

- [26] Kowe, R. u. P.C. Chatwin: Exact solutions for the probability density function of turbulent scalar fields. *Journal of Engineering Mathematics* Bd. 19 (1985) S. 217/31.
- [27] Barbatic, N.: Mutual dependencies between the characteristic parameters of the lognormal mathematical model of air pollution concentration. *Atmospheric Environment* Bd. 15 (1981) Nr. 9, S. 1691/98.
- [28] Bencala, K.E. u. J.H. Seinfeld: On frequency distributions of air pollutant concentrations. *Atmospheric Environment* Bd. 10 (1976) S. 941/50.
- [29] Kot, S.C. u. K.S. Lam: Probability of concentration of gas effluent from exhaust vents on a roof-top. *Atmospheric Environment* Bd. 19 (1985) Nr. 7, S. 1041/44.
- [30] Murlis, J. u. C.D. Jones: Fine-scale structure of odour plumes in relation to insect orientation to distant pheromone and other attractant sources. *Physiological Entomology* Bd. 6 (1981) S. 71/86.
- [31] Coenen, W.: Beschreibung des zeitlichen Verhaltens von Schadstoffkonzentrationen durch einen stetigen Markow-prozeß. *Staub-Reinhalt. Luft* Bd. 36 (1976) Nr. 6, S. 240/48.
- [32] Medrow, W. u. C. Juergens: Die Simulation der Geruchsausbreitung. *Staub-Reinhalt. Luft* Bd. 44 (1984) Nr. 11, S. 475/79.
- [33] Venkatram, A.: Uncertainty in predictions from air quality models. *Boundary-Layer Meteorology* Bd. 27 (1983) S. 185/96.
- [34] Krause, K.-H. u. F. Schoedder: Meßtechnik für Prognostik und Bewertung luftgetragener Stoffeinträge aus Tierhaltungsbetrieben. In: *Mikroelektronik in der Agrartechnik für den Umweltschutz*; S. 229/44. Bericht vom Kolloquium Landtechnik Nr. 4, 1987.
- [35] Oldenburg, J. u. H. Mannebeck: Emissionsminderung bei Stallungen – Stand der Technik. *Landtechnik* Bd. 42 (1987) Nr. 11, S. 476/78.
- [36] Janssen, J. u. K.-H. Krause: Stallinterne Beeinflussung der Emissionen aus Tierhaltungen. *Grundl. Landtechnik* Bd. 37 (1987) Nr. 6, S.
- [37] Krause, K.-H.: Mathematical simulation of pollutant transfer from nearly ground-level emission sources, especially from animal houses. In: *Stöber, W. u. R. Jaenicke* (Hrsg.): *Aerosole in Science, Medicine and Technology – the biomedical influence of the aerosols*. *Gesellschaft für Aerosolforschung* Bd. 7 (1979) S. 113/19.

Abschätzung des zeitlichen Verlaufs von Stoffgehalten in den Kompartimenten der Umwelt

Von Wolfgang Paul und Gerhard Jahns,
Braunschweig-Völkenrode*)

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

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

DK 63:614.7:574:519.876.5

Zur Abschätzung des Risikopotentials eines Stoffes in der Umwelt werden auch Angaben über dessen Mobilität und Persistenz benötigt, um daraus z.B. zu erwartende Akkumulationen oder Dosis-Wirkungs-Maße ableiten zu können. Es wird gezeigt, wie diese Fragestellungen, die im wesentlichen das dynamische Verhalten eines eingebrachten Stoffes betreffen, durch Angaben über die Struktur des Ökosystems sowie durch Angaben über spezielle Stoffeigenschaften des Austauschs und des Abbaus beantwortet werden können. Die modellmäßige Betrachtung führt so anhand überschlägiger Berechnungen relativ schnell zu ersten Abschätzungen des umweltrelevanten Verhaltens eines Stoffes im interessierenden Ökosystem.

*) Dr.-Ing. W. Paul und Dr.-Ing. G. Jahns sind wissenschaftliche Mitarbeiter am Institut für Biosystemtechnik, ehemals Institut für landtechnische Grundlagenforschung (Leiter: Prof. Dr.-Ing. W. Batel) der Bundesforschungsanstalt für Landwirtschaft, Braunschweig-Völkenrode.

Inhalt

1. Einleitung und Zielsetzung
2. Grundsätzliche Vorgehensweise
 - 2.1 Abgrenzung und Strukturierung
 - 2.2 Eigenschaften eines Kompartiments
 - 2.2.1 Der Grundsatz der Gleichverteilung
 - 2.2.2 Lineare Übertragungsmechanismen
 - 2.3 Die Gleichungen des Stoffaustauschs
3. Verhalten von Kompartimentsystemen
 - 3.1 Strukturelle Eigenschaften der Systemmatrix
 - 3.1.1 Isolierte und schwach gekoppelte Teilsysteme
 - 3.1.2 Strukturelle Persistenz
 - 3.1.3 Nahrungsketten und Bodenschichten
 - 3.1.4 Gemeinsame Austauschmedien
 - 3.1.5 Populationsmatrizen
 - 3.2 Dynamische Eigenschaften und Lösungsverfahren
 - 3.2.1 Entwicklung nach Eigenwerten
 - 3.2.2 Entwicklung in eine Potenzreihe
 - 3.2.3 Verknüpfungen zwischen den Lösungsverfahren
 - 3.2.4 Lösungsalgorithmen
4. Bewertungsmaßstäbe für das Umweltverhalten
 - 4.1 Wirkungsmaße
 - 4.1.1 Zeit-Dosis-Integral
 - 4.1.2 Wirkungszeit
 - 4.1.3 Verweilzeit
 - 4.1.4 Relaxationszeit

- 4.1.5 Auswaschungsgrad
- 4.2 Akkumulationsmaße
 - 4.2.1 Definition der Stabilität
 - 4.2.2 Relative Stabilität und Grad der Persistenz
 - 4.2.3 Akkumulation bei wiederholter Anwendung
 - 4.2.4 Akkumulation in der Nahrungskette
- 4.3 Elastizitätsmaße
 - 4.3.1 Empfindlichkeitsanalyse bei schwankenden Parametern
 - 4.3.2 Berechnung der ungünstigsten Grenzwerte
- 5. Zusammenfassung
 - 5.1 Wertung
 - 5.2 Beispiel: Lindan im Gewächshaus

1. Einleitung und Zielsetzung

Agrarökosysteme unterliegen zahlreichen Stoffeinträgen. Zur Beurteilung der Umweltrelevanz dieser Stoffeinträge ist eine systematische Erfassung der Stoffströme Voraussetzung. Für eine Risikoanalyse werden neben den Angaben über die Mengen und toxischen Eigenschaften der eingebrachten Stoffe vor allem Aussagen über den zeitlichen Verlauf der Konzentrationen in den verschiedenen Kompartimenten der Umwelt benötigt, um die zu erwartenden Verteilungen von Stoffeinträgen mit Hilfe von ökotoxikologischen Daten bewerten zu können [1, 2].

Die umweltrelevanten Fragestellungen nach der Mobilität, der Persistenz oder der Akkumulation einer Substanz in der Umwelt wie z.B.:

- Wohin und mit welcher zeitlichen Verzögerung wandert diese Substanz im Ökosystem?
- Ist eine Abbaurate abschätzbar oder ist der Stoff persistent?
- Besteht die Gefahr einer Akkumulation bei wiederholter Anwendung?

lassen sich durch Experimente und Messungen beantworten. Messungen in realen, komplexen Ökosystemen mit ihren oftmals großen Zeitverzögerungen sind jedoch sehr aufwendig und langwierig.

Ergänzend zu den experimentellen Ansätzen ist es das Ziel dieser Arbeit, mit systemtechnischen Modellbetrachtungen über die Dynamik der Abbau- und Transportvorgänge im Naturhaushalt ebenfalls zu Prognosen über das Verhalten einer Substanz in der Umwelt zu gelangen. Dabei zielt die modellmäßige Betrachtung darauf ab, anhand mit geringem Aufwand zu ermittelnder Parameter eine schnell zu erreichende überschlägige Abschätzung des umweltrelevanten Verhaltens eines Stoffes im Ökosystem zu geben.

Als Lösungsweg bietet sich dabei die Zusammenfassung der allgemeinen Stoffbilanzen für die typischen Grundprozesse an. Die grundlegenden Transport- und Abbaumechanismen werden zu einem einheitlichen Matrizenmodell zusammengefaßt, wobei es von besonderer Bedeutung ist, daß dessen Parameter meßtechnisch deutbar sind. Man kommt so zu einem allgemeingültigen Simulationsansatz in bezug auf das Umweltverhalten einer Substanz in beliebigen Ökosystemen und zur Vorhersage des zeitlichen Verlaufs. Die bewußt auf einfache mathematische Handhabbarkeit schon mit Tischrechnern angelegten Formeln und Modelle lassen erste Aussagen in bezug auf typische Systemeigenschaften wie Mobilität, Persistenz und das Akkumulationspotential einer Substanz in der Umwelt zu. Weiterführende Fragen mit ausgeprägter räumlicher Variabilität (z.B. großräumige Ausbreitungsvorgänge in Luft, Verteilungen im Boden, etc.) müssen in getrennten Ansätzen behandelt werden.

2. Grundsätzliche Vorgehensweise

2.1 Abgrenzung und Strukturierung

Bei dem Versuch, dem Verbleib einer Substanz in der Umwelt nachzuspüren, wird schnell deutlich, wie komplex und teilweise lückenhaft die Fakten über die Ströme des Stoffaustausches und

die sie beherrschenden Gesetzmäßigkeiten sind. Schon das Ökosystem abzugrenzen bereitet Schwierigkeiten. Besonders interessierende Systemelemente wie Boden, Wasser, Luft oder Pflanzen sind verbal zwar schnell definiert, die notwendige Differenzierung und die jeweils spezifischen Mechanismen für den Stoffaustausch sind jedoch nur schwer zu bestimmen.

