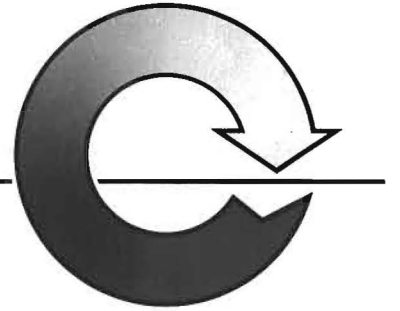




Nordrhein-Westfalen

Materialien



*zur Ermittlung
und Sanierung von Altlasten*

*Beurteilung von
PCB und PAK
in Kulturböden*

Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden

herausgegeben von

**Landesanstalt für Ökologie,
Landschaftsentwicklung und Forstplanung,
Nordrhein-Westfalen
(1992)**

Autorenverzeichnis

Herr Prof. Dr. G.W. Brümmer
Herr R.H. Tebaay
Herr Dr. G. Welp

Institut für Bodenkunde der Rheinischen
Friedrich – Wilhelms – Universität Bonn
Nußallee 13
5300 Bonn

Herr Dr. G. Offenbacher
Herr Dr. H. Poletschny

Landwirtschaftliche Untersuchungs- und
Forschungsanstalt (LUFA), Bonn
Rodeweg 5 – 11
5300 Bonn 3

Herr Dr. G. Cröbmann

Landwirtschaftliche Untersuchungs- und
Forschungsanstalt (LUFA), Münster
Nevinghoff 40
4400 Münster

Herr Dr. T. Delschen
Frau Dr. D. Hein
Frau Dr. A. Hembrock – Heger
Herr J. Leisner – Saaber
Frau Dr. U. Necker
Frau A. Rothkranz
Frau M. Wilkens

Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsent-
wicklung und Forstplanung NW (LÖLF)
– Abteilung Bodennutzungsschutz und
Bodenökologie –
Ulenbergstr. 1
4000 Düsseldorf 1

Impressum

*Herausgeber
und
Redaktion:*

*Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung
und Forstplanung NW (LÖLF), Recklinghausen*

Bezugsquelle:

*Landesamt für Wasser und Abfall NW (LWA),
Postfach 10 34 42, 4000 Düsseldorf 1*

Druck:

*Landesamt für Agrarordnung NRW;
Technische Zentralstelle Düsseldorf
593 30*

Umschlaggestaltung:

Werbeagentur Scharke GmbH, Düsseldorf

Vorwort

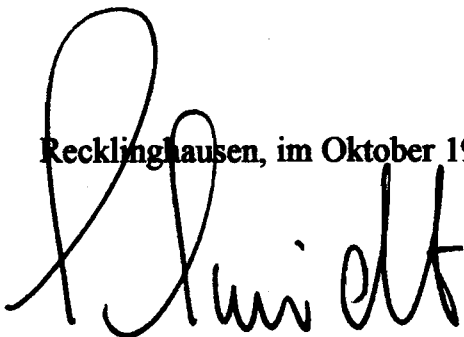
Im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen von Altlast-Verdachtsflächen wird in der Regel eine pfadbezogene Betrachtung durchgeführt. Hierbei spielt für die Gefährdung des Menschen über die Nahrungskette das System Boden/Nutzpflanze eine wichtige Rolle. Während über Vorkommen, Verhalten und Wirkung von anorganischen Schadstoffen in diesem System grundlegende Fragen geklärt sind, bestehen bei den persistenten organischen Schadstoffen noch erhebliche Wissenslücken.

Vor diesem Hintergrund sind unter der Federführung der LÖLF in den letzten Jahren verschiedene Untersuchungsprogramme durchgeführt worden mit dem Ziel, Beurteilungskriterien für Vorkommen, Verhalten und Wirkung von persistenten organischen Schadstoffen ableiten zu können. Dabei stehen neben der Bewertung von Altlast-Verdachtsflächen im Rahmen der Gefährdungsabschätzung die Gesichtspunkte des vorsorgenden Schutzes des Bodens vor Schadstoffeinträgen im Vordergrund.

Die nun vorliegenden Ergebnisse ermöglichen die Ableitung von Prüfwerten für die Schadstoffgruppen der PCB und PAK, bei deren Überschreitung weitergehende Untersuchungen angeraten sind. Das hier vorgestellte Konzept geht von einer Beurteilung von Boden- und Pflanzenuntersuchungen bereits in der Orientierungsphase aus. Dadurch werden zeitliche Verzögerungen vermieden und Hinweise auf Belastungsursachen -z.B. über den Luftweg- ermöglicht.

Der vorliegende Bericht stellt eine wichtige Beurteilungshilfe für Altlast-Verdachtsflächen und Gebiete mit flächenhaften Bodenbelastungen dar. Ich danke allen an der Entstehung dieses Berichtes Beteiligten. Mein besonderer Dank gilt den AutorInnen der verschiedenen Kapitel.

Recklinghausen, im Oktober 1992



Prof. A. Schmidt
Präsident der Landesanstalt für Ökologie,
Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW



INHALT

Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden

1.	Bedeutung organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze.....	1
	D. Hein	
1.1	Einführung.....	1
1.2	Problemstellung, Untersuchungsprogramme.....	4
1.3	Literatur.....	8
2.	Untersuchungen zur mikrobiellen Toxizität sowie zur Adsorption und Löslichkeit von PAK und PCB in Böden.....	11
	R. H. Tebaay, G. Welp, G. W. Brümmer und U. Necker	
2.1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	11
2.2	Verwendete Chemikalien.....	11
2.3	Experimentelle Grundlagen und Versuchsdurchführung.....	13
2.3.1	Bodenproben.....	13
2.3.2	Mikroorganismen tests.....	14
2.3.3	Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen.....	16
2.3.3.1	Voruntersuchungen.....	17
2.3.3.2	Ansatz der Adsorptionsversuche und Extraktion der Test- chemikalien.....	18
2.3.4	Analyse der PAK und PCB.....	20
2.4	Auswerteverfahren.....	20
2.5	Ergebnisse und Diskussion.....	21
2.5.1	Mikrobielle Toxizität von PAK und PCB.....	21
2.5.1.1	Fe(III)-Reduktionstest.....	21

2.5.1.1.1	PAK.....	21
2.5.1.1.2	PCB.....	28
2.5.1.2	Dehydrogenasetest.....	30
2.5.1.2.1	PAK.....	30
2.5.1.2.2	PCB.....	32
2.5.1.3	Bewertung der Ergebnisse zur mikrobiellen Toxizität von PAK und PCB.....	37
2.5.2	Adsorption und Löslichkeit.....	41
2.5.2.1	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK in der Parabraunerde.....	41
2.5.2.2	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB in der Parabraunerde.....	45
2.5.2.3	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK in der Braunerde.....	48
2.5.2.4	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB in der Braunerde.....	49
2.5.2.5	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK im Plaggenesch.....	49
2.5.2.6	Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB im Plaggenesch.....	51
2.5.2.7	Bewertung des Adsorptions- und Löslichkeitsver- haltens von PAK und PCB.....	54
2.5.3	Beziehungen zwischen Chemikalienlöslichkeit und Chemikaliientoxizität.....	59
2.6	Zusammenfassung.....	64
2.7	Literaturverzeichnis.....	67

3.	PCB in durch Siedlungsabfälle beeinflussten Böden und Transfer von PCB in die Pflanze.....	71
	G. Offenbacher und H. Poletschny	
3.1	Einleitung und Fragestellung.....	71
3.1.1	Eigenschaften und Vorkommen der PCB.....	71
3.1.2	Fragestellung.....	73
3.2	Versuchsanstellung.....	74
3.2.1	Vorbemerkungen.....	74
3.2.2	Feldversuch.....	75
3.2.3	Gefäßversuch.....	77
3.3	Methodik.....	83
3.3.1	Vorbemerkungen.....	83
3.3.2	Durchführung des Gefäßversuchs.....	83
3.3.3	Probenahme.....	83
3.3.4	Untersuchungsverfahren.....	85
3.3.5	Ergänzende Untersuchungen.....	89
3.4	Ergebnisse des Feldversuchs.....	90
3.4.1	Immissionsmessungen.....	90
3.4.2	PCB-Gehalte in 3 Bodenschichten.....	90
3.4.3	PCB-Gehalte in Pflanzen.....	93
3.5	Ergebnisse des Gefäßversuchs.....	94
3.5.1	Versuchsjahr 1987.....	95
3.5.2	Versuchsjahr 1988.....	95
3.5.3	Versuchsjahr 1989.....	96
3.5.4	Zusätzliche Untersuchungen zum Verbleib der PCB.....	97
3.6	Diskussion der Ergebnisse.....	101
3.6.1	Feldversuch.....	101
3.6.2	Gefäßversuch.....	101
3.6.3	Schlußfolgerungen.....	105
3.7	Zusammenfassung.....	107
3.8	Anhang.....	111
3.8.1	Tabellen.....	111
3.8.2	Analytik der PCB.....	120
3.8.3	Literatur.....	128

4.	Untersuchungen zum Transfer ausgewählter PAK bei gärtnerischen und landwirtschaftlichen Nutzpflanzen.....	133
	G. Crößmann	
4.1	Einführung.....	133
4.2	Anmerkungen zu Material und Methode.....	135
4.3	Ergebnisse.....	136
4.3.1	Benzo(a)pyren.....	136
4.3.2	Fluoranthen.....	140
4.4	Diskussion.....	143
4.5	Schlußfolgerungen.....	144
4.6	Literatur.....	145
5.	Untersuchungen zur Istbelastung von Böden und Nutzpflanzen mit PAK und PCB.....	147
	A. Hembrock-Heger, A. Rothkranz und M. Wilkens	
5.1	Einführung.....	147
5.2	Material und Methoden.....	148
5.3	PAK.....	152
5.3.1	Boden.....	152
5.3.2	Pflanzen.....	159
5.3.3	Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzenwerten.....	163
5.4	PCB.....	166
5.4.1	Boden.....	166
5.4.2	Pflanzen.....	169
5.4.3	Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzenwerten.....	170
5.5	Literatur.....	170

6.	Umsetzung der Erkenntnisse für die Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen/ Altlasten und flächenhaften Bodenbelastungen....173 D. Hein, G. W. Brümmer, G. Crößmann, T. Delschen, A. Hembrock-Heger, J. Leisner-Saaber, U. Necker, G. Offenbächer, H. Poletschny, A. Rothkranz, R. H. Tebaay, G. Welp, M. Wilkens
6.1	Notwendige Untersuchungen bei Altlast-Verdachtsflächen.....173
6.1.1	Erstbewertung.....175
6.1.2	Orientierungsphase.....176
6.1.2.1	Bodenuntersuchung.....176
6.1.2.2	Pflanzenuntersuchungen.....179
6.1.3	Detailphase.....180
6.1.3.1	Bodenuntersuchungen.....180
6.1.3.2	Pflanzenuntersuchungen.....182
6.2	Vorläufige Prüfwerte zur konstitutiven Gefahrenbeurteilung.....182
6.3	Maßnahmen zur Reduktion des Schadstoffübergangs in die Nahrung.....189
6.4	Hinweise zum allgemeinen Bodenschutz.....191
6.5	Literatur.....192

1. Bedeutung organischer Schadstoffe im System Boden/Pflanze

D. Hein

Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF)

1.1 Einführung

Aus der Vielzahl von Verbindungsklassen und Stoffgruppen der organischen Chemie sind aufgrund ihrer Häufigkeit, Toxizität, Persistenz und ihres Anreicherungsvermögens in verschiedenen Medien einige Gruppen für die Umwelt besonders relevant. Nach heutigem Kenntnisstand sind dies z.B. die polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK), die polychlorierten Biphenyle (PCB), die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane (PCDD/F), sowie einige andere leicht- oder schwerflüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe - wie z.B. Tetrachlorethylen, 1.1.1 - Trichlorethan, Vinylchlorid, DDT, Lindan oder Hexachlorbenzol.

PAK entstehen bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen, bei denen organisches Material beteiligt ist. Besonders relevant waren hier in der Vergangenheit die Erzeugung von Koks und Gas. Entsprechend sind heute ehemalige Kokerei- und Gaswerksstandorte häufig erheblich mit PAK kontaminiert. Eine weiträumige Verteilung fanden diese Stoffe z.B. im Ballungsraum Ruhrgebiet durch die Verwendung von Schlacken- und Aschenmaterialien aus verschiedenen industriellen Produktionsprozessen in Gärten oder als Auffüllmaterial z.B. für Bombenrichter.

Diffuse anthropogene Quellen wie KFZ-Verkehr, Hausbrand u.a. stellen heute die wichtigsten PAK-Emissionsquellen dar, wobei die Bedeutung des Hausbrandes mit dem Rückgang der Kohlefeuerungen weiter abnimmt.

Diese verschiedenen Entstehungs- und Verbreitungswege haben dazu geführt, daß die PAK heute als ubiquitär vorkommend einzustufen sind. Dieser Sachverhalt ist bei der Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen und bei der Festlegung und Umsetzung von Bodenwerten zur Eintragsbegrenzung vor allem in Ballungsgebieten zu berücksichtigen.

Die eingangs genannten Organohalogenverbindungen entstehen seit etwa 60 Jahren einerseits durch gezielte industrielle Produktionsprozesse der Chlorchemie, andererseits aber auch zum Teil als unerwünschte Begleitsubstanzen dieser Prozesse. Sie sind vor allem in früheren Jahren bei der Produktion - z.B. über das Abwasser oder die Luft -, beim Verbrauch und auch bei der Entsorgung in die Umwelt gelangt.

In den letzten Jahren hat hier ein Umdenken eingesetzt und einige Produkte wie z.B. PCB werden nicht mehr hergestellt. Durch Verbesserung der Abwasser- und Abluftreinigung konnte der diffuse Austrag verringert werden. Vor allem die Anwendung der Produkte stellt jedoch nach wie vor eine wichtige Quelle für die Verteilung der Organohalogenverbindungen dar.

Im Rahmen der Altlastproblematik sind aufgrund ihrer weiten Verbreitung die PAK und PCB von besonderer Relevanz.

Für die Beurteilung der Bedeutung von Schadstoffen im System Boden/Pflanze müssen grundsätzlich verschiedene Wirkungspfade berücksichtigt werden [1,2]

- Aufnahme durch den Menschen
 - durch direkte Bodenaufnahme
 - durch Verzehr von Pflanzen

- Transfer der Schadstoffe vom Boden in/auf die Pflanze.

Darüber hinaus müssen bei einer umfassenden Beurteilung andere Wirkungspfade wie z.B.

- Verlagerung aus dem Boden ins Grundwasser,

- Ausgasung aus dem Boden sowie

- Übergang von Schadstoffen in die Nahrungskette über Futterpflanzen und Nutztiere

beachtet werden. Neben diesen pfadbezogenen Betrachtungen sind Schadstoffwirkungen auf Bodenorganismen und ökologische Bodenfunktionen zu berücksichtigen.

Beim Wirkungspfad Boden/Pflanze ist die Aufnahme von Schadstoffen aus der Bodenlösung in die Wurzel, die Aufnahme gasförmiger Stoffe in Wurzel bzw. Blatt sowie die Anlagerung schadstoffhaltiger Bodenpartikel an der Pflanzenoberfläche zu unterscheiden (Abb. 1/1). Darüber hinaus kann die Beeinträchtigung der Pflanzen über luftgetragene Schadstoffe, die nicht aus einer Bodenbelastung stammen, von großer Bedeutung sein.

Je nach Art des Aufwuchses bzw. der Nutzung gelangen die Schadstoffe auf verschiedenen Wegen zu Tier und Mensch. Dabei können Verdünnungs- und Akkumulationsprozesse auftreten. Bei Nahrungspflanzen kommt der Schadstoffanlagerung an der Pflanzenoberfläche eine geringere Bedeutung als bei Futterpflanzen zu, da bei der küchenmäßigen Aufbereitung ein erheblicher Teil der äußerlich anhaftenden Schmutz- oder Schadstoffe entfernt wird.

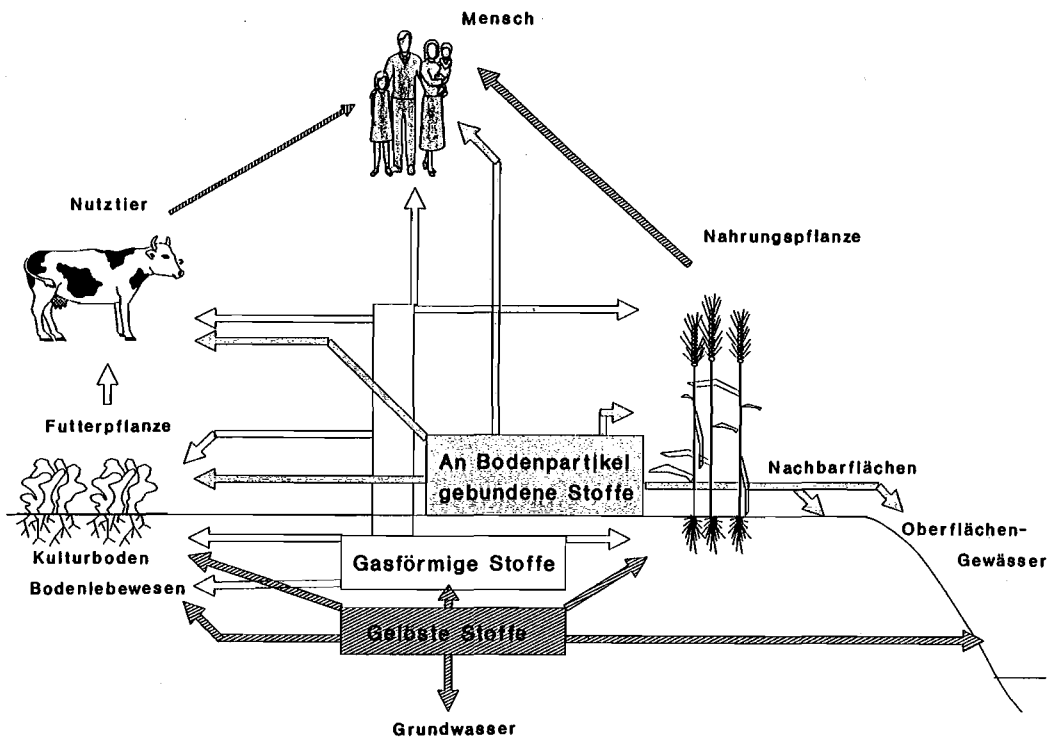


Abb. 1/1 : Wichtige vom Boden ausgehende Schadstoff - Wirkungspfade

1.2 Problemstellung, Untersuchungsprogramme

Das Ziel der nachfolgend dargestellten Untersuchungen und Auswertungen ist die Schaffung von Beurteilungskriterien für das Vorkommen, Verhalten und die Wirkung von PAK und PCB im System Boden/Pflanze. Diese Kriterien werden vor allem für die Gefährdungsabschätzung von altlastverdächtigen Altablagerungen und Altstandorten im Hinblick auf eine landwirtschaftliche oder gärtnerische Nutzung benötigt, aber auch für die Beurteilung flächenhafter Verunreinigungen von Böden durch Stoffeinträge über die Luft, aus Überschwemmungen oder durch Klärschlamm-ausbringung.

Im Vordergrund stehen dabei Schadstoffanreicherungen und -mobilität in der obersten Bodenschicht und mögliche hierdurch bedingte Beeinträchtigungen des Pflanzenwachstums, des Bodenlebens und der Schadstoffgehalte in Pflanzen. Teilergebnisse sind

darüber hinaus auch für die Vermeidung bzw. Minimierung zukünftiger Schadstoffeinträge in den Boden über Luft, Abwasser und Abfälle nutzbar.

Für Altlast-Verdachtsflächen sind spezifische Untersuchungsstrategien, Beurteilungsmaßstäbe und Maßnahmenkonzepte notwendig. Während zum Vorgehen bei Gefährdungsabschätzungen bereits im "Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden" der LÖLF NRW [3] Vorgaben für die Schwermetalle enthalten sind, liegen noch keine Beurteilungsgrundlagen für die organischen Schadstoffe vor. Maßnahmenkonzepte sind nur begrenzt aus dem Schwermetallbereich übertragbar. Zur ursachen- und wirkungsbezogenen Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen sowie der Notwendigkeit und Art von Maßnahmen bei festgestellten Belastungen sind folgende Fragestellungen zu unterscheiden:

- Welche Gehalte kommen in verschiedenen Böden im Einflußbereich unterschiedlicher Belastungsursachen vor?
- Inwieweit haben bestimmte Bodeneigenschaften Einfluß auf die Bindung und Löslichkeit sowie den Transfer zur Pflanze und wie variiert die Aufnahme in verschiedene Pflanzenarten und -teile?
- Ab welchen Konzentrationen (Boden/Pflanze) sind weitergehende Untersuchungen oder Überwachungsmaßnahmen erforderlich?
- Von welchen Konzentrationen an (Boden/Pflanze) und bei welchen Rahmenbedingungen sind nutzungseinschränkende Maßnahmen, wie z.B. zur Auswahl anzubauender Pflanzenarten oder zur Verwertung von Pflanzenteilen sowie Bodenbehandlungsmaßnahmen erforderlich?
- Ab welchen Konzentrationen (Boden/Pflanze) und bei welchen sonstigen Umständen sind Nutzungsänderungen oder Sanierungsmaßnahmen erforderlich?

Ausgehend von diesen Gesichtspunkten hat im Auftrag des Ministeriums für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NRW (MURL) eine Arbeitsgruppe unter Federführung der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF) die folgenden Untersuchungsprogramme konzipiert (ausführende Einrichtungen in Klammern):

- A Untersuchungen zur mikrobiellen Toxizität sowie zur Adsorption und Löslichkeit von PAK und PCB in Böden (Institut für Bodenkunde, Universität Bonn)
- B PCB in Siedlungsabfällen und Böden sowie der Transfer von PCB in die Pflanze (LUFA Bonn)
- C PAK in Böden und Pflanzen
 - Untersuchungsverfahren (DMT)
 - Transferverhalten ausgewählter PAK bei gärtnerischen und landwirtschaftlichen Nutzpflanzen (LUFA Münster)
- D Untersuchungen zur IST-Belastung von Böden und Pflanzen mit PAK und PCB (LÖLF)
- E Lysimeterversuche zum Verhalten von PAK und PCB im System Boden/Pflanze unter Freilandbedingungen (LÖLF, KFA Jülich)

Die Projekte A - C sind abgeschlossen. Die Ergebnisse aus A und B sind als Kap. 2 und 3 in diesem Bericht enthalten. Die Abschlußberichte zu C sind 1992 erschienen [4]; die wichtigsten Ergebnisse der Untersuchungen der LUFA Münster sind mit freundlicher Genehmigung des KVR im Kapitel 4 dieses Berichtes dargestellt.

Die Projekte wurden zum großen Teil aus den für das Sachgebiet "Altlasten" bereitgestellten Haushaltsmitteln des Landes NRW finanziert. Bei der Untersuchung der kokereispezifischen Schadstoffe haben sich zusätzlich der Kommunalverband Ruhrgebiet (KVR), die Landesentwicklungsgesellschaft NRW (LEG) und die Ruhrkohle AG (RAG) finanziell beteiligt. Für die Lysimeterversuche erfolgt eine teilweise Förderung durch das Bundesforschungsministerium (BMFT).

Von den seit 1986 fortlaufend zu PAK und PCB durchgeführten Untersuchungen zur Ermittlung der Istbelastung sind mehrfach Zwischenauswertungen erfolgt [4, 6, 7]. Der aktuelle Stand unter Einbeziehung zusätzlicher Daten Dritter ist in Kap. 5 dargestellt. Dabei sind auch die bisher vorliegenden Ergebnisse der 1989 im Zusammenhang mit den Sanierungsuntersuchungen der Altlast "Gaswerk Solingen-Ohligs" angelegten Versuchsgärten enthalten.

Die ergänzend konzipierten Lysimeterversuche haben einerseits die Kontrolle der Labor- und Gefäßversuche unter Freilandbedingungen zum Ziel, verfolgen aber als zusätzliche Aspekte

- die Stoffverlagerung mit dem Sickerwasser,
- den Einfluß von Begleitstoffen,
- die Bildung von Metaboliten und gebundenen Rückständen
- und eine Bilanzierung des Verbleibs der eingebrachten Schadstoffe.

Nach Fertigstellung der Lysimeteranlage konnten diese Versuche selbst erst 1991 beginnen [8]. Voruntersuchungen zur Bildung von Metaboliten (Gesellschaft für Arbeitsplatz- und Umweltanalytik, Münster-Roxel) und Bilanzierung durch Einsatz radioaktiv markierter Substanzen (Institut für Radioagronomie, Forschungszentrum Jülich) haben 1989 begonnen und werden 1992 abgeschlossen.

Zwischenzeitlich sind weitere Untersuchungsvorhaben begonnen worden, die sich mit dem Vorkommen und Verhalten organischer Schadstoffe in Böden und festen Abfallstoffen beschäftigen:

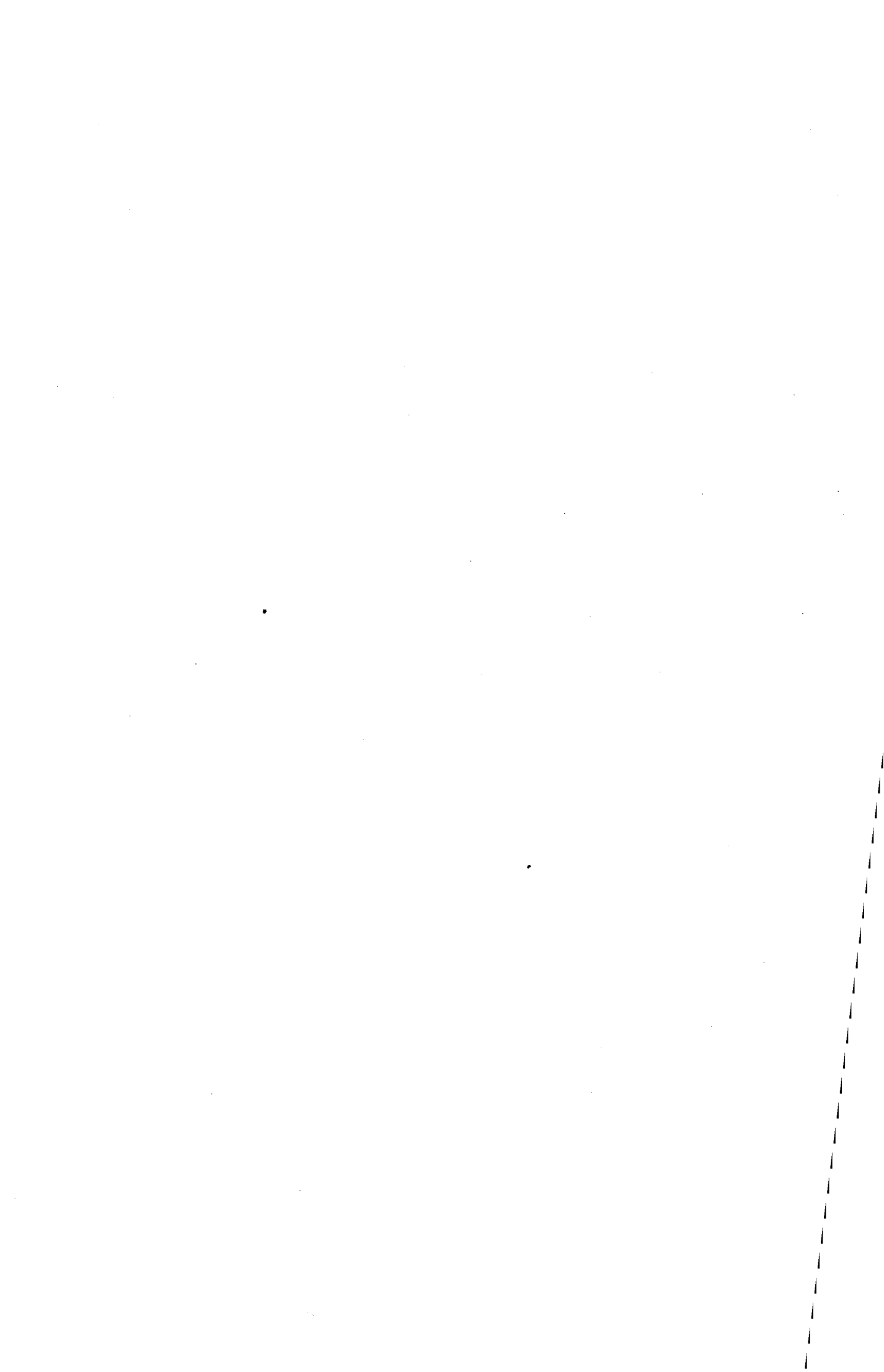
- Zusammenstellung und Auswertung vorliegender PAK-Untersuchungen in Böden Nordrhein-Westfalens (Lehrstuhl für Geoökologie, Ruhr-Universität Bochum/Bodenschutzzentrum NRW)
- Entwicklung eines Routinetests zur Elution von organischen Komponenten aus Abfällen und belasteten Böden (Institut für Umweltanalytik und Angewandte Geochemie, Universität GH Essen/LWA)
- Durchführung von Gefäßversuchen zum mikrobiellen Abbau von PAK in belasteten Böden (Institut für Bodenkunde, Universität Bonn/LWA).

Zur Zeit wird unter Federführung der LÖLF ein Untersuchungsprogramm zum Transfer von PCDD/F vom Boden zum Nutztier konzipiert, bei dem die Bodenaufnahme beim Weidegang von Milchkühen und die Resorption der mit Bodenpartikeln aufgenommenen Schadstoffe im Vordergrund stehen.

1.3 Literatur

- [1] FEHLAU, K.-P.: Aspekte der Altlastenbeurteilung aus behördlicher Sicht. Gas-Erdgas-gwf, 130, H. 8, S. 428-433, 1989
- [2] SACHVERSTÄNDIGENRAT FÜR UMWELTFRAGEN: Sondergutachten Altlasten. BT-Drucksache 11/6191, 1990

- [3] Mindestuntersuchungsprogramm Kulturböden zur Gefährdungsabschätzung von Altablagerungen und Altstandorten im Hinblick auf eine landwirtschaftliche oder gärtnerische Nutzung, Hrsg.: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW, Recklinghausen 1988
- [4] Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen, Hrsg.: Kommunalverband Ruhrgebiet, Essen 1992
- [5] HEMBROCK, A.: Organische Schadstoffe im System Boden/Pflanze. LÖLF-Jahresbericht 1987. Recklinghausen 1988
- [6] KÖNIG, W. und HEMBROCK, A.: Vorkommen und Transfer persistenter chlorierter organischer Schadstoffe in Böden, Nutzpflanzen und Nahrung. VDI-Berichte 745, S. 423-439, Düsseldorf 1989
- [7] HEMBROCK, A. und KÖNIG, W.: Vorkommen und Transfer von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Böden und Pflanzen. Vortrag beim VDI-Kolloquium, Lindau 1990
- [8] DELSCHEN, T.: Neue Lysimeteranlage für Schadstoffuntersuchungen in Betrieb genommen, LÖLF-Mitteilungen 4, 24-25 (1991)



2. UNTERSUCHUNGEN ZUR MIKROBIELLEN TOXIZITÄT SOWIE ZUR ADSORPTION UND LÖSLICHKEIT VON PAK UND PCB IN BÖDEN

R.H. Tebaay*; G. Welp*; G.W. Brümmer*; U. Necker**

- * Institut für Bodenkunde der Universität Bonn
- ** Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung Nordrhein-Westfalen

2.1 Einleitung und Aufgabenstellung

Im Rahmen des in Kap. 1 vorgestellten Gesamtkonzeptes war es das Ziel der vorliegenden Arbeit, die mikrobielle Toxizität sowie das Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten ausgewählter PAK und PCB (einzelne Wirkstoffe, Wirkstoffgruppen, Formulierungen) in Laborversuchen für drei Bodenproben unterschiedlichen Stoffbestandes zu untersuchen. Laborversuche unter standardisierten Bedingungen bieten dabei im Vergleich zu - ebenfalls notwendigen - Freilandexperimenten den Vorteil, Grundlagen für die Beziehungen zwischen Chemikalieneigenschaften und dem Verhalten in Böden mittels Screening-Tests und gezielten Detailuntersuchungen besser erfassen zu können.

