

- [12] *Harrison, H.E. et al.*: Systems studies of DDT transport. Science Bd. 170 (1970) S. 503/508.
- [13] ● *Paul, W.*: Mathematische Modelle für biologische Vermehrungsvorgänge. Fortschr.-Ber. VDI-Z, Reihe 3, Nr. 38, Düsseldorf: VDI-Verlag, 1972.
- [14] ● *Frank, P.M.*: Empfindlichkeitsanalyse dynamischer Systeme. München: R. Oldenbourg Verlag, 1976.
- [15] *Kercher, J.R.*: Closed-form solutions to sensitivity equations in the frequency and time domains for linear models of ecosystems. Ecological Modelling Bd. 18 (1983) S. 209/21.
- [16] *Harrison, G.W.*: Compartmental models with uncertain flow rates. Mathematical Biosciences Bd. 43 (1979) S. 131/39.
- [17] *Batel, W.*: Messungen zum zeitlichen Verlauf des Wirkstoffgehaltes von Pflanzenbehandlungsmitteln in Luft, Boden und auf Pflanzen, insbesondere als Datenbeitrag für Umweltmodelle. Grundle. Landtechnik Bd. 37 (1987) Nr. 4, S. 138/42.

Mathematische Modelle für den Transport von gelösten Stoffen im Boden

Von Ernst Witte, Braunschweig-Völkenrode*)

Mitteilung aus dem Institut für Biosystemtechnik der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode

Professor Dr.-Ing. Wilhelm Batel zum 65. Geburtstag

DK 631.92:614.77:519.876.5

Transportmodelle haben sich in den letzten Jahren zunehmend als wichtigstes Werkzeug für die Voraussage der Bewegung von Pflanzenbehandlungsmitteln, Nitraten, Schwermetallen und anderen gelösten Stoffen durch den Boden erwiesen. Die Modelle vermitteln zum einen tiefere Einsichten in die Vorgänge, durch die der Transport eines Stoffes in einem porösen Medium bestimmt wird, zum anderen kann man mit ihrer Hilfe Prognosen über das zukünftige Verhalten des Stoffes treffen. Im folgenden werden die bedeutendsten zur Zeit verfügbaren mathematischen Modelle für den Stofftransport im Boden vorgestellt und im Hinblick auf ihre Anwendbarkeit für die Beschreibung des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden besprochen.

1. Einleitung

Die Bemühungen um eine bessere Ausbeutung der Erdöllagerstätten, die Gefahr der Versalzung künstlich bewässerter Böden, nicht zuletzt aber auch die mögliche Belastung der Trinkwasservorräte durch Dünger, Pflanzenschutzmittel, Schwermetalle und Sickerwasser aus Abfalldeponien haben in den verschiedensten Fachdisziplinen in den letzten zwei Jahrzehnten ein zunehmendes Interesse an Simulationsmodellen für den Stofftransport in porösen Medien aufkommen lassen. Infolge der daraus resultierenden Aktivitäten steht für die verschiedensten Anwendungsbereiche eine Vielzahl von mathematischen Transportmodellen unterschiedlicher Komplexität zur Verfügung. Eine zusammenfassende Übersicht geben u.a. die Arbeiten von *Boast* [1], *Leistra* [2], *Van Genuchten* u. *Cleary* [3], *Nielsen* u.a. [4] und *Rao* u. *Jessup* [5].

*) *Dr.-Ing. E. Witte* ist wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Biosystemtechnik (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Batel) der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode.

Die Transportmodelle sind das unter mehr oder weniger einschneidenden vereinfachenden Annahmen gewonnene mathematische Abbild vielschichtig ablaufender physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse, denen ein Stoff bei der Bewegung im Boden unterworfen ist. Die Modelle liefern einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den Eingabe- und Ausgabeparametern und führen zu einem besseren Verständnis der zu beschreibenden Vorgänge. Mit ihrer Hilfe können Prognosen getroffen werden, und man erhält Antwort auf Fragen, die dem Experiment nicht zugänglich sind.

Die Nützlichkeit der Simulationsmodelle für den Stofftransport in dem System Boden–Wasser–Luft hängt letztendlich davon ab, inwieweit es gelingt, durch Berücksichtigung des stochastischen Charakters der Eingabeparameter und durch Entwicklung einer experimentellen Technik für den Vergleich beobachteter und berechneter Werte die Ergebnisse der Modellrechnung auf großmaßstäbliche Szenarien übertragbar zu machen.

2. Mathematische Rechenmodelle

2.1 Grundlegende Beziehungen

Der Stofftransport in dem Mehrphasensystem Boden–Wasser–Luft wird im wesentlichen durch folgende physikalische, chemische und biologische Vorgänge bestimmt:

1. konvektiver Transport in der flüssigen Phase (Einwaschung bzw. Auswaschung durch Niederschläge und Beregnung)
2. molekulare Diffusion in und zwischen den verschiedenen Phasen
3. hydrodynamische Dispersion in der flüssigen Phase
4. Adsorption und Desorption (Zurückhaltung und Wiederaufnahme insbesondere durch die feste Phase)
5. Quellen und Senken (chemischer und biologischer Abbau, Pflanzenaufnahme, Verdunstung usw.).

2.1.1 Konvektiver Transport

Der wichtigste Mechanismus, der eine Bewegung von im Wasser gelösten Stoffen im Boden verursacht, ist der konvektive Transport mit dem durch den Boden fließenden Wasser. Bei reiner Kon-

vektion wird der Stoff ohne jedwede Ausbreitung in Art einer Kolbenströmung mit dem Wasser durch den Boden bewegt. In Wirklichkeit wird aber durch die molekulare Diffusion und die hydrodynamische Dispersion bewirkt, daß die Konzentration des Stoffes mit zunehmender Weglänge abnimmt.

2.1.2 Molekulare Diffusion

Die molekulare Diffusion ist neben dem konvektiven Transport mit dem Porenwasser der zweite wichtige Mechanismus für die Bewegung von Stoffen im Boden. Die thermische Zufallsbewegung der Moleküle ist ein Phänomen, das immer auftritt, unbeschadet dessen, ob eine Bewegung der entsprechenden Phase stattfindet oder nicht.

Wenn zwei benachbarte Volumenelemente verschiedene Konzentrationen des betrachteten Stoffes enthalten, dann besteht für die Moleküle des Stoffes eine größere Neigung, sich von dem Volumen mit der höheren Konzentration zu dem mit der niedrigeren zu bewegen, als umgekehrt, einfach deshalb, weil sich mehr Moleküle dieses Stoffes aus dem Volumen mit der höheren Konzentration in alle Richtungen bewegen.