Unabdingbare Voraussetzung für die modellmäßige Betrachtung der funktionellen Zusammenhänge ist jedoch die Abgrenzung des Problems und die Strukturierung in überschaubare Elemente. Das Gesamtsystem wird dabei in definierte Teilbereiche mit möglichst einheitlichen Bedingungen in den einzelnen Teilbereichen und klaren Wirkungsmechanismen zwischen den Teilbereichen aufgegliedert. Dabei ist es zweckmäßig, die Ökosysteme je nach Fragestellung und Zielsetzung unterschiedlich zu strukturieren. Ein labormäßiges Standardökosystem, bestehend aus abgegrenztem Luftraum, wenigen Pflanzen und dünner Bodenschicht, wird sicherlich anders zu gliedern sein als ein reales System, bei dem die vorhandene Komplexität zur Einführung weiterer Teilsysteme (z.B. Bodenschichten, trophische Ebenen usw.) zwingt.

Wichtig ist jedoch eine Abgrenzung in meßbare Größen, am besten dargestellt durch Strukturdiagramme, aus denen man einen ersten Überblick über die Wechselwirkungen zwischen den Zustandsgrößen gewinnen kann. Eine solche Kompartimentalisierung der Umwelt hat sich als hilfreich für die spätere Berechnung erwiesen. Auch wenn die Umwelt je nach Fragestellung höchst unterschiedlich strukturiert werden muß, so führt die Kompartimentalisierung stets auf einheitliche mathematische Grundlagen. Der Verbleib einer Substanz in beliebigen Ökosystemen wird so durch übergreifende Regeln vorhersagbar. Die wenigen bei der Kompartimentalisierung einzuhaltenden Regeln sind nachfolgend näher betrachtet.

2.2 Eigenschaften eines Kompartiments

Ein Ökosystem wird für Modellbetrachtungen aufgeteilt in eine endliche Zahl von makroskopischen Teilsystemen (Kompartimente), von denen ein jedes homogen oder gut durchmischt ist. Die Kompartimente stehen untereinander in Austausch. Das Kompartiment ist definiert als Menge eines Stoffes, die kinetisch als homogene und abgeschlossene Einheit zu betrachten ist. Bezieht man die Menge auf ein physikalisches Volumen, so kann auch die Konzentration als bezogene Menge das Kompartiment bilden [3]. Grundgleichungen der Kompartimentsysteme sind daher die Stoffbilanzen im betrachteten System.

Kompartimente werden üblicherweise durch Kästchen dargestellt, denen bestimmte Übergangsraten als Pfeile zugeordnet sind. Diese Übergangsraten bestimmen sich aus den Transferkoeffizienten und der Zustandsgröße des Kompartiments und werden in Masse pro Zeiteinheit angegeben. Die Übergangsraten werden in der Regel als linear von der Zustandsgröße (Menge der betrachteten Substanz im Kompartiment) abhängig angenommen. Besonders einfache Modelle lassen sich ableiten, wenn es gelingt, die Umwelt als System weniger homogener Phasen anzusehen (z.B. Luft, Wasser, Boden). Zwingt die Fragestellung dazu, statt solch einfacher Ansätze mit nur wenigen hochaggregierten Kompartimenten eine weitere Unterteilung in Subkompartimente vorzunehmen, so wird die Beschreibung zwar umfangreicher, muß jedoch nicht grundsätzlich geändert werden.

Wichtig für die hier betrachteten Kompartimentalisierungsmodelle bleibt vorläufig die Annahme, daß in jedem Kompartiment eine ungefähr gleichmäßige Verteilung der Substanz mit nur geringen örtlichen Abweichungen vorliegt. Diese notwendige Voraussetzung bestimmt weitgehend die Gliederung des Ökosystems. Aus Gründen der Rechentechnik wird ferner auch angenommen, daß die Austauschmechanismen mit anderen Kompartimenten und die Mechanismen des Abbaus linear sind. Beide zunächst streng erscheinenden Einschränkungen können durch entsprechende Rechentechniken gelockert bzw. vollständig fallengelassen werden. Zunächst sind sie jedoch, insbesondere was die Strukturierung betrifft, so wesentlich, daß sie näher betrachtet werden sollen.

2.2.1 Der Grundsatz der Gleichverteilung

Praktisch besagt der Grundsatz der Gleichverteilung in einem Kompartiment, daß innerhalb des Kompartimentes eine Änderung im chemischen Potential schnell und gleichmäßig im ganzen Kompartiment wirkt, jedenfalls deutlich schneller als ein Austausch über die Kompartimentsgrenzen hinweg. Ein Stoff sollte sich also innerhalb eines Kompartimentes im Gleichgewicht befinden. Für die Konzentration eines Stoffes im Kompartiment bedeutet dies, daß die Menge als Ganzes gesehen sehr wohl zeitlichen Änderungen unterliegen kann. Jedoch sollte jede Konzentrationsänderung innerhalb des Kompartiments hinreichend schnell geschehen, so daß die örtlichen Gradienten innerhalb des Kompartimentes gegenüber den zeitlichen Gradienten des Austausches über die Kompartimentsgrenzen hinweg vernachlässigt werden können.

Für gut durchmischte Kompartimente wie Atmosphäre und Hydrosphäre sind diese Annahmen oft auch bei großen Volumina gegeben. Für nicht durchmischte Kompartimente wie die Pflanzenwelt oder die Pedosphäre mit ihrem immobilien Charakter sind diese Annahmen nicht uneingeschränkt zulässig. Besonders bei immobilien Kompartimenten mit schlechter Durchmischung und mangelnden inneren Ausgleichsvorgängen besteht bei der Zusammenfassung in zu grob gegliederte Kompartimente die Gefahr von unzulässig großen Fehlern. Hier kann Abhilfe durch Unterteilung in weitere Subkompartimente (z.B. Nahrungsketten, Bodenschichten usw.) geschaffen werden, wobei dann jedoch auch die Zahl der benötigten Koeffizienten für die Austausch- bzw. Abbaumechanismen wächst.

2.2.2 Lineare Übertragungsmechanismen

Ähnliches wie für den Grundsatz der Gleichverteilung gilt auch für den Grundsatz linearer Übergangsmechanismen. Ein Austausch mit benachbarten Kompartimenten ist danach nur von der Menge (oder der Konzentration) des betrachteten Stoffes im Kompartiment abhängig. Nichtlineare Beziehungen in der Konzentration, wie z.B. Sättigungseffekte, werden zunächst nicht betrachtet. Das Gebot der Linearität bezieht sich dabei nur auf die Konzentration, nicht auf zusätzliche Einflußgrößen wie Zeit, Temperatur, Feuchtigkeit oder andere die Austauschmechanismen beeinflussende Parameter.

Da die Mehrzahl der für den Stoffaustausch grundlegenden Vorgänge linearer Natur ist, ist diese Forderung nur selten begrenzend. Wirklich nichtlineare Prozesse können ferner auch durch Betrachtung der Abweichungen vom stationären Zustand (Durchschnittswert) linearisiert werden. Insgesamt kommt man mit linearen Ansätzen, insbesondere wenn die mathematischen Untersuchungen eher als erster Ansatz für eine Risikoanalyse denn als Präzisionssimulation zu betrachten sind, erstaunlich weit.

Die Modellbetrachtungen sollen hier in erster Linie zu schnell zu erreichenden Aussagen über den interessierenden Gesichtspunkt des mutmaßlichen Verbleibs einer Substanz in der Umwelt führen, im Sinne einer vorläufigen Abschätzung. Mathematische Feinheiten sind von untergeordneter Bedeutung, die Frage nach der Einfachheit in der mathematischen Behandlung steht im Vordergrund. Die Erfassung kinetischer Vorgänge in der Umwelt durch lineare Kompartimentalisierungsmodelle bietet hierfür klare Vorteile. Kompartimentalisierungsmodelle sind relativ einfach schon mit Tischrechnern zu lösen, sie bieten den Rückgriff auf eine weit entwickelte mathematische Theorie und sind übersichtlich aufgebaut. Die umweltrelevanten Fragestellungen lassen sich übersichtlich beantworten, die typischen Variationen hinsichtlich unterschiedlicher Einbringung, veränderlicher Abbauraten oder unterschiedlicher Transportmechanismen lassen sich problemlos berücksichtigen. Die Bestimmung der Parameter erfolgt durch eindeutige physikalische Gesetzmäßigkeiten.

2.3 Die Gleichungen des Stoffaustausches

Die mathematischen Grundlagen aller Betrachtungen zum Verbleib einer Substanz in der Umwelt sind stets die Massenbilanzen des betrachteten Stoffes in den verschiedenen Kompartimenten des Ökosystems. In einer Massenbilanz müssen alle relevanten Stoffbewegungen wie Diffusion, Transport, Abbau und Eintrag in Beziehung gesetzt werden. Bild 1 zeigt das i-te Kompartiment eines Systems von n Teilsystemen. Zustandsvariable im i-ten Kompartiment ist die Menge des betrachteten Stoffes x_i .

Als Eintrag in das Kompartiment ist ein Materialfluß $u_i(t)$ angenommen, die Rate des Abbaus ist $a_{0i} x_i$. Die Raten des Austausches zwischen dem i-ten und j-ten Kompartiment sind $a_{ij} x_j$ als Gewinn bzw. $-a_{ji} x_i$ als Verlust. Die Vorzeichen der Terme ergeben sich aus den Fließrichtungen. Als Gleichung (Massenbilanz) für das i-te Kompartiment ergibt sich für die Änderung pro Zeiteinheit aus Eintrag, Abbau und Austausch mit allen j ($j \neq i$; $1 \leq j \leq n$) Kompartimenten:

$$\dot{x}_i = u_i + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_{ij} x_j - \sum_{\substack{i=1 \\ i \neq j}}^n a_{ji} x_i - a_{0i} x_i$$

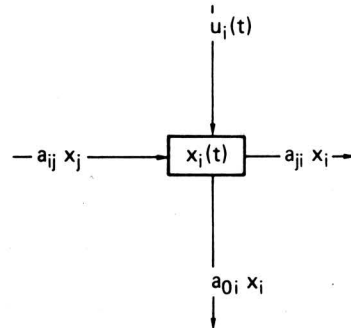


Bild 1. Stoffströme durch ein Kompartiment.