Anhand dieser Laborversuche kann so auch eine Vorauswahl der vorrangig relevanten Schadstoffe getroffen werden, für die dann weiterführende Gefäß- und Freilandversuche durchgeführt werden müssen (vgl. Kap. 1.2).

2.2 Verwendete Chemikalien

Die im Projekt eingesetzten acht PAK- und sechs PCB-Einzelsubstanzen* sowie deren Gemische* sind mit ausgewählten chemischen Kennwerten in den Tab. 2/1 bis 2/4 aufgeführt. Die Auswahl der Substanzen erfolgte in Absprache mit der LÖLF. Als PAK-Gemische wurden Anthracenöl und Material eines Altlastbodens verwendet (Tab. 2/2). Bei den PCB-

Einzelsubstanzen wurden neben vier der sechs in anderen Untersuchungen häufig verwendeten PCB (28, 52, 138, 153) zwei relativ leichtlösliche Verbindungen einbezogen (1, 3). Als PCB-Gemische kamen Clophen A 30 und Clophen A 50 (Tab. 2/4) sowie ein PCB-Schlamm zum Einsatz. Insbesondere im Hinblick auf die Wasserlöslichkeit wird mit der Chemikalienauswahl das Spektrum von relativ leichtlöslichen bis zu schwerlöslichen Verbindungen abgedeckt. Eine große Variabilität dieses Faktors ist von besonderer Bedeutung, da das Sorptionsverhalten und die mikrobielle Toxizität von Chemikalien in starkem Maße durch die Wasserlöslichkeit beeinflusst werden (WELP, 1987).

Tab. 2/1: Kennwerte der verwendeten PAK (n. DRESCHER-KADEN et al., 1990)

Chemikalie (Kürzel)	Dampfdruck (Pa)	Wasserlöslichkeit (mg/l)
Naphthalin (NA)	6,6	31,7
Phenanthren (PHE)	0,91E - 01	1,2
Anthracen (ANT)	0,26E - 01	4,5 E - 02
Fluoranthen (FLA)	0,69E - 03	2,6 E - 01
Benzo(a)anthracen (BaANT)	0,67E - 06	1,4 E - 02
Benzo(b)fluoranthen (BbFLA)	0,13E - 07	1,2 E - 03
Benzo(k)fluoranthen (BkFLA)	0,13E - 07	6,8 E - 04
Benzo(a)pyren (BaPYR)	0,13E - 07	3,8 E - 03

Tab. 2/2: PAK-Gehalte in Anthracenöl (ANTÖL) und im verwendeten Altlastboden (PAKBOD) (n. eigenen Untersuchungen)

	FLA	BbFLA	BkFLA	BaPYR
Anthracenöl (Gew. %)	5,3	0,6	0,23	0,4
Altlastboden (mg/kg TS)	16,4	1	0,48	0,64

* Die PAK wurden durch die Firma PROMOCHEM bezogen. Anthracenöl (Rüttgerswerke AG) wurde freundlicherweise von Herrn Dr. Crößmann, LUFA Münster, zur Verfügung gestellt. Der Altlastboden und PCB-haltige Schlamm wurden von der LÖLF bereitgestellt. Für die Überlassung der PCB-Einzelkomponenten (PCB 1 und PCB 3) sowie der technischen Gemische Clophen A30 und Clophen A50 danken die Projektnehmer der Firma BAYER Leverkusen.

Tab. 2/3: Kenndaten der verwendeten PCB (n. SKLAREW und GIRVIN, 1987; DRESCHER-KADEN et al., 1990; Nomenklatur nach BALLSCHMITER et al., 1978)

PCB	Cl-Atome	Mol.-Gew.	Dampfdruck (Pa)	Wasserlöslichk. (mg/l)
PCB 1	1	189	1,19	5
PCB 3	1	189	2E - 01	8E - 01
PCB 28	3	258	n.a.	8,5E - 02
PCB 52	4	292	5,3E - 04	4,6E - 02
PCB 138	6	361	n.a.	n.a.
PCB 153	6	361	1,65E - 03	8,8E - 03

Tab. 2/4: Bestandteile der technischen PCB-Gemische Clophen A30 und Clophen A50 (n. BALLSCHMITER et al., 1978)

PCB-Gemische	Chlorgehalt	Bestandteile
Clophen A30 (CLO A30)	42 - 43 %	20 % Dichlorbiphenylisomere
		56 % Trichlorbiphenylisomere
		20 % Tetrachlorbiphenylisomere
Clophen A50 (CIO A50)	54 %	9 % Trichlorbiphenylisomere
		28 % Terachlorbiphenyle
		44 % Pentachlorbiphenyle
		16 % Hexachlorbiphenyle

2.3 Experimentelle Grundlagen und Versuchsdurchführung

2.3.1 Bodenproben

Die verwendeten Bodenproben stammen aus den Ap-Horizonten einer Parabraunerde (Ln) aus dem Raum Jülich (Jülich-Merzenhausen), einer Braunerde (Bn) aus dem Raum Mön-

chen-Gladbach (Neersen) und eines Grauen Plaggenesches (En) aus dem Raum Bocholt (Büdingesch). Die Proben wurden bei Zimmertemperatur getrocknet und auf 2 mm gesiebt. Die Hauptkenndaten der verwendeten Bodenproben sind in Tab. 2/5 aufgeführt.

Tab. 2/5: Kenndaten der verwendeten Bodenproben (Ap-Horizonte)

Bodentyp:	Parabraunerde (Ln)	Braunerde (Bn)	Plaggenesch (En)
pH (CaCl ₂)	6,9	6,4	4,8
Corg (%)	1,01	1,41	2,74
DOC* (mg/l)	17	26	63
Ton (%)	13	6	6
Schluff (%)	84	17	18
Sand (%)	3	76	75
FLA* (µg/kg TS)	12,8	4,5	2,8
BbFLA* (µg/kg TS)	9,6	7,3	5,5
BkFLA* (µg/kg TS)	3,3	2,7	1,6
BaPYR* (µg/kg TS)	6,3	3	1,5

* DOC = dissolved organic carbon im wässrigen Bodenextrakt (Boden-Wasser = 1:5);
PAK-Abkürzungen s. Tab. 2/1

Die Gehalte an PAK in den untersuchten Bodenproben sind durchweg sehr niedrig und entsprechen den Grundgehalten von Böden in Nordrhein-Westfalen (KÖNIG et al., 1987).

2.3.2 Mikroorganismen tests

Die mikrobielle Toxizität der Chemikalien wurde durch Messung der Dehydrogenaseaktivität (THALMANN, 1967) und mit dem Fe(III)-Reduktionstest (WELP und BRÜMMER, 1985) bestimmt. Mit diesen beiden Verfahren wird ein breites Spektrum der in Böden ablaufenden mikrobiellen Aktivitäten erfaßt.

Die Zugabe der meist schwer wasserlöslichen Schadstoffe erfolgte zusammen mit n-Pentan

in gelöster Form, um eine gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Das in Vorversuchen als geeignetes Lösungsmittel ermittelte n-Pentan wurde vor Inkubationsbeginn bei Zimmertemperatur im Vakuum abgedampft. Bei dieser Applikationstechnik treten weder Schadstoffverluste noch Nebenwirkungen auf die Mikroflora auf. Anthracenöl konnte nur in einem Gemisch (1:1) von Diethylether und Chloroform und die Clophene nur in Ethanol vollständig gelöst werden. Die aus solchen Lösungsgemischen hergestellten Verdünnungsstufen wurden dann wiederum in n-Pentan gelöst, so daß auch bei diesen Substanzen keine signifikante Beeinflussung der mikrobiellen Aktivität durch Diethylether/Chloroform oder Ethanol erfolgte.

Das Verfahren des **Fe(III)-Reduktionstestes** beruht darauf, daß in wassergesättigten Bodenproben nach Zugabe gestaffelter Schadstoffmengen und eines leicht abbaubaren Substrates je nach Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen eine unterschiedlich starke Ausbildung reduzierender Bedingungen auftritt, die durch das Ausmaß der mikrobiellen Reduktion von leicht reduzierbaren Fe(III)-Oxiden (Ferrihydrite) zu löslichen Fe^{2+} -Ionen nach einer Inkubationszeit von fünf Tagen quantitativ erfaßt werden kann. Bei diesem wenig aufwendigen, gut reproduzierbaren und relativ empfindlichen Verfahren wird daher die Aktivität großer Teile der aeroben und anaeroben Mikroflora erfaßt.

Die Durchführung erfolgte nach WELP und BRÜMMER (1985). Für die Bodenproben der Parabraunerde und des Plaggenesches wurde Glucose als Substrat verwendet, während die Mikroorganismengesellschaft der Braunerde auf eine Zugabe von Hefeextrakt wesentlich besser ansprach.

Der **Dehydrogenasetest** ist als allgemeiner Summenparameter der mikrobiellen Aktivität von Böden anzusehen, da die Enzyme dieser Oxidoreduktasen-Gruppe an allen zentralen Stoffwechselfvorgängen im Boden beteiligt sind. Die Dehydrogenaseaktivität beschreibt nach THALMANN (1967) die "tatsächliche Lebenstätigkeit" der Mikroorganismen, da es sich um ausschließlich intrazellulär wirksame Enzyme handelt, die in der Kopplung an membrangebundene Elektronentransportsysteme aktiv sind.

Die Durchführung erfolgte nach THALMANN (1967) unter Verwendung von Aceton als Extraktionsmittel. Die Enzym-Aktivität wird dabei anhand der Reduktion von farblosem

Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC) zum rotgefärbten Triphenylformazan (TPF) bestimmt.

2.3.3 Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen

Die Kenntnis des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens der Chemikalien ermöglicht eine bessere Interpretation der Ergebnisse zur mikrobiellen Toxizität, da eine mögliche Schädigung bei gegebener substanzspezifischer Toxizität in der Regel an ein Vorliegen in der löslichen Phase gebunden ist. Mit Hilfe der Adsorptions- und Löslichkeitsdaten sind außerdem Prognosen zur Mobilität und Verlagerbarkeit von PAK und PCB in Abhängigkeit vom pH-Wert und Stoffbestand der Böden möglich. Zur Bestimmung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens werden zu einer Bodenprobe gestaffelte Mengen an PAK und PCB gegeben und als Boden-Wassersuspensionen für eine bestimmte Zeit (48 h) geschüttelt.

Nach der Analyse der gelösten Chemikalienanteile werden die adsorbierten Anteile durch Differenzbildung aus der zu Beginn des Versuches vorliegenden Anfangskonzentration und der nach der Gleichgewichtseinstellung gemessenen Lösungskonzentration errechnet. Die erhaltenen Beziehungen zwischen den bei verschiedenen Gesamtzugaben gelösten und adsorbierten Anteilen lassen sich in der Regel gut durch eine Adsorptionsisotherme nach FREUNDLICH beschreiben. Der auch als "Adsorptionskonstante n. FREUNDLICH" bezeichnete K_F -Wert gibt dabei an, welche Menge einer Chemikalie (in $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) bei einem Lösungsgehalt von $1 \mu\text{g}/\text{l}$ adsorbiert wird.

Eine andere, insbesondere bei der Adsorption von organischen Chemikalien häufig benutzte Kenngröße ist der K_{OC} -Wert. Bei der Verwendung des K_{OC} -wertes wird von der Vorstellung ausgegangen, daß nur die organische Substanz der Böden die Chemikalienadsorption bestimmt und alle anderen Adsorbenten sowie das pH ohne Einfluß sind. Der K_{OC} -Wert steht mit der FREUNDLICH'schen Adsorptionskonstanten K_F in folgender Beziehung:

$$K_{OC} = \frac{K_F}{\% \text{ Corg}} * 100$$

2.3.3.1 Voruntersuchungen

Vor dem eigentlichen Beginn der Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen wurden verschiedene Voruntersuchungen zur Genauigkeit der Chemikalienverteilung, zu den Wiederfindungsraten, zum Begleitelektrolyten, zum Boden-Lösungsverhältnis und zur Schütteldauer durchgeführt. Danach ist eine gleichmäßige Verteilung der Chemikalien zwischen Boden und Lösung bereits bei Applikation über 1 ml Lösungsmittel gegeben. Die PAK-Wiederfindungsrate bei Gesamtextraktionen aus dem Boden ist abhängig von der Kontaktdauer zwischen Bodenmaterial und Wirkstoff. Bei unmittelbarer Extraktion nach Schadstoffzugabe ergeben sich sowohl für Fluoranthren als auch für Benzo(b)fluoranthren und Benzo(a)pyren Wiederfindungsraten von ca. 100 %. Die bei späterer Extraktion auftretenden Verluste von 5 - 27 % sind wahrscheinlich auf eine sehr starke Bindung an die Bodenmatrix (Bildung von bound residues) zurückzuführen. In weiteren Voruntersuchungen sollte geklärt werden, welcher Begleitelektrolyt und welches Boden-Lösungsverhältnis (BLV) im Hinblick auf eine Übertragbarkeit der Ergebnisse auf naturnahe Bedingungen und aus analytischer Sicht am besten geeignet sind. Um den Einfluß verschiedener Elektrolyte zu erfassen, wurde die Adsorption von Fluoranthren, Benzo(a)pyren (Braunerdeprobe) und PCB 138 (Parabraunerdeprobe) durch Bodenmaterial bei Verwendung von dest. Wasser, NaCl-Lösung (0,02 und 0,1 m) sowie CaCl₂-Lösung (0,01 m) bestimmt. Die Versuche ergaben, daß beim Einsatz von dest. Wasser jeweils die geringste Adsorption und damit auch die niedrigsten K_F-Werte auftraten. Aus der Verwendung von 0,1 m NaCl-Lösung resultierten etwa doppelt so hohe (PAK) bzw. ca. 25 % höhere (PCB 138) K_F-Werte. Mit CaCl₂ als Elektrolyt wurden die höchsten K_F-Werte erreicht. Unter dem "worst-case"-Aspekt erscheint damit dest. Wasser am besten geeignet, ungünstige Adsorptionsbedingungen in Böden zu erfassen. Die tatsächliche Elektrolytzusammensetzung und -konzentration der natürlichen Bodenlösung weist große Schwankungen auf; dabei stellt ein relativ elektrolytarmes Milieu eine aus ökotoxikologischer Sicht ungünstige Variante dar.

Die Vortests mit unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen (BLV: 1:1 (nur PCB 138), 1:5, 1:10) ergaben kein einheitliches Bild. Während bei den PAK mit höherer Wasserlöslichkeit (Phenanthren, Fluoranthren) sowie bei PCB 138 die adsorbierten Anteile und damit auch die K_F-Werte mit einer Erweiterung des BLV anstiegen, wurden bei den schwerer

wasserlöslichen PAK (Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(a)pyren) eine stärkere Adsorption und damit höhere K_F -Werte bei einem engeren BLV ermittelt. Auch in der Literatur wurden für den Einfluß der BLV auf die Adsorption von Chemikalien unterschiedliche Auswirkungen beschrieben (KUKOWSKI, 1989). Für die weiteren Untersuchungen wurde ein BLV von 1:5 ausgewählt, um analytische Probleme bei einem sehr engen BLV von 1:1 zu vermeiden und um für die besser wasserlöslichen und damit potentiell eher aufnehmbaren und verlagerbaren Schadstoffe relativ ungünstige Adsorptionsbedingungen zu schaffen ("worst case"). Dieses BLV entspricht gleichzeitig der Vorgabe in der OECD-GUIDELINE 106 (1981).

Bei Labor-Untersuchungen zum Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten von Chemikalien ist es darüberhinaus erforderlich, den Zeitraum zu kennen, in dem die Gleichgewichtseinstellung zwischen gelöstem Stoff und Bodenkörper nahezu abgeschlossen und die Stabilität der Chemikalie sowie des sie adsorbierenden Systems gewährleistet ist (KUKOWSKI, 1989). Die exemplarisch an zwei Referenzsubstanzen (Fluoranthen und PCB 138) untersuchte Adsorptionskinetik ergab eine optimale Schütteldauer von 48h, die zudem mit der im Fe(III)-Reduktionstest geforderten Schütteldauer übereinstimmt.

2.3.3.2 Ansatz der Adsorptionsversuche und Extraktion der Testchemikalien

Ansatz der Adsorptionsversuche:

10 g Feinboden werden in Glaszentrifugengläser (80 ml) mit Schliffstopfen eingewogen und der in n-Pentan (PAK) bzw. Cyclo-Hexan (PCB) gelöste Schadstoff zugegeben. Jede Untersuchungsreihe besteht in der Regel aus acht Konzentrationsstufen einschließlich einer Kontrolle ohne Schadstoffzusatz, wobei zu jeder Konzentrationsstufe jeweils zwei Parallelen angesetzt werden.

Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter Vakuum (200 mbar) bei Zimmertemperatur wird die Probe mit 50 ml dest. Wasser versetzt, das Zentrifugenglas mit einem Schliffstopfen verschlossen und 48h überkopf geschüttelt. Anschließend werden die Proben zum Absetzen der suspendierten Feststoffe einige Zeit stehengelassen, bevor sie mit drei Tropfen gesättigter $MgCl_2$ -Lösung als Flockungsmittel versetzt und zentrifugiert werden.

Extraktion von PAK aus der Lösungsphase:

Von der überstehenden klaren Lösung werden 40 ml abpipettiert und nach dem Prinzip der Festphasenextraktion auf eine mit C₁₈-Ketten modifizierte Silicagelsäule (RP-C₁₈-Säule) gegeben und anschließend mit Tetrahydrofuran eluiert.

Extraktion von PCB aus der Lösungsphase:

Ein aliquoter Teil von 20 ml der klaren überstehenden Lösung wird einer Flüssig-Flüssig-Extraktion mit 2-4 ml Cyclo-Hexan (je nach Anteil an organischer Substanz) unterzogen. Dem Cyclo-Hexan wird vor der Extraktion als interner Standard PCB 101 zugegeben. Die Emulsion aus Cyclo-Hexan und wässriger Bodenlösung wird auf einem Überkopfschüttler 24 h bei 20°C im Dunkeln gemischt. Aus der nach Zentrifugation überstehenden Cyclo-Hexanphase wird ein aliquoter Teil abpipettiert und gaschromatographisch auf den PCB-Gehalt hin analysiert.

PAK-Extraktion aus Bodenproben:

In der Literatur werden eine Reihe von Verfahren zur Extraktion von PAK aus Böden vorgeschlagen. Unter den gegebenen Labor-Bedingungen war eine Soxhlet-Extraktion mit einem Toluol-Aceton-Gemisch (60:40) die Methode der Wahl:

10 g lufttrockener Feinboden wurden mit der gleichen Menge an Na₂SO₄ (wasserfrei) versetzt und in Extraktionsfilterhülsen aus Cellulose gegeben. Die Extraktion erfolgte an der Soxhletapparatur bei 150° C mit 50 ml eines Toluol/Aceton-Gemisches über einen Zeitraum von 8 Stunden.

Die Ansätze erfolgten jeweils in Doppelbestimmung. Der gewonnene Extrakt wurde am Rotationsverdampfer bei 35° C bis zur Trockene eingedampft (200 mbar) und der PAK-haltige Rückstand mit einer definierten Menge (5 bis 100 ml, je nach vermutetem Gehalt) Tetrahydrofuran aufgenommen. Die in Tetrahydrofuran gelöste Probe konnte anschließend, je nach Grad der Verunreinigung durch mitextrahierte Begleitstoffe, über Kieselgel und/oder C₁₈-Material aufgereinigt werden.

2.3.4 Analyse der PAK und PCB

Für die **Bestimmung der PAK** wurde eine HPLC-Anlage für Hochdruck-Gradientenbetrieb der Firma MILTON ROY eingesetzt. Für die Trennung wurde zunächst eine Säule der Fa. MACHEREY und später eine Säule der Fa. VYDAC (Vydac TP 2451) verwendet. Die Messung erfolgte mit Hilfe eines wellenlängenvariablen Fluoreszenz-Detektors der Firma SHIMADZU (Modell RF-735). Für die Auswertung der Peakflächen stand eine entsprechende HPLC-Computer-Software zur Verfügung.

Die **Messung von PCB-Einzelkomponenten** wurde mit einem Gaschromatographen der Firma PACKARD (Modell P 430) durchgeführt. Zur Injektion der $2\mu\text{l}$ -Lösungsaliquote diente ein automatischer Probengeber (PACKARD, LS 607). Für die Trennung wurde eine ein Meter lange gepackte Glassäule mit apolarer Belegung (10 % SE 30 auf CHROMOSORB WHP, 80-100 mesh) verwendet. Bei der Messung der Konzentration kam ein halogensensitiver Elektroneneinfangdetektor (ECD) zum Einsatz. Die Peakflächen für die zu bestimmenden PCB und den internen Standard wurden mit einem Integrator erfaßt. Aufgrund der gegebenen Geräteausstattung (gepackte Säulen) war es nicht möglich, komplexe PCB-Gemische, wie sie in Böden in der Regel vorliegen, chromatographisch zu trennen und zu bestimmen. PCB-Einzelstoffanalysen, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit von vorrangiger Bedeutung waren, konnten mit der beschriebenen Technik jedoch durchgeführt werden.

2.4 Auswerteverfahren

Um bei den Untersuchungen zur mikrobiellen Toxizität die einsetzende Wirkung der PAK und PCB mit einer einheitlichen und empfindlichen Größe zu kennzeichnen, wird entsprechend einem Vorschlag von WELP et al. (1991) diejenige Dosis verwendet, die ein Absinken (-) oder Ansteigen (+) der mikrobiellen Aktivität um 10 % gegenüber der Kontrolle bewirkt (Non-Effect-Level (NEL); Effektive Dosis 10 ($\text{ED}_{10}^{(-)}$; $\text{ED}_{10}^{(+)}$). In Fällen, in denen eine Chemikalienzugabe zunächst eine Stimulierung der Aktivität bedingt, bevor toxische Wirkungen einsetzen, wird die höchste Aktivität gleich Hundert Prozent gesetzt. Die Auswahl des ED_{10} -Wertes ist hierbei nicht toxikologisch begründet, sondern orientiert

sich im wesentlichen an den natürlichen, nicht reproduzierbaren Schwankungen der Meßwerte. Als weitere Kenngrößen der Schadstoffwirkung dienen die "Effektive Dosis 25, 50 und 75 (ED_{25} ; ED_{50} ; ED_{75}), bei denen die Mikroorganismenaktivität um 25, 50 bzw. 75 % relativ zur Kontrolle - bzw. zur höchsten Aktivität - vermindert oder erhöht wird.

Die graphische Ableitung dieser ED-Werte aus den Dosis- Wirkungs-Beziehungen erfolgt nach einem von WELP (1987) vorgeschlagenen Verfahren.

Bei den Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen wurde vereinfachend angenommen und exemplarisch überprüft, daß die Differenz zwischen im Gleichgewicht gelöster und applizierter PAK- bzw. PCB-Menge den adsorbierten Anteil darstellt. Für die Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen kann der für die FREUNDLICH-Isotherme berechnete Korrelationskoeffizient als Gütemaß für die Qualität der Meßdaten herangezogen werden.

2.5 Ergebnisse und Diskussion

2.5.1 Mikrobielle Toxizität von PAK und PCB

2.5.1.1 Fe(III)-Reduktionstest

2.5.1.1.1 PAK

Parabraunerde

Die Wirkung verschiedener PAK-Einzelsubstanzen, -Gemische und -Formulierungen auf die mikrobielle Fe(III)-Reduktion in der Parabraunerdeprobe ist sehr unterschiedlich. Neben einer z.T. nicht meßbaren Toxizität konnten sowohl stark hemmende, aber auch deutlich stimulierende Effekte festgestellt werden. Eine generelle Tendenz dabei ist, daß vor allem PAK höherer Löslichkeit und geringerer Adsorption die Mikroorganismenaktivität beeinflussen. So weist Naphthalin infolge seiner relativ hohen substanzspezifischen Löslichkeit bei der Parabraunerde die stärkste mikrobielle Toxizität aller untersuchten PAK auf (Abb. 2/1). Schon bei einer Konzentration von 7,5 mg/kg TS Boden bewirkt Naphthalin einen Aktivitätsabfall von 25 %. Bei einer Konzentration von 30 mg/kg TS sinkt die mikrobielle Aktivität auf ca. 15 % der Kontrolle ab. Mit einem weiteren Anstieg der Konzentration findet nahezu eine vollständige Sterilisierung des untersuchten Bodens statt. Ein ED_{10} -Wert für Naphthalin in der Parabraunerdeprobe läßt sich aus der

Dosis-Wirkungs-Beziehung nicht exakt ableiten, da bereits bei der niedrigsten eingesetzten Dosis eine mehr als 10%ige Hemmung ausgelöst wird (Tab. 2/6; S. 33). Für die ED_{25} -, ED_{50} - und ED_{75} -Werte ergeben sich Naphthalin-Konzentrationen von 7,5 bzw. 20 und 26 mg/kg TS. Eine Zusammenstellung aller in der Parabraunerdeprobe ermittelten ED-Werte für PAK und PCB ist in Tab. 2/6 (S. 33) zu finden.

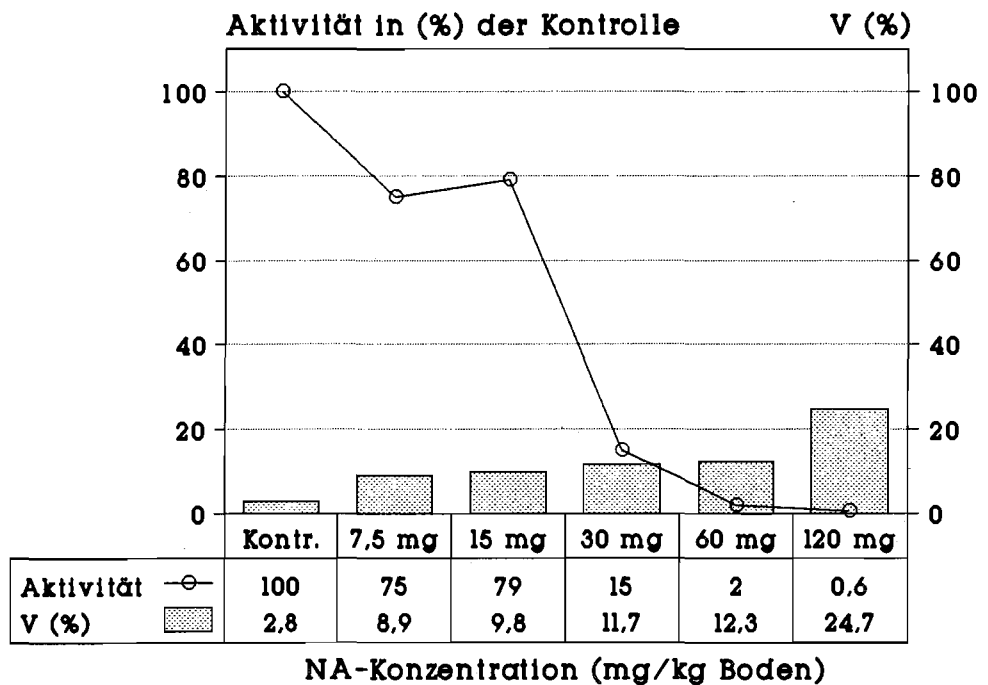


Abb. 2/1: Dosis-Wirkungs-Beziehung für Naphthalin (NA) und Oberbodenproben der Parabraunerde (Fe(III)-Reduktionstest, Fe^{2+} -Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 7,5 - 120 mg/kg TS, Standardabweichung in % des Mittelwertes (V))

In ähnlicher Weise wie Naphthalin, wenn auch stark abgeschwächt, verhält sich Phenanthren, das bei einer Konzentration von 15 mg/kg Boden einen Aktivitätsabfall zur Kontrolle von ca. 13 % aufweist.

Eine deutliche Wirkung auf die Fe(III)-Reduktion geht auch von Fluoranthen aus, das jedoch in einem relativ niedrigen Konzentrationsbereich zunächst eine starke Stimulation der mikrobiellen Aktivität auslöst (Abb. 2/2). So wird bei einer Zugabe von 0,1 mg/kg TS Boden eine Aktivitätssteigerung um 90 % erreicht. Bis zu einer Konzentration von

1 mg/kg TS Boden ergeben sich über der Kontrolle liegende Aktivitäten. Erst bei einer Dosis von 4 mg/kg TS Boden findet eine Hemmung der Aktivität gegenüber der Kontrolle um 16 % statt. Eine Berechnung der ED-Werte wird in diesem Falle in veränderter Form vorgenommen (s. Kap. 2.4, S. 20).

