgang festgestellt.

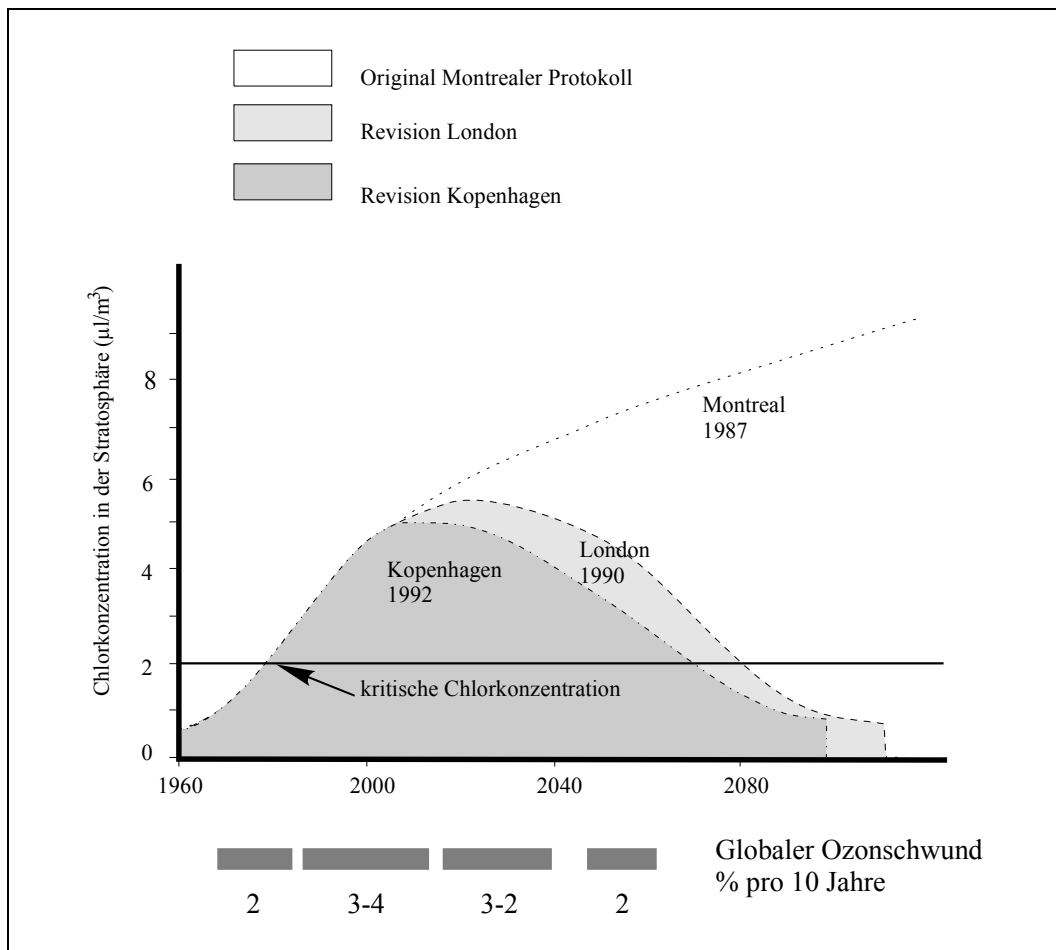


Abb.2-5 Entwicklung und Prognosen der stratosphärische Gesamt-Chlorkonzentration gemäß zunehmend verschärften internationalen Vereinbarungen, in Gegenüberstellung mit der kritischen Konzentration für das Auftreten des antarktischen 'Ozonlochs' ($2 \mu\text{l}/\text{m}^3$). Unter der Zeitachse: Zugehöriger mittlerer prozentualer Ozonschwund pro Jahrzehnt

Erst nach der Entdeckung des 'Ozonlochs' (1985) führten die internationalen Verhandlungen zu Abkommen über die Reduzierung der Produktion von Halogenkohlenwasserstoffen, die mehrmals aufgrund neuerer Forschungsergebnisse verschärft wurden. Wesentlich war auch die Einbeziehung der sich industriell entwickelnden 'Schwellenländer' mit finanzieller und 'Know-How'-Unterstützung durch die Industrieländer.

Abbildung 2-5 illustriert die historische und perspektivische Entwicklung des Halogenkohlenwasserstoff-Problems, das bereits in den Abschnitten 1.2.3, 1.3.8, 1.4 und 2.1.3.2 angesprochen wurde. Danach kann der kritische stratosphärische Chlorgehalt (Gesamt-Molenbruch chlorhaltiger Spezies), bei dem das 'Ozonloch' entstand, erst nach der Mitte des 21. Jahrhunderts wiedererreicht und unterschritten werden. Dann wird auch der anthropogene Ozonschwund wieder auf den vorherigen Wert von etwa 2 % pro Jahrzehnt zurückgegangen sein. - Die nicht mit gezeigte, *troposphärische* Gesamt-Chlorkonzentration hat demgegenüber bereits 1994 ihren Höhepunkt überschritten und nimmt merklich ab.

Diese Aussagen aktualisieren und unterstreichen eine ausführliche Darstellung [1.26], die neben den Schwierigkeiten die oft unterbewerteten, positiven Aspekte dieser komplizierten Entwicklung aufzeigt. Sie lassen darauf hoffen, daß das Schlimmste verhütet wird, obgleich dazu wesentlich frühere Maßnahmen möglich gewesen wären. Die internationalen Reaktionen machen Lösungsmöglichkeiten auch für andere globale Probleme deutlich.

Solche komplexen Probleme werden mitunter durch 'Antithesen' in Frage gestellt, was ihre Lösung verzögert. Im Falle der stratosphärischen Ozonchemie und ihrer anthropogenen Veränderungen wurde solchen öffentlichkeitswirksamen Thesen der Boden erst durch die Verleihung des Chemie-Nobelpreises von 1995 an die führenden Entdecker [2.20] weitgehend entzogen. Dieser Grundlagenforschungspreis wurde damit erstmals ausdrücklich für fundamentale Beiträge zum Verstehen und zur Handhabung eines Umweltproblems vergeben.

2.3 Nahrungsketten und ökologische Magnifikation

Vor der weiteren Behandlung von Schadstoffproblemen im Abschnitt 2.3.2 wird für das dabei vorausgesetzte Fließgleichgewicht in Nahrungsketten eine grobe Massenbilanz aufgestellt, die von allgemeinerem Interesse ist.

2.3.1 Nahrungsketten im ökologischen Gleichgewicht

In Abbildung 2-6a sind die trophischen oder Nahrungs-Stufen für eine aquatische und eine terrestrische Nahrungskette [1.3, 2.21] aufgeführt. Sie können auch jeweils mehrere Spezies, z.B. Jungfisch-Arten, enthalten. Die Stufen Nr. 1 bis N werden durch die Konsumenten (aus Abb.1-2) gebildet. Eine von ihnen wird in Abbildung 2-6b als Nr. n für die Massenbilanzierung herausgegriffen.

Es wird ein Fließgleichgewicht angenommen, so daß die Biomasse m_n zeitlich konstant ist mit

$$\dot{m}_{in,n} - \dot{m}_{ex,n} = \dot{m}_{v,n} = m_n / T_{v,n} \quad (2.5)$$

Während der mittleren Lebensdauer $T_{v,n}$ der n-Individuen kann die Gesamtmasse gerade einmal 'ausgetauscht' werden. (Das entspricht einer für Verweilzeiten und Volumenströme zu Gl.(1.35) getroffenen Aussage.) Damit gilt

$$\dot{m}_{in,n} / \dot{m}_{v,n} = \dot{m}_{in,n} T_{v,n} / m_n \quad (2.6)$$

Dies ist, bezogen auf das Einzelindividuum, das Verhältnis aus der während seiner (mittleren) Lebensdauer verbrauchten Nahrungsmasse und seiner dabei erworbenen Eigenmasse, welches stets größer als Eins ist und mehrere (x) Größenordnungen betragen kann:

$$\dot{m}_{in,n} T_{v,n} / m_n = 10^x \quad (2.7)$$

Oft wird überschlagsmäßig mit $x = 1$ als einem typischen Erfahrungswert gerechnet [1.3, 1.51]. Das heißt, der vom Individuum oder von der Population aufgenommene Nahrungsstrom liegt um eine Größenordnung höher als der für Nachwuchs und Körperwachstum verwendete Anteil, und 9/10 dienen als 'Brennstoff' im energieliefernden Stoffwechsel.

In der nächsten, derartigen Stufe (Nr. $n + 1$) wird höchstens, d.h. bei Vernachlässigung natürlicher Sterbeprozesse, noch 1/100 dieses ursprünglichen Massenstroms in Biomasse angelegt und weitergegeben. Nach N trophischen Stufen über der pflanzlichen Basis (Nr. 0) beträgt das entsprechende Verhältnis bei ökologischem Gleichgewicht der gesamten Kette 10^{-N} , was als eine realistische Größenordnung für die von Fall zu Fall recht unterschiedlichen Werte gelten kann.

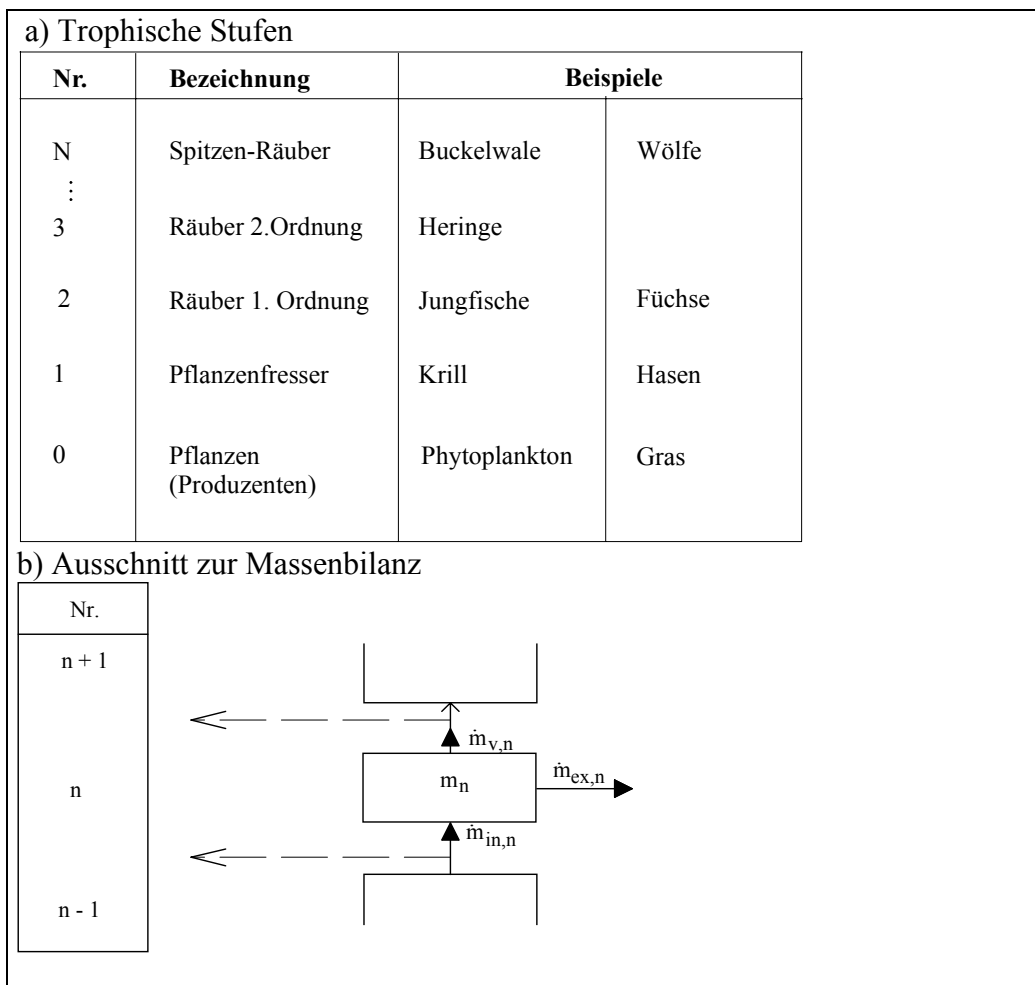


Abb.2-6 Nahrungskette oder -pyramide (vgl. Abb.1-2) mit trophischen Stufen (a) und Massenbilanzgrößen in einem Ausschnitt (b)
Die eingetragenen Massenströme (Masse/Zeit) sind

- $\dot{m}_{in,n}$ für den Nahrungsinput,
- $\dot{m}_{ex,n}$ für die Ausscheidungen durch Exkretion und auch Exhalation bei der Atmung sowie
- $\dot{m}_{v,n}$ für den Verbrauch durch 'Gefressenwerden'.

(Die gestrichelten, nach links gerichteten Pfeile repräsentieren Anteile natürlichen Sterbens, die im Text vernachlässigt werden, aber an der Schadstoffbilanz des nächsten Abschnitt nichts ändern.)

In diesem Zusammenhang ist die weit effizientere Nutzung der landwirtschaftlichen Anbauflächen für pflanzliche als für Fleischkost zu sehen. Der überwiegend durch den Verbrauch der Industrieländer bedingte, weltweit hohe

Flächenanteil für Viehfutter und deren um eine Größenordnung höherer Pro-Kopf-Verbrauch an Getreide (Cerealien, einschließlich Reis) gegenüber den Entwicklungsländern ist angesichts des globalen Ernährungsproblems kaum vertretbar. Ohne auf weitere, dafür ebenfalls wichtige Aspekte [1.3, 1.51, 2.21], wie z.B. den Nahrungsgehalt an essentiellen Bestandteilen, einzugehen, sei lediglich darauf hingewiesen, daß hierbei Nahrungsnetze aus miteinander verknüpften Ketten zu betrachten sind.

Auch die Abbildung 2-6 wäre im allgemeinen Fall zum Nahrungsnetz zu ergänzen. Außer den eingetragenen Massenströmen von und zu der jeweils benachbarten Nahrungsstufe treten (z.B. für Allesfresser oder Omnivoren) in einem solchen Netz weitere hinzu, bei denen Stufen übersprungen werden. Auch können Nahrungsstufen mit Nekromasse hinzukommen. Ungeachtet dessen nimmt innerhalb eines gegebenen Lebensraums von Stufe zu Stufe die Individuenzahl und - trotz wachsender Individuenmasse und Lebensdauer - auch die Biomasse nach oben ab, so daß man von Zahlen- bzw. Biomassen-Pyramiden spricht. Dies wurde für die Konsumenten in Abbildung 1-2 zum Ausdruck gebracht.

Das ab Gleichung (2.5) angenommene Fließgleichgewicht setzt zeitlich konstante, klimatische und andere Umweltbedingungen als innere und Randbedingungen des Systems voraus. Sie können natürlich höchstens im (tages- und jahreszeitlichen) Mittel gegeben sein. Auf längere Sicht ist für ökologische Systeme stets mit einem Driften zu rechnen, dessen Ausgang offen ist.

Von manchen Autoren wird dieses Driften (in unbestimmtem Ausmaß) mit in den Begriff des ökologischen Gleichgewichts einbezogen. Hier dagegen wurde er bereits im Abschnitt 1.3.1 auf den ökologischen Sonderfall von Fließgleichgewichten (z.B. in Nahrungsketten oder -netzen) beschränkt. Er meint also einen fiktiven Bezugszustand, wie ihn jedes Gleichgewicht darstellt. Dabei können ökologisch relevante Zeithorizonte für Abweichungen besonders groß sein. (Vergleiche Abschn. 1.4.2.)

Aussagen über die An- und Abklingzeiten nach Störungen setzen unter anderem Kenntnisse über die Populationsdynamik voraus, die im Kapitel 3 behandelt wird. Hier ging es primär um die Größenordnungen in der Relation zwischen den Massenströmen, die nun mit Schadstoffen beladen werden.

2.3.2 Ökologische Magnifikation

Die zur Beurteilung des Gefährdungspotentials von Umweltchemikalien wesentliche Schadstoffanreicherung in Nahrungsketten ist nicht selten - wenn auch ebensowenig wie die äußere Exposition zwangsläufig - mit einer Giftwirkung verbunden. Deshalb wird sie, obgleich für die innere Exposition (s. Abschn. 1.3.8) mitbestimmend, in üblicher Weise bei bzw. unmittelbar vor der Wirkung behandelt.

Die Situation der Abbildung 2-6b in einer einfachen Nahrungskette sei jetzt auch für die Bilanz eines Schadstoffs mit Massenbruchteilen y angenommen, also mit y_n in der Biomasse m_n . Im Nahrungsinput gilt dann

$$y_{in,n} = y_{n-1} \quad (2.8)$$

(unabhängig davon, ob auch natürliche Sterbeprozesse der Spezies Nr. n-1 auftreten).

Angesichts der bereits im Abschnitt 1.3.6 genannten Unsicherheiten über die Beteiligung der verschiedenen Stoffpfade (Atmungs- und Verdauungstrakt, Haut) beim Austausch mit der Umgebung wird hier ein Schadstoffexport vernachlässigt. Der in der Nahrung enthaltene Schadstoff soll also im Organismus vollständig resorbiert werden, so daß $y_{ex,n} = 0$ gilt. Dies ist auch die einfachste Voraussetzung für ein klares Konzept der Biomagnifikation, die allein durch Nahrungsaufnahme bedingt sein soll (ohne Biokonzentration bzw. deren Umkehrung mit Gl. (1.45a)). Die nachfolgenden Abschätzungen enthalten weitere starke Vereinfachungen und tragen lediglich den Charakter einer Plausibilitätsbetrachtung zur einfachstmöglichen Erklärung häufig angeführter, empirischer Befunde. Wesentlich ist das deutliche Herausarbeiten der Voraussetzungen, deren Erfüllung für konkrete Anwendungsfälle stets zu prüfen ist und oft durch bessere Näherungen zu ersetzen sein wird.

Im Fließgleichgewicht sind jetzt die Schadstoffgehalte ebenfalls zeitunabhängig. Ein metabolischer Abbau im Organismus kann einbezogen werden (entsprechend der Betrachtung zu Gl.(1.43)), ist aber bei xenobiotischen Stoffen und insbesondere bei hydrophoben Schadstoffen nicht selten relativ gering. Er bleibt hier unberücksichtigt. Der Schadstoffverbrauch tritt dann nur gemeinsam mit dem Biomasseverbrauch nach Ablauf der Lebensdauer der Spezies n ein. Als Stoffbilanz ergibt sich mit Gl.(2.5) und (2.8):

$$y_{n-1} \cdot \dot{m}_{in,n} = y_n \cdot \dot{m}_n / T_{v,n} \quad (2.9)$$

Unter Verwendung der Gleichung (2.7) folgt [2.22]:

$$y_n / y_{n-1} = 10^{Nx} \quad (2.10)$$

Weil der überwiegende Teil der Nahrung für den energieliefernden Stoffwechsel 'verbrannt' wird, während der darin enthaltene Schadstoff erhalten bleiben soll, nimmt dessen Massenbruchteil in der verbleibenden Biomasse m_n stark zu. Wird wieder ein einheitliches (mittleres) $x = 1$ in der gesamten Nahrungskette angenommen, so steigt der Schadstoffgehalt bei jeder Stufe um eine Größenordnung. Dies kann auch hier die in der Realität angetroffenen (stark streuenden) Werte plausibel machen. Bei einem Spitzenräuber Nr. N aus Abb.2-6a resultiert $y_N / y_0 = 10^N$ bzw. allgemeiner 10^{Nx} . Für die Schadstoffgehalte in den

trophischen Niveaus ergibt sich also eine auf dem Kopf stehende Pyramide, deren Breite von Stufe zu Stufe um ungefähr eine Größenordnung abnimmt, während sie für die Biomassenpyramide in ähnlichem Maße zunimmt.

Die Ausgangsbasis für die Berechnung von Absolutwerten ist der pflanzliche Massenbruchteil y_0 des Schadstoffs. Für terrestrische Pflanzen fehlen bisher verallgemeinerungsfähige Aussagen über die Anteile und Hemmungen der verschiedenen Aufnahmepfade (durch Wurzeln und Blätter) mit unterschiedlichen Korrelationen zum Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten [1.17, 1.20].

Für aquatische Pflanzen ist eine solche Korrelation über den Biokonzentrationsfaktor mit der üblichen Annahme eines thermodynamischen Verteilungsgleichgewichts gegeben. Im Abschnitt 1.3.4 wurde das Dominieren der pflanzlichen innerhalb der aquatischen Biomasse (F) bereits erwähnt. Bei Vernachlässigung ihres Dichte-Unterschiedes zum Wasser (W) ergibt sich mit dem Massenbruchteil y_W an Schadstoff entsprechend Gl.(1.23):

$$y_0 = 0,05 K_{O/W} \cdot y_W \quad (2.11)$$

Für die höheren Nahrungsstufen liegen nach Abschnitt 1.3.6 und [1.41] kinetische Einflüsse von $K_{O/W}$ auf die unterschiedlichen Stoffübergangswiderstände vor. Auf eine explizite Berücksichtigung wurde zwar mit der vereinfachten Bilanzgleichung (2.9) verzichtet. Jedoch darf deren Voraussetzung ($y_{ex,n} = 0$) am ehesten für Schadstoffe als erfüllt angesehen werden, deren $K_{O/W}$ im kritischen Wertebereich zwischen 10^5 und 10^7 liegt (z.B. aus Abb.2-3).

Im übrigen sind die organischen Verbindungen, deren Hydrophobie mit $K_{O/W}$ berücksichtigt werden kann, zwar die häufigsten, aber nicht die einzigen Substanzen mit ökologischer Magnifikation. Ein wichtiges anorganisches Beispiel ist das Blei [2.23], bei dem allerdings für den Menschen auch die Aufnahme über den Atmungstrakt wesentlich ist.

Zur Illustration des Zusammenspiels der zahlreichen Einflüsse in aquatischen Systemen ist ein Simulationsprogramm [1.17] lehrreich, das auch die im Abschnitt 1.3.4 erwähnte Sorption am suspendierten Sediment berücksichtigt.

Eine besondere Gefährdung der höheren Tiere und des Menschen als Endglied der Nahrungskette resultiert nicht nur aus den größeren Konzentrationen im Organismus, die bereits bei (noch) nicht erwiesener Toxizität Anlaß zur Einstufung von Xenobiotika als umweltgefährliche Stoffe geben. Die Empfindlichkeit ist in den niederen Stufen meist geringer. Insbesondere gilt das natürlich für Pflanzen gegenüber Pflanzenschutzmitteln, die ja entsprechend ausgewählt werden.

Allgemein ist geringe Empfindlichkeit gegenüber einem Xenobiotikum eine hinreichende Voraussetzung dafür, daß es durch die Populationen einer Stufe ohne deren Beeinträchtigung weitergegeben werden kann. Kompliziertere Verhältnisse treten bei der Schädlingsbekämpfung als einer gewollten Beeinträchtigung auf,

wenn durch genetische Auslese Resistenz z.B. von Insekten ausgebildet wird. Sie wurde im Abschnitt 2.1.3.2 beim DDT erwähnt und tritt gegenüber chemischen Insektiziden oft ein. Bei den Endgliedern von Nahrungsketten und besonders beim Menschen dauert die evolutionäre Anpassung dagegen zu lange, als daß sie für die Minderung von Schädwirkungen interessant werden könnte. (Vergleiche Abschn. 1.4.2 zum Eintrag in Abb.1-7 für neue Arten.)

Die Individuen solcher tierischer und der menschlichen Spezies werden unter Umständen nicht selbst, sondern 'nur' in ihrer Fortpflanzungsfähigkeit geschädigt. Zuerst ist dies bei Raubvögeln als Spitzenräubern bekannt geworden, bei denen wegen DDT-Einwirkung keine stabilen Eierschalen mehr gebildet wurden.

Solange derartige lipophile Substanzen im Fettgewebe als einem bevorzugten Aufenthaltsort deponiert bleiben, zeigen sie keine toxische Wirkungen. Solche Wirkungen können aber z.B. beim Abbau dieses Gewebes unter Nahrungsmangel (bzw. Diät beim Menschen) eintreten. Auch der im Abschnitt 2.1.3.2 erwähnte, zu hohe DDT-Gehalt in der Muttermilch gehört in diesen Zusammenhang [1.25] und zeigt die Gefahr der Anreicherung für den Menschen.

2.4 Toxizitätsprobleme und Bewertungsaspekte

2.4.1 Allgemeines zu toxischen Wirkqualitäten und -quantitäten

In diesem Abschnitt wird von den Giftwirkungen auf *Kollektive* aus Individuen ausgegangen, was auch dem praktischen Vorgehen bei den üblichen Toxizitätstests entspricht. Demgegenüber wird die physikochemische Wechselwirkung von Schadstoffen mit *molekularen* Strukturen im Organismus für die Behandlung weiterer Dosis-Wirkungs-Beziehungen bis zum Abschnitt 2.4.2 zurückgestellt.

2.4.1.1 Lineare und nichtlineare Wirkungsverläufe

Abbildung 2-7 zeigt schematisch zwei Verläufe für qualitativ verschiedene toxische Wirkungen, wie sie aus Monospezies-Tests [1.1, 1.20], beispielsweise aus Tierversuchen, erhalten werden können. Je nach der Art der Exposition und der Aufnahmepfade (s. Abschn. 1.3.8) werden solche Verläufe entweder als Funktion der Konzentration im Umweltmedium oder der *Dosis* dargestellt, die dem Organismus hauptsächlich mit der Nahrung zugeführt wird [2.24, 2.25]. Dabei ist eine bestimmte Expositions- und Beobachtungsdauer vorgegeben (s. Abschn. 2.4.1.4).

Unter der Dosis von Umweltchemikalien versteht man (wie bei Medikamenten) ihre Menge, beispielsweise die Masse, meist bezogen auf diejenige des aufnehmenden Organismus (in kg Körpergewicht). Obgleich Dosis und

Umweltkonzentration in dieser üblichen Lesart verschiedene Größen sind, wird die Bezeichnung 'Dosis-Wirkungs-Beziehungen' oft auch für Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen verwendet, wenn beide gemeinsam gemeint sind. Das geschieht auch hier, um Doppelformulierungen zu vermeiden.

Die toxische Wirkung, für die eine solche Beziehung gilt, kann im Auftreten eines bestimmten Zell- oder Körperschadens oder auch in einer Bewegungsunfähigkeit bestehen. Bei tödlicher Wirkung wird die letale Dosis als LD abgekürzt, also z.B. LD 50 beim Exitus für 50 % der Individuen (vgl. Abb.2-7). Die zuvor genannten Schäden werden als subletal bezeichnet, insbesondere wenn sie letztlich auch zum Individualtod bzw. zum Aussterben der Population führen können, ohne daß dies im akuten Test eintritt.

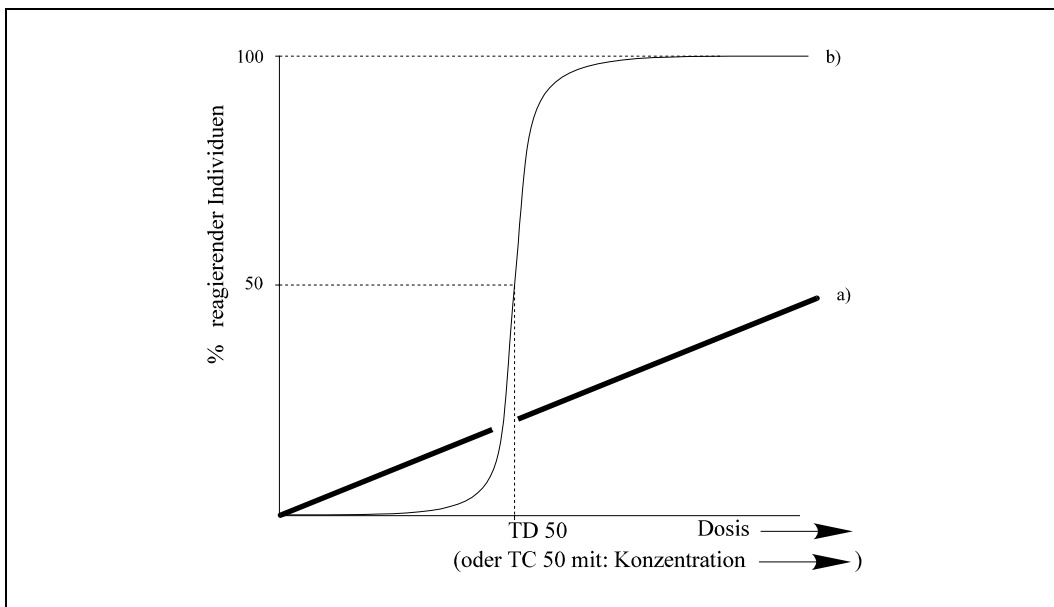


Abb.2-7 Dosis-Wirkungs-Beziehungen (oder Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen) für eine Test-Population, mit der Eintrittshäufigkeit einer bestimmten toxischen Wirkung auf der Ordinate.

a) Linearer Verlauf bei stochastischer, genotoxischer Wirkung.

b) Nichtlinearer Verlauf bei nichtstochastischer Giftwirkung, beispielsweise für akute Toxizität mit dem Halbsättigungswert TD 50 (oder TC 50) als toxische Dosis (oder Konzentration), bei der 50% der Individuen die Wirkung zeigen [2.24]

Die von alters her bekannten Gifte, die hier als klassisch bezeichnet werden sollen, zeigen oft J-förmige oder sigmoide [2.26] Wirkungsverläufe (b in Abb.2-7). Demgegenüber können sich für die erst in neuerer Zeit bekannt gewordenen, genotoxischen Fälle Geraden (a) ergeben. Solche linearen Zusammenhänge sind

für das Zusammenwirken stochastischer Ereignisse charakteristisch. Ihnen liegen irreversible chemische Schädigungen an Bestandteilen (Nucleotid-Bausteinen) des genetischen Materials als voneinander unabhängige Einzelereignisse in der Population zugrunde.

Der springende Punkt bei dieser vereinfachenden Gegenüberstellung liegt im folgenden: Beim stochastischen Fall kann bereits ein einzelnes molekulares Ereignis zum unumkehrbaren Schaden führen, beispielsweise die Voraussetzung zur Krebsbildung schaffen. Also existiert dafür keine Wirkungsschwelle bei endlicher Dosis, wie sie für klassische Gifte auftritt. Deren Moleküle wirken in einer Vielzahl von Einzelereignissen zusammen, was im Abschnitt 2.4.2 behandelt wird.

Bis zum Erreichen des Schwellwertes wird im Organismus praktisch die gesamte Schadstoffzufuhr durch Eliminationsprozesse aufgewogen; das sind Ausscheidungen, Depositionen (z.B. im Fettgewebe) sowie metabolische Transformationen in ungiftige Stoffe im Rahmen der Abwehrreaktionen des Organismus [2.27]. Die experimentellen Schwellwerte hängen von den Testbedingungen und dem verfügbaren Untersuchungsinstrumentarium ab. Vorzugsweise wird der jeweils niedrigste publizierte Wert angegeben [1.33].

Für die klassischen Gifte gilt ein Satz des berühmten Arztes PARACELSUS (Theophrastus Bombastus Freiherr von Hohenheim, 1493-1541):

*"Alle Dinge sind ein Gift und nichts ist ohne Gift,
allein die Dosis macht, daß ein Ding kein Gift ist."*

Bei allen Meinungsunterschieden besteht heute - von der Wissenschaft bis hin zum Gesetzgeber - ein weitgehender Konsens darüber, daß es (nicht-klassische oder 'nicht-paracelsische') Gifte ohne Schwellwert gibt, die als genotoxisch (oder auch als mutagen) zusammengefaßt werden können. Auch bei ihnen existieren große graduelle Unterschiede, die in der stoff- und spezies-spezifischen Steilheit der Geraden aus Abbildung 2-1(a) zum Ausdruck kommen.

Genotoxische Wirkungen können als genetische Mutationen in Keimzellen auftreten und dann zu Erbkrankheiten führen. Bisher wurde dies zwar bei Säugetieren (mit ungewöhnlich hohen Dosen), aber noch nicht beim Menschen beobachtet. Somatische Mutationen als genotoxische Wirkungen in Körperzellen können beispielsweise beim menschlichen Embryo teratogen, d.h. fruchtschädigend wirken und Mißbildungen hervorrufen.

Die wichtigste genotoxische Wirkung, insbesondere beim Menschen, ist die *Krebsbildung* (= Karzinogenese = Cancerogenese). Während für ihre Initiatoren nach dem oben Gesagten kein Schwellwert auftritt, wird deren Wirkung durch Promotor-Substanzen mit Schwellwert verstärkt.

Am besten sind unter den karzinogenen die chlororganischen Verbindungen untersucht, die auch mit ihren klassischen Giftwirkungen im Vordergrund stehen [1.50]. Wichtige Initiatorsubstanzen finden sich unter den CKW-Lösemitteln und

anderen leichtflüchtigen Chlorkohlenwasserstoffen, allen voran das Vinylchlorid (Abschn. 2.1.3.2). Seine humankarzinogene Wirkung wurde 1974 entdeckt und brachte die gentoxikologische Untersuchung der Chlororganika erst in Gang.

Als Promotoren sind beispielsweise die polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffe aus Abbildung 2-3b bis f wichtig. Solche Verbindungen können nicht nur in Kombination mit Initiatorsubstanzen karzinogen wirken, sondern auch zusammen mit andersartig entstandenen genetischen Schäden, wobei sie ebenfalls Schwellwerte aufweisen.

Wesentlich mehr als zu den besonders brennenden und gravierenden Kanzerogenitätsproblemen ist zu den klassischen Giftwirkungen bekannt. Sie reichen von der hochspezifischen Störung zellulärer Stoffwechsel- und Steuerungsprozesse (oberhalb der genetischen Ebene) über weniger spezifische, zerstörende Wirkungen lipophiler Substanzen auf Zellmembranen bis hin zur unspezifischen Wirkung ätzender Säuren und Laugen, die bei Störfällen und Arbeitsunfällen auftreten können.

Die dafür relevanten, chemischen und biologischen bzw. medizinischen Sachverhalte können hier nicht ausgebreitet werden. Quantitative Ansätze zur vereinfachenden Erfassung ähneln in verschiedener Hinsicht den bei der Expositionsanalyse verwendeten Formalismen [1.1B, 1.20, 2.24]. Das gilt besonders für die interne Kompartimentierung der Organismen sowie für die Verwendung effektiver Lebensdauern und Verweilzeiten (bzw. entsprechender Halbwertszeiten [2.28]) von Giftstoffen. Beispielsweise gehören auch die Betrachtungen zur Biokonzentration mit Gl.(1.43) und (1.41) in diesen Zusammenhang. Weitere chemische Ansätze werden im Abschnitt 2.4.2 behandelt.

Für Giftwirkungen auf den Menschen können nur in Ausnahmefällen, wie bei epidemiologischen Erhebungen, systematische Dosis-Wirkungs-Daten wie TD 50- oder LD 50-Werte erhalten werden. (Massenweise toxikologische Selbstversuche wie beim Rauchen sind glücklicherweise die Ausnahme.) Deshalb wurde und wird von der Humantoxikologie weitgehend auf Tierversuche an Testpopulationen zurückgegriffen.

Deren Probleme liegen - außer in ethischen Aspekten - darin, daß Unterschiede in der Empfindlichkeit, die selbst bei nahe verwandten Spezies oft erheblich sind, eine Übertragbarkeit stark einschränken. Wegen unterschiedlicher Empfindlichkeitsfunktionen haben sich auch Sicherheitsfaktoren auf mathematisch-statistischer Grundlage nicht bewährt.

Oft wird für die *tolerierbare* Dosis ein *Sicherheitsfaktor* 100 verwendet, durch den das Tierversuchsergebnis zu dividieren ist. Dem liegt die Überlegung zugrunde, daß der Mensch etwa zehnmals empfindlicher ist als das Tier, und daß manche Menschen etwa zehnmals sensibler sein können als der Durchschnitt [1.1B]. Im allgemeinen liegen Sicherheitsfaktoren für klassische Gifte in den Größenordnungen 10 bis 10^3 .

Die spezielle Sachlage und der verfügbare Datenumfang wird bei der Festlegung der Faktoren berücksichtigt, die selbstverständlich nur teilweise objektivierbar ist. Daraus resultieren die bekannten Diskussionen über verbindliche *Grenzwerte* sowie auch deren nationale Unterschiede, die zum Teil noch erheblich sind. Globale Abstimmungen erfolgen vor allem im Rahmen der Weltgesundheitsorganisation WHO.

In Tabelle 2-2 sind aus Tierversuchen ermittelte, für den Menschen tödliche Mindestmengen einiger Substanzen gegenübergestellt. Die Werte überstreichen 13 Größenordnungen, was die subjektiv bedingte Variationsbreite bei den Sicherheitsfaktoren etwas relativiert.