Faßt man die Gleichungen für das gesamte System über alle n Kompartimente i zusammen, so ergibt sich die Matrizen-Differentialgleichung

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A}\underline{X} + \underline{U}$$

mit den Anfangswerten

$$\underline{X}(0) = \underline{X}^0$$

als zentrale Beschreibung für ein lineares Kompartimentmodell. Darin bedeuten \underline{X} und \underline{U} die Spaltenvektoren der Zustandsvariablen bzw. des Eintrages (Anregung):

$$\underline{X} = \begin{bmatrix} x_1(t) \\ \vdots \\ x_n(t) \end{bmatrix}; \quad \underline{U} = \begin{bmatrix} u_1(t) \\ \vdots \\ u_n(t) \end{bmatrix}$$

Der Vektor \underline{X}^0 bezeichnet die gegebenen Anfangswerte. Ohne Einschränkung der Allgemeingültigkeit werden üblicherweise die Startwerte auf 1 normiert (Molenbrüche):

$$\sum_{i=1}^n x_i^0 = 1$$

A ist die zentrale Matrix für den Austausch und den Abbau innerhalb des Gesamtsystems (Systemmatrix). Die Elemente a_{ij} der Matrix A repräsentieren den Transfer des betrachteten Stoffes vom Kompartiment j nach i pro Zeiteinheit und pro Mengeneinheit. Für die Diagonalelemente a_{ii} gilt, daß sie gleich der negativen Summe aller Spaltenelemente minus der Rate des Abbaus a_{0i} sind:

$$a_{ii} = - \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n a_{ji} - a_{0i}$$

Wird die Zerfallsrate a_{0i} gleich Null, so addieren sich das Diagonalelement und die Summe aller Elemente derselben Spalte zu Null (Markov-Matrizen).

Gemäß ihrer Herleitung aus den Stoffbilanzen für alle Kompartimente läßt sich die zentrale Matrix A auch wieder sofort in ihre physikalisch bedeutenden Teile zerlegen, nämlich in die Dispersionsmatrix A_1 , in der nur die Austauschvorgänge der Kompartimente untereinander beschrieben werden, und in die Abbaumatrix A_2 , in der nur die Diagonale mit den Abbauraten besetzt ist:

$$A = A_1 + A_2$$

Dabei ergibt sich die Austauschmatrix zu:

$$A_1 = \begin{bmatrix} -\sum a_{i1} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & -\sum a_{i2} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & -\sum a_{in} \end{bmatrix}$$

und die Abbaumatrix zu:

$$A_2 = \begin{bmatrix} -a_{01} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & -a_{02} & \dots & 0 \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ 0 & 0 & \dots & -a_{0n} \end{bmatrix}$$

3. Verhalten von Kompartimentsystemen

3.1 Strukturelle Eigenschaften der Systemmatrix

Aus der Matrix A läßt sich eine ganze Reihe von grundsätzlichen Aussagen über die Struktur des Ökosystems und seine Funktionen herleiten. Die Matrix A schreibt sich (ohne nähere Ausführung der speziellen Regel für die Diagonalelemente) zu

$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1j} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2j} & \dots & a_{2n} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{i1} & a_{i2} & \dots & a_{ij} & \dots & a_{in} \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nj} & \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$$

So empfängt das i-te Kompartiment

↑
So gibt das j-ste Kompartiment ab

Das Element a_{ij} ist dabei der Koeffizient des Überganges von j nach i. Jede Zeile zeigt in der Matrix an, wie das entsprechende Kompartiment von den anderen Kompartimenten empfängt, während jede Spalte angibt, wie das entsprechende Kompartiment an die anderen abgibt. In der Diagonalen sind die Abbauraten enthalten.

Da die Struktur der Matrix die grundsätzlichen Pfade des Stofftransportes widerspiegelt, bilden sich markante Sonderfälle auch entsprechend ab. Dementsprechend lassen sich auch Aussagen treffen über Matrizen mit besonderen Merkmalen, wie sie gerade bei Ökosystemen immer wieder vorkommen.

3.1.1 Isolierte und schwach gekoppelte Teilsysteme

Läßt sich z.B. eine Matrix entlang der Hauptdiagonale in zwei Teilmatrizen aufteilen, so müssen die Teilsysteme isoliert sein, **Bild 2**. Beide Teilsysteme haben dann nichts miteinander zu tun und können sich nicht beeinflussen.

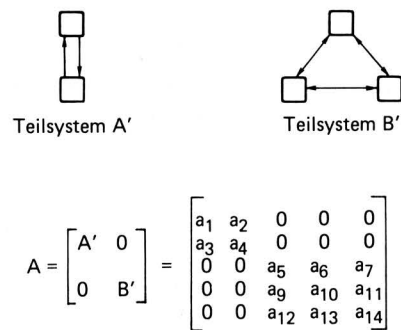


Bild 2. Isolierte Teilsysteme.

Häufiger als dieser getrennt zu behandelnde Fall ist jedoch der Fall einer nur schwachen Koppelung zwischen den Teilsystemen. Beispielsweise soll eine Umweltchemikalie in einem Ökosystem sich verteilen, in nur einem Kompartiment zerfallen, und das Spaltprodukt soll ebenfalls im Ökosystem (mit allerdings anderen Transportmechanismen) beobachtet werden. Der Wirkungsmechanismus und die Matrix einer solchen schwachen Koppelung sind in **Bild 3** dargestellt.

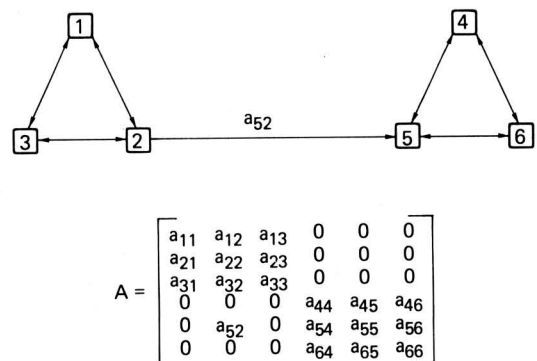
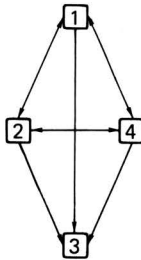


Bild 3. Schwach gekoppelte Teilsysteme.

3.1.2 Strukturelle Persistenz

Hat ein System eine "Senke" dergestalt, daß ein Kompartiment zwar Material empfangen, jedoch keines abgeben kann, **Bild 4**, dann muß die entsprechende Spalte in der Matrix gleich Null sein. Alles verfügbare Material sammelt sich, sofern es nicht vorher schon an anderer Stelle abgebaut wurde, über große Zeiten im hier dargestellten Fall im Kompartiment 3, aus dem es keine Möglichkeit des Entrinnens gibt. Praktisches Beispiel für eine solche Akkumulation ist die Einlagerung bestimmter Pflanzenschutzmittel im Fettgewebe von Tieren.

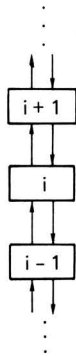


$$A = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & 0 & a_{14} \\ a_{21} & a_{22} & 0 & a_{24} \\ a_{31} & a_{32} & 0 & a_{34} \\ a_{41} & a_{42} & 0 & a_{44} \end{bmatrix}$$

Bild 4. System mit struktureller Persistenz.

3.1.3 Nahrungsketten und Bodenschichten

Interessant sind ferner auch die Systeme, die sich nur mit ihren unmittelbaren Nachbarn austauschen können (Bodenschichten, Nahrungsketten usw.). Solche Kettensysteme, **Bild 5**, sind gekennzeichnet durch eine Tridiagonalmatrix, bei der nur die Hauptdiagonale und die beiden Nebendiagonalen besetzt sind. Der Austausch erfolgt zeitverzögert vom Einbringungsort entlang der vorgegebenen Pfade. Mit Tridiagonalmatrizen können ausgeprägte örtliche Verteilungen nachgebildet werden.

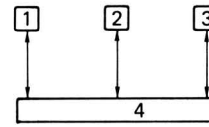


$$A = \begin{bmatrix} -(a_{21}) & a_{12} & 0 & 0 & \dots & 0 \\ a_{21} & -(a_{12}+a_{32}) & a_{23} & 0 & \dots & 0 \\ 0 & a_{32} & -(a_{23}+a_{43}) & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & a_{43} & \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & a_{n-1,n} & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & a_{n,n-1} & a_{nn} \end{bmatrix}$$

Bild 5. Kettensystem.

3.1.4 Gemeinsame Austauschmedien

Häufig ist auch der Fall, daß verschiedene Kompartimente sich nur über einen gemeinsamen Pool austauschen (z.B. Wasser als Austausch- und Transportmedium zwischen den Bodenschichten). Das Blockschaltbild sowie die charakteristische Struktur der Matrix sind in **Bild 6** dargestellt. Diese Matrixform taucht häufig auch bei Untersuchungen in der Pharmakologie auf. Die einzelnen Kompartimente sind dort die Organe, der gemeinsame Pool ist das universelle Transportmedium Blut.

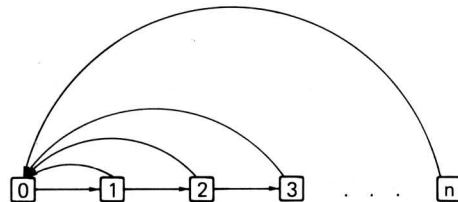


$$\begin{bmatrix} a_{11} & 0 & 0 & a_{41} \\ 0 & a_{22} & 0 & a_{42} \\ 0 & 0 & a_{33} & a_{43} \\ a_{14} & a_{24} & a_{34} & a_{44} \end{bmatrix}$$

Bild 6. System mit gemeinsamem Austauschmedium.