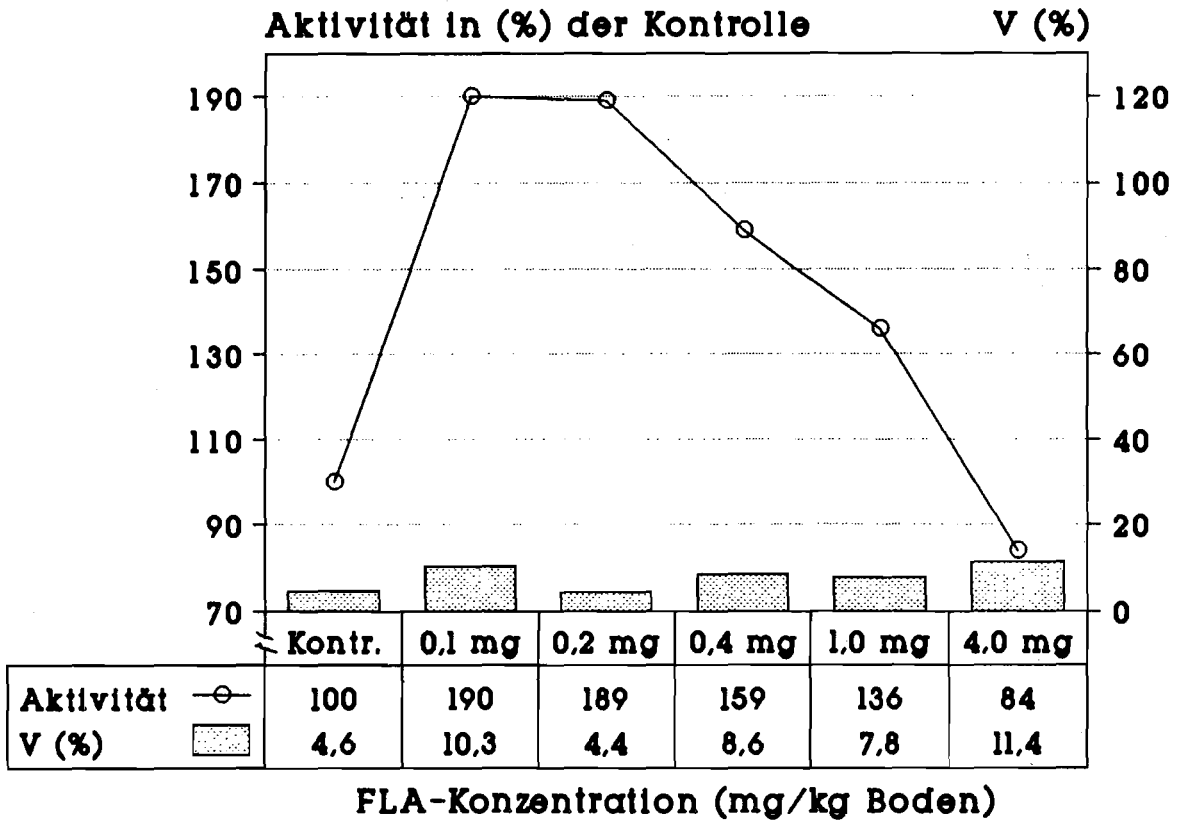


Abb. 2/2: Dosis-Wirkungs-Beziehung für Fluoranthen (FLA) und Oberbodenproben der Parabraunerde (Fe(III)-Reduktionstest, Fe²⁺-Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 0,1 - 4,0 mg/kg TS, Standardabweichung in % des Mittelwertes (V))

Auch bei den wenig wasserlöslichen und zudem stark adsorbierten Wirkstoffen Benzo(b)fluoranthen, Benzo(a)anthracen sowie Benzo(a)pyren können innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches Aktivitätsveränderungen nachgewiesen werden (Tab. 2/6; S. 33). Während bei Benzo(b)fluoranthen mit einem ED₁₀-Wert von < 0,1 mg/kg und einem ED₂₅-Wert von 3,5 mg/kg TS sowie bei Benzo(a)anthracen mit einem ED₁₀-Wert von ebenfalls < 0,1 mg/kg TS die Mikroflora mit einer Aktivitätsverminderung reagiert,

kommt es bei der Zugabe von Benzo(a)pyren zu einer Aktivitätssteigerung (ED₁₀-Wert von 0,7 mg/kg TS).

Ein Gemisch aus Naphthalin und Fluoranthen (Abb. 2/3) in den Konzentrationen der jeweiligen Einzelsubstanzen* läßt eine kompensatorische Wirkung erkennen. Sowohl die stark stimulierende Wirkung von Fluoranthen in den unteren Konzentrationsbereichen als auch der stark toxische Effekt von Naphthalin in den oberen Konzentrationsbereichen wird durch die jeweils andere Substanz abgeschwächt.

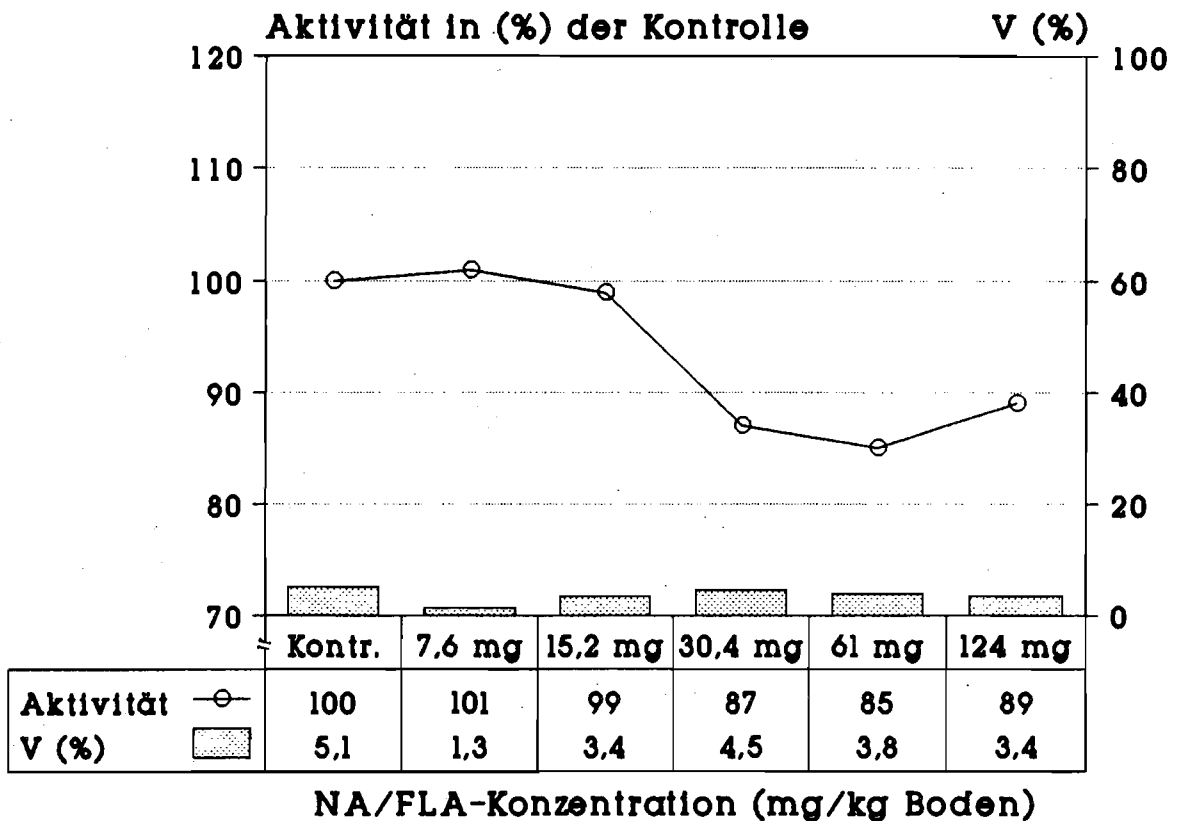


Abb. 2/3: Dosis-Wirkungs-Beziehung für ein Gemisch aus Naphthalin (NA) und Fluoranthen (FLA) und Oberbodenproben der Parabraunerde (Fe(III)-Reduktionstest, Fe²⁺-Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 7,6 - 124 mg/kg TS, Standardabweichung in Prozent des Mittelwertes (V))

* entsprechend den Konzentrationen der vorangegangenen Einzelstoff-Versuche

Ein Gemisch aus allen sechs untersuchten PAK in den Konzentrationsbereichen der jeweiligen Einzelsubstanzen* (Abb. 2/4) wirkt bei Dosen > 18 mg/kg TS sehr stark hemmend auf die Mikroorganismen-tätigkeit.

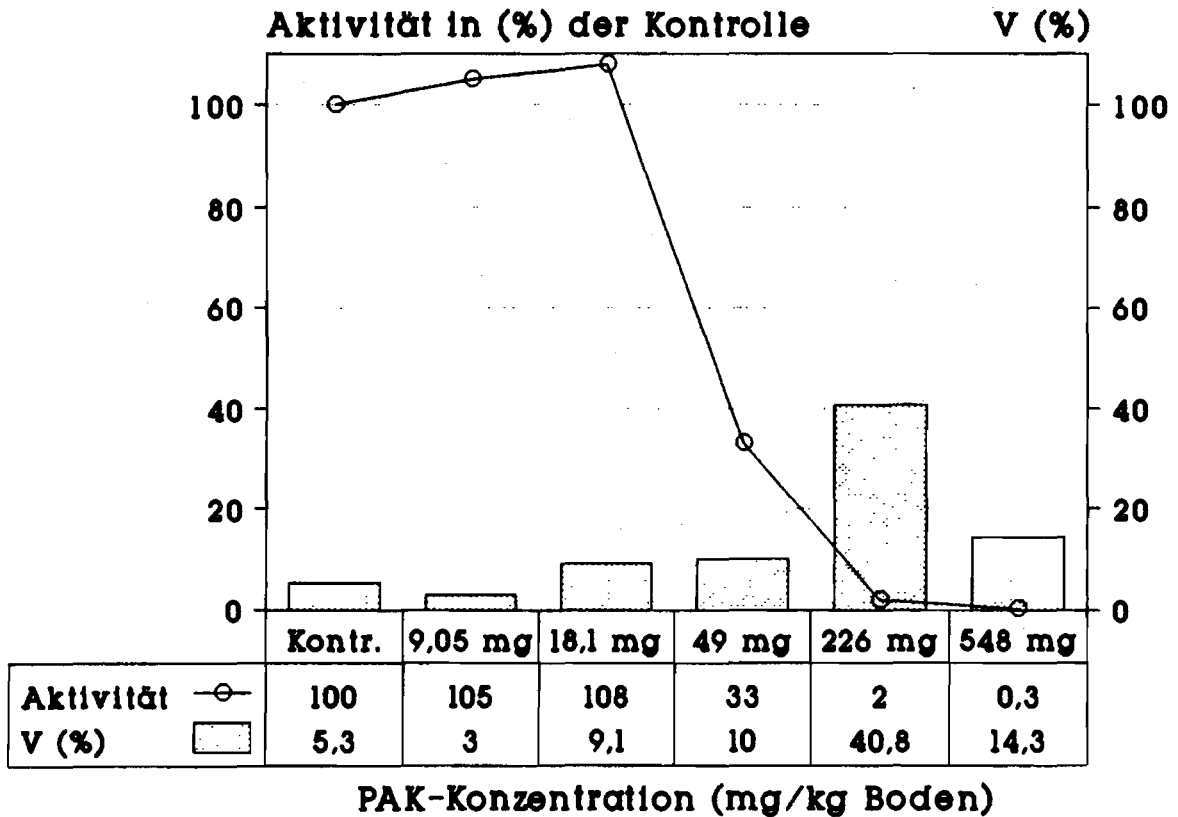


Abb. 2/4: Dosis-Wirkungs-Beziehung für ein Gemisch aus sechs PAK (Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthen, Benzo(a)pyren) und Oberbodenproben der Parabraunerde (Fe(III)-Reduktionstest, Fe²⁺-Gehalte in Prozent der Kontrolle, Dosis 9,05 - 548 mg/kg TS, Standardabweichung (V) in % des Mittelwertes)

Wird zu dieser Kombination aus sechs PAK gleichzeitig das häufig auf anthropogen verunreinigten Böden vorkommende Phenol mit einer Konzentration von 50 mg/kg Boden appliziert, so unterbleibt die Stimulation, und der Aktivitätsabfall ist nicht so deutlich ausgeprägt wie bei einem Gemisch ohne Phenol. Der ED₁₀-Wert beträgt in diesem Fall 46,6 mg/kg TS. Der ED₂₅-Wert wird erst bei einer Gesamtkonzentration von 548 mg/kg

* entsprechend den Konzentrationen der vorangegangenen Einzelstoff-Versuche

TS erreicht. Offensichtlich wirkt eine Zugabe von Phenol der hemmenden Wirkung der PAK entgegen.

Das sehr schwer wasserlösliche Anthracenöl weist keine hemmende Wirkung auf die Mikroorganismen-tätigkeit auf (Tab. 2/6; S. 33). Ein PAK-haltiger Altlastboden, der in seiner Gesamtheit als Schadstoff angesehen und der Parabraunerde zugegeben wurde, bewirkt bis auf eine Konzentrationsstufe einen kontinuierlichen Aktivitätsabfall und erreicht den ED₁₀-Wert bei einer Konzentration von 480 mg Altlastmaterial/kg TS Boden (Tab. 2/6; S. 33).

Braunerde

In den Bodenproben der Braunerde ist die mikrobielle Toxizität der PAK z.T. ähnlich ausgeprägt wie in der Parabraunerde; in einigen Fällen ergeben sich auch deutliche Unterschiede. Die für die Braunerdeprobe ermittelten ED-Werte sind in Tab. 2/7 (S. 34) zusammengestellt.

Im Gegensatz zur Parabraunerdeprobe wird die mikrobielle Aktivität in der Braunerde durch die Zugabe von Naphthalin nicht signifikant verändert (Tab. 2/7, S. 34). Dagegen kann für Fluoranthene eine deutliche Aktivitätsverminderung nachgewiesen werden (Abb. 2/5). Während der Effekt bei der Parabraunerdeprobe (vergl. Abb. 2/2) in den unteren Konzentrationsbereichen noch stimulierend war, wirken in der Braunerdeprobe schon sehr geringe Dosen von Fluoranthenen aktivitätshemmend.

Ähnlich toxisch verhält sich Benzo(a)pyren, das bereits bei einer Konzentration von 0,1 mg/kg TS Boden den ED₁₀-Wert nahezu erreicht und ab einer Konzentration von 0,9 mg/kg TS den ED₂₅-Wert überschreitet (Tab. 2/7, S. 34). Im Gegensatz zu den Wirkungen bei der Parabraunerdeprobe (Tab. 2/6; S. 33) zeigt somit Benzo(a)pyren bei der Braunerde einen toxischen Effekt. Für Benzo(a)anthracen und Anthracenöl konnten bei Zugaben bis 4 bzw. 29 mg/kg TS keine signifikanten Wirkungen ermittelt werden.

Grauer Plaggenesch

In den Proben des Grauen Plaggenesches traten bei den untersuchten Einzel-PAK (Naphthalin, Fluoranthene, Benzo(a)anthracen, Benzo(a)pyren) und bei Anthracenöl keine

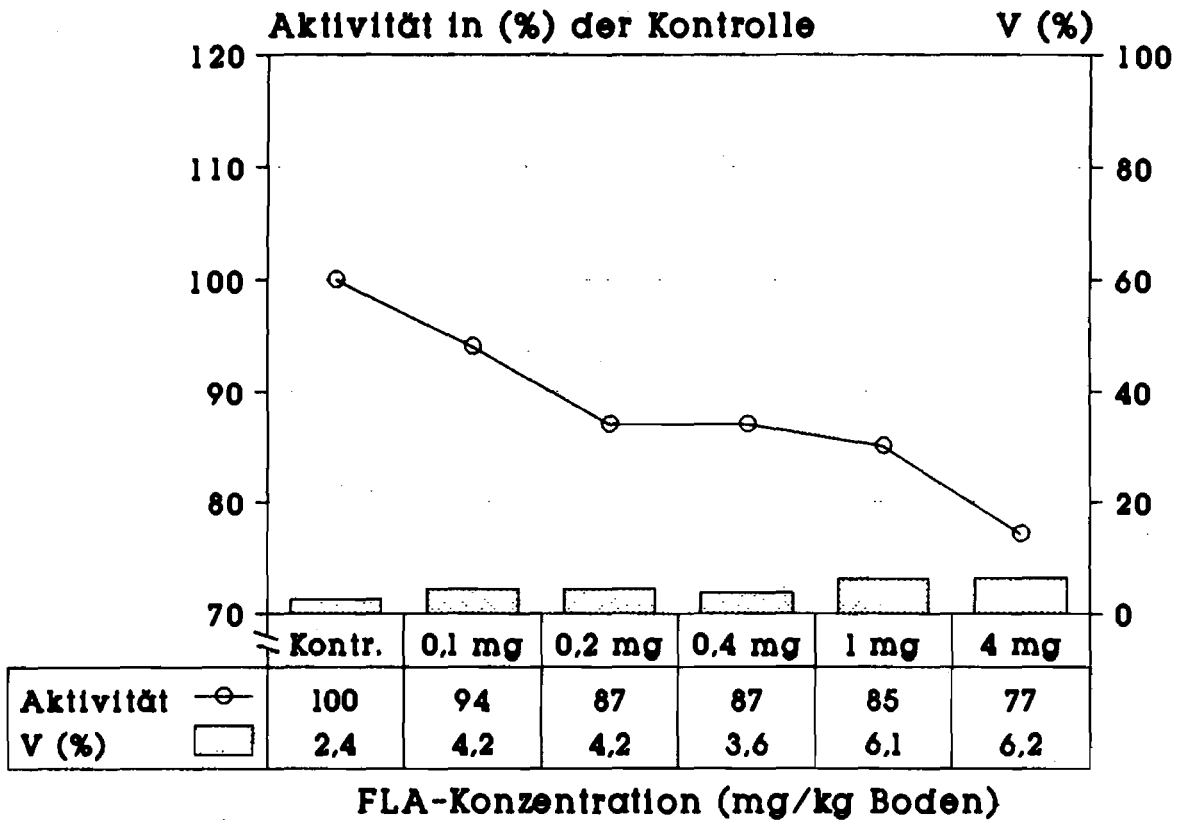


Abb. 2/5: Dosis-Wirkungs-Beziehung für Fluoranthen (FLA) und Oberbodenproben der Braunerde (Fe(III)-Reduktionstest; Fe²⁺-Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 0,1 - 4 mg/kg TS, Standardabweichung in % des Mittelwertes (V))

oder nur leichte Hemmwirkungen auf, so daß bereits ED₂₅-Werte nicht mehr angegeben werden können (Tab. 2/8, S. 34).

Bei Naphthalin, das in der Parabraunerdeprobe eine starke Aktivitätsverminderung bewirkte, bleibt bei den Plaggeneschproben wie bei den Braunerdeproben die Veränderung der mikrobiellen Aktivität unter 10 % (Tab. 2/8, S. 34). Fluoranthen hingegen hemmt ab einer Dosis von 1 mg/kg TS die Mikroorganismenaktivität zu mehr als 10 %. Bei der höchsten Dosis von 4 mg/kg TS wird eine ca. 20 %ige Aktivitätsverminderung erreicht; der ED₁₀-Wert liegt bei 0,6 mg/kg TS. Benzo(a)anthracen, das in den beiden anderen Bodenproben ohne Wirkung blieb, hat einen leicht stimulierenden Effekt. Eine 10%ige Aktivitätserhöhung ist bei einer Dosis von 0,3 mg/kg TS gegeben.

Für Benzo(a)pyren, das bei der Parabraunerde einen stimulierenden und bei der Braunerde einen hemmenden Effekt aufwies, kann beim Plaggenesch nur eine geringe Toxizität gegenüber Bodenmikroorganismen nachgewiesen werden (ED_{10} -Wert = 0,9 mg/kg TS; Tab. 2/8; S. 34).

2.5.1.1.2 PCB

Parabraunerde

Mit Ausnahme des Monochlorbiphenyls PCB 1 weisen die untersuchten PCB nur eine relativ geringe oder keine mikrobielle Toxizität auf. Da neben den PCB-Einzelkomponenten PCB 3, 52, 138 und 153 auch die Gemische (PCB 28 und 52 mit und ohne Zusatz von Trichlorbenzol,TCB), die Formulierungen (Clophen A30 und A50) sowie der PCB--haltige Schlamm die mikrobielle Fe(III)-Reduktion der drei Bodenproben nicht in starkem Maße beeinflussen, bleibt die Liste der ED_{10} -, ED_{25} - und ED_{50} -Werte in Tab. 2/6 (S. 34) relativ unvollständig.

Mit Ausnahme von PCB 1, das als Biphenyl mit der höchsten substanzspezifischen Löslichkeit bereits ab einer Konzentration von 5,0 mg/kg TS Boden zu einer fast vollständigen Sterilisierung des Bodens führt (s. Tab. 2/6, S. 33), konnten für alle PCB-Komponenten lediglich ED_{10} -Werte ermittelt werden, wobei PCB 28 und Clophen A50 leicht stimulierende Wirkungen auf die Fe(III)-Reduktion erkennen lassen (Tab. 2/6).

Die relativ geringe Wirksamkeit der PCB ist wahrscheinlich auf die allgemein niedrige und mit höherem Chlorierungsgrad noch weiter abnehmende substanzspezifische Wasserlöslichkeit zurückzuführen (Tab. 2/3, S. 13), die im Zusammenwirken mit einer Immobilisierung der PCB durch Adsorption an Bodenaustauschern eine äußerst geringe biologische Verfügbarkeit bedingt. Die Ergebnisse des Fe(III)-Reduktionstestes für PCB 153, das trotz des hohen Chlorierungsgrades ab einer Konzentration von 0,25 mg/kg TS eine signifikante Aktivitätsverminderung auslöst (Abb. 2/6), passen zunächst nicht in dieses Schema.

Die Untersuchungen zur Adsorption und Löslichkeit (Kap. 2.5.2.2; S. 45) weisen jedoch für PCB 153 in der Parabraunerde relativ hohe Gehalte in der Bodenlösung aus (Abb. 2/11, S. 46), die eine Wirkung auf die Mikroflora erklären können (vgl. Kap. 2.5.3).

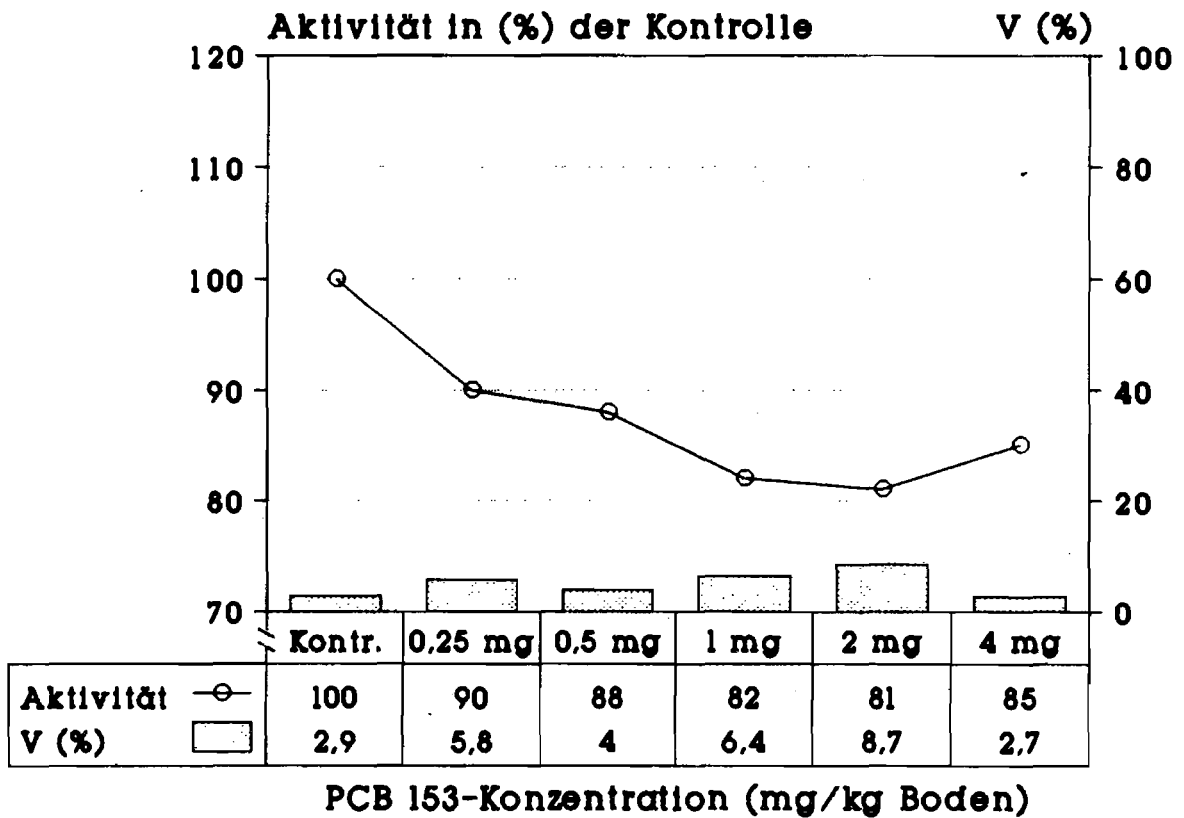


Abb. 2/6: Dosis-Wirkungs-Beziehung für PCB 153 und Oberbodenproben der Parabraunerde (Fe(III)-Reduktionstest, Fe²⁺-Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 0,25 - 4 mg/kg TS, Standardabweichung in % des Mittelwertes (V))

Braunerde und Grauer Plaggenesch

In den Bodenproben der Braunerde und des Grauen Plaggenesches waren für PCB 1 im untersuchten Konzentrationsbereich keine signifikanten Hemmeffekte meßbar (Tab. 2/7 und 8; S. 34). PCB 28, das - wie in der Parabraunerdeprobe - auch in der Plaggeneschprobe eine leichte Stimulation der Mikroflora auslöst (Tab. 2/8), führt in der Braunerdeprobe zu einer leichten Hemmung der Fe(III)-Reduktion (Tab. 2/7). PCB 153 wirkt in der Braunerdeprobe schon in geringen Dosen stark stimulierend auf die Mikroorganismenaktivität (ED₁₀-Wert von <0,25 mg/kg TS) (Tab. 2/7; S. 34).

2.5.1.2 Dehydrogenasetest

2.5.1.2.1 PAK

Parabraunerde

Bei den PAK erweist sich die Messung der Dehydrogenaseaktivität im Vergleich zum Fe(III)-Reduktionstest als i.d.R. weniger empfindlich. Wie aus der Zusammenstellung der ED-Werte in Tab. 2/9 (S. 35) ersichtlich ist, treten in den Varianten Benzo(b)fluoranthen, Benzo(a)pyren, Anthracenöl, Naphthalin plus Fluoranthen sowie dem Gemisch von sechs PAK nur geringe Effekte auf.

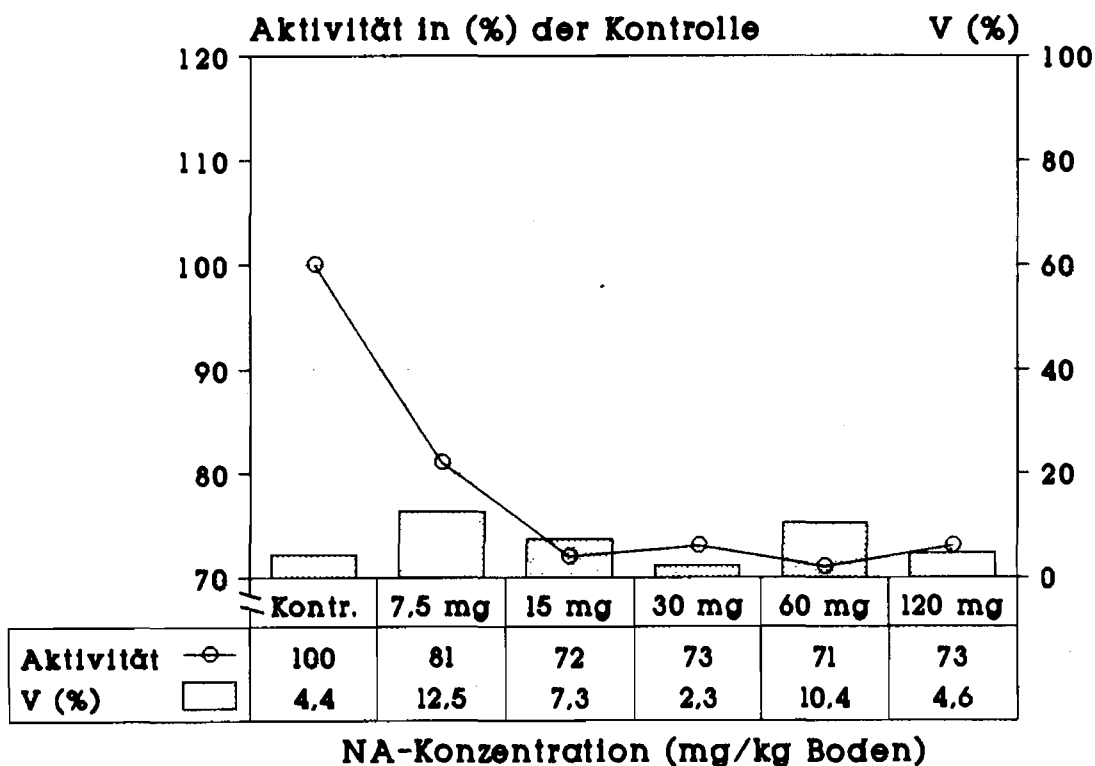


Abb. 2/7: Dosis-Wirkungs-Beziehung für Naphthalin (NA) und Oberbodenproben der Parabraunerde (Dehydrogenasetest, TPF-Gehalte in % der Kontrolle, Dosis 7,5 - 120 mg/kg TS, Standardabweichung in % des Mittelwertes (V))

Bei Naphthalin bewirkte die niedrigste eingesetzte Dosis (7,5 mg/kg TS Boden) eine Aktivitätsverminderung auf 81 % der Kontrolle, wobei jedoch höhere Zugaben bis

120 mg/kg TS die Aktivität nur um weitere 10 % senken ($ED_{25} = 12,5$ mg/kg TS; Tab. 2/9, S. 35; Abb. 2/7). Vergleichbare relative Hemmwirkungen gehen von Benzo(a)anthracen aus. Das Konzentrationsniveau liegt dabei allerdings deutlich niedriger ($ED_{10} < 0,1$ mg/kg TS, Tab. 2/9; S. 35), und die maximale Hemmung erreicht lediglich 79 % der Kontrolle. Fluoranthen weist in Analogie zum Fe(III)-Reduktionstest in der Parabraunerdeprobe ebenfalls einen stimulierenden Effekt auf, der allerdings mit einer maximalen Aktivität von 119 % der Kontrolle nicht so stark ausgeprägt ist ($ED_{10}^{(+)} 2$ mg/kg TS).

Der PAK-haltige Altlastboden, der im Fe(III)-Reduktionstest leicht toxisch wirkt, löst erst bei hoher Dosierung eine Stimulation der Dehydrogenaseaktivität aus ($ED_{10}^{(+)} 757$ mg Altlastmaterial/kg TS). Das beim Fe(III)-Reduktionstest deutlich toxische Gemisch von sechs PAK führt bei der Dehydrogenasemessung nur bei gleichzeitiger Zugabe von Phenol zu einer Beeinflussung der Aktivität (Tab. 2/9; S. 35). Einer stimulierenden Wirkung bei niedriger Dosierung folgt ab einer Konzentration von 18,1 mg/kg TS ein Aktivitätsabfall (ED_{10} -Werte von 13,3 mg/kg TS bzw. 26 mg/kg TS).