Das giftigste Naturprodukt ist das aus Eiweißen bestehende Toxin des anaeroben Botulinus-Bakteriums. Es kann bei unsachgemäßer Bewirtschaftung von Gewässern entstehen und ist besonders durch die Auslösung von Umweltproblemen (Vogelsterben) bekannt geworden. Als giftigste anthropogene Substanz gilt das darunter stehende Seveso-Dioxin (aus Abschn. 2.1.3.4). Zuletzt sind die geläufigen Substanzen Ethanol sowie Natriumchlorid aufgeführt, das zu den essentiellen Stoffen in der Nahrung gehört (s. Abschn. 2.4.2.3).

Tab.2-2 Für den erwachsenen Menschen letale Mengen (bezogen auf 70 kg Durchschnittsgewicht als minimaltödliche Dosen) bei einmaliger Aufnahme bzw. Injektion der Substanzen, nach [1.25]

Substanz	tödliche Menge [mg]
Botulinus -Toxin	$3 \cdot 10^{-8}$
2,3,7,8 - TCDD (Seveso - Dioxin)	$7 \cdot 10^{-2}$
Nicotin	70 (etwa 100 Zigaretten)
Arsenik (As_2O_3)	$10^2 - 10^3$
DDT	10^4
Kochsalz	$2 \cdot 10^5$
Ethyl-Alkohol	$2,5 \cdot 10^5$ (ca. 4-5 ‰)

2.4.1.2 Zur Festlegung von Grenz- und Richtwerten

Für Grenzwert-Festlegungen im Umweltschutzbereich werden Erfahrungen aus dem *Gesundheits- und Arbeitsschutz* mit ihrer längeren wissenschaftlichen Tradition genutzt. Dort ist der für Deutschland wichtigste Grenzwert die *Maximale*

Arbeitsplatz-Konzentration (MAK) luftgetragener Stoffe, bei der im allgemeinen die Gesundheit der Arbeitnehmer nicht beeinträchtigt wird. Es wird davon ausgegangen, daß sich dabei die Wirkungen einzelner Stoffe addieren, aber nicht verstärken (durch Synergismus, s. Abschn. 2.4.1.5).

In der Regel ist der MAK-Wert als Durchschnitt über Zeiträume bis zu einem Arbeitstag oder einer Arbeitsschicht ermittelt. Er wird aufgrund arbeitsmedizinischer Befunde von einer MAK-Kommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) vorgeschlagen und behördlicherseits für verbindlich erklärt. Maßgeblich sind die Kriterien des Gesundheitsschutzes, nicht die technischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten bei der Realisierung der Konzentrationswerte.

Anstelle der Maximalen Arbeitsplatz-Konzentrationen, die auf der Existenz von Wirkungsschwellen basieren, werden für *genotoxische* Xenobiotika *Technische Richt-Konzentrationen* (TRK) verbindlich festgelegt, wenn ihre gänzliche Eliminierung noch nicht möglich ist. Neben Wirkungsuntersuchungen, die hier im allgemeinen keine Schwellwerte liefern, werden dazu die aktuellen Möglichkeiten der Emissionsminderung nach dem 'Stand der Technik' berücksichtigt. Er ist durch die fortgeschrittenste Entwicklung gegeben und ständig zu überprüfen. Damit kommen selbstverständlich ökonomische und auch soziale Kriterien, wie die Arbeitsplatzsicherung, ins Spiel.

Neben solchen *behördlich* festgelegten Richt-Konzentrationswerten werden oft auch unverbindliche empfohlene Höchstkonzentrationen als Richtwerte bezeichnet und den Grenzwerten gegenübergestellt, die meist als (bereits) verbindlich vorausgesetzt werden. Umweltrelevante, verbindliche Richt- und Grenzwerte können mit (noch) nicht verbindlichen Orientierungswerten als *Umweltstandards* zusammengefaßt werden. Ausführliche Kennzeichnungen der Werte sind für den konkreten Anwendungsfall erforderlich.

Beispielsweise gibt es für die Luft als Umweltmedium *Maximale Immissions-Konzentrationen* (MIK), die auf gesetzlicher Grundlage in der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft (TA Luft) festgelegt sind, aber auch davon verschiedene MIK-Werte in Richtlinien des Vereins Deutscher Ingenieure. Durch Zusätze und Kommentare wird unterschieden zwischen Kurzzeitwerten, die auf differierender Berechnungsgrundlage meist aus halbstündigen Messungen ermittelt werden, sowie ebenfalls variierenden Langzeitwerten [1.2].

Weitaus gravierender als solche inländischen Varianten sind jedoch die internationalen Unterschiede, die für die MIK-Werte Zehnerpotenzen ausmachen können [1.20]. Dies ist durch eine unterschiedliche Wichtung von Exposition und Wirkung bei der Gefährlichkeitsbewertung bedingt, worauf im Abschnitt 2.4.3.2 zurückzukommen ist. Vereinheitlichungen stehen bei europäischen und weitergehenden Regelungen an, und Verbesserungen sind auf vielen Gebieten dringlich. Ein symptomatisches Musterbeispiel ist die Diskussion von Ozon-Grenzwerten im verkehrsbedingten Sommersmog. Chancen für praktikable Regelungen zur Verkehrseinschränkung blieben ungenutzt, als die DFG 1995 den MAK-Wert für

O₃ wegen des Nachweises eines Krebserzeugungspotentials zurückzog. Er lag bis dahin bei 0,2 mg/m³. Die WHO akzeptierte höchstens 0,06 mg/m³ für Pflanzen. Solche Fälle zeigen die Notwendigkeit eines Umdenkens bei vielen Beteiligten, die zum großen Teil sowohl Verursacher als auch Betroffene sind.

Neben den Immissions- existieren mannigfaltige Emissionsgrenzwerte (u.a. als Maximale Emissions-Konzentrationen MEK), die neben der Wirkungs- besonders die Expositionsanalyse berücksichtigen und noch stärker am 'Stand der Technik' orientiert sind. Sie werden beispielsweise in der TA Luft oder in den bekannteren Kfz-Abgasvorschriften und auch in entsprechenden Abwasservorschriften festgelegt.

Den primären, zulässige Belastungen charakterisierenden Grenzwerten werden diese (später geschaffenen) Emissionsgrenzwerte als sekundäre gegenübergestellt [1.33], obwohl Emissionen den Belastungen vorgelagert sind. Sie werden in besonderem Maße von sozioökonomischen Kriterien mitbestimmt, die bei der Realisierung von Umweltqualitätszielen als politischen Vorgaben zum Tragen kommen [0.4]. - Auf die hiermit zusammenhängenden Bewertungsprobleme wird im Abschnitt 2.4.3 etwas näher eingegangen.

2.4.1.3 Besondere Probleme der Ökotoxikologie

Die toxikologischen Monospezies-Tests sind bisher auch die hauptsächlich empirische Grundlage der Ökotoxikologie [1.1, 1.20]. Diese ist im Unterschied zur Humantoxikologie, wie bereits im Abschnitt 1.4.3 betont wurde, von vornherein nicht auf das Individuum, sondern über die Einzelpopulation hinaus vor allem auf die *Artengemeinschaften* ausgerichtet. In diesem Rahmen können unvorhergesehene Populationsentwicklungen eintreten, und bereits ohne anthropogene Einwirkungen kommen beispielsweise Drifterscheinungen gegenüber dem fiktiven ökologischen Gleichgewicht vor, wie sie am Ende des Abschnitts 2.3.1 erwähnt wurden. Zusätzlich zu den individuellen Schutzpotentialen können hier populationsimmanente Schutzmechanismen wirksam werden [1.46].

Empirisch vergleichenden Systemuntersuchungen steht meist der große Zeithorizont und der auch sonst große Aufwand entgegen (s. Abschn. 1.3.7 und 1.4). Damit fehlt der Bezugzustand bzw. eine 'Bezugsdrift' für quantitative Angaben einer *Ökotoxizität*. Da dieser aus dem Englischen übernommene Begriff solche Angabemöglichkeiten suggeriert, wird vor seiner Verwendung gewarnt [1.20]. International werden allerdings die Ergebnisse von Monospezies-Tests für die verschiedenen trophischen Stufen von Ökosystemen als 'ecotoxicity data' bezeichnet [1.1A].

Für *aquatische* Systeme werden als Modellorganismen meist untersucht
 Bakterien als Destruenten,
 Algen als Produzenten,
 Daphnien (Wasserflöhe) als primäre und
 Fische als sekundäre Konsumenten.

Gleichartige Tests werden für Einzelpopulationen aus den verschiedenen Nahrungsstufen *terrestrischer* Systeme durchgeführt, wobei mit den Säugern (Maus, Ratte, Kaninchen etc.) der Anschluß an Untersuchungen für die Humantoxizität gegeben ist.

Die toxikologischen Testverfahren sind standardisiert und kommen bei wachsendem Gefährdungspotential in zunehmendem Umfang zum Einsatz. Entsprechende *Stufenpläne* werden ständig weiterentwickelt und international harmonisiert [1.1, 1.20, 1.46].

2.4.1.4 Weitere zeitliche Aspekte bei der Toxizität

Für eine gegebene Wirkqualität (Art der Giftwirkung) nimmt die *Wirkquantität* W sowohl mit der Intensität w als auch mit der Dauer t_w der Wirkung zu. Im allgemeinen ergibt sich W als Integral der Wirkintensität über die Zeit [2.29]. Bei zeitunabhängigem w gilt dann:

$$W = w \cdot t_w . \quad (2.12)$$

Nun haben kurzzeitige, intensive Gifteinwirkungen nicht ohne weiteres das gleiche Ausmaß an Wirkung (W) wie längerdauernde und dabei weniger intensive mit dem gleichem Produkt $w \cdot t_w$ (oder dem entsprechenden Zeitintegral).

Andererseits ist die Vergleichbarkeit des Wirkungsbildes bei sehr unterschiedlichen Wirkdauern erschwert, was man Unterschieden in der Wirkqualität zur Last legen kann [1.55]. In der Praxis, wo dies offenbleiben darf, unterscheidet man seit langem bei den klassischen Giftwirkungen zwischen

akuter (und subakuter) sowie
 chronischer (und subchronischer) Toxizität.

(Manchmal werden die Übergangsfälle subakut und subchronisch gleichgesetzt.)
 Diese Bezeichnungen gelten auch für die *Beobachtungsdauer* bei den unterschiedlichen Tests. Sie liegt für die Humantoxikologie [2.24] im akuten Fall bei Stunden bis Tagen, während für chronische Einwirkungen Monate bis Jahre zu betrachten sind. Solche Einwirkungen sind unter Umweltbedingungen besonders wichtig. In der Ökotoxikologie können sich die Monospezies-Tests für kleine Organismen über mehrere Generationen erstrecken, und die Testdauern sind stark speziesabhängig.

Besonders wichtig und schwer festzustellen sind *chronische Wirkungsschwellen*. Die höchste Konzentration oder tägliche Dosis eines Stoffes, die bei Dauerexposition im Umweltmedium oder kontinuierlicher Fütterung keine erkennbaren Effekte verursacht, wird international als 'no effect level' oder 'no observed effect level' bezeichnet und als NOEL abgekürzt.

Dividiert durch den Sicherheitsfaktor F_s (meist 10^2 , s. Abschn. 2.4.1.2) für Tierversuchsergebnisse, resultieren aus solchen Dosis-Werten die höchsten *akzeptierbaren Tagesdosen* bei lebenslanger Aufnahme durch den Menschen als ADI-Werte (von Acceptable Daily Intake):

Tägliche NOEL-Dosis / F_s = ADI (in mg/Tag und kg Körpermasse).

Sie werden vor allem für Pestizidrückstände in unserer Nahrung ermittelt und durch die WHO gemeinsam mit der 'Food and Agriculture Organisation of the United Nations' (FAO) als Sicherheitsgrenzwerte bekanntgegeben [1.1B, 1.20]. Entsprechende lebensmittelchemische Untersuchungen werden z.B. auch für Schwermetalle routinemäßig durchgeführt. Man stellt sogenannte Marktkorb-Analysen zusammen in dem Bestreben, die jeweiligen Verbrauchergewohnheiten durch repräsentative Probenahme zu berücksichtigen. - Für die einzelnen, in den Handel gebrachten Nahrungsmittel werden von der WHO / FAO 'Toleranzwerte' als vertretbare Pestizidkonzentrationen empfohlen, die dann staatlicherseits unterschiedlich festgelegt werden.

Spezielle zeitliche Verhältnisse liegen bei der Karzinogenese vor. Für viele Krebsarten liegt die Latenzzeit nach genotoxischer Einwirkung bei mehr als einem Jahrzehnt. Mit wenigen Jahren besonders kurz ist diese Zeit für Leukämie (Blutkrebs), beispielsweise nach Einwirkung von Benzen (Abschn. 2.1.3.1).

2.4.1.5 Toxische Kombinationswirkungen

Die Kenntnis der Dosis-Wirkungs-Beziehungen der einzelnen Gifte erlaubt im allgemeinen keine Vorhersage der Kombinationswirkung zweier oder mehrerer Giftstoffe. Diese Wirkung ergibt sich nur im einfachsten Falle als Summe der Einzelwirkungen. Ist sie

stärker bzw. *schwächer* als additiv, so spricht man von
Synergismus bzw. *Antagonismus*.

Ein sehr weitgehender und trivialer Fall von Antagonismus liegt bei der Bildung und Sedimentation schwerlöslicher Sulfide aus gelösten, giftigen Schwermetallionen und dem ebenfalls toxischen Schwefelwasserstoff vor.

Bei dieser Kombination wird die Giftwirkung praktisch vollständig aufgehoben.

Ein typisches Beispiel für Synergismus tritt im Zusammenwirken des SO_2 mit NO_2 bei der Schädigung von Blättern auf. Das bereits allein stark schädigende SO_2 setzt bereits bei sehr geringer Konzentration einen

enzymatischen Entgiftungsmechanismus für NO₂ außer Kraft, das anderenfalls von den Blättern in wesentlich höheren Konzentrationen toleriert wird [2.2].

Zeigt ein Stoff, der die Giftwirkung verstärkt, für sich allein überhaupt keine Wirkung, so wird er als Promotor bezeichnet. Der wichtigste Fall liegt beim Zusammenwirken von Krebspromotoren mit genotoxischen Stoffen als Initiatoren vor und wurde im Abschnitt 2.4.1.1 betrachtet.

Kombinationen von Chemikalien, die zu nicht-additiven Wirkungen führen können, finden oft nicht erst in der Umwelt und im Organismus statt. In der Regel werden stoffliche Produkte in Gemischen verwendet und freigesetzt, wobei etwa an Stabilisatoren, Weichmacher oder Farbstoffe und generell an Verunreinigungen zu erinnern ist. Die Möglichkeit von Synergismen, deren Untersuchung und Aufklärung angesichts der Vielzahl der Kombinationen immer die Ausnahme bleiben wird, ist ein zusätzliches Argument für erhöhte Vorsicht bei der Emission.

2.4.2 Dosis-Wirkungs-Beziehungen aus molekularer Sicht

Man hat das kaskadenartige Zustandekommen der makroskopischen toxische Phänomene verglichen mit dem sukzessiven Fallen einer Reihe von Dominosteinen nach dem Umstoßen des ersten Steins. Letzteres würde dann dem *molekularen Einzelereignis* entsprechen, das stets *am Anfang* der Wirkungsketten bzw. -netze steht. Von dieser Seite her werden Dosis-Wirkungs-Beziehungen im folgenden behandelt, und danach (im Abschnitt 2.4.2.3) geht es wieder um makroskopische Phänomene.

2.4.2.1 Besetzungskonzept und Konzentrations-Wirkungs-Beziehungen für Rezeptoren

Auf molekularer Ebene betrachtet, ist eine Giftwirkung stets die Folge physiko-chemischer Wechselwirkungen zwischen dem Giftstoff und funktionell wichtigen Molekülen des Organismus. Insoweit es sich dabei um *spezifische* Wechselwirkungen handelt (und nicht z.B. um Ätzwirkungen), werden solche Moleküle bereits seit dem Anfang des 20. Jahrhunderts als *Rezeptoren* bezeichnet. Damit sind also individuelle Rezeptormoleküle gemeint.

Heute weiß man, daß es sich dabei - wie meist bei den Rezeptormolekülen für biologische Wirkstoffe - um Eiweiße und verwandte, eiweißhaltige Makromoleküle handelt, die als Proteide ebenfalls zu den Proteinen zählen [2.30]. Deren dreidimensionale Strukturen können zum Wirkstoffmolekül komplementäre, d.h. passende Plätze als 'aktive Zentren' ausbilden. Sie sind nach der Art einer 'Schlüssel/Schloß-Beziehung' (geometrisch und elektronisch) für die Spezifik der Wechselwirkung unter Komplexbildung verantwortlich.

Die im folgenden beschriebenen, quantitativen Ansätze wurden jedoch schon lange vor den detaillierten und bestätigenden Erkenntnissen der Molekular-

biologie entwickelt. Dementsprechend kann auch hier gewissermaßen eine 'black-box-Auffassung' des Rezeptors (R) und seines Komplexes (SR) mit dem Substrat (S) als Wirkstoff zugrunde gelegt werden. Im einfachsten, *klassischen* Fall wird als Besetzungsreaktion betrachtet:



Zunächst wird ein *chemisches Gleichgewicht* angenommen (im Unterschied zum nächsten Abschnitt), also gleiche Geschwindigkeit von Hin- und Rückreaktion mit den Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_{-1} . Die reziproke Gleichgewichtskonstante aus dem Massenwirkungsgesetz ist die Dissoziationskonstante des Komplexes:

$$\frac{[S][R]}{[SR]} = K_S = \frac{k_{-1}}{k_1}. \quad (2.14)$$

$1/K_S$ ist ein Maß für die Bindungsstärke des Substrats im Komplex. Die experimentelle Bestimmung [1.1B] dient zum Vergleich natürlicher Wirkstoffe mit ähnlich gebauten Xenobiotoka, die vom Rezeptor miteinander 'verwechselt' werden können. Hier soll jedoch auch weiterhin nur eine Art von Substratmolekülen vorliegen.

Die Totalkonzentration des Rezeptors $[R_t]$ setzt sich aus dem freien und dem gebundenen Anteil zusammen:

$$[R_t] = [R] + [SR] = [SR] \frac{K_S + [S]}{[S]}. \quad (2.15)$$

Nur das *gebundene* Substrat kann eine Giftwirkung auslösen. Seine molekulare Wirkintensität w_R wird von den besetzten Rezeptoren weitergegeben (und führt letztlich zur biologischen Wirkintensität w in Gl.(2.12)). Im Rahmen dieses *Besetzungskonzepts* nimmt man direkte Proportionalität an:

$$w_R = k_R [SR]; w_{R,t} = k_R [R_t]. \quad (2.16)$$

Die höchstmögliche Wirkung $w_{R,t}$ stellt sich bei Besetzung aller Rezeptoren ein, wofür ein hinreichender Substratüberschuß vorausgesetzt wird. Mit Gleichung (2.15) ergibt sich für den besetzten Bruchteil der Rezeptoren $[SR] / [R_t]$:

$$\frac{w_R}{w_{R,t}} = \frac{[S]}{K_S + [S]}. \quad (2.17)$$

Diese einfache und auch in anderen Zusammenhängen auftretende *Sättigungsfunktion* [2.31] ist in Abbildung 2-8 a und b (nicht- und halblogarithmisch) gezeigt. Sie wird im biochemischen und biologischen Kontext meist nach MICHAELIS und MENTEN bezeichnet, die sie zuerst (1913) für einen komplizierteren, im nächsten Abschnitt zu betrachtenden Fall mit Enzymen als Rezeptoren hergeleitet haben. Die Michaelis- oder *Halbsättigungs-Konstante* K_M ist hier durch die Dissoziationskonstante K_S aus Gleichung (2.14) gegeben, da bei $[S] = K_S$ der Funktionswert $1/2$ vorliegt. Der Anfangsverlauf der nicht-logarithmischen Darstellung (a) ist mit vernachlässigbarem $[S]$ im Nenner der Gleichung (2.17) linear.

Demgegenüber haben die häufigeren, *nicht-klassischen* Rezeptoren *sigmoide* Sättigungsfunktionen, die oft wiedergegeben werden können durch

$$\frac{w_R}{w_{R,t}} = \frac{[S]^n}{K_n + [S]^n} \quad (2.18)$$

mit $n > 1$. Beispielsweise ergibt sich mit $n = 2$ ein zu $[S]^2$ proportionaler, also parabolischer Anfangsverlauf. Er hat damit die Ordnung 2 bezüglich der Substratkonzentration, im Unterschied zur Ordnung 1 im klassischen Fall (vgl. Abschn. 1.3.5). Bei Sättigung spricht man wegen der Konzentrationsunabhängigkeit von einem 'Prozeß 0. Ordnung' (in beiden Fällen).

In halblogarithmischen Darstellungen resultieren nichtklassisch ebenfalls sigmoide Verläufe. Diese LDR-Darstellungsart (vgl. Abb.2-8b) wird für praktische Auswertungen oft bevorzugt. Sie läßt aber, im Unterschied zur nichtlogarithmischen Darstellung, die verschiedenen Anfangsverläufe der hyperbolischen und der sigmoiden Funktion aus Gl.(2.17) und (2.18) nicht auf den ersten Blick erkennen.

Das bekannteste nichtklassische Beispiel ist die sigmoide Aufnahme des Substrats Sauerstoff durch Hämoglobin als Transportprotein im Blut. Demgegenüber zeigt das entsprechende Transportprotein im Muskel, das Myoglobin, einen klassisch-hyperbolischen Verlauf für die Sauerstoffaufnahme.

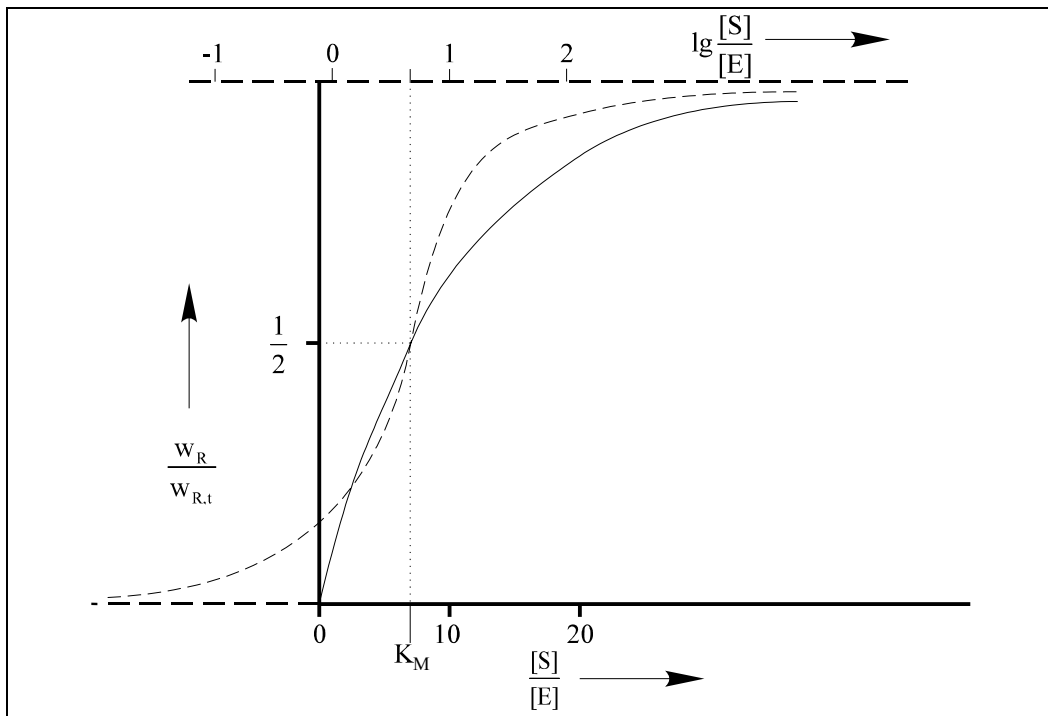


Abb.2-8 Michaelis-Menten-Funktion für den Bruchteil $w_R/w_{R,t}$ der höchstmöglichen molekularen Wirkintensität $w_{R,t}$, mit gleicher Halbsättigungs-Konstante K_M und Konzentrationseinheit $[E]$ aufgetragen gegen:
 (a) die Wirkstoffkonzentration $[S]$ (ausgezogen, hyperbolisch) sowie
 (b) deren dekadischen Logarithmus (gestrichelt, sigmoid mit Wendepunkt bei $[S] = [K_M]$). Solche halblogarithmischen Dosis-Wirkungs-Kurven (\log dose-response curves) werden als LDR-Verläufe bezeichnet [2.24]

Erst bei nichtlinearen Anfangsverläufen mit sehr geringer und dann stark zunehmender Steigung können eindeutige molekulare *Wirkungsschwellen* abgelesen werden. Ihr Fehlen im hyperbolischen Michaelis-Menten-Fall schließt jedoch die Existenz tolerierbarer Wirkstoffkonzentrationen nicht aus, bei denen noch keine resultierende Giftwirkung auf den Organismus beobachtbar ist. Zu einer solchen biologischen Wirkung ist die Besetzung des Rezeptormoleküls nur der erste Schritt, mit dem die Folgeprozesse (s.u.) in komplexer Weise zusammenwirken. Die Wechselwirkungsintensität nichtklassischer Rezeptoren mit ihrem Substrat wird nicht nur durch dessen Konzentration, sondern *zusätzlich* durch *Effektormoleküle* verändert, die den Substratmolekülen nicht strukturverwandt sind. Die Effektoren besetzen bei dieser regulierenden Wirkung andere, entferntere Bindungsstellen in den Rezeptormolekülen, die deshalb als regulatorisch oder *allosterisch* (griechisch für 'andere Stelle') bezeichnet werden. Sie bieten zusätzliche und ver-

stärkte Ansatzpunkte für Giftstoffe. Auch für deren synergistische oder antagonistische Kombinationswirkung (aus Abschn. 2.4.1.3) ergeben sich hier molekulare Erklärungsmöglichkeiten.

Effektoren können Aktivatoren oder Inhibitoren sein und die Rezeptorwirkung verstärken oder hemmen. Das bewirken sie durch Änderungen der räumlichen Proteinstruktur, die den gesamten allosterischen Rezeptor erfassen. Er besteht aus zwei oder mehreren gleichartigen, aneinander gekoppelten Untereinheiten, die sich dabei und auch bei Bindung der Substratmoleküle kooperativ verändern. Bei starker Kopplung der Untereinheiten ist ihre Anzahl gleich n in Gleichung (2.18), und die nichtklassische Konstante K_n ist einfacherweise das Produkt der n Dissoziationskonstanten. Im anderen Extremfall, d.h. ohne Kopplung, geht diese Gleichung mit $n = 1$ in den Michaelis-Menten-Ausdruck (2.17) über.

Bisher wurde für die Rezeptoren vor allem der umkehrbare Besetzungsprozeß betrachtet. Handelt es sich z.B. um Membranproteine mit Kanälen für den Stofftransport, so besteht der primäre Folgeprozeß in einer stoffspezifischen Durchlässigkeitsänderung, die weitere Folgeprozesse nach sich ziehen kann. Die weitaus häufigsten und toxikologisch wichtigsten (primären oder weiteren) *Folgeprozesse* sind nun, ebenso wie der Besetzungsprozeß und seine Umkehrung, chemische Reaktionen. Dann wirken die Rezeptoren katalytisch, also als Enzyme, für die der Formalismus zu erweitern ist. Das geschieht im nächsten Abschnitt lediglich durch solche Ansätze, die den Anwendungsbereich der bereits aufgestellten, wichtigsten Funktionalzusammenhänge ausdehnen.

Die Kompliziertheit ökologisch und toxikologisch relevanter, molekularbiologischer Forschungsergebnisse wird mitunter wegen der Schwierigkeiten für die Bildung linearer Modelle und für die Computersimulation beklagt [2.32]. Jedoch werden solche Ergebnisse im Rahmen einer molekularen Ökotoxikologie zunehmende Bedeutung erlangen [1.46, 1.57]. Dabei geht es um die Überwindung von Nachteilen und die Ergänzung der bisher dominierenden Toxizitätstests am Organismenkollektiv durch subzelluläre, zelluläre und Gewebs-Untersuchungen.

Diese sind für den humanmedizinischen und -toxikologischen Bereich bereits weiter entwickelt. Sie lassen subletale Effekte bereits bei kleineren Dosen erkennen. Außerdem können sie zum Ersatz bzw. zur Minimierung von Tierversuchen beitragen, was ohnehin im Sinne der Ethik und der Tierschutzgesetzgebung erforderlich ist. Durch biochemische Orientierungs-Tests im Rahmen einer 'molekular-ökotoxikologischen Screening-Strategie' werden auch Kombinationswirkungen und Langzeiteffekte zugänglich.

Generell wird in diesem Zusammenhang die Stärkung der Wirkungsuntersuchungen und ihre Priorisierung gegenüber den Expositionsuntersuchungen gefordert. Zur realistischeren Gestaltung sind umfangreichere Freilandmessungen bestehender Kontaminationen vorzunehmen, also insgesamt erheblich vergrößerte und sinnvoller gestaltete Aufwendungen [1.46].

2.4.2.2 Einbeziehung enzymkinetischer Prozesse

Die enzymatischen Prozesse in und an der Zelle sind allen Organismen, Ein- und Vielzellern, gemeinsam. Auch die Informationsübertragung zwischen Organismen sowie die Koordination zwischen Organen oder Geweben - also letztlich zwischen Zellen - in höheren Organismen mittels des hormonalen oder des Nervensystems vollzieht sich durch mannigfaltige Wirkungen von Rezeptoren und insbesondere von *Enzymen*. Deren Reaktionen sind Gegenstand der Enzymkinetik. Hierher gehören auch die bereits im Abschnitt 1.1.4 pauschal betrachteten Abbauprozesse organischer Materialien sowie die katalytisch-reaktiven Giftwirkungen, die im folgenden besonders interessieren.

In der Toxikologie werden die enzymatischen Wirkungsreaktionen mit ihren Störungen im Rahmen der Toxikodynamik behandelt, während die aus der Exposition resultierende Invasion der Stoffe an den Wirkort sowie ihre Evasion zur Toxikokinetik zählen [1.1B, 2.24]. Letzteres entspricht eher dem griechische Wortsinn (von kinein: bewegen) als der chemische und biochemische Sprachgebrauch. Dieser ordnet den zeitlichen Ablauf und den Mechanismus von Reaktionen der (chemischen, z.B. der Enzym-) Kinetik zu, wobei die Transportvorgänge meist erst sekundär oder unter Erweiterung zur chemischen Dynamik einbezogen werden. Bei interdisziplinären Problemen ist also der Kinetik-Begriff mit eindeutigen Zusätzen zu verwenden.

In der *klassischen* Enzymkinetik wird nach MICHAELIS und MENTEN als *Folgereaktion* zur Komplexbildung (2.13) ein Zerfall unter Bildung des Produktes X angesetzt:



mit der Geschwindigkeitskonstanten k_2 . Der Rezeptor R wird jetzt als Enzym unverändert zurückerhalten. Das entspricht seiner Rolle als *Katalysator*, der im Ergebnis der beiden Schritte die Umwandlung des Substrats S in Richtung auf die Molekülarart X *gelenkt* und *beschleunigt* hat. Ohne das Enzym mit seinem spezifischen, katalytisch aktiven Zentrum läuft diese Umwandlung nicht (oder nur in vernachlässigbarem Umfang) ab. Die Geschwindigkeit v_2 der Reaktion (2.19) ist die Bildungsgeschwindigkeit von X:

$$\frac{d[\text{X}]}{dt} = v_2 = k_2[\text{SR}]; \quad v_{2,t} = k_2[\text{R}_t]. \quad (2.20)$$

Dies entspricht der Gleichung (2.16), die noch keinen speziellen Wirkmechanismus implizierte. Jetzt ist k_2 ein Sonderfall der Proportionalitätskonstanten k_R , und $v_{2,t}$ ist die bei Besetzung aller aktiven Zentren auftretende,

höchstmögliche X-Bildungsgeschwindigkeit für eine gegebene Totalkonzentration des Enzyms $[R_t]$ aus Gleichung (2.15).

Die zentrale Näherungsannahme der Michaelis-Menten-Kinetik ist eine zeitlich konstante Konzentration für den Komplex, also ein Fließgleichgewicht mit:

$$\frac{d[SR]}{dt} = 0. \quad (2.21)$$

Wird zunächst eine einseitige Komplexbildungsreaktion (mit $k_{-1} = 0$ in Gl.(2.14)) angenommen, so folgt für ihre Geschwindigkeit v_1 , die dem Konzentrationsprodukt der beiden Reaktionspartner proportional ist, Gleichheit mit der Verbrauchsgeschwindigkeit v_2 :

$$\begin{aligned} v_1 &= k_1[S][R] \\ &= v_2 = k_2[SR]. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Damit dieser Ausdruck mit $[SR]$ konstant bleibt, obwohl Substrat S verbraucht wird, müßte es laufend nachgeliefert werden. Ohne vollständige Nachlieferung, d.h. im allgemeinen Fall, handelt es sich bereits bei der Gleichung (2.21) um eine *quasistationäre* Approximation, wie sie in der chemischen Kinetik häufig als 'Bodensteinsches Stationaritätsprinzip' (eigentlich: Quasistationaritätsprinzip) für die Konzentration von Zwischenstoffen verwendet wird [2.33].

Diese Konzentration und damit das Quasi-Fließgleichgewicht driftet dabei langsam im Vergleich zu den wesentlich größeren Bildungs- und Verbrauchsgeschwindigkeiten, hier v_1 und v_2 , die nur wenig voneinander verschieden sind. Das entspricht der langsamen Änderung eines Gewässerpegelstandes bei großen und nahezu gleichen Zu- und Abströmen. Ähnliche Situationen können in der Populationsdynamik bei Abweichungen vom ökologischen Gleichgewicht vorliegen (s. Abschn. 2.4.1.1), wobei aber die präzise Angabe und Kontrolle von Quasistationaritätsbedingungen weitaus schwieriger ist.

Aus den Gleichungen (2.20) und (2.22) ergibt sich für den besetzten Bruchteil der Enzymmoleküle in Analogie zur Gleichung (2.17):

$$\frac{v}{v_t} = \frac{[S]}{K_M + [S]} \quad (2.23)$$

mit $K_M = k_2 / k_1$. Sehr große Werte von $[S]$ heben sich heraus, so daß die Reaktionsordnung Null vorliegt. Im anderen Extrem ist $[S]$ im Nenner zu vernachlässigen, und es resultiert eine enzymatische Reaktion erster Ordnung. Diese Möglich-

keiten wurden bereits im Abschnitt 1.3.5.1 beim biotischen Abbau erwähnt, und im Abschnitt 3.4.2 ist darauf zurückzukommen.

Im allgemeinen Michaelis-Menten-Fall kommt die Rückreaktion zur Komplexbildung (2.13) mit k_{-1} aus dem vorigen Abschnitt wieder hinzu. Hieraus resultiert für die bereit in Abbildung 2-8 eingetragene Halbsättigungs-Konstante:

$$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} = K_S + \frac{k_2}{k_1}. \quad (2.24)$$

Mit Gleichung (2.24) und einer Komplexdissoziationskonstanten $K_S \gg k_2/k_1$ ergibt sich der andere, zuerst behandelte Sonderfall (2.17). Bei der jetzt betrachteten enzymatischen Reaktion beinhaltet er ein nahezu ungestörtes, vorgelagertes Komplexbildungsgleichgewicht (2.13). Ein derartiger, quasistationärer Sonderfall wird in der chemischen Kinetik häufig angetroffen.

Dies gilt auch für die *nichtklassische* Kinetik mit *allosterischen* Enzymen, entsprechend der Gleichung (2.18) für nichtenzymatische Rezeptoren. Ein etwas allgemeinerer Fall ergibt sich aus Gleichung (2.24) mit $[S]^n$ anstelle von $[S]$ sowie mit einer verallgemeinerten, nichtklassischen Konstanten K_n anstelle der Michaelis-Konstanten K_M . Generell gilt eine *sigmoide* Abhängigkeit der Produktbildungsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration als Charakteristikum der nichtklassischen Enzyme, das sie von der klassisch-hyperbolischen Abhängigkeit (2.23) unterscheidet. Als die wichtigsten makromolekularen Träger regulatorischer Funktionen realisieren diese Enzyme im Zusammenspiel mit Substraten, Effektoren und Produkten, die effektorisch wirken können, positive und (öfter) negative Rückkopplungen auf molekularer Ebene.