3.1.5 Populationsmatrizen

In **Bild 7** ist abschließend auch die Entwicklung einer Population dargestellt. Als Kompartiment ist hier die Anzahl der Individuen pro Altersklasse definiert. Die Reproduktionsraten f_i geben die Geburtswahrscheinlichkeit, in den Überlebensraten s_i spiegeln sich die Sterbewahrscheinlichkeiten wider. In der Matrix sind nur die erste Zeile und die Subdiagonale besetzt.



$$A = \begin{bmatrix} f_0 & f_1 & f_2 & \dots & f_n \\ s_0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & s_1 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & s_2 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & s_{n-1} & 0 \end{bmatrix}$$

Bild 7. Reproduktionssystem.

3.2 Dynamische Eigenschaften und Lösungsverfahren

Die grundlegenden Massenbilanzen für die Kompartimentalisierung und die Beschreibung des Verbleibs einer Substanz in der Umwelt lassen sich, wie oben gezeigt, in einer Matrix-Differentialgleichung zusammenfassen. Diese Gleichungsform gilt für alle Ökosysteme. Als Verfahren für die Lösung des Kompartimentproblems bieten sich die Entwicklung nach Eigenwerten und die Entwicklung in eine Potenzreihe an. Auf ein numerisches Verfahren zur Lösung des Problems mit Tischcomputern wird kurz eingegangen.

3.2.1 Entwicklung nach Eigenwerten

Die allgemeine Gleichung

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A}\underline{X} + \underline{U}$$

zerfällt in den homogenen Teil (ohne Eintrag von außen) und den inhomogenen Teil der Lösung. Der homogene Teil

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A}\underline{X}$$

hat dabei eine zentrale Bedeutung, unter anderem weil ein einmaliger Eintrag in das System mathematisch gleich dem Setzen der entsprechenden Anfangswerte \underline{X}^0 ist. Der homogene Teil hat als Lösung [3, 4]:

$$\begin{aligned} \underline{X}(t) &= \sum_{i=1}^n c_i \underline{Y}_i e^{\lambda_i t} \\ &= c_1 \underline{Y}_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 \underline{Y}_2 e^{\lambda_2 t} + \dots + c_n \underline{Y}_n e^{\lambda_n t}. \end{aligned}$$

Die Lösung des Kompartimentproblems läßt sich also als Summe von Exponentialfunktionen darstellen. Die in der Praxis häufig gewählt halblogarithmische Darstellung über der Zeit, bei der die zeichnerische Lösung Geraden ergibt, findet hier ihre Berechtigung.

Die Eigenwerte λ_i berechnen sich aus der Determinante (charakteristisches Polynom):

$$|A - \lambda I| = 0.$$

Die Eigenwerte λ_i ($i = 1, \dots, n$) sind negativ, sofern in der Matrix A alle Elemente $a_{ij} \geq 0$, was bei Kompartimentmatrizen der Fall ist (Übergangsraten sind stets positiv oder Null). Den Eigenwerten λ_i sind n Eigenvektoren \underline{Y}_i zugeordnet, die die Gleichung

$$A \underline{Y}_i = \lambda_i \underline{Y}_i$$

erfüllen. Die Konstanten c_i schließlich werden so gewählt, daß zur Zeit $t = 0$ alle Anfangswerte \underline{X}^0 erfüllt werden:

$$\underline{X}^0 = c_1 \underline{Y}_1 + \dots + c_n \underline{Y}_n.$$

Die Lösung des Systems läßt sich also darstellen als Summe von abklingenden e -Funktionen. Aus der Matrix A lassen sich die Eigenwerte und Eigenvektoren bestimmen. Bei gegebenen Anfangswerten oder nach erfolgtem Eintrag bestimmen im homogenen Fall nur die Eigenwerte und Eigenvektoren das Verhalten des Systems. Aus der Entwicklung nach Eigenwerten ergibt sich außerdem sofort, daß alle Zustandsvariablen $x_i(t)$ stets größer oder gleich Null sein müssen (keine negativen Massen). Bei negativen Eigenwerten (kein Eigenwert gleich Null) verschwinden ferner alle Zustandsvariablen mit Sicherheit bei großen Zeiten.

Die vollständige inhomogene Gleichung

$$\dot{\underline{X}} = \underline{A}\underline{X} + \underline{U},$$

die wichtig für Betrachtungen bei speziellen Anwendungsszenarien ist, hat als Lösung den homogenen Teil plus eine partikuläre Lösung für die Immission. Um eine solche zu finden, setzt man die allgemeine Lösung des homogenen Systems in das inhomogene System ein.

3.2.2 Entwicklung in eine Potenzreihe

Ebenso wie insbesondere für theoretische Aussagen die Entwicklung der Lösung nach Eigenwerten wesentlich ist, ist die Entwicklung der Lösung in eine Potenzreihe für die praktische Berechnung von Vorteil.

Die allgemeine Lösung der vollständigen Matrix-Differentialgleichung ist in vielen einschlägigen Büchern, insbesondere der Regelungstechnik, ausführlich abgeleitet, so z.B. in [4]. Sie lautet mit homogenem und inhomogenem Teil:

$$\underline{X}(t) = \int_0^t e^{A(t-\tau)} \underline{U}(\tau) d\tau + e^{At} \underline{X}^0.$$

Die Lösung setzt sich aus zwei Termen additiv zusammen. Der erste Term gibt die Abhängigkeit vom Eingangsvektor \underline{U} an, der zweite Term die Abhängigkeit von den Anfangswerten \underline{X}^0 . Auch an dieser Lösung ist das allgemein geltende Superpositionsprinzip linearer Gleichungen ersichtlich. Es besagt z.B. in diesem Fall, daß unabhängig von der Vergangenheit die Verteilung einer Substanz in der Umwelt nach erneuter Applikation einfach so berechnet wird, daß auf die bisher erreichten Werte die neue Applikation aufaddiert wird und mit den sich so ergebenden neuen Startwerten weitergerechnet wird.

Im Falle einer konstanten Matrix A sowie bei konstantem Eintrag in die Kompartimente vereinfacht sich die allgemeine Lösung zu:

$$\underline{X}(t) = e^{At} \underline{X}^0 + A^{-1}(e^{At} - I) \underline{U}.$$

Daraus ergibt sich für einmaligen Eintrag (nur Startwerte)

$$\underline{X}(t) = e^{At} \underline{X}^0$$

und für konstanten Eintrag (zeitlich gleichförmiges Eintragen):

$$\underline{X}(t) = A^{-1}(e^{At} - I) \underline{U}.$$

Für große Zeiten ($t \rightarrow \infty$) vereinfacht sich die Lösung weiterhin zu:

$$\underline{X}(t) = A^{-1} \underline{U}.$$

In den allgemeinen Lösungen ist die Matrix-Exponentialfunktion e^{At} dabei definiert als Reihenentwicklung analog dem skalaren Fall

$$e^{At} = I + A \frac{t}{1!} + A^2 \frac{t^2}{2!} + \dots = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(At)^i}{i!},$$

wobei I die Einheitsmatrix ist. Die Exponentialfunktion wird auch abgekürzt mit

$$\Phi(t) = e^{At}$$

und heißt Überführungs- oder Transitionsmatrix. Sie hat eine zentrale Bedeutung für das Verhalten des Systems. Mit Hilfe dieser Matrix läßt sich eine ganze Reihe nützlicher Abschätzungen vornehmen. Zwar ist man zur genauen Berechnung der Transitionsmatrix und damit des zukünftigen zeitlichen Verhaltens des Systems im allgemeinen auf Rechner angewiesen, doch lohnt sich der erhöhte Anfangsaufwand bei numerischen Abschätzungen.

3.2.3 Verknüpfungen zwischen den Lösungsverfahren

Von Bedeutung für spätere Rechenverfahren sind Betrachtungen über Zusammenhänge zwischen den beiden Lösungswegen. Per Definition ist als Jordan-Matrix eine Diagonalmatrix bezeichnet, deren Elemente die Eigenwerte einer ähnlichen Matrix A sind.

$$J = \begin{bmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 & \dots & 0 \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ \cdot & & & & \cdot \\ 0 & & & & \lambda_n \end{bmatrix}$$

(Der Fall mehrfacher Eigenwerte wird hier der Übersichtlichkeit halber nicht behandelt.) Da jede quadratische Matrix A durch geeignete Transformation auf eine Jordan-Matrix überführt werden kann, in der die Eigenwerte direkt erkennbar sind,

$$A = T J T^{-1}$$

$$J = T^{-1} A T$$

gilt es, die Transformationsmatrix T zu bestimmen.

Die Matrix T gewinnt man aus der charakteristischen Gleichung:

$$AT - TJ = 0.$$

Die gesuchten Spaltenvektoren \underline{T}_i ergeben sich also aus

$$A \underline{T}_i = \underline{T}_i \lambda_i$$

und sind gleich den i-ten Eigenvektoren von A. Die Transformationsmatrix T besteht aus den Eigenvektoren von A als den jeweiligen Spaltenvektoren $\underline{T}_i = \underline{Y}_i$. Für jede ähnliche Matrix gilt, daß auch ihre Fundamentalmatrizen ähnlich sind

$$e^{At} = e^{T^{-1} J T t} = T^{-1} e^{Jt} T,$$

womit der Zusammenhang zwischen Potenzreihenentwicklung und Entwicklung nach Eigenwerten aufgezeigt ist.

3.2.4 Lösungsalgorithmus

Für praktische Lösungsprogramme wird meist der direkte Weg über die Reihenentwicklung bevorzugt. In der Potenzreihe

$$e^{At} = I + At + \frac{At^2}{2!} + \dots$$

ergibt sich das n-te Glied aus dem vorhergehenden Glied nach der Rekursionsformel

$$\frac{(At)^n}{n!} = \frac{(At)^{n-1}}{(n-1)!} \cdot \frac{At}{n}$$

und kann so einfach berechnet werden. Jedoch kann die numerische Auswertung der Potenzreihenentwicklung bei schlechter Konvergenz zu großen Rechenzeiten oder großen Rechenfehlern führen. Fehlerschranken für die Reihenentwicklung sind in [5] angegeben. Für den Zeitschritt sollte eingehalten werden:

$$t \leq \frac{10^4 k!}{\|At\|^{k-1}}.$$

Ein Algorithmus für die praktische Berechnung ist in [4] abgeleitet. Die richtige Schrittweite wird hier automatisch erzeugt.