Und zwar ist die Menge des Stoffes, der sich von Stellen höherer Konzentration zu Stellen niedriger Konzentration bewegt, annähernd proportional dem Konzentrationsunterschied zwischen den beiden betrachteten Stellen, umgekehrt proportional dem Abstand der Stellen und unabhängig von der absoluten Konzentration. Diese empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten finden ihren Niederschlag in dem sogenannten Fickschen Gesetz.

2.1.3 Hydrodynamische Dispersion

Wenn der Boden von Wasser durchströmt wird, tritt noch ein dritter eine Bewegung bewirkender Mechanismus in Erscheinung, die sogenannte hydrodynamische Dispersion. Sie wird durch die im mikroskopischen Maßstab auftretende ungleichförmige Wasserbewegung im Boden verursacht. Zum einen ist die Strömungsgeschwindigkeit in großen Poren schneller als in kleinen und in Porenmitte schneller als in Wandnähe der Poren. Zum anderen weicht die Strömungsrichtung in den einzelnen Poren mit verschiedenen Winkeln von der Hauptströmungsrichtung ab.

Diese Effekte bewirken eine Ausbreitung, die in mancherlei Hinsicht der molekularen Diffusion ähnlich ist. Experimentelle und theoretische Untersuchungen haben gezeigt, daß das Phänomen der hydrodynamischen Dispersion einem Proportionalitätsgesetz derselben Gestalt wie das Ficksche Gesetz für die molekulare Diffusion gehorcht. Es unterscheidet sich von der molekularen Diffusion dadurch, daß es nur auftreten kann, wenn der Boden von Wasser durchströmt wird. Daher sind Konvektion und hydrodynamische Dispersion zwei untrennbar miteinander verbundene Vorgänge.

Da die molekulare Diffusion und die hydrodynamische Dispersion durch Gleichungen desselben Typs beschrieben werden, können ihre Effekte bei der Modellierung zusammengefaßt werden. Die Kombination kann als scheinbare Diffusion aufgefaßt werden, wird manchmal aber auch nur als Dispersion bezeichnet.

2.1.4 Adsorption und Desorption

Die Adsorption besteht in der Anlagerung von Stoffmolekülen an die Grenzfläche eines Festkörpers, wobei die Bindekräfte physikalischer oder chemischer Natur sein können. Der zur Adsorption inverse Vorgang wird Desorption genannt.

Die Abhängigkeit der Oberflächenkonzentration des adsorbierten Stoffes von der Konzentration in der flüssigen oder auch gasförmigen Phase kann durch verschiedene empirisch oder theoretisch abgeleitete Beziehungen beschrieben werden. Grundsätzlich ist zunächst zwischen Gleichgewichtsmodellen und kinetischen Modellen zu unterscheiden. Die am häufigsten benutzten Gleichgewichtsmodelle sind das lineare Modell

$$s = k_1 c + k_2 \quad (1)$$

und das Freundlichsche Modell

$$s = k_1 c^{k_2} \quad (2)$$

Darin bedeutet:

c	Konzentration in der flüssigen Phase (M/L ³)
k ₁ , k ₂	Adsorptionskonstanten
s	Konzentration des Sorbates bezogen auf das Sorbens (M/M)

mit den Dimensionen M Masse, L Länge und T Zeit.

Beispielsweise ist für den Konzentrationsbereich, der bei der Anwendung von Pflanzenschutzmitteln in der flüssigen Phase auftritt, das lineare Modell angemessen.

Kinetische Modelle lassen sich gemessenen Daten in der Regel aufgrund der größeren Anzahl von Parametern und dem daraus resultierenden größeren Freiheitsgrad für die Parameteroptimierung besser anpassen als Gleichgewichtsmodelle.

Es sei noch bemerkt, daß sich die meisten Gleichgewichtsmodelle aus den kinetischen Modellen durch Annahme stationärer Bedingungen herleiten lassen.

2.1.5 Quellen und Senken

Quellen und Senken des jeweils betrachteten Stoffes sind am schwierigsten zu modellieren. In Modellen erfaßt wurden bisher der radioaktive Zerfall von Stoffen, die chemische Lösung und Fällung, die Aufnahme durch Pflanzen, die Umsetzung durch Mikroorganismen im Boden, aber auch die Verwitterung von Tonen und die Zersetzung anderer Bodenminerale. Oftmals wird man sich auch hier mit einem einfachen linearen Ansatz zufrieden geben müssen.

2.2 Transportmodell

Für die mathematische Beschreibung der im vorstehenden Abschnitt aufgeführten, den Stofftransport bestimmenden Vorgänge läßt sich unter Verwendung der Kontinuitätsgleichung und des Prinzips der Massenerhaltung für den eindimensionalen Fall einer in den Boden gerichteten Sickerströmung die nachstehende partielle Differentialgleichung herleiten

$$\frac{\partial(\rho s)}{\partial t} + \frac{\partial(\Theta c)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D\Theta \frac{\partial c}{\partial x} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial x} + \Sigma Q_i \quad (3)$$

Darin bedeutet:

c	Konzentration in der flüssigen Phase (M/L ³)
D	Dispersionskoeffizient (L ² /T)
q	Darcysche Strömungsgeschwindigkeit (L/T)
Q _i	Quellen- und Senkenglieder (M/(L ³ T))
s	Konzentration des Sorbates bezogen auf das Sorbens (M/M)
t	Zeit (T)
x	Bodentiefe (L)
Θ	volumetrischer Wassergehalt (L ³ /L ³)
ρ	Haufwerkdichte (M/L ³)

Im einzelnen beschreibt das erste Glied auf der linken Seite der Gl. (3) die Adsorptions/Desorptions-Vorgänge, das erste Glied auf der rechten Seite die Dispersion und das zweite den konvektiven Transport. Mit Hilfe des Gliedes ΣQ_i werden alle übrigen zu- und abgeführten Stoffmengen bilanziert.

Für eine Modellierung des Stofftransportes im Boden können die verschiedensten Glieder der Gl. (3) miteinander kombiniert werden. Zusammen mit der fast unüberschaubaren Anzahl unterschiedlicher Kombinationen für die Anfangs- und Randbedingungen besteht eine entsprechend große Anzahl von analytischen und numerischen Lösungen. Im folgenden sollen die wichtigsten Sonderfälle von Gl. (3) herausgegriffen und diskutiert werden.

Für einen rückwirkungsfreien, nicht mit der festen Phase reagierenden Stoff vereinfacht sich Gl. (3) für homogene Bodenverhältnisse zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - \frac{\partial(vc)}{\partial x} \quad (4),$$

wobei $v = q/\Theta$ die Strömungsgeschwindigkeit des Sickerwassers ist.