In die vielfältigen und fein aufeinander abgestimmten, enzymatischen Regel- und Koordinierungsmechanismen der Organismen können Giftstoffe auf sehr unterschiedliche Weise eingreifen. Als Beispiele seien - auch im Hinblick auf den nächsten Abschnitt - Schwermetalle erwähnt, die eine ausgeprägte Fähigkeit zur Bildung von (koordinativen) Komplexen haben. Dies kommt bei einer Reihe von bereits im Abschnitt 1.1.3 genannten, essentiellen Metallen als natürlichen Bestandteilen von Enzymen zum Tragen, in deren aktiven Zentren sie mitwirken. Dieselben oder andere Metalle können aber auch als Enzymgifte hemmend wirken und natürliche Funktionen blockieren. Dabei sind die konkreten molekularen Mechanismen, die hochspezifisch und damit sehr unterschiedlich sind, erst in seltenen Fällen aufgeklärt.

2.4.2.3 Essentielle und nicht essentielle Nähr- und Wirkstoffe

Wie schon PARACELSUS wußte, wirken bei zu hoher Dosierung alle Substanzen, auch Nährstoffe, schädlich. Das kommt in Abbildung 2-9 (rechts)

zum Ausdruck. Dabei ist als Beispiel die Primärproduktionsgeschwindigkeit aquatischer Pflanzen (Algen) gegen die Konzentration von Spurenelementen wie Schwermetallen aufgetragen. Wie bereits in den Abschnitten 1.1.3 und 2.1.2.1 erwähnt, sind bei solchen Stoffen die essentiellen (lebensnotwendigen) und die nicht essentiellen zu unterscheiden. Die Zuordnung eines Stoffes zu diesen Fällen kann z.B. für Pflanzen und Tiere verschieden sein und ist letztlich artspezifisch. Für den Verlauf im essentiellen Fall (a in Abb.2-9) ist vorausgesetzt, daß das Angebot aller anderen Nährstoffe hinreichend, also nicht limitierend ist. (Situationen mit Mangel an anderen Nährstoffen werden im Abschn. 3.4 behandelt.) Der ansteigende Bereich kann bei äußerst geringen Konzentrationen liegen, was die praktische Unterscheidung vom nicht essentiellen Fall (b) erschwert.

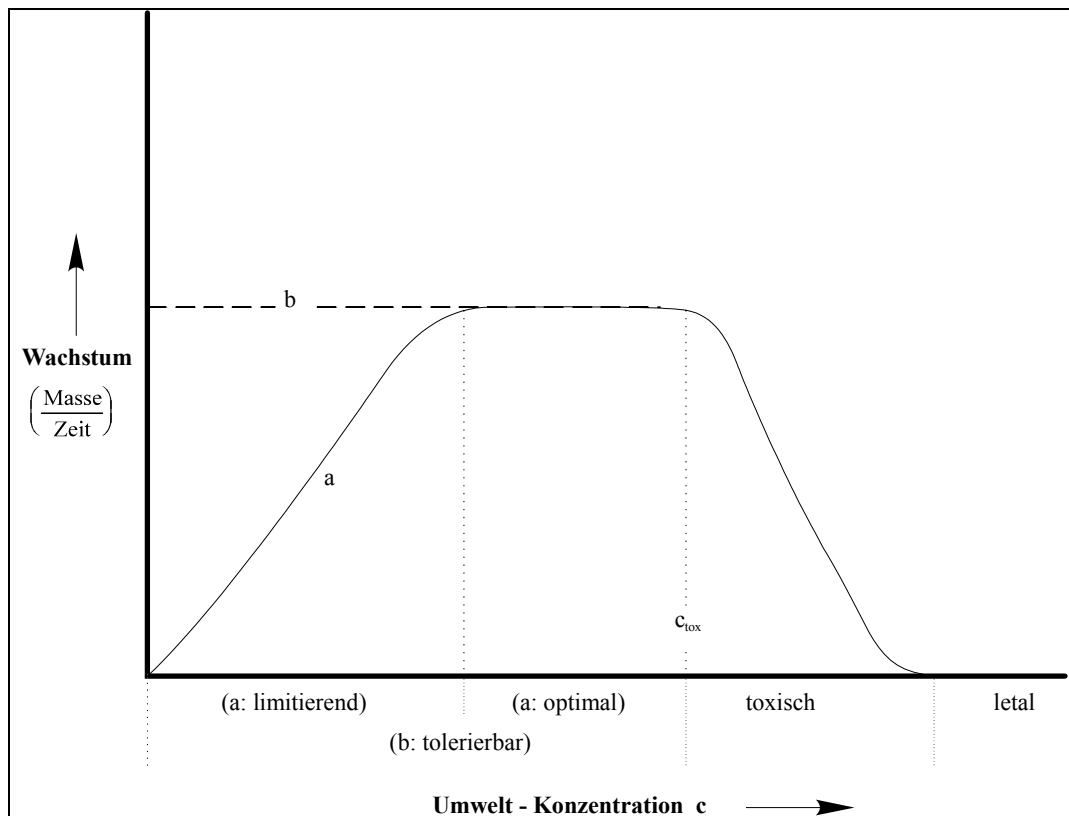


Abb.2-9 Wachstumsgeschwindigkeit als produzierte Biomasse/Zeit (z.B. bei Algen, schematisch) in Abhängigkeit vom Angebot eines Wirkstoffs, der in zu hohen Konzentrationen (ab der toxischen Wirkungsschwelle c_{tox}) giftig ist und im übrigen
a) essentiell (wie z.B. Cu- oder Zn-Ionen für Algen) [2.34];
b) nicht essentiell (wie Pb- oder Cd-Ionen für Algen) [2.35]

Dieser Fall hat eine einfachere Konzentrations-Wirkungs-Kurve, die bei Umkehrung der Ordinatenrichtung gegenüber der Abbildung 9, also mit nach oben steigender Toxizität (als Wachstums-minderung der Biomasse), in einen sigmoiden Verlauf übergeht. Dies ist der allgemeine Verlauf für Dosis-Wirkungs-Beziehungen nicht essentieller Stoffe mit einer toxischen Wirkungsschwelle, die in der schematischen Abbildung übertrieben verdeutlicht ist. Der Schwellwert wird hier als minimale Hemmkonzentration (für das Wachstum) bezeichnet. Zur praktischen Festlegung muß ein bestimmter Prozentsatz für die Wachstumshemmung vereinbart werden, z.B. 3 % bei der Effektiven Konzentration EC 3 (vgl. Abschn. 2.4.1).

2.4.3 Gefährlichkeits- und Risikobewertung

2.4.3.1 Grenzwerte und Bewertungsprobleme

In dieser Überschrift kommt der 'Wert' zweimal vor [2.36]: Zum einen in den quantitativ festgelegten Grenzwerten (aus Abschn. 2.4.1), deren Einhaltung anhand chemisch-analytischer Meß-Werte kontrollierbar ist. In ihre Festlegung gehen naturwissenschaftlich-technische Ergebnisse der Wirkungs- und auch der Expositionsanalyse ein. Oft spielen zusätzlich Geld-Werte (wie auf der 'ökonomischen Ebene' in Abb.1-8) sowie politische Gesichtspunkte dabei mit. Insbesondere gilt das bei Richtwerten wie den Technischen Richt-Konzentrationen für genotoxische Stoffe.

Zum anderen stehen für die Umweltgefährlichkeit von Chemikalien und ihre Risiken *Bewertungen* an. Im allgemeinen ist sie nur unscharf quantifizierbar, etwa hinsichtlich einer Rangfolge (niedrig / mittel / hoch). Vor allem aber sind Bewertungen von vornherein in gewissem Grade *subjektiv* und um so weniger objektivierbar, je stärker individuelle oder kollektive *Wert-Urteile* in die Bewertungsmaßstäbe einfließen. Diese erfassen die Zumutbarkeit oder Annehmbarkeit von Gefahren durch Verursacher oder Betroffene, die als Individuen bzw. Gruppen und Verbände agieren [2.37]. Sie nehmen die Einstufung unterschiedlich vor, beispielsweise als 'einigermaßen / kaum / nicht zumutbar' oder 'annehmbar'. - Zur Rolle des Subjektiven bei Bewertungen sei auch an die Einleitung (S.14) erinnert.

Von der Gefährlichkeits- über die Risiko- bis zur sozialen Bewertung, die vorwiegend auf politischer Ebene durchzuführen ist (s. Abb.1-8), werden die maßgeblichen Begriffe zunehmend unterschiedlich verwendet und empfunden. Gleichfalls zunehmend treten in dieser Reihenfolge wirtschafts-, sozial-, rechts- und politikwissenschaftliche Aspekte zu den naturwissenschaftlich-technischen hinzu, die der Hauptgegenstand dieser Schrift sind. Seine Behandlung hat die zuvor

genannten Aspekte im Blick zu haben, die auch auf diese Behandlung zurückwirken.

2.4.3.2 Gefährlichkeitsbewertungen

Klassifikationen von Umweltchemikalien nach ihrem Gefährdungspotential ergeben sich durch das Zusammenführen ihrer Einstufungen in Expositions- und in Wirkungspotentialbereiche. Das geschieht auf graphischem (zweidimensionalem) oder auf rechnerischem Wege, wofür diverse formale Ansätze entwickelt wurden [1.1]. Weitgehende Einigkeit herrscht lediglich am oberen Ende der Gefährlichkeitseinstufungen sowohl für Exposition als auch für (Öko-) Toxizität.

Davon wurde bereits im Abschnitt 2.1 Gebrauch gemacht, besonders bei der sehr groben Klassifizierung der chemischen Elemente und speziell der Metalle aus Abbildung 2-1 in 'kritische', d.h. sehr giftige und leicht verfügbare, sowie 'unkritische' (sonstige).

Etwas weiterführend, aber ebenfalls unverbindlich ist die stoffspezifische 'Ökotoxikologische Profilanalyse', die aus der Ökologischen Chemie hervorgegangen und weit verbreitet ist [1.20]. Sie nutzt üblicherweise bekannte, expositionsrelevante Daten sowie im Labor durchführbare Schnelltest zu Toxizität, Bioakkumulation und Umweltreaktionsverhalten. Die resultierende Einstufung nach niedrigem / unsicherem / hohem Gefährdungspotential setzt Prioritäten für tiefergehende Untersuchungen. Deren methodische Durchführung und die Wichtung der Daten für eine Gesamtbewertung von Chemikalien sind seit langem in Diskussion und bisher ungenügend standardisiert.

Die Schwierigkeit einer Objektivierung der Gefährlichkeitsbewertungen (und der nicht scharf davon abtrennbaren Risiko-Nutzen-Abwägungen) äußert sich in deutlichen internationalen Unterschieden der gesetzlichen Bestimmungen, die trotz Vereinheitlichungsbemühungen beispielsweise für die Anmeldung neuer Stoffe zwischen den USA und Deutschland bzw. Europa bestehen [1.1B]. Bereits die Wichtung beider Hauptkomponenten ist entgegengesetzt und liegt in den USA weitgehend auf der Exposition, in Europa dagegen auf der Wirkung. Dennoch ist die resultierende Reihenfolge in den Klassifizierungen nach der Umweltgefährlichkeit wenigstens in groben Zügen gleichartig.

2.4.3.3 Risikobewertungen und Glaubwürdigkeitsprobleme

In die Risiko-*Abschätzung* für Schäden [1.2] gehen im allgemeinen die Eintrittswahrscheinlichkeit des Schadensfalles und die zu erwartende Schadensschwere ein. Im einfachsten Fall (der Versicherungsmathematik) gilt das Gesetz der großen Zahlen mit *aus der Vergangenheit bekannten* Werten im multiplikativen Zusammenhang für ein

(Versicherungs-) Risiko = Eintrittswahrscheinlichkeit x Schadensschwere.

Die Risiko-*Erfassung* nach dieser 'Versicherungsformel' eignet sich beispielsweise zum Aufdecken und Abwägen von Sicherheitsrisiken in technischen Systemen, die bereits langjährig unter gleichartigen Randbedingungen betrieben wurden.

Demgegenüber arbeitet die Risiko-*Analyse* mit einem *extrapolativen* Risikobegriff auf der Basis von Expertenurteilen. Sie wurde vor allem für die Raumfahrt- und die Kernenergie-technik entwickelt und ist auch für Schadstoffwirkungen wichtig, besonders bei geringen Dosen und unzureichend bekannten Dosis-Wirkungs-Beziehungen.

Verbleibende Unsicherheiten kommen in *Restrisiken* zum Ausdruck. Darunter kann einerseits etwas Vernachlässigbares und im anderen Extrem etwas nicht Akzeptables verstanden werden, womit bereits die sozioökonomische Risikoforschung angesprochen ist. Für viele Menschen ist die Aussage der Experten schwer faßbar, daß es kein Nullrisiko gibt und daß 'Risiko' eine kontinuierliche Größe ist, - nicht nur im Versicherungswesen.

Auch bei Grenz- und Richtwertfestsetzungen verbleibt ein Restrisiko, unter anderem wegen ungenügend bekannter Langzeitwirkungen und synergistischer Effekte. Das Restrisiko kann durch mangelnde Kontrollierbarkeit bzw. Bestimmbarkeit von Eintrittswahrscheinlichkeit und/oder Schwere des Schadensfalles bedingt sein. Schwerere Schäden (infolge von Katastrophen) werden allgemein stärker gewichtet, als es der Versicherungsformel entspräche [0.4].

Als ein Gegengewicht zum Restrisiko ist im Sinne des vorbeugenden Umweltschutzes der *Vorsorgegrundsatz* anzuwenden, der allgemein die Rolle der bisher dominierenden Nachsorge reduzieren soll. Daraus wurde als ein Minimierungsgebot abgeleitet:

"So wenig Chemikalien in die Umwelt wie möglich".

Die Auffassungen reichen dabei vom *"Nichts ist unmöglich"*, einschließlich des Innovationsverzichts mit allen sozioökonomischen Folgen, bis dahin, daß alles ökonomisch Mögliche bisher schon geschehe.

Wie schwer solche vorrangig ökonomischen Bewertungen beispielsweise für klimaschädigende Stoffe werden können, zeigt sich in der wachsenden Ratlosigkeit und in den Rückzugsbewegungen von Versicherungsgesellschaften

angesichts zunehmender Naturkatastrophen. Gerade auch für solche Stoffe gilt der Vorsorgegrundsatz. Realistischere Bewertungen erfordern marktwirtschaftliche Änderungen des bisherigen, 'unökologischen' Kostengefüges [2.38].

Daraus folgen Zielkorrekturen für Risiko-Nutzen- und für Kosten-Nutzen-Analysen. Aufbauend auf Risikoaussagen von Naturwissenschaft, Medizin und Technik, kann die Ökonomie eine zur Minimierung der negativen Auswirkungen geeignete Verteilung der begrenzten Mittel vorschlagen, die für die Schadensminderung als Anteil der Gesamtmittel politisch vorgegeben werden.

Spätestens auf dieser Ebene kommen in starkem Maße *subjektive Risikowahrnehmungen* und *-akzeptanzen* für die vergleichende Einschätzung zum Tragen, die dabei nicht weniger wichtig sind als die objektiven Fakten [0.4]. Hierzu können aus der Sicht des Naturwissenschaftlers, der den Boden der Tatsachen eigentlich nicht verlassen sollte, lediglich einige Bemerkungen folgen.

Man kann in diesem Zusammenhang von *'Faktoiden'* im Sinne der Einleitung (S.14) sprechen. Krasse Beispiele sind gesundheitliche Auswirkungen von Umweltängsten [2.39], die als *Toxikopien* (= Kopien von Vergiftungen) bezeichnet werden. Dabei handelt es sich um psychogene, informationsbedingte Erkrankungen mit körperlichen Vergiftungsphänomenen, bei denen Umweltgifte als Ursachen faktisch ausgeschlossen sind [2.40]. Es wird über Anteile von mehr als 50 % der Patienten mit Toxikopien in speziellen, umweltmedizinischen und toxikologischen Ambulanzen berichtet. Die geforderten Konsequenzen reichen bis zu neuartigen, rechtlichen Auflagen bei genehmigungspflichtigen Anlagen, besonders auch zur Informationsvermittlung.

Für die individuelle oder kollektive Akzeptanz der Risiken sind öffentliche *Mitwirkungsmöglichkeiten* bei der Einstufung und Entscheidungsfindung sehr wichtig [0.4]. Einen großen, leicht nachvollziehbaren Unterschied macht es, ob Risiken unfreiwillig oder freiwillig eingegangen werden. Fremdbestimmte Gefahren stuft man höher ein als eigenbestimmte, die manchmal sogar gesucht werden (im Sinne von 'no risk - no fun'). Dann sollten die Folgen auch vom Verursacher allein getragen werden, was jedoch selten ist.

Auch wenn Verursacher und unmittelbar Betroffene relativ weitgehend zusammenfallen, wie das z.B. bei Rauchern und bei Autofahrern gilt, sind die Probleme bisher nicht geringer. So wurde im Enquete-Bericht [0.4, S.315] zu verkehrsbedingten Emissionen konstatiert:

"Es ist bemerkenswert, daß die Bevölkerung die Emission zahlreicher krebserregender Substanzen - an der Spitze Benzol - vergleichsweise klaglos hinnimmt. Hier sind Brüche in der Risikokommunikation und Risikowahrnehmung festzustellen."

Angesichts einer Zunahme der Sensibilität, die sich mit wachsendem Problem- und Leidensdruck beschleunigt, aber bei weitem noch nicht schnell und tiefgreifend genug ist, bleibt auf weitere, auch sprunghafte Sinnesänderungen zu

hoffen. Solche Änderungen sind, manchmal erst nach Störfällen und Katastrophen, in den vergangenen Jahrzehnten mehrmals eingetreten [2.41].

Von Seiten der (potentiellen) Verursacher, insbesondere der Großchemie, werden freiwillige Selbstverpflichtungen mit großem Handlungsspielraum favorisiert. Wegen des dort vorhandenen 'Insiderwissens' können sie dem Vorsorgegrundsatz eher Rechnung tragen als ordnungsrechtliche oder ökonomische staatliche Vorgaben. Schon die Ankündigung solcher Vorgaben, die letztlich international erfolgen müssen, hat sich vielfach als förderlich erwiesen.

Trotz zahlreicher 'vertrauensbildender Maßnahmen' der Großchemie muß in führenden Industrieländern nach wie vor von einer historisch entstandenen *Glaubwürdigkeitslücke* gesprochen werden [2.13, 2.42]. Für Deutschland, wo die Chemie eine der letzten Industrien von unbestrittenem Weltrang darstellt und wo sie die zweithöchste Produktionsdichte (pro Kopf oder Fläche) nach Japan aufweist, liegen hier besondere Probleme. Sie spielen auch im Rahmen der EU, des größten Chemieproduzenten der Welt, eine wichtige Rolle.

Ohne auf die Diskussion über besondere 'Ängste der Deutschen vor Umweltkatastrophen' [2.39D] einzugehen, sei noch eine allgemeinere, das Glaubwürdigkeitsproblem betreffende Ergänzung zur Risikokommunikation gebracht. Diese sieht sich als Aufgabe für die Umweltmedizin [2.39E] vor einem ähnlichen, aber schwierigeren Dilemma wie die ärztliche Aufklärung der Patienten über Chancen und Risiken einer chirurgischen oder medikamentösen Behandlung. Der Arzt soll Orientierungssicherheit und Entscheidungshilfe geben, kann aber auch zusätzliche Angst und Verunsicherung erzeugen. Größere Schwierigkeiten bei Umweltproblemen resultieren aus größeren Unsicherheiten, aber auch aus einer gewissen Entkopplung von gesellschaftlichen und individuellen Chancen und Risiken z.B. bei neuen Technologien [2.43].

Während dem Arzt bei einem normalen Vertrauensverhältnis die Zurückhaltung von Informationen zugebilligt wird, würde sie einem nichtmedizinischen Umweltexperten eher als Unlauterkeit angelastet. Der letztere steht einer weitaus höheren Erwartungshaltung gegenüber, die das Ausmaß der Aufklärung von Laien und Entscheidungsträgern in Justiz, Parlament und Behörden als Entscheidungsbasis betrifft.

Letztlich wird *"die 'Wirklichkeit' der Umweltrisiken in einem Prozeß divergierender Deutungen und Bewertungen gesellschaftlich konstruiert"*, während *"der Arzt aufgrund seiner Expertise und seines Status Definitionsmacht auf der Sachebene behält"* [2.39E]. Diese Macht ist für andere Experten auf dem Umweltsektor in der Demokratie weder möglich noch wünschenswert.

Bei allen Unterschieden zum ärztlichen Ethos, das im altehrwürdigen Hippokratischen Eid seinen Ausdruck findet, fehlt es in neuerer Zeit nicht an Bestrebungen, entsprechende gesundheits- und umweltrelevante Verpflichtungen auch für Naturwissenschaftler und Ingenieure zu fixieren. In diese Richtung geht die weltweite

Initiative der chemischen Industrie für verantwortliches Handeln unter der eingetragenen Marke 'Responsible Care'.

Ein weiteres vertrauensbildendes Beispiel hat die Gesellschaft Deutscher Chemiker mit dem 1994 von ihrem Ehrengericht erarbeiteten Verhaltenskodex gegeben. Darin heißt es:

"Die GDCh und ihre Mitglieder unterstützen und fördern eine nachhaltige und dauerfähige Entwicklung in Gesellschaft, Wirtschaft und Umwelt. Sie handeln stets auch im Bewußtsein ihrer Verantwortung gegenüber künftigen Generationen." [2.44]

3. Autokatalyse, Populationsdynamik und Entwicklungsprobleme

3.1 Chemisch-kinetische und populationsdynamische Prozeßmodelle

3.1.1 Rückblick und Charakterisierung der populationsdynamischen Modelle

Die Ansätze zur quantitativen Behandlung *stoff- und populationsökologischer Prozesse* weisen *Gemeinsamkeiten* auf, die zumindest in den bisher behandelten Fällen formaler Natur sind. Bereits die allgemeinen Bilanzierungsgrundlagen im Abschnitt 1.2 wurden für Stoffmengen und Populationen gemeinsam formuliert. Auch konkrete Verbrauchsbeiträge in Stoff- und in Biomassen-Bilanzgleichungen konnten in den Abschnitten 1.3 und 2.3 mit Hilfe der mittleren Lebensdauer T_V chemischer und biologischer Spezies formal analog erfaßt werden.

Der Verbrauch eines Stoffes, beispielsweise durch Umwandlungs- oder Zerfallsreaktionen, ist stets mit der stöchiometrischen Bildung eines oder mehrerer anderer verbunden, die damit hinsichtlich ihrer Geschwindigkeit ebenfalls schon erfaßt wurde. Hingegen muß der Bildungsbeitrag für Lebewesen, also z.B. für Menschen die Geburtenrate, noch formuliert werden. Dabei ist an die autokatalytische *Selbstreproduktion* von Molekülen als eine nicht nur formale Grundlage anzuknüpfen (Abschn. 3.1.2). Zuvor sind die gemeinsamen Ansätze für die Verbrauchsbeiträge in molekularen und organismischen Bilanzen zu hinterfragen. Dabei ergeben sich auch allgemeinere Gesichtspunkte zum Modellcharakter.

3.1.1.1 Verbrauchsgeschwindigkeiten von Molekülen und Individuen

Der 'biogene' *Lebensdauer*-Begriff ist ohne weiteres auf Moleküle anwendbar, die durch eine annähernd einseitige Reaktion 1. Ordnung verbraucht werden. Davon wurde von der Gleichung (1.26) an Gebrauch gemacht. Sie geht durch Multiplikation mit dem Volumen des Kompartiments [3.1] über in:

$$R_{v,i} = -\dot{N}_{v,i} / N_i \quad (3.1a)$$

$$= - (d \ln N_i / dt)_v = 1/T_{v,i} = k_{v,i} . \quad (3.1b)$$

Der allgemeinen Definition einer spezifischen Prozeßrate oder -geschwindigkeit $R = \dot{N}/N$ entsprechend, gibt Gleichung (3.1a) die *spezifische* Verbrauchsrate $R_{v,i}$ der Spezies i an. Man könnte sie auch als 'individuelle Verbrauchsrate' bezeichnen, die den Beitrag des Einzelindividuums zum Verbrauch darstellt [3.2]. (Jedenfalls ist ihre oft verkürzend benutzte Bezeichnung als 'die Verbrauchsrate' mißverständlich, weil diese für $\dot{N}_{v,i}$ vergeben ist.)

Für Moleküle oder radioaktive Atome ist die Reaktions- oder Zerfallswahrscheinlichkeit unabhängig von ihrer Vorgeschichte. Demgegenüber ist die Sterbewahrscheinlichkeit von Organismen altersabhängig, so daß deren Lebensdauer $T_{v,i}$ in Gleichung (3.1b) das Mittel über alle Altersstufen darstellt [3.3]. Dasselbe gilt für die Konstante $k_{v,i}$ des exponentiellen Abklingens.

Zur verfeinerten Behandlung wird die Altersabhängigkeit stufenweise berücksichtigt, für den Menschen bekanntermaßen in Lebensversicherungs-Tabellen mit Jahresstufen. Für andere Zwecke, beispielsweise im Rahmen von didaktischen oder von 'Welt-Modellen' des Wachstums und seiner Grenzen, werden in Bevölkerungsmodellen nur 3 oder 4 Stufen berücksichtigt, die etwa den Generationen entsprechen [0.5, 1.26, 1.60].

Für solche Altersklassen (Nr. n) der Spezies i kann die Mortalität als mittlere spezifische Sterberate $R_{v,i}(n)$ separat in ihrer Zeitabhängigkeit berücksichtigt werden, die sich aus veränderlichen 'Randbedingungen' (z.B. Ernährungssituation oder Gesundheitsfürsorge) ergibt. Entsprechend sind bereits bei der pauschalen Behandlung nach Gleichung (3.1) Änderungen der Rahmenbedingungen durch zeitabhängige Werte von $T_{v,i}$ und $k_{v,i}$ für $R_{v,i}$ als eine Zeitfunktion zu berücksichtigen. Dies gilt auch für chemische Reaktionen (im Unterschied zum radioaktiven Zerfall), etwa bei Änderungen der Temperatur oder der Konzentration anderer Reaktanden. Ein einfaches Beispiel wäre die Hydroxylradikal-Konzentration in Gleichung (1.29) für Oxidationen.

Im übrigen kann auch bei konstanten Rahmenbedingungen eine Zeitabhängigkeit der spezifischen Verbrauchsrate $R_{v,i}$ auftreten, beispielsweise infolge einer wechselwirkungsbedingten Abhängigkeit von der Individuenzahl N_i bei zu großer Populationsdichte.

Verallgemeinernd muß zunächst betont werden, daß die Analogien zwischen chemischen und populationsdynamischen Prozessen, die häufig in gemeinsamen Ansätzen und Konzepten wie der Lebensdauer genutzt werden, überwiegend nur formal und begrenzt sind. Infolge der weitaus höheren Komplexität der Lebensprozesse ist deren Ablauf in vieler Hinsicht komplizierter als bei molekularen Prozessen. Beispielsweise gibt es für Moleküle kein Altern.

Andererseits sind Lebens- und Sterbensprozesse wenigstens in *der* Hinsicht formal einfacher, daß sie nur in *einer* Richtung ablaufen und *irreversibel* sind. Demgegenüber existiert auf der molekularen Ebene zu einem Elementarprozeß

meist auch der zugehörige Rückprozeß, der erst in hinreichender Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht vernachlässigbar wird. So ist zu einer elementaren, d.h. in *einem* Schritt verlaufenden Hinreaktion stets auch die Rückreaktion möglich (Abschn. 1.3.1), und beim diffusiven Stoffübergang waren gleichfalls beide Richtungen zu berücksichtigen (vom Abschn. 1.2.1 an). [3.4]

Insofern ist ein Auswanderungsbeitrag in der Populationsbilanz eher analog zur Ausfuhr durch *advektiven* Stoffübergang, die nach Abschnitt 1.3.6.2 proportional zur Teilchenzahl im Kompartiment ist. Bei einer entsprechenden Proportionalität des Auswanderungsbeitrags zur Individuenzahl kann dieser mit dem Mortalitätsbeitrag nach Gleichung (3.1) zusammengefaßt werden.

Demgegenüber wird die Einwanderung in ein System wesentlich von außen mitbestimmt. Sie kann also nicht mit der aus der Population selbst heraus erfolgenden Vermehrung zusammengefaßt werden. Oft ist sie gegenüber dieser Vermehrung vernachlässigbar.

Im folgenden werden Ein- und Auswanderungsbeiträge, wie bei den meisten populationsdynamischen Modellen [3.2], vernachlässigt. Diese sind am ehesten beim globalen System sowie bei Biotopen sinnvoll, die für die betrachteten Spezies annähernd *geschlossen* sind, wie Seen (Abb.1-3), Feuchtbiootope, Wälder oder Inseln.

3.1.1.2 Charakterisierung und ökologische Einordnung der populationsdynamischen Modelle

Die gebräuchlichsten und hier gebrachten mathematischen Modellansätze zur Simulation der Populationsdynamik gehören zu den *verhaltensklärenden* Modellen, die bereits in der Einleitung den verhaltensbeschreibenden black-box-Modellen gegenübergestellt wurden. Zusammen mit den evaluativen Modellen aus den Abschnitten 1.2.2 und 1.3 können sie auch als *konzeptionell* bezeichnet werden [3.2]. Gern werden sie, oder ihre noch stärker vereinfachenden Vorläufer, mit Karikaturen verglichen. Wie bei diesen wird das für einen gegebenen Zweck Wesentliche und Charakteristische hervorgehoben und Nebensächliches weggelassen (- das natürlich für andere Zwecke zur Hauptsache werden kann).

Damit entfällt von vornherein der Versuch einer quantitativen Verifizierung der konzeptionellen Modelle (s.a. Abschn. 1.3.7), die allenfalls hinsichtlich ihrer qualitativen Wirkungsstruktur falsifiziert werden können. Darin unterscheiden sie sich von realitätsnäheren und entsprechend aufwendigeren Modellen zur Computersimulation als Experiment-Ersatz, die häufig Mischformen angehören [0.5]. Auch hierzu sind verhaltensklärende Ansätze und Konzepte, wie sie hier bereitgestellt werden, zu bevorzugen. (Siehe auch Abschn. 3.5.3.2.)

Da die Modelle nicht ebenso komplex und schwer durchschaubar werden sollen und können wie die Natur selbst, kommt der Kunst des Weglassens von Unwichtigem hohe Bedeutung zu. Dabei muß man sich stets der Gefahr bewußt

sein, daß der Wunsch, das Unbekannte möge unwichtig sein, zum Vater des Gedanken werden kann. - Ein Wahrheitsanspruch kann mit den Modellen nicht erhoben werden; es werden lediglich Erklärungsmöglichkeiten aufgezeigt.

Zur Einordnung der Populationsdynamik in die Ökologie kann man von der traditionellen Dreiteilung dieser Disziplin mit aufsteigender Organisations- oder Komplexitätshöhe [2.35] ausgehen:

Die *Autökologie* bezieht sich auf eine Art und auf deren Einzelindividuum unter der Wirkung der Umwelteinflüsse.

Die *Populationsökologie* hat die Gesamtheit der Individuen einer Art in einem zusammenhängenden Lebensraum als Population sowie auch deren Wechselwirkung mit anderen Populationen zum Gegenstand. Sie ist also die primäre Domäne der Populationsdynamik, in der das Zeitverhalten im Vordergrund steht (und die manchmal sogar als synonymem Begriff für die Populationsökologie verwendet wird).

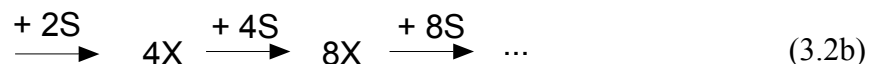
Die *Synökologie* betrifft vor allem die Lebensgemeinschaften und auch, zusammen mit ihrer abiotischen Umwelt, die Ökosysteme insgesamt.

In anderen Gliederungen wird den verschiedenen experimentellen und anwendungsorientierten Teildisziplinen eine mathematisch betonte *Theoretische Ökologie* [3.2] vorangestellt. Sie stellt die ökosystemaren Zusammenhänge und damit auch die Populationsdynamik in den Mittelpunkt. Deren Behandlung geht jedoch stets von isolierten Populationen aus, obwohl diese nur im Labor (z.B. bei toxikologischen Monospezies-Tests) vorkommen.

Besonders für die darauf aufbauenden *Wechselwirkungen* zwischen Populationen haben sich seit den 1960er Jahren *quasichemische* Betrachtungsweisen zur Unterstützung der quantitativen Behandlung eingebürgert. Sie wurden durch die Entdeckung autokatalytisch bedingter Oszillationen chemischer Reaktionssysteme nahegelegt [3.5]. Hier sollen autokatalytische Ansätze von Anfang an dem vereinfachenden, quasichemischen Zugang zu den Wachstumfunktionen dienen.

3.1.2 Autokatalyse und biologische Vermehrungsprozesse

Bei einer autokatalytischen Reaktion bewirkt und beschleunigt der Katalysator X seine zusätzliche Bildung aus Substratmolekülen S, im einfachsten Falle im Verhältnis 1:1 und einseitig nach dem Schema:



Bereits an Gleichung (3.2a) ist die verstärkende Rückwirkung des gebildeten X auf den Bildungsprozeß ablesbar. Dies wird als Signal aufgefaßt, so daß es sich um den chemischen Prototyp einer positiven Rückkopplung handelt. Mit ihr ist

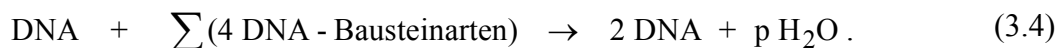
stets die Gefahr einer Destabilisierung verbunden, die hier in der mit Gleichung (3.2b) verbundenen *Selbstbeschleunigung* liegt.

Die Reaktion (3.2a) ergibt sich formal durch Addition der Reaktionen (2.13) und (2.19) bei Gleichsetzung des *Katalysators* R mit dem *Produkt* X. Für einen elementaren Ablauf, d.h. ohne Zwischenstoffbildung, resultiert für die bimolekulare Reaktionsrate mit der autokatalytischen Geschwindigkeitskonstanten k_{2a} [3.6]:

$$\dot{N}_{b,X} = k_{2a} N_S N_X . \quad (3.3)$$

Die spezifische X-Bildungsrate $\dot{N}_{b,X} / N_X$ ist also proportional zur Menge N_S des Substrats. Dessen unbegrenzte bzw. begrenzte Verfügbarkeit für die Fortsetzung des Reaktionsablaufs nach Gleichung (3.2b) bedingt unterschiedliche Wachstumsfunktionen, die im Abschnitt 3.2 bzw. 3.3 behandelt werden. Dabei sind negative Rückkopplungen einzubeziehen, im einfachsten Fall nach Gleichung (3.1).

Der gemeinsame Zug aller Autokatalysen ist die Selbstreproduktion (meist Verdopplung oder Reduplikation) des Katalysators, wobei meist mehrere Substratmoleküle beteiligt sind und Zwischenstufen auftreten [3.7]. Um die Brücke zur Populationsdynamik zu schlagen, muß eine der kompliziertesten autokatalytischen Reaktionen betrachtet werden, die auch die bekannteste und wichtigste überhaupt ist: Die *Reduplikation der Nucleinsäure* DNA (engl. deoxyribonucleic acid). In der *summarischen* Formulierung tritt an die Stelle des einen S aus Gleichung (3.2a) eine Anzahl (p) von Substratmolekülen, die unter Abspaltung von je einem Wassermolekül zur makromolekularen DNA (mit dem Polymerisationsgrad p) vereinigt werden:



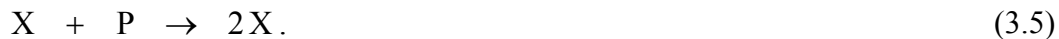
Die niedermolekularen Nucleinsäure-Bausteine oder *Nucleotide* sind Phosphorsäure-Ester, die unter Wasseraustritt die Phosphorsäure-Diesterkette eines DNA-Strangs bilden. Die 4 verschiedenen Nucleotide, die den 4 Buchstaben des genetischen Codes entsprechen, werden dabei an der ursprünglichen DNA als Matrize in der vorgegebenen Sequenz schrittweise aneinandergesetzt [3.8]. Damit wird die für die Proteinsynthese bestimmende *Erbinformation* an das neue DNA-Makromolekül weitergegeben.

Weder die bewundernswert organisierten molekularen Mechanismen, die in der herkömmlichen Chemie nicht ihresgleichen finden, noch die molekulargenetischen und biologisch-evolutionären Konsequenzen können hier näher betrachtet werden. Die DNA-Moleküle werden in großer Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht gebildet und sind 'Geschöpfe der Irreversibilität' [3.5B]. Offenkundig ist, daß dabei eine Nahtstelle oder sogar ein Überlappungsbereich zwischen unbelebter und belebter Natur vorliegt [3.9]. Die

autokatalytische Analogie chemischer und populationsdynamischer Prozesse ist also nicht rein formal, ohne daß dies eine Zurückführbarkeit des Lebens auf Chemie und Physik im Sinne eines 'starken Reduktionismus' bedeutet.