Braunerde

Das in der Parabraunerdeprobe hemmend wirkende Benzo(a)anthracen verändert die Aktivität in den Braunerdeproben nicht. Dagegen führt der polycyclische Aromat mit der höchsten substanzspezifischen Löslichkeit, Naphthalin, schon bei relativ niedrigen Dosierungen zu einer Beeinträchtigung der Aktivität ($ED_{10} 8,7$ mg/kg TS, $ED_{25} 12,8$ mg/kg TS; Tab. 2/10, S. 36). Bemerkenswert ist, daß Benzo(a)pyren als Substanz mit der niedrigsten Wasserlöslichkeit die Aktivität der Dehydrogenasen in der Braunerdeprobe bei einer Zugabe von 0,1 mg/kg TS bereits um annähernd 20 % senkt. Der ED_{25} -Wert für Benzo(a)pyren in der Braunerdeprobe zeigt dabei mit 0,13 mg/kg TS für die Dehydrogenase eine höhere Sensitivität an als für den Fe(III)-Reduktionstest ($ED_{25} 0,9$ mg/kg TS).

Grauer Plaggenesch

In den Bodenproben des Plaggenesches ist bei allen untersuchten PAK eine mindestens 10%ige Veränderung der Dehydrogenaseaktivität meßbar (ED -Werte in Tab. 2/11,

S. 36). ED_{25} -Werte lassen sich jedoch nur bei Fluoranthen und Anthracenöl ausweisen; 50%ige Hemmwirkungen werden nicht erreicht (Tab. 2/11).

2.5.1.2.2 PCB

Parabraunerde

Im Vergleich zum Fe(III)-Reduktionstest erweist sich die Messung der Dehydrogenaseaktivität in den Parabraunerdeproben als in der Regel weniger sensitiv gegenüber PCB. Die chemikalienbedingten Veränderungen der mikrobiellen Aktivität bewegen sich zwischen 87 (PCB-Schlamm, 960 mg/kg TS) und 113 % der Kontrolle (PCB 1, 5 mg/kg TS) (ED -Werte s. Tab. 2/9, S. 35). Auch das am besten wasserlösliche Monochlorbiphenyl (PCB 1), das beim Fe(III)-Reduktionstest fast zu einer vollständigen Sterilisierung des Bodens führte (Tab. 2/6, S. 33), hat auf die Aktivität der Dehydrogenasen nur einen geringen Einfluß ($ED_{10}^{(+)} = 4,1$ mg/kg TS, Tab. 2/9, S. 35). PCB 3, das beim Fe(III)-Reduktionstest keine erkennbare Aktivitätsverminderung bewirkte, und PCB 28 weisen beim Dehydrogenasetest eine leicht fördernde Wirkung auf ($ED_{10}^{(+)}$ -Werte 3,6 und 0,25 mg/kg TS, Tab. 2/9, S. 35). PCB 52 und PCB 153 zeigen einen leicht hemmenden Effekt (ED_{10} -Werte = <0,25 mg/kg TS bzw. 0,49 mg/kg TS). Auch Clophen A50 und der als Schadstoffgemisch angesehene PCB-Schlamm wirken tendenziell aktivitätsvermindernd (ED_{10} -Werte = 14,1 mg/kg TS bzw. 885 mg/kg TS; Tab. 2/9, S. 35).

Braunerde und Grauer Plaggenesch

In den Bodenproben der Braunerde und des Grauen Plaggenesches wurden die PCB-Komponenten 1, 28, 153 (Braunerde) sowie 1, 28 und 52 (Plaggenesch) eingesetzt. Beim relativ leicht löslichen PCB 1 erfolgt in der Plaggeneschprobe bei einer Dosis von 4 mg/kg TS eine Aktivitätsverminderung um ca. 20 % (ED_{10} 2,6 mg/kg TS; Tab. 2/11, S. 36), während in der Braunerdeprobe eine geringere Hemmwirkung auftritt (ED_{10} 3,9 mg/kg TS; Tab. 2/10, S. 36). Von PCB 28 geht in beiden Bodenproben - in ähnlicher Weise wie beim Fe(III)-Reduktionstest mit den Parabraunerde- und Plaggeneschproben - eine leichte Stimulationswirkung aus (Tab. 2/10). PCB 52 (Plaggenesch) und PCB 153 (Braunerde) beeinflussen die Dehydrogenaseaktivität ebenso wie die Fe(III)-Reduktion nicht.

Tab. 2/6: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Parabraunerdeprobe (Fe(III)-Reduktionstest; geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)					
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀	ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
NA		1,4*		7,5	20	26
PHE		3,2		> 150	> 150	> 150
FLA	0,01*	0,25	0,03*	0,35	0,88	1,8
BaANT		0,08*		> 4	> 4	> 4
BbFLA		0,04*		3,5	> 4	> 4
BaPYR	0,7			> 4	> 4	> 4
ANTÖL		> 28,8		> 28,8	> 28,8	> 28,8
PAKBOD		480		> 960	> 960	> 960
NA+FLA		25		> 124	> 124	> 124
6 PAK		23,1		29,7	41,2	75
6 PAK + Phenol		46,6		548	> 548	> 548
PCB 1		0,3*		(1,1)	3,0	3,9
PCB 3		> 20		> 20	> 20	> 20
PCB 28	3,3			> 4	> 4	> 4
PCB 52		0,14*		> 4	> 4	> 4
PCB 28/52		> 8		> 8	> 8	> 8
PCB 28/52 + TCB		> 8		> 8	> 8	> 8
PCB 138		0,13*		> 4	> 4	> 4
PCB 153		0,25		> 4	> 4	> 4
CLO A30		> 32		> 32	> 32	> 32
CLO A50	2,0	5,2		> 32	> 32	> 32
PCB-SCHL	680			> 960	> 960	> 960

Tab. 2/7: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Braunerdeprobe (Fe(III)-Reduktionstest, geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)						
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀		ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	
NA		> 120		> 120		> 120	> 120
FLA		0,15		> 4		> 4	> 4
BaANT		> 4		> 4		> 4	> 4
BaPYR		0,1		0,9		> 4	> 4
ANTÖL		> 28,8		> 28,8		> 28,8	> 28,8
PCB 1		> 20		> 20		> 20	> 20
PCB 28		0,13		> 4		> 4	> 4
PCB 153		< 0,25		< 0,25		> 4	> 4

Tab. 2/8: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Plaggeneschprobe (Fe(III)-Reduktionstest, geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)						
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀		ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)	
NA		> 120		> 120		> 120	> 120
FLA		0,6		> 4		> 4	> 4
BaANT	0,3	2,5		> 4		> 4	> 4
BaPYR		0,9		> 4		> 4	> 4
ANTÖL		> 28,8		> 28,8		> 28,8	> 28,8
PCB 1		> 20		> 20		> 20	> 20
PCB 28	0,07*			> 4		> 4	> 4
PCB 52		> 4		> 4		> 4	> 4

Tab. 2/9: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Parabraunerdeprobe (Dehydrogenasetest, geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)					
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀	ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
NA		3,0*		12,5	> 120	> 120
PHE		1,03		> 150	> 150	> 150
FLA	2,0	0,07*		> 4	> 4	> 4
BaANT		0,06*		> 4	> 4	> 4
BbFLA		> 4		> 4	> 4	> 4
BaPYR		0,06*		> 4	> 4	> 4
ANTÖL		> 28,8		> 28,8	> 28,8	> 28,8
PAKBOD	757			> 960	> 960	> 960
NA+FLA		> 124		> 124	> 124	> 124
6 PAK		3,4*		> 548	> 548	> 548
6 PAK+P	13,3	26		44	> 548	> 548
PCB 1	4,1	9,2		> 20	> 20	> 20
PCB 3	3,6	13		> 20	> 20	> 20
PCB 28	0,25	0,66		> 4	> 4	> 4
PCB 52		0,2*		> 4	> 4	> 4
PCB 28/52		> 8		> 8	> 8	> 8
PCB 28/52 + TCB		> 8		> 8	> 8	> 8
PCB 138		> 4		> 4	> 4	> 4
PCB 153		0,49		> 4	> 4	> 4
CLO A30		> 32		> 32	> 32	> 32
CLO A50		14,1		> 32	> 32	> 32
PCB-SCH		885		> 960	> 960	> 960

Tab. 2/10: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Braunerdeprobe (Dehydrogenasetest, geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)					
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀	ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
NA		8,7		12,8	> 120	> 120
FLA	0,16	0,23		0,27	0,35	> 4
BaANT		> 4		> 4	> 4	> 4
BaPYR		0,05*		0,13	> 4	> 4
ANTÖL	3,2*		11,8	20,0	26	> 28,8
PCB 1		3,9		> 8	> 8	> 8
PCB 28	0,05*	0,23	0,12	0,27	0,37	> 4
PCB 153		> 4		> 4	> 4	> 4

Tab. 2/11: Effektive Dosen verschiedener PAK und PCB (mg/kg TS) für eine 10-, 25-, 50- und 75 %ige Minderung (-) bzw. Erhöhung (+) der mikrobiellen Aktivität der Plaggenesprobe (Dehydrogenasetest, geschätzte Werte mit *)

Stoff	Effektive Dosen (mg/kg TS)					
	ED ₁₀		ED ₂₅		ED ₅₀	ED ₇₅
	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	(-)
NA		30		> 120	> 120	> 120
FLA	0,3		0,65		> 4	> 4
BaANT	0,3			> 4	> 4	> 4
BaPYR		2,4		> 4	> 4	> 4
ANTÖL		1,4*		36	> 120	> 120
PCB 1		2,6		> 8	> 8	> 8
PCB 28	0,03*	0,17	0,09*	0,31	> 4	> 4
PCB 52		> 4		> 4	> 4	> 4

2.5.1.3 Bewertung der Ergebnisse zur mikrobiellen Toxizität von PAK und PCB

Die in den beiden vorhergehenden Kapiteln dargestellten Dosis-Wirkungs-Beziehungen weisen neben substanzspezifischen auch boden- sowie testspezifische Wirkungen nach. Darüber hinaus treten unterschiedliche Reaktionsmuster von Aktivitätshemmungen über Nulleffekte bis hin zu Stimulationseffekten auf, die sich verschiedenen Typen von Dosis-Wirkungs-Kurven zuordnen lassen (WELP et al., 1991). Die Reproduzierbarkeit der eingesetzten Methoden ist dabei gut (vgl. Standardabweichungen in den Abb.); für den Fe (III)-Reduktionstest wurde sie im Rahmen der Methodenentwicklung nachgewiesen (WELP und BRÜMMER, 1985). Bei der Dehydrogenase-Bestimmung handelt es sich um einen in Ringversuchen geprüften, in der Bodenmikrobiologie verbreiteten Standard-Test guter Reproduzierbarkeit, der u. a. auch in der Pflanzenschutzmittelprüfung angewandt wird (ANDERSON et al., 1987).

Eine Gesamtübersicht über die Ergebnisse aller durchgeführten Toxizitäts-Tests geben die Tab. 2/6 bis 2/11 (S. 33 ff.). Danach wurden bei den PAK - vor allem für die Substanzen Naphthalin, Fluoranthen, Benzo(a)pyren sowie das PAK-Gemisch und das Anthracenöl - deutliche Wirkungen nachgewiesen. Bei den PCB wurden insgesamt weniger Effekte beobachtet als bei den PAK; vorrangig beeinflussten PCB 1, z. T. auch PCB 28 und PCB 153 die mikrobielle Aktivität. Außer den Einzelwirkungen von PAK und PCB auf die mikrobielle Aktivität wurden unterschiedliche Summeneffekte von Substanzgemischen festgestellt. Dabei traten neben der meist vorliegenden Toxizitätserhöhung bei niedrigen Konzentrationen an Fluoranthen auch aktivitätssteigernde Effekte auf, die in einem gewissen Ausmaß auch toxische Wirkungen anderer PAK kompensieren können.

Die gemessene mikrobielle Toxizität der Chemikalien wird durch substanzspezifische und bodenspezifische Effekte beeinflusst. Im Hinblick auf die substanzspezifischen Wirkungen als vorrangiges Ziel der Toxizitäts-Tests wird eine Gruppierung nach Stoffgruppen in den Kapiteln 2.5.1 und 2.5.3 versucht. Erklärungsansätze für die bodenspezifischen Wirkungen ergeben sich z. T. aus dem standorttypischen Stoffbestand der Böden sowie der ebenfalls in hohem Maße standorttypischen Zusammensetzung der Mikroorganismen-Gesellschaften und ihrer jeweiligen Sensibilität gegenüber Streßfaktoren (s. Kap. 2.5.3).

Die testspezifischen Wirkungen lassen sich z. T. aus den grundsätzlichen Unterschieden zwischen beiden eingesetzten Verfahren erklären und untermauern generell die Notwendigkeit des Einsatzes einer Palette von Wirkungstests bei der Chemikalienprüfung. Zwar

zielen sowohl die Ermittlung der Dehydrogenaseaktivität als auch der Fe (III)-Reduktionstest auf die unspezifische, summarische Erfassung eines möglichst großen Teils der saprophytischen Bodenmikroflora; es werden aber unterschiedliche physiologische Zustände und Gruppen der Mikroorganismen-Gesellschaften erfaßt, die ihrerseits je nach Wirkungsmechanismus der geprüften Substanzen unterschiedlich sensibel reagieren. Im Gegensatz zur DHG-Bestimmung, die die mikrobiellen Aktivitäten auf einem eher niedrigen stoffwechselaktiven Niveau beschreibt, wird beim Fe(III)-Reduktionstest durch die Zugabe eines leicht verwertbaren Substrates zunächst ein exponentielles Wachstum und damit eine vielfach erhöhte Stoffwechselaktivität angeregt und häufig auch höhere Sensibilität vor allem der zymogenen Mikroflora erzeugt. Der Fe(III)-Reduktionstest reagierte dabei insbesondere in der Parabraunerdeprobe empfindlicher, während in der Braunerdeprobe häufig die Dehydrogenase-Bestimmung stärkere Schadstoffwirkungen anzeigte (s. Tab. 2/6 - 2/11).

Das Auftreten unterschiedlicher Reaktionsmuster mikrobieller Aktivitäten bei einer Schadstoffbelastung von Böden ist ein häufig beobachtetes Phänomen. Für Stimulationseffekte können dabei verschiedene Ursachen direkter oder indirekter Art vorliegen, z. B. eine Verwertung des Schadstoffes als Substrat, Streß-Stoffwechsel, Veränderungen der Membranpermeabilität und damit des Stoffumsatzes auf zellulärer Ebene oder auch - vor allem bei längerer Einwirkungsdauer - Verschiebungen von Dominanzverhältnissen auf biozönotischer Ebene (BRUNNER und SCHINNER, 1984; BABICH und STOTZKY, 1985; NECKER und KUNZE, 1986; WELP et al., 1991). Die tatsächliche Ursache ist im konkreten Einzelfall schwer zu klären. Die hier vorgenommene Bewertung und Verrechnung solcher Stimulationseffekte ist in Kap. 2.4 dargestellt.

Die ermittelten Wirkungen liegen dabei in 30 % aller Fälle (23 von 76 Tests, s. Tab. 2/6 - 2/11) innerhalb eines 10 %igen Abweichungsbereichs, bezogen auf die unbelastete Kontrolle; d. h., es liegen keine signifikanten Schadstoffwirkungen vor. Von den 70 % der Tests mit Schadwirkungen von 10 % und mehr werden in 46 % aller Fälle (35 von 76) Abweichungen von der Kontrolle von bis zu 25 % erreicht. In weiteren 15 % erlangen die Wirkungen Größenordnungen von bis zu 50 %. In Einzelfällen (9 %) wurden Hemmwirkungen von über 50 % ermittelt -z. B. für Naphthalin, Fluoranthen sowie das PAK-Gemisch im Fe (III)-Reduktionstest mit der Parabraunerdeprobe, für Fluoranthen und das Anthracenöl im DHG-Test mit der Braunerdeprobe, für PCB 1 im Fe (III)-Reduktionstest mit der Parabraunerdeprobe und für PCB 28 im DHG-Test mit der Braunerdeprobe. Dabei liegen die geprüften Schadstoffkonzentrationen im Bereich häufig vorkommender Schadstoffbelastungen.

Als Gesamtergebnis zeigen damit 70 % der durchgeführten Tests zumindest kurzfristig eine schwache, 46 % eine deutliche Schadstoffwirkung auf die Bodenmikroorganismen, wobei im Sinne einer Chemikalienprüfung unter Anwendung des ED_{10} - oder ED_{25} -Wertes bereits eine 10 oder 25 %ige Abweichung von der Kontrolle als u. U. kritischer Effekt bewertet wird. Der weiteren Beurteilung dienen daneben die höheren Effektiven Dosen (ED_{50} , ED_{75} , WELP et al., 1991). Dieser Ansatz entspricht einer worst-case-Betrachtung und gibt im Screening-Verfahren schnell und mit relativ geringem Arbeitsaufwand Hinweise auf ökotoxikologisch potentiell relevante Stoffe sowie auf die Prioritäten, mit denen sie vorrangig in aufwendigeren Folgeuntersuchungen zu bearbeiten sind. Dies war ein Ziel der vorliegenden Untersuchungen (s. Kap. 1).

Die Durchführung von Labortests zur Ermittlung von Dosis-Wirkungs-Beziehungen sind auch deshalb als erster Schritt in der Testreihe Labortest -- Gefäßtest -- Freilandversuch von Bedeutung, da sie vergleichsweise empfindlich, da besser standardisier- und damit reproduzierbar, eine Vielzahl von Umweltchemikalien auf überhaupt auftretende Effekte durchzuführen ermöglichen. Von Stoffen, die in Labortests keinerlei Wirkung zeigen, kann zunächst angenommen werden, daß von ihnen auch in der realen Umwelt keine bzw. vergleichsweise geringe Risiken ausgehen. Ihnen kann angesichts der großen Zahl bereits in der Umwelt existenter Schadstoffe für aufwendigere Folgeuntersuchungen zunächst eine geringere Priorität zugewiesen werden.

Dabei verdeutlicht die auch hier ermittelte Variationsbreite möglicher Wirkungen die Notwendigkeit, streng genommen jede Substanz an verschiedenen Bodenproben mit einer Palette von Mikroorganismen-Tests zu prüfen, um eine experimentell abgesicherte Bewertung vornehmen zu können. Aus Praktikabilitätsgründen muß jedoch eine Auswahl sowohl von Tests als auch von Bodenproben und Schadstoffgruppen erfolgen. Diese sollte eine möglichst große Spannweite verschiedener Tests, Bodenproben und Schadstoffe umfassen und dabei gleichzeitig typische, praxisrelevante Fälle wie auch anzunehmende extrem sensible Situationen bzw. Standorte abdecken. Aus Vorsorgegründen muß die kritische Effektschwelle bei solchen Screening-Verfahren relativ niedrig angesetzt werden, z. B. wie in den hier dargestellten Toxizitätstests bei ED_{10} - oder ED_{25} -Werten. In diesem Zusammenhang ist im Hinblick auf eine mögliche Beeinträchtigung der Mikroorganismen am Standort bemerkenswert, daß bestimmte Substanzen schon bei sehr geringen Konzentrationen toxische Wirkungen zeigten, z. B. Benzo(a)pyren in der Braunerde in beiden Tests (vgl. Tab. 2/6 - 2/11). Es ist allerdings zu berücksichtigen, daß es sich um frisch zugegebene Schadstoffe handelt, deren Wirkung erheblich von der gealterter Schadstoffe abweichen kann.

Die dargestellten Labortests gestatten aufgrund ihrer Konzeption keine exakten Aussagen über das Langzeitverhalten einer Schadstoffwirkung und ihre Ausprägung unter natürlichen Standortbedingungen. Beide Punkte sind wesentliche Kriterien zur Bewertung der ökologischen Relevanz von Schadstoffwirkungen. Diese Aspekte können nur in aufwendigeren Langzeitversuchen sowie Gefäß- und Freilanduntersuchungen bearbeitet werden, wie sie in der Folge auch für die hier untersuchten Schadstoffgruppen PAK und PCB vorgesehen und notwendig sind (vgl. Kap. 1). Bewertungsvorschläge hierzu liegen insbesondere aus dem Bereich der Pflanzenschutzmittelprüfung vor, wobei insbesondere langanhaltende bis irreversible Wirkungen als ökologisch relevant eingestuft werden (DOMSCH, 1985; ANDERSON et al., 1987). Der hier im Vergleich zu den dargestellten Labortests größere Toleranzbereich bei kurzfristigen Effekten wird aus der relativ großen Schwankungsbreite mikrobieller Aktivitätsparameter aufgrund natürlicher Störfaktoren abgeleitet und berücksichtigt die in bestimmten Grenzen hohe Elastizität bzw. Regenerationsfähigkeit von Mikroorganismengesellschaften.

Dosis-Wirkungs-Beziehungen im Labortest und die dabei ermittelten Effektiven Dosen können aufgrund ihrer Konzeption daher nicht direkt, d. h. in quantitativem Sinne, zur Ableitung von Schwellenwerten für die Gefährdungsabschätzung von Altlasten herangezogen werden; vielmehr liefern sie wesentliche grundlegende Erkenntnisse vorrangig in bezug auf eine ökotoxikologische Risikobewertung von Schadstoffbelastungen.

Der Einsatz von Biotests ist nicht auf definierte potentielle Schadstoffe begrenzt, sondern auch mit Altlastmaterialien grundsätzlich denkbar. Probleme ergeben sich dabei jedoch durch sehr variable Bezugsgrößen, da sich selbst nicht kontaminierte Böden in ihren mikrobiologischen Eigenschaften stark unterscheiden und bei Altlastmaterialien die als Referenz benötigten unbelasteten Bezugsböden oft nicht zur Verfügung stehen. Bis zur routinemäßigen Verwendung von Biotests bei Altlastuntersuchungen bedarf es damit noch erheblicher Entwicklungsarbeiten (FRIESEL et al., 1989). Die systematische mikrobiologische Charakterisierung einer Reihe möglichst repräsentativer Böden könnte helfen, die Wissenslücken zu schließen.

Auf die generelle Frage eines praktikablen und gleichzeitig aussagekräftigen Einsatzes von Biotests bei der Bewertung von Altlasten wird in Kap. 6 nochmals kurz eingegangen.

2.5.2 Adsorption und Löslichkeit

2.5.2.1 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK in der Parabraunerde

Wie aus den in Abb. 2/8 dargestellten Ergebnissen hervorgeht, zeigt die Parabraunerdeprobe für die untersuchten PAK eine deutliche Abstufung im Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten.

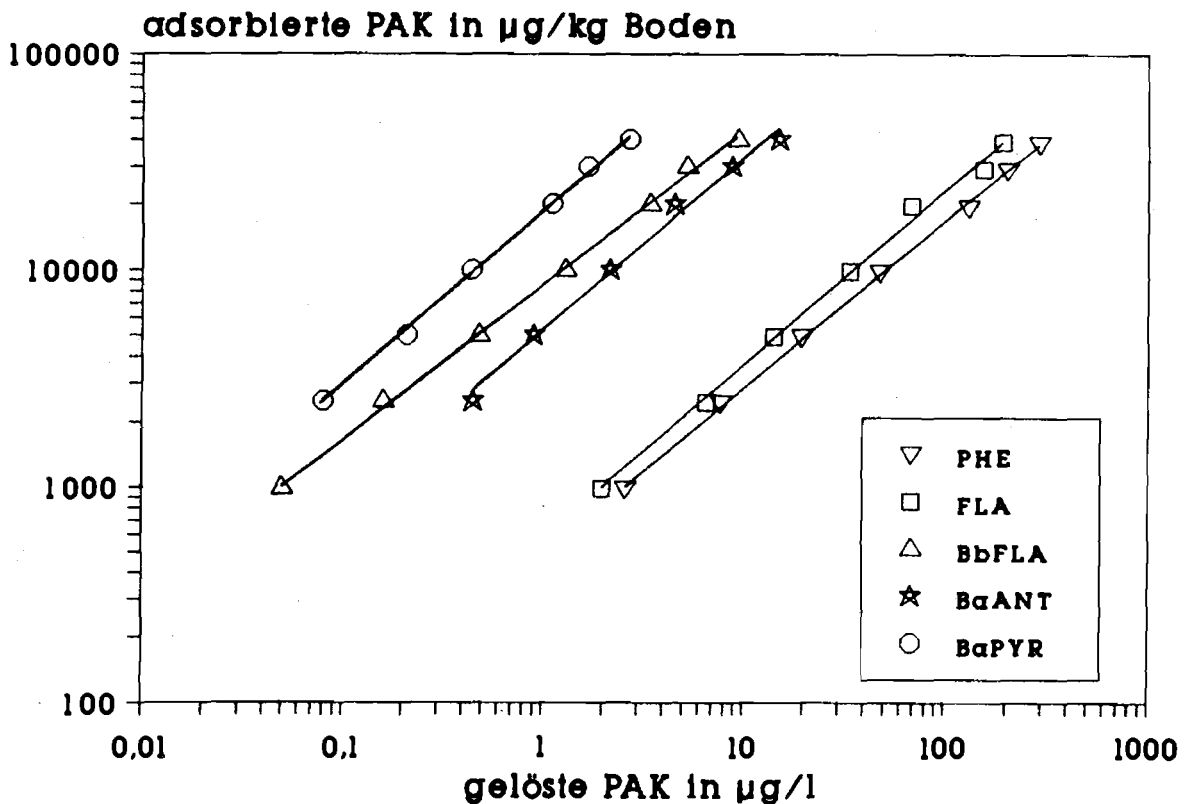


Abb. 2/8: Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH von fünf PAK für die Parabraunerdeprobe

Bei einer Betrachtung der ermittelten K_F -Werte wird diese Abstufung besonders deutlich (Abb. 2/9). Von den untersuchten PAK weist Phenanthren (PHE) mit dem niedrigsten K_F -Wert die höchste Löslichkeit auf (K_F -Wert $490 \mu\text{g}/\text{kg TS}$); es folgen mit zunehmender Adsorption Fluoranthren (FLA, $580 \mu\text{g}/\text{kg TS}$), Benzo(a)anthracen (BaANT, $5200 \mu\text{g}/\text{kg TS}$), Benzo(b)fluoranthren (BbFLA, $8600 \mu\text{g}/\text{kg TS}$) und Benzo(a)pyren (BaPYR, $18800 \mu\text{g}/\text{kg TS}$). Bei der Errechnung einiger K_F -Werte aus den Adsorptionsisothermen mußte extrapoliert

werden, da eine Lösungskonzentration von $1 \mu\text{g/l}$ im Versuch nicht erreicht wurde. Wie Vergleichsuntersuchungen jedoch zeigen, ist eine lineare Extrapolation der Isothermen in diesem Konzentrationsbereich gut möglich.

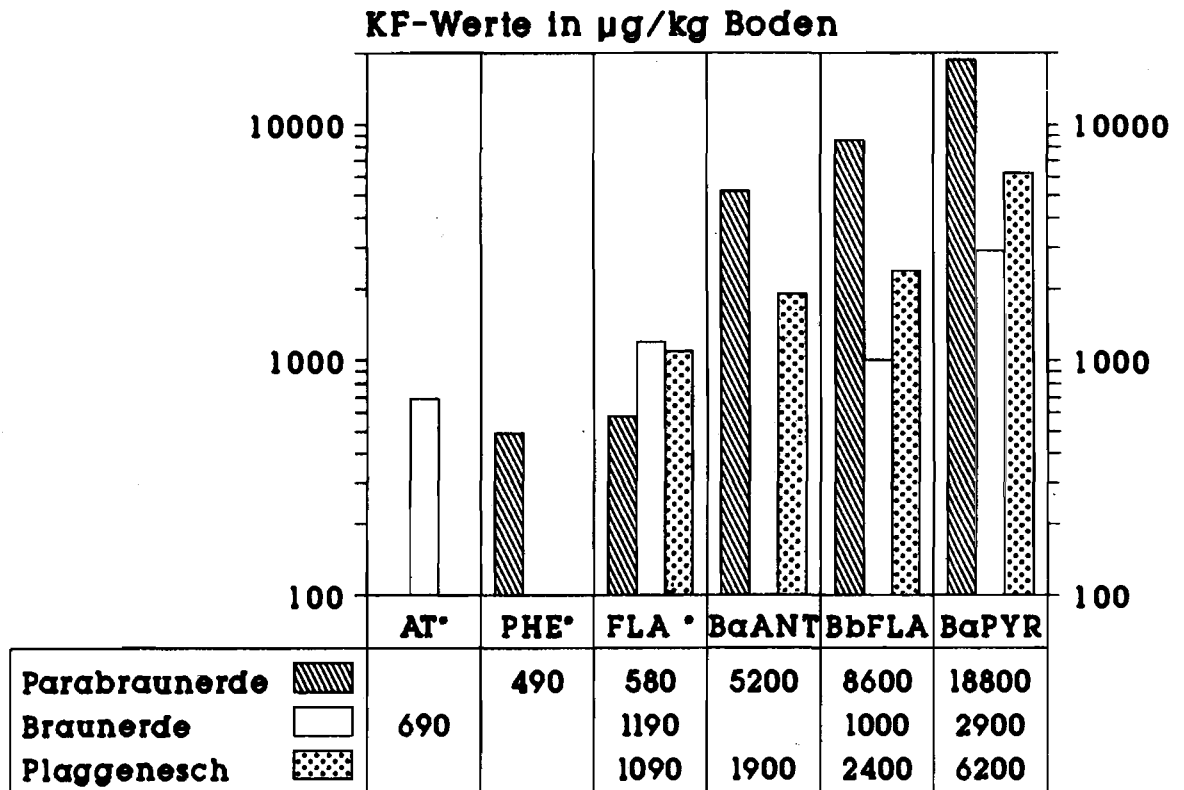


Abb. 2/9: K_F -Werte (in $\mu\text{g/kg}$ TS) von ausgesuchten PAK (als Einzelsubstanzen zugesetzt) für drei Bodenproben (Parabraunerde, Braunerde, Plaggenesch; Boden-Lösungsverhältnis 1:5; Begleitlösung: H_2O dest.; * = extrapoliert)

Die Adsorptionskonstanten weisen eine deutliche Beziehung zur substanzspezifischen Wasserlöslichkeit der entsprechenden PAK auf (Tab. 2/1, S.12), die durch die gleiche Rangfolge gekennzeichnet ist. Die Adsorptionseigenschaften der PAK können damit in der Parabraunerde im wesentlichen als Funktion der Wasserlöslichkeit definiert werden. Entsprechende Beziehungen zwischen der Löslichkeit nicht dissozierbarer organischer Chemikalien in Wasser und ihrer Adsorption an Bodenkolloiden wurden in der Literatur mehrfach beschrieben (z.B. BRIGGS, 1981). Die substanzspezifische Wasserlöslichkeit der

PAK (und anderer organischer Umweltchemikalien) und gleichermaßen ihre Adsorbierbarkeit in Böden kann dabei aus physiko-chemischer Sicht als wesentliche Funktion der Molmasse bzw. Molekülgröße angesehen werden (BRIGGS, 1981).