Für den Fall einer stationären Strömung wurde Gl. (4) für eine Vielzahl unterschiedlicher Rand- und Anfangsbedingungen von *Ogata u. Banks* [6] und *Brenner* [7] analytisch und numerisch von *Shamir u. Harleman* [8], *Price u.a.* [9], *Guymon* [10] und *Oster u.a.* [11] gelöst. *Bresler u. Hanks* [12] gaben eine numerische Lösung für den Fall einer zeitabhängigen Porenwassergeschwindigkeit unter Vernachlässigung der Dispersion an.

Warrick u.a. [13] lösten die Gl. (4) für den Einsickerungsvorgang unter der Annahme, daß die Zeit bis zur Erreichung eines stationären Zustands klein war im Vergleich mit der Gesamtzeit der Wasserzufuhr.

Kirda u.a. [14] lösten Gl. (4) numerisch unter Verwendung einer speziellen Beziehung für das Verhalten des Wassers im Boden.

Für homogene Bodenverhältnisse und eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration der adsorbierten Phase s und der Konzentration in der flüssigen Phase c gemäß Gl. (1), wobei die Adsorptionskonstante k_2 zu Null gesetzt wurde, ergibt sich aus Gl. (3)

$$\left(1 + \frac{\rho k_1}{\Theta}\right) \frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v \frac{\partial c}{\partial x} \quad (5).$$

Gl. (5) wurde bei stationären Strömungsverhältnissen u.a. von *Lapidus u. Amundsen* [15] und *Lindstrom u.a.* [16] analytisch gelöst. Eine zusammenfassende Darstellung bekannter analytischer Lösungen enthält die Arbeit von *Van Genuchten u. Alves* [17], wobei auch lineare Beziehungen für den Stoffabbau Berücksichtigung finden. Für andere Adsorptionsisothermen und kinetische Adsorptionsgesetze unter stationären Bedingungen für die Wasserströmung im Boden gaben *Lapidus u. Amundsen* [15], *Lindstrom u.a.* [18] und *Lindstrom* [19] analytische und *Van Genuchten u. Wierenga* [20], *Mansell u.a.* [21] und *Rao u.a.* [22] numerische Lösungen an.

Da mit Gl. (5) die wichtigsten Mechanismen beschrieben werden, die den Stofftransport im Boden bestimmen, soll sie im folgenden dazu benutzt werden, die Auswirkung der verschiedenen Einflußgrößen auf den Stofftransport im Boden aufzuzeigen.

Für die Anfangsbedingung

$$c(x, t) = 0 \quad \text{für } t = 0 \quad (6)$$

und die Randbedingungen

$$\left(-D \frac{\partial c}{\partial x} + vc\right)_{x=0} = \begin{cases} vc_0 & \text{für } 0 < t \leq t_0 \\ 0 & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (7)$$

erhält man als Lösung der Gl. (5), z.B. [17]

$$\frac{c}{c_0}(x, t) = \begin{cases} f(x, t) & \text{für } 0 < t \leq t_0 \\ f(x, t) - f(x, t - t_0) & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (8),$$

wobei

$$f(x, t) = \frac{1}{2} \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx - vt}{2\sqrt{DRt}}\right) + v \sqrt{\frac{t}{\pi DR}} \exp\left(-\frac{Rx - vt^2}{4DRt}\right) - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{vx}{D} + \frac{v^2 t}{DR}\right) \exp\left(\frac{vx}{D}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{Rx + vt}{2\sqrt{DRt}}\right) \quad (9)$$

und

$$R = 1 + \frac{\rho k_1}{\Theta} \quad (10)$$

der sogenannte Retardationsfaktor ist.

Die Ergebnisse der numerischen Auswertung von Gl. (9) sind in **Bild 1 bis 5** graphisch dargestellt, und zwar ist auf der Abszisse die relative Konzentration und auf der Ordinate die Bodentiefe aufgetragen.

An der Bodenoberfläche wird über einen Zeitraum von einem Tag mit konstanter Geschwindigkeit eine Lösung mit der Konzentration c_0 eingewaschen. Die Diagramme zeigen die Konzentrationsprofile, die sich jeweils 1, 2 und 3 Tage nach Einwaschbeginn einstellen. Sie lassen deutlich erkennen, daß der in der flüssigen Phase gelöste Stoff in Form einer Welle in den Boden eindringt, wobei der Scheitelwert mit zunehmender Zeit infolge der Dispersion bzw. der scheinbaren Diffusion und der Adsorption immer kleiner wird.

Den in Bild 1 dargestellten Ergebnissen liegen Mittelwerte für die Strömungsgeschwindigkeit und den Dispersionskoeffizienten zugrunde. Der Retardationsfaktor $R = 1$ bedeutet wegen Gl. (10), daß keine Adsorption auftritt. Um die Auswirkung der verschiedenen Einflußgrößen auf die Konzentrationsverteilung zu verdeutlichen, wird für die nachfolgenden Bilder 2 bis 5 jeweils der Wert einer Einflußgröße auf das Doppelte vergrößert. Bild 2 zeigt die Auswirkung der verdoppelten Strömungsgeschwindigkeit, durch die aufgrund der gewählten Randbedingungen auch die doppelte Menge Stoff in den Boden eingetragen wird. Dementsprechend vergrößert sich die Konzentration, z.B. der Scheitelwert der relativen Konzentrationsverteilung 3 Tage nach Bewässerungsbeginn von 0,37 auf 0,62. Zum anderen wird aber auch die Eindringtiefe entscheidend von der Strömungsgeschwindigkeit bestimmt, wie ein Vergleich von Bild 2 mit Bild 1 ebenfalls deutlich erkennen läßt.

Bild 3 ist zu entnehmen, daß die Verdoppelung des Dispersionskoeffizienten eine Abnahme der relativen Konzentration im Bodenprofil nach sich zieht und – wenn auch nur in geringerem Maße – eine Vergrößerung der Eindringtiefe.

Wenn die Einwirkzeit der Lösung auf die Bodenoberfläche verdoppelt wird, vergrößert sich ähnlich wie bei höherer Strömungsgeschwindigkeit die relative Konzentration, Bild 4. Der Scheitelwert der Konzentrationsverteilung nach 3 Tagen beträgt beispielsweise 0,72 im Vergleich zu 0,37 für die Mittelwerte und 0,62 bei verdoppelter Strömungsgeschwindigkeit. Die Eindringtiefe bleibt hingegen unverändert, die Lage des Maximalwertes verschiebt sich sogar zur Bodenoberfläche hin.