4. Bewertungsmaßstäbe für das Verhalten eines Stoffes in der Umwelt

4.1 Wirkungsmaße

Die Belastung von Mensch oder Umwelt folgt aus der Toxizität eines Stoffes (ausgedrückt durch Maßzahlen wie z.B. MAK-Wert, LD50, no-effect level usw.) sowie der Menge und der Wirkungs-dauer des Stoffes im betrachteten Kompartiment. Die Menge des Stoffes in einem Kompartiment ergibt sich aus der Gesamtmenge des in die Umwelt eingebrachten Stoffes und den Mechanismen des Austausches und des Abbaues, welche für die aktuelle Menge des Stoffes im interessierenden Kompartiment und ihren zeitlichen Verlauf verantwortlich sind. Sämtliche Transport- und Abbaumechanismen sind in der Systemmatrix A zusammengefaßt. Es gilt, aus den Koeffizienten der Systemmatrix umweltrelevante Maßstäbe abzuleiten, um charakteristische Kennzahlen für das mögliche Gefährdungspotential einer Substanz unabhängig von der eingebrachten Gesamtmenge aufzuzeigen. Die Kennzahlen

sollen Aussagen ermöglichen über Wirkungs-dauer und Wirkungs-höhe eines Stoffes in einem Kompartiment oder dem Gesamtsystem sowie über seine Verteilung und sein Abbauverhalten.

4.1.1 Zeit-Dosis-Integral

Ist $x_i(t)$ die Menge des Stoffes im i-ten Kompartiment, so ist unabhängig von der Art der Dosierung das Integral

$$m_i(t) = \int_0^t x_i(\tau) d\tau$$

ein Maß für die mittlere Menge dieses Stoffes im Kompartiment während der Zeitspanne t. Das Maß m_i beschreibt die für die Wirkung charakteristische Fläche aus Zeit und Menge eines Stoffes (Zeit-Dosis-Integral) im Kompartiment i. Die physiologische Wirksamkeit wird in chronischen Fällen bestimmt mit dem Produkt aus Dosis und Einwirkungszeit.

Das Produkt aus Gesamtdosis und Wirkungs-dauer eines Stoffes wird, bezogen auf die eingebrachte Gesamtmenge des Stoffes zu Beginn der Betrachtungen, zu:

$$W = \frac{\int_0^\infty \underline{X}(t) dt}{\sum_i x_i(0)}.$$

Der Ausdruck wird auch als bezogenes Zeit-Dosis-Integral bezeichnet. Er beschreibt das Produkt aus Zeit und Anteil eines Stoffes in einem Kompartiment [6].

4.1.2 Wirkungszeit

Zur Kennzeichnung der Wirkung einer Substanz muß man sich auf die einmal in die Umwelt eingebrachte Menge beschränken. Nach der allgemeinen Lösung des Kompartimentproblems ergibt sich in Abwesenheit weiterer Einträge die Lösung des homogenen Systems bei gegebenen Anfangswerten zu:

$$\underline{X}(t) = e^{At} \underline{X}(0).$$

Setzt man in die Gleichung für das bezogene Zeit-Dosis-Integral die homogene Lösung ein, integriert und bezieht auf die Anfangsmenge 1 (Molenbrüche), so erhält man:

$$W = \frac{\int_0^\infty e^{At} \underline{X}^0 dt}{1} = A^{-1} \underline{X}(0).$$

Durch Summation über alle Kompartimente i erhält man für das Gesamtsystem die systemische Wirkungszeit der Substanz, die ursprünglich im Kompartiment j eingesetzt war:

$$\tau_j = \sum_i (A^{-1})_{ij}$$

Die inverse Matrix hat aber auch noch eine weitere Bedeutung. Bei zeitlich konstanter Belastung ergibt sich aus der allgemeinen Lösung für große Zeiten

$$\underline{X}(\infty) = A^{-1} \underline{U},$$

d.h. die inverse Matrix gibt auch an, wie bei konstanter Immission jedes Einzelkompartiment im stationären Zustand belastet würde, d.h. welchem Endzustand das System bei konstanter Immission zustrebt.

Die wichtige inverse Matrix A^{-1} der mittleren Wirkungszeiten existiert jedoch nur dann, wenn die Ausgangsmatrix A keine geschlossenen Teilsysteme (Senken) hat, d.h. wenn von jedem Kompartiment aus auch auf Umwegen wenigstens ein Kompartiment mit Ausgang (Abbau) zu erreichen ist. Anders ausgedrückt: für jeden Anfangszustand \underline{X}^0 muß gelten, daß in unendlicher Zeit die Men-

gen x_i in jedem Kompartiment gegen Null gehen, d.h. alle Eigenwerte negativ sind

$$\underline{X}(\infty) = 0 \text{ oder } \lambda_i < 0 \text{ (} i = 1, \dots, n \text{)}.$$

4.1.3 Verweilzeit

Von der Wirkungszeit τ ist die durchschnittliche Verweilzeit t zu unterscheiden. Diese ergibt sich aus dem Verhältnis von bewerteter zu unbewerteter Menge [6, 7]:

$$\bar{t}_i = \frac{\int t x_i(t) dt}{\int x_i(t) dt} = \frac{\int t e^{+At} X(0) dt}{\int x_i(t) dt} = \frac{A^{-2} X(0)}{\tau_i}$$

Wirkungszeit und Verweilzeit haben unterschiedliche physikalische Bedeutung. Verdoppelt sich z.B. die Menge des Stoffes $x_i(t)$ im Kompartiment i , so ist die Wirkungszeit τ_i auch verdoppelt, die durchschnittliche Verweilzeit t_i jedoch unverändert. Wirkungszeit und Verweilzeit bestimmen beide das Verhalten des Systems nach anfänglicher Belastung. Die Verweilzeiten t_i haben die physikalische Interpretation, daß sie die Durchschnittszeit im Kompartiment i bezeichnen, die eine kleine Menge (ein Molekül) einer Substanz, die zu Beginn der Betrachtungen im Kompartiment j war, im i -ten Kompartiment verbringt.

4.1.4 Relaxationszeit

Die Lösung für das zeitliche Verhalten der Substanz in den Kompartimenten läßt sich auch als Summe von Exponentialfunktionen darstellen:

$$x_i(t) = \sum_{j=1}^n a_{ij} e^{-t/\xi_j}$$

Die ξ_j heißen Relaxationszeiten (gleich Halbwertszeiten, wenn zwischen den Kompartimenten kein Austausch besteht). Die Relaxationszeiten sind mit den Wirkungszeiten verknüpft

$$\tau_i = \sum_{j=1}^n a_{ij} \xi_j$$

was man durch Einsetzen der Summe der Exponentialfunktionen in das τ -bestimmende Integral beweist.

Wegen der Entwicklung der Lösung nach Eigenwerten ist

$$a_{ij} = Z_j X_i^0$$

und

$$Z_j = \frac{\sum_{k \neq j} (\lambda_k I - A)}{\sum_{k \neq j} (\lambda_k - \lambda_j)}$$

Somit berechnen sich die Relaxationszeiten aus den Eigenwerten zu

$$\xi_j = -\lambda_j^{-1}$$

4.1.5 Auswaschungsgrad

Mit Clearance wird in der Pharmakologie ein Teilvolumen bezeichnet, welches pro Zeiteinheit vollständig von einem Stoff gereinigt wird. Für Kompartimentbetrachtungen ist statt des pharmakokinetischen Begriffes Clearance besser die ähnlich definierte Auswaschfunktion geeignet. Für die Gesamtmenge eines Stoffes im System als Summe aller Teilmengen in den Kompartimenten gilt

$$g(t) = \sum_{i=1}^n x_i(t) = c_1 \left(\sum_{i=1}^n y_{i1} \right) e^{\lambda_1 t} + \dots + c_n \left(\sum_{i=1}^n y_{in} \right) e^{\lambda_n t}$$

mit y_{ij} als i -te Komponente des Eigenvektors Y_j . Die Auswaschfunktion ist bei normierten Anfangsbedingungen definiert als $1 - g(t)$. Für die Darstellung mit Elementen der Systemmatrix ergibt sich durch Einsetzen [8] als Summe über alle Zeilen

$$g(t) = \sum e^{At} A^{-1} \underline{U}$$

bei konstanter Einwirkung oder

$$g(t) = \sum e^{At} \underline{X}^0$$

bei gegebenen Anfangswerten als Auswaschungsgrad zur bestimmten Zeit t .

4.2 Akkumulationsmaße

Von besonderem Interesse bei der Anwendung von Umweltchemikalien ist, ob durch Zusammentreffen auch ungünstiger Umstände es zu einer unerwünschten Anreicherung eines Stoffes im Ökosystem kommen kann. Anreicherungen können hervorgerufen werden z.B. durch wiederholte Anwendungen, niedrige Abbauraten, Akkumulationen innerhalb einer Nahrungskette, ungünstige Transportmechanismen oder beliebige Kombinationen dieser Faktoren.

Die Frage der Akkumulation einer Substanz an einem bestimmten Ort im Ökosystem ist eng verwandt mit der Frage nach der Stabilität dieses Systems im regelungstechnischen Sinn und wird von daher auch betrachtet.