Die Nucleinsäure-Reduplikation ist eine Voraussetzung für alle biologischen Vermehrungsprozesse, ohne daß sie zeitlich mit ihnen zusammenfällt. In Zellen vollzieht sich die enzymatische Polymerisationsreaktion (3.4) während der Interphase zwischen den Teilungsprozessen im Zuge der Chromosomen-Reduplikation. Dafür werden sequentiell die Bausteine der Summe Σ entsprechend der Reaktionsgleichung verbraucht.

Zugleich benötigt die Zelle Nährstoffe für ihren energieliefernden Stoffwechsel und ihren weiteren Aufbau, bis es schließlich zur *Zellteilung* kommt. Alle diese Bausteine und Stoffe, die zwischen zwei Teilungsprozessen von einer Zelle kumulativ aufgenommen werden, sollen in einer mittleren Summe oder 'Nahrungsportion' P enthalten sein für die quasichemische Formulierung:



X ist in diesem ersten populationsdynamischen Vermehrungsbeispiel eine Spezies von *Einzellern*. Derartige Mikroorganismen dienen also nicht nur als Katalysatoren (oder Mediatoren, s. Abschn. 1.1.4) für 'gewöhnliche' biochemische Prozesse, sondern auch zu ihrer eigenen, autokatalytischen Vermehrung. Für deren quantitative Beschreibung wird in formaler Analogie zur Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung (3.3) als Ansatz für die spezifische Bildungsrate verwendet:

$$R_{b,X} = \dot{N}_{b,X} / N_X = r_{b,X} N_P. \quad (3.6)$$

Die noch vorhandene Nahrung erscheint dabei in abzählbaren Portionen einer Anzahl N_P , deren jede die essentiellen Nährstoffe in den für X erforderlichen Proportionen enthalten muß. In einem weiteren Sinne der Populationsdynamik kann N_P im (zumindest für X) geschlossenen System als Differenz aus der *Kapazität* K für X-Individuen und deren Anzahl N_X aufgefaßt werden:

$$N_P = K - N_X. \quad (3.7)$$

K besteht also ebenfalls aus abzählbaren 'Portionen' oder auch *Existenz-Plätzen* für X im Sinne von Lebensraum ('Kost und Logis'). Dies ist der mathematisch einfachste Weg zur Berücksichtigung einer N_X - bzw. *Dichteabhängigkeit* der spezifischen Wachstumsrate und einer begrenzten Systemkapazität in der Populationsdynamik. Für intakte Ökosysteme mit annähernd geschlossenen Kreisläufen kann

die Schließungsbedingung auch für die Nährstoffe gelten, wie das für die globale Ökosphäre stets zutrifft.

Unabhängig davon ist der Ansatz (3.6) für Individuen jeglicher Spezies X mit zeitlich überlappenden Generationen verwendbar. In erster Näherung werden keinerlei individuelle Unterschiede innerhalb der Population berücksichtigt.

Bei geschlechtlicher Vermehrung muß dazu die Anzahl der männlichen und weiblichen Individuen in festem Verhältnis stehen. Zur verfeinerten Behandlung kann man die geschlechtsreifen, reproduktionsfähigen Individuen gesondert erfassen. Bei nicht überlappenden Generationen, z.B. für Insekten oder Fische, wird die zeitdiskrete Behandlung mit einer Differenzgleichung erforderlich, die der Differentialgleichung (3.6) entspricht (s. Abschn. 3.5.2).

Weitere Modifizierungen betreffen die Berücksichtigung von Mehrlingsgeburten bzw. von entsprechenden Eigelegegrößen. Sie kann näherungsweise durch Verwendung der Ansätze (3.5) und (3.6) mit proportional verkleinertem P als 'Portion' pro Einzelindividuum erfolgen.

Am häufigsten wird nach VERHULST (um 1840) mit konstantem K als Obergrenze für das dann als *logistisch* bezeichnete Wachstum gerechnet (Abschn. 3.3). Dem steht der historisch erste Ansatz für das menschliche Bevölkerungswachstum von MALTHUS (um 1800) gegenüber, der mit konstanter spezifischer Wachstumsrate rechnet, um zu zeigen, daß diese nicht beliebig aufrechterhalten werden kann. Für die Behandlung im Abschnitt 2.2 würde sie mit Gleichung (3.6) ein konstantes N_P als freie Kapazität und mit Gleichung (3.7) eine Gesamtkapazität K erfordern, die zusammen mit N_X unbegrenzt wächst.

Diese Aussage läßt bereits den Sinn einer Darstellung der spezifischen Wachstumsrate als Produkt aus zwei Faktoren erkennen, die hier quasischemisch plausibel gemacht wurde. Im allgemeinen wird im Ansatz (3.6) der Faktor $r_{b,X}$ durch die von der Populationsdichte unabhängigen Einflüsse und N_P durch die dichteabhängigen bestimmt.

Dichteunabhängig sind zum einen immanente Gegebenheiten der Spezies wie die genetisch bestimmte Generationsdauer. Zum anderen gehören dazu aber auch veränderliche Umwelteinflüsse wie das Wetter oder das Klima (für den Menschen, soweit er es noch nicht beeinflußt). - Weitere Umwelteinflüsse zeigen eine Dichteabhängigkeit, wie sie für das Nahrungs- und Platzangebot z.B. nach VERHULST mit einer unveränderlichen Kapazitätsgrenze K in Gleichung (3.7) auftritt und eine negative Rückkopplung als '*Dichteregulation*' der Population bewirkt.

In moderner Ausdrucksweise kann die Kapazität K als *ökologische Tragfähigkeit* gelten, beispielsweise für die menschliche Bevölkerung im globalen System [1.26, 3.10]. Dabei sind sowohl die altbekannten Versorgungseinflüsse als auch die zu-

nehmend wichtigen Entsorgungseinflüsse zu berücksichtigen (Abschn. 3.4). Bei der Versorgung ist zwischen nicht erneuerbaren (erschöpflichen) und erneuerbaren, z.B. nachwachsenden *Ressourcen* zu unterscheiden, wobei auch die letzteren durch Übernutzung gefährdet sind.

Allgemeiner versteht man in der Ökologie unter Ressourcen (oder Requisiten [2.23]) die stofflichen, energetischen und räumlichen *Lebenserfordernisse* der Organismen in ihrer Umwelt, die deren Tragfähigkeit oder Kapazität bestimmen. Weltweit zeigt die ökologische Tragfähigkeit vorwiegend abnehmende Tendenzen. Sie ist langfristig weder konstant noch anwachsend wie in den hier zunächst behandelten Modellfällen.

3.2 Exponentielles Wachstum und Modifizierungen

3.2.1 Exponentielles Anfangswachstum nach MALTHUS

Als Differenz aus spezifischer Bildungs- und Verbrauchsrate ergibt sich mit den Gleichungen (3.1) und (3.6) die spezifische Netto-Bildungsrate, d.h. der 'Geburtenüberschuß' der X-Individuen:

$$R_X = d \ln N_X / dt = R_{b,X} - R_{v,X} \quad (3.8a)$$

$$= r_{b,X} N_P - 1/T_{v,X} = 1/T_{m,X} \quad (3.8b)$$

Gleichung (3.8b) gilt für zeitunabhängiges R_X mit der Lösung:

$$N_X = N_X(0) \exp(t/T_{m,X}). \quad (3.9)$$

Der Verlauf mit der 'Malthus-Zeitkonstanten' $T_{m,X} > 0$ ist in Abbildung 3-1 gezeigt. Entsprechend der Halbwertszeit bei exponentiellem Abklingen (Abschn. 1.3.5.1) wird oft die mit eingetragene *Verdoppelungszeit* $\tau_{2,X}$ angegeben. Allgemein gilt als anschaulicher Zusammenhang mit einem auf die Zeiteinheit bezogenen, prozentualen Wachstum von 100 R % :

$$\tau_2 = T_m \ln 2 = 0.693/R \approx 70/(100 R). \quad (3.10)$$

Bei einer jährlichen Zunahme von nur 1% , die geringer ist als bei vielen aktuellen und umweltrelevanten Wachstumsprozessen, beträgt die Verdoppelungszeit τ_2 demnach 70 Jahre und ist für den Menschen erlebbar. Vor allem in Zusammenhang mit der globalen *Bevölkerungsexplosion*, die hier nur in

wenigen Einzelaspekten behandelt werden kann, ist die Bedeutung exponentieller Wachstumsvorgänge allmählich in das Bewußtsein der Öffentlichkeit gedrungen.

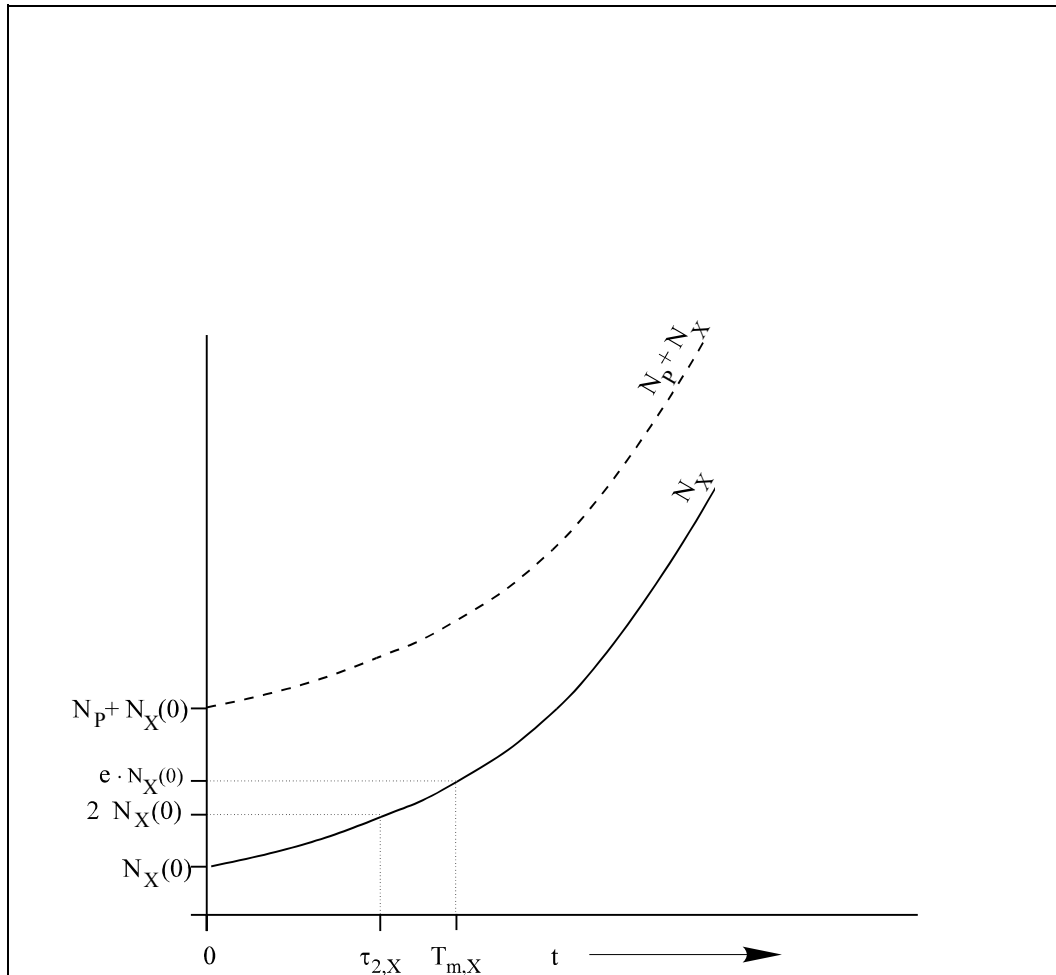


Abb.3-1 Exponentielles Wachstum.

Ausgezogen: Individuenzahl N_X einer Spezies X mit der Verdoppelungszeit $\tau_{2,X}$ und der Zeitkonstanten $T_{m,X}$ nach MALTHUS.

Gestrichelt: Dazu erforderlicher, paralleler Verlauf der ökologischen Tragfähigkeit oder Kapazität $K = N_p + N_X$

Die Weltbevölkerung [1.26, 2.35] nahm bis in die 1970er Jahre, wo sie jährlich um 2 % wuchs, stärker als exponentiell zu. Danach hat sich eine näherungsweise exponentielle Zunahme eingestellt. Sie beträgt seit Anfang der 90er Jahre etwa 1,7 % pro Jahr, entsprechend einer Verdoppelungszeit τ_2 von 41 Jahren. Daß die spezifische oder prozentuale Wachstumsrate im Unterschied zu früher eine

(schwach) fallende Tendenz zeigt, deutet wenigstens in dieser Hinsicht eine Trendwende an. Für die Bevölkerung selbst muß jedoch wegen der Verzögerungszeiten bei den Einflüssen auf die Vermehrung noch mit jahrzehntelangem Wachstum gerechnet werden.

Für eine beständige Fortsetzung des exponentiellen Wachstums der Bevölkerung - oder eines entsprechend umweltbelastenden Wirtschaftswachstums [1.26] - müßte die ökologische Tragfähigkeit K parallel dazu wachsen, wie das im gestrichelten Verlauf der Abbildung 3-1 gezeigt ist. Dabei wurde die konstante freie Kapazität $N_p = K - N_X$ wegen Gleichung (3.8) größer als $R_{v,X}/r_{b,X}$ und im übrigen willkürlich gewählt.

N_p entspricht dem Nahrungsangebot der Malthus'schen Betrachtung. Um es bei exponentiellem Bevölkerungswachstum unverändert aufrechtzuerhalten, müßte der Nachschub parallel dazu wachsen. Im (global) geschlossenen System wäre dazu eine exponentiell wachsende Nahrungsproduktion erforderlich, während MALTHUS lediglich ein lineares Wachstum für möglich hielt und eine entsprechende 'Scheren' der beiden Verläufe prophezeite. Daß dies so nicht gelten konnte, ist heute ebenso offensichtlich wie die aktuellen Krisenerscheinungen [3.11].

Je länger die Begrenztheit der ökologischen Tragfähigkeit und ihres Wachstums unberücksichtigt bleibt, um so größer wird die Gefahr einer '*Grenzüberziehung*' [1.26] und die Steilheit des darauf folgenden Abfalls der Populationsdichte. Die Überbeanspruchung der ökologischen Tragfähigkeit kann selbst bei nachwachsenden Rohstoffen langandauernde Einbußen bewirken.

Manchmal werden solche unerwünschten Effekte in bester Absicht ausgelöst. Ein historisches Musterbeispiel ist der Zusammenbruch der Population von Weißwedelhirschen im Naturschutzgebiet auf dem Kaibab-Plateau in Arizona [1.60]. Er folgte in den 20er Jahren auf eine Populationszunahme um mehr als eine Größenordnung, die durch den seit 1907 prämierten Abschub von Raubtieren bedingt war. Damit wurde die regulatorische Räuber/Beute-Wechselwirkung (Abschn. 3.5) außer Kraft gesetzt. Dies führte zur Überweidung und zu langandauernden Schäden auch an Laubbäumen, also zur Übernutzung als Ursache für den Zusammenbruch. Bei Insektenpopulationen treten derartige Steilanstiege mit anschließenden Zusammenbrüchen häufiger auf. Man spricht dabei von J-förmigen Verläufen [1.3B].

Formal wesentlich einfacher ist die bereits zu Gleichung (3.7) erwähnte, historisch älteste Berücksichtigung einer Kapazitätsgrenze nach VERHULST ohne Grenzüberziehung (s. Abschn. 3.3.1).

3.2.2 Modifizierte Wachstumsfunktionen und demographische Übergänge

Für die spezifische Nettowachstumsrate R_X aus Gleichung (3.8a) kann anstelle der beim exponentiellen Wachstum vorausgesetzten Konstanz eine Zunahme mit der Zeit t oder mit N_X angesetzt werden, um *überexponentielles* Wachstum wiederzugeben. So resultiert mit der direkten Proportionalität $R_X = R_{oX} N_X$ eine hyperbolische Wachstumsfunktion, wie sie derzeit noch für die Bevölkerung in manchen Entwicklungsländern gilt:

$$N_X = N_X(0) [1 - N_X(0) R_{oX} t]^{-1}. \quad (3.11)$$

Eine solche Entwicklung ist besonders katastrophengeladen, weil sie formal bereits bei endlichem $t = [N_X(0) R_{oX}]^{-1}$ zu unendlichem N_X führt [3.9].

Für realistischere Modelle ist von getrennt veränderlichen Bildungs- und Sterberaten in Gleichung (3.8a) auszugehen. Dabei werden im allgemeinen keine geschlossenen analytischen Ausdrücke, sondern z.B. in Tabellen oder graphisch niedergelegte Funktionalzusammenhänge verwendet. Wie bereits im Abschnitt 3.1.1.1 für die Sterberate erwähnt, ist zur Verfeinerung auch für die Bildungsrate der Mittelwert ($R_{b,X}$) altersabhängig aufzuschlüsseln.

In detaillierten Bevölkerungsmodellen mit Jahresstufen wird dabei die Fertilität als Kinderzahl pro Frau und Jahr in ihrer Altersabhängigkeit verwendet. Bei generationsorientierten Übersichtsrechnungen werden demgegenüber alle Individuen im Alter von 15 bis 44 Jahren zu einer Klasse mit gemittelter Fertilität zusammengefaßt. Mindestens zwei weitere Altersklassen, für die nur die jeweiligen Sterberaten zu berücksichtigen sind, erstrecken sich von 0 bis 14 sowie ab 45 Jahren [1.60].

Mit weiterer Unterteilung von 45 bis 64 und ab 65 Jahren ergeben sich die 4 Altersklassen im Bevölkerungsteil des Simulationsprogramms 'World 3' [1.26], das für globale Szenario-Rechnungen anwenderfreundlich und empfehlenswert ist. Sehr instruktiv sind dabei die variierbaren Einflüsse aus den anderen Programmteilen (von Ressourcen über Umweltverschmutzung bis zu Arbeitsplätzen), mit denen die hier vorgenommene, pauschale Berücksichtigung einer ökologischen Tragfähigkeit untersetzt und erweitert werden kann.

Ein besonders ausgezeichneter Zustand ist das populationsdynamische *Fließgleichgewicht*, das für die menschliche Bevölkerung auch als *demographisches* Gleichgewicht bezeichnet wird. Zwei Wege zu diesem erstrebenswerten Zustand sind grobschematisch in Abbildung 3-2 gezeigt, wobei wieder die gemittelten spezifischen Raten aus Gleichung (3.8a) verwendet wurden (unter Einsparung der Indizes X). In beiden Fällen sinkt zunächst die mittlere Mortalität R_v , vor allem durch Verbesserungen von Hygiene und medizinischer Versorgung.

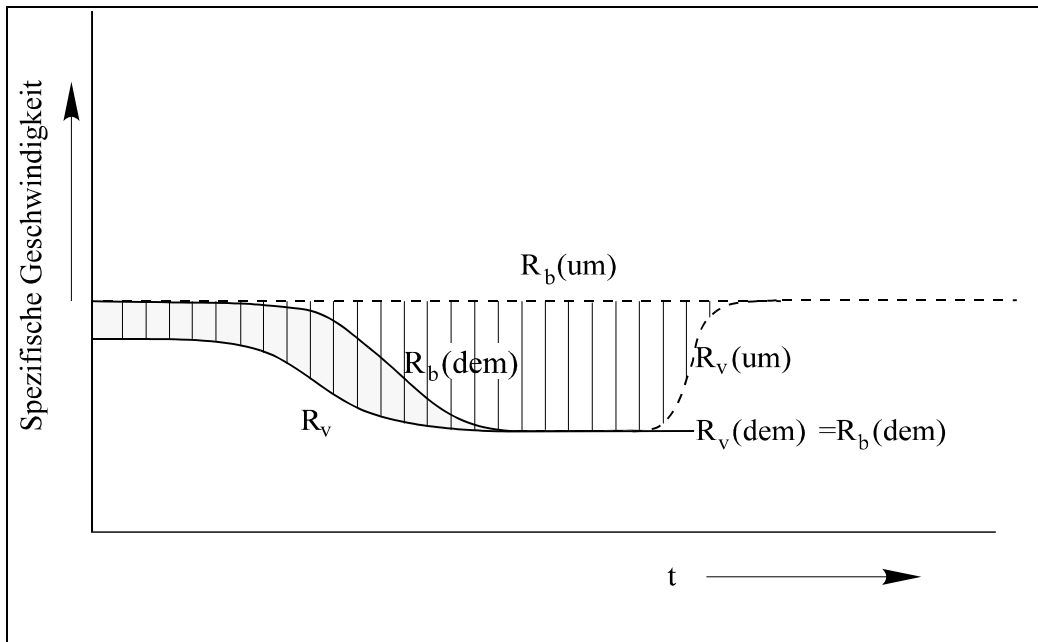


Abb.3-2 Spezifische Geburten- und Sterberaten R_b und R_v in Abhängigkeit von der Zeit t beim Übergang zu demographischen Gleichgewichten mit der spezifischen Netto-Geburtenrate $R = R_b - R_v = 0$.

Ausgezogen: Verläufe beim demographischen Übergang (dem).

Gestrichelt: Verläufe beim umgekehrten demographischen Übergang (um).

Die vertikalen Kurvenabstände entsprechen den spezifischen Netto-Geburtenraten $R(dem)$ bzw. $R(um)$

In den heutigen Industrieländern setzte diese Entwicklung um 1800 ein. Eine im Endeffekt etwa gleich starke Abnahme der spezifischen Brutto-Geburtenrate $R_b(dem)$ folgte mit Verzögerung, so daß die Bevölkerungszahl zwischenzeitlich mit einem sigmoiden Verlauf anstieg. Dieser Fall wird als *demographischer Übergang* bezeichnet und ist mit den ausgezogenen, zum Fließgleichgewicht führenden Verläufen idealisiert gezeichnet. In einigen europäischen Ländern, darunter Deutschland, übertrifft der Rückgang der Geburten inzwischen denjenigen der Sterbefälle, und die Bevölkerung nimmt nach einem flachen Maximum wieder ab.

In den Entwicklungsländern [3.12], wo die Abnahme von R_v etwa ein Jahrhundert später einsetzte, sind die Änderungen von R_b bisher weit geringer, woraus die Bevölkerungsexplosion resultiert. Der gestrichelt (mit dem Zusatz 'um') eingetragene, spekulative Fall eines Wiederanstiegs von R_v bis zu einem unveränderten R_b , also einer ebenfalls sigmoid verlaufender Sättigung der

Bevölkerungszahl, wird als 'umgekehrter demographischer Übergang' diskutiert. Tatsächlich sind aber Anstiege der Mortalität R_v über R_b hinaus mit starker Bevölkerungsabnahme nach einem steilen Maximum zu befürchten.

So günstig demgegenüber die 'zivilisatorische Selbstregelung' [3.9] der Bevölkerung in den Industrieländern erscheinen mag, so offensichtlich ist auch die Nichtübertragbarkeit ihres bisherigen stofflich-energetischen Wirtschaftens auf den 'Rest der Welt', dessen Bevölkerungszahl um eine Größenordnung höher liegt. Gleicher Pro-Kopf-Verbrauch und -Abfall würde zu einer um eine Größenordnung höheren Ressourcen- und Umweltbelastung und damit zum globalen Kollaps führen. Wie schon in der Einleitung betont wurde, ergeben sich aus dieser globalen Sicht zusätzliche Gründe und Zwänge für die Industrieländer, die Bewältigung ihrer 'hausgemachten' ökologischen Probleme zu beschleunigen. Besonders im Hinblick auf die sich stürmisch entwickelnden, volkreichen Länder Asiens ist ein solches Vorbild erforderlich.

Für regionale Bevölkerungsentwicklungen spielen die hier unberücksichtigten Ein- und Auswanderungsbeiträge im Zusammenhang mit Wirtschafts-, Klima- und Ernährungsproblemen eine zunehmende Rolle. Die Auswirkungen dieser Probleme sind besonders politikabhängig und schwer vorhersagbar. Im übrigen sind die regionalen Systeme auch für stoffliche Ressourcen nicht geschlossen, was in den Bilanzen für die Kapazitätsänderungen berücksichtigt werden muß.

Daß regionale Besonderheiten für die 'Grenzen des Wachstums' im 'Bericht des Club of Rome zur Lage der Menschheit' mit dem Weltmodell von 1972 [3.10] wenig konkret erfaßt wurden, war einer der hauptsächlichen Punkte von Kritik aus den unterschiedlichen Lagern. Sie trug dazu bei, daß die eigentliche Botschaft ungenügend wirksam wurde und daß wertvolle Zeit für die Lösung globaler Probleme verlorenging [1.26].

Im Hinblick auf die Bevölkerungsentwicklung besonders wichtige zivilisatorische Einflüsse betreffen die Kapazität der Böden für nachwachsende Rohstoffe, die seit MALTHUS vor allem durch Agrochemikalien (Kunstdünger und Pestizide) in einem von ihm ungeahnten Ausmaß gesteigert werden konnte. Jedoch treten bereits erhebliche Schädigungen dieser Kapazität durch Raubbau und Übernutzung auf, die durch Übergang zu einer nachhaltigen Bewirtschaftung mit naturnahen Kreisläufen vermieden werden müssen. Damit könnte sich wieder ein gleichbleibender Beitrag zur ökologischen Tragfähigkeit ergeben, so daß deren längerfristige Konstanz im Sinne des nächsten Abschnitts erreichbar würde.

3.3 Logistisches Wachstum

3.3.1 Verhulst-Gleichung und logistische Funktion

Die zeitliche *Konstanz* der Kapazität K in Gleichung (3.7), die bei der Einführung als *Obergrenze* von VERHULST vorausgesetzt wurde, entspricht natürlichen Gegebenheiten bei zeitunabhängigen Umweltbedingungen. Als Beispiel besonders anschaulich ist ein festes Areal für Tiere mit 'Territorialverhalten', d.h. mit einem Mindest-Territorium pro Individuum bzw. pro Paar als Revier bei der innerartlichen Konkurrenz um die Ressourcen [2.21].

Bei der natürlichen Regelung wird wieder eine konstante Mortalität $R_{v,X}$ vorausgesetzt, im Unterschied zu deren 'zivilisatorischer' Veränderung im vorigen Abschnitt. Außer dem negativen Beitrag der Mortalität tritt jetzt auch eine negative zusätzlich zur positiven Rückkopplung im Bildungsbeitrag der Bilanzgleichung auf. Sie führt mit Gl. (3.8a) zur Verhulst-Gleichung:

$$R_X = r_{b,X}(K - N_X) - R_{v,X} = 1/T_{l,X} - r_{b,X} N_X ; \quad (3.12a)$$

$$1/T_{l,X} = r_{b,X} K - R_{v,X} . \quad (3.12b)$$

Solange die Individuenzahl N_X gegenüber K vernachlässigbar ist, ergibt sich exponentielles Wachstum mit der Zeitkonstanten $T_{l,X} > 0$ (wie bei MALTHUS, wo aber N_p statt K konstant bleibt). Das entspricht Zeiten $t \ll T_{l,X}$ und einem Nenner nahe Eins in der Lösung der Gleichung (3.12a):

$$N_X = \frac{N_X(0) \exp(t/T_{l,X})}{1 + r_{b,X} T_{l,X} N_X(0) [\exp(t/T_{l,X}) - 1]} . \quad (3.13)$$

Dies ist die *logistische Funktion*. Ihr sigmoider Wachstumsverlauf (a) in Abbildung 3-3 mündet nach einem Wendepunkt in den Fließgleichgewichtswert $N_{X,Fl}$ ein, der einem ökologischen bzw. bei Menschen X dem demographischen Gleichgewicht entspricht. Er ist durch die Differenz aus K und $R_{v,X}/r_{b,X}$ gegeben, die allgemeiner als logistischer Parameter L_X bezeichnet sei:

$$L_X = K - R_{v,X}/r_{b,X} = (r_{b,X} T_{l,X})^{-1} . \quad (3.14)$$

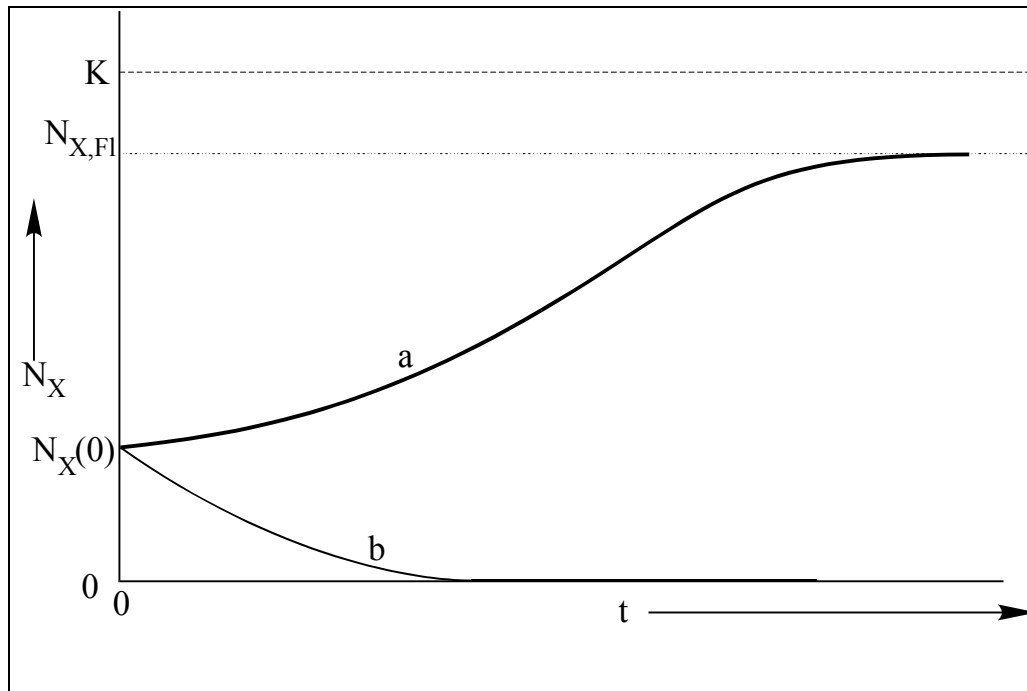


Abb.3-3 Zeitabhängigkeit der X-Individuenzahl N_X

a: Logistisches Wachstum bis zum Fließgleichgewichtswert $N_{X,Fl}$, bedingt durch eine zeitunabhängige ökologische Tragfähigkeit als Kapazitätsgrenze K des Systems.

b: Abklingen mit Aussterben der Population, beispielsweise infolge größerer Mortalität als im oberen Fall a

Also gilt $L_X = N_{X,Fl}$ bei $L_X > 0$. Wird aber L_X und damit auch $T_{1,X}$ negativ, so resultiert der abklingende Verlauf (b) in Abbildung 3-3, der asymptotisch gegen Null geht. Dann ist die Mortalität $R_{v,X}$ z.B. infolge letaler Vergiftungen zu groß oder die durch $r_{b,X}$ beschriebene Fruchtbarkeit zu stark beeinträchtigt, so daß die Population ausstirbt, ohne daß die Kapazität K verschwindet.

Zur Verallgemeinerung sind in Abbildung 3-4 die statischen Lösungen der Gleichung (3.12) in Abhängigkeit vom Parameter L_X aufgetragen. Er wird wegen der Verzweigung dieser Lösungen bei $L_X = 0$ auch als ein Verzweigungsparameter bezeichnet. Die Werte $N_X(stat) = 0$ auf dem instabilen Zweig rechts von diesem Punkt können nur mit Anfangswerten $N_X(0) = 0$ auftreten. Sobald ein größerer Wert zustandekommt (durch Zuwanderung unter Verletzung der sonst vorausgesetzten Geschlossenheit des Systems für X), tritt das logistische Wachstum auf.

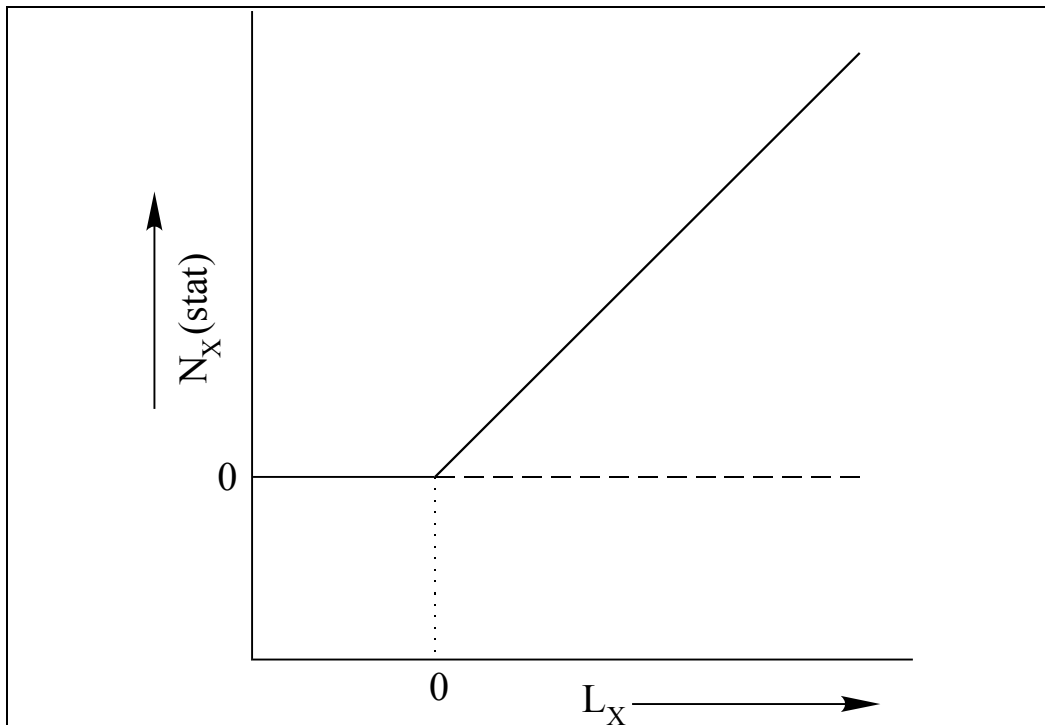


Abb.3-4 Verzweigungsdiagramm mit zeitunabhängigen X-Individuenzahlen $N_X(\text{stat})$ als Funktion des logistischen Verzweigungsparameters $L_X = 1/(r_{b,X} T_{1,X})$. Erst ab $L_X > 0$ treten Fließgleichgewichtswerte $N_{X,\text{Fl}} > 0$ auf (ausgezogener Anstieg), die bei Sättigung des Verlaufs a aus Abb.3-3 erreicht werden. Der bis zum Verzweigungspunkt stabile und am Ende des Verlaufs b aus Abb.3-3 resultierende Wert $N_X(\text{stat}) = 0$ wird dann instabil (gestrichelt)

An diesem Beispiel werden Vorteile der Verwendung geschlossener analytischer Ausdrücke für Stabilitätsbetrachtungen erkennbar, die durch grobe Vereinfachung erkauft sind. Anschaulicherweise wird das Fließgleichgewicht mit $N_{X,\text{Fl}}$ als *Attraktor* bezeichnet. Dieser Begriff hat sich vor allem für *dissipative* Systeme eingebürgert [3.5], die ständig hochwertige Energie benötigen und sie letztlich als Abwärme in der Umgebung 'zerstreuen', d.h. dissipieren. (Für Ökosysteme mit ihrer solaren Energiezufuhr wurde das in Abbildung 1-2 zum Ausdruck gebracht.) Allgemein kann die 'finalistische', einen attraktiven Endzustand suggerierende Ausdrucksweise ebenso hilfreich sein wie die umgekehrte und häufiger verwendete Formulierung mit einer Triebkraft als Prozeßursache. Diese wird seit jeher auch für das Anstreben des nichtdissipativen thermodynamischen Gleichgewichtes [3.13] verwendet, während der Attraktorbegriff dafür (noch)

unüblich ist. Allerdings hat Max PLANCK bereits 1930 herausgearbeitet, daß das eigentliche Wesen des II. Hauptsatzes der Thermodynamik in der Existenz 'anziehender' Gleichgewichtszustände liegt.

3.3.2 Sonderfälle logistischen Wachstums

Die Parameter der Verhulst-Gleichung werden in der Ökologie zur Charakterisierung der *Strategien* unterschiedlicher Spezies bei der Nutzung der Ressourcen verwendet. Als Extreme stellt man die sogenannten r- und K-Strategen einander gegenüber. Dabei wird meist von der kompaktesten und nur für Wachstumsprozesse sinnvollen Form dieser Gleichung ausgegangen:

$$R_X = r \left(1 - \frac{N_X}{k}\right) \quad \text{mit} \quad r = \frac{1}{T_{l,X}}; \quad k = N_{X,Fl} = K - \frac{R_{v,X}}{r_{b,X}}. \quad (3.15)$$

Die k- oder K-Strategen sind auf die bestmögliche Nutzung der begrenzten Kapazität durch relativ wenige, langsam wachsende und langlebige Individuen spezialisiert. Ihre hohe Konkurrenzfähigkeit gegenüber anderen Arten beruht auf Qualitätsvorteilen. Umgekehrt können sich die r-Strategen besonders während des Anfangswachstums durch Quantitätsvorteile wie große Individuenzahlen und hohe spezifische Wachstumsraten mit rascher Generationsfolge durchsetzen.