Bild 5 verdeutlicht schließlich den Einfluß der Adsorption. Eine Vergrößerung der Adsorption bewirkt, daß sowohl die relative Konzentration der flüssigen Phase im Bodenprofil als auch die Eindringtiefe in den Boden herabgesetzt wird. Das Konzentrationsprofil für die adsorbierte Phase verläuft proportional dazu gemäß der Beziehung $s = k_1 c$, wobei im vorliegenden Fall wegen

$$R = \left(1 + \frac{\rho k_1}{\Theta}\right) = 2 \quad k_1 = \frac{\Theta}{\rho}$$

ist.

Selim u.a. [23] und *Cameron u. Klute* [24] lösten Gl. (3) unter stationären Strömungsbedingungen für zwei verschiedene Adsorptionsvorgänge, die sich durch eine Freundlichsche Adsorptionsisotherme und ein kinetisches Adsorptionsgesetz beschreiben lassen.

Für einen geschichteten Boden wurde Gl. (3) unter stationären Bedingungen von *Selim u.a.* [25] numerisch gelöst. *Gureghian u.a.* [26] löste Gl. (3) numerisch für einen geschichteten, ungesättigten Boden, folgend einer ähnlichen Bemühung von *Wood u. Davidson* [27] für ein homogenes Bodenprofil.

Wierenga [28] zeigte, daß anstatt der komplizierten Beschreibung einer instationären Porenwasserströmung eine mittlere Porenwassergeschwindigkeit als Konstante wirkungsvoll in Gl. (4) eingeführt werden kann.

Um die Schwankungen der Strömungsgeschwindigkeit des Bodenwassers in gewissem Umfang berücksichtigen zu können, wurden Modelle entwickelt, bei denen ein Teil der Poren mit einer gleichen mittleren Geschwindigkeit durchströmt wird, während in dem Rest der Poren das Wasser stillsteht. Das stillstehende oder immobile Wasser kann man sich innerhalb von geschlossenen Poren

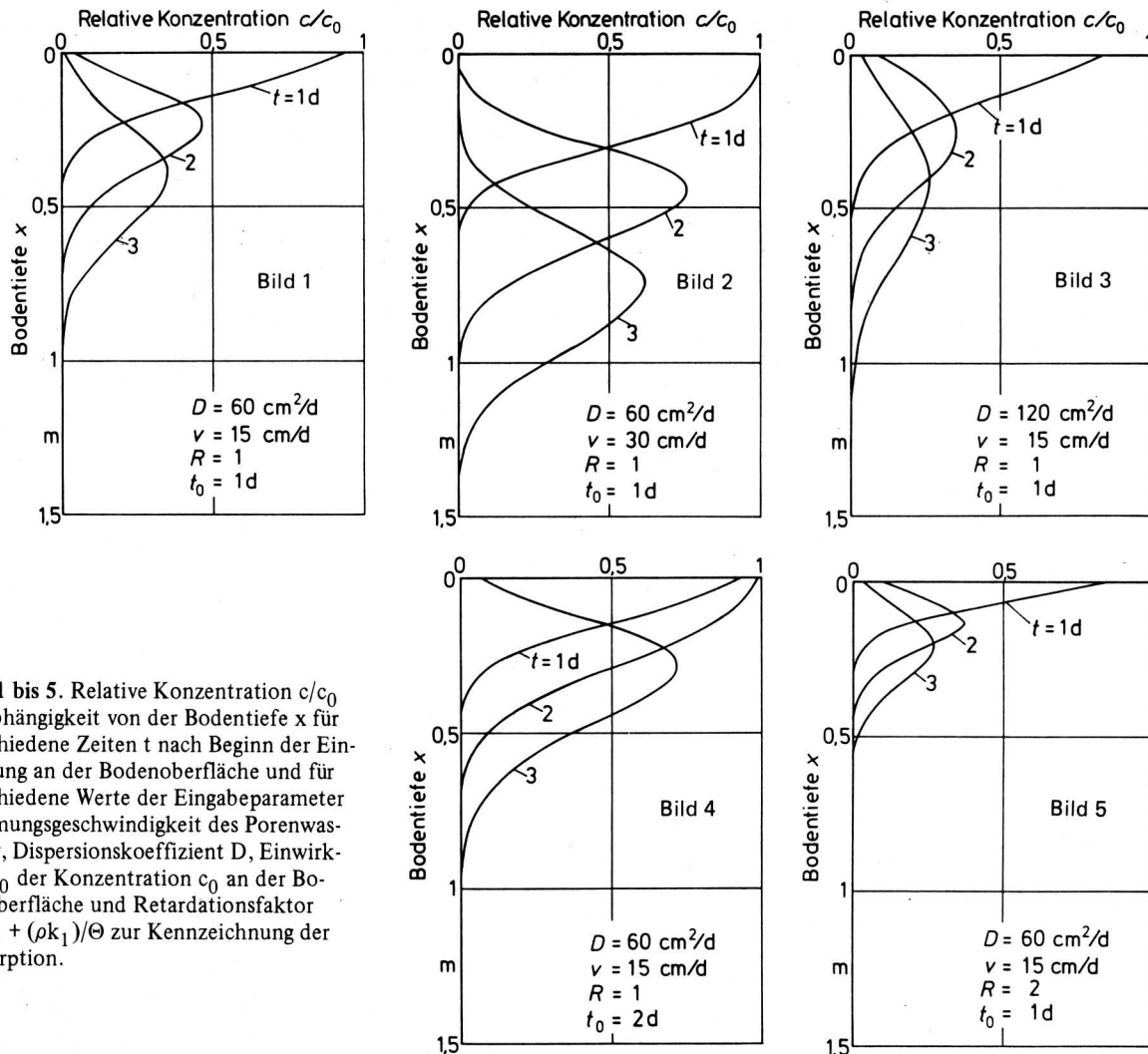


Bild 1 bis 5. Relative Konzentration c/c_0 in Abhängigkeit von der Bodentiefe x für verschiedene Zeiten t nach Beginn der Einwirkung an der Bodenoberfläche und für verschiedene Werte der Eingabeparameter Strömungsgeschwindigkeit des Porenwassers v , Dispersionskoeffizient D , Einwirkzeit t_0 der Konzentration c_0 an der Bodenoberfläche und Retardationsfaktor $R = 1 + (\rho k_1)/\Theta$ zur Kennzeichnung der Adsorption.