Werden die PAK nicht einzeln der jeweiligen Bodenprobe zugesetzt, sondern - bei sonst gleicher Applikationstechnik (s. Kap. 2/2) - als Gemische mit dem Bodenmaterial in Kontakt gebracht, ergeben sich für Fluoranthen um über 20 % höhere Lösungsgehalte; der K_F -Wert sinkt von 580 auf 440 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ (Tab. 2/13 und 14, S. 52).

Da die anderen Komponenten des Gemisches keine wesentliche Adsorptionsverminderung gegenüber der Zugabe als Einzelsubstanz aufweisen, erscheint es wahrscheinlich, daß Fluoranthen als leichter löslicher Aromat mit relativ geringer Adsorption im Vergleich zur Zugabe als Einzelsubstanz in einem Gemisch nicht mehr entsprechend viele Adsorptionsplätze belegen kann. Für PAK mit einer sehr hohen Affinität zu Bodenaustauschern spielt demgegenüber die Konkurrenz mit anderen Chemikalien offenbar nur eine untergeordnete Rolle.

Ein vollkommen anderes Bild ergibt sich, wenn die PAK nicht in n-Pentan gelöst appliziert werden und damit nach dem Abdampfen des Lösungsmittels ausschließlich mit bodeneigenen Substanzen reagieren, sondern wenn sie in Form eines häufig vorkommenden technischen Gemisches, des Anthracenöles, der Bodenprobe zugegeben werden und komplexe Gleichgewichte zwischen PAK, Lösungsvermittler (Anthracenöl) und Bodensubstanzen entstehen (Abb. 2/10 und Tab. 2/13 und 2/15, S. 52 und 53). Die bei Zugabe einzelner oder mehrerer PAK mit n-Pentan deutliche Aufteilung des Adsorptionsverhaltens ist nicht mehr erkennbar. Wie aus den in Abb. 2/10 dargestellten Isothermen hervorgeht, gleichen sich die PAK in ihrem Adsorptionsverhalten einander an. Die aus den Isothermen abgeleiteten K_F -Werte werden entsprechend einheitlicher (Tab. 2/15, S. 53). Die Gehalte in der Bodenlösung nehmen dabei für alle PAK deutlich zu und übersteigen zum Beispiel bei Benzo(a)pyren die substanzspezifische Wasserlöslichkeit (3,8 $\mu\text{g}/\text{l}$) um ein Vielfaches (vgl. Abb. 2/10). Der K_F -Wert für Fluoranthen sinkt von 580 bei Zugabe in reiner Form auf 380 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ in Anthracenöl, bei Benzo(b)fluoranthen von 8600 auf 1300 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$ und bei Benzo(a)pyren sogar um fast den Faktor 20 von 18800 auf 980 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$.

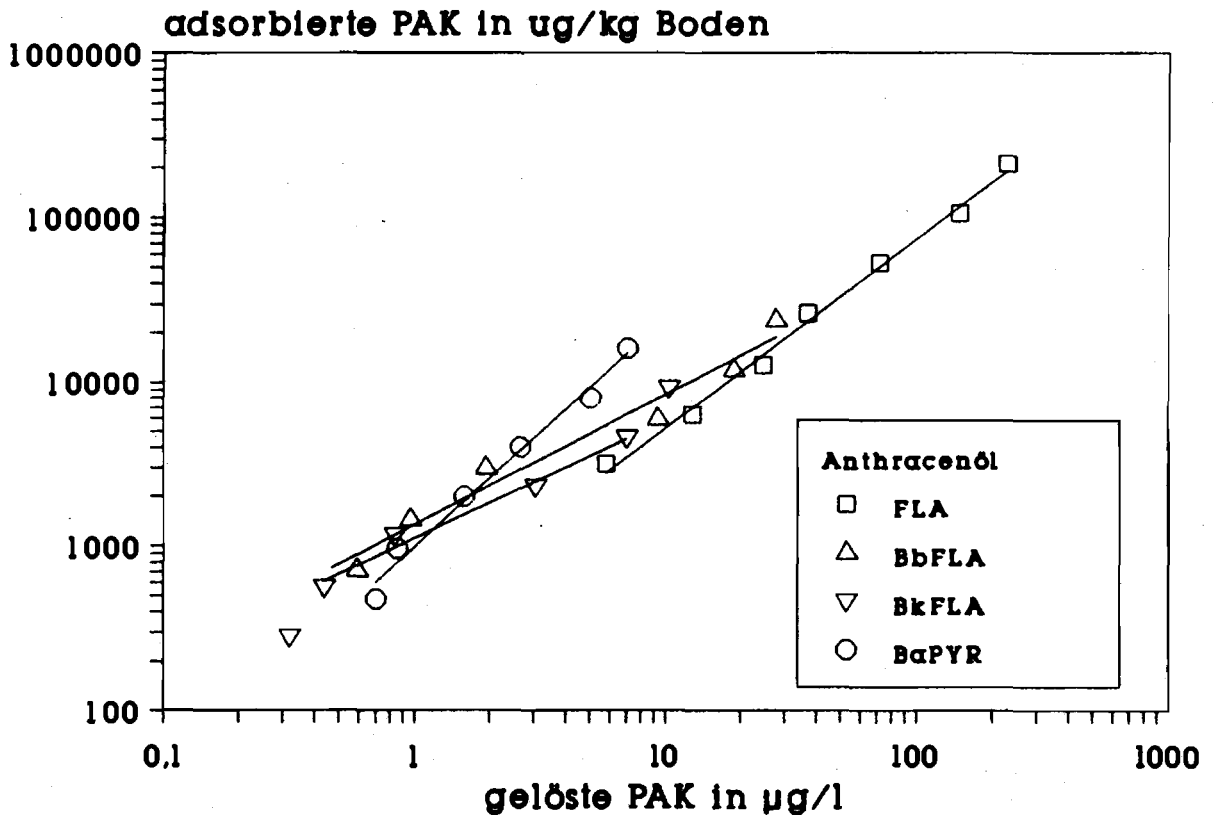


Abb. 2/10: Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH von vier PAK (gelöst in Anthracenöl) für die Parabraunerdeprobe

Obwohl Fluoranthene auch bei dieser Applikationsform den niedrigsten K_F -Wert aufweist, ist die bei Einzelzugabe deutliche Orientierung der K_F -Werte an der Wasserlöslichkeit nicht mehr erkennbar. Das sich nivellierende Adsorptionsverhalten der verschiedenen PAK bei Zugabe in Form von Anthracenöl muß mit dem Einfluß weiterer Inhaltsstoffe des Öles in Zusammenhang stehen. Einerseits wirkt das Anthracenöl selbst als Lösungsvermittler für PAK und kann andererseits offenbar Humusstoffe solubilisieren, die dann wiederum als Träger für PAK fungieren und deren Löslichkeit erhöhen sowie deren Immobilisierung entsprechend erniedrigen.

Dieses Verhalten der PAK ist von besonderer Bedeutung bei der Beurteilung von Gefährdungspotentialen auf mit PAK-Gemischen belasteten Standorten. PAK, die nicht als Einzelkomponenten über die Luft in Böden eingetragen werden, sondern in Form von Gemischen

wie Anthracenöl z. B. über Deponien oder aufgelassene Industriestandorte (Kokereien) in die Böden gelangen, sind demnach als besonders kritisch anzusehen, da die Löslichkeit und damit die biologische Verfügbarkeit und Verlagerbarkeit der PAK stark erhöht ist, wobei besonders die stark toxischen Substanzen wie Benzo(a)pyren betroffen sind.

In den Tab. 2/13 bis 2/15 (S. 52 f.) sind neben den FREUNDLICH-Adsorptionskonstanten auch die aus den K_F -Werten abgeleiteten K_{OC} -Werte zusammengestellt (s. Kap. 2.3.3. S.16). Bei einem Corg-Gehalt der Parabraunerdeprobe von 1,01 % liegen diese Werte um etwa den Faktor 100 über den K_F -Werten. Folgt man der allgemein akzeptierten Vorstellung, daß die organische Substanz der Böden der Hauptsorbent für PAK ist, so belegt die Höhe der Zahlen - von ca. 48500 für Phenanthren bis ca. 1.860000 für Benzo(a)pyren - die durchweg hohe Affinität der polycyclischen Aromaten zur organischen Substanz.

2.5.2.2 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB in der Parabraunerde

Bei der Untersuchung des Adsorptionsverhaltens der PCB konnte - ähnlich wie bei den PAK - eine Abstufung in der Sorptionskapazität der Parabraunerde für die verschiedenen PCB nachgewiesen werden. Das Trichlorbiphenyl PCB 28 weist die geringste Adsorption auf (K_F -Wert 930 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS); es folgen das Tetrachlorbiphenyl PCB 52 mit einem K_F -Wert von 1560 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS und die beiden Hexachlorbiphenyle PCB 138 (K_F -Wert 3150 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) und PCB 153 (K_F -Wert 2420 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) (Abb. 2/11; Tab. 2/16, S. 54).

Wie bei den PAK weisen auch bei den PCB die ermittelten K_F -Werte Parallelen zur substanzspezifischen Wasserlöslichkeit auf (Tab. 2/3, S. 13; Abb. 2/12, S. 47). Eine abnehmende Wasserlöslichkeit und der damit einhergehende zunehmend hydrophobe bzw. lipophile Charakter verstärkt bei den PCB die Neigung, sich an Bodenaustauscher anzulagern. Die relativ geringe Adsorption bzw. höhere Löslichkeit von PCB 153 in der Parabraunerde korrespondiert dabei mit der beim Fe(III)-Reduktionstest festgestellten stärkeren Wirkung auf die Bodenmikroflora (vgl. Kap. 2.5.1.2.2; S. 32).

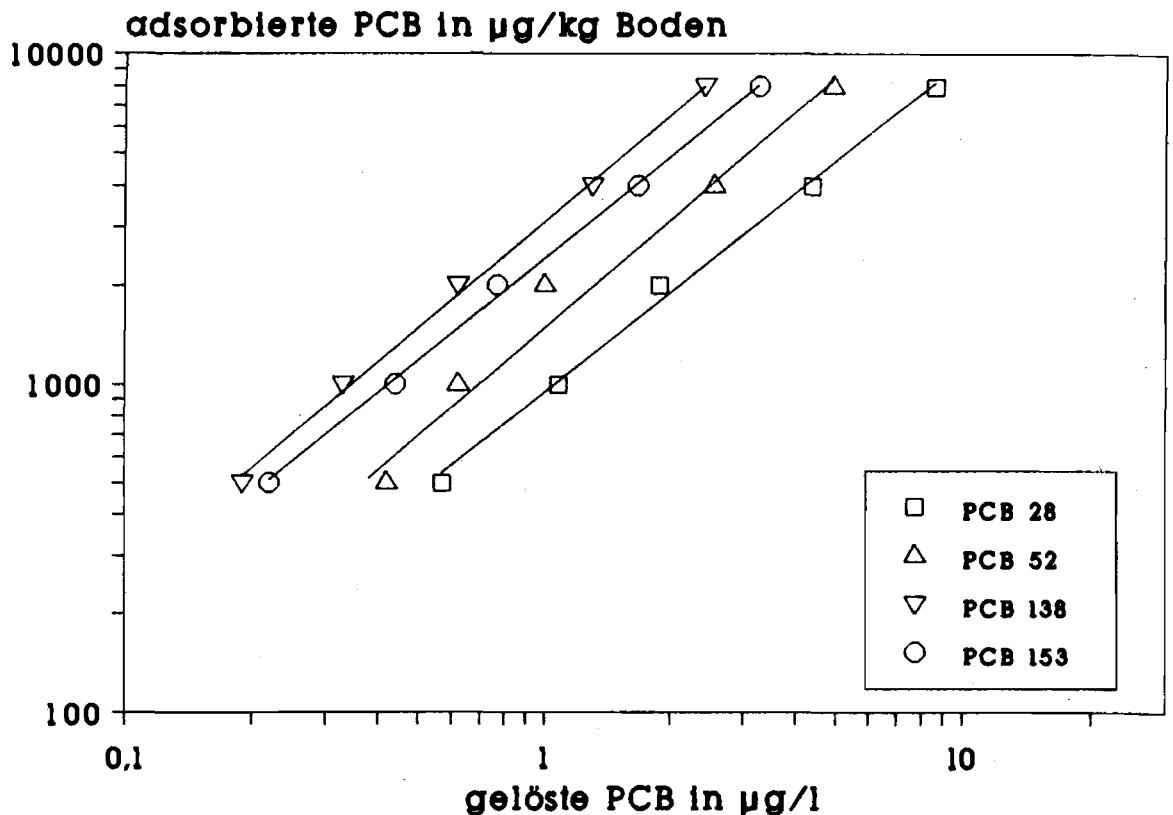


Abb. 2/11: Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH von vier PCB für die Parabraunerdeprobe

Da die PCB wie auch die PAK in der Mehrzahl der Fälle als Gemisch mit anderen PCB oder Chemikalien in die Umwelt gelangen, ist der Einfluß dieser Gemische auf das Adsorptionsverhalten der Einzelkomponenten wichtig. Tab. 2/12 (S. 47) zeigt die K_F -Werte für PCB 28 und PCB 52 bei Einzelapplikation, im Gemisch und unter Zugabe von Trichlorbenzol (TCB, 50 mg/kg TS Boden). TCB stellt dabei eine Komponente dar, die als Begleitsubstanz bei PCB-Gemischen bzw. auf Altlaststandorten vorkommen kann. Wie schon bei den meisten PAK (Ausnahme: Fluoranthen) zeigt sich auch bei den PCB-Gemischen im Vergleich zu den Einzelsubstanzen keine wesentliche Veränderung in der Adsorption. Die Zahl der zur Verfügung stehenden Bindungsplätze in den Bodenproben ist offensichtlich so groß, daß ein competitives Verhalten der PCB nicht deutlich zum Tragen kommt.

K_F-Werte in µg/kg Boden

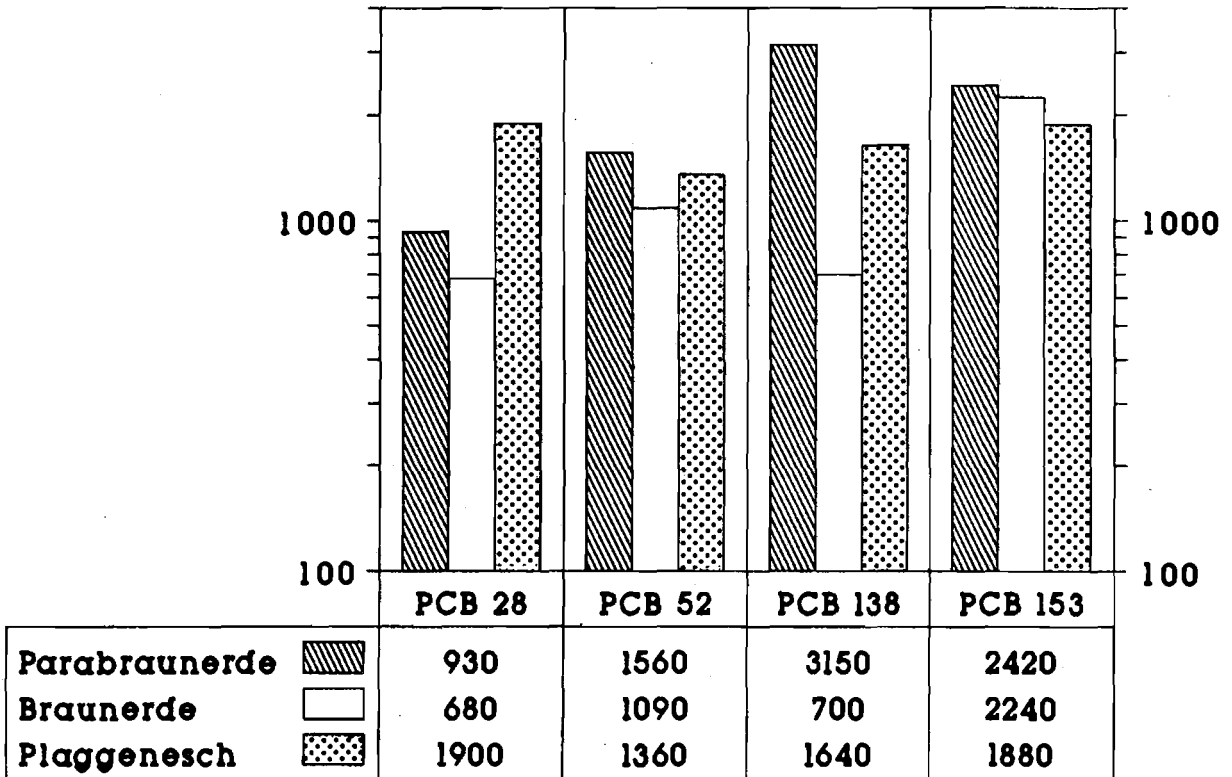


Abb. 2/12: K_F-Werte nach FREUNDLICH von vier PCB für drei Bodenproben (Parabraunerde, Braunerde, Plaggenesch); (Zugabe der Einzelsubstanzen in Cyclo-Hexan gelöst, Abdampfen des Cyclo-Hexans; Gleichgewichtseinstellung in H₂O dest.)

Tab. 2/12: K_F-Werte von zwei PCB für die Parabraunerdeprobe beim Vergleich von drei Applikationsformen: Einzelsubstanz (E) in Cyclo-Hexan (CH), Gemisch (G) in CH, Gemisch in CH + Trichlorbenzol (G/TCB)

PCB	K _F -Werte der Applikationen (µg/kg)		
	E	G	G/TCB
PCB 28	934	1127	1088
PCB 52	1555	1219	1170

Das Adsorptionsverhalten einzelner PCB bei Applikation in Form technischer Gemische (Clophen, Arochlor) konnte auf Grund der gegebenen Geräteausstattung nicht untersucht werden. Der vorhandene Gaschromatograph mit gepackten Trennsäulen ermöglichte nur - im Rahmen der vorliegenden Arbeit auch vorrangige - PCB-Einzelstoffanalysen. Grundsätzlich wären entsprechende Untersuchungen aber durchaus sinnvoll, da dabei ähnliche Veränderungen im Adsorptionsverhalten wie bei den in Anthracenöl gelösten PAK auftreten könnten.

2.5.2.3 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK in der Braunerde

Die für die Braunerdeprobe ermittelten Kenndaten der Adsorptionsisothermen von PAK--Einzelsubstanzen sind in Tab. 2/13 (S. 52) aufgeführt. Im Gegensatz zur Parabraunerde- und Plaggeneschprobe ist bei der Braunerdeprobe keine einheitlich an der Wasserlöslichkeit (vgl. Tab. 2/1, S.12 orientierte Abstufung im Adsorptionsverhalten erkennbar.

Von den drei untersuchten Bodenproben weist die Braunerdeprobe für die höherpolymeren PAK (Benzo(b)fluoranthen und Benzo(a)pyren) die höchsten Löslichkeiten beziehungsweise die niedrigsten K_F -Werte auf (Abb. 2/9, S. 42; Tab. 2/13, S. 52). So tritt Benzo(b)fluoranthen bei gleicher Zugabemenge in der Braunerdeprobe in einer achtfach höheren Lösungskonzentration auf als in der Parabraunerde. Ein ähnlicher Effekt ergibt sich für Benzo(a)pyren. Auch im Vergleich zum Plaggenesch konnte für die untersuchten höheren Polymere eine mehr als doppelt so hohe Löslichkeit nachgewiesen werden. Die für diese PAK in den Bodenlösungen gemessenen Konzentrationen liegen dabei z.T. weit über ihrer substanzspezifischen Wasserlöslichkeit (vergl. Tab. 2/1, S.12). Bei Fluoranthen hingegen erweist sich die Braunerde mit einem K_F -Wert von 1190 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS als der Testboden mit der höchsten Adsorption (Abb. 2/9, S.42). Bei einer Betrachtung der K_{oc} -Werte (Tab. 2/13, S. 52) zeigt sich, daß die organische Substanz der Braunerde von den drei Bodenproben die höchste Adsorptionskapazität für Fluoranthen aufweist und die jeweils geringste für die höherpolymeren PAK Benzo(b)fluoranthen und Benzo(a)pyren.

Werden die PAK der Bodenprobe nicht als Reinsubstanzen, sondern in Form des bereits genannten Anthracenöles zugegeben, wird die Löslichkeit der verschiedenen Aromaten nahezu einheitlich und der Löslichkeit der Aromaten in der Parabraunerde und im Plaggenesch vergleichbar (Abb. 2/10, S. 44 und Abb. 2/13, S. 50).

2.5.2.4 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB in der Braunerde

In gleicher Weise wie bei der Parabraunerde steigt die Adsorbierbarkeit der PCB bei der Braunerde in der Reihenfolge PCB 28 < PCB 52 < PCB 153. Abweichend von dieser mit der Wasserlöslichkeit der PCB korrespondierenden Abfolge wird PCB 138 als relativ stark hydrophobe Verbindung nur unwesentlich stärker gebunden als PCB 28 (Abb. 2/12, S. 47; Tab. 2/16, S. 54). Die K_F -Werte liegen dabei meist niedriger als in den beiden Vergleichsböden; lediglich bei PCB 153 wurde mit einem K_F -Wert von 2240 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS eine stärkere Bindung als in der Plaggeneschprobe ermittelt (Tab. 2/16). Stärker noch als bei den K_F -Werten wird bei Betrachtung der K_{OC} -Werte deutlich, daß die organische Substanz der Braunerdeprobe ein weniger effizienter Adsorbent für PCB ist als die organische Substanz der Parabraunerde (Tab. 2/15 und 2/16, S. 53 f.).

2.5.2.5 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PAK im Plaggenesch

Die für vier PAK-Einzelsubstanzen aus den ermittelten Adsorptionsisothermen abgeleiteten Kennwerte sind in Abb. 2/9 (S. 42) und Tab. 2/13 (S. 52) zusammengestellt. Wie bei der Parabraunerde steigen die K_F -Werte in der Reihenfolge Fluoranthen, Benzo(a)anthracen, Benzo(b)fluoranthen und Benzo(a)pyren an. Während Fluoranthen in den Proben des Grauen Plaggenesches stärker adsorbiert wird als in der Parabraunerde, sind die K_F -Werte der höher kondensierten PAK gegenüber der Parabraunerde deutlich erniedrigt. Die K_F -Werte der Plaggeneschprobe bewegen sich damit insgesamt in einem engeren Bereich (1090 - 6200 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS; Variationsfaktor 5,7) als bei der Parabraunerde (580 - 18800 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS; Variationsfaktor 32,6). Durch den höheren Humusgehalt der Plaggeneschprobe (2,74 % Corg) im Vergleich zur Parabraunerde (1,01 % Corg) tritt die unterschiedliche Höhe der PAK-Adsorption in diesen beiden Bodenproben bei Bezug auf die K_{OC} -Werte besonders deutlich hervor (Tab. 2/13, S. 52). Die Unterschiede fallen dabei für die stärker gebundenen PAK deutlich höher aus (Benzo(a)anthracen: Faktor 7,6; Benzo(b)fluoranthen: Faktor 9,6; Benzo(a)pyren: Faktor 8,2) als für Fluoranthen (Faktor: 1,4). Wie bei den entsprechenden Versuchen mit PCB ist damit auch bei den PAK die organische Substanz der Plaggeneschprobe rein rechnerisch ein wesentlich weniger effizienter Sorbent für PAK als der

Humus der Parabraunerde. Die geringere Adsorption bzw. die höhere Löslichkeit der PAK im Plaggenesch ist möglicherweise auf den höheren Anteil an löslicher organischer Substanz (DOC) in diesem Boden zurückzuführen (vgl. Kap. 2.5.2.7; S. 54 ff.).

Bei Applikation der PAK in Form von Anthracenöl ist wie bei den anderen Bodenproben ein ausgeglichenes Adsorptionsverhalten gegeben (Abb. 2/13). Der K_F -Wert für Fluoranthen in Anthracenöl ist dabei mit $1500 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ gegenüber $1090 \mu\text{g}/\text{kg TS}$ bei Einzelapplikation deutlich erhöht und übertrifft sogar die stark erniedrigten K_F -Werte der übrigen PAK (Tab. 2/15, S. 53). Die erhöhte Löslichkeit der übrigen PAK bei der Zugabe von Anthracenöl führt zu K_F -Werten, die zwischen denen der Parabraunerde und der Braunerde liegen. Benzo(a)pyren weist dabei - wie bei den anderen Testböden - eine ungewöhnlich hohe Löslichkeit auf (K_F -Wert $800 \mu\text{g}/\text{kg TS}$).

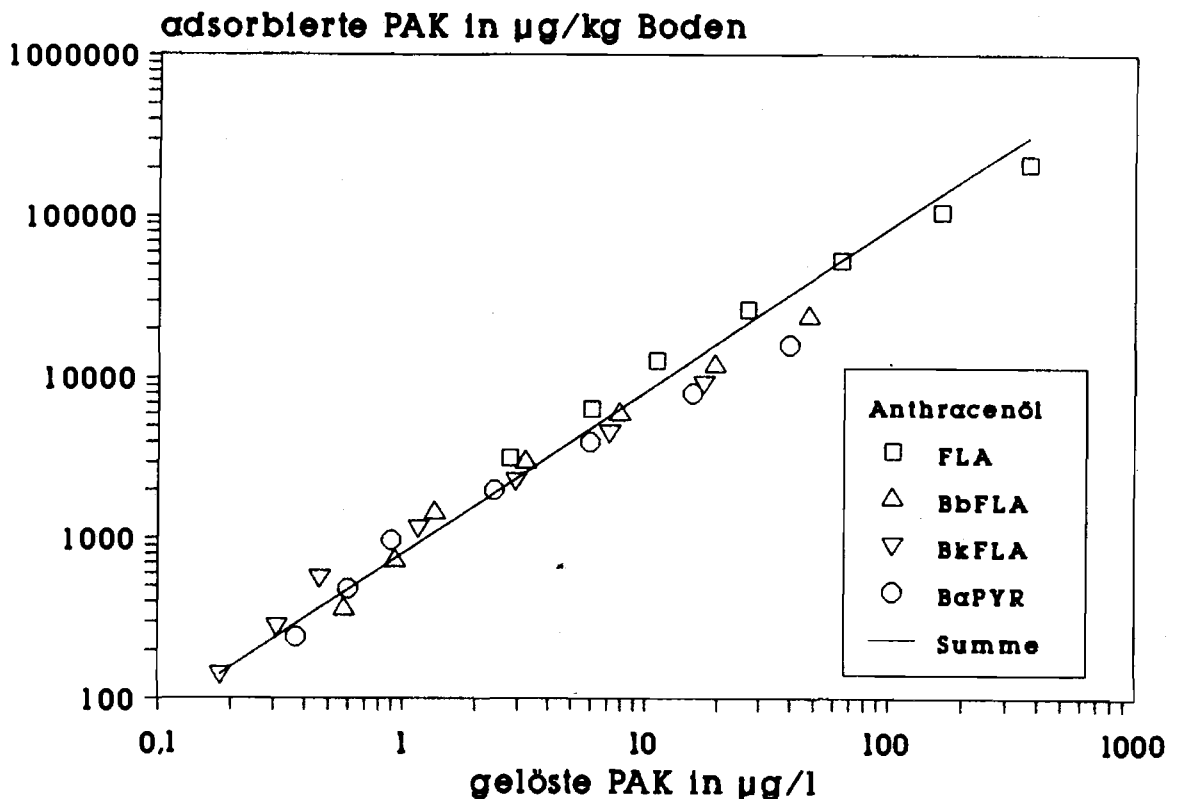


Abb. 2/13: Adsorptionsisothermen nach FREUNDLICH von vier PAK (gelöst in Anthracenöl) für Bodenproben aus dem Ap-Horizont des Plaggenesches

2.5.2.6 Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten der PCB im Plaggenesch

Die vier untersuchten PCB unterscheiden sich in ihrem Bindungsverhalten in den Plaggeneschproben wesentlich weniger als in den beiden anderen Bodenproben. Die K_F -Werte (Abb. 2/12, S.47; Tab. 2/16, S.54) variieren dementsprechend lediglich um den Faktor 1,4 (Parabraunerde: Faktor 3,4; Braunerde: Faktor 3,3). Im Gegensatz zu den anderen Bodenproben ist eine Beziehung der K_F -Werte zu der substanzspezifischen Wasserlöslichkeit der PCB (Tab. 2/3, S. 13) nicht mehr erkennbar. Das relativ am besten wasserlösliche Trichlorbiphenyl PCB 28 weist sogar die höchste Adsorptionskonstante (K_F 1900 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) auf. Ein substanzspezifisches Adsorptionsverhalten ist damit in dieser Bodenprobe weniger stark ausgeprägt und wird deutlich von bodenspezifischen Immobilisierungs- und Solubilisierungsphänomenen überlagert.

Vergleichbar mit den Ergebnissen der PAK-Versuche erreichen die K_F -Werte der PCB in der Plaggeneschprobe trotz ihres hohen Humusgehaltes (2,74 % Corg) nur in Ausnahmefällen auch die höchsten Werte. In beiden Substanzgruppen sind es jeweils die am besten wasserlöslichen Verbindungen, Fluoranthen und PCB 28, bei denen im Vergleich der drei Bodenproben im Plaggenesch eine relativ starke Adsorption gegeben ist. Für PCB 52, 138 und 153 liegen die K_F -Werte in der Plaggeneschprobe zwischen den in der Braunerde und der Parabraunerde ermittelten Werten (Tab. 2/16, S. 54).

Insgesamt bewirkt die organische Substanz im Ap-Horizont des Plaggenesches bei den PCB in ähnlicher Weise wie bei den PAK eine Nivellierung der chemikalienspezifischen Adsorptionsunterschiede zwischen den Einzelsubstanzen beider Stoffgruppen. Dieser Effekt ist damit in der Tendenz der Wirkung des Anthracenöls auf die PAK-Adsorption vergleichbar. Damit modifizieren pedogene wie auch anthropogene Lösungsvermittler in starkem Maße das Adsorptionsverhalten beider Stoffgruppen.