Dies kommt besonders bei der Neubesiedlung von Lebensraum (z.B. in einem neu entstandenen Teich oder nach einem Waldbrand) zum Tragen, worauf sich die nicht an eine spezielle Gleichung gebundene Bezeichnung 'Pionierarten' bezieht. Im übrigen handelt es sich bei den beiden Strategien um Grenzfälle, zwischen denen sich das reale 'r-K-Kontinuum' erstreckt [2.35].

Die Einordnung ist beispielsweise bei der Auswahl von Testorganismen und die Übertragbarkeit von Ergebnissen in der Ökotoxikologie wichtig [1.1B, 1.20]. Für eine dem K-Typ nahestehende Population ist der plötzliche Tod von 50 % der Individuen durch eine letale Chemikaliendosis (LD 50) wesentlich gravierender als bei einer Art vom r-Typ, die sich weit rascher erholen kann.

Die beiden Strategien werden auch für Pflanzenpopulationen als Grenzfälle unterschieden, worauf bei der zwischenartlichen Konkurrenz im nächsten Abschnitt zurückzukommen ist. Allgemein wird zur *Bilanzierung des Pflanzenwachstums* die Biomasse gegenüber der Individuenzahl vorgezogen. Während bei den pauschalen Massenbilanzen für Nahrungsketten in Abbildung 2-6 wie in Gleichung (1.4) von mittleren Individualmassen ausgegangen werden konnte, ist bei genaueren Betrachtungen das Individualwachstum zu berücksichtigen.

Dessen Obergrenze ist weitgehend genetisch vorbestimmt und bewirkt, 'daß die Bäume nicht in den Himmel wachsen'. Obwohl sie zu den wenig dichteabhängigen

gen Einflüssen (aus Abschn. 3.1.2) gehört, wird sie in massenbezogenen Parametern k^* bzw. K^* mitberücksichtigt, die den Kapazitätsgrenzen k bzw. K für die Individuenzahl entsprechen. Mit zeitabhängigen Individualmassen μ_X kann angesetzt werden:

$$\dot{m}_X = m_X \frac{dN_X}{dt} + N_X \frac{d\mu_X}{dt} = r^*(1 - m_X / k^*)m_X . \quad (3.16)$$

Damit folgt ein logistischer Verlauf für die Biomasse mit dem Sättigungswert $m_{X,FL} = k^*$. Bei einer konstanten spezifischen Verbrauchsrate, z.B. durch bestandsproportionale Absterbe- oder auch Ernteprozesse, ist der Zusammenhang zwischen k^* und K^* analog zum letzten Teil der Gleichung (3.15).

Ohne Verbrauch, beispielsweise im Ackerbau bis zur Ernte, ist $k^* = K^*$ und $\dot{m}_X = \dot{m}_{b,X}$. Dieser Bildungsbeitrag resultiert für Pflanzen aus ihrer Primärproduktion und wird als Netto-Primärproduktivität (NettoPP) bezeichnet [3.14]. Sie ergibt sich aus der Brutto-Primärproduktivität (BruttoPP) nach Abzug des für die pflanzliche Energieversorgung 'veratmeten' Anteils, der Respirationsrate RR :

$$\text{BruttoPP} - \text{RR} = \text{NettoPP} = \dot{m}_{b,X} = \dot{m}_X - \dot{m}_{v,X} . \quad (3.17)$$

Ohne einen Verbrauchsbeitrag $\dot{m}_{v,X}$ wird im Fließgleichgewicht die

$$\text{BruttoPP} = \text{RR},$$

und die NettoPP verschwindet. Dann wird also die gesamte Primärproduktion aus der Photosynthese (in Gl. (1.1)) veratmet, so daß die Biomasse nicht mehr wächst, wie bei jedem reifen Organismus.

Im allgemeinen ist allerdings bei Pflanzenbeständen als Verbrauch zumindest der 'Bestandesabfall' zu berücksichtigen, der im Laufe des Jahres durch abgeworfene Blätter, Blüten und Früchte sowie durch abgestorbene Zweige und Wurzeln eintritt. Hinzu kommt der Verbrauch durch die Konsumenten, durch Absterben ganzer Pflanzenindividuen sowie durch land- und forstwirtschaftliches Ernten. Für höchstmögliche Erträge von Biomasse, beispielsweise als nachwachsende Roh- und Brennstoffe, ist ein Beernten im Bereich des Wendepunktes ihres annähernd logistischen Zeitverlaufs günstig, da die Nettoprimärproduktion hier maximal ist.

Bevor im nächsten Abschnitt kombinierte logistische Fälle betrachtet werden, sei noch die einfachstmögliche Variante des logistischen Wachstums von Individuenzahlen behandelt, in der die stets positive Kapazitätsgrenze $K = k$ ist. Im chemischen Fall läuft der einseitige autokatalytische Bildungsprozeß (3.2a) allein ab, bis das Substrat vollständig verbraucht ist. Das entspricht einem

thermodynamischen Gleichgewicht, das extrem weit auf der Seite des Produktes X liegt. Dieser Attraktorzustand mit $N_X = K$ ist also kein Fließgleichgewicht. Der wichtigste quasichemische Anwendungsfall [1.60] ist die Ausbreitung einer infektiösen Krankheit (ohne sofortige Todesfolge) nach Gleichung (3.5) in einer Population aus $K = N_X + N_P$ Individuen. Dabei sind X die infizierten und P die noch nicht infizierten Individuen (als 'Substrat' der Infizierung durch X). Ein Beispiel wäre die AIDS-Infektion innerhalb geschlossener Risikogruppen bis zur vollständigen Durchseuchung [3.9]. Allgemein muß die Weitergabe des Infekts jeweils zwischen zwei Individuen erfolgen, während eine Mehrfachinfektion durch den quasichemischen Formalismus mit Zweierstößen zwischen X und P nicht erfaßt wird und einen steileren sigmoiden Zeitverlauf hat [3.15].

3.3.3 Innovationen in Natur und Technik

Bei biologischen oder gesellschaftlichen Konkurrenzen kommt es häufig zu stufenweisen Innovationen mit dazwischenliegenden stationären Zuständen, die eine sogenannte Innovationstreppe ergeben. Im mathematisch einfachsten Fall, der in Abbildung 3-5 skizziert ist, werden logistische Einzelverläufe für die Individuenzahlen N_i der konkurrierenden Spezies bis zur jeweiligen Sättigung zugrunde gelegt. Diese bleibt nur so lange bestehen, bis durch interne oder von außen kommende Innovationen eine 'tüchtigere' Spezies auftritt, die ihre Vorgängerin schließlich zum Verschwinden bringt.

Man kann darin einen primitiven, quantitativen Ausdruck für das evolutionäre Konzept vom 'Überleben des Tüchtigsten' nach DARWIN sehen [3.5B]. Dieses Konzept wurde und wird viel diskutiert und soll hier lediglich im Anschluß an die Fälle mit kontinuierlich steigender und mit konstanter ökologischer Tragfähigkeit dazu dienen, eine weitere Variante in allgemeinere Zusammenhänge zu stellen. Es werden Aspekte der biologischen Evolution, der ökologischen Sukzession und auch der wissenschaftlich-technischen Entwicklung unter Betonung formaler Gemeinsamkeiten einander gegenübergestellt. Dabei ist allerdings noch größere Vorsicht als bei den zuvor behandelten Fällen geboten.

In belebten Systemen werden ständig neue Möglichkeiten geprüft, die Ressourcenbasis besser zu nutzen und auszuweiten, so daß neue Spezies (i) mit größeren Kapazitäten (K_i) auftreten. Auch werden neue Wege zum Schutz des Lebens und zur rascheren Vermehrung gesucht (entsprechend kleineren Werten für $R_{v,i} / r_{b,i}$).

Die Abbildung 3-5 gilt für den einfachsten Fall einer zwischenartlichen Konkurrenz, bei der die Arten das gleiche Ressourcenspektrum nutzen und, zumindest in dieser Hinsicht, die gleiche ökologische Nische [2.21] haben. Dann können sie nicht auf Dauer koexistieren (im Unterschied zu den meisten realen Situationen

mit nur teilweise überlappenden Nischen), und es kommt zu 'Konkurrenzausschluß'. Eine durch Mutation des Erbgutes der Art 1 entstandene Art 2 setzt sich als Innovation durch, wenn als Ungleichung gilt:

$$k_1 = K_1 - \frac{R_{v,1}}{r_{b,1}} < K_2 - \frac{R_{v,2}}{r_{b,2}} = k_2 . \quad (3.18)$$

Die neue Art 2 nutzt die Ressourcen also besser und bestimmt den höheren Fließgleichgewichtswert $N = k_2$, bis sie ihrerseits durch Mutation und Selektion verdrängt wird. So könnte sich eine Evolutions- als spezielle Innovationstreppe ergeben.

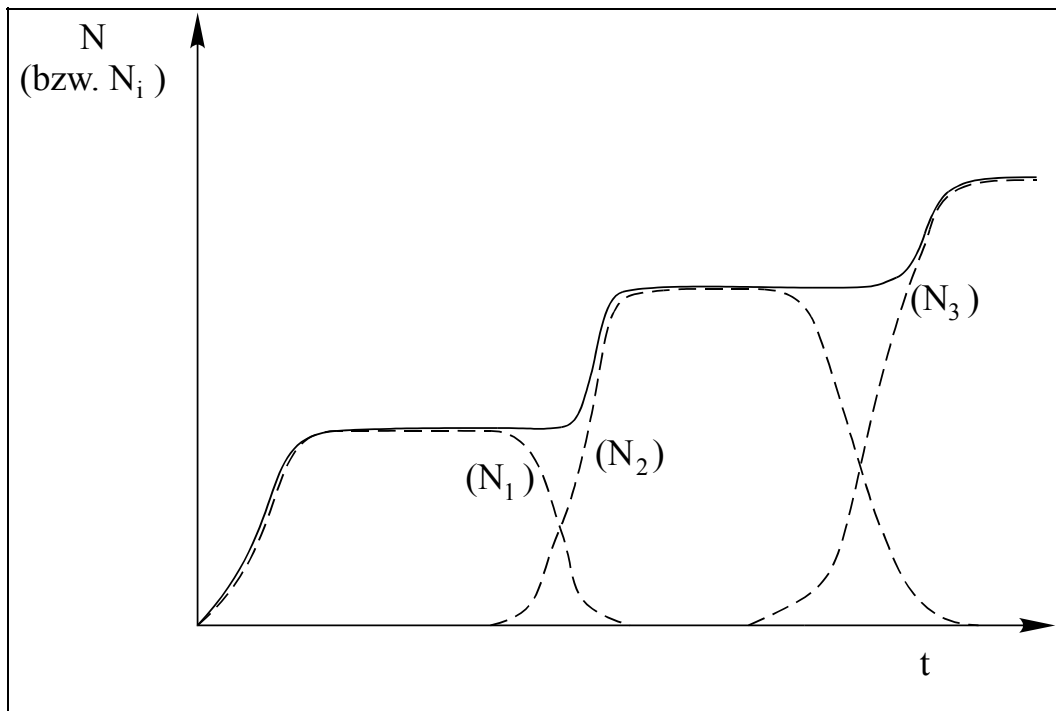


Abb.3-5 Innovationstreppe mit logistischen Stufen für die Gesamt-Individuenzahl N (ausgezogen) in Abhängigkeit von der Zeit t als Resultierende aus den Individuenzahlen N_i aufeinanderfolgender, konkurrierender Arten (gestrichelt) mit unterschiedlichen Fließgleichgewichtswerten $N_{i,Fl} = K_i - R_{v,i} / r_{b,i}$. (Nach [3.5A], modifiziert.)

Die Zeiträume für die natürliche Evolution neuer Arten können für höhere Organismen Jahrtausende betragen, wie im Zusammenhang mit Abbildung 1-7 erwähnt wurde. Für Mikroorganismen und auch für Insekten sind sie bekanntlich

weitaus kürzer und beispielsweise für die Ausbildung von Resistenz gegen Chemikalien ökologisch unmittelbar relevant.

Generell rascher als bei der Evolution sind die Abläufe bei der *Sukzession*, der Aufeinanderfolge von Lebensgemeinschaften in einem Ökosystem. Sie verläuft ebenfalls stufenweise aufgrund von 'Innovationen'. Ohne Bewirtschaftung und andere Störungen endet sie im Klimax- oder Reifestadium des Systems. Man unterscheidet zwei Fälle:

Die Primärsukzession verläuft im Gefolge der Neubesiedlung z.B. von vulkanisch gebildetem oder durch Zurückweichen von Gletschereis freigegebenem Gestein, auf dem sich zunächst durch Verwitterung und biochemische Einwirkung Boden bilden muß. Das kann Jahrhunderte dauern.

Die Sekundärsukzession ist der Wiederbesiedlungsablauf nach starken Störungen, beispielsweise auf Brachland, nach Flächenbränden oder auch nach massiven chemischen Einwirkungen (Abschn.3.6). Da hierbei der langwierige Bodenbildungsprozeß entfällt, kann das Klimaxstadium schon nach Jahrzehnten eintreten.

Grundlegend ist dabei die Vegetationsentwicklung, mit der eine Entwicklung sukzessiver Tierpopulationen und komplexer Nahrungsnetze aus zunächst einfachen Nahrungsketten einhergeht [2.21]. Aus Brachland kann zunächst Grasland werden. Einige Jahre später dominieren Sträucher, die wiederum durch Bäume abgelöst werden. Schließlich liegt dichte Bewaldung im Klimaxstadium vor, das bei konstantem Klima und anderen Umweltbedingungen das 'endgültige' ökologische Gleichgewicht darstellt.

Auf dem Wege dorthin nimmt die Biomasse stufenweise zu, und die Höhe des Bewuchses verläuft anschaulicherweise ebenfalls treppenförmig mit der Zeit. Er wird jeweils von Artengemeinschaften gebildet, und die Ähnlichkeit zur Abbildung 3-5 ist nur noch äußerlich. Jedoch spielen die Parameter des logistischen Ansatzes eine wichtige Rolle für die Charakterisierung der Beiträge unterschiedlicher 'Strategen' (aus dem vorigen Abschnitt) zum Gesamtverlauf. In den Wachstumsstadien haben die schnell wachsenden und sich vermehrenden r-Strategen Selektionsvorteile. Man spricht dabei von r-Selektion und stellt sie der K-Selektion gegenüber. Diese bewirkt, daß die bei der Nutzung knapp gewordener Ressourcen überlegenen K-Strategen im Klimaxstadium dominieren.

Das Zusammenspiel von Innovation und Selektion ist auch bei *wissenschaftlich-technischen Entwicklungen* offenkundig und wirksam. Für die Optimierung technischer Systeme werden die Prinzipien der biologischen Evolution sogar bewußt und erfolgreich imitiert [3.16, 3.17]. - Bei der Aufeinanderfolge neuer Techniken oder Produkte können sich formale Analogien zu natürlichen Entwicklungen in einfachen Fällen auch im Auftreten von Innovationstreppe äußern.

Beispiele finden sich bei der historischen Entwicklung der Geschwindigkeit und der Transportkapazität von Verkehrsmitteln, etwa von der Pferdepost bis zum Jet-Flieger, oder bei der Steigerung des Integrationsgrades und der Leistungsfähigkeit mikro- und nanoelektronischer Schaltungen sowie der damit bestückten Computer. Selbstverständlich vollziehen sich die realen Entwicklungen - ebenso wie in der Ökologie - weitaus komplizierter, als das im Beispiel zu Abbildung 3-5 mit einer für alle Konkurrenten gleichen und gleichbleibenden 'Nische' vorausgesetzt wurde. Innovationen verändern die Umgebung, in der sie auftreten. Bei ihrer Ausbreitung verbessern sie sich die Bedingungen, die für ihre eigene Vermehrung nötig sind [3.5B].

Die Steigerung des Aufwands für innovative Forschung und Entwicklung (FuE) kann ebenfalls treppenförmig verlaufen. Damit ist oft eine Verkürzung der Zeiträume oder 'Zykluslängen' [3.18], für die sich Produkte auf dem Markt behaupten, verbunden. Dies ist nicht beliebig fortsetzbar und kann in einem Umsatzverfall enden. Ein solches Resultat der Konkurrenz zeigt, *"daß ein Verhalten, das rational ist, wenn es ein einzelner tut (er gewinnt einen Vorsprung oder holt den fremden Vorsprung auf), zur kollektiven Irrationalität wird, wenn es alle tun (nicht jeder kann einen Vorsprung vor allen anderen haben)."* [3.19, S.207]

Durch diese Gefahr einer Eskalation des FuE-Aufwandes wird die unzweifelhafte, aber manchmal überbetonte und verabsolutierte Rolle von Innovationen für den wirtschaftlichen 'Kampf ums Dasein' bereits unter rein gewinnorientierten Aspekten relativiert. Hinzu kommen die umweltrelevanten Aspekte, die für chemische Produkte mit ihren oft zu kurzen Lebenszyklen eine besondere Rolle spielen. Für sie muß mehr zeitlicher Vorlauf zur 'Premarketing-Analyse' (nach Abb.1-8) eingeräumt werden.

Daß dies auch für 'ökologieorientierte' Innovationen von Produkten und Verfahren gilt, wurde bereits am Ende des Abschnitts 2.1 hervorgehoben. Für solche Innovationen ist im übrigen ein von uns Endverbrauchern ausgehender 'Innovationszog' besonders wichtig, wie er z.B. bei den FCKW-Ersatzstoffen und den phosphatfreien Waschmitteln nahezu schlagartig wirksam geworden ist [3.18]. Hinzutreten muß ein stärkerer 'Innovationsdruck' auf den Markt durch bessere umweltpolitische und -rechtliche Rahmenbedingungen, gestützt von Medien und gesellschaftlichen Verbänden.

Daß technischer Wandel durch Innovation keineswegs immer Fortschritt 'vom Niederen zum Höheren' bedeutet, ist eine Binsenweisheit. Für den Ressourcen- und Umweltschutz sowie für den Arbeitsmarkt, der sich zunehmend vom Wirtschaftswachstum abkoppelt, ergeben sich daraus schmerzliche Auswirkungen.

Bei Diskussion von Parallelen zur Natur sollte man sich weniger an der Evolution ausrichten, bei der verschwenderische Mutationen und daraus selektierte Innovationen in den Entwicklungs- und Überlebensstrategien von Systemen

dominieren. Eher bieten sich Vergleiche zur ökologischen Sukzession an. - Niemand bezweifelt, daß bei der Bevölkerungszahl ein demographisches Gleichgewicht ohne vorherige Grenzüberschreitungen anzustreben ist. Dagegen zeichnet sich noch kein Konsens ab für einen allgemeineren Übergang zu einem klimaxartigen Reifezustand auf sozioökonomischem Gebiet, und für einen gangbaren Weg dorthin geht wertvolle Zeit verloren.

3.4 Limitierende Faktoren und Nachhaltigkeitsprobleme

3.4.1 Monod-Kinetik und verallgemeinert-logistisches Wachstum

Nach dem drastisch vereinfachenden, quasichemischen Ansatz (3.6) müßte sich die spezifische X-Bildungsrate $R_{b,X}$ von Organismen durch Erhöhung der angebotenen Nahrungsmenge N_P bzw. der summarischen Nahrungskonzentration $C_P = N_P / V$ beliebig steigern lassen. Erfahrungsgemäß tritt stattdessen ein zunehmend unter-linearer Verlauf ein, der im einfachsten Fall hyperbolisch ist und in einen Sättigungswert u_X mündet. Er wird beschrieben durch

$$R_{b,X} = \frac{\dot{C}_{b,X}}{C_X} = u_X \frac{C_P}{H_P + C_P} \quad (3.19)$$

H_P ist die Halbsättigungs-Konstante. Ein derartiger empirischer Ansatz wurde zuerst von MONOD (1942) für das Wachstum von Mikroorganismen eingeführt. Er entspricht formal der Michaelis-Menten-Funktion aus Abbildung 2-8. Sie wurde im Abschnitt 2.4.2.2 für die Bildungsrate einer Molekularart X enzymkinetisch begründet, während sie hier ohne theoretische Begründung für die *spezifische* Bildungsrate einer Organismenart X übernommen wird. Daß bei dieser MONOD-Kinetik eine Beschränkung auf den Höchstwert u_X auftritt, ist letztlich genetisch bedingt und plausibel.

Eine *Verallgemeinerung des logistischen Formalismus* für den Zeitverlauf von C_X bei variablem C_P ergibt sich durch Einbeziehen der Gleichung (3.7) in einer volumenbezogenen Form:

$$\kappa = K / V = C_P + C_X = \text{const} \quad (3.20)$$

Die zeitliche Konstanz der Kapazitätsgrenze κ kann im geschlossenen Ökosystem durch vollständiges Recycling der Nährstoffe bewirkt werden. Bei hinreichend kleinen Nahrungskonzentrationen

$$C_P \ll H_P$$

in Gleichung (3.19) ergibt sich als lineare Näherung wieder die Wachstumsrate aus der Verhulst-Gleichung (3.12a). Dabei gilt $u_X = H_P r_{b,X} V$. Im allgemeinen Fall resultiert für die spezifische Netto-Wachstumsrate:

$$R_X = \frac{\dot{C}_X}{C_X} = u_X \frac{\kappa - C_X}{H_P + \kappa - C_X} - R_{v,X}. \quad (3.21)$$

Wird auch hier die konstante spezifische Sterberate $R_{v,X}$ aus Gleichung (3.1) verwendet, dann folgt der verallgemeinert-logistische Sättigungsverlauf [3.20] mit einem Attraktor als Endwert, der sich auch direkt aus $R_X = 0$ ergibt:

$$C_{X,Fl} = \kappa - H_P(u_X / R_{v,X} - 1)^{-1}. \quad (3.22)$$

Wenn die Sterberate so klein gegenüber dem Höchstwert der Geburtenrate ist, daß $u_X / R_{v,X} \gg 1$ gilt, ergibt sich wieder der logistische Fließgleichgewichtswert aus Gleichung (3.14). Natürlich sind auch hier negative Werte 'verboten'.

Ein anderer, noch einfacherer Sonderfall ergibt sich bei von vornherein konstant gehaltenem Nahrungsangebot C_P . Mit Gleichung (3.19) ist dann auch die spezifische Bildungsrate der Organismen konstant, so daß deren Konzentration bei ebenfalls konstanter spezifischer Sterberate exponentiell zunimmt, entsprechend dem Malthus'schen Anfangswachstum. - Die verschiedenen Sonderfälle sind auch in den nachfolgend behandelten Situationen möglich, werden aber nicht im einzelnen betrachtet.

3.4.2 Einzelstoffe in der Monod-Kinetik

Die Bedeutung des Konzepts von MONOD wird stark erweitert durch die Möglichkeit, Nährstoffe *einzel*n als limitierende Faktoren zu berücksichtigen. Man kann die Fiktion einer summarischen Nahrungskonzentration C_P verlassen und jeden Nährstoff (Nr. j) mit seiner Konzentration C_j analog behandeln:

$$R_{b,X} = \frac{\dot{C}_{b,X}}{C_X} = u_X \frac{C_1}{H_1 + C_1} \frac{C_2}{H_2 + C_2} \dots = u_X \prod_j \frac{C_j}{H_j + C_j}. \quad (3.23)$$

Liegen alle Stoffe außer beispielsweise Nr.1 in so hoher Konzentration vor, daß ihre 'Michaelis-Menten-Quotienten' den Näherungswert Eins haben, so resultiert formal die im vorigen Abschnitt behandelte Situation, aber mit der limitierenden Konzentration C_1 statt C_p . Für einen limitierenden Spurenstoff wurde ein derartiger, wenn auch nicht streng hyperbolischer Fall in Abbildung 2-9 demonstriert (im Verlauf a bis zur toxischen Wirkungsschwelle).

Durch den Ansatz (3.23) kann der allgemein bekannte Sachverhalt quantitativ berücksichtigt werden, daß bei der Nährstoffaufnahme gewisse Proportionen einzuhalten sind, etwa zwischen Eiweißen, Kohlenhydraten, Fetten, Vitaminen und essentiellen Spurenstoffen für Mensch und Tier oder zwischen den mineralischen Nährstoffen für die Pflanze.

Letztlich gilt das bis herab zur Ebene der chemischen Elemente, wie das mit der pseudo-stöchiometrischen Formel für Organismen bereits im Abschnitt 1.1.3 zum Ausdruck gebracht wurde. Dem liegt die exakt stöchiometrische Zusammensetzung chemischer Verbindungen und die Stöchiometrie der Bildungsreaktionen zugrunde, durch die ein Überangebot nicht limitierender Anfangsstoffe ungenutzt bleibt. Auf höherer Ebene tritt stattdessen eine 'Pseudo-Stöchiometrie' auf, die immer noch weitgehend vorprogrammiert ist. Jedoch kann sie aufgeweicht sein im Sinne einer begrenzten und in ihrem Ausmaß umstrittenen Substituierbarkeit von Nährstoffen beim Aufbau von Biomasse [2.21].

Gewissermaßen auf einer Zwischenebene liegt das Beispiel der DNA-Reduplikation aus Abschnitt 3.1.2 [3.8]. Die genetisch vorprogrammierten Proportionen der vier niedermolekularen DNA-Bausteinarten in Gleichung (3.4) variieren innerhalb sehr enger Grenzen, liegen aber nur für die fehlerfreie Replik (ohne Mutationen) bei einem bestimmten Organismus exakt fest.

Die Abweichung vom Verhältnis 1:1 zwischen der gebildeten X-Anzahl und der für Einbau und Respiration verbrauchten Zahl von Nährstoff- oder Substratmolekülen (S_j), das in der einfachsten Vermehrungsgleichung (3.2a) angenommen wurde, berücksichtigt man mit einem *Ausbeutefaktor* Y_j . Er gilt auch für die differentiellen Konzentrationsänderungen:

$$(dC_X)_b = -Y_j (dC_j)_v . \quad (3.24)$$

Meist werden zeitlich und bzw. oder über die Population(en) gemittelte Werte dieses altersabhängigen Faktors verwendet (auch für Artengemeinschaften, z.B. von Mikroorganismen). Ist wieder der Stoff Nr. $j = 1$ limitierend, so gilt für seine Verbrauchsgeschwindigkeit:

$$-\dot{C}_{v,1} = \frac{\dot{C}_{b,X}}{Y_1} = \frac{u_X}{Y_1} \frac{C_1}{H_1 + C_1} C_X. \quad (3.25)$$

Dies ist die gleiche Abhängigkeit von C_1 wie beim enzymatischen Abbau des Stoffs nach einer Michaelis-Menten-Kinetik (mit der Geschwindigkeit v in Gl.(2.23)). Wie dort resultieren bezüglich dieses Stoffs die Reaktionsordnungen Eins bzw. Null bei sehr kleinen bzw. großen Werten von C_1 , die dann im Nenner vernachlässigbar sind bzw. dominieren. Als Unterscheidungskriterium ist also der Einfluß der Konzentration C_X , der beim Stoffverbrauch durch Aufnahme in die Organismen vorliegen muß, zusätzlich zu prüfen.

Das gilt auch für den erstrebenswerten Fall des Verbrauchs organischer Umweltchemikalien [1.18], beispielsweise bei der mikrobiellen Reinigung von Industrieabwässern. Allerdings ist eine Limitierung des Mikrowachstums durch metabolisierbare Xenobiotika nur dann wahrscheinlich, wenn diese die hauptsächliche Kohlenstoffquelle darstellen und wenn die anderen Elemente (Stickstoff, Phosphor usw.) ausreichend angeboten werden. Für eine Reihe solcher Fälle wurde die MONOD-Kinetik unter Laborbedingungen bestätigt, während kompliziertere ökologische Situationen noch wenig untersucht sind.

Der bisher für Molekül- und Individuendichten behandelte Formalismus kann ohne weiteres auf Massen und ihre Konzentrationen übertragen werden, was hier nicht im einzelnen gezeigt werden muß. Besonders für summarische Betrachtungen, beispielsweise beim Belebtschlammverfahren zur biologischen Abwasserreinigung [1.3C], ist eine solche Übertragung zweckmäßig. Das gleiche gilt für die Einbeziehung pflanzlicher Biomasse.

Zwischen den Änderungen der Gesamtnahrungsmasse m_p und der Biomasse m_X besteht ein zur Gleichung (3.24) analoger Zusammenhang mit einem massenbezogenen Ausbeutefaktor. Dieser stellt den eingebauten (und nicht 'veratmeten' und wieder ausgeschiedenen) Massenbruchteil dar. Dabei ist die Hilfsvorstellung von Nahrungsportionen der Anzahl N_p und der Konzentration C_p unnötig. (Vgl. Abschn. 2.3.2 und 3.3.2.)

Für die Wachstumsrate von Pflanzen sind insbesondere in aquatischen Systemen oft die Verbindungen des Stickstoffs oder des Phosphors limitierend, wie beispielsweise aus der Diskussion um den Eintrag durch Abwasser und Landwirtschaft in Gewässer bekannt ist (s.a. Abschn. 1.4.2 u. 3.3.3). Bei Überschuß aller mineralischen Nährstoffe kann auch ein Mangel an Kohlendioxid für die Photosynthese limitierend wirken. In Gewächshäusern ist dann eine CO_2 -Begasung wachstumsfördernd. - Manchmal wird der anthropogene CO_2 -Anstieg in der Atmosphäre unter diesem Aspekt als ein Vorteil aufgeführt, was jedoch angesichts der klimatischen Probleme völlig abwegig ist.

Außer den Nährstoffen (einschließlich Wasser) können auch weitere Faktoren die Wachstumsrate limitieren und in ähnlicher Weise berücksichtigt werden. Für Pflanzen ist hier an erster Stelle die Lichtenergie zu nennen, die mit Gleichung (3.23) als ausreichend (für den Höchstwert u_X der spezifischen Wachstumsrate) vorausgesetzt wurde. Sie erfordert mit ihrer Orts- und Zeitabhängigkeit eine ausführliche Behandlung, die in dieser stofflich betonten Darstellung entfallen muß.

3.4.3 Weitere Limitierungs- und Nachhaltigkeitsaspekte

Bereits ein Jahrhundert vor den besprochenen Ansätzen für die Limitierung der Wachstumsrate wurden das Wachstum und seine Grenzen durch J. v. LIEBIG mit seinem *Minimumprinzip* erfaßt, und zwar am Beispiel des Ertrags von Kulturpflanzen in Abhängigkeit vom Angebot unterschiedlicher anorganischer Nährstoffe. Danach begrenzt derjenige Nährstoff als 'Minimumfaktor' den Ertrag, der relativ zum Bedarf im geringsten Umfang verfügbar ist.

Dieses Prinzip trifft am ehesten auf Fließgleichgewichtsbedingungen zu. Es ist auf verschiedene Weise, in quantitativer Hinsicht vor allem durch die MONOD-Kinetik, ergänzt worden, so daß man von einem erweiterten Prinzip der limitierenden Faktoren sprechen kann [2.21]. Dabei werden weitere, z.B. energetische Faktoren einbezogen sowie Toleranzgrenzen berücksichtigt. Diese resultieren daraus, daß auch ein Zuviel eines Faktors wachstumsbegrenzend wirken kann, wie bereits im Zusammenhang mit Dosis-Wirkungs-Beziehungen (Abb.2-9) diskutiert wurde. Hier ist die künstliche Überdüngung zu nennen, durch die, neben anderen Schäden, auch eine Minderung des Wachstums gegenüber dem Optimum eintreten kann.

Auf eine instruktive Übertragung des Liebigschen Prinzips auf essentielle 'Leitwerte' als mögliche Minimumfaktoren für die nachhaltige Entfaltungsfähigkeit selbstorganisierender Systeme durch H. BOSSEL [1.3B] kann hier nur hingewiesen werden. Solche Werte sind Sicherheit, Handlungsfreiheit, Wandlungsfähigkeit und andere. Für den Menschen als bewußt handelndes Wesen tritt als Spezifikum die zusätzliche Leitwertdimension Verantwortung auf. Interessant ist auch die Möglichkeit der Einbeziehung in Computersimulationen mit einem 'intelligent reagierenden Weltmodell'.

In den folgenden drei Unterabschnitten werden einige wenige, perspektivisch wichtige Limitierungs- und Nachhaltigkeitsaspekte stofflicher Art für die menschliche *Versorgung* und auch für die *Entsorgung* behandelt. Sie gehören zur umfassenderen Problematik des Umgangs mit Stoffen, für den im Enquete-Bericht 'Schutz des Menschen und der Umwelt' [0.4] drei entsprechende Managementregeln formuliert und ausführlich kommentiert wurden: Für erschöpfliche und für erneuerbare Ressourcen sowie für Stoffeinträge in die Umwelt. (Die vierte

Grundregel betrifft zeitliche Aspekte und wurde bereits am Ende des Abschnitts 1.4.2 zitiert.)

3.4.3.1 Erschöpfliche Ressourcen und Reserven

Unter den mineralischen Ressourcen für die landwirtschaftliche Nahrungserzeugung dürften die Phosphate bereits für die nächsten Generationen zum 'Minimumfaktor' werden. Dies ist eine völlig andere Situation als z.B. bei den Stickstoffverbindungen, die zwar ebenfalls limitierend für das Pflanzenwachstum werden können, aber aus dem Luftstickstoff praktisch beliebig als Kunstdünger erhältlich sind.

Bei den Phosphatlagerstätten ist bereits heute ein Stadium erreicht, das früher oder später für jede erschöpfliche Ressource eintritt: Die Abbaurate übertrifft die Neuentdeckungsrate trotz intensivierter Explorationstätigkeit, so daß die Ressourcen nur noch abnehmen können. Auch sind die ergiebigen Lagerstätten des Phosphors, d.h. der Phosphate, wie bei vielen anderen Elementen scharf abgegrenzt gegenüber weiter verbreiteten Vorkommen mit sehr geringen Konzentrationen [3.21].

Nur bei relativ wenigen Elementen (wie Si, Fe, Al) liegt ein wesentlich breiteres 'Ressourcenspektrum' hinsichtlich Lage und Konzentration vor. Dann ist die Verfügbarkeit für den Menschen vor allem durch die technischen und ökonomischen Möglichkeiten begrenzt (- meist in zeitlich wesentlich stärker zunehmendem Maße als im Beispiel des Stickstoffs). Zusammen mit den Umweltschutz- und sozialen Aspekten (z.B. Arbeitsplätze im Bergbau), die noch zu wenig berücksichtigt werden, ergibt sich eine sehr komplexe Problematik. Dazu folgen einige weitere Begriffe.

Als Reserven bezeichnet man den Teil der bekannten Lagerstätten, dessen Abbau gegenwärtig technisch möglich und ökonomisch rentabel ist. Sie bilden zusammen mit Vorräten, "*deren technische und wirtschaftliche Abbaubarkeit für die Zukunft erwartet wird*" [3.22], die Ressourcen. Diese sind weitaus schwieriger gegen weitere, oft nur vermutete Vorräte mit ungewisser Abbaubarkeit abgrenzbar.

Sowohl für Reserven als auch für Ressourcen werden zeitliche Reichweiten angegeben [3.22]. Es gilt:

$$\frac{\text{Statische Reichweite}}{\text{Jahre}} = \frac{\text{Vorrat}}{\text{letzttjaehriger Verbrauch}} \quad (3.26)$$

Für die Phosphorreserven als Vorrat resultiert eine *statische Reichweite* zwischen 2 und 3 Jahrhunderten. Wird anstelle der konstanten Verbrauchsrate ihr derzeitiger exponentieller Anstieg als fortdauernd angenommen, so ergibt sich

eine *dynamische Reichweite* von nur einigen Jahrzehnten [3.23]. In der Realität wird die Verbrauchsrate ein Maximum durchlaufen, denn bei Annäherung an die Erschöpfungsgrenze ist eine zunehmende Verteuerung des Abbaus zu erwarten. Je später die Verteuerung eintritt, um so eher wird die Erschöpfungsgrenze erreicht. Bei Rohstoffen, deren Abbau sich nicht verteuert, kann eine schlagartige Erschöpfung nach Erreichung der höchsten Abbaurate eintreten.

Die Angabe von Reichweiten ist vor allem für Vergleichszwecke nützlich. Sie sind unter Berücksichtigung der Preisentwicklung, des technischen Fortschritts und der von beidem beeinflussten Neuentdeckung von Vorräten ständig zu aktualisieren. Zur Berechnung wird (z.B. in Gl.(3.26)) nur der Verbrauch aus den Rohstofflagerstätten berücksichtigt. Er ist erheblich durch ein *Recycling* beeinflussbar, das für die Gesamtverfügbarkeit der Stoffe entscheidend werden kann.