(Philip [29], Passioura [30]), in sacklochartigen Poren (Coats u. Smith [31] oder in verhältnismäßig abgesonderten Bereichen wasserungesättigter Böden (Nielsen u. Biggar [32], Gaudet u.a. [33]) vorstellen.

Durch Einführung eines mobilen Θ_m und immobilen Θ_{im} Bodenwassergehaltes in Gl. (4) erhält man (Coats u. Smith [31]):

$$\Theta_m \frac{\partial c_m}{\partial t} + \Theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = D \Theta_m \frac{\partial^2 c_m}{\partial x^2} - v_m \Theta_m \frac{\partial c_m}{\partial x} \quad (11)$$

mit einem Stofftransport in und aus der immobilen Wasserphase gemäß

$$\Theta_{im} \frac{\partial c_{im}}{\partial t} = a (c_m - c_{im}) \quad (12),$$

wobei der Zeiger m bzw. im die mobile bzw. immobile Wasserphase bezeichnen und a einen Übergangskoeffizienten (Diffusionskoeffizient dividiert durch Diffusionsweglänge) darstellt.

Lösungen für die Gln. (11) und (12) wurden von Coats u. Smith [31], Villiermaux u. Swaaij [34], Bennet u. Goodridge [35] und De Smedt u. Wierenga [36] angegeben.

Van Genuchten u. Wierenga [37] erweiterten die Gln. (11) und (12) durch Berücksichtigung von Adsorption, die durch eine Freundlichsche Adsorptionsisotherme beschrieben werden kann. Dabei wird der in dem mobilen Wasser gelöste Stoff als im Gleichgewicht mit der adsorbierten Phase betrachtet, während die Konzentration des gelösten Stoffes in dem immobilen Wasser durch Diffusion bestimmt wird. Ein einfacheres Zwei-Phasen-Modell für das Bodenwasser wurde schon früher von Skopp u. Warrick [38] und anderen vorgeschlagen.

Untersuchungen zur Anwendbarkeit von Gl. (3) und den aus ihr abgeleiteten Sonderfällen waren in der Vergangenheit mehr oder weniger auf Laborversuche unter Benutzung von homogenen Böden oder verschiedenen Schichten von homogenen Böden in verhältnismäßig kleinen Abmessungen beschränkt. Obgleich auf Laborversuche auch in Zukunft nicht verzichtet werden kann, ist der Hauptbeitrag für einen Fortschritt von Felduntersuchungen unter Einbeziehung des natürlichen Klimaablaufes mit den sich daraus ergebenden Konsequenzen für den Wasserhaushalt im Boden zu erwarten. Mit den vorstehend diskutierten z.T. schon recht komplizierten Modellen können die meisten in Laborversuchen beobachtbaren Phänomene hinreichend genau beschrieben werden, für Felduntersuchungen sind in der Regel schon einfache Modelle, die die wichtigsten Transportmechanismen zum Inhalt haben, angemessen.

3. Anwendung der Modelle auf den Transport von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden

Ein allgemeiner Überblick über das Verhalten von Pflanzenbehandlungsmitteln in der Umwelt und hier insbesondere im Boden wird in den Arbeiten von Helling u.a. [39], Haque u. Freed [40], Van Genuchten u. Cleary [41] und Anderson [42] gegeben.

Die Mehrzahl der bisherigen Anwendungen von Modellen auf den Transport von Pflanzenbehandlungsmitteln beschränkt sich auf die Simulation sogenannter Durchbruch- und Auswaschungskurven von mit Pflanzenschutzmitteln beaufschlagten Bodensäulen, z.B. in den Arbeiten von Davidson u. McDougal [43], Van Genuchten u.a. [44] und Rao u.a. [22].

Ein Vergleich von experimentell ermittelten mit berechneten Konzentrationsprofilen in Bodensäulen wurde von *Huggenberger u.a.* [45] für den Transport von Lindan durch verschiedene Böden vorgenommen, die sich im wesentlichen durch ihr Adsorptionsvermögen unterscheiden. Für diese Untersuchungen wurde ein von *Oddson u.a.* [46] entwickeltes Modell verwendet, das zwar eine aufwendige kinetische Beziehung für die Adsorption benutzt, die Dispersion aber vernachlässigt. Die Ergebnisse der Modellrechnung sind in **Bild 6 bis 8** für die verschiedenen untersuchten Böden experimentell ermittelten Werten gegenübergestellt. Auf der Abszisse ist jeweils die auf die Trockenmasse des Bodens bezogene Gesamtkonzentration des betrachteten Pflanzenbehandlungsmittels Lindan in der adsorbierten und in der flüssigen Phase und auf der Ordinate die Bodentiefe aufgetragen. Als Parameter tritt die Zeit nach Beginn der Bewässerung auf. Die rechnerisch bestimmte Verteilung wird durch einen gestrichelten Kurvenzug, die experimentell ermittelten Werte durch die einzelnen Meßwerte dargestellt.

Die schlechte Übereinstimmung der Rechenergebnisse mit den Meßwerten hat ihren Grund offensichtlich darin, daß bei der Modellierung die Dispersion nicht berücksichtigt wurde. Eine Nachrechnung mit dem Transportmodell Gl. (5), das die Dispersion mit in die Rechnung einbezieht, für die Beschreibung der Adsorption aber eine einfache lineare Beziehung zugrunde legt, ergibt die ausgezogenen Kurvenzüge. Dazu wurde in Ermangelung von Meßwerten für die jeweiligen Dispersionskoeffizienten eine plausible Annahme getroffen. Die Annäherung an die Meßwerte ist vor allem hinsichtlich der Größe, aber auch was die Lage der Maximalwerte anbelangt, wesentlich besser als nach dem Modell von *Oddson u.a.* Unbefriedigend ist allerdings noch, daß auch diese rechnerisch bestimmten Verteilungen in bezug auf den Scheitelwert – vor allem für längere Zeiten nach Beginn der Bewässerung – nahezu symmetrisch verlaufen, während sich bei den Meßergebnissen höhere Werte zur Bodenoberfläche hin ergeben. Eine bessere Annäherung an die Meßwerte könnte hier ein Modell bringen, das die flüssige Phase gemäß Gl. (11) in einen mobilen und immobilen Bereich aufteilt.

Die Nachrechnung läßt aber deutlich erkennen, daß bei der Modellbildung die Erfassung aller wesentlichen Einflußgrößen – wenn auch nur in roher Annäherung – wichtiger ist, als eine verfeinerte Modellierung für bestimmte, den Transport beeinflussende Mechanismen, in diesem Fall die Adsorption. Dabei soll nicht verkannt werden, daß der Transport von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden gerade durch das Adsorptionsverhalten des Bodens entscheidend bestimmt wird.