Tab. 2/13: Kenndaten für die Adsorption und Löslichkeit verschiedener PAK bei einem Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 und Gleichgewichtseinstellung in H₂O dest. (K_F und n : Konstanten der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisothermen)

PAK	K _F (µg/kg TS)	K _{oc} (µg/kg Corg)	n	r
----- Parabraunerde -----				
Phenanthren	490	48500	1,3	0,999
Fluoranthen	580	57000	1,2	0,998
Benzo(a)anthracen	5200	516000	1,3	0,996
Benzo(b)fluoranthen	8600	854000	1,4	0,999
Benzo(a)pyren	18800	1860000	1,3	0,999
----- Braunerde -----				
Anthracen	690	49000	1,2	0,968
Fluoranthen	1190	84400	1,1	0,999
Benzo(b)fluoranthen	1000	71700	0,8	0,992
Benzo(a)pyren	2900	204000	1,1	0,995
----- Plaggenesch -----				
Fluoranthen	1090	39700	1,1	0,995
Benzo(a)anthracen	1900	68000	1,0	0,996
Benzo(b)fluoranthen	2400	89000	1,0	0,992
Benzo(a)pyren	6200	226000	0,6	0,976

Tab. 2/14: Kenndaten für die Adsorption und Löslichkeit verschiedener PAK in der Parabraunerde bei Zugabe im Gemisch; Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 in H₂O dest.; (K_F und n: Konstanten der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisothermen)

PAK	K _F (µg/kg TS)	K _{oc} (µg/kg Corg)	n	r

Fluoranthen	440	43400	1,3	0,998
Benzo(a)anthracen	4900	489000	1,1	0,995
Benzo(a)pyren	18100	1790000	1,2	0,990

Tab. 2/15: Kenndaten für die Adsorption und Löslichkeit verschiedener PAK in Anthracenöl; Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 und Gleichgewichtseinstellung in H₂O dest. (K_F und n: Konstanten der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisothermen)

PAK	K _F (µg/kg TS)	K _{OC} (µg/kg Corg)	n	r

Parabraunerde				

Fluoranthen	380	37100	0,9	0,997
Benzo(b)fluoranthen	1350	133400	1,3	0,982
Benzo(k)fluoranthen	1000	99300	1,1	0,992
Benzo(a)pyren	1000	96700	0,7	0,992

Braunerde				

Fluoranthen	600	42000	1,0	0,997
Benzo(b)fluoranthen	530	37400	1,0	0,993
Benzo(k)fluoranthen	600	42900	1,0	0,993
Benzo(a)pyren	520	36700	1,0	0,993

Plaggenesch				

Fluoranthen	1500	53400	1,2	0,999
Benzo(b)fluoranthen	810	29700	1,1	0,989
Benzo(k)fluoranthen	830	30300	1,1	0,992
Benzo(a)pyren	800	28700	1,2	0,990

Tab. 2/16: Kenndaten für die Adsorption und Löslichkeit verschiedener PCB; Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 und Gleichgewichtseinstellung in H₂O dest. (K_F und n: Konstanten der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisothermen)

PCB	K _F (µg/kg TS)	K _{OC} (µg/kg Corg)	n	r

Parabraunerde				
PCB 28	930	95400	1,0	0,997
PCB 52	1560	154000	0,9	0,988
PCB 138	3150	312000	0,9	0,999
PCB 153	2420	240000	1,0	0,999

Braunerde				
PCB 28	680	48000	1,0	0,999
PCB 52	1090	77000	0,8	0,962
PCB 138	700	50000	1,0	0,999
PCB 153	2240	159000	0,9	0,993

Plaggenesch				
PCB 28	1900	69000	1,0	0,997
PCB 52	1360	49500	0,9	0,996
PCB 138	1640	60000	1,0	0,999
PCB 153	1880	69000	1,0	0,998

2.5.2.7 Bewertung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens von PAK und PCB

Die untersuchten Wirkstoffe aus der Gruppe der PAK und PCB unterliegen in Böden generell einer starken Bindung. Die aus den Adsorptionsisothermen abgeleiteten K_F-Werte der PAK umfassen einen Bereich von 490 µg/kg TS (Phenanthren, Parabraunerde) bis 18800 µg/kg TS (Benzo(a)pyren, Parabraunerde; Tab. 2/13, S. 52). Bei einer Lösungskonzentration der Einzelkomponenten von 1 µg/l werden demnach 99,8 bis 99,995 Prozent der

Gesamt mengen dieser Chemikalien von den Bodenaustauschern adsorbiert, und nur 0,005 bis 0,2 % verbleiben in der Lösungsphase. Die ermittelten K_F -Werte liegen dabei in einem Bereich, wie er für nichtionische, schwer wasserlösliche organische Umweltchemikalien schon häufiger beschrieben wurde (SCHEFFER und SCHACHTSCHABEL, 1989). Die Schwankungsbreite der K_F -Werte für die drei Bodenproben ist bei den einzelnen PAK im allgemeinen größer als bei den einzelnen PCB (Ausnahme: PCB 138). Dieses gilt auch für die Variabilität der K_F -Werte innerhalb der beiden Wirkstoffgruppen. Die größere Gleichförmigkeit im Adsorptionsverhalten der PCB ist möglicherweise auf die geringere Varianz ihrer physikalisch-chemischen Eigenschaften zurückzuführen. Insbesondere die substanzspezifische Wasserlöslichkeit der vier untersuchten PCB-Komponenten bewegt sich in einem engeren Rahmen als bei den PAK (Tab. 2/1; S.12 und Tab. 2/3, S. 13).

Bei beiden Wirkstoffgruppen wird das Ausmaß der Adsorption von den Eigenschaften der Chemikalien, vom Stoffbestand der Böden, von den Begleitelektrolyten sowie von - in unterschiedlicher Menge vorliegenden - anthropogenen Begleitstoffen beeinflusst.

Sowohl bei den PAK als auch bei den PCB ist eine Beziehung zwischen der substanzspezifischen Wasserlöslichkeit der einzelnen Wirkstoffe und der Höhe der Adsorption feststellbar. Am deutlichsten tritt diese Wechselwirkung bei den Untersuchungen mit der Parabraunerde hervor: Die K_F -Werte der PAK und PCB steigen in der gleichen Reihenfolge an wie die Wasserlöslichkeit abnimmt (Tab. 2/1, S.12 und 2/3, S.13). Während diese enge Beziehung auch noch für die K_F -Werte der PAK in der Plaggenschprobe gilt, folgt bei den K_F -Werten der Braunerdeprobe je ein Wirkstoff aus beiden Gruppen (PAK: Fluoranthen; PCB: Nr. 138) nicht der genannten Beziehung. Die K_F -Werte der PCB in der Plaggenschprobe variieren offensichtlich weitgehend unabhängig von der Wasserlöslichkeit der Chemikalien. Der gefundene Zusammenhang zwischen Wasserlöslichkeit und Adsorbierbarkeit bestätigt die u.a. von BRIGGS (1981) und KARICKHOFF (1981) beschriebene Beobachtung, daß die Adsorption nichtionischer organischer Umweltchemikalien an die organische Substanz von Böden umso stärker ausgeprägt ist, je hydrophober bzw. lipophiler die Wirkstoffe sind. Die Untersuchungsbefunde sind in diesem Sinne auch ein Beleg dafür, daß die organische Substanz einen wichtigen Sorbenten für PAK und PCB darstellt. Von den o.g. Autoren wird für Chemikalien wie PAK und PCB eine ausschließliche Bindung an

den Bodenumus unterstellt und dementsprechend der K_{oc} -Wert als der auf den Gehalt der Böden an organischem Kohlenstoff umgerechnete K_F -Wert als chemikalien-spezifisch angesehen. Der K_{oc} -Wert wird dabei zusätzlich als direkt abhängig vom Octanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten (K_{ow}) oder der Wasserlöslichkeit definiert. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, daß eine aus diesen Parametern vorgenommene Ableitung des Adsorptionsverhaltens stark von den jeweiligen Bodeneigenschaften modifiziert und damit den tatsächlichen Verhältnissen nicht gerecht wird (vergl. KUKOWSKI, 1989).

Obwohl in etlichen Arbeiten die organische Substanz der Böden als Hauptsorbent für organische Umweltchemikalien genannt wird (BRIGGS, 1981; LITZ, 1985; LITZ und BLUME, 1985) und folglich mit steigenden Humusgehalten der hier untersuchten Bodenproben (Parabraunerde 1,01 %, Braunerde 1,41 %; Plaggenesch 2,74 % Corg) steigende K_F -Werte zu erwarten wären, machen die erhaltenen Ergebnisse deutlich, daß der Einfluß der organischen Komponente tatsächlich differenzierter zu sehen ist. Bei keiner der untersuchten PAK- und PCB-Komponenten treten in den drei Bodenproben mit der o.g. Reihenfolge der Corg-Gehalte steigende K_F -Werte auf. Lediglich beim Vergleich der K_F -Werte von jeweils zwei Bodenproben ist bei den meisten Wirkstoffen ein Bezug zum Humusgehalt möglich. So liegen die K_F -Werte für Benzo(b)fluoranthen, Benzo(a)pyren, PCB 28, PCB 52 und PCB 138 in der humusreicheren Plaggeneschprobe höher als in der Braunerdeprobe (Tab. 2/13, S. 52 und 2/16, S. 54). Das Adsorptionsverhalten der meisten PAK und PCB in der Parabraunerdeprobe stellt sich jedoch vollkommen konträr dar. Mit Ausnahme der in beiden Schadstoffgruppen am besten wasserlöslichen Stoffe (Fluoranthen, PCB 28) treten in dieser Bodenprobe mit den niedrigsten Corg-Gehalten jeweils die höchsten K_F -Werte auf. Eine Bindung an den Humus kann demnach nicht die alleinige Größe für die Höhe der Adsorption sein. Daß die organische Substanz dennoch ganz wesentlich zur Adsorption von Chemikalien beiträgt, geht dabei auch aus den Ergebnissen eines Zusatzversuches hervor, bei dem durch eine Behandlung von Bodenmaterial der Parabraunerde mit H_2O_2 ein großer Teil der organischen Substanz zerstört wurde. Nachfolgende Adsorptionstests (in H_2O dest., BLV 1:10) mit Fluoranthen und Benzo(a)pyren ergaben, daß die Lösungskonzentrationen im Vergleich zur nicht vorbehandelten Probe deutlich anstiegen und die K_F -Werte der Adsorptionsisothermen für Fluoranthen von 960 auf 250 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS sowie für Benzo(a)pyren von 5900 auf 5300 $\mu\text{g}/\text{kg}$ TS abfielen. Diese Befunde machen deutlich,

daß die organische Substanz der Parabraunerde für die Adsorption von Fluoranthen offenbar von wesentlich größerer Bedeutung ist als für die Adsorption von Benzo(a)pyren, das auch zu größeren Anteilen durch mineralische Substanzen gebunden werden kann.

Die starke Festlegung vieler PAK und PCB in der Parabraunerdeprobe bzw. die unerwartet hohen Lösungskonzentrationen dieser Chemikalien in der Braunerde- und Plaggeneschprobe sind - wie die Ergebnisse weiterer Untersuchungen zeigen - auf den Einfluß gelöster bodeneigener organischer Substanzen zurückzuführen, die durch eine Bindung von PAK und PCB als pedogene Lösungsvermittler wirken und die Konzentrationen der Chemikalien in der Lösungsphase erhöhen. Die Gehalte der Bodenlösungen (1:5 Wasserextrakt) an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) steigen in der Reihe Parabraunerde (17 mg/l), Braunerde (26 mg/l) und Plaggenesch (63 mg/l). Damit verläuft der Trend zu einer Solubilisierung von Chemikalien durch gelöste organische Substanzen in den drei Bodenproben genau gegenläufig zu einer Immobilisierung durch den wasserunlöslichen Humusanteil. Wie die vorliegenden Ergebnisse wahrscheinlich machen, ist dabei der resultierende Nettoeffekt jeweils boden- und chemikalienspezifisch sehr unterschiedlich.

Bei den relativ schwerer wasserlöslichen PAK und PCB wird die immobilisierende Wirkung höherer Humusgehalte kompensiert bzw. übertroffen durch den solubilisierenden Effekt der gelösten organischen Substanz, so daß die K_F -Werte der Chemikalien für die humusarme Parabraunerdeprobe die Werte der humus- und DOC-reicheren Braunerde- und Plaggeneschproben übersteigen. Bei den leichter löslichen Verbindungen Fluoranthen und PCB 28 hingegen ist der Einfluß der gelösten organischen Substanz für die Chemikalienlöslichkeit von geringerer Bedeutung. Die Parabraunerdeprobe weist demzufolge die niedrigsten, die Plaggeneschprobe die höchsten K_F -Werte für diese Chemikalien auf. Weiterhin wird die Chemikalien-Adsorption und -Löslichkeit von der Qualität der gelösten organischen Substanz bestimmt, die wiederum von der Bodenreaktion abhängig ist. Nach Untersuchungen von CARTER und SUFFETT (1982) werden gelöste organische Substanzen mit abnehmendem pH zunehmend hydrophober und vermögen dann stark hydrophobe Chemikalien umso effektiver zu binden. Die starke Solubilisierung der weniger wasserlöslichen bzw. mehr lipophilen PAK und PCB in den Braunerde- und Plaggeneschproben ist demnach nicht nur auf die höheren Gehalte an DOC zurückzuführen, sondern wird auch durch den stärker lipophilen Charakter der gelösten organischen Substanzen

zusätzlich gefördert. Aufgrund des starken Einflusses der gelösten organischen Substanz auf das Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten von PAK und PCB ergibt sich konsequenterweise, daß eine sichere Ableitung von K_{OC} -Werten aus physikalisch-chemischen Eigenschaften der Schadstoffe nicht möglich ist. Wie aus der Zusammenstellung der K_{OC} -Werte in Tab. 2/13 bis 2/16 (S. 52 ff.) ersichtlich ist, stellt diese Größe keine chemikalienspezifische Konstante dar. Vielmehr können die K_{OC} -Werte für einzelne PAK und PCB in verschiedenen Böden in einem weiten Bereich schwanken (vgl. KUKOWSKI, 1989).

Der Einfluß der gelösten organischen Substanz auf die Schadstoffsorption kann in Abhängigkeit von der Art und Konzentration der begleitenden Elektrolyte variieren. Wie aus den Voruntersuchungen zur Auswahl eines geeigneten Leitelektrolyten hervorgeht (Kap. 2.3.3.1, S.17), führt ein Vorliegen von Ca^{2+} -Ionen in der Bodenlösung zu einer verstärkten Adsorption von PAK und PCB. Dieses Phänomen ist im wesentlichen auf eine Ausflockung und Fällung gelöster organischer Substanz zurückzuführen, die in der Folge nicht mehr als Lösungsvermittler für PAK oder PCB fungieren kann. Der gleiche Mechanismus dürfte dazu beitragen, daß in der Parabraunerdeprobe die solubilisierende Wirkung von DOC bei den lipophileren PAK- und PCB-Komponenten nicht so stark zum Tragen kommt. Das native Angebot an Ca^{2+} -Ionen ist in der Parabraunerde deutlich höher als in den beiden übrigen Böden. In der praktischen Konsequenz kann damit eine Kalkung (Düngung mit $CaCO_3$) von PAK- und PCB-belasteten Standorten die Mobilität solcher Schadstoffe vermindern. Daneben wird durch die Erhöhung des pH-Wertes der mikrobielle Abbau sowohl der gelösten organischen Substanzen als auch der Schadstoffe selbst angeregt. Dieses kann besonders bedeutsam auf Standorten sein, auf denen anthropogene Lösungsvermittler vorhanden sind.

Neben diesen boden- und chemikalienspezifischen Einflußgrößen wird eine Prognose des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens weiterhin durch die An- oder Abwesenheit von anthropogenen Begleitstoffen erschwert. Während eine gemeinsame Zugabe verschiedener PAK oder PCB das Adsorptionsverhalten der Einzelkomponenten nicht stark beeinflusst (Ausnahme: Fluoranthen), kommt es bei einer Applikation von PAK in Form eines technischen Gemisches (Anthracenöl) zu drastischen Veränderungen im Adsorptionsverhalten. Offensichtlich vermag Anthracenöl die Gleichgewichte in der Verteilung der Chemikalien zwischen Bodenfeststoffen und Bodenlösung sehr stark zu verändern. Durch diesen Lösungsvermittler werden die unterschiedlichen Adsorptions- und Löslichkeitseigenschaften

der PAK und PCB weitgehend nivelliert. Bei den PAK ist dieser Effekt so stark ausgeprägt, daß die zwischen den untersuchten Böden und Chemikalien bestehenden Unterschiede zu einem beträchtlichen Teil aufgehoben werden und eine gemeinsame Beziehung zwischen den adsorbierten und gelösten Chemikalienanteilen berechnet werden kann.

2.5.3 Beziehungen zwischen Chemikalienlöslichkeit und Chemikali toxizität

Neben einer grundsätzlichen Ermittlung und Bewertung von Daten zum Verhalten von PAK und PCB in Böden war ein Ziel des Projektes, den Einfluß der Chemikalienbindung und -löslichkeit auf die mikrobielle Toxizität zu erfassen. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, daß im wesentlichen nur der in der Lösungsphase befindliche Anteil der Chemikalien potentiell für die Mikroorganismen - insbesondere für die Bakterien - verfügbar ist und toxische Wirkungen auslösen kann. Eine direkte Übertragung der im Adsorptionsversuch ermittelten Lösungskonzentrationen auf die Verhältnisse beim Mikroorganismetest ist im Rahmen dieser Arbeit nur mit Einschränkungen möglich, da aus analytischen Gründen mit unterschiedlichen Boden-Lösungsverhältnissen gearbeitet werden mußte. Deshalb ist eine exakte Berechnung von toxischen Lösungskonzentrationen (EC_{10} -, EC_{50} -Werte; vgl. WELP, 1987) im strengen Sinne auch nicht möglich. Dennoch erlauben die vorliegenden Daten eine generelle Bewertung der Beziehungen zwischen Chemikalienlöslichkeit und -toxizität. Der erwähnten Modellvorstellung folgend müßte die in den verschiedenen Bodenproben ansteigende Adsorption einer PAK- oder PCB-Komponente unter sonst gleichen Bedingungen mit einer abnehmenden Verfügbarkeit für die Mikroflora einhergehen und folglich müßten entsprechend höhere Gesamtzugaben zur Erzielung eines definierten toxischen Effektes (ED_{10} , ED_{25} , ED_{50}) erforderlich sein. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen jedoch, daß bei keiner Testchemikalie für alle drei Bodenproben die K_F -Werte und die ED-Werte parallel verlaufen. Wird die Betrachtung auf zwei der drei Bodenproben reduziert, ist aber bei zahlreichen Chemikalien eine Beziehung zwischen K_F - und ED-Werten sichtbar. Dieses soll im folgenden an einigen Beispielen gezeigt werden. Wie aus Abb. 2/14 hervorgeht, übt Fluoranthren in der Braunerde schon bei sehr geringen Gesamtkonzentrationen ($> 0,2$ mg/kg TS) einen hemmenden Einfluß auf die mikrobielle

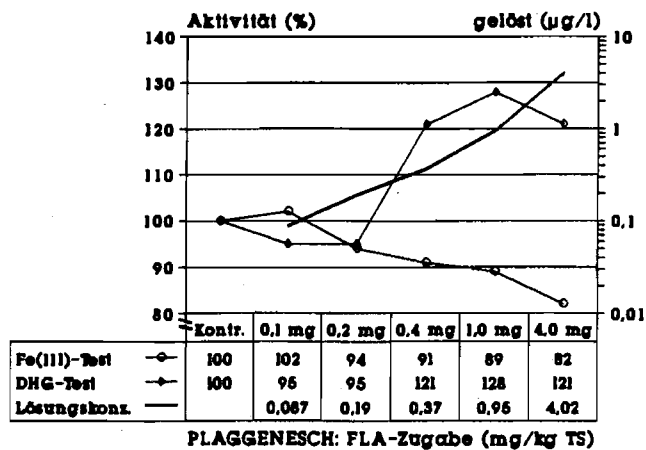
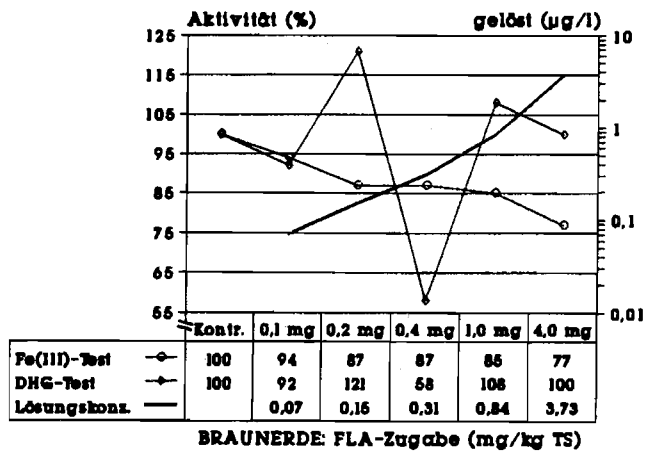
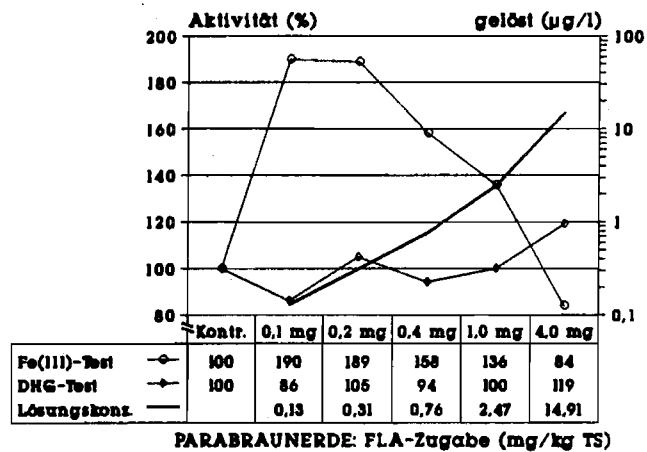


Abb. 2/14: Vergleich der mikrobiellen Toxizität (Fe(III)-Reduktion und Dehydrogenaseaktivität in Prozent der Kontrolle) und der Lösungskonzentrationen (in $\mu\text{g/l}$) bei gestaffelten Zugaben von Fluoranthren (FLA) in der Parabraunerde- (oben), Braunerde- (Mitte) und Plaggenschprobe (unten)

Fe(III)-Reduktion aus, während für die Parabraunerde- und Plaggeneschprobe erst bei höheren Gehalten eine Hemmwirkung nachweisbar ist. Eine Erhöhung der Lösungskonzentration von Fluoranthen korrespondiert dabei nicht bei allen drei Bodenproben mit einer signifikanten Veränderung der Mikroorganismenaktivität. Während die Lösungsgehalte an Fluoranthen bei steigenden Gesamtzugaben bei allen Bodenproben kontinuierlich zunehmen, ist die Reaktion der Mikroflora - auch bei höheren Fluoranthen-Gehalten in der Lösungsphase - nicht einheitlich (Abb. 2/14).

Die variierende bodenspezifische Toxizität ist damit nur zum Teil mit einem unterschiedlichen Löslichkeitsverhalten des Fluoranthens in den drei Bodenproben verbunden. Dementsprechend treten auch sehr komplexe Beziehungen zwischen der mikrobiellen Toxizität und dem Adsorptionsverhalten des Fluoranthens auf (Abb. 2/15). So weist Fluoranthen in der Braunerdeprobe trotz sehr starker Adsorption (K_F -Wert 1190 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) mit 0,15 $\text{mg}/\text{kg TS}$ einen deutlich niedrigeren ED_{10} -Wert auf als die Plaggeneschprobe. In der Parabraunerde- (K_F -Wert 580 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) und Plaggeneschprobe (K_F -Wert 1090 $\mu\text{g}/\text{kg TS}$) hingegen spiegelt sich das unterschiedliche Ausmaß der Adsorption auch in den gestaffelten ED_{10} -Werten (0,01 und 0,6 $\text{mg}/\text{kg TS}$) wider (Abb. 2/15). In ähnlicher

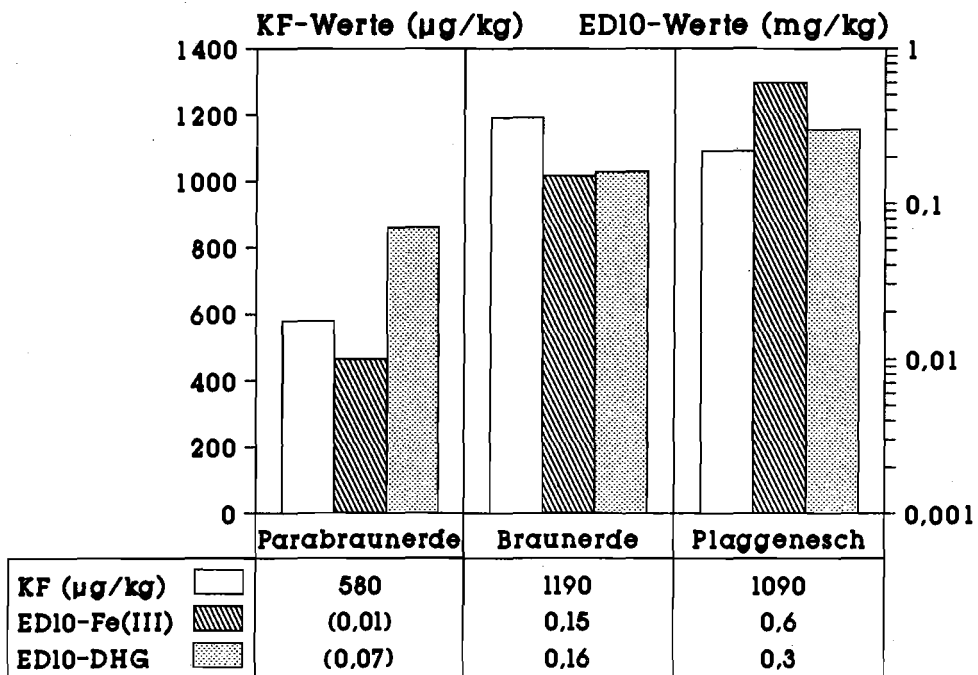


Abb. 2/15: Vergleich der K_F -Werte ($\mu\text{g}/\text{kg TS}$) und der ED_{10} -Werte ($\text{mg}/\text{kg TS}$) (Fe(III)-Reduktion und Dehydrogenasenaktivität) für Fluoranthen und drei Bodenproben (geschätzte Werte in ())

Weise wie der Fe(III)-Reduktionstest läßt auch der Dehydrogenasetest keinen für alle drei Bodenproben gültigen eindeutigen Zusammenhang zwischen mikrobieller Toxizität und Löslichkeit erkennen (Abb. 2/15).

Auch beim Vergleich der Ergebnisse für die Parabraunerde- und Braunerdeprobe wird deutlich, daß eine stärkere Adsorption des Wirkstoffes mit einer abnehmenden mikrobiellen Toxizität einhergeht.

Für den schwerlöslichen Aromaten Benzo(a)pyren ergibt sich ebenfalls ein sehr differenziertes Bild (Abb. 2/16). Die Intensität der Immobilisierung und Festlegung von Benzo(a)pyren ist dabei durch die Reihenfolge Braunerde < Plaggenesch < Parabraunerde gekennzeichnet (s. K_F -Werte in Abb. 2/16). In Übereinstimmung mit dem Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten ist die mikrobielle Toxizität des Schadstoffes auch in der Braunerde am stärksten ausgeprägt (s. ED_{10} -Werte in Abb. 2/16). Die sehr starke Festlegung des Benzo(a)pyrens in der Parabraunerde wird dagegen nicht von entsprechend hohen ED-Werten begleitet.

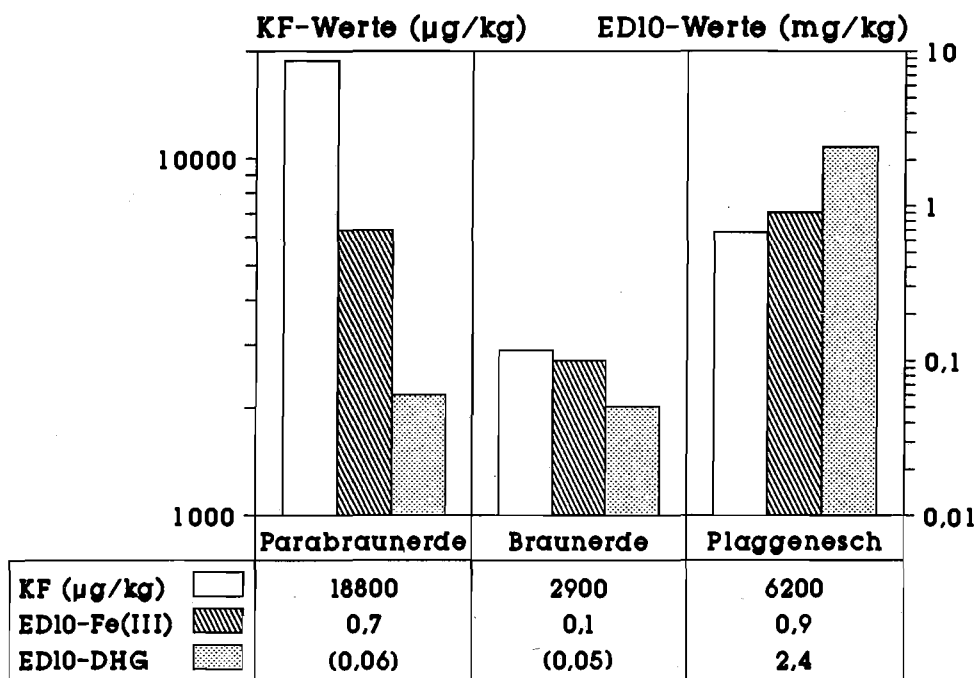


Abb. 2/16: Vergleich der K_F -Werte ($\mu\text{g}/\text{kg}$ TS) und der ED_{10} -Werte (mg/kg TS) (Fe(III)-Reduktion und Dehydrogenaseaktivität) für Benzo(a)pyren (BaPYR) und drei Bodenproben (geschätzte Werte in ())

Eine Kalkulation der gelösten Benzo(a)pyren-Anteile bei Gesamtzugaben von 0,7 mg/kg TS in der Parabraunerde (ED_{10} -Wert, Fe(III)-Reduktionstest) bzw. 0,1 mg/kg TS in der Braunerde (ED_{10} -Wert) ergibt Lösungskonzentrationen von ca. 0,019 $\mu\text{g/l}$ (Parabraunerde) und 0,025 $\mu\text{g/l}$ (Braunerde). Damit werden in diesen beiden Proben zwar aufgrund der unterschiedlichen Adsorption des Schadstoffes stark differierende ED_{10} -Werte gemessen; durch eine annähernd vergleichbare Lösungskonzentration wird jedoch jeweils eine 10%ige Änderung der mikrobiellen Aktivität ausgelöst.

Die in den Bodenproben z.T. stark variierenden ED_{10} -Werte der verschiedenen PAK können damit zu einem Teil mit einer unterschiedlichen Adsorption und Löslichkeit der Schadstoffe erklärt werden. Ähnliches gilt auch für die Stoffgruppe der PCB.

Ingesamt machen es diese Ergebnisse wahrscheinlich, daß bei den PAK und PCB neben der substanzspezifischen Toxizität und der bodenspezifischen Löslichkeit und Verfügbarkeit noch andere bodeneigene Faktoren die Wirkung auf die Bodenmikroorganismen beeinflussen.