4.2.1 Definition der Stabilität

Unter Stabilität eines Systems versteht man die Eigenschaft, daß das System nach beliebiger Störung in endlicher Zeit zur Ruhelage zurückkehrt. Mathematisch bedeutet dies, daß das autonome System

$$\underline{X} = A \underline{X}$$

mit der Lösung

$$x_i(t) = \sum_{j=1}^n c_{ij} e^{\lambda_j t}$$

dann und nur dann stabil ist, wenn alle Eigenwerte λ_j negativ sind. Die Eigenwerte λ_j der Matrix A bestimmt man aus der charakteristischen Gleichung

$$|A - \lambda I| = 0$$

Das sich aus der charakteristischen Gleichung ergebende Polynom ist vom n -ten Grad in λ :

$$b_0 \lambda^n + b_1 \lambda^{n-1} + b_2 \lambda^{n-2} + \dots + b_{n-1} \lambda + b_n = 0$$

Die b_i sind dabei Funktionen der Elemente der Matrix A . Das Polynom bestimmt alle Eigenwerte. Die λ_i sind reell oder konjugiert komplex. Grundsätzlich sind die Realteile der Eigenwerte bei Kompartimentmodellen negativ, so daß in der Zahlenebene die Eigenwerte sich nur auf den linken Teil der Zahlenebene beschränken.

4.2.2 Relative Stabilität und Grad der Persistenz

Kompartimentsysteme können also aufgrund ihrer Eigenschaften im klassischen Sinne nicht instabil sein. Für praktische Fragen der Akkumulation interessiert aber nicht so sehr die absolute als vielmehr die relative Stabilität. Hier wird danach gefragt, wie schnell ein einmal eingebrachter Stoff aus einem Ökosystem wieder verschwindet (Persistenz), bzw. ob es durch wiederholte Anwendungen oder Verstärkungen innerhalb einer Nahrungskette zu unerwünscht hohen Konzentrationen (Akkumulation) kommen kann.

Dazu ist der Stabilitätsrand (Grad der Persistenz) zu bestimmen. Der Stabilitätsrand gibt an, wie negativ die Eigenwerte zumindest sind und damit, wie schnell eine Substanz aus dem Ökosystem zumindest verschwindet. Ist ein Stabilitätsrand a vorgegeben (z.B. in Form einer mindestens zu erreichenden Halbwertszeit), so kann man mit dem gewünschten Stabilitätsrand die Eigenwerte transformieren

$$\lambda = \lambda^* - a$$

und so direkt oder indirekt aus der charakteristischen Gleichung

$$|(\lambda^* - a) I - A| = 0$$

ableiten, ob in einem gegebenen Ökosystem bei gegebenen Stoffeigenschaften (also bekannter Matrix A) die geforderten Abbauraten eingehalten werden.

Von praktischem Interesse ist auch die Frage, wie sich die Eigenwerte verändern, wenn an der Ausgangsmatrix A Änderungen (z.B. bei variablen Umweltbedingungen) vorgenommen werden. Die Verschiebung der Eigenwerte berechnet sich nach [9, 10] bei kleineren Änderungen zu

$$d\lambda_i = \frac{\text{adj}(\lambda_i I - A) * \Delta A}{\text{adj}(\lambda_i I - A) * I}$$

wobei mit $\text{adj}(\)$ die adjungierte Matrix und mit dem Operator $*$ die Bildung der Spur der Matrizen bezeichnet ist.

4.2.3 Akkumulation bei wiederholter Anwendung

Durch wiederholte Anwendung einer Umweltchemikalie kann es zur Anhäufung der Substanz in einem oder mehreren Kompartimenten kommen. Dabei gibt es zwei Grenzfälle für die Anwendungsmuster: die gleichmäßige Immission durch jahrelangen fortlaufenden Betrieb (z.B. Industrie, Verkehr) oder die einmalige, aber jährlich wiederkehrende impulsförmige Belastung (z.B. Spritzen von Pflanzenschutzmitteln).

Bei gleichmäßiger Dauerbelastung ergibt sich als Lösung

$$\underline{X}(t) = A^{-1} (e^{At} - I) \underline{U}$$

und damit für große Zeiten ($t \rightarrow \infty$)

$$\underline{X}(\infty) = -A^{-1} \underline{U}$$

Die inverse Matrix A^{-1} bezeichnet also auch das Akkumulationspotential im Ökosystem, die Konzentrationen, die sich bei dauernder Belastung einstellen. Die Endbelastung errechnet sich aus der inversen Matrix und den Dauerimmissionen \underline{U} .

Gerade bei Pflanzenschutzmitteln muß man mit wiederholter Anwendung im jahreszeitlichen Rhythmus rechnen. Die Abschätzung des Akkumulationspotentials erfolgt hier über die Analyse der anregenden Impulsreihe. Denn in den hier betrachteten Kompartimentsystemen sind die sich einstellenden Massenverteilungen Summen von Exponentialfunktionen. Für Akkumulationsbetrachtungen interessiert in der Regel nur der jeweils größte Eigenwert λ der Lösung, der für das langsamste Abklingen der Umweltkonzentration verantwortlich ist. Das sich so ergebende Verzögerungsglied erster Ordnung ($T_1 = 1/\lambda$)

$$F(p) = \frac{1}{T_1 p + 1}$$

als ungünstigste Näherung für den Abklingprozeß im Ökosystem hat als Antwort auf einen einmaligen Impuls mit der Fläche T die Lösung

$$x(t) = T\lambda e^{T\lambda t}$$

Bei Anregung durch eine Impulsreihe (wiederholte Anwendung) mit dem Impulsabstand 1 (Normierung der Zeitkonstanten) ergibt sich für den kritischen Fall der oberen Hüllkurve, **Bild 8**, bei ν -maliger Applikation nach [11]

$$x(\nu) = T\lambda \frac{1 - e^{-(\nu+1)T\lambda}}{1 - e^{-T\lambda}}$$

Bei Umweltfragen interessiert die im ungünstigsten Fall bei unendlicher Wiederholung erreichbare Konzentration

$$x^{\text{Grenz}} = T\lambda / (1 - e^{-T\lambda})$$

Ist der Wiederholzeitraum T stets größer als die Systemkonstante T_1 (Abklingzeit), so kann es zu keinen wesentlichen Akkumulationen kommen.

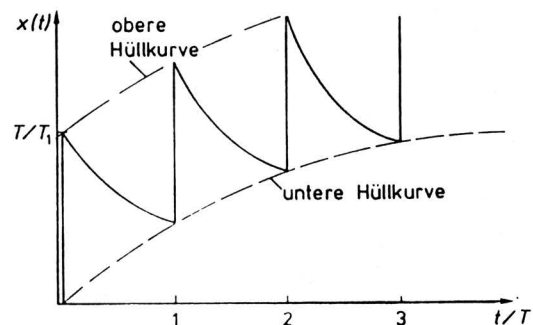


Bild 8. Grenzwerte bei wiederholter Applikation.

4.2.4 Akkumulation in der Nahrungskette

Neben der horizontalen Akkumulation durch wiederholte Anwendung tritt in der Natur auch häufig die vertikale Akkumulation in einer Nahrungskette auf. Dabei kann die Akkumulation sowohl auf eine Population als Ganzes als auch auf das Einzelindividuum bezogen werden. Waren im Ökosystem die Stofftransporte bisher das einzige Charakteristikum zur Berechnung der Verteilung einer Substanz, so kommen jetzt zu den Materialbilanzen auch die Bilanzen der Populationsdynamik hinzu. Die Populationsbilanzen bestimmen Wachstum, Altersstruktur und gegenseitige Beeinflussung innerhalb des durch Populationszahlen charakterisierten Ökosystems. Im einfachsten Fall wird dabei die Ansammlung einer Fremdschubstanz in einer höheren trophischen Ebene durch Verstärkungsfaktoren V gekennzeichnet. Solche Anreicherungen geschehen, wenn z.B. ein Räuberindividuum im Durchschnitt sich von einem Mehrfachen an Beuteindividuen im Laufe eines Lebens ernährt und die Beuteindividuen mit einer nur schwer abbaubaren Fremdschubstanz beladen sind. Nach [12] lassen sich dabei durch wiederholte Anreicherung in der höchsten trophischen Ebene Überhöhungen von bis zu einer Million feststellen (aquatische Ökosysteme).

Akkumulationen in Nahrungsketten hängen also stets von den Populationsbeziehungen ab, die im vorliegenden Fall die Rolle der Transportprozesse übernehmen. Es besteht jedoch gegenüber den Austauschprozessen in Boden, Wasser, Luft oder Pflanze der große Unterschied, daß hier Überhöhungen durch aktive Transportprozesse (Fressen) auftreten können. Die Populationsbeziehungen sind ähnlich nachbildbar wie die hier betrachteten Abbau- und Austauschprozesse in der Umwelt [13] und müssen für jede speziell betrachtete Nahrungskette getrennt bilanziert werden.

4.3 Elastizitätsmaße

4.3.1 Empfindlichkeitsanalyse bei schwankenden Parametern

Für die Kompartimentmodelle des Stoffaustausches in Ökosystemen gilt in der Regel, daß die Parameter des Austauschs und Abbaus, welche in der Matrix A das Übergangsverhalten des Systems bestimmen, je nach gegebenen Umständen Schwankungen unterworfen sein können. Schwankungen ergeben sich z.B. aus wechselnden Temperatur- und Umweltbedingungen im jahreszeitlichen Ablauf oder wegen anderer unterschiedlicher physikalischer Gegebenheiten. Schwankungen müssen auch bei ungenauer Kenntnis der Parameter in Betracht gezogen werden. Es interessiert deshalb die Aussage, welchen Einfluß Parameteränderungen auf den zeitlichen Verlauf der Stoffgehalte haben, insbesondere ob schon bei kleinen Abweichungen große Verschiebungen im Systemverhalten zu erwarten sind. Solche Aussagen werden durch eine Empfindlichkeitsanalyse möglich.