Die Bilder 6 bis 8 lassen wie schon zuvor Bild 5 erkennen, daß vor allem die Eindringtiefe des Pflanzenbehandlungsmittels in den Boden mit zunehmender Adsorptionsfähigkeit – gekennzeichnet durch den Adsorptionskoeffizienten k_1 – kleiner wird, wenn auch die Darstellungen nicht unmittelbar vergleichbar sind, weil die dargestellten sechs Konzentrationsprofile für unterschiedliche

Bewässerungszeiten und zum Teil auch für unterschiedliche Einwirkzeiten des Pflanzenbehandlungsmittels an der Bodenoberfläche bestimmt wurden.

Der Abbau, die Umwandlung und die Persistenz von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden ist in der Vergangenheit ebenfalls schon in großer Breite mit beträchtlichem Aufwand untersucht worden. Überblicke über diesen Forschungsbereich bieten unter anderem die Arbeiten von *Crosby* [47], *Kaufmann* [48] und *Laveglia u. Dahm* [49].

Für eine umfassende quantitative Beschreibung des Abbaues von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden reicht das vorhandene Datenmaterial jedoch noch nicht aus. Experimentelle Untersuchungen zum Transport und gleichzeitigen Abbau von Pflanzenbehandlungsmitteln im Boden sind sowohl unter Laboratoriums- als auch unter Feldbedingungen kaum durchgeführt worden. Die Modellierung der Abbau- und Umwandlungsprozesse wird auch in Zukunft eines der am schwierigsten zu bewältigenden Probleme bleiben.

4. Besonderheiten beim Einsatz von Transportmodellen im großräumigen Maßstab

Das Hauptproblem beim Einsatz von Transportmodellen im großräumigen Maßstab besteht in der großen Veränderlichkeit der physikalischen, chemischen und biologischen Eigenschaften des Systems Boden–Wasser–Luft, sowohl räumlich als auch zeitlich.

Während bei der Modellierung von Laborversuchen die Eingabeparameter der Transportmodelle als deterministische Größen aufgefaßt werden können, ist es für Feldversuche unabdingbar, die stochastische Natur der Eingabeparameter zu berücksichtigen.

Cameron u.a. [50] zeigte, daß für die räumliche Schwankung von Chlorid- und Nitratkonzentrationen in einem Feld in erster Linie die unterschiedliche Bewegung des Bodenwassers verantwortlich war. Das einsickernde Wasser bewegt sich bevorzugt in einer begrenzten Anzahl von Poren, während der übrige Anteil des Bodens von der Wasserbewegung unberührt bleibt. Das bedeutet, daß zumindest in horizontaler Richtung die stochastische Natur der die Wasserbewegung bestimmenden Größen bei einer Modellrechnung im großräumigen Maßstab berücksichtigt werden muß. Die umfassendsten Angaben zu Häufigkeitsverteilungen für die Größen D und v aus Gl. (4) stammen aus dem Versuch von *Biggar u. Nielsen* [51]. Es zeigt sich, daß beide Größen angenähert logarithmisch-normalverteilt sind.

Die statistische Verteilung für die Strömungsgeschwindigkeit des Bodenwassers nach [51] wurde von *Dagan u. Bresler* [52] unter Vernachlässigung der Dispersion zur Bestimmung der statistischen Verteilung der Konzentration des gelösten Stoffes für ein Feld mit heterogenen Bodeneigenschaften benutzt. *Amoozegar-Fard u.a.* [53] berücksichtigen bei der Lösung eines ähnlichen Problems auch die statistische Verteilung für den Dispersionskoeffizienten.

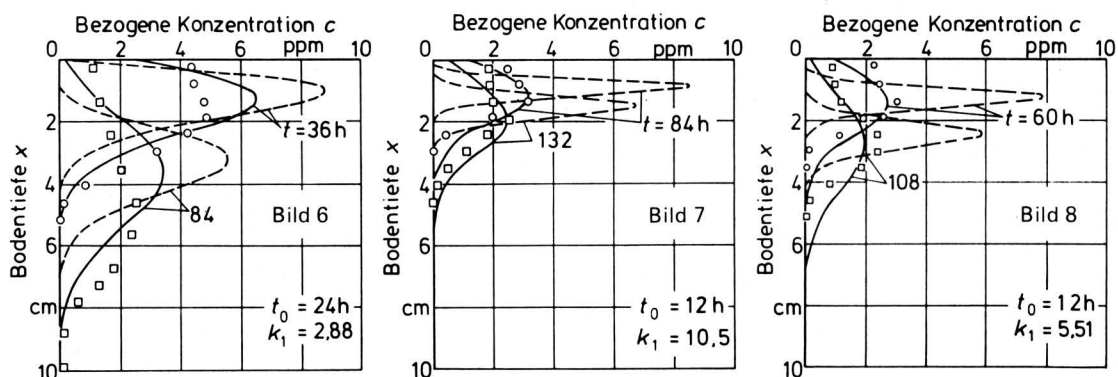


Bild 6 bis 8. Vergleich von experimentell bestimmten und mit Hilfe zweier Transportmodelle berechneter Konzentrationsverteilungen in Böden mit unterschiedlichen Adsorptionskoeffizienten k_1 für verschiedene Einwirkzeiten t_0 und verschiedene Zeiten t nach Beginn der Bewässerung (nach *Huggenberger u.a.* [45]).

In einer weiteren Arbeit entwickeln *Dagan u. Bresler* [54, 55, 56] ein einfaches Modell für den Salztransport im Boden, wobei in horizontaler Richtung die hydraulische Leitfähigkeit als Zufallsgröße mit lognormaler Verteilung angenommen wird und die anderen hydraulischen Eigenschaften des Bodens durch einfache analytische Ausdrücke daraus abgeleitet werden.

Für zwei unterschiedliche Böden, von großer und geringer Heterogenität, wird der Erwartungswert und die Streuung der Salzkonzentration in Abhängigkeit von der Bodentiefe und der Zeit berechnet.

Ein Vergleich der Ergebnisse mit durch numerische Simulation und auf herkömmlichem Wege gewonnenen Werten zeigt die Zweckmäßigkeit dieses einfachen Modellansatzes. Eine weitere Verfeinerung der Transportmodelle für homogene Bodensäulen scheint nach Ansicht der Autoren daher nicht mehr berechtigt zu sein. Sie empfehlen, die Forschungsbemühungen vielmehr auf den Stofftransport in heterogenen Böden zu konzentrieren.

Ein weiteres Problem besteht in der repräsentativen Messung der Ausgabeparameter der Modelle, z.B. der Konzentrationsverteilung über dem Bodenprofil, die aus den oben angeführten Gründen ebenfalls großen Schwankungen unterworfen sind.