Die rezyklierten Anteile zeigen für Produkte und Abfälle der Industrie vorwiegend eine zunehmende Tendenz. Eine gegenläufige Entwicklung hat die moderne, intensiviertere Bewirtschaftung auf dem Agrarsektor bewirkt. Die Erträge wurden im Zusammenwirken von Pflanzenzüchtung, Agrochemie und energieaufwendiger Technik außerordentlich gesteigert, wobei aber die natürlichen, weitgehend geschlossenen Nährstoffkreisläufe kaum noch existieren. An ihnen muß sich eine nachhaltige Bewirtschaftung wieder orientieren, was auch bei den landwirtschaftlichen Teilaspekten im nächsten Abschnitt zu beachten ist.

Im Abschnitt 1.4.1 wurde bereits auf Probleme hingewiesen, die aus dem globalen Futtermitteltransport in die Industrieländer resultieren [1.51]. Entsprechende, besonders für die Phosphorbilanz verhängnisvolle Konsequenzen ergeben sich generell aus der weitgehenden Trennung von Pflanzenproduktion, (Massen-) Tierhaltung und menschlichem Verbrauch. Der überwiegende Teil des Phosphats aus den Lagerstätten und dem Boden endet entweder im ozeanischen Sediment und Tiefenwasser, nachdem es vorher die flacheren Gewässer durch Eutrophierung gefährdet hat (s. Abschn. 1.4.2), oder aber im Klärschlamm. Dieser wird wegen der Bodengefährdung kaum noch ausgebracht und in zunehmendem Maße den Müllverbrennungsanlagen zugeführt. Deren schadstoffhaltige Rückstände sind ebenfalls nicht für Düngezwecke verwendbar.

In den richtungweisenden 'Prinzipien der Ökologie' von E.P. ODUM heißt es [2.21, S.130]:

"Hoffentlich werden wir nie den Versuch unternehmen müssen, Phosphor aus der Tiefsee zu gewinnen, da dies viel Energie und Geld kosten und die Preise für Nahrungsmittel gewaltig in die Höhe treiben würde."

Entsprechendes gilt hinsichtlich einer Aufarbeitung der genannten Verbrennungsrückstände - für unsere Nachkommen.

Unter dem Gesichtspunkt einer *intergenerativen Verteilungsgerechtigkeit* [0.4], d.h. der Chancengleichheit auch für die kommenden Generationen, liegen die derzeitigen Abbauraten und ihre Steigerung für die Vorräte einer Reihe wichtiger

Rohstoffe unvertretbar hoch. Neben Phosphaten, Fluoriden und den Erzen wichtiger Metalle (Co, Cu, Zn, Pb, Au, Hg, Ag, W, Sn u.a.) sind dabei besonders auch Erdöl und Erdgas zu nennen, die für die synthetische Chemie viel zu wertvoll sind, um sie als fossile Brennstoffe zu verwenden. Dies geschieht aber mit dem weit überwiegenden Teil, auch zum Schaden des Klimas.

Die einschlägige Grundregel (Nr.2) aus dem Enquete-Bericht [0.4, S.32] lautet: "*Nicht-erneuerbare Ressourcen sollen nur in dem Umfang genutzt werden, in dem ein physisch und funktionell gleichwertiger Ersatz in Form erneuerbarer Ressourcen oder höherer Produktivität der erneuerbaren sowie der nicht-erneuerbaren Ressourcen geschaffen wird.*"

3.4.3.2 Nachwachsende Rohstoffe

Unter den *erneuerbaren* stofflichen Ressourcen sind die *biotischen* als nachwachsende Rohstoffe [3.24] die wichtigsten (neben dem Süßwasser). Weltweit entstehen jährlich $1,7 \cdot 10^{11}$ Tonnen Biomasse. Es werden jedoch nur $6 \cdot 10^9$ t als Rohstoffe genutzt, überwiegend für die Ernährung. Da die Anbaumöglichkeiten schon jetzt weitgehend genutzt werden, ist eine Erhöhung dieser Menge hinsichtlich der Größenordnung (10^9 t) nicht zu erwarten.

Sie ist dem globalen Jahresverbrauch an den fossilen Rohstoffen Kohle, Erdgas und Erdöl vergleichbar. Er liegt gegenwärtig zwischen 7 und $8 \cdot 10^9$ t Erdöl-Äquivalenten. Davon wird nur ein geringer Teil (in Deutschland 7 %) chemisch höherveredelt und der Rest verbrannt, worauf sich die 'Äquivalenz' bezieht.

Der Vergleich zeigt, daß im globalen Maßstab eine weitgehende Substitution der fossilen durch nachwachsende Brennstoffe, die mancherseits erhofft wird, nicht möglich ist. Jedoch sind regionale Möglichkeiten nicht zu unterschätzen. Ohne näher auf die anderen regenerativen Energien einzugehen, sei als Beispiel darauf hingewiesen, daß die Brennstoffkrise der Entwicklungsländer nur mit zusätzlicher Biomasseerzeugung, insbesondere durch umfassende Aufforstung, zu meistern sein wird [1.3B].

Der Weltverbrauch an nachwachsenden Rohstoffen entfällt zu drei ungefähr gleichen Teilen (je $2 \cdot 10^9$ t jährlich) auf Holz, Getreide sowie weitere Früchte (Zuckerrohr, Rüben, Ölfrüchte, Obst, Gemüse usw.). Davon dient ein Anteil von ca. 3 % zur Gewinnung von Grundprodukten für industrielle Zwecke. Das sind vor allem Öle und Fette, Stärke, Cellulose und Zucker. Sie sind sämtlich sauerstoffhaltig und bieten gute Einsatzmöglichkeiten, wo die chemische Syntheseverleistung der Natur im angestrebten Endprodukt genutzt werden kann. Entsprechendes gilt hinsichtlich der biologischen Abbaubarkeit (z.B. bei Tensiden als den aktiven Substanzen in Waschmitteln oder bei Schmierstoffen, s. Abschn. 1.3.8).

Demgegenüber sind die nachwachsenden Rohstoffe für Produkte, die keinen oder nur wenig Sauerstoff enthalten, den fossilen Kohlenwasserstoffen des Erdöls und Erdgases deutlich unterlegen. Dies gilt beispielsweise für Massenkunststoffe wie PVC und die makromolekularen Kohlenwasserstoffe (Polyethylen, -propylen, -styrol u.a.). Daran ändern auch die Preisvorteile wenig, die sich in der EU seit der Agrarreform von 1993 aus der Zahlung von 'Flächenstilllegungsprämien' beim Pflanzenanbau für den Nicht-Nahrungsmittelbereich ergeben.

Eine wesentliche Verschiebung der Proportion zwischen nachwachsenden und fossilen Chemierohstoffen, die für die Bundesrepublik als Industrieland typischerweise bei 1:10 liegt, ist derzeit nicht abzusehen und sorgfältig zu prüfen. Für die Entwicklung neuer Verfahren und Produkte gelten auch hier die üblichen Entwicklungszeiten von 5 bis 15 Jahren.

Außer dem schwerwiegenden Gesichtspunkt der *Welternährung*, die einen Entzug von Anbauflächen immer weniger verträgt, ist vor allem die allgemeine Nachhaltigkeitsforderung zum Bewahren der *ökologischen* Leistungsfähigkeit zu berücksichtigen. Als Grundregel (Nr.1) im Enquete-Bericht [0.4, S.32] lautet sie: "*Die Abbaurate erneuerbarer Ressourcen soll ihre Regenerationsrate nicht überschreiten. (...)*"

Das ist in der intensiv betriebenen Land- und Forstwirtschaft ebensowenig gewährleistet wie die speziell für nachwachsende Roh- und Brennstoffe anzustrebende 'CO₂-Neutralität'. Diese ist zwar als Grenzfall wie beim Zusammenwirken von Assimilation und Dissimilation im Sinne der Gleichung (1.1) möglich, aber bei der modernen Bewirtschaftung mit ihrem hohem Aufwand an nichtsolare Zusatzenergie in einem schwer überschaubaren Ausmaß verletzt. Für die CO₂-Bilanz ist ebenso wie für die Kostenaspekte eine Verwertung der Koppel- und Nebenprodukte mit entscheidend [3.24]. Solche Output-Aspekte werden nun etwas allgemeiner betrachtet.

3.4.3.3 Einbeziehung von Entsorgungs- und Koppelproduktionsproblemen

Im Sinne des umfassenden Vorsorgegrundsatzes lautet die besonders wichtige Regel Nr.3 des Enquete-Berichtes [0.4, S.32] :

"Stoffeinträge in die Umwelt sollen sich an der Belastbarkeit der Umweltmedien orientieren, wobei alle Funktionen zu berücksichtigen sind, nicht zuletzt auch die 'stille' und empfindlichere Regelungsfunktion."

Im Hinblick auf die für diese Funktion besonders kritischen Umweltchemikalien mit ihren Ökotoxizitätsproblemen wurde bereits im Abschnitt 2.4.3.3 ein entsprechendes Minimierungsgebot angeführt. Im folgenden werden einige weitere, insbesondere limitierende Aspekte ergänzt. Sie ergeben sich daraus, daß nicht nur Ressourcen als Quellen, sondern auch Senken in der Umwelt zum Flaschenhals

sozioökonomischer Entwicklungen werden können - und in schneller zunehmendem Maße werden [0.4].

Solche 'neuen Grenzen des Wachstums' [1.26] sind erst in den letzten Jahren deutlicher erkannt worden. Zuvor stand die Verknappung erschöpflicher Rohstoffe im Vordergrund der Diskussionen, ausgelöst vor allem durch den ersten Bericht des 'Club of Rome' [3.10].

Zwischenzeitlich trugen unerwartet hohe Entdeckungen von Lagerstätten, beispielsweise für fossile Brennstoffe nach den Erdölkrisen der siebziger Jahre, zur Verschiebung der Diskussionsschwerpunkte bei. Auch wurde von einem 'Zeitalter der Substituierbarkeit' gesprochen, die für viele Werkstoffe gegeben ist, nicht aber für die essentiellen Elemente in lebender Materie [3.25]. - In zugespitzter Formulierung kommt die Schwerpunktsverlagerung von den Ver- zu den Entsorgungsproblemen in Titeln der populären Literatur zum Ausdruck [3.26, 3.27].

Ebenso wie beim Input stofflicher Prozesse gewisse, stöchiometrische oder (z.B. für die Bildung von Biomasse) pseudostöchiometrische Proportionen zwischen dem Verbrauch unterschiedlicher Stoffe *naturgesetzlich* weitgehend (innerhalb enger Grenzen) festliegen, gilt dies auch beim Output gebildeter Produkte. Dabei spricht man von *Kuppel-* oder *Koppelproduktion*. (Entsprechende Kopplungen existieren zwischen den stofflichen und den energetischen Umsätzen, wo sie als Brennwertangaben geläufiger sind.).

Ein formal einfaches Beispiel und zugleich eine der umfangreichsten und folgeschwersten Koppelproduktionen ist diejenige von gelöstem Natriumhydroxid und Chlorgas im Molverhältnis 2:1 aus Steinsalz bei der *Chlor-Alkali-Elektrolyse*:



NaOH ist einer der wichtigsten Grundstoffe (beim Holzaufschluß sowie bei der Produktion von Waschmitteln, Glas, Aluminium u.a.m.). Dasselbe gilt heute für Cl₂ als Koppelprodukt mit überwiegend problematischen Anwendungen (s. Abschn. 2.1.3). In den Anfangszeiten der Chlor-Alkali-Elektrolyse vor dem 1. Weltkrieg war das Chlor jedoch nur zum Teil ein Produkt im ökonomischen Sinne. Der Rest war unverkäuflich, also Abfall.

Er wurde in die Atmosphäre geleitet, und wegen der schweren Gesundheits- und Umweltschäden erwog man die großtechnische Umsetzung des Cl₂ mit H₂ zu Chlorwasserstoff. Er resultiert auch nach den heutigen Prozessen der Chlorchemie bei der letztlichen Zersetzung chlororganischer Verbindungen. Dabei stellt sich wiederum die Frage:

Entsorgung des HCl als Abfall (mit Hilfe von Kalk über ungiftiges CaCl₂, das deponiert werden muß und die Salzfracht der Gewässer nicht erhöhen darf) oder

Weiterverwertung in der Chlorchemie anstelle von Cl_2 aus der Chlor-Alkali-Elektrolyse, das allerdings durch ein solches Cl-Recycling teilweise überflüssig wird. Somit treten größere Probleme für die gekoppelte Bereitstellung von NaOH auf.

Diese Beispiele können eine Begriffsbildung illustrieren, in der sich der chemische und der ökonomische Produktbegriff treffen. Dabei wird unterschieden zwischen technisch sowie wirtschaftlich *latenten* und *wirksamen* Koppelprodukten [3.28], d.h. zwischen derzeit *nicht absatzfähigen* (Noch-)Abfällen und *absatzfähigen* Produkten. Diese Unterscheidung, die wichtige Entsorgungsprobleme und Ansatzpunkte für stoffwirtschaftliche Verbesserungen aufzeigt, ähnelt derjenigen zwischen technisch sowie wirtschaftlich noch nicht abbaubaren Vorräten und Reserven für die Versorgung mit erschöpflichen Ressourcen.

Ohne näher auf die allgemeinen Aspekte der Kreislauf- und Abfallwirtschaft einzugehen, sollen noch einige Schlüsselprobleme für den Kunststoffsektor angedeutet werden, die sich aus der Chlorchemie mit dem PVC als ihrem größten Produkt ergeben [0.4]. Es nimmt nahezu ein Drittel des aus NaCl erzeugten Chlors auf, während die Hälfte lediglich als Reagens zur Herstellung chlorfreier Erzeugnisse eingesetzt wird.

In der Kunststoffproduktion steht das Polyvinylchlorid an zweiter Stelle, zwischen Polyethylen und Polypropylen. Es ist im Unterschied zu solchen polymeren Kohlenwasserstoffen bereits in reiner Form schwierig zu rezyklieren, weil es (trotz des Zusatzes von Stabilisatoren) beim Erhitzen HCl abspaltet.

Im Gemisch mit den anderen Kunststoffen verstärkt PVC erheblich das 'Down-cycling', das bei jedem organischen Werkstoff durch thermische Zersetzung an die Stelle des Recyclings tritt. Derartige Probleme werden mit ihren Konsequenzen für die Konsumgesellschaft gern durch groteske Zahlen illustriert, hier mit einem möglichen Endresultat von 10 Parkbänken pro Bundesbürger und Jahr aus dem deutschen Gesamtaufkommen an Kunststoffen [3.29].

Auf die großen Gefahren der Bildung von Dioxinen und anderen chlorierten Sauerstoffverbindungen beim unkontrollierten Verbrennen und Verschwelen von PVC wurde bereits im Abschnitt 2.1.3.4 hingewiesen. Alles dies erschwerte einen umwelt-politischen Konsens bei demokratischen Proportionen in der zuständigen deutschen Enquete-Kommission [0.4]. Einigkeit herrscht über die Verbesserungsbedürftigkeit des Recyclings für langlebige PVC-Produkte, vor allem für das auf dem Bausektor (für Fenster) als Kunststoff dominierende Hart-PVC. Der für kurzlebige PVC-Erzeugnisse (wie Verpackungsmaterial oder Spielzeug) anzustrebende Ausstieg ist dagegen nur in einem minderheitlichen Sondervotum enthalten. Er stellt zwar eine ökologische Mindestforderung dar, ist aber im nationalen Alleingang nicht in absehbarer Zeit durchsetzbar.

In diesem Zusammenhang sind auch für die Chlorchemie förderliche, deutsche Besonderheiten zu nennen: Billiges NaCl als einer der wenigen im Inland vorkommenden Rohstoffe, erniedrigte Strompreise für die Chlor-Alkali-Elektrolyse und Investitionsförderungen, die zum Engagement internationaler Konzerne führten [3.27].

Aus ökologischer Sicht, für die es 'Gute Argumente' und Anregungen zum eigenen Handeln gibt [3.29], ist das gegenwärtige Entsorgungsverhalten der Industriegesellschaft unvertretbar. Jedoch gilt hier sinngemäß das gleiche wie beim Versorgungsverhalten, für das im Enquete-Bericht [0.4, S.48] formuliert wurde,

"... daß ein kurzfristiger Verzicht auf die Nutzung nicht-erneuerbarer Ressourcen Verwerfungen im ökonomischen und sozialen System verursachen würde, die im Widerspruch zu den ökonomischen und sozialen Zielen eines sustainable development ständen."

Andererseits wird die erforderliche, grundlegende Wende zur Bewältigung der ökologisch-ökonomischen Begrenzungskrise um so schwieriger und die Destabilisierungsgefahr um so größer, je länger damit gewartet wird. Das marktwirtschaftliche 'business as usual' auf demokratischer Grundlage hat sich zwar den planwirtschaftlichen Gewaltherrschaften des früheren Ostblocks als überlegen erwiesen. Aber deren Fehlentwicklungen, besonders auch auf dem Umweltsektor [3.30], haben die verheerenden Folgen eines künstlich verlängerten 'Weiterwurstelns wie bisher' hinreichend demonstriert. Sie sollten nicht selbstbestätigend, sondern vielmehr abschreckend auf uns wirken und zur Bereitschaft beitragen, daß wir

"das ständige Anrennen gegen die uns auf der Erde gezogenen Grenzen beenden und die selbstgewählten und unnötigen Zwänge überwinden, die wir uns mit unseren Institutionen, Glaubenssätzen und unserer Moral aufgebürdet haben." [1.26, S.15]

3.5 Oszillatorische Prozesse, Selbstorganisation und Chaos

3.5.1 Erste Räuber/Beute-Modelle

Der quasichemische, autokatalytische Formalismus soll in diesem Abschnitt zur Beschreibung von Oszillationen eingesetzt werden, bei denen noch keine Selbsterregung auftritt, wie sie für die danach behandelten Phänomene charakteristisch ist.

In den populationsdynamischen Ansätzen der vorangegangenen Abschnitte wurde nur *eine* Art oder aber (im Abschn. 3.3.3) die Konkurrenz mehrerer Arten vorausgesetzt. Bei gleicher ökologischer Nische führte das zum Konkurrenzausschluß, also wieder zu nur einer Art anstelle der häufigeren Koexistenz. Als eine der zwischenartigen Wechselwirkungen, die dauerhafte Koexistenz beinhalten [2.21], wird nun die Beziehung zwischen Räubern und den *Beutetieren* behandelt, die von ihnen *als Ressource* ausgebeutet werden.

Es handelt sich um zwei aufeinanderfolgende Konsumentenglieder einer Nahrungskette (s. Abb.2-6). Dabei werden Pflanzenfresser als Beute betrachtet, für die zur Populationsbegrenzung eine konstante Weidekapazität angesetzt werden kann. Häufig gewählte Beispiele sind Füchse und Hasen (auch in Computerspielen) oder Luchse und Schneeschuhhasen aus einem berühmten, aber nicht unumstrittenen historischen Fall in Kanada [1.3A,B]. Dabei wurden nahezu ein Jahrhundert lang recht stabile, phasenverschobene Populationsschwankungen mit einer Periode von 9,6 Jahren beobachtet.

Im folgenden werden die auf LOTKA und VOLTERRA zurückgehenden Modelle für derartige Fälle wiedergegeben, die solche Schwankungen als ausschließlich wechselwirkungsbedingt betrachten. Andere Einflüsse, wie die im Laufe der Jahre wechselnden klimatischen Bedingungen [2.23], sind schwer abzutrennen und bleiben unberücksichtigt. Die Modelle entstanden in den 1920er Jahren und haben, besonders mit dem Aufkommen der *Computersimulation*, in vielen Varianten eine weit über die Populationsökologie hinausreichende Bedeutung für die *Systemdynamik* erlangt [3.31].

Das Gemeinsame dieser Varianten sind autokatalytische Kopplungen im weitesten Sinne. Bereits im Abschnitt 3.1 wurde auf die zunehmenden Erkenntnisse über die Bedeutung der Autokatalyse in Chemie und Molekularbiologie [3.5, 3.9] hingewiesen. Der einfachste Fall der Verkopplung zweier autokatalytischer Prozesse, für den allerdings kein chemisches Realbeispiel bekannt ist, kann durch die beiden folgenden Gleichungen beschrieben werden:



Gleichung (3.28a), die mit der Vermehrungsgleichung (3.5) für X identisch ist, hat die Spezies X mit der Vermehrungsgleichung (3.28b) für Y gemeinsam, so daß man von verkoppelten Prozessen spricht. Der zusätzlich angekoppelte Prozeß (3.28c) bewirkt den Verbrauch von Y durch Umwandlung bzw. Tod im populationsdynamischen Fall. In diesem Fall entsprechen die quasichemischen *Vermehrungsprozesse* zugleich dem 'Fressen' und 'Gefressenwerden' von Räubern Y und Beutetieren X bei ihrem Zusammentreffen, das dem Zusammenstoß von Molekülen analog ist. Es ergibt sich das einfachste Lotka-Volterra-System von Differentialgleichungen:

$$\dot{N}_X = r_{b,X} N_X N_P - r_{b,Y} N_Y N_X ; \quad (3.29a)$$

$$\dot{N}_Y = r_{b,Y} N_Y N_X - R_{v,Y} N_Y . \quad (3.29b)$$

Die Härte der Vereinfachungen kann gemildert werden durch Modifizierungen der Parameter im Sinne einer Berücksichtigung von Mehrlingsgeburten und von 'Atmungsverlusten'. Diese kommen zwecks Aufrechterhaltung des Stoffwechsels zum Nahrungsverbrauch für die reine Vermehrung hinzu. Komfortable Simulations-Software mit derartigen Modifizierungsmöglichkeiten ist verfügbar [1.60].

Hinsichtlich des Nahrungsangebotes N_P gibt es wieder die beiden grundlegenden Varianten, die bereits im Abschnitt 3.1.2 unterschieden wurden und die für eine einzelne Spezies (X) zum logistischen Wachstum bzw. zum 'unbegrenzten' exponentiellen (Anfangs-) Wachstum führten. Sie entsprechen den ersten beiden Fällen in Abbildung 3-6:

a) Das pflanzliche Nahrungsangebot N_P nimmt linear mit wachsender Beutepopulation N_X ab, entsprechend einer zeitunabhängigen Weidekapazität:

$$K_X = N_P + N_X = \text{const} . \quad (3.30)$$

Dies führt mit den Gleichungen (3.29) zu gedämpften Schwingungen, die in Abbildung 3-6a gezeigt sind. Die Zeitverläufe (links) wurden für die Räuber Y ausgezogen und für die Beute X gestrichelt, da die letztere die ökologische Tragfähigkeit für die erstere bestimmt (entsprechend K in Abb.3-1 und 3-3).

Verständlicherweise folgt die Zunahme der Räuber verzögert einer Zunahme der Beute, und das gleiche gilt für das Durchlaufen der Maxima, die Wiederabnahme bis zu den Minima und die Erholung der beiden Populationen.

In Abbildung 3-6 liegen grundlegende Fälle von *Grenzüberziehungen* durch eine Population oder auch Bevölkerung [1.26] Y mit erneuerbaren Ressourcen X vor, die sich zeitverschoben regenerieren. Zusätzlich zu den autokatalytischen positiven Rückkopplungen besteht eine negative Rückkopplung zwischen der Beutepopulation N_X und der Änderungsgeschwindigkeit \dot{N}_Y der Räuberpopulation. Bei derartigen Kombinationen von Rückkopplungen treten häufig Oszillationen auf.

Im Falle der Abbildung 3-6a führt die gedämpfte Regenerierung der Populationen zum Einschwingen in ein *Fließgleichgewicht als Attraktor*. Das ist an der Bahnkurve oder Trajektorie rechts mit dem Strudelpunkt als Endpunkt erkennbar. Für ihn erhält man aus den Gleichungen (3.29):

$$N_{X,Fl} = R_{v,Y} / r_{b,Y} ; \quad (3.31a)$$

$$N_{Y,Fl} = (K_X - R_{v,Y} / r_{b,Y}) r_{b,X} / r_{b,Y} . \quad (3.31b)$$

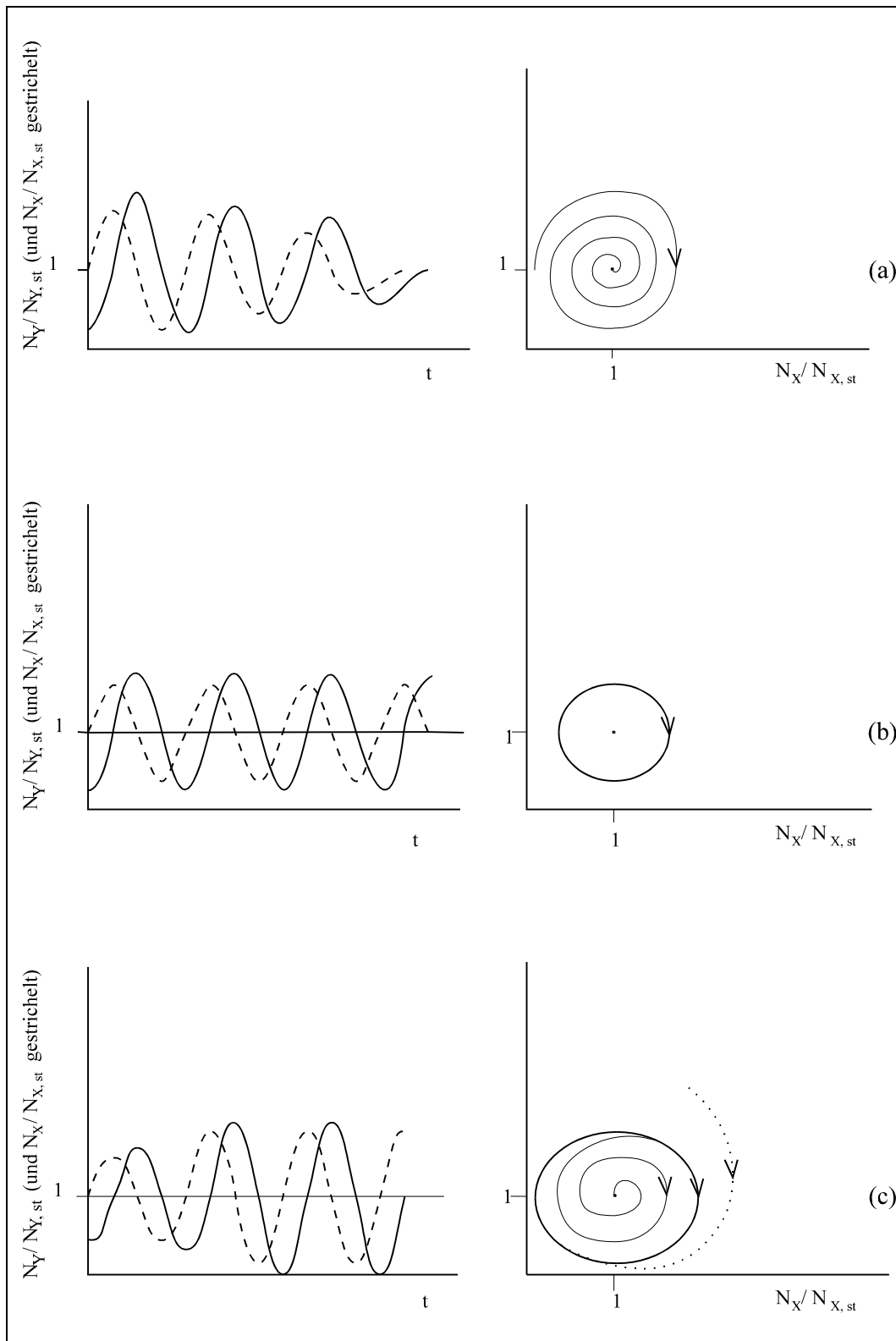
Weil es keine negativen Populationszahlen gibt, gilt dies nur für

$$K_X > R_{v,Y} / r_{b,Y} ,$$

also für nicht zu kleine Weidekapazität. Anderenfalls werden die statischen Attraktorwerte für N_X bzw. N_Y zu K_X bzw. 0, d.h., die Räuber sterben aus. Dies ist kein Fließgleichgewicht mehr, sondern entspricht formal dem Endzustand im letzten Fall aus Abschnitt 3.3.2 (ohne Sterbeprozesse für X). Wenn von vornherein $N_Y = 0$ gilt, ergibt sich natürlich wieder der logistische Zeitverlauf für X.

Ein anderer, historischer Fall, in dem die Räuber zwecks Artenschutz (für Hirsche) durch Abschluß ausgerottet wurden, war im Abschnitt 3.2 das Beispiel für den Zusammenbruch einer Population (X) durch Übernutzung nachwachsender Ressourcen, also durch dauerhafte Reduzierung der ökologischen Tragfähigkeit. Die entsprechenden, katastrophengeladenen Grenzüberziehungen durch die globale demographische Entwicklung [1.26] können auch für erschöpfliche Rohstoffe eintreten.

Mit dem bisher betrachteten Modell können die an Räuber/Beute-Populationen beobachteten, ungedämpften Oszillationen nicht erklärt werden. Historisch älter ist die folgende Variante.



- Abb.3-6 Zeitverläufe (links) und Trajektorien in der Zustandsebene (rechts) für die Zahlen von Räubern N_Y und Beutetieren N_X (links gestrichelt), bezogen auf die Mittelwerte $N_{Y,st}$ und $N_{X,st}$;
- LOTKA-VOLTERRA-Modell mit begrenzter Weidekapazität für Beutetiere; Trajektorie mit stabilem Strudelpunkt als Endpunkt.
 - Ursprüngliches LOTKA-VOLTERRA-Modell (ohne Kapazitätsgrenze); Trajektorie um Wirbelpunkt mit Randstabilität.
 - Modifiziertes Modell mit stabilem Grenzzyklus um instabilen Strudelpunkt. (Das Einmünden in den Grenzzyklus ist auch auf der punktierten Trajektorie von außen möglich, wofür die Zeitverläufe nicht gezeigt sind.)

b) Solange eine Begrenzung der Weidekapazität noch nicht spürbar ist, kann die für Beutetiere noch verfügbare Nahrungsmenge N_P in Gleichung (3.29a) als zeitlich konstant betrachtet werden. Das resultierende Lotka-Volterra-Modell wird oft als 'klassisch' bezeichnet, ist aber keineswegs von klassischer Einfachheit. Als statische Werte erhält man

$$N_{Y,st} = N_P \cdot r_{b,X} / r_{b,Y} \text{ und } N_{X,st} = R_{v,Y} / r_{b,Y} ,$$

letzteres wie in Gleichung (3.31a). Es handelt sich aber nicht um ein Fließgleichgewicht, sondern dieser Punkt ist nur mit den statischen Werten als Anfangswerten zugänglich. Er wird als Wirbelpunkt bezeichnet, weil mit allen anderen Anfangswerten separate, in sich geschlossene Trajektorien um diesen Punkt resultieren, auf denen diese Anfangswerte liegen. In Abbildung 3-6b ist rechts nur der Wirbelpunkt sowie einer dieser getrennt voneinander verlaufenden Wirbel gezeigt, der den stationär periodischen Zeitverläufen links entspricht [3.32].

Es liegt eine sehr spezielle Situation vor, in der keine Attraktoren auftreten und die gerade an der Grenze der Stabilität zur Instabilität liegt. Im Ergebnis der Stabilitätsanalyse bezeichnet man sie als schwach stabil oder als Randstabilität [3.5A]. Die Empfindlichkeit der Amplituden und der von ihnen abhängigen Frequenzen gegen äußere Störungen ist hier, ebenso wie die Änderung mit den Anfangsbedingungen, sehr groß. Daher wird dieser Fall heute kaum noch als Modell für reale permanente Oszillationen betrachtet.

Während sein schwach stabiler, statischer Punkt sich bei Wiedereinführung der Kapazitätsgrenze K_X in den Attraktor der Abbildung 3-6a zurückverwandelt, kann er bei weiteren Modifizierungen instabil und zum Startpunkt selbsterregter Oszillationen werden. Dabei wird ein neuer Attraktortyp möglich, der nun am dritten Fall (c) der Abbildung 3-6 diskutiert wird.

3.5.2 Selbsterregte Oszillationen und Selbstorganisation

3.5.2.1 Weitere populationsdynamische Oszillationen

Das Wachstum der Räuberpopulation kann etwas realistischer mit der MONOD-Kinetik aus dem Abschnitt 3.4.1 beschrieben werden, um Sättigungserscheinungen bezüglich der Beute zu berücksichtigen. Dazu wird in Gleichung (3.29)

$$r_{b,Y} = u_Y / (H_X + N_X) \quad (3.31)$$

verwendet. (Die zuvor behandelte Situation entspricht der Vernachlässigung von N_X gegenüber der Halbsättigungs-Konstanten H_X .) Mit begrenzter Weidekapazität K_X aus Gleichung (3.30) ergeben sich die gedämpften Oszillationen der Abbildung 3-6a nur noch unterhalb eines kritischen Wertes des Quotienten K_X / H_X [3.33]:

$$(K_X / H_X)_{\text{krit}} = 1 + 2(u_Y / R_{v,Y} - 1). \quad (3.32)$$

Oberhalb dieses Wertes resultieren demgegenüber die selbsterregten Oszillationen der Abbildung 3-6c mit ihren spiralförmigen Trajektorien um einen instabilen Strudelpunkt. Diese münden von innen oder auch von außen in eine geschlossene Trajektorie ein, die als *stabiler Grenzzyklus* bezeichnet wird. Er stellt einen stationären, *periodischen Attraktor* dar und entspricht einer fortwährenden Oszillation, deren Amplitude und Frequenz unabhängig von den Anfangsbedingungen ist. Das entspricht der populationsdynamischen Realität bei solchen Oszillationen.

Wenn kein stabiler Grenzzyklus um einen instabilen Strudelpunkt als einen 'Repeller' existiert, so führt die Trajektorie formal ins Unendliche. In der Realität kommt es schließlich zum Zusammenbruch zumindest einer der Populationen. Das entspricht den nichtoszillatorischen katastrophengeladenen Entwicklungen, die bereits betrachtet wurden. - Um einen stabilen Strudelpunkt als Attraktor kann auch ein abstoßender, instabiler Grenzzyklus als ein 'Repeller' vorliegen, von dem aus die Trajektorien nach außen (ins Unendliche) oder nach innen (mit einem Endstadium wie in Abb.3-6a) verlaufen.

Um zu anwendungsnäheren Räuber/Beute-Modellen zu gelangen, die für bewirtschaftete Ökosysteme bei Jagd, Fischfang oder Insektenbekämpfung nützlich sind, müssen weitere Modifizierungen des ursprünglichen Modells vorgenommen werden. Beispielsweise wurde das zu Abbildung 3-6c beschriebene Gleichungssystem durch konstante Fangquoten als 'Ernte-Raten' für Räuber und Beute modifiziert und ergänzt, um das Ressourcen-Management der Fischerei zu diskutieren [3.33B]. Die Lösung ergibt Bereiche mit stabilen bzw. instabilen statischen Punk-

ten und stabilen Grenzyklen sowie einen Bereich mit Zusammenbrüchen von Populationen durch Übernutzung.

Derartige, aneinandergrenzende Bereiche mit unterschiedlichen Stabilitätsverhältnissen gehen allgemein bei *kritischen Parameterkombinationen* ineinander über. Hierbei treten Verzweigungen in den Lösungen der Differentialgleichungssysteme auf, wofür auch der Quotient in Gleichung (3.32) ein Beispiel darstellt. Ein früheres und besonders einfaches Beispiel war im logistischen Modell die Parameterkombination L_X mit ihrem Verzweigungswert Null. Dies ist der kritische Wert im Verzweigungsdiagramm 3-4, bei dem sich das Stabilitätsverhalten grundlegend ändert. Dabei wird auch dort der vor der Verzweigung stabile statische Punkt instabil, wie beim Übergang zwischen den Situationen der Abbildung 3-6a und c.

Zur Verfeinerung der Modelle ist weiterhin die Altersstruktur der Populationen zu berücksichtigen, wobei die Generationsdauer als *Zeitverzögerung* bis zur Fortpflanzungsfähigkeit der Individuen wesentlich ist. Für überlappende Generationen wurde das Vorgehen am Beispiel der Bevölkerungsmodelle im Abschnitt 3.2.2 skizziert. Bereits bei einer *einzelnen* Population mit Dichteregulation (z.B. nach VERHULST) können durch deren generationenbedingte Zeitverzögerung selbst-erregte *Oszillationen* auftreten. Die Gemeinsamkeit mit dem oben modellierten Verhalten von Räuber- und Beutepopulationen besteht darin, daß deren phasenverschobene Regeneration ebenfalls zeitlich verzögert erfolgt [3.2].