Zum einen ist denkbar, daß durch eine Bindung von Chemikalien an gelöste bodeneigene Stoffe die mikrobielle Toxizität der Schadstoffe stark verändert werden kann. Dabei sind sowohl toxizitätsverstärkende als auch -aufhebende Effekte möglich (WELP, 1987). Wie die vorliegenden Untersuchungen zum Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten erkennen lassen, geht auch bei den PAK und PCB ein in den verschiedenen Bodenproben variierender Anteil Reaktionen mit der gelösten organischen Substanz ein. Über die toxische Wirksamkeit dieser organisch gebundenen PAK- und PCB-Spezies liegen derzeit noch keine Kenntnisse vor. Ebenso kann die Bodenreaktion die Toxizität gelöster Schadstoffe beeinflussen (HORSFALL, 1956). Möglicherweise entfalten die PAK und PCB im sauren Milieu der Plaggeneschprobe eine andere Toxizität als im neutralen Milieu der Parabraunerde. Daneben ist auch bekannt, daß Bodenmikroorganismen auf Standorten mit variierendem Stoffbestand und pH unterschiedlich weit von ihrem ökologischen Optimum entfernt sind und aus diesem Grunde gleichfalls eine unterschiedliche Sensitivität gegenüber Schadstoffen aufweisen können.

Somit ist es nicht möglich, allein über eine Bestimmung der Lösungsgehalte von potentiell schädlichen Stoffen in Böden deren mikrobielle Toxizität vorherzusagen. Es bedarf vielmehr einer genauen Kenntnis bzw. Prüfung der bodenspezifischen Toxizität der

untersuchten Stoffe sowie ihrer möglichen Wirkungen auf einzelne Stoffkreisläufe in Böden, da sowohl boden- als auch chemikalien- und mikroorganismenspezifische Effekte Einfluß nehmen können.

2.6 Zusammenfassung

In Laborversuchen mit ausgewählten PAK und PCB wurden mit der mikrobiellen Toxizität sowie dem Adsorptions- und Löslichkeitsverhalten zwei wichtige Aspekte des Verhaltens von Schadstoffen in Böden untersucht. Dazu wurden steigende Dosen dieser Substanzen drei Bodenproben (Ap-Horizonte einer Parabraunerde, Braunerde und eines Plaggengesches) zugesetzt und Dosis-Wirkungs-Beziehungen für die Fe(III)-Reduktion und die Dehydrogenaseaktivität ermittelt. Parallel durchgeführte Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen sollten die Mobilität und potentielle Verfügbarkeit der Chemikalien kennzeichnen und klären helfen, inwieweit toxische Effekte auf die Mikroflora durch das Adsorptionsverhalten beeinflußt werden. Für die Untersuchungen wurden folgende Wirkstoffe und Wirkstoffkombinationen mit und ohne Lösungsvermittler bzw. Begleitstoffe verwendet:

Einzelsubstanzen:

Naphthalin, Phenanthren, Fluoranthen, Benzo(a)anthracen,
Benzo(b)fluoranthen, Benzo(k)fluoranthen, Benzo(a)pyren;
PCB 1, PCB 3, PCB 28, PCB 52, PCB 138, PCB 153

Gemische:

Gemisch aus Naphthalin und Fluoranthen und aus oben genannten PAK mit und ohne Phenol

Gemisch aus PCB 28 und PCB 52 mit und ohne Trichlorbenzol

Technische Gemische: Anthracenöl, Chlophen A30, Clophen A50

Altlastmaterialien: Altlastboden (PAK-belastet); PCB-Schlamm

Mikrobielle Toxizität

Die mikrobielle Toxizität der Schadstoffe wird sowohl durch substanzspezifische Eigenschaften der Chemikalien als auch durch bodenspezifische Merkmale beeinflußt. Außer Einzelwirkungen wurden auch unterschiedliche Summeneffekte von Substanzgemischen

festgestellt. Neben der meist vorliegenden Toxizitätserhöhung traten bei niedrigen Konzentrationen an Fluoranthen auch aktivitätssteigernde Effekte auf, die in einem gewissen Ausmaß toxische Wirkungen anderer PAK kompensierten. Die Toxizität der PAK und PCB nimmt mit abnehmender substanzspezifischer Wasserlöslichkeit in der Regel ab. Ausnahmen bilden dabei diejenigen Chemikalien, die durch bodeneigene lösliche organische Substanzen (DOC) und Lösungsvermittler anthropogener Herkunft (z.B. Anthracenöl) in die Bodenlösung überführt werden können und dann trotz ihrer geringen substanzspezifischen Löslichkeit toxisch auf die Mikroflora wirken.

Eine deutliche mikrobielle Toxizität in einigen Bodenproben weisen bei den PAK und PCB folgende Stoffe auf (jeweils niedrigste Konzentration für eine 10% ige Veränderung der mikrobiellen Aktivität (ED_{10} -Wert (mg/kg TS) in Klammern):

Naphthalin (1,4), Fluoranthen (0,01), Benzo(a)pyren (0,05),
PAK-Gemisch (3,4) und PCB 1 (0,3).

Keine oder nur eine geringe toxische Wirkung wurde nachgewiesen für:

Anthracenöl, PCB 3, Clophen A30, PCB 28 + 52 und PCB-Schlamm.

Wie die Ergebnisse der parallel durchgeführten Adsorptions- und Löslichkeitsuntersuchungen belegen, ist die variierende mikrobielle Toxizität der getesteten Wirkstoffe nur zu einem Teil mit ihrer bodenspezifischen Löslichkeit erklärbar. Offensichtlich vermögen Wechselwirkungen der PAK und PCB mit bodeneigenen gelösten Stoffen und/oder mit anderen von außen eingetragenen (Schad-)Stoffen die Wirksamkeit dieser Umweltchemikalien sehr stark zu verändern.

Adsorption und Löslichkeit:

Zur Erfassung des Adsorptions- und Löslichkeitsverhaltens von PAK und PCB wurden verschiedene methodische Voruntersuchungen durchgeführt. U.a. wurde der Einfluß unterschiedlicher Boden-Lösungsverhältnisse und Begleitelektrolyte geprüft. Mit Berücksichtigung analytischer Vor- und Nachteile sowie unter dem Aspekt von "worst-case"-Bedingungen

wurde für die Hauptuntersuchungen ein Boden-Lösungsverhältnis von 1:5 und als Begleitlösung dest. Wasser ausgewählt.

Wie die mikrobielle Toxizität ist auch das Adsorptionsverhalten der PAK und PCB durch substanz- und bodenspezifische Effekte gekennzeichnet. Das Ausmaß der Adsorption weist in der Regel deutliche Beziehungen zur substanzspezifischen Wasserlöslichkeit der Schadstoffe auf. Die Höhe der Adsorption wird dabei durch konkurrierende Prozesse der Immobilisierung (Bindung an Humus) und Solubilisierung durch bodeneigene gelöste organische Substanzen und/oder durch anthropogene Lösungsvermittler bzw. Begleitstoffe (Anthracenöl) bestimmt. So bewirkt Anthracenöl eine völlige Nivellierung des substanz- und bodenspezifischen Adsorptionsverhaltens und führt damit unabhängig von den Bodeneigenschaften zu einer starken Erhöhung der PAK-Löslichkeit. Mit ähnlichen Phänomenen ist bei PCB zu rechnen.

Für die untersuchten PAK wurden K_F -Werte der FREUNDLICH'schen Adsorptionsisotherme (adsorbierte Menge bei einem Lösungsgehalt von 1 $\mu\text{g/l}$) von 490 $\mu\text{g/kg TS}$ (Phenanthren; Parabraunerde-Ap) bis 18800 $\mu\text{g/kg TS}$ (Benzo(a)pyren; Parabraunerde-Ap) gemessen. Eine ähnlich große Variationsbreite zeigen die K_{OC} -Werte (= K_F -Wert mit Bezug auf den Gehalt der Bodenproben an organischem Kohlenstoff) für die PAK von 39700 $\mu\text{g/kg TS}$ (Fluoranthen; Plaggenesch-Ap) bis 1.860000 $\mu\text{g/kg TS}$ (Benzo(a)pyren; Parabraunerde-Ap).

Aus den K_F -Werten der Einzelsubstanzen folgt ein Anstieg der Mobilität und Verfügbarkeit in der Reihe :

Benzo(a)pyren < Benzo(b)fluoranthen < Benzo(a)anthracen < Fluoranthen < Phenanthren

In Anwesenheit von Lösungsvermittlern (Anthracenöl) tritt die Staffelung der Einzelsubstanzen stark zurück und bodenspezifische Effekte bestimmen die Verlagerbarkeit der PAK.

Für die untersuchten PCB konnten K_F -Werte von 680 $\mu\text{g/kg TS}$ (PCB 28; Braunerde-Ap) bis 3150 $\mu\text{g/kg TS}$ (PCB 138; Parabraunerde-Ap) ermittelt werden. Die Variationsbreite der K_{OC} -Werte für die PCB reicht von 48000 $\mu\text{g/kg TS}$ (PCB 28; Braunerde-Ap) bis zu 312000 $\mu\text{g/kg TS}$ (PCB 138; Parabraunerde-Ap). Aus den ermittelten K_F -Werten kann analog zu den PAK eine Reihenfolge für die Verlagerungsbereitschaft von PCB erstellt werden:

PCB 138 < PCB 153 < PCB 52 < PCB 28

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß vor allem PAK und PCB höherer Löslichkeit und geringerer Adsorption aufgrund der damit einhergehenden besseren Verfügbarkeit und Mobilität in Böden ein potentiell Risiko darstellen. Diese mögliche Gefährdung konnte in der vorliegenden Untersuchung an einer z.T. ausgeprägten mikrobiellen Toxizität belegt werden und schließt daneben auch eine mögliche Pflanzenaufnahme sowie eine Verlagerung in Böden ein.

2.7 Literaturverzeichnis

ANDERSON, J. P. E., H. EHLE, D. EICHLER, B. JOHNNEN u. H.-P. MALKOMES:
Richtlinien für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln, Teil VI: Auswirkungen auf die Aktivität der Bodenmikroflora. Hrsg.: Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft Braunschweig, 1987

BABICH, H. u. G. STOTZKY:

Heavy metal toxicity to microbe-mediated ecologic processes: a review and potential application to regulatory policies. Environ. Res. 36, S. 111 - 137, 1985

BALLSCHMITER, K. ; M. ZELL u. H.J. NEU:

Persistence of PCBs in the Ecosphere. Chemosphere 2, S. 173-176, 1978

BRIGGS, G.G.:

Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors, and the parachor. Agric. Food Chem. 29, S. 1050-1059, 1981

BRUNNER, I. u. F. SCHINNER:

Einfluß von Blei und Cadmium auf die mikrobielle Aktivität eines Bodens. Die Bodenkultur 35, S. 1 - 11, 1984

CARTER, C.W. u. J.H. SUFFETT:

Binding of DDT to dissolved humic materials. Environ. Sci. Technol. 16, S. 735-740, 1982

DOMSCH, K.-H.:

Funktionen und Belastbarkeit des Bodens aus der Sicht der Bodenmikrobiologie. Ed.: Rat der Sachverständigen für Umweltfragen, Mat. z. Umw.forsch. 13, Verlag Kohlhammer, Stuttgart und Mainz, 1985

DRESCHER-KADEN, U.; R. BRÜGGEMANN; M. MATTHIES u. B. MATTHES:
Organische Schadstoffe im Klärschlamm. ecomed Verlag, Landsberg/Lech, 1990

FRIESEL, P.; M. SELLNER u. S. SIEVERS:

Untersuchung von Bodenproben aus kontaminierten Flächen. In: Franzius, V.; R. Stegmann u. K. Wolf (Eds.): Handbuch der Altlastensanierung, R. v. Decker's Verlag, Kap. 3.2.2.9, 12 S., 1989

HORSFALL, J.G.:

Principles of fungicidal action. Chronica Botanica Comp. Waltham, Mass., USA, 280 S., 1956

KARICKHOFF, S.W.:

Semi empirical estimation of sorption by hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. Chemosphere 10, S. 833-846, 1981

KÖNIG, W.; U. WITTKÖTTER u. A. HEMBROCK:

Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden und Pflanzen des Humusanreicherungsversuches Berrenrath nach langjähriger Düngung mit Klärschlamm und Müll-Klärschlamm-Kompost. VDLUFA-Schriftenreihe 23, Kongreßband 1987, S. 533-546, 1987

KUKOWSKI, H.:

Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. Kiel, Diss., 1989

LITZ, N.:

Verhalten der Umweltchemikalie 2,4,5-T in Böden unter Feld- und Laborbedingungen. Landschaftsentwicklung und Umweltforschung, Schriftenreihe des Fachbereiches Landschaftsentwicklung der TU Berlin, Nr. 29, 228 S., 1985

LITZ, N. u. H.-P. BLUME:

Das Verhalten des Herbizids 2,4,5-T in deutschen Acker- und Waldböden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 148, S. 289-305, 1985.

NECKER, U. u. C. KUNZE:

Stickstoffmineralisation durch Pilze und Bakterien in schwermetallbelastetem Boden im Brutversuch. Angew. Botanik 60, S. 81 - 93, 1986

OECD (Organisation for Economic Co-Operation and Development, Ed.):

OECD-Guideline for testing of chemicals 106: Adsorption/Desorption, 23 S., 1981

SCHEFFER, F. u. P. SCHACHTSCHABEL:

Lehrbuch der Bodenkunde. 12. Aufl., Enke Verlag, Stuttgart, 1989

SKLAREW, D.S. u. D.C. GIRVIN:

Attenuation of PCBs in Soils. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology 98, S. 2-41, 1987

THALMANN, A.:

Über die mikrobielle Aktivität und ihre Beziehungen zu Fruchtbarkeitsmerkmalen einiger Ackerböden unter besonderer Berücksichtigung der Dehydrogenaseaktivität (TTC-Reduktion). Gießen, Diss., 1967

WELP, G. u. G.W. BRÜMMER:

Der Fe(III)-Reduktionstest: ein einfaches Verfahren zur Abschätzung der Wirkung von Umweltchemikalien auf die mikrobielle Aktivität in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 148, S. 10-23, 1985

WELP, G.:

Einfluß des Stoffbestandes von Böden auf die mikrobielle Toxizität von Umweltchemikalien. Kiel, Diss., 1987

WELP, G.; G.W. BRÜMMER u. G. RAVE:

Dosis-Wirkungs-Beziehungen zur Erfassung von Chemikalienwirkungen auf die mikrobielle Aktivität von Böden: I. Kurvenverläufe und Auswertungsmöglichkeiten. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd. 154, S. 159-168, 1991

3. PCB in durch Siedlungsabfälle beeinflussten Böden und Transfer von PCB in die Pflanze

G. Offenbacher; H. Poletschny

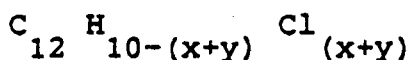
Landwirtschaftskammer Rheinland - Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt Bonn

3.1 EINLEITUNG UND FRAGESTELLUNG

3.1.1 EIGENSCHAFTEN UND VORKOMMEN DER POLYCHLORIERTEN BIPHENYLE (PCB)

Struktur und Zusammensetzung der PCB

Polychlorierte Biphenyle leiten sich von Biphenyl ab. Sie entstehen durch Chlorierung von Biphenyl, wobei eine unterschiedliche Anzahl von H-Atomen durch Cl-Atome ersetzt werden. Die allgemeine Summenformel lautet:



Die allgemeine Strukturformel und die Numerierung ist in Abb. 3/1 dargestellt.

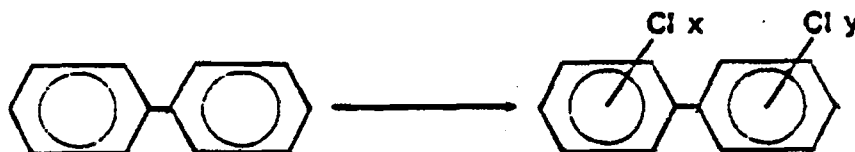


Abb. 3/1 Strukturformeln von Biphenyl und PCB

Die kommerziell hergestellten und technisch eingesetzten PCB sind keine reinen Verbindungen, sondern Mischungen mit bis zu 100 Isomeren aus insgesamt 209 möglichen Isomeren. Die technischen Mischungen sind unter verschiedenen Handelsnamen, z.B. "Clophen A 30" und "Clophen A 60" oder "Arochlor 1256" bekannt. Sie enthalten je nach Herstellungsbedingungen unterschiedliche Gehalte an niedrig- oder höherchlorierten PCB. Analytisch werden 6 typische Einzelverbindungen (Kongeneren) zur Beschreibung der PCB erfaßt: PCB Nr. 28, Nr. 52, Nr. 101, Nr. 138, Nr. 153, Nr. 180 (Ballschmiter 1980).

Über die Eigenschaften, Verwendung und Vorkommen der PCB existiert eine umfangreiche Fachliteratur (z.B. Lorenz und Neumeier 1983, Safe und Hutzinger 1987, Deutsche Forschungsgemeinschaft 1988 u.a.).

Eigenschaften

PCB sind ölartige Verbindungen. Sie sind chemisch und thermisch sehr stabil, besitzen eine gute Wärmeleitfähigkeit, eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit, eine geringe Wasserlöslichkeit und eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und in Fett. Diese Eigenschaften haben PCB zu einem begehrten Industrieprodukt werden lassen.

Verwendung

PCB wurden bis etwa 1979 in offenen Systemen als Weichmacher in Kunststoffen, als Stabilisatoren in Farben und Lacken, in Schneidölen, in Textilhilfsmitteln und in Pestizidformulierungen eingesetzt.

In geschlossenen Systemen fanden die PCB Verwendung als Kühl- und Isolierflüssigkeiten in Kondensatoren und Transformatoren sowie als Hydraulikflüssigkeiten im Untertagebau. Seit 1929 wurden insgesamt 750.000 Tonnen weltweit produziert. Das Produktionsmaximum wurde 1979 mit etwa 70.000 Tonnen erreicht. Seit 1980 gibt es nur noch eine geringe Produktion der PCB.

Toxizität

Die akute Toxizität der PCB wird als gering angesehen. Die chronische Toxizität äußert sich in Gewichtsverlust, Hautveränderungen und Leberschäden. In technischen Gemischen wurde bislang keine Mutagenität festgestellt. Einzelne Kongenere mit coplaner Anordnung der Chloratome besitzen teilweise mutagene Eigenschaften. PCB sind canzerogen und können

z.B. Lebertumore hervorrufen. Die Tierversuche wurden meistens mit technischen Gemischen, welche mit Polychlorierten Dibenzofuranen verunreinigt sind, durchgeführt. Über die Wirkung einzelner Kongenere liegen erst wenige Untersuchungen vor, ebenso wenig über die Langzeitwirkung im Lauf eines Menschenlebens von 60-80 Jahren.

Vorkommen in der Umwelt

PCB besitzen die Eigenschaften der Toxizität, der Persistenz und der Bioakkumulierbarkeit. Sie gelten als "besonders bedenkliche Umweltkontaminanten" (Priority Pollutants). Aufgrund der hohen Verbrauchszahlen, der vielen Verwendungsmöglichkeiten und infolge der Persistenz lassen sich PCB in nahezu allen Umweltkompartimenten nachweisen. Umfangreiche Untersuchungen hierzu wurden von Ballschmiter (1989) durchgeführt.

PCB werden durch ihre gute Fettlöslichkeit in der Lipidphase von tierischen Lebewesen festgehalten und können sich in der Nahrungskette anreichern. Als besonders kritisch wird das Vorkommen von PCB in Humanmilch bewertet (Deutsche Forschungsgemeinschaft 1984).

3.1.2 FRAGESTELLUNG

Wegen der Bioakkumulierbarkeit und Langzeittoxizität sind PCB-Vorkommen in Nahrungs- und Futtermitteln als besonders kritisch anzusehen. Den Fragen nach der Festlegung der PCB im Boden und des Transfers in die Pflanze kommt dabei besondere Bedeutung zu. PCB-Belastungen von Böden sind über folgende Einträge denkbar:

- Düngung mit kontaminierten organischen Düngemitteln
(Klärschlamm, Kompost)

- Beseitigung von Haushalts-, Gewerbe- und Industrieabfall ("Altlasten")
- Überschwemmung mit belasteten Gewässern
- Ubiquitäre Einträge über Immissionen (Regen, Staub, Rauch, Nebel u.ä.).

Über das Vorkommen in Böden und pflanzlichen Lebens- und Futtermitteln und über das Verhalten im System Boden - Pflanze liegen erst wenige Untersuchungen vor (Wallnöfer 1975, Pal 1980, Streck 1982, Kampe 1986, 1987, König 1987, Witte 1989).

Das Untersuchungsvorhaben soll Einblick in folgende Fragestellungen geben:

1. Verhalten der PCB im Boden unter Berücksichtigung von verschiedenen Bodenarten, PCB-Gemischen und Kontaminationsgraden
2. Transfer der PCB vom Boden in die Pflanze unter Berücksichtigung verschiedener Feld- und Gartenfrüchte.

3.2 VERSUCHSANSTELLUNG

3.2.1 VORBEMERKUNGEN

Das Verhalten der PCB wurde im Feldversuch und im Gefäßversuch untersucht.

Der Feldversuch arbeitet unter normalen landwirtschaftlichen Voraussetzungen und ermöglicht Aussagen über die praxisübliche landwirtschaftliche Bewirtschaftung. Die Versuchsflächen sind seit 2 Jahrzehnten durch Düngung mit Siedlungsabfällen an höherchlorierten PCB in abgestuften Konzentrationen kontaminiert und befinden sich seitdem unter landwirtschaftlicher Nutzung.

Der Gefäßversuch kann genau definierte, einheitliche Boden- und Kontaminationsverhältnisse in beliebiger Form herstellen. Daher lassen sich rein stoffliche Prüfungen in Gefäßen besser und gezielter durchführen und modellhaft zusammenfassen.

3.2.2 FELDVERSUCH

Die Versuchsfläche liegt im Südrevier des Rheinischen Braunkohlengebietes und wurde 1968 nach Auskohlung und Neuverfüllung der Fläche im sogenannten Naß- oder Spülverfahren für landwirtschaftliche Nutzungen rekultiviert. Die Lößauflage beträgt 1 m. Die extreme Armut der Rohlößböden an Humus, Stickstoff, Phosphat und Kalium mit sehr geringem Nachlieferungsvermögen an Nährstoffen führte zu der Idee, daß man mit einer hohen Gabe von Müllklärschlammkompost (MKK), die mög-

lichst tief und gleichmäßig in den Rohlöß eingearbeitet werden sollte, diese Böden alten Lößstandorten vergleichbar machen könnte. An organische Schadstoffbelastungen der Dünger wurde damals noch nicht gedacht. So wurde ein Müllklärschlammkompost (MKK) der Kompostanlage Duisburg-Huckingen gewählt und dem Boden in steigenden Gaben in einer Tiefe bis zu 50 cm mit einem Spatenpflug untergemischt.

Versuchsplan

Der Versuch wurde als Blockversuch nach dem Prinzip der Zufallsverteilung der Parzelle in 4-facher Wiederholung angelegt. Die Größe der Einzelparzelle beträgt 40 m^2 . Die Versuchsdaten sind in Tab.3/1 aufgeführt.

<u>Prüfglieder</u>	<u>Düngungsvarianten</u>
A= F - PG 1	Kontrolle
B	300 t MKK/ha
C= F - PG 2	600 t MKK/ha
D	1200 t MKK/ha
E= F - PG 3	1800 t MKK/ha
F	30 t Stallmist
G	300 t MKK/ha + KS 1
H= F - PG 4	1200 t MKK/ha + KS 1
I	300 t MKK/ha + KS 2
J	1200 t MKK/ha + KS 2

MKK = Müllklärschlammkompost

KS = Klärschlamm

Tab. 3/1 Prüfglieder und Düngungsvarianten

Die PCB-Gehalte der damals aufgebrauchten organischen Dünger sind nicht bekannt. Zu Versuchsbeginn wurden daher 10 Prüfglieder in 3 Bodenschichten auf ihre Gehalte an PCB analysiert. In den Folgejahren wurden nur die 4 Versuchsglieder A= F - PG 1; C= F - PG 2; E= F -PG 3 und H= F - PG 4 berücksichtigt.

Die Kennwerte des Bodens (Ausgangswerte 1968) sind in Tabelle 3/2 (Anhang) dargestellt. Der Boden wird als toniger Schluff mit einem Humusgehalt von 0,34 % ausgewiesen.

Die Humusgehalte haben sich innerhalb von 20 Jahren durch Einbringen von Ernterückständen auf 1,2 % erhöht. Die organisch gedüngten Prüfglieder weisen deutlich höhere Humusgehalte aus (Tab. 3/3).

	Humusgehalt in %	pH-Wert
F - PG 1	1,2	7,7
F - PG 2	1,8	7,7
F - PG 3	2,7	7,7
F - PG 4	2,3	7,6

Tab. 3/3 Humusgehalte und pH-Werte

Die Versuchsfläche ist in eine bewirtschaftete Parzelle eingebunden. Seit der Rekultivierung wurde dort eine Fruchtfolge mit Zuckerrüben - Winterweizen - Wintergerste und Zwischenfrüchten nach Getreide durchgeführt. Diese Folge ist typisch für das Rheinland (Tab 3/4).

Versuchsplan

1987	1988		1989	
Zuckerrüben	Winterweizen	Raps	Wintergerste	Senf
Rübenblatt	Stroh	gesamte	Stroh	gesamte
Rüben	Korn	Pflanze	Korn	Pflanze

Tab. 3/4 Feldfrüchte und untersuchte Pflanzenteile

3.2.3 GEFÄßVERSUCH

Ausgehend von hohen Bodengehalten an niedrigchlorierten PCB wurden in den Folgejahren die Gehalte abgestuft verringert, außerdem wurden Varianten mit höherchlorierten PCB aufgenommen. Die Bezeichnung der Prüfglieder und die Bodengehalte

für PCB Nr. 52 und Nr. 138 sind in den Versuchsplänen der
Tabellen 3/5 und 3/6
zusammengefaßt.

Boden- be- zeichn.	Prüfglied	ug/kg TS 1987	ug/kg TS 1988	Prüfglied	ug/kg TS 1989
87	GI -PG1	1			
	GI -PG2	1000			
	GI -PG3	3700			
A	GII -PG1 A		< 1	GIII-PG1 A	< 1
	GII -PG2 A		797	GIII-PG2 A	307
	GII -PG3 A		97	GIII-PG3 A	109
	GII -PG4 A		24	GIII-PG4 A	52
	GII -PG5 A		173	GIII-PG5 A	79
B	GII -PG1 B		< 1		
	GII -PG2 B		590		
	GII -PG3 B		240		
	GII -PG4 B		61		
	GII -PG5 B		223		
C				GIII-PG1 C	< 1
				GIII-PG2 C	2
				GIII-PG3 C	5
				GIII-PG4 C	10
				GIII-PG5 C	14
				GIII-PG6 C	45
				GIII-PG7 C	112
D				GIII-PG1 D	< 1
				GIII-PG2 D	1
				GIII-PG3 D	< 1
				GIII-PG4 D	13
				GIII-PG5 D	18
				GIII-PG6 D	52
				GIII-PG7 D	110

Tab. 3/5

Allgemeiner Versuchsplan und Bodengehalte an
PCB Nr. 52

Boden- be- zeichn.	Prüfglied	ug/kg TS 1987	ug/kg TS 1988	Prüfglied	ug/kg TS 1989
87	GI -PG 1	3			
	GI -PG 2	60			
	GI -PG 3	160			
A	GII-PG1 A		< 1	GIII-PG 1 A	2
	GII-PG2 A		40	GIII-PG 2 A	33
	GII-PG3 A		6	GIII-PG 3 A	12
	GII-PG4 A		2	GIII-PG 4 A	8
	GII-PG5 A		7	GIII-PG 5 A	7
B	GII-PG1 B		< 1		
	GII-PG2 B		16		
	GII-PG3 B		13		
	GII-PG4 B		4		
	GII-PG5 B		11		
C				GIII-PG 1 C	7
				GIII-PG 2 C	19
				GIII-PG 3 C	63
				GIII-PG 4 C	190
				GIII-PG 5 C	10
				GIII-PG 6 C	10
				GIII-PG 7 C	16
D				GIII-PG 1 D	< 1
				GIII-PG 2 D	14
				GIII-PG 3 D	99
				GIII-PG 4 D	172
				GIII-PG 5 D	2
				GIII-PG 6 D	4
				GIII-PG 7 D	9

Tab. 3/6

Allgemeiner Versuchsplan und Bodengehalt
an PCB Nr. 138

Es wurden unterschiedliche Bodenarten und Humusgehalte gewählt, um evtl. Unterschiede in der PCB-Verfügbarkeit zu erfassen. Die Daten der Versuchsböden sind in Tabelle 3/7 dargestellt. Die PCB-Kontamination ist graphisch in Abb. 3/2 gezeigt.

Ver- suchs- Jahr	Bodenbe- zeich- nung	Bodenart	pH- Wert	Humus- gehalt	relative Kontamina- tion
		lehmig- schluffiger Sand (luS)			
1987	Boden 87		6,0	2,1 %	sehr hoch
1988	Boden A	luS	7,1	0,3 %	hoch
	Boden B	Löß	7,1	0,4 %	hoch
1989	Boden A	luS	6,5	0,4 %	hoch
	Boden C	lehm.Sand(lS)	5,4	1,9 %	niedrig
	Boden D	schl.Lehm(uL)	7,3	1,8 %	niedrig

Tab. 3/7

Bodenarten, pH- und Humusgehalte

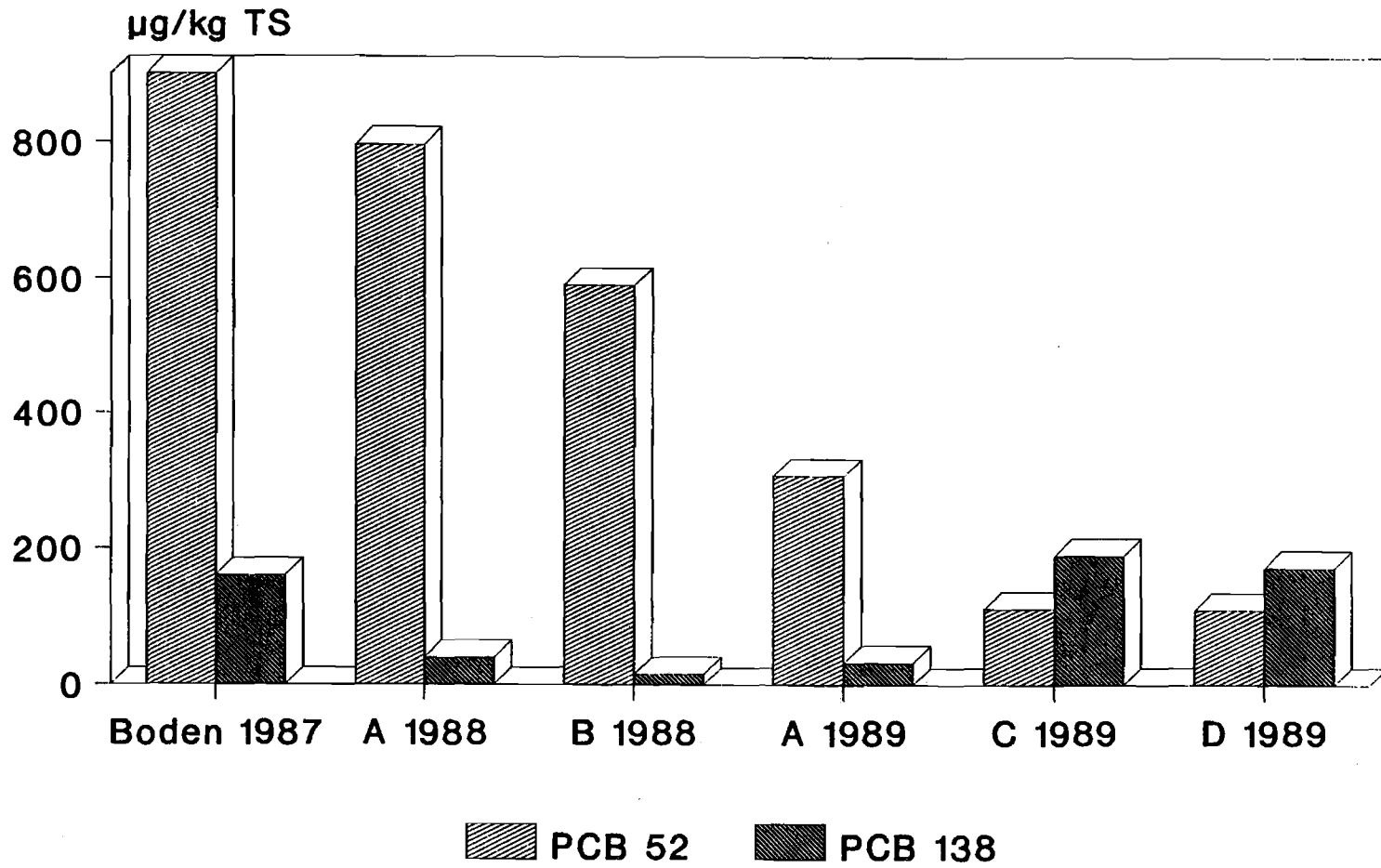


Abb. 3/2

PCB-Belastung der Böden im Gefäßversuch

Die Kontamination der Böden erfolgte durch Zugabe eines belasteten Klärschlammes der Kläranlage Bochum-Ölbachtal (Tab. 3/8) bzw. durch PCB-Lösungen der technischen Gemische Clophen A-40 und Clophen A 60.