5. Zusammenfassung

Von den heute zur Verfügung stehenden Simulationsmodellen werden die hauptsächlichsten physikalischen, chemischen und biologischen Vorgänge, die für den Stofftransport im Boden verantwortlich sind, erfaßt. Ihre Gültigkeit konnte im Labormaßstab unter gewissen einschränkenden Bedingungen nachgewiesen werden.

Eine noch weitgehend ungelöste Aufgabe ist ihre Übertragung auf großräumige Szenarien, bei denen die stochastische Natur der Systemkomponenten nicht mehr vernachlässigbar ist.

Voraussetzung für eine derartige Anwendung ist aber auch eine ausgereifte Experimentiertechnik, die heute ebenfalls noch manche Wünsche offen läßt.

Schrifttum

Bücher sind durch ● gekennzeichnet

- [1] *Boast, C.W.*: Modeling the movement of chemicals in soils by water. *Soil Sci.* Bd. 115 (1973) Nr. 3, S. 224/30.
- [2] *Leistra, M.*: Computation models for the transport of pesticides in soil. *Residue Reviews* Bd. 49 (1973) S. 87/130.
- [3] ● *Van Genuchten, M.Th. u. R.W. Cleary*: Movement of solutes in soil: Computer-simulated and laboratory results. S. 349/86. In: *Bolt, G.H.* (Hrsg.): 5 B Soil Chemistry, B. Physico-Chemicals Models. Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1979.
- [4] ● *Nielsen, D.R., J.W. Biggar u. C.S. Simmons*: Mechanisms of solute transport in soils. S. 115/35. In: *Iskandar, I.K.* (Hrsg.): Modeling wastewater renovation, land treatment. New York, Chichester, Brisbane, Toronto: John Wiley & Sons 1981.
- [5] *Rao, P.S.C. u. R.E. Jessup*: Development and verification of simulation models for describing pesticide dynamics in soils. *Ecological Modelling* Bd. 16 (1982) S. 67/75.
- [6] *Ogata, A. u. R.B. Banks*: A solution of the differential equation of longitudinal dispersion in porous media. U.S. Geol. Survey, Prof. Paper 411-A, 1961, S. A-1/A-7.
- [7] *Brenner, J.*: The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. *Chem. Eng. Sci.* Bd. 17 (1962) S. 229/43.
- [8] *Shamir, U.Y. u. D.R.F. Harleman*: Numerical solution for dispersion in porous mediums. *Water Resour. Res.* Bd. 3 (1967) Nr. 2, S. 557/81.
- [9] *Price, H.S., J.S. Cavendish u. R.S. Varga*: Numerical methods of higher-order accuracy for diffusion-convection equations. *Soc. Petrol. Eng. J.* Bd. 8 (1968) S. 293/303.
- [10] *Guymon, G.L.*: A finite element solution of the one-dimensional diffusion convection equations. *Water Resour. Res.* Bd. 6 (1970) Nr. 1, S. 204/10.
- [11] *Oster, C.A., J.C. Sonnichsen u. R.T. Jaske*: Numerical solution to the convective diffusion equation. *Water Resour. Res.* Bd. 6 (1970) Nr. 6, S. 1746/52.
- [12] *Bresler, E. u. R.J. Hanks*: Numerical method for estimating simultaneous flow of water and salt in unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* Bd. 33 (1969) S. 827/32.
- [13] *Warrick, A.W., J.W. Biggar u. D.R. Nielsen*: Simultaneous solute and water transfer for an unsaturated soil. *Water Resour. Res.* Bd. 7 (1971) Nr. 5, S. 1216/25.
- [14] *Kirda, C., D.R. Nielsen u. J.W. Biggar*: Simultaneous transport of chloride and water during infiltration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.* Bd. 37 (1973) Nr. 3, S. 339/45.
- [15] *Lapidus, L. u. N.R. Amundson*: Mathematics of adsorption in beds. VI. The effect of longitudinal diffusion in ion exchange and chromatographic columns. *J. Phys. Chem.* Bd. 56 (1952) S. 984/88.
- [16] *Lindstrom, F.T., R. Haque, V.H. Freed u. L. Boersma*: Theory on the movement of some herbicides in soils. Linear diffusion and convection of chemicals in soils. *Environ. Sci. Tech.* Bd. 1 (1967) Nr. 7, S. 561/65.
- [17] ● *Van Genuchten, M.Th. u. W.J. Alves*: Analytical solutions of the one-dimensional convective-dispersive solute transport equation. U.S. Depart. of Agr., Agric. Res. Serv., Techn. Bull. No. 1661, 1982.
- [18] *Lindstrom, F.T., L. Boersma u. D. Stockard*: A theory on the mass transport of previously distributed chemicals in a water saturated sorbing porous medium: Isothermal cases. *Soil Sci.* Bd. 112 (1971) Nr. 5, S. 291/300.
- [19] *Lindstrom, F.T.*: Pulsed dispersion of trace chemical concentrations in a saturated sorbing porous medium. *Water Resour. Res.* Bd. 12 (1976) Nr. 2, S. 229/38.
- [20] *Van Genuchten, M.Th. u. P.J. Wierenga*: Simulation of one-dimensional solute transfer in porous media. New Mexico State Univ. Agr. Exp. Sta. Bull. 628, Las Cruces, New Mexico, 1974.
- [21] *Mansell, R.S., H.M. Selim, P. Kanchanasut, J.M. Davidson u. J.G.A. Fiskell*: Experimental and simulated transport of phosphorus through sandy soils. *Water Resour. Res.* Bd. 13 (1977) Nr. 1, S. 189/94.
- [22] *Rao, P.S.C., J.M. Davidson, R.E. Jessup u. H.M. Selim*: Evaluation of conceptual models for describing non-equilibrium adsorption-desorption of pesticides during steady-flow in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Bd. 43 (1979) S. 22/28.
- [23] *Selim, H.M. u. R.S. Mansell*: Analytical solution of the equation for transport of reactive solutes through soils. *Water Resour. Res.* Bd. 12 (1976) Nr. 3, S. 528/32.
- [24] *Cameron, D.R. u. A. Klute*: Convective-dispersive solute transport with a combined equilibrium and kinetic adsorption model. *Water Resour. Res.* Bd. 13 (1977) Nr. 1, S. 183/88.
- [25] *Selim, H.M., J.M. Davidson u. P.S.C. Rao*: Transport of reactive solutes through multilayered soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* Bd. 41 (1977) S. 3/10.
- [26] *Gureghian, A.B., D.S. Ward u. R.W. Cleary*: Simultaneous transport of water and reacting solutes through multilayered soils under transient unsaturated conditions. *J. Hydrol.* Bd. 41 (1979) S. 253/78.