Für nicht überlappende, beispielsweise im Jahresrhythmus aufeinanderfolgende Generationen wurde bereits im Abschnitt 3.1.2 auf die Notwendigkeit verwiesen, zur zeitdiskreten Behandlung mit Differenzgleichungen überzugehen. Eine Dichteregulation kann hier im Kannibalismus erwachsener Tiere (z.B. Fische, darunter Lachse) bestehen, die einen Teil der Larven der nächsten Generation fressen [3.34]. Im Modell treten selbsterregte Oszillationen auf, die bis zu einem kritischen Wert der spezifischen Wachstumsrate periodisch sind, dann aber völlig irregulär, d.h. chaotisch werden.

Chaotische Oszillationen kommen auch in komplexen Räuber/Beute-Modellen mit Differentialgleichungen für überlappende Generationen vor. In der Populationsdynamik stellen sie eine viel untersuchte Ausnahmererscheinung dar [3.2]. Weiter unten ist in allgemeinerem Zusammenhang auf chaotisches Verhalten zurückzukommen. Zuvor werden räumliche Inhomogenitäten in die Betrachtung einbezogen.

3.5.2.2 Chemische Rhythmen und dissipative Strukturbildung

Eine Vielzahl von autokatalytischen Reaktionssystemen und noch mehr Modellsysteme, die von der Art des ursprünglichen Lotka-Volterra-Schemas (3.28), aber meist wesentlich komplexer sind, zeigen selbsterregte Oszillationen von Kon-

zentrationen. Man spricht bei zeitlich periodischem Verlauf von chemischen Rhythmen oder Uhren [3.35].

Markante Fälle sind beispielsweise bei PRIGOGINE [3.5] im Zusammenhang mit seiner Theorie der zeitlich-räumlichen Strukturbildung aufgeführt. Biochemisch besonders wichtige Beispiele mit Grenzyklen liefern die Photosynthese sowie die Glykolyse, der anaerobe Abbau der Glucose im Rahmen des energieliefernden Stoffwechsels der Zelle. Interne, nicht von außen gesteuerte Biorhythmen der Organismen können auf einer derartigen, chemischen Grundlage ihre Deutung finden.

In ursprünglich homogenen Systemen mit oszillierenden Reaktionen kommt es oft zur *räumlichen* Ausbreitung chemischer Konzentrationswellen. Weiterhin können zeitlich stabile *Konzentrationsmuster* auftreten [3.5C]. Diese werden als Turing-Strukturen bezeichnet - zu Ehren des Mathematikers, der auch aus der Theorie des maschinellen Rechnens bekannt ist. Er hat die Relevanz dieses physikalisch-chemischen Ordnungsprinzips für die *Gestaltbildung* in der belebten Natur zuerst erkannt und bereits 1952 eine Modellvorstellung für die Zelldifferenzierung entwickelt. Ein solches Prinzip kann zur Erklärung der unermeßlichen Mannigfaltigkeit des Lebens beitragen, zu der die genetisch fixierte Information der Organismen bei weitem nicht ausreicht.

Sowohl für die Bildung als auch für die Aufrechterhaltung all dieser zeitlichen, räumlichen und zeitlich-räumlichen Strukturen muß ständig hochwertige *Energie* verfügbar sein und als Wärme abgeführt, d.h. *dissipiert* werden [3.36]. Deshalb werden sie als dissipativ bezeichnet und von den konservativen Strukturen z.B. der Moleküle und Kristalle unterschieden, die ohne Energiedurchsatz stabil sind. Entsprechend unterscheidet man zwischen dissipativer und konservativer Selbstorganisation stofflicher Strukturen in Physik, Chemie und Biologie.

Bei den besonderen Organisations- und Daseinsformen, die das Leben mit seiner ständigen Selbsterneuerung kennzeichnen, spricht man nach MATURANA [3.37] von Autopoiese (griech. poiesis - das Erschaffen, Dichten). Die dissipativen Strukturen aus Physik und Chemie spielen dabei eine nicht geringe Rolle, die der Gegenstand anhaltender Diskussionen mit offenem Ausgang ist.

Im Unterschied zu den konservativen sind die dissipativen Strukturen nur in großem, 'überkritischem' Abstand vom thermodynamischen Gleichgewicht existenzfähig. Dieser Abstand liegt jenseits einer Verzweigung oder Bifurkation, bei der ein von diesem Gleichgewicht ausgehender, bis dahin einzig stabiler Zweig instabil wird.

In der Regel entstehen bei Verzweigungen zusätzlich zwei stabile Zweige (und nicht nur einer, wie im 'degenerierten' Fall der Abbildung 3-4). In einfachen Fällen verlaufen diese beiden neuen Zweige symmetrisch, wie bei der 'Bifurkation' einer zweizinkigen Forke. Zwischen den Zweigen kann eine

bleibende Entscheidung durch den Zufall eintreten (im Resultat von Fluktuationen beim Überschreiten des Verzweigungspunktes). In anderen Fällen mit geringerer Hemmung für nachträgliche Übergänge zwischen den stabilen Zweigen tritt Bistabilität auf. Nach wiederholten, baumförmigen Verzweigungen kann dementsprechend Multistabilität vorliegen.

Angeregt durch die beschriebenen naturwissenschaftlichen sowie durch regelungs- und systemtechnische Entwicklungen, hat sich in der *Mathematik* [3.38] ein besonderes Gebiet der *Systemdynamik* herausgebildet. Es wirkt intensiv auf diese Entwicklungen zurück, und beispielsweise die oben lediglich mitgeteilten Stabilitätsaussagen haben hier ihre Grundlage.

In Hinsicht auf die Populationsökologie ist die Möglichkeit des Auftretens alternativer stabiler Zustände mit ganz unterschiedlichen Populationsdichten bei gleichen Umweltbedingungen wichtig [3.2]. Welcher Zustand vorliegt, kann zum einen von der Vorgeschichte und dabei auch vom Zufall abhängen; zum anderen sind nachträgliche Kippvorgänge als Übergangsprozesse zwischen den Zuständen möglich.

In diesem Zusammenhang sind auch räumliche Selbstorganisationsphänomene mit der Entstehung von Turing-Mustern der Populationsdichte einer Spezies zu erwähnen. Sie bilden dann eine inhomogene biotische Umwelt für andere Arten, was einen Beitrag zur Stabilisierung der Koexistenz liefern kann. Die mathematisch aufwendige Behandlung erfolgt mit den sogenannten Reaktions-Diffusionsgleichungen, die für die analoge Einbeziehung von Transportphänomenen bei chemischen dissipativen Strukturen entwickelt wurden [3.2].

3.5.3 Chaos und andere Vorhersageprobleme

Aus dem besonders stark im Fluß befindlichen Forschungsgebiet des Chaos sollen hier besonders die prinzipiellen Probleme für Vorhersagen herausgegriffen und allgemeineren Schwierigkeiten für computergestützte Prognosen gegenübergestellt werden. Danach ist ein letztes Mal auf die Klassifizierung von Modellen zurückzukommen.

3.5.3.1 Chaos und Kausalitätsaspekte

Vom Umweltphänomen Wetter mit seiner Abhängigkeit von verschwindend geringen Einflüssen (wie dem berühmten 'Flügelschlag eines antipodischen Schmetterlings') und den daraus resultierenden, prinzipiellen Grenzen der Vorhersagbarkeit ist das *dissipative Chaos* [3.5, 3.39], um das es nun geht, in den letzten Jahren besonders bekannt geworden.

Es wird zur Unterscheidung von einer klassisch chaotischen Unordnung, die vom 'puren' Zufall bestimmt wird, als *deterministisch* bezeichnet. Damit wird der

formale Aspekt betont, daß seine Beschreibung mit deterministischen Gleichungen möglich ist.

Beispielsweise kann das Lotka-Volterra-Paar der Gleichungen (3.29), das als Differentialgleichungssystem deterministisch ist, bei weiterer Modifizierung z.B. durch Hinzunahme von Zeitverzögerungen und durch Übergang zur zeitdiskreten Behandlung chaotische Oszillationen liefern [3.2]. Diese sind wieder selbsterregt und münden in einen chaotischen Attraktor ein, der von bestimmten, kritischen Parameterkombinationen an auftritt. Er wird auch als seltsamer Attraktor bezeichnet, weil er im Unterschied zum nulldimensionalen Fließgleichgewichtspunkt (Abb.3-6a), zum eindimensionalen Grenzzyklus (Abb.3-6c) oder zu flächenhaften, zweidimensionalen Attraktoren eine nicht ganzzahlige (fraktale) Dimension aufweist.

Für chaotische Prozesse wächst die Abweichung zweier ursprünglich dicht benachbarter Trajektorien mit der Zeit stark (oft exponentiell) an. Eine kleine Variation der Anfangsbedingungen schaukelt sich dementsprechend bereits nach kurzer Zeit zu großen, nicht vorhersagbaren Abweichungen auf.

Bis zu diesen Erkenntnissen, die sich erst im Zusammenhang mit den Möglichkeiten der Computersimulation für komplexe Systeme durchsetzten, nahm man die Allgemeingültigkeit des Kausalitätsprinzips an. Man unterscheidet heute dessen 'schwache' bzw. 'starke' Form:

Gleiche Ursachen haben gleiche Wirkungen, bzw.

Ähnliche Ursachen haben ähnliche Wirkungen.

Das erstere gilt immer (auch für das deterministische Chaos), wobei exakte Gleichheit zwar in der Mathematik und allgemein in unserer mentalen Welt, kaum aber in der Natur vorkommt. Deren dissipative Systeme können sich chaotisch verhalten, entgegen dem starken Kausalitätsprinzip.

Das wichtigste Beispiel aus dem Leben liefert das komplexeste aller Organe, das menschliche Zentralnervensystem. Unsere Hirnaktivität weist im Elektroenzephalogramm des Tiefschlafs chaotischen Charakter mit einem entsprechenden Attraktor auf. Es scheint, daß dissipatives Chaos unter den Erfolgsgeheimnissen der Natur einen besonderen Platz einnimmt. Andererseits hindert sein Auftreten die Naturwissenschaft, ihrer Aufgabe der Vorhersage lückenlos nachzukommen. Damit stehen sich positive und negative Aspekte gegenüber.

Ob das Fehlen einer durchgängigen Vorherbestimmtheit auch für das persönliche Schicksal als negativ empfunden wird, ist eine uralte und individuell ganz unterschiedlich beantwortete Frage. Hinter der neu erkannten, chaotischen Erscheinungsform kann man eine Folge von Einzelentscheidungen sehen, die dem im vorigen Abschnitt erwähnten 'Verzweigungsbaum' mit kaskadenförmig zunehmenden Bifurkationen als einem Weg zum dissipativen Chaos entspricht.

Bereits die einzelne Verzweigung bietet Möglichkeiten einer menschlichen oder auch einer göttlichen Einwirkung, wie sie bereits in der Antike gesehen wurde: Reisende opferten dazumal, an wichtigen Wegegabelungen angelangt, einer

unterweltlichen 'Göttin der Dreiwege', der hilfreichen, zuweilen aber auch unheilbringenden HEKATE [3.40].

Faszinierende theoretische Forschungsgegenstände wie das Chaos und - schon früher - die Selbstorganisation sowie die Evolution wurden und werden in ihrer Bedeutung für die Realität sehr unterschiedlich, auch zeitlich wechselnd, gesehen. Eine der verhalteneren Einschätzungen stammt vom Begründer der Evolutionsstrategie zur Optimierung technischer Systeme, I. RECHENBERG :

"Unsere Welt ist - dem Himmel sei Dank dafür - stark kausal organisiert. Ausnahmen, die von der Chaos-Forschung unter die Lupe genommen werden, bestätigen die Regel." [3.16, S.126]

3.5.3.2 Ausblick auf weitere Prognose-Probleme

Wie auch immer die Bedeutung des Chaos gesehen wird, hinsichtlich der praxisrelevanten Prognosen gibt es weit umfangreichere und akutere Schwierigkeiten. Diese sind nicht prinzipieller Natur, sondern resultieren 'nur' aus ungenügender Kenntnis komplexer Kausalzusammenhänge sowie aus der Handlungsweise des Menschen (als bewußt und oft irrational handelndem Akteur). Dies gilt insbesondere auch für den in diesem Kapitel 3 behandelten ökologischen Gegenstand, die Populationsdynamik, im Zusammenhang mit den Schadstoffwirkungen des vorigen Kapitels.

Die ökotoxikologischen Probleme, die dort lediglich ansatzweise für das Fließgleichgewicht in Nahrungsketten betrachtet wurden, sind bisher für dynamische Bedingungen zu wenig untersucht [3.41]. Auf das damit zusammenhängende 'Dilemma' wurde bereits im letzten Abschnitt des Kapitels 1 hingewiesen (sowie im Abschn. 2.4.1.3). In dieser Hinsicht kann also der Kreis der Betrachtungen noch kaum geschlossen werden.

Aus ungenügend detaillierten Vorhersagemöglichkeiten für zu kurze Zeiträume ergeben sich Forderungen nach langfristig wirksamen, unspezifischen und dadurch aufwendigeren Vorsorgemaßnahmen, die schwer durchzusetzen sind. (Siehe z.B. Abschn. 2.4.3.3 zum Minimierungsgebot für Umweltchemikalien.)

Auch diese umweltrelevanten Gebiete bieten faszinierende und ergiebige Arbeitsgegenstände für die Computersimulation, die in rapid zunehmendem Maße für prognostische Zwecke und Szenariorechnungen eingesetzt wird. Sie ist - und das gilt nicht nur hier - neben Theorie und Experiment zu einem 'dritten Standbein' der Forschung geworden.

Dazu wurden einige Ausblicke im Zusammenhang mit den Modellierungsgrundlagen gegeben, beginnend mit der Einleitung und dann besonders am Anfang dieses Kapitels. Am Ende soll explizit auf warnende Stimmen hingewiesen werden, obgleich das eigentlich eine wesentlich weitergehende Darstellung der Grundlagen

und des Umfeldes [0.5, 3.42] erfordert, als sie hier gegeben werden konnte und zum Thema des Buches gehört.

Aus der Sicht des Ökologen, der den Reichtum und die Wunder der Vielfalt des Lebens ständig vor Augen hat, mahnt beispielsweise TISCHLER [2.23, S.166] größte Vorsicht bei computergestützten Prognosen an und schreibt:

"Es kann nicht deutlich genug der Abwertung der beschreibenden und vergleichenden Methode entgegengetreten werden."

Dies wird betont angesichts des Herauswachsens der Ökologie aus ihrer überwiegend beschreibenden und vergleichenden Phase im Zusammenhang mit Quantifizierung und Abstraktion, auch unter dem Einfluß der 'exakten Naturwissenschaften' Physik und Chemie. Vielleicht kann die zunehmende Rolle vergleichender Betrachtungen und unscharfer Methoden in der Systemwissenschaft zu einer Synthese beitragen.

Im Abschnitt 3.1.1.2 wurde die in diesem Buch vorwiegend behandelte Art von Modellen, einer Klassifikation von WISSEL [3.2] entsprechend, als *konzeptionell* eingeordnet. Er favorisiert sie aus theoretisch-ökologischer Sicht nicht nur gegenüber den von ihm als deskriptiv bezeichneten black-box-Modellen, sondern auch gegenüber den als dritte Klasse angeführten, umfangreicheren Simulationsmodellen, die für prognostische Zwecke erstellt werden. Zumindest bei hoher Komplexität werden solche Computermodelle als zu undurchsichtig, fehleranfällig und wenig verständnisfördernd abgelehnt.

Die Forderung nach Durchsichtigkeit und Verständlichkeit eines Modells auch für diejenigen Nutzer, die es nicht konzipiert haben, muß vor allem bei weitergegebener und kommerziell vertriebener Software beachtet werden. Bei so komplexen Modellen, wie sie heute bereits für klimatische und atmosphärenchemische Prognosen verwendet werden (s. Abschn. 1.3.7 und 2.2), kann diese Forderung allerdings nicht mehr für alle Details und zugleich für jeden Nutzer aus einem überdisziplinären Team gelten. Dessen Mitglieder müssen sich dazu fachübergreifend verständigen und ergänzen. - Mit einer fortgeschritteneren Rechentechnik und zunehmendem Problemdruck wird man sich den erheblichen Aufwand, der für derart große Systeme erforderlich ist, unter anderem auch für ökotoxikologische Fragen leisten können und müssen.

Jedenfalls ist in den konzeptionellen, verhaltensklärenden Modellansätzen nicht eine Alternative, sondern eine möglichst weitgehend beizubehaltende Grundlage auch für komplexere Simulationsmodelle zu sehen, wobei die Übergänge fließend sind. Daneben, aber nicht unabhängig davon haben diese Ansätze ihren didaktischen Wert, wie die angeführten, einfachsten und wichtigsten Modellbeispiele hoffentlich gezeigt haben

Literatur und Anmerkungen

[0.1] TROMMER, G., in: BECHINGER, W. (Hrsg.), Zukunftsaufgabe Umweltbildung, Haag und Herchen Verl. Frankfurt/Main 1993, S.59

[0.2] 'Umweltchemikalien' sind ebenfalls von dieser negativen Belegung betroffen, die dabei aber nicht zu verabsolutieren ist, wie noch deutlicher werden wird. Vergleiche auch die mit schädlichen Einwirkungen befaßte 'Umweltmedizin' und die auf positive Wirkungen orientierte 'Naturheilkunde'.

[0.3] "Unter Oecologie verstehen wir die gesamte Wissenschaft von den Beziehungen des Organismus zur Außenwelt ... theils organischer, theils anorganischer Natur", schrieb der Schöpfer dieses Begriffs, Ernst HAECKEL (Generelle Morphologie der Organismen, Berlin 1866); siehe auch KRAUSSE, E., Ernst Haeckel, Biographien hervorragender Naturwissenschaftler, Techniker u. Mediziner Bd.70, Teubner Verl. Leipzig 1987

[0.4] Enquete-Kommission 'Schutz des Menschen und der Umwelt - Bewertungskriterien und Perspektiven für Umweltverträgliche Stoffkreisläufe in der Industriegesellschaft' (Hrsg.), Abschlußbericht (Bundestagsdrucksache 12/8260): 'Die Industriegesellschaft gestalten - Perspektiven für einen nachhaltigen Umgang mit Stoff- und Materialströmen', Economica Verlag Bonn 1994

[0.5] BOSSEL, H., Modellbildung und Simulation. Konzepte, Verfahren und Modelle zum Verhalten dynamischer Systeme (Ein Lehr- und Arbeitsbuch); mit Simulations-Software auf Diskette; Vieweg Braunschweig, 2. Aufl. 1994

[1.1] (A) KLEIN, A.W., OECD Fate and Mobility Test Methods; in: HUTZINGER, O. (Ed.), The Handbook of Environmental Chemistry, Vol.2, Part C, Springer Verl. Berlin etc. 1985, p.1-28. (B) PARLAR, H., ANGERHÖFER, D., Chemische Ökotoxikologie, Springer Verl. Berlin etc. 1991

[1.2] FÖRSTNER, U., Umweltschutztechnik, Springer Verl. Berlin etc., 4. Aufl.1993; beispielsweise dort auch Zusammenstellungen einschlägiger rechtlicher Festlegungen. Zum dringlichen Bestreben nach deren Vereinfachung, Vereinheitlichung und Fortentwicklung siehe den deutschen Entwurf 'Umweltgesetzbuch - Besonderer Teil', Erich Schmidt Verl.1994

[1.3] (A) KLÖTZLI, F. A., Ökosysteme, Fischer Verl. Stuttgart, 3. Aufl. 1993. (B) BOSSEL, H., Umweltwissen, Springer Verl. Berlin etc. 1990. (C) KUMMERT, R., STUMM, W., Gewässer als Ökosysteme, VdF Zürich u. Teubner Verl. Stuttgart, 3. Aufl.1992.

[1.4] Außer den grünen, d.h. chlorophyllhaltigen Pflanzen gehören auch einige photo-synthetisierende sowie chemosynthetisierende Bakterien zu den Produzenten

ten. Sie werden als selbsternährend oder autotroph den heterotrophen Konsumenten und Destruenten gegenübergestellt, die sich von (überwiegend) lebender bzw. toter organischer Materie ernähren.

[1.5] Holz besteht etwa zur Hälfte und z.B. Baumwolle nahezu vollständig aus Cellulose. - Bei ihrer Bildung werden tausende (p) Glucosemoleküle unter Wasseraustritt zu Makromolekülen $[C_6(H_2O)_5]_p$ vereinigt, wobei das Wasserstoff/Sauerstoff-Verhältnis 2/1 der Kohle-'Hydrate' erhalten bleibt.

[1.6] SIGG, L., STUMM, W., Aquatische Chemie, VdF Zürich u. Teubner Verl. Stuttgart, 4. Aufl.1995; s.a. [1.3C].

[1.7] Das NH_4^+ entsteht zunächst auch bei der aeroben Respiration, vor allem aus den Aminosäuren der Eiweiße, durch 'Ammonifikation'. Durch die anschließende 'Nitrifikation' wird es mit O_2 über Nitrit als Zwischenstufe in Nitrat überführt. Dieses steht bei nachfolgendem O_2 -Mangel für die 'Nitrat-Atmung' als eine anaerobe Respiration zur Verfügung.

[1.8] Damit entfällt auch ein Auftreten von Phosphor im Gasraum. In wässriger Lösung liegen Hydrogenphosphat $(HPO_4)^{2-}$ und Dihydrogenphosphat $(H_2PO_4)^-$ vor, beispielsweise im pH-neutralen Fall zu annähernd gleichen Teilen. Im übrigen sind für den Nährstoffhaushalt auch schwerlösliche Phosphate sehr wesentlich.

[1.9] Die Methanbildung erfolgt dabei im letzten Schritt einer komplexen Reaktionsfolge aus CO_2 und Wasserstoff u.a. durch Archaeobakterien [1.3A]. Dieser Prozeß war eine Grundlage des Lebens, ehe vor etwa 3 Milliarden Jahren die ersten photosynthetisierenden Blaualgen auftraten. Schließlich entstand die sauerstoff-reiche, für Archaeobakterien giftige Atmosphäre mit ihrem Ozonschutzschild, die seit rund 2 Milliarden weitgehend unverändert besteht. Dies ist offenbar durch Stabilisierung unter entscheidender Mitwirkung des Lebens, das sich die Voraussetzungen für seine Entfaltung selbst geschaffen hat, möglich. Zur diesbezüglichen Gää-Hypothese einer Selbstorganisation (nach der frühgriechischen Erdmutter GÄÄ) siehe z.B. SIMMONS, I.G., Ressourcen und Umweltmanagement; Spektrum Akad.Verl. Heidelberg etc.1993

[1.10] GISI, U., Bodenökologie, Thieme Verl. Stuttgart 1990, sowie [1.6]: Die Triebkräfte oder thermodynamischen Affinitäten sind für die Redoxsysteme der Tab.1-1 aus den elektrochemischen Redoxpotentialen zugänglich. Die eingetragene Reihenfolge gilt für standardisierte oder zumindest ähnliche Reaktionsbedingungen (Konzentrationen, Temperatur).

[1.11] Der mittlere jährliche Nettozuwachs (Massezufuhr von kosmischen Strahlen bis zu Meteoriten minus Verluste von Wasserstoff und Helium) ist kleiner als der 10^{15} te Teil der Erdmasse und ökologisch irrelevant. - Im

Zusammenhang mit dem Experiment einer künstlich geschlossenen 'biosphere II' und mit der bemannten Raumfahrt werden manchmal größere außerirdische Ansiedlungen erwogen. Zumindest für die Lösung globaler Probleme wären sie ebenfalls ökologisch unbedeutend.

[1.12] BLIEFERT, C., Umweltchemie, VCH Weinheim etc. 1994; s.a. [1.3A u.B]. Die Kreisläufe des Wasserstoffs und Sauerstoffs werden vom H₂O dominiert mit seinem Stoffkreislauf im wörtlichen Sinn (lediglich unter Aggregatzustandsänderung), dessen anthropogene Beeinflussung von der Klimatologie zu betrachten ist.

[1.13] Für Moleküle der Molmasse M_i gilt $\bar{\mu}_i = M_i / N_A$. Dabei ist M_i hinsichtlich isotoper Atome gemittelt. Für Lebewesen ist über alle Altersklassen zu mitteln, wobei deren Verteilung als zeitlich konstant vorausgesetzt wird. Ein formal entsprechender, molekularer Fall wäre die Molmassenverteilung von Biopolymeren einer Art oder 'Population' i. - Zeitabhängige Individualmassen μ_i werden im Abschnitt 3.3.2 berücksichtigt.

[1.14] Für die Energie als die zweite Erhaltungsgröße gelten weitgehend analoge Bilanzen, wobei aber der Austausch mit der Umgebung nur im ökologisch irrelevanten Fall des abgeschlossenen, d.h. völlig isolierten Systems entfällt. Im übrigen ist bei energetischen Bilanzen die gemeinsame Masse-Energie-Erhaltung zugrunde zu legen, sobald Kernenergie ins Spiel kommt. Bei irdischen Massenbilanzen bleibt dies jedoch zu vernachlässigen.

[1.15] Konzentrationen gehören als 'Dichtegrößen' zu den Intensitätsgrößen, die für jede Stelle eines Systems angebar sind und zu denen z.B. auch die Temperatur zählt. Demgegenüber gehören die Mengen selbst (als 'Stoffportionen' nach DIN 1310 von 1984) zu den Extensitätsgrößen, die nur für größere Bereiche angegeben werden können und sich mit deren Ausdehnung ändern. Dies ist ein sehr sinnvolles, aber außerhalb der physikalisch-chemischen Thermodynamik wenig verbreitetes Einteilungsprinzip für die Systemvariablen.

[1.16] ABUNDANTIA ist römische Göttin der Fülle und der Freigebigkeit.

[1.17] MACKAY, D., Multimedia Environmental Models - The Fugacity Approach. (Mit Simulations-Software auf Diskette); Lewis Publ., Michigan 1991

[1.18] SCHWARZENBACH, R.P., GSCHWEND, P.M., IMBODEN, D.M., Environmental Organic Chemistry; Wiley New York etc. 1993

[1.19] s. GISI in [1.10]

[1.20] KORTE, F. (Hrsg.), Lehrbuch der Ökologischen Chemie (Grundlagen und Konzepte für die ökologische Beurteilung von Chemikalien); G. Thieme Verl. Stuttgart u. New York, 3.Aufl. 1992

[1.21] BOSSEL, H., Simulation dynamischer Systeme (Grundwissen, Methoden, Programme); mit Simulations-Software auf Diskette; Vieweg Braunschweig, 1989

[1.22] Der Kanadier MACKAY führt bei 'ppt' die Verwechslungsgefahr von trillion mit thousand, entsprechend unseren Promille, an. Weiterhin wird z.B die Bezeichnung (Massen-) ppm oft auch für die Massenkonzentration in g/m^3 verwendet [1.17]. (Im übrigen galt die letzte Tabellenspalte schon im alten Rom und wäre der Lesart 'partes per millionem' etc. zugrunde zu legen.) - In den Medien und anderen Darstellungen, die kurz und allgemeinverständlich sein sollen, sind die Angaben unter II besonders beliebt und konfusionsträchtig.

[1.23] Der restliche Beitrag von knapp 1 kPa (1%) besteht hauptsächlich aus Edelgasen, vor allem Argon. - Der Zusammenhang mit den Massenbruchteilen (m_i/m) ist gegeben durch

$$p_i/p = (m_i/m) M/M_i$$

mit $M = 29\text{g}$ als der mittleren Molmasse der Luft ($M_i = 28\text{g}$ bzw. 32g für N_2 bzw. O_2).

[1.24] OHLOFF, G., Riechstoffe und Geruchssinn, Springer Verl. Berlin etc. 1990

[1.25] BAHADIR, M., Ökologische Chemie - Das schlechte Gewissen der Zivilisation oder Herausforderung für umwelttechnische Innovationen?; Chemie in unserer Zeit **25** (1991) 239-248

[1.26] MEADOWS, D. u. D., RANDERS, J., Die neuen Grenzen des Wachstums (Die Lage der Menschheit: Bedrohung und Zukunftschancen), DVA Stuttgart 1992; dazu separat auf Diskette lieferbar: Simulationsprogramm WORLD3-91 mit Einführung von H. BOSSEL, 1993

[1.27] Diese Hemmung ist z.B. für die elektrolytische Dissoziation (Abschn. 1.3.3) so gering, daß sich auch bei Abweichungen vom Fließgleichgewicht, z.B. infolge Änderung der Umgebungsbedingungen, das chemische Partialgleichgewicht quasi verzögerungsfrei stets von neuem einstellt. Man spricht dann von '*Veränderungen bei währendem thermodynamischem (Quasi-)Gleichgewicht*'. - Im Englischen wird 'equilibrium' für thermodynamisches Gleichgewicht bevorzugt, während für das Fließgleichgewicht eher 'steady state' verwendet wird. Den zuvor beschriebenen Zustand bezeichnet z.B. MACKAY [1.17] als '*equilibrium but nonsteady state*'.

[1.28] Dabei wird die Tatsache benutzt, daß in einem System (z.B. in Abb.1-4), das sich insgesamt im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, nach dem 'Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht' auch alle Einzelprozesse (z.B. des Stoffübergangs) im Gleichgewicht sind.

[1.29] Abweichungen vom idealen Gas könnten durch einen Fugazitätskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor vor dem Partialdruck berücksichtigt werden, der hier Eins ist. Er entspricht dem Aktivitätskoeffizienten für nichtideale Lösungen, auf dessen Verwendung hier ebenfalls verzichtet wird.

[1.30] Letzteres hat Walther NERNST (1864-1941, Nobelpreis 1920) im Auge gehabt, als er sich nach seiner Emeritierung auf seinem Ruhesitz der Karpfenzucht widmete (nach HAUSEN, J., Chemiker-Anekdoten; VCH Weinheim 1957). Gefragt, weshalb er es nicht lieber mit der Hühnerzucht versucht habe, antwortete er: *"Man muß Tiere züchten, die im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung sind. Warum soll ich mit meinem Geld den Weltraum heizen?"*

[1.31] Die gemeinsame Grundlage ist der zweite Hauptsatz der Thermodynamik, der auch die Basis für die Einführung der thermodynamischen Temperaturskala durch Lord KELVIN war. Der Temperaturengleich im thermischen Gleichgewicht wurde zunächst als selbstverständlich erachtet und erst nachträglich zum Gegenstand des nullten Hauptsatzes erklärt. - Für das Benutzen der Fugazitäten ist eine explizite Verwendung des zweiten Hauptsatzes ebensowenig erforderlich wie für das Benutzen des Temperaturbegriffs.

[1.32] Die zur merklichen Abgabe des zweiten Protons aus H_2S erforderlichen, wesentlich höheren pH-Werte treten in der Umwelt kaum auf. - Mercaptane RSH fungieren ebenfalls als einprotonige Säuren, insbesondere bei aromatischem R wie C_6H_5 im Thiophenol. Gleiches gilt für das Phenol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$) und seine Derivate, unter denen die Chlorphenole als Schadstoffe besondere Bedeutung haben (s. Abschn. 2.1.3.4).

[1.33] KOCH, R., Umweltchemikalien (Physikalisch-chemische Daten, Toxizitäten, Grenz- und Richtwerte, Umweltverhalten); VCH Weinheim etc., 3.Aufl.1995

[1.34] Bei sehr hohen Stoffangeboten kann sich nach LANGMUIR ein Sättigungswert der adsorbierten Menge einstellen. Ein analoger Verlauf tritt bei der im Abschnitt 2.4.2 behandelten Katalyse nach MICHAELIS und MENTEN auf. (Siehe z.B. WEDLER, G., Lehrbuch der Physikalischen Chemie; VCH Weinheim etc., 3.Aufl. 1987.)

[1.35] Einfacher als F_{OM} ist der Gehalt an organisch gebundenem Kohlenstoff F_{OC} zu bestimmen, der meist als Massenbruchteil angegeben und dem die Massendichte des Wassers zugeschrieben wird, ebenso wie der organischen Materie. Diese besteht etwa zur Hälfte aus Kohlenstoff, weshalb generell mit $F_{\text{OM}} = 2 F_{\text{OC}}$ gerechnet wird [1.17, 1.18]. Damit kann der oft zusätzlich verwendete, aber fiktive 'Verteilungskoeffizient' zwischen organischem Kohlenstoff und Wasser hier vermieden werden.

Mineralische Partikel sind in Böden oder Sedimenten der Biosphäre meist mit organischer Materie bedeckt, deren Sorptionsverhalten dominiert. Erst in großer Tiefe, z.B. in grundwasserführenden Bodenschichten, überwiegt die mineralische Adsorption, die in Abhängigkeit von der Natur der Mineralien und der Wasserverunreinigungen sehr unterschiedlich sein kann [1.6, 1.17, 1.18].

[1.36] An ungesättigte oder aromatische Verbindungen RH kann auch eine Anlagerung von OH· unter Bildung von Radikalen ·RHOH erfolgen; siehe z.B. [1.1B], auch zu konkurrierenden oxidativen Abbauprozessen.

[1.37] Im Datenprofil für Umweltchemikalien [1.33] werden dazu nur die Angaben 'biologisch leicht' bzw. 'nicht leicht abbaubar' gemacht, zwischen denen nach international abgestimmten Prüfrichtlinien [1.1] entschieden wird.

[1.38] GRASSL, A., Die Klimadebatte - Bestätigung, aber erhöhte Komplexität; Energiewirtschaftliche Tagesfragen 1995 H.1/2 S.40. Tetrafluormethan und Hexafluorethan werden zum Ätzen in der Elektroniktechnologie verwendet und bei der Aluminiumproduktion gebildet.

[1.39] Nur bei einer fiktiven 'Pfropfenstömung' in einem Fluß ohne Diffusion und andere Durchmischungserscheinungen hätte jedes Molekül die gleiche Verweilzeit $T_{a,v}$. Der im Modell vorausgesetzte, entgegengesetzte Grenzfall mit vollständiger Rückvermischung wird in der Verfahrenstechnik international als 'Continuously Stirred Tank Reactor' (CSTR) geführt.

[1.40] Für derartige Koeffizienten $k_{Y/X}$ und $k_{X/Y}$ gilt als allgemeiner Zusammenhang mit dem fugazitiven Stoffübergangskoeffizienten aus Gl.(1.41):

$$D_{Y/X} / A = k_{Y/X} Z_Y = k_{X/Y} Z_X .$$

Der verfahrenstechnischen Berechnung der Koeffizienten wird oft die Annahme stagnierender oder laminar strömender Grenzschichten sowie das erste Diffusionsgesetz zugrunde gelegt. Die Werte sind im einfachsten Fall dem stoffspezifischen, molekularen Diffusionskoeffizienten in der ersten Potenz proportional. - Zunehmend werden, auch für den Umweltbereich, aufwendigere Modelle verwendet, die beispielsweise zusätzlich zur molekularen die nicht stoffspezifische, turbulente Diffusion erfassen [1.18].

[1.41] $1 / D_{W/F}$ kann als Widerstand aufgefaßt werden, der sich seriell aus dem W-seitigen und dem F-seitigen Beitrag zusammensetzt Dabei ist der erstere zu Z_W und der letztere zum Octanol-Wert Z_O umgekehrt proportional [1.17]. Mit Gleichung (1.43a) und (1.23) ergibt sich

$$T_{d,F} = 0,05 Z_O V_F / D_{W/F} = t_W K_{O/W} + t_O .$$

Als typische Größenordnung gilt $t_O/t_W = 10^5$. Damit werden die beiden Summanden für Verunreinigungen mit einem $K_{O/W} = 10^5$ ungefähr gleich groß. Bei wesentlich größerem $K_{O/W}$ überwiegt der erste Summand, und die Gleichgewichtseinstellung wird stark gehemmt.

Ein detaillierteres Modell mit Ersatzschaltbildern, die allgemein bei der Bioakkumulation hilfreich sind, ist beschrieben bei CLARK, K., GOBAS, F.,

MACKAY, D., Model of Organic Chemical Uptake and Clearance by Fish from Food and Water, *Environ. Sci. Technol.* **24** (1990) 1203-1213.

[1.42] PATERSON, S., MACKAY, D., The Fugacity Concept in Environmental Modelling; in: HUTZINGER, O.; (Ed.), *The Handbook of Environmental Chemistry*, Vol.2, Part C, Springer Verl. Berlin etc. 1985, p.121-139. In dieser Übersicht sind im Anschluß an die 'levels' I - IV auch Ansätze für einen V. Fall zusammengefaßt, bei dem räumliche Konzentrationsvariationen innerhalb der Umweltmedien mit unterschiedlichen Verteilungsfunktionen dargestellt werden.

[1.43] CUBASCH, U., et al., Klimamodelle - wo stehen wir? ; *Physikal. Blätter* **51** (1995) 269-276

[1.44] MATTHIES, M., Expositionsmodelle; *USWF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **3** (1) (1991) 37-41

[1.45] Im Sinne dieses Vergleichs bezeichnet D. MACKAY, Professor für Chemical Engineering, die CARNOTsche Kreisprozeßanordnung für den 2. Hauptsatz als 'an evaluative steam engine' [1.17]. - Für derartige 'strukturtreue' Modellvorstellungen und die evaluativen Modelle (z.B. der Exposition) ist der Oberbegriff 'konzeptionelles Modell' aus dem Abschnitt 3.1.1 geeignet.