Die mathematische Präzisierung geht wieder von der grundlegenden Gleichung

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathbf{A}\mathbf{X} + \mathbf{U}$$

aus. Ein Parameter a_{ij} der Matrix A unterliege kleinen Abweichungen ($a_{ij}^* = a_{ij} + \Delta a_{ij}$). Der Fehler bei Parameterschwankungen in a ist die Differenz beider Systemantworten:

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{X}(t, a) - \mathbf{X}(t, a + \Delta a).$$

Eine Differenzenbildung bei kleinen Abweichungen ist jedoch mühsam und fehleranfällig. Eine erste Näherung ergibt sich auch durch die Entwicklung nach einer Taylor-Reihe. Für r schwankende Parameter a_j kann man ansetzen

$$\Delta \mathbf{X} \approx \sum_{j=1}^r \frac{\partial \mathbf{X}(t)}{\partial a_j} \delta a_j$$

oder für eine Einzelvariable ausführlich

$$\delta x_k(t) = \frac{\partial x_k(t)}{\partial a_{ij}} \delta a_{ij}.$$

Die Funktion

$$\frac{\partial \mathbf{X}}{\partial a_{ij}} = \mathbf{V}_{ij}$$

nennt man Empfindlichkeitsfunktion. Sie beschreibt die parameterbedingte Abweichung des Systems bei kleinen Änderungen

$$\Delta \mathbf{X} = \mathbf{V} \Delta a.$$

Zur Berechnung der Empfindlichkeitsfunktionen gibt es verschiedene Wege. Nach dem direkten Weg ergeben sich die Empfindlichkeitsfunktionen V aus dem Originalsystem durch Differenzieren nach der Kettenregel

$$\frac{d\dot{\mathbf{X}}}{da_{ij}} = \mathbf{A} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial a_{ij}} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial a_{ij}} \mathbf{X}$$

oder

$$\mathbf{V}_{ij} = \mathbf{A} \mathbf{V}_{ij} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial a_j} \mathbf{X}; \quad \mathbf{V}_{ij}^0 = 0,$$

wobei \mathbf{V}_{ij} der Vektor der Empfindlichkeitsfunktionen nach dem Parameter a_{ij} und die Anfangsbedingungen \mathbf{V}_{ij}^0 stets gleich Null sind [14].

Die Empfindlichkeitsgleichungen sind also lineare Gleichungen, deren homogener Teil dem Originalsystem entspricht. Originalgleichungen und Empfindlichkeitsgleichungen lassen sich so zu einem System von Differentialgleichungen zusammenfassen

$$\begin{bmatrix} \dot{\mathbf{X}} \\ \dot{\mathbf{V}}_{ij} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{A} & 0 \\ \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial a_{ij}} & \mathbf{A} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{X} \\ \mathbf{V}_{ij} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathbf{U} \\ 0 \end{bmatrix}$$

Die Teilmatrix $\partial A / \partial a_{ij}$ ist dabei die Ableitung der Systemmatrix nach dem interessierenden Parameter a_{ij} . Sie ist ebenfalls eine quadratische Matrix mit den Elementen

$$\left(\frac{\partial A}{\partial a_{ij}} \right)_{k,m} = \begin{cases} 1 & \text{für } k = i; \quad m = j \\ -1 & \text{für } k = j; \quad m = j \\ 0 & \text{in allen anderen Fällen.} \end{cases}$$

Bei Parametervariationen nur in der Verlustrate (a_{ij}) einer Matrix bedeutet dies, daß außer mit -1 am angegebenen Platz in der Diagonale die Empfindlichkeitsmatrix sonst nur mit Nullen besetzt ist.

Neben dem direkten Weg gibt es auch den analytisch interessanten indirekten Weg zur Berechnung der Empfindlichkeitsfunktionen. Er führt über die Bestimmung der Eigenwerte und Eigenvektoren [15].

Wenn \mathbf{Y}_j und λ_j der j-ste Eigenvektor bzw. Eigenwert der Matrix A sind, so gilt per Definition:

$$\mathbf{A} \mathbf{Y}_j = \lambda_j \mathbf{Y}_j.$$

Mit $\mathbf{T}_{ij} = \mathbf{Y}_{ij}$ und als Diagonalmatrix $\Lambda_{ii} = \lambda_i$ (sonst Null) wird daraus die Ähnlichkeitsbeziehung

$$\mathbf{A} \mathbf{T} = \mathbf{T} \Lambda$$

oder

$$\mathbf{T}^{-1} \mathbf{A} \mathbf{T} = \Lambda.$$

Die Standardlösung des Systems als Entwicklung nach Eigenwerten ist

$$x_i(t) = \sum_{j,k=1}^n y_{ij} e^{\lambda_j t} T_{jk}^{-1} x_k(0) + \int_0^t e^{-\lambda_i \tau} T_{jk}^{-1} u_k(\tau) d\tau,$$

wobei T_{jk}^{-1} das entsprechende Element der inversen Matrix von T bedeutet.

4.3.2 Berechnung der ungünstigsten Grenzwerte

Die Parameter der Systemmatrix werden oftmals nur im groben Rahmen abgeschätzt. Denn zum einen müssen in einem Parameter oftmals eine Vielzahl von differenzierten Gegebenheiten vereinigt werden, was z.B. bei örtlich stark unterschiedlichen Verhältnissen zu großen Schwankungen führen kann. Zum anderen ist der Austausch mit der Umwelt nicht nur von der Konzentration, sondern auch sehr stark von weiteren unabhängigen Variablen wie z.B. der biologischen Aktivität, Temperatur, Feuchte, pH-Wert usw. abhängig oder noch nicht erforscht. Bei den Parametern im Kompartimentmodell muß man deshalb mit Variationsbreiten rechnen. Es ist zu fragen, wie sich solche beliebigen Parameterabweichungen im ungünstigsten Fall auf die interessierenden Maße der Risikoanalyse auswirken.

Es sei angenommen, daß im Kompartimentmodell

$$\dot{\mathbf{X}} = \mathbf{A}\mathbf{X} + \mathbf{U}$$

die Parameter a_{ij} und die Einträge u_i sehr stark variieren oder nur ungenau bekannt sind. Jedoch sollen Grenzen für die Variationen der Parameter bekannt sein

$$\begin{aligned} \underline{a}_{ij} &\leq a_{ij} \leq \bar{a}_{ij} & \text{für } i \neq j \\ \underline{u}_i &\leq u_i \leq \bar{u}_i. \end{aligned}$$

Die Parameter a_{ij} , u_i müssen dabei nicht konstant sein, sondern können über der Zeit innerhalb der vorgegebenen Grenzen beliebig schwanken.

Für eine Risikoanalyse interessieren die Grenzen, die im ungünstigsten Fall die Konzentrationen $x_i(t)$ annehmen können. Die absoluten Grenzwerte erhält man nach [16] durch eine Optimierungsrechnung. Aus der Originalgleichung bildet man das adjungierte System

$$\frac{dp^T}{dt} = -p^T A^*$$

mit

$$A^* = |a_{ij}^*| \text{ und}$$

$$a_{0i}^* = \begin{cases} a_{0i} & \text{für } p_i(t) \geq 0 \\ \bar{a}_{0i} & \text{für } p_i(t) < 0 \end{cases}$$

$$a_{ij}^* = \begin{cases} \bar{a}_{ij} & \text{für } p_i(t) - p_j(t) \geq 0 \\ \underline{a}_{ij} & \text{für } p_i(t) - p_j(t) < 0 \end{cases} \quad i \neq j \neq 0$$

$$u_i^* = \begin{cases} \bar{u}_i & \text{für } p_i(t) \geq 0 \\ \underline{u}_i & \text{für } p_i(t) < 0 \end{cases}$$

$$a_{ii}^* = -a_{0i}^* - \sum_{k \neq i} a_{ki}^*$$

Da vom Originalsystem die Anfangswerte bekannt sind, kann man es normal "vorwärts" integrieren. Vom adjungierten System sind nur die Endwerte nach gegebener Zeit T bekannt:

$$p(T) = e_i,$$

wobei e_i die i -te Spalte der Einheitsmatrix ist (Transversalitätsbedingung bei Betrachtung der Grenzen von $x_i(T)$). Integriert man rückwärts, so erhält man die Anfangswerte $p(0)$. Ist $p^T(0)x(0) \leq p^T(0)x^*(0)$, so ist bei der Vorwärtsintegration von

$$\frac{dX^*}{dt} = A^* X^* + U^*$$

die Lösung $x_i(T)$ stets kleiner oder gleich $x_i^*(T)$. $x_i^*(t)$ ist also eine sichere obere Grenze. Entsprechend läßt sich mit $p(T) = -e_i$ eine sichere untere Grenze errechnen. Die Bandbreite möglicher Variationen im Zustand des Ökosystems auch unter ungünstigsten Umständen ist somit bestimmt.

5. Zusammenfassung

5.1 Wertung

Die zentralen umweltrelevanten Fragestellungen nach dem Verbleib einer Substanz in Ökosystemen und damit nach deren Mobilität, Persistenz und Akkumulierbarkeit lassen sich elegant mit linearen Kompartimentmodellen beantworten, da diese leicht berechenbar sind und für sie ein vollständiges mathematisches Rüstzeug besteht. Im Mittelpunkt der Betrachtungen steht dabei die aus den Materialbilanzen gewonnene Systemmatrix, deren wesentliche Bedeutung für den Verbleib einer Substanz in der Umwelt aufgezeigt wird. In ihr spiegeln sich alle relevanten Prozesse des Transports und des Abbaus wider. Mit Hilfe der Systemmatrix lassen sich die zeitlichen Verläufe der Konzentrationen einer Umweltsubstanz ebenso berechnen wie die wichtigen umweltrelevanten Bewertungsmaßstäbe wie Zeit-Dosis-Integral, Verweilzeiten, Wirkungszeiten, Relaxations- und Halbwertszeiten oder Auswaschkurven.

Für eine Risikoanalyse sind insbesondere die Fragen der Persistenz einer Substanz im Ökosystem und die Gefahren einer möglichen Akkumulation innerhalb einer Nahrungskette oder bei wiederhol-

ter Anwendung einer Umweltchemikalie zu beantworten. Mit den Modellrechnungen ist dies ebenso möglich, wie ferner auch dargestellt werden kann, welches bei gegebenen Verhältnissen die ungünstigsten umweltrelevanten Parameterkombinationen sind bzw. ob durch Änderungen der Eigenschaften sich das Verhalten in der Umwelt wesentlich verändert. Alle diese für die Umwelttechnik so wesentlichen Fragen werden im Beitrag durch Übertragung und Abwandlung der in anderen Bereichen der Systemtechnik (insbesondere der Regelungstechnik) so erfolgreichen Mathematik auf die speziellen Belange in Ökosystemen beantwortet. Insgesamt erweisen sich lineare Kompartimentmodelle als gut geeignet zur Abschätzung von Wirkstoffverteilungen in der Umwelt.