- [27] *Wood, A.L. u. J.M. Davidson:* Fluometuron and water content distributions during infiltration: Measured and calculated.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Bd. 39 (1975) S. 820/25.
- [28] *Wierenga, P.J.:* Solute distribution profiles computed with steady-state and transient water movement models.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 41 (1977) S. 1050/55.
- [29] *Philip, J.R.:* Diffusion, dead-end pores, and linearized absorption in aggregated media.
Austr. J. Soil Res. Bd. 6 (1968) Nr. 6, S. 21/30.
- [30] *Passioura, J.B.:* Hydrodynamic dispersion in aggregated media. I. Theory.
Soil Sci. Bd. 111 (1971) S. 339/44.
- [31] *Coats, K.H. u. B.D. Smith:* Dead-end pore volume and dispersion in porous media.
Soc. Petrol. Eng. J. Bd. 4 (1964) S. 73/84.
- [32] *Nielsen, D.R. u. J.W. Biggar:* Miscible displacement in soils. 1. Experimental information.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Bd. 25 (1961) S. 1/5.
- [33] *Gaudet, J.P., H. Jégat, G. Vachaud u. P.J. Wierenga:* Solute transfer, with exchange between mobile and stagnant water, through unsaturated sand.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 41 (1977) Nr. 4, S. 665/71.
- [34] *Villiermaux, J. u. W.P.M. Swaaij:* Modèle représentatif de la distribution des temps de séjour dans un réacteur semi-infini à dispersion axiale avec zones stagnantes. Application à l'écoulement ruisselant dans des colonnes d'anneaux Raschig.
Chem. Eng. Sci. Bd. 24 (1969) S. 1097/111.
- [35] *Bennett, A. u. F. Goodridge:* Hydrodynamic and mass transfer studies in packed absorption columns. Part I: Axial liquid dispersion.
Trans. Inst. Chem. Eng. Bd. 48 (1970) S. T232/44.
- [36] *De Smedt, F. u. P.J. Wierenga:* Mass transfer in porous media with immobile water.
J. Hydrol. Bd. 41 (1979) S. 59/67.
- [37] *Van Genuchten, M.Th. u. P.J. Wierenga:* Mass transfer studies in sorbing porous media. I. Analytical solutions.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 40 (1976) Nr. 4, S. 473/80.
- [38] *Skopp, J. u. A.W. Warrick:* A two-phase model for the miscible displacement of reactive solutes in soils.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Bd. 38 (1974) Nr. 4, S. 545/50.
- [39] *Helling, C.S., P.C. Kearney u. M. Alexander:* Behaviour of pesticides in soils.
Adv. Agron. Bd. 23 (1971) S. 147/240.
- [40] *Haque, R. u. V.H. Freed (Hrsg.):* Environmental dynamics of pesticides.
New York: Plenum Press 1975.
- [41] *Van Genuchten, M.Th. u. R.W. Cleary:* Movement of solutes in soil: computer simulated and laboratory results. S. 349/86. In: *Bolt, G.H. u. M.G.M. Bruggewert (Hrsg.):* Soil chemistry: Developments in soil science.
Amsterdam, Oxford, New York: Elsevier Sci. Publ. Comp. 1978.
- [42] *Anderson, M.P.:* Using models to simulate the movement of contaminants through groundwater flow systems.
Crit. Rev. Environ. Control Bd. 9 (1979) S. 97/156.
- [43] *Davidson, J.M. u. J.R. McDougal:* Experimental and predicted movement of three herbicides in a water-saturated soil.
J. Environ. Qual. Bd. 2 (1973) S. 428/33.
- [44] *Van Genuchten, M.Th., P.J. Wierenga u. G.A. O'Connor:* Mass transfer studies in sorbing porous media: III. Experimental evaluation with 2,4,5-T.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 41 (1977) S. 278/85.
- [45] *Huggenberger, F., J. Letey u. W.J. Farmer:* Observed and calculated distribution of Lindane in soil columns as influenced by water movement.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Bd. 36 (1972) S. 544/48.
- [46] *Oddson, J.K., J. Letey u. L.V. Weeks:* Predicted distribution of organic chemicals in solution and adsorbed as a function of position and time for various chemical and soil properties.
Soil Sci. Soc. Am. Proc. Bd. 34 (1970) S. 412/17.
- [47] *Crosby, D.G.:* The fate of pesticides in the environment.
Ann. Rev. Plant Physiol. Bd. 24 (1973) S. 467/92.
- [48] *Kaufmann, D.D.:* Soil degradation and persistence of benchmark pesticides.
George Washington Univ. Meial School, Washington D.C. 1976.
- [49] *Laveglia, J. u. P.A. Dahm:* Degradation of organo-phosphorus and carbamate insecticides in soil and by microorganisms.
Ann. Rev. Entomol. Bd. 22 (1977) S. 483/513.
- [50] *Cameron, D.R., C.G. Kowalenko u. C.A. Campbell:* Factors affecting nitrate, nitrogen and chloride leaching variability in a field plot.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 43 (1979) S. 455/60.
- [51] *Biggar, J.W. u. D.R. Nielsen:* Spatial variability of the leaching characteristics of a field soil.
Water Resour. Res. Bd. 12 (1976) Nr. 1, S. 78/84.
- [52] *Dagan, G. u. E. Bresler:* Solute dispersion in unsaturated heterogeneous soil at field scale: 1. Theory.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 43 (1979) S. 461/67.
- [53] *Ammozegar-Fard, A., D.R. Nielsen u. A.W. Warrick:* Soil solute concentration for spatially varying pore-water velocities and apparent diffusion coefficients.
Soil Sci. Soc. Am. J. Bd. 46 (1982) S. 3/9.
- [54] *Dagan, G. u. E. Bresler:* Unsaturated flow in spatially variable fields. 1. Derivation of models of infiltration and redistribution.
Water Resour. Res. Bd. 19 (1983) Nr. 2, S. 413/20.
- [55] *Bresler, E. u. G. Dagan:* Unsaturated flow in spatially variable fields. 2. Application of water flow models to various fields.
Water Resour. Res. Bd. 19 (1983) Nr. 2, S. 421/28.
- [56] *Bresler, E. u. G. Dagan:* Unsaturated flow in spatially variable fields. 3. Solute transport models and their application to two fields.
Water Resour. Res. Bd. 19 (1983) Nr. 2, S. 429/35.