[1.46] KETTRUP, A., et al., Ökotoxikologie - Wirkungserfassung und Bewertung von Schadstoffen in der Umwelt; *USWF-Z. Umweltchem. Ökotox.* **3** (6) (1991) 370-377

[1.47] So verstehen KUMMERT und STUMM [1.3C] unter Exposition das Produkt aus konstanter Konzentration und Zeit. Bei variabler Konzentration ist dementsprechend über die Zeit zu integrieren.

[1.48] Bundestagsdrucksache VI/2710 vom 14.10.1971

[1.49] Dabei versieht beispielsweise KOCH [1.33] in seinem Glossar Umweltchemikalien und Umweltschadstoffe mit derselben Begriffsbestimmung. Gesetzlich durch (zu) zahlreiche Kriterien festgeschrieben sind 'umweltgefährliche Stoffe': SCHAUER, W., QUELLMALZ, E., Die Kennzeichnung von gefährlichen Stoffen und Zubereitungen. Nach Chemikaliengesetz und Gefahrstoffverordnung. Anleitung für die Praxis. VCH Weinheim etc., 2.Aufl. 1992.

[1.50] HENSCHLER, D., Toxikologie chlororganischer Verbindungen. - Der Einfluß von Chlorsubstituenten auf die Toxizität organischer Moleküle; VCH Weinheim etc. 1994. Toxizität chlororganischer Verbindungen: Einfluß der Einführung von Chlor in organische Moleküle; *Angew.Chem.* **106** (1994) 1997-2012

[1.51] HABER, W., Ökologische Grundlagen des Umweltschutzes (Bd.1 der Reihe: Umweltschutz - Grundlagen und Praxis); *Economia Verl.* Bonn 1993

[1.52] GRASSL, H., Umwelt- und Klimaforschung (Von ungewohnten Zeit- und Raumskalen für Politik und Öffentlichkeit), in: HELD, M., GEISSLER, K.A. (Hrsg.), Ökologie der Zeit; S. Hirzel Wiss. Verl.-Ges. Stuttgart 1993

[1.53] CHAMEIDES, W.L., DAVIS, D.D., Chemistry in the Troposphere; Chemical & Engineering News **60** (1982) 39-52

[1.54] Die Verzögerungseffekte in Boden- und Grundwassersystemen sind stoffabhängig und entsprechen denen bei der Chromatographie als Trenn- und Analysenverfahren, wobei allerdings unter Umweltbedingungen eine Reihe von Komplikationen auftreten [1.6].

[1.55] KÜMMERER, K., Systemare Betrachtungen in der Ökotoxikologie; USWF - Z. Umweltchem. Ökotox. **6** (1994) 1-2. Zeiten der Natur - Zeiten des Menschen; in: HELD / GEISSLER (Hrsg.), wie [1.52]

[1.56] Diese umfangreiche und komplizierte Arbeit wird in Zusammenarbeit von Wissenschaft, Industrie und Behörden von Deutschland aus besonders durch das Beratergremium für Umweltrelevante Altstoffe (BUA) der Gesellschaft Deutscher Chemiker vorangetrieben. Durch Festlegungen in der EU ist eine größere Verbindlichkeit, die Minderung internationaler Konkurrenzprobleme und die dringend erforderliche Beschleunigung der Altstoffregulierung zu erhoffen, ohne daß man sich auf den kleinsten gemeinsamen Nenner einigt. - Vom BUA als GDCh-Monographie herausgegeben: Bewertung des ökologischen Gefährdungspotentials von Chemikalien, Bd.1, Frankfurt 1994

[1.57] KETTRUP, A., et al., Ökologische Chemie, Umweltanalytik und Ökotoxikologie; GIT Fachz. Lab. 1992 (H.4) 376-378

[1.58] HARBORNE, J.B., Ökologische Biochemie - Eine Einführung; Spectrum Akad. Verl. Heidelberg etc. 1995

[1.59] Für die im Vorwort beschriebene Zielstellung sind chemische und physikochemische Grundlagen besonders eingehend, aber unter Beschränkung auf die Organische Umweltchemie, in der lehrbuchartigen Monographie [1.18] dargestellt (in Englisch).

[1.60] Eine Schlüsselstellung hat die Populationsdynamik bei BOSSEL, H., Umweltdynamik - 30 Programme für kybernetische Umwelterfahrungen; TeWi Verl. München 1985. Dasselbe gilt auch für die neueren, umweltrelevanten Darstellungen in [0.5].

[2.1] Insgesamt sind heute mehr als 10^7 chemische Stoffe beim US-amerikanischen Chemical Abstracts Service erfaßt und mit CAS-Nummern versehen (in der Reihenfolge der Registrierung). Die Zahl der Umweltchemikalien liegt um zwei Größenordnungen niedriger (vgl. Abschn. 1.4.3 zu Altstoffen).

[2.2] FELLEBERG, G., Chemie der Umweltbelastung; Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 2. Aufl. 1992

[2.3] HEINTZ, A., REINHARDT, G., Chemie und Umwelt - Ein Studienbuch für Chemiker, Physiker, Biologen und Geologen; Vieweg Verl. Braunschweig 1990

[2.4] Eine besonders auch für Nichtchemiker interessante Ausnahme bietet COX, P.A., The Elements on Earth (Inorganic Chemistry in the Environment); Oxford Univ. Press 1995. Das Buch besteht aus einem in die Umweltchemie einführenden, allgemeinen Teil und einem zweiten, systematischen Teil, in dem die umweltrelevanten Aspekte der chemischen Elemente mit ihren jeweiligen Verbindungen nacheinander abgehandelt werden (einschließlich der wichtigsten elementorganischen und organischen Schadstoffe). - Im Hinblick auf den 'Umweltchemie'-Begriff und auf unsere Einleitung (mit [0.2]) sei ein Satz aus dem Vorwort zitiert: *"I have avoided the term 'environmental chemistry' in the title, as it often has a negative implication ..."*

[2.5] Unter den chemischen Elementen selbst gibt es zwar gefährliche und im Arbeitsschutz wichtige Gifte wie die Halogene, aber diese gelangen heute kaum in bedenklichen Konzentrationen in die Umwelt, wenn keine Havarien eintreten - und wenn kein bewußter Eintrag erfolgt, wie mit Cl₂-Gas im 1. Weltkrieg von deutscher Seite geschehen. Das war der Beginn einer chemischer Kriegführung, deren stoffliche Grundlagen und Umweltauswirkungen hier nicht behandelt werden können. Ihr weltweites Ende ist durch das Chemiewaffenabkommen von 1993 (Bulletin der Bundesregierung 44/93) zu erhoffen. Es beinhaltet umfassende Melde- und Offenlegungspflichten, wie sie allgemein für den Umweltsektor anzustreben sind.

[2.6] Nach BLIEFERT in [1.12]; siehe auch STUMM, W., KELLER, L., Chemische Prozesse in der Umwelt - Die Bedeutung der Spezierung für die chemische Dynamik der Metalle in Gewässern, Böden und Atmosphäre; in: MERIAN, E. (Hrsg.), Metalle in der Umwelt; VCH Weinheim 1984 (engl. Ausg. 1991)

[2.7] FABIAN, P., Atmosphäre und Umwelt (Chemische Prozesse. Menschliche Eingriffe. Ozon-Schicht. Luftverschmutzung. Smog. Saurer Regen); Springer Verl. Berlin etc., 4. Aufl. 1992

[2.8] OST, H., Der Kampf gegen schädliche Industriegase; Angew.Chem. **20** (1907) 1691: "Das unendliche Luftmeer, welches unsere Wohnstätten umgibt, vermag diesen Schädling, die Säuren des Kohlenrauchs, bei richtiger Behandlung leicht unschädlich zu machen."

[2.9] Zwischen diesen beiden Fällen liegt die Ausfilterung von säurebildenden Gasen und sauren Nebeltröpfchen durch die Baumkronen, durch die in den Staulagen von Mittelgebirgen ein Mehrfaches an Säure in die Baumbestände gelangen kann als durch Regen [2.7]. Dies zeigt die grundsätzlichen Schwierigkeiten einer

Ursachentrennung und -bewertung, die aber nichts an der Aussage ändern, daß die schwefel- und stickstoffhaltigen Emissionen für die anthropogenen Waldschäden hauptverantwortlich sind.

[2.10] Noch weit höhere, aber biogene Konzentrationen von NMKW können in Nadelwaldgebieten mit ihrer Emission ungesättigter Kohlenwasserstoffe (Isopren, Terpene) auftreten, die besonders reaktiv sind und schnell abgebaut werden (s. BLIEFERT in [1.12]).

[2.11] Der systematische Name Benzen könnte sich gegenüber der älteren Bezeichnung Benzol auch in der toxikologischen und umweltrelevanten Literatur durchsetzen. Bei komplizierten Verbindungen mit unhandlicheren systematischen Namen werden jedoch im allgemeinen einfachere Synonyma bevorzugt, die zusammen mit den systematischen Namen für die wichtigsten Umweltchemikalien z.B. in [1.33] aufgelistet sind.

[2.12] 1,1,1-Trichlorethan (CH_3CCl_3) wurde ebenfalls viel verwendet, aber als 'Ozonkiller' aus dem Verkehr gezogen.

[2.13] Zur historischen Einordnung des Buches 'Silent Spring' (deutsch im Biederstein Verl. München 1962), dessen Titel auf die Gefahr des Vogelsterbens bezogen ist, sowie zu Reaktionen und Fehlreaktionen von Öffentlichkeit und Industrie siehe beispielsweise WEIZSÄCKER, E.U. v., 'Erddpolitik', Wiss. Buchgesellschaft Darmstadt; 3. Aufl. 1992

[2.14] Vor dem Hintergrund harter Konkurrenzen der Kühltischhersteller und ihre Zulieferer wurde dies durch die Preisverleihung der Deutschen Bundesstiftung Umwelt 1994 dokumentiert, während darüber in den ausführlichen Darlegungen des Enquete-Berichtes [0.4] keine Einigkeit erzielt werden konnte.

[2.15] Als schwache Säure bildet Pentachlorphenol ein Natriumsalz, das in der Bundesrepublik etwa in gleichen Mengen wie die Verbindung selbst hergestellt wurde. - Ausführlich wird die PCP-Problematik als ein Fallbeispiel in [1.20] behandelt.

[2.16] KOLAR, J., Stickstoffoxide und Luftreinhaltung; Springer Verl. Berlin etc. 1990

[2.17] Beim Überschallflugverkehr überwiegt dieser Anteil. Zu den Unsicherheiten und ständigen Revisionen der Auswirkungen bei Computersimulationen zum früheren Großprojekt einer Überschallflotte sind in [2.7] Ergebnisse wiedergegeben, die allgemein für die historische Entwicklung von Simulationen bei derart komplexen Phänomenen interessant sind. - Inzwischen sind umfangreiche Meßprogramme 'vor Ort' angelaufen, an denen sich auch große Fluggesellschaften beteiligen.

[2.18] PLATT, U., PITTELKAU, K., Troposphärisches Ozonloch in der Arktis; Chemie in der Schule **42** (1995) 70-73. PFEILSTICKER, K., HELMLING, M., Ozonverlust in der Stratosphäre - Die Rolle der Halogenoxide im Spätwinter; Physik in uns. Zeit **25** (1994) 264-270

[2.19] Modifiziert nach [1.26] und World Meteorological Organization (WMO-
Pressemitteilung vom 21.03.1993).

[2.20] Den Nobelpreis erhielten die Chemiker MOLINA und ROWLAND sowie der Meteorologe CRUTZEN, der von 1987-91 als wissenschaftliches Mitglied der Enquete-Kommission 'Schutz der Erdatmosphäre' des Deutschen Bundestages wirkte.

[2.21] ODUM, E.P., Prinzipien der Ökologie; Spectrum Verl. Heidelberg 1991

[2.22] Dieser einfache Ansatz steht hinter den vielfach zur Größenordnung der Anreicherung gemachten Verbalaussagen. Er geht wohl zurück auf HARRISON, H.L., et al., System Studies of DDT Transport; Science **170** (1970) 503-508. Dort sind auch bereits die allgemeineren Ansätze zum dynamischen Verhalten angegeben.

[2.23] TISCHLER, W., Einführung in die Ökologie, G. Fischer Verl. Stuttgart etc., 4. Aufl. 1993

[2.24] FUHRMANN, G.F., Allgemeine Toxikologie für Chemiker (Einführung in die theoretische Toxikologie); Teubner Verl. Stuttgart 1994. GREIM, H., DEML, E. (Hrsg.), Toxikologie (Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Mediziner); VCH Weinheim etc. 1996

[2.25] Beim Pfeilgift oder (griech.) Toxikon, dem die Toxikologie ihren Namen verdankt, erfolgt die Zuführung der Dosis durch die beschädigte Haut (subkutan).

[2.26] 'Sigmoid' nach dem griechischen Sigma am Wortende. Gemeint sind unterlineare Anfangsverläufe mit anschließendem Wendepunkt und Übergang in einen Sättigungswert. - Speziell im Fall des Verlaufs b in Abbildung 2-7 wird auch von einer Schwell(en)wert-Beziehung gesprochen (s. [1.3B] sowie BLIEFERT in [1.12]). Als Grundlage für die Festlegung humantoxischer Grenzwerte (Abschn. 2.4.1) werden die Wirkungsschwellen allerdings vorwiegend aus Tierversuchen an Einzelindividuen ermittelt und nicht durch direkte Messung an Populationen, wo sie infolge der biologischen Variabilität zu unscharf sind [1.33].

[2.27] Auch gegen genotoxische Primärschäden gibt es Abwehrmechanismen, und zwar gewisse Fähigkeiten zur enzymatische Reparatur. Jedoch bleibt stets ein unumkehrbarer Rest solcher Schäden bestehen.

[2.28] Die biologische kann als Eliminations-Halbwertszeit aus den Teilbeiträgen der Ausscheidung und des metabolischen Abbaus zusammengesetzt werden (entsprechend der Gleichung (1.37)). Speziell für radioaktive Elemente, für die der

metabolische Abbau entfällt, setzt sich die effektive aus der physikalischen (radioaktiven) und der biologischen Halbwertszeit zusammen [2.2].

[2.29] Vergleiche Abschnitt 2.3.8 und [1.47] zur Expositionsdauer. Hinsichtlich der Wirkungs- und Beobachtungsdauern ist die Terminologie noch uneinheitlicher. Nicht selten wird auch eine innere Exposition (beispielsweise durch Schadstoffgehalte im Blut) zur Wirkung hinzugenommen.

[2.30] Trotz ihrer äußerst geringen Konzentration in Organismen werden gegenwärtig immer mehr Rezeptoren isoliert und hinsichtlich der ihre Spezifik ausmachenden Aminosäuresequenzen im Eiweiß charakterisiert [2.24]. Während man dafür zunächst (in den 70er Jahren) noch auf eine direkte Feststellung der Reihenfolge der Aminosäurereste angewiesen war, überwiegt inzwischen die weitaus effektivere 'Nucleinsäure-Sequenzierung' auf der Basis des genetischen Codes für die Proteinsynthese.

Jedoch mangelt es noch an Experimentalergebnissen zu den flexiblen Raumstrukturen, die für die Funktion verantwortlich sind. Weitere Erkenntnisse sind unter anderem aus der Erforschung der Sinnesorgane für Geruch und Geschmack zu erwarten, deren Rezeptoren zur Unterscheidung von denen der anderen Sinne auch als Chemorezeptoren bezeichnet werden [1.24].

[2.31] Als ein entsprechendes Beispiel wurde die Besetzung von Oberflächenplätzen bei der Adsorption an Festkörpern im Abschnitt 1.3.4 mit [1.34] erwähnt. Formal analog läßt sich auch die HENDERSON-HASSELBALCH-Gleichung (1.18) aus Abschnitt 1.3.3 darstellen [2.24].

[2.32] Im Hinblick auf Nichtlinearitäten (non-first order situations), die eine Anwendung der evaluativen Expositionsmodelle z.B. auf mikrobielle Prozesse erschweren, schreibt MACKAY [1.17, S.125f.]: "*Microbiologists have no difficulty conceiving a multitude of situations in which chemical kinetics become very complicated, and very difficult to predict and express. They seem to obtain a certain perverse delight in finding these situations.*" Letzteres könnte man jedoch auch von modernen Regelungs- und Systemtechnikern bezüglich ihrer Vorliebe für nichtlineare, d.h. reale Situationen [0.5] sagen, was auf gemeinsame Entwicklungen beim Modellieren und Simulieren hoffen läßt.

[2.33] Auch sonst sind quasistationäre Näherungen oft nützlich, wobei ihre Berechtigung im konkreten Fall z.B. durch Computersimulation zu prüfen ist. - In radioaktiven Zerfallsreihen, die z.B. für Entsorgungsprobleme wichtig sind, wird diese Näherung auf durch Zerfall gebildete und ihrerseits wieder zerfallende Elemente angewendet. Da das am Anfang der Reihe stehende (und dem Substrat S entsprechende) Element nicht ständig nachgeliefert wird, ist die übliche Bezeichnung des Quasi-Fließgleichgewichtes als 'radioaktives Gleichgewicht' für Nicht-Fachleute irreführend. Entsprechendes gilt beim BODENSTEIN-Prinzip.

[2.34] BACCINI, P., Regulation of Trace Metal Concentrations in Freshwater Systems; in: SIGEL, H., (Ed.), Metal Ions in Biological Systems, Vol.18: Circulation of Metals in the Environment; Dekker Inc., New York, Basel 1984

[2.35] STREIT, B., Ökologie (kurzgefaßt); BI-Taschenbuchverl. Mannheim etc. 1994

[2.36] Siehe dazu eine semantische Diskussion 'Über Ursachen unserer Mißverständnisse' in: Nachr.Chem.Tech.Lab. **43** (1995) 680-683 und 1099, sowie auch 1190-1196 eine Grundsatzbetrachtung über 'Analytische und juristische Aspekte des Grenzwertkonzepts'.

[2.37] Während meist eine der Sichtweisen (von Verursachern bzw. Betroffenen) dominiert oder der anzustrebende Konsens bereits vorweggenommen wird, finden sich chemie- und umweltpolitische Gegenüberstellungen sowie zahlreiche weitere, für das Umfeld des Abschnitts 2.4 relevante Aspekte bei: POHLE, H., Chemische Industrie: Umweltschutz, Arbeitsschutz, Anlagensicherheit; rechtliche und technische Normen; Umsetzung in die Praxis; VCH Weinheim etc. 1991

[2.38] RING, I., Marktwirtschaftliche Umweltpolitik aus ökologischer Sicht - Möglichkeiten und Grenzen; Teubner Verl. Stuttgart u. Leipzig 1994

[2.39] AURAND, K., HAZARD, B.P., TRETTER, F. (Hrsg.); Umweltbelastungen und Ängste (Erkennen, Bewerten, Vermeiden); Westdeutscher Verl. Opladen 1993; darin die Beiträge von: (A) AURAND, K., HAZARD, B.P.; (B) TRETTER, F.; (C) KOFLER, W.; (D) GAUDARD, P.-Y.; (E) RUFF, F.-M.

[2.40] Ein verwandtes, aber harmloses und kurioses Phänomen ist die Täuschung des Geruchssinns in einem beliebten Vorlesungsversuch. Dabei wird eine unbekannte Flüssigkeit (destilliertes Wasser) fälschlicherweise als übelriechend deklariert und die 'Geruchsausbreitung' an den mehr oder weniger starken Reaktionen der Hörerinnen und Hörer verfolgt. Eine Übersetzung der englischen Erstbeschreibung (von 1899) gibt CAMPHAUSEN, C. v., Die Sinne des Menschen; Thieme Verl. Stuttgart, 2. Aufl. 1993. - Siehe auch [2.39C] wegen einer umfassenden Einordnung solcher Sinnestäuschungen gemeinsam mit den Toxikopien und den medizinischen Placebo-Effekten (bei Gefälligkeits- oder Schein-Arzneimitteln).

[2.41] Im Hinblick auf die Sicherheitsrisiken von Chemieanlagen hat W. HILGER als einer ihrer namhaften Schöpfer die folgende, weitgehende Aussage getroffen: *"Wir müssen davon ausgehen, daß alles das, was schiefgehen kann, irgendwann auch tatsächlich schiefgehen wird. Wir können uns nicht auf technisches Versagen berufen, sind wir doch die Väter dieser Technik."* (Bericht Deutscher Ingenieurtag Aachen 1989, VDI Verl. Düsseldorf; zitiert nach POHLE [2.37, S.593].)

[2.42] TELTSCHIK, W., Geschichte der deutschen Großchemie (Entwicklung und Einfluß in Staat und Gesellschaft); VCH Weinheim etc. 1992

[2.43] Die Dimension der Probleme zeigt sich insbesondere in den anhaltenden Diskussionen um Chancen und Risiken der Gentechnik, deren Grundlagen hier nicht dargelegt werden können. Vgl. KREYSA, G. (Hrsg.), Potentiale und Grenzen der Konsensfindung zur Bio- und Gentechnik (Symposiumsbeiträge); DECHEMA-Monographie VCH Weinheim etc. 1996; s. dazu auch HIRCHE, C., Nachr.Chem.Tech.Lab. **44** (1996) 716-719

Nachdem sich die Gentechnik international etabliert hat, ist die Problemlage derjenigen auf dem (öko-)toxikologischen Sektor vergleichbar geworden. - Die mangelnde Kennzeichnung von gentechnisch beeinflussten Lebensmitteln in der EU droht zu einem Musterbeispiel schlechter Informationspolitik zu werden.

[2.44] Nachr.Chem.Tech.Lab. **43** (1995) 383

[3.1] Damit kann die Beschränkung auf stofflich homogene Kompartimente entfallen, solange die übliche Voraussetzung einer konzentrationsunabhängigen Lebensdauer gültig bleibt. (Siehe auch Abschn. 1.2.2 vor Gl.(1.5).)

[3.2] WISSEL, C., Theoretische Ökologie - Eine Einführung; Springer Verl. Berlin etc. 1989

[3.3] Bei der Bilanzierung der Biomasse war die entsprechende Mittelung bereits zum Abschnitt 1.2.1 mit [1.13] vorzunehmen.

[3.4] Das beim thermodynamischen Gleichgewicht unterschiedlicher Hin- und Rückprozesse gültige 'Prinzip vom detaillierten Gleichgewicht', das zum Fugazitätskonzept zitiert wurde [1.28], basiert auf der Reversibilität molekularer Prozesse. - Von dieser Reversibilität ist die Umkehrbarkeit makroskopischer Vorgänge zu unterscheiden, beispielsweise bei 'reparablen' Schädigungen in der Toxikologie und in der Ökologie, bei denen ebenfalls von Reversibilität gesprochen wird. Sie sind jedoch, wie alle makroskopischen Prozesse, nicht rückgängig zu machen, ohne daß anderweitige Veränderungen der Umgebung zurückbleiben. Bei deren Einbeziehung erweisen sich solche Prozesse stets als thermodynamisch irreversibel (im Sinne des zweiten Hauptsatzes). Die 'mikroskopische' Reversibilität auf molekularer und submolekularer Ebene ist gegenwärtig ein Gegenstand intensiver Grundsatzdiskussionen (s.a. [3.5]).

[3.5] (A) PRIGOGINE, I., Vom Sein zum Werden (Zeit und Komplexität in den Naturwissenschaften); Piper Verl. München, 2. Aufl. 1980. (B) PRIGOGINE, I., STENGERS, I., Dialog mit der Natur (Neue Wege naturwissenschaftlichen Denkens); Piper Verl. München 1981, sowie: Das Paradox der Zeit (Zeit, Chaos und Quanten); desgl. 1993. (C) PRIGOGINE, I., Die Gesetze des Chaos; Campus Verl. Frankfurt, New York 1995

[3.6] Das gleiche ergibt sich mit der Bildung des Zwischenstoffs (SX) als dem geschwindigkeitsbestimmenden, also stärker gehemmten Schritt aus der quasistationären Näherung entsprechend Gl.(2.22). Dann gilt $k_1 = k_a$.

[3.7] Es fehlt an einfachen Realbeispielen zum Reaktionsschema (3.2a). Ein zweiseitiger Fall mit dem H^+ -Ion als Katalysator (X) ist die Hydrolyse



Sie ist als Verseifung bekannt (nach der Hydrolyse der Fette als Fettsäureester bei der Seifenherstellung).

[3.8] Dies wird auch als Replikation bezeichnet. An den beiden Strängen der sich öffnenden DNA-Doppelhelix wird die jeweilige 'Replik' gebildet, so daß zwei identische Doppelhelix-Moleküle mit paarweise komplementären Strängen resultieren. Die in den 4 Bausteinen gebundenen, stickstoffhaltigen Basen mit den Symbolen G und C sowie A und T, die die Spezifik dieser Nucleotide ausmachen und sich bei der Replikation paaren, stehen dadurch im Mengenverhältnis

$$G : C = A : T = 1.$$

Dem entsprechen die Verhältnisse von stöchiometrischen Faktoren in der Summe p für die 4 Nucleotidarten in Gleichung (3.4).

[3.9] EIGEN, M., *Jenseits von Ideologien und Wunschdenken (Perspektiven der Wissenschaft)*; Piper Verl. München 1991

[3.10] MEADOWS, D., et al., *Die Grenzen des Wachstums (Bericht des Club of Rome zur Lage der Menschheit)*; dva Stuttgart 1972

[3.11] IMBODEN, D.M., *Von der industriellen Revolution zu den Grenzen des Wachstums*; in: DONATH, P.; et al., *Wissenschaft in Sorge um die Umwelt*; Birkhäuser Verl. Basel 1990. - Zu den Folgen schrieb bereits Erich KÄSTNER mit dichterischer Freiheit: "*...überall auf der Welt die Nachfolge- und Spiegelkrankheit der Pest, die Erdteile menschenleer machte: die zuvielen Menschen.*"

[3.12] Die an der Schwelle zur Industrialisierung stehenden 'Schwellenländer' (Newly Industrializing Countries, NIC [0.4]) werden bei dieser pauschalen Betrachtungsweise mit zu den Entwicklungsländern gerechnet, die den Industrieländern gegenüberstehen. Diese schließen sogenannte postindustrielle Länder mit ein, die den Höhepunkt der Industrialisierung überschritten haben und in denen sich neuartige sozio-ökonomische Probleme abzeichnen.

[3.13] Ein autokatalytisches Beispiel ist die Reaktion (3.2a) mit einer Rückreaktion (wie bei der Esterverseifung [3.7]) anstelle der Sterbeprozesse, was für das geschlossene System die gleiche Funktion (3.13) liefert wie der populationsdynamische Fall.

[3.14] Da die Primärproduktion die stoffliche Basis für die Energetik der Ökosysteme darstellt (Abschn. 1.1.3), wird sie zur summarischen Behandlung für energetisch betonte Darstellungen in Energieeinheiten gemessen [1.3B, 2.21]. - Die Produktivitäten sind oft nicht nur auf die Zeit, sondern auch auf die Fläche bezogen.

[3.15] Harmlosere Anwendungsfälle für den einfachen quasischemischen Formalismus sind Ausbreitungsvorgänge von Ideen oder von Witzen, wenn diese nur 'unter 4 Augen' weitergegeben werden [1.60].

[3.16] RECHENBERG, I., Evolutionsstrategie '94; Frommann Verl. Stuttgart - Bad Cannstadt 1994

[3.17] HEISTERMANN, J., Genetische Algorithmen (Theorie und Praxis evolutionärer Optimierung); Teubner Verl. Stuttgart u. Leipzig 1994

[3.18] Diese Zeiträume werden z.B. in [3.19] als Produktlebenszyklen bezeichnet. Die gleiche Bezeichnung wird häufig auch für die Lebensspanne eines (Gebrauchs-) Gegenstandes von seiner Herstellung bis zur Entsorgung bzw. Weiterverwertung verwendet (z.B. in [0.4]). Im allgemeinen liegt es im Interesse des Ressourcen- und Umweltschutzes, beide Zeiträume zu verlängern.

[3.19] BRAUN, C.-F. v., Der Innovationskrieg (Ziele und Grenzen der industriellen Forschung und Entwicklung); Hanser Verl. München u. Wien 1994

[3.20] Eine geschlossene Lösung $C_X(t)$ ist für $R_{v,X} = 0$ als Sonderfall ohne Sterbeprozesse, der in Ökosystemen nur näherungs- und zeitweise realisierbar ist, angegeben bei: BUSCH, K.-F., UHLMANN, D., WEISE, G. (Hrsg.), Ingenieurökologie; Fischer Verl. Jena, 2. Aufl. 1989

[3.21] Solche nicht abbauwürdigen Konzentrationen liegen allgemein im Gesteinsuntergrund der Böden vor. Die sehr langsame Verwitterung stellt immerhin größenordnungsmäßig 1/10 des Gesamtbedarfs der Pflanzendecke bereit. In naturbelassenen Ökosystemen reicht dies, um die Auswaschungsverluste zu decken, und der Rest wird im Fließgleichgewicht durch Recycling geliefert. Für den nachhaltigen Landbau kann die Versorgung mit Phosphor und anderen Elementen (K, Mg, Ca) durch Gesteinsmehl unterstützt werden. [1.3B]

[3.22] ENDRES, A., Umwelt- und Ressourcenökonomie; Wiss. Buchgesellsch. Darmstadt 1985

[3.23] Die formal einfache Berechnungsgrundlage ist, zusammen mit vielen Zusatzinformationen, in [1.3B] angegeben. Die zeitlichen Reichweiten sind dort als Lebensdauern bezeichnet und von den hier im Abschnitt 1.3.5 eingeführten, gleichnamigen Größen zu unterscheiden. - Zum Studium des Zusammenspiels der wichtigsten Einflüsse bei den Zeitverläufen ist das Simulationsmodell 'Entdeckung und Ausbeutung von Rohstoffen' in [0.5] sehr geeignet.

- [3.24] EGGERSDORFER, M., LAUPICHLER, L., Nachwachsende Rohstoffe - Perspektiven für die Chemie? *Nachr.Chem.Tech.Lab.* **42** (1994) 996-1002. EIERDANZ, H. (Hrsg.), *Perspektiven nachwachsender Rohstoffe in der Chemie*; VCH Weinheim etc. 1996
- [3.25] GOELLER, H.E., WEINBERG, A.M., *The Age of Substitutability*; *Science* **191** (1976) 683-689
- [3.26] GRUHL, H., *Ein Planet wird geplündert (Die Schreckensbilanz unserer Politik)*; Fischer Verl. Frankfurt 1975
- [3.27] HENSELING, K.O., *Ein Planet wird vergiftet (Der Siegeszug der Chemie: Geschichte einer Fehlentwicklung)*; Rowohlt Verl. Reinbek bei Hamburg 1992. Dazu Pro und Contra in: *Nachr.Chem.Tech.Lab.* **42** (1994) 295, 900 u. 1282
- [3.28] Die Unterscheidung geht zurück auf die wirtschaftswissenschaftliche Habilitationsschrift von RIEBEL, P., *Die Kuppelproduktion*; Westdeutscher Verl. Köln-Opladen 1955; zitiert nach HOFMEISTER, S., in: SUTTER, H., HELD, M. (Hrsg.), *Stoffökologische Perspektiven der Abfallwirtschaft*; Schmidt Verl. Berlin 1993
- [3.29] GRIESSHAMMER, R., SEIFRIED, D., *Gute Argumente: Chemie und Umwelt*; Beck Verl. München 1993. FISCHER, H., *Plädoyer für eine Sanfte Chemie - Über den nachhaltigen Gebrauch der Stoffe*; Verl. Müller / Alembik Verl. Heidelberg 1993
- [3.30] PETSCHOW, U., et al., *Umweltreport DDR (Bilanz der Zerstörung - Kosten der Sanierung - Strategien für den ökologischen Umbau)*; Fischer Verl. Frankfurt 1990
- [3.31] PESCHEL, M., MENDE, W., *Leben wir in einer VOLTERRA-Welt ? (Ein ökologischer Zugang zur angewandten Systemanalyse)*; Akademie-Verl. Berlin 1983. *The Predator-Prey Model: Do we live in a VOLTERRA World?* *ibid.* 1986
- [3.32] Für hinreichend kleine Amplituden ergeben sich harmonische Schwingungen mit Ellipsen als Trajektorien in der Zustandsebene. Dafür sind geschlossene Näherungslösungen angegeben bei EBELING, W., *Strukturbildung bei irreversiblen Prozessen (Eine Einführung in die Theorie dissipativer Strukturen)*; Teubner Verl. Leipzig 1976
- [3.33] (A) HSU, S.B., et al., *A Contribution to the Theory of Competing Predators*; *Ecolog.Monogr.* **48** (1978) 337-349. (B) HOGARTH, W.L., *Stability of a Predator-Prey Model with Harvesting*; *Ecolog.Modelling* **62** (1992) 83-106
- [3.34] RICHTER, O., *Simulation des Verhaltens ökologischer Systeme (Mathematische Methoden und Modelle)*; VCH Weinheim 1985
- [3.35] Die 'chemischen Uhren' der Demonstrationsversuche gehen allerdings wegen des Stoffverbrauchs in den üblicherweise geschlossenen, flüssigen

Systemen nicht dauerhaft genau. Das Wesentliche sind die rhythmischen Konzentrationsänderungen, erkennbar z.B. an der Farbe von Indikatoren. Die zugrunde liegende Korrelation und Synchronisation des Agierens gewaltiger Molekülzahlen entzieht sich dem Vorstellungsvermögen - auch für Chemiker, einschließlich der Theoretiker [3.5B]. Man spricht in diesem Zusammenhang auch von Synergetik (in einem anderen Sinne als beispielsweise beim Synergismus des Abschnitts 2.4.1.5): HAKEN, H., Erfolgsgeheimnisse der Natur (Synergetik: Die Lehre vom Zusammenwirken); DVA Stuttgart 1981; Neuausgabe bei Rowohlt 1995

[3.36] Dabei ist die Irreversibilität (s. Abschnitt 3.1.1.1 mit [3.4]) besonders ausgeprägt. Bei rein physikalischen Prozessen ist sie meist mit irgendeiner Art von Reibung verbunden, wie beispielsweise bei den hydrodynamischen, dissipativen Strömungsstrukturen [3.5].

[3.37] MATURANA, H.R., VARELA, F.J., Der Baum der Erkenntnis; Scherz Verl. Bern 1987. Eine Zusammenführung mit den Konzepten und Visionen zur Selbstorganisation von I. PRIGOGINE [3.5] wurde vor allem versucht von: JANTSCH, E., Die Selbstorganisation des Universums (Vom Urknall zum menschlichen Geist); dtv München 1982; Neuausgabe bei Hanser 1992

[3.38] GROSCHE, G., u.a. (Hrsg.), Teubner-Taschenbuch der Mathematik, Teil II; Teubner Verl. Stuttgart u. Leipzig 1995; darin Kap.13 : 'Dynamische Systeme - Mathematik der Zeit'.

[3.39] Dieses Chaos makroskopischer Systeme ist vom mikroskopischen, z.B. molekularen Chaos zu unterscheiden, das als eine Wurzel der Irreversibilität *aller* makroskopischen Prozesse angesehen werden kann [3.5C]. Hierher gehört auch das Verhalten der Moleküle im Gas, dessen Name als Lehnwort vom Chaos herrührt.

[3.40] An Wegesverzweigungen stehend, wurde die Göttin mit drei Köpfen und manchmal auch mit drei Rümpfen dargestellt: MOORMANN, E.M., UITTER-HOEVE, W., Lexikon der antiken Gestalten; Körner Verl. Stuttgart 1995

[3.41] Bereits einfache Modellrechnungen mit 5 Kompartimenten in der Art der Abb.1-2 können zeigen, daß sich populationsdynamische Trends in Ökosystemen gegenüber denen bei toxikologischen Monospezies-Tests ändern und sogar umkehren. Letzteres gilt plausiblerweise für Destruenten (über weite Dosis- und Zeitbereiche) wegen der vergiftungsbedingten Konzentrationszunahme toter organischer Materie als Ressource. (Siehe dazu die Abschlußbetrachtung in [1.1B].)

[3.42] BOSSEL, H., SIMON, K.-H. (Hrsg.), Computer und Ökologie (Eine problematische Beziehung); Verl. Müller Karlsruhe 1986

Vorankündigung (2009)

Demnächst erscheint vom gleichen Autor im
Universitätsverlag Ilmenau (Postfach 10 05 65, D 98684 Ilmenau)
eine Publikation, die teilweise an die obige Darstellung anknüpft:

„Das DÖPEL-Modell der globalen Temperatursteigerung:
Eine frühe Warnung – und die Aktualisierung.“