5.2 Beispiel: Lindan im Gewächshaus

Die Anwendbarkeit des vorgestellten Instrumentariums zur Abschätzung des Verhaltens von Stoffen in Agrarökosystemen soll abschließend auch am Beispiel des Verbleibs von Lindan in einem gasdichten und kontrollierten Prüfsystem [17] demonstriert werden. Betrachtet werden nur die Oberflächen der Kompartimente Boden und Pflanze, da der Wirkstoff kaum wasserlöslich ist und deshalb an das Transportmedium Wasser gebundene Verlagerungsprozesse (z.B. Einwaschen in tiefere Bodenschichten) hier kaum eine Rolle spielen. Auch das abgeschlossene Kompartiment Luft, das sich im wesentlichen auf den Raum oberhalb von Boden und Pflanzen erstreckt, wird auf die Grundfläche projiziert. Stoffübergänge sind zwischen allen drei Kompartimenten möglich, da Lindan leicht verdampft bzw. kondensiert. Beim Entzug aus dem Gesamtsystem kann zwischen echtem Abbau und irreversibler Sorption nicht unterschieden werden.

Als Struktur des Modellökosystems ergibt sich **Bild 9** mit einer aus inverser Rechnung bestimmten Systemmatrix A (Einheit 1/h):

$$A = \begin{bmatrix} 0,004 & -0,001 & -0,014 \\ -0,003 & 1,779 & -0,003 \\ -0,000 & -0,007 & 0,027 \end{bmatrix} \begin{matrix} \text{Boden} \\ \text{Luft} \\ \text{Pflanze} \end{matrix}$$

Der auffallendste Parameter ist dabei die hohe Verlustrate aus dem Kompartiment Luft. Mit der Übertragungsmatrix

$$\phi = \begin{bmatrix} 0,9958 & 0,0004 & 0,0139 \\ 0,0012 & 0,1687 & 0,0013 \\ 0,0000 & 0,0031 & 0,9729 \end{bmatrix}$$

gelangt man zu einem Simulationsergebnis, welches in guter Übereinstimmung mit den Meßwerten steht, **Bild 10**.

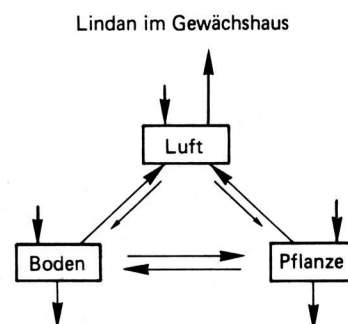


Bild 9. Kompartimentalisierungssystem für das Verhalten von Lindan im Gewächshaus.

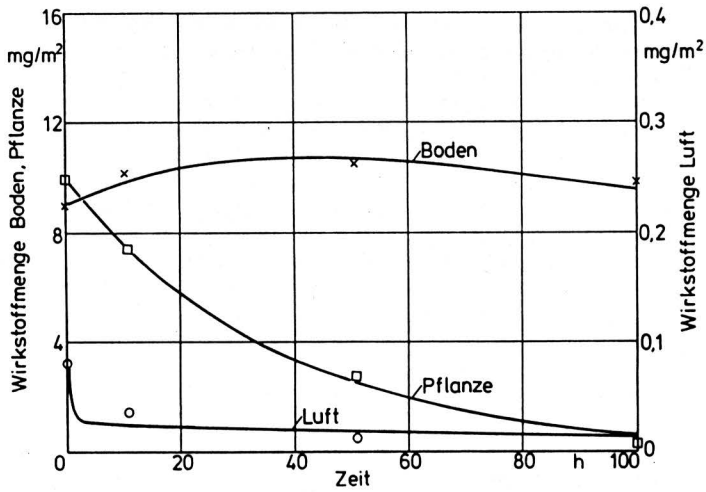


Bild 10. Meßwerte (Punkte) und Simulationsergebnis (Kurven) für das Verhalten von Lindan im Gewächshaus.

Mit der Systemmatrix läßt sich deshalb eine Bewertung des Verhaltens dieses Mittels unter den gegebenen Umständen vornehmen. Aus den Eigenwerten

$$\lambda_1 = 0,00418; \lambda_2 = 0,02747; \lambda_3 = 1,7791$$

läßt sich die systembestimmende langsamste Abbaukonstante für das Gesamtsystem mit

$$1/\lambda_1 = 239 \text{ Stunden}$$

bestimmen. Bei wiederholter Anwendung muß also stets genügend Abstand von der kritischen Wiederholzeit von rund 10 Tagen gehalten werden. Aus der inversen Matrix

$$A^{-1} = \begin{bmatrix} 239,1 & 0,549 & 122,7 \\ 0,346 & 0,563 & 0,234 \\ 0,129 & 0,140 & 36,47 \end{bmatrix}$$

ergibt sich sofort die stärkste Belastung des Kompartiments Boden, z.B. läßt sich ein Zeit-Dosis-Integral für den Pegel von 1 mg/m² im Boden von 3380 Stunden errechnen. Die Empfindlichkeitsanalyse bei Änderung des Überganges von Luft auf Boden zeigt Bild 11.

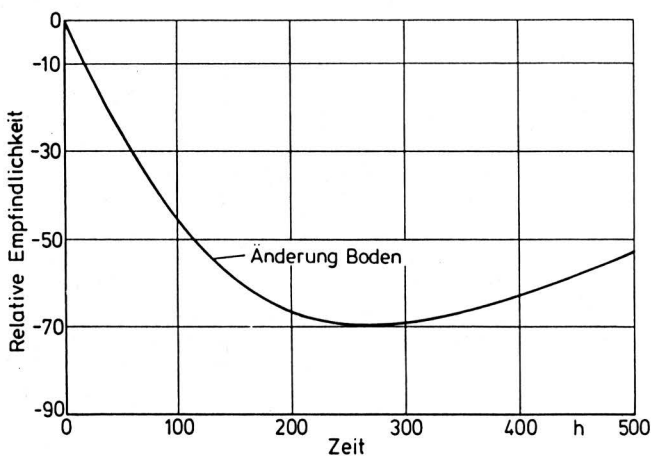


Bild 11. Empfindlichkeitsfunktion bei Änderung des Überganges Luft/Boden für Lindan im Gewächshaus.

Die hohe relative Änderung bei großen Zeiten zeigt, daß das System bei geänderten Parametern (z.B. durch geänderte Temperaturen) einen deutlich anderen Charakter haben kann und gerade im Boden die größten Änderungen zu erwarten sind.

Verwendete Formelzeichen

| | |
|--|--------------------------------------|
| A | Systemmatrix |
| D, E, G, H | Matrizen (im Text definiert) |
| I | Einheitsmatrix |
| Λ, J | Jordanmatrix |
| ϕ | Überführungsmatrix |
| T | Transformationsmatrix der Eigenwerte |
| T | Impulsfläche |
| T ₁ | Zeitkonstante |
| $\underline{U}, \underline{Y}, \underline{X}, \underline{Y}$ | Vektoren |
| a _{ij} | Matrixkoeffizient von A |
| b, c | Konstante |
| i, j, k, l, m, n | Indizes |
| m | Mittelwert (Zeit-Dosis-Integral) |
| p | Laplace-Operator |
| t, τ | Zeitvariable |
| \bar{t}_{ij} | Verweilzeit |
| u | Immission |
| v | Empfindlichkeitsfunktion |
| x | Zustandsvariable |
| y | Eigenvektor von A |
| a | Stabilitätsrand |
| λ | Eigenwert |
| ν | Wiederholungszahl |
| τ_i | Wirkungszeit |

Schrifttum

Bücher sind durch • gekennzeichnet

- [1] Stoffbezogenes Umweltforschungskonzept des BML. Bundesministerium für Ernährung, Landwirtschaft und Forsten, Referat 622, Bonn 1983.
- [2] *Batel, W.:* Zur Anwenderexposition beim Ausbringen von Pflanzenbehandlungsmitteln durch Spritzen und Sprühen – eine Zusammenfassung der seitherigen Ergebnisse. Grndl. Landtechnik Bd. 34 (1984) Nr. 2, S. 33/53.
- [3] • *Jaquez, J.A.:* Compartmental analysis in biology and medicine. Amsterdam: Elsevier Publ. Company, 1972.
- [4] • *Föllinger, O.:* Regelungstechnik. Berlin: AEG-Telefunken AG, 1980.
- [5] *Biermann, G.D.:* Power series evaluation of transition and covariance matrices. IEEE Transact. Autom. Contr. Bd. 17 (1972) S. 228/32.
- [6] *Wei, J.:* Compartmental and systemic level-times in a multicompartement system. Ind. Eng. Chem. Fundam. Bd. 16 (1977) S. 19/21.
- [7] *Eisenfeld, J.:* On mean residence times in compartments. Mathematical Biosciences Bd. 57 (1981) S. 265/78.
- [8] *Hearon, J.H.:* Residence times in compartmental systems with and without inputs. Mathematical Biosciences Bd. 55 (1981) S. 247/57.
- [9] *Paraskevopoulos, P.N., M.A. Christodoulou u. M.A. Tsakiris:* Eigenvalue-Eigenvektor analysis of linear time-invariant singular systems. IEEE Transact. Autom. Contr. Bd. 29 (1984) S. 344/46.
- [10] *Barnett, S. u. R.E. Scranton:* Location of matrix Eigenvalues in the complex plane. IEEE Transact. Autom. Contr. Bd. 27 (1982) S. 966/67.
- [11] • *Leonhard, W.:* Diskrete Regelungssysteme. Mannheim: Bibliographisches Institut AG, 1972.

- [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-