PCB-Nr.	28	52	101	138	153	180
mg/kg TS	52	68	26	5	6	5

Tab. 3/8 PCB-Gehalte des Schlammes

Die angebauten Pflanzen und die analysierten Pflanzenteile sind in Tabelle 3/9 aufgeführt.

Es sollten möglichst verschiedenartige Verzehrkulturen und Futterpflanzen geprüft werden. Die Kulturen Weizen repräsentieren die Hauptbrotgetreideart, Schnittsalat und Spinat das Blattgemüse, Möhren ein Wurzelgemüse, Bohnen eine Leguminosenart und Raps eine Futtermittelpflanze.

1987	1988	1989
- Sommerweizen:	- Möhren:	- Möhren:
- Korn	- Kraut	- Kraut
- Stroh	- Frucht	- Frucht
- Schnittsalat	- Schale	- Schale
- Möhren:	- Bohnen	
- Frucht		
- Kraut		
- Nachfrucht:	- Nachfrucht:	- Nachfrucht:
Sommerraps	Spinat	Spinat

Tabelle 3/9 Angebaute Pflanzen und untersuchte Pflanzenteile

3.3 METHODIK

3.3.1 VORBEMERKUNGEN

Bei allen Arbeitsschritten ist darauf zu achten, daß die eingesetzten Geräte, Chemikalien und Hilfsmittel kontaminationsfrei sind und daß keine Verschleppungen von Probenmaterial auftreten.

3.3.2 DURCHFÜHRUNG DES GEFÄßVERSUCHS

Die Böden wurden luftgetrocknet und anschließend gesiebt. Die Kontamination erfolgte durch Zumischung eines PCB-belasteten Klärschlammes bzw. durch Zugabe von PCB-Lösungen. Als technische Gemische wurden ethanolische Lösungen von Clophen A-40 und Clophen A-60 zunächst einer kleinen Bodenmenge zugegeben, durchgemischt und trocknen lassen und anschließend mit der restlichen Bodenmenge vermischt.

Es wurden emaillierte Mitscherlich-Gefäße mit einem Fassungsvermögen von 6,5 kg Boden eingesetzt und einheitlich auf 60 % der Feldkapazität mit Wasser eingestellt. Die Aussaat der Kulturen erfolgte jeweils April-Mai, die Aussaat der Nachkultur im September. Der Versuch wurde jeweils in 4-facher Wiederholung angelegt und frei auf dem Institutsge-lände in Bonn-Roleber aufgestellt. Zum Schutz vor Vogelfraß war ein Gitter angebracht.

3.3.3 PROBENAHE

Die Bodenproben des Feldversuchs wurden mit einem Pirkhauer Bodenbohrer von Hand in 3 Schichten (0-30 cm, 30-60 cm, 60-90 cm) entnommen; je Parzelle wurden 10 Einstiche durchgeführt. Die Teilproben wurden schichtweise zu einer Sammelprobe in ein Glasgefäß überführt.

Die Bodenproben des Gefäßversuchs wurden mit einer Handschaufel aus dem gemischten Boden vor Einfüllen in die Vegetationsgefäße entnommen.

Die Böden wurden im Labor durch ein Sieb der Maschenweite 4 mm passiert und von Hand gut durchgemischt. Die Lagerung bis zur Analyse erfolgte in verschließbaren Aluminiumschalen bei 4 °C. Separat zur PCB-Analyse wurde eine Trockengewichtsbestimmung durchgeführt.

Aufwuchsproben

Feldversuch

Die Proben des Feldversuchs wurden zum Erntezeitpunkt entnommen. Bei Weizen, Gerste, Raps und Senf wurde je Versuchsglied 1 m² Fläche von Hand beprobt, bei Zuckerrüben wurden 10 Rüben von Hand beerntet. Die Getreideähren wurden abgeschnitten und die Körner durch manuelles Auslesen gewonnen. Die Ähren wurden mit dem Stroh vereint, grob vorzerkleinert und gemahlen (1-mm-Sieb). Die Körner wurden ebenfalls auf 1 mm Feinheit gemahlen. Bei Zuckerrüben wurde der Rübenkopf von der Rübe getrennt. Beide Teile wurden durch Waschen in einem scharfen Wasserstrahl von anhaftenden Erdteilen befreit. Ebenso wurde mit Raps und Senf verfahren. Die Rüben wurden anschließend in einer Rübenwaschmaschine gereinigt und mit einem Häcksler in Stücke zerkleinert. Die Homogenisierung zu Brei erfolgte in einer Küchenmaschine. Das Rübenblatt, Raps und Senf wurden mit einem Messer grob zerkleinert und in einer Küchenmaschine zu einer homogenen Masse verarbeitet. Die Lagerung der so vorbereiteten Proben erfolgte in verschlossenen Aluminiumschalen bei -18 °C.

Gefäßversuch

Die Pflanzen wurden in reifem Zustand geerntet, wobei jedes Gefäß eine Probe lieferte. Sommerweizen wurde wie das Getreide des Feldversuchs vorbereitet. Möhrenkraut, Raps, Schnittlauch, Spinat und Bohnen wurden gewaschen, durch Schleudern getrocknet und in einer Küchenmaschine homogenisiert, die Möhrenwurzeln sorgfältig gewaschen und durch vorsichtiges Bürsten von anhaftenden Erdteilen befreit. Im ersten Versuchsjahr wurde die gesamte Möhre homogenisiert. In den Folgejahren wurde vorsichtig von Hand die äußere Möhrenrinde abgeschält und zu einer Probe vereinigt. Die geschälten Früchte wurden homogenisiert und ebenfalls zu einer Probe vereint. Die Lagerung der so vorbereiteten Probe erfolgte in verschlossenen Aluminiumschalen bei -18° C.

3.3.4 UNTERSUCHUNGSVERFAHREN

In der Literatur ist eine Vielzahl von Verfahren zur Bestimmung der PCB in unterschiedlichen Matrices beschrieben. Die Methoden variieren in der Auswahl der Extraktionsverfahren und der Extraktionsmittel, in der Extraktreinigung und den gaschromatographischen Meßbedingungen (Beck 1985, Steinwandter 1977, 1982, 1983; VDLUFA 1985, 1986).

Das von uns gewählte Verfahren sollte folgende Bedingungen erfüllen:

1. Universell anwendbar auf alle anfallenden Probenarten
2. Praktikabel für große Analysenserien
3. Hohe Meßempfindlichkeit zum Erreichen niedriger Nachweisgrenzen
4. Hinreichende Richtigkeit und Genauigkeit aufweisen

Das gewählte Verfahren entspricht einer Kombination von publizierten Verfahren und eigenen Entwicklungen (Offenbächer 1989).

Es basiert im wesentlichen auf den Arbeiten der Fachgruppen "Futtermittel" und "Umweltanalytik" des VDLUFA und den Arbeiten von Steinwandter.

Das Verfahren ist in Abb. 3/3 skizziert.

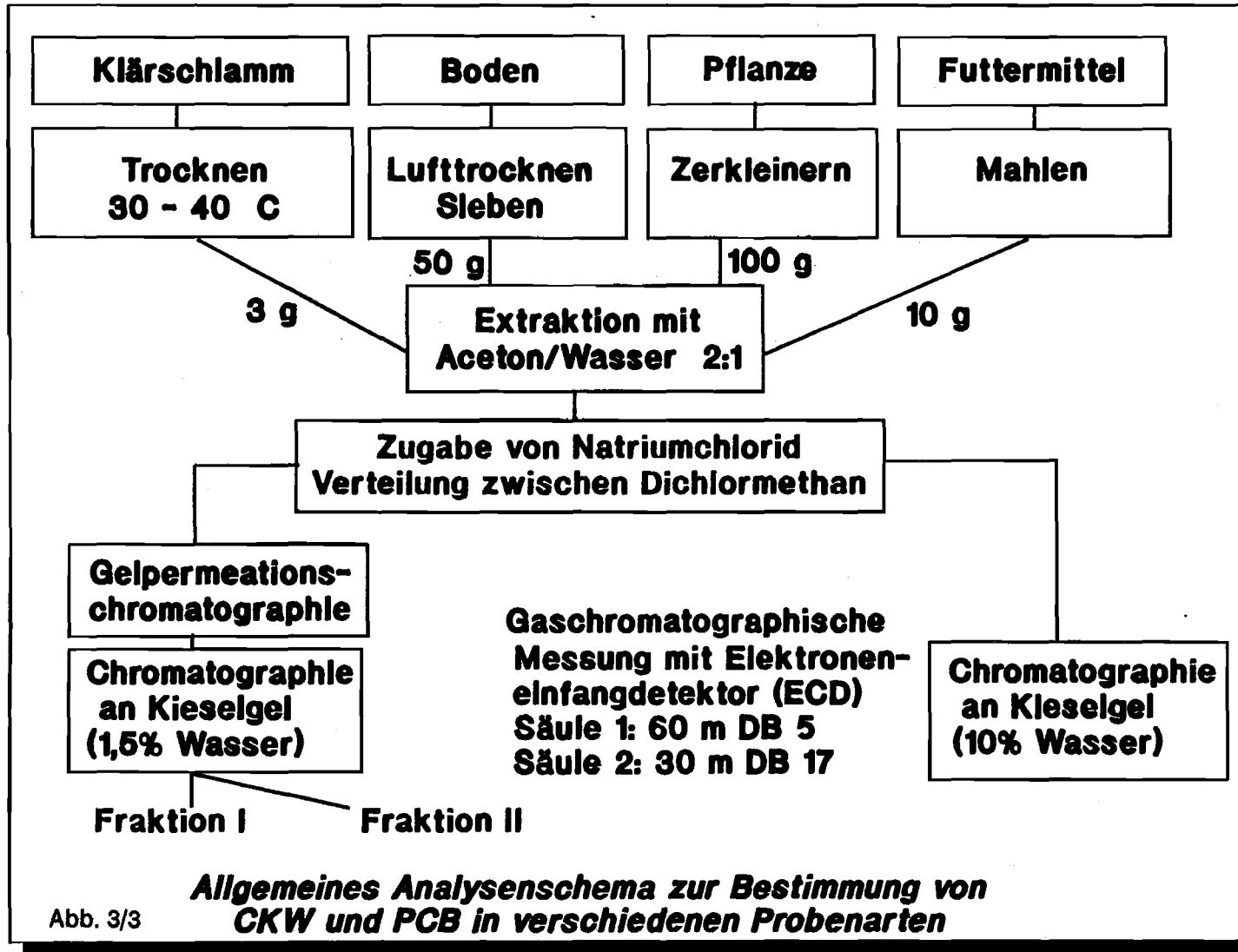


Abb. 3/3

Die Probenvorbereitung erfolgte unterschiedlich für die einzelnen Probenarten. Die Extraktion erfolgte einheitlich für alle Probenarten mit einem Aceton-Wasser-Gemisch. Die organische Phase wurde durch Zugabe von Natriumchlorid und Dichlormethan isoliert (Steinwandter 1985). Nach Einengen und Umlösen wurde der Rohextrakt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) gereinigt (Steinwandter 1988). Die Probe wurde an desaktiviertem Kieselgel nachgereinigt (Specht 1985).

Fraktion I enthält die PCB und HCB sowie DDE, Fraktion II enthält die chlorierten Kohlenwasserstoffe. Durch diese Vorgehensweise werden gut auswertbare Chromatogramme der PCB-Fraktion erhalten. Überlagerungen mit Chlorpestiziden sind weitgehend auszuschließen. Alternativ zur GPC-Reinigung kann auch eine Säulenchromatographie an Kieselgel, desaktiviert mit 10 % Wasser verwendet werden (Steinwandter 1982).

Die Messung erfolgte gaschromatographisch an Kapillarsäulen mit dem Elektroneneinfangdetektor (ECD). Zur Trennung wurden die Phasen DB-5 und DB-17 verwendet.

Entsprechend einem Vorschlag des VDLUFA (1985) werden 6 charakteristische PCB-Kongenere zur Charakterisierung der komplexen PCB-Gemische herangezogen. Es sind dies die Verbindungen

PCB Nr. 28	2,4,4'-Trichlorbiphenyl
PCB Nr. 52	2,2',5,5'-Tetrachlorbiphenyl
PCB Nr. 101	2,2',4,5,5'-Pentachlorbiphenyl
PCB Nr. 138	2,2',3,4,4',5'-Hexachlorbiphenyl
PCB Nr. 153	2,2',4,4',5,5'-Hexachlorbiphenyl
PCB Nr. 180	2,2',3,4,4',5,5'-Heptachlorbiphenyl

Die Numerierung der PCB erfolgt nach Ballschmiter und Zell (1980).

Die chromatographischen Bedingungen wurden anhand der Trennung von PCB Nr. 28 und Nr. 31 optimiert. Es muß zumindest eine teilweise Auftrennung vorliegen (VDLUFA 1985, 1986).

Die genaue Methodenbeschreibung befindet sich im Anhang.

Die Streuung des Verfahrens betrug bei 2 Bodenproben mit PCB-Gehalten zwischen 8,7 bis 59,4 ug/kg TS im Mittel 9,9 % bzw. bei Gehalten zwischen 3,1 bis 59,0 ug/kg im Mittel 16,0 %. Ein Zusatz zwischen 2,5 bis 5,0 ug/kg wurde bei einer Getreideprobe im Mittel zu 98,6 % gefunden, die Streuung betrug 11,3 %.

Die unteren Grenzen des praktischen Arbeitsbereichs betragen für

Schlamm :	5	ug/kg Trockensubstanz
Boden :	1,0	ug/kg Trockensubstanz
Aufwuchs:	0,5	ug/kg Frischsubstanz

3.3.5 ERGÄNZENDE UNTERSUCHUNGEN

Isolierung der Fulvosäure-Fraktion (Führ 1988)

Der Boden wurde zuerst wie beschrieben mit organischen Lösungsmitteln extrahiert. Nach Trocknung bei 30 ° C wurde der Boden dann mit einer Lösung von Natriumpyrophosphat extrahiert. Durch diese Behandlung werden Fulvo- und Huminsäuren zugänglich. Die Fulvosäuren wurden von den Huminsäuren abgetrennt und mit Petrolether aus der wässrigen Phase extrahiert. Nach Einengen und Aufnehmen in iso-Octan wurde die Lösung gaschromatographisch untersucht.

Durchführung von Boden-Luft-Messungen

Die Böden wurden mit den technischen PCB-Gemischen Clophen A-40 und Clophen A-60 kontaminiert und in Vegetationsgefäße gefüllt. In 5 cm Abstand über dem Gefäßrand wurden freitragend Dünnschichtplatten installiert. Die Schicht bestand aus modifiziertem Kieselgel der Phase RP-8. Während des Versuchszeitraums (04.09.-25.10.1989) wurden die Böden gleichmäßig feucht gehalten. Zu Versuchsende kratzte man die Kie-

selgelschicht ab und extrahierte sie mit Dichlormethan. Nach Filtrieren, Einengen und Umlösen in iso-Octan erfolgte die gaschromatographische Analyse. Der Methodenblindwert betrug 80 ng PCB-Kongenere je Gefäß. Die untere Grenze des praktischen Arbeitsbereichs wurde auf 5 ng je Gefäß festgelegt.

Messung von Bodeneeluaten und Regenwasser

Die Sickerwässer wurden über Membranfilter (0,45 µm) filtriert und durch 30-minütiges Rühren mit iso-Octan extrahiert. Die iso-Octanphase wurde auf 0,5 ml konzentriert und gaschromatographisch gemessen. Die untere Grenze der Bestimmbarkeit betrug 0,02 µg/l.

3.4 ERGEBNISSE DES FELDVERSUCHS

Die Ergebnisse sind jeweils als Mittelwerte aus 4 Wiederholungen mit Standardabweichung und relativem Variationskoeffizient in Tabellen zusammengefaßt und befinden sich im Anhang.

3.4.1 IMMISSIONSMESSUNGEN

Monatlich wurden Immissionsmessungen durchgeführt. Zu keinem Zeitpunkt konnten PCB oberhalb der Nachweisgrenze nachgewiesen werden. Damit sind Beeinflussungen der Versuchsergebnisse über äußere PCB-Einträge während des Untersuchungszeitraumes auszuschließen.

3.4.2 PCB-GEHALTE IN 3 BODENSCHICHTEN

1. Versuchsjahr

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3/10 dargestellt.

Wie erwartet enthält die Kontrolle keine bzw. nur geringe PCB-Gehalte von max. 5,5 µg/kg. Die gedüngten Parzellen ent-

halten deutlich höhere PCB-Gehalte, z.B. bis max. 50 µg/kg für PCB Nr. 138 in Prüfglied F - PG 3.

Die obere und mittlere Bodenschicht enthalten vergleichbare Mengen an PCB. Dies ist auch durch die Einbringung der organischen Dünger und die landwirtschaftliche Bearbeitung zu erwarten. Die untere Bodenschicht enthält keine PCB.

Die Gehalte sind beispielhaft für PCB Nr. 28 und Nr. 138 in Abb. 3/4 dargestellt.

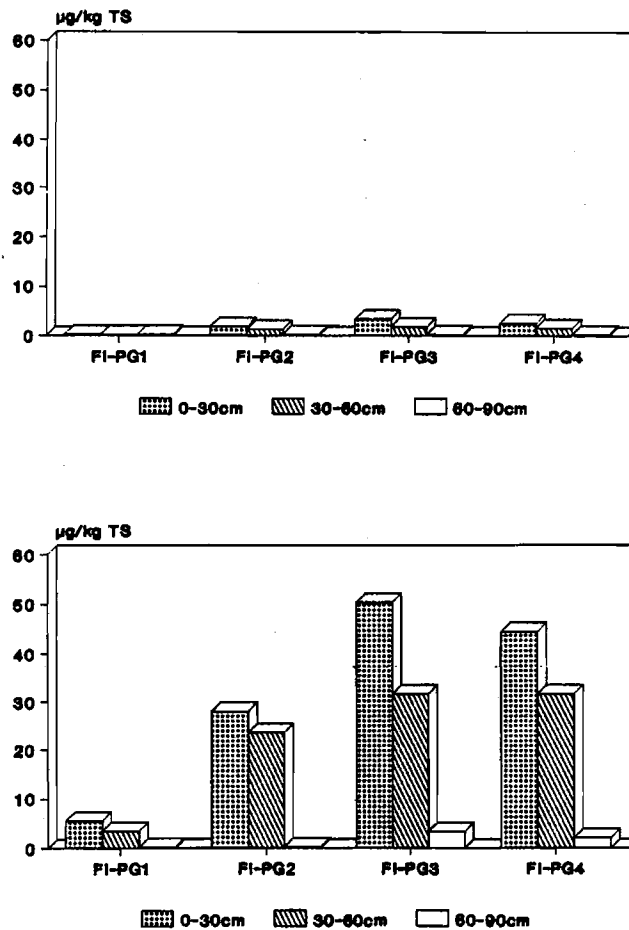


Abb. 3/4

PCB-Gehalte des Bodens im Feldversuch

Der durchschnittliche Variationskoeffizient für 4 Wiederholungen beträgt z.B. bei F - PG 3 für die obere Bodenschicht 14 % über alle 6 PCB. Bei niedrigeren Gehalten sind die Streuungen etwas größer (Abb. 3/5).

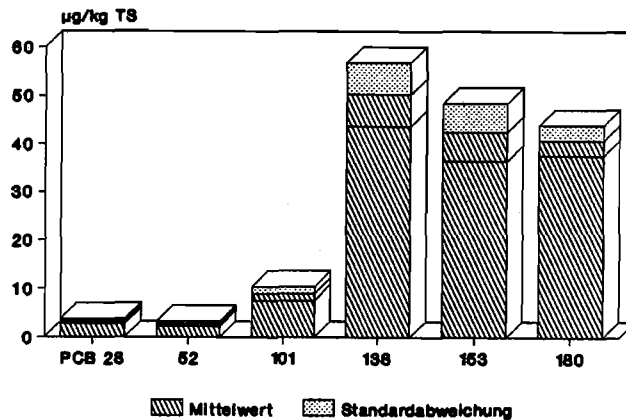


Abb. 3/5

Streuung der PCB-Bodengehalte bei 4-facher Wiederholung (FI-PG3, 0-30 cm)

3. Versuchsjahr

Zu Versuchsende wurden nochmals die 4 Prüfglieder in 4-facher Wiederholung auf die PCB-Gehalte in 3 Schichten analysiert. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 3/11** (Anhang) dargestellt. Qualitativ entspricht die Isomerenverteilung und relative Abstufung der 4 Prüfglieder den Ergebnissen des 1. Versuchsjahrs. Quantitativ liegen die Gehalte im 3. Versuchsjahr etwas niedriger, durchgehend für alle Prüfglieder und alle PCBs. Die Gehalte betragen z.B. bei PCB Nr. 138 in F - PG 3 50 zu 37 µg/kg und 41 zu 24 µg/kg für PCB Nr. 180. Dieser Befund ist in **Abb. 3/1** dargestellt.

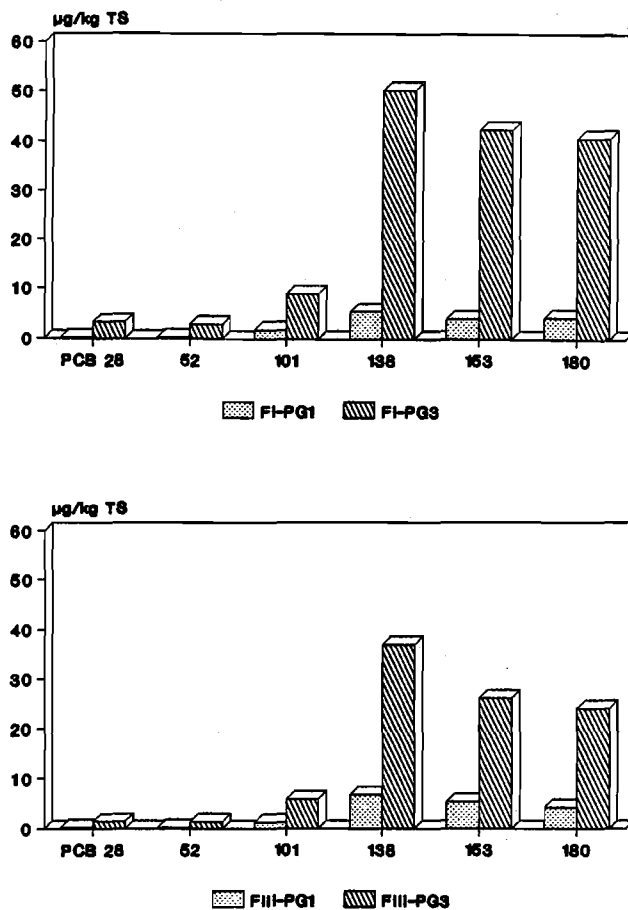


Abb. 3/6 Vergleich der PCB-Bodengehalte 1987 und 1989

3.4.3 PCB-GEHALTE IN PFLANZEN

Alle Pflanzenteile wurden jeweils getrennt für die 4 Wiederholungen analysiert.

Winterweizen

Es wurden Stroh und Korn analysiert. In Korn wurden keine PCB nachgewiesen. In Stroh waren niedrige Gehalte von 1 $\mu\text{g/kg}$ festzustellen. Unter Berücksichtigung der Streubreiten

unterschieden sich diese Gehalte nicht signifikant von der Nachweisgrenze von 0,5 ug/kg und werden nicht weiter berücksichtigt.

Zuckerrüben

Rübenblatt und Rübe wurden analysiert. In keinem Fall waren PCB nachzuweisen.

Raps

Die gesamte Pflanze wurde analysiert. In keinem Fall waren PCB nachzuweisen.

Wintergerste

Es wurden Korn und Stroh analysiert. In Korn wurden keine PCB nachgewiesen, in Stroh waren niedrige Gehalte von 1 ug/kg festzustellen. Unter Berücksichtigung der Streubreiten unterscheiden sich diese Gehalte nicht signifikant von der Nachweisgrenze von 0,5 ug/kg und werden nicht weiter berücksichtigt.

Senf

Die gesamte Pflanze wurde analysiert. Es wurden keine PCB nachgewiesen.

3.5 ERGEBNISSE DES GEFÄßVERSUCHS

Die Ergebnisse sind jeweils als Mittelwerte aus 4 Wiederholungen mit Standardabweichung und relativem Variationskoeffizient in Tabellen zusammengefaßt und befinden sich im Anhang.

3.5.1 VERSUCHSJAHR 1987

Im ersten Jahr wurde ein lehmig-schluffiger Sandboden, welcher hoch mit niedrigchlorierten PCB kontaminiert war, vorgelegt und mit Sommerweizen, Schnittsalat, Möhren und Raps als gemeinsamer Nachfrucht bepflanzt. Die Ergebnisse sind in den Tabellen 3/12 und 3/13 (Anhang) zusammengefaßt.

Abb. 3/7 zeigt eine zusammenfassende Darstellung. Weizenkorn und Salat enthielten keine bzw. keine nennenswerten PCB-Gehalte, in Stroh, Raps und Möhrenkraut waren geringe und in Möhren deutlich höhere Gehalte nachzuweisen.

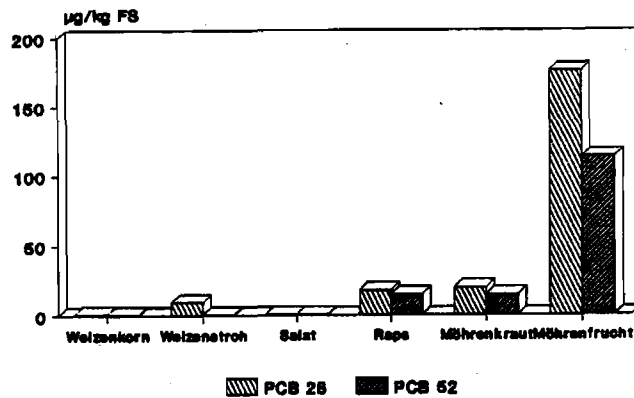


Abb. 3/7 PCB-Gehalte des Gefäßversuchs 1987 (GI-PG 3)

3.5.2 VERSUCHSJAHR 1988

Im zweiten Jahr wurden ein jeweils humusarmer Sand- und Lößboden mit abgestuft niedrigen PCB-Gehalten eingesetzt und mit Bohnen und Möhren sowie Spinat als Nachfrucht bepflanzt.

Die Möhrenwurzel wurde getrennt nach äußerer Schale und geschältem Fruchtkörper analysiert. In Bohnen und Spinat waren keine PCB festzustellen. Die Ergebnisse für Möhren sind in den Tabellen 3/14 und 3/15 (Anhang) dargestellt. Im Möhrenkraut wurden Gehalte bis 23 ug/kg, in der geschälten Möhrenfrucht maximal 6 ug/kg ermittelt. Signifikant höhere Werte bis zu 576 ug/kg wurden in der Möhrenschaale ermittelt. Zwischen den beiden Bodenarten bestand kein wesentlicher Unterschied in der PCB-Aufnahme.

3.5.3 VERSUCHSJAHR 1989

Im Versuchsjahr 1989 sollten die Bodengehalte weiter differenziert werden, um die Grenzbereiche schädlicher Bodengehalte besser zu erfassen. Die Versuche wurden auf 3 Bodenarten unter Einbeziehung von humosen Böden und Kontaminationen mit höherchlorierten PCB ausgedehnt. Als Versuchspflanzen dienten wieder Möhren und die Nachfrucht Spinat. Im Spinat waren keine PCB nachzuweisen, in dem Möhrenkraut und der geschälten Möhrenfrucht waren ebenfalls keine oder keine nennenswerten PCB-Gehalte festzustellen. Die Positivbefunde des Vorjahres in der Möhrenschaale bei Boden A wurden in guter Übereinstimmung bestätigt (Tabelle 3/16, Anhang). Hervorzuheben sind die geringen Streubreiten der jeweils 4 Wiederholungen. Bei den humosen Böden C und D wurden trotz niedriger Bodengehalte ebenfalls PCB in der Möhrenrinde festgestellt.

3.5.4 ZUSÄTZLICHE UNTERSUCHUNGEN ZUM VERBLEIB DER PCB

Bodengehalte zu Versuchsbeginn und Versuchsende

Die Böden des Gefäßversuchs wurden zu Versuchsende nach einer bzw. zwei Vegetationsperioden erneut auf ihre PCB-Gehalte untersucht. Die PCB wurden in qualitativ gleicher Abstufung der Prüfglieder bei allen Bodenarten und Kontaminationsgraden wiedergefunden. Die quantitative Übereinstimmung ist als ausreichend zu bezeichnen. Unter Berücksichtigung

der Imponderabilien der Probenahme und der Spurenanalytik scheint es, daß die PCB-Gehalte im Verlauf einer Vegetationsperiode etwas abnehmen. Abb. 3/8 zeigt dies für den Boden 87 nach dem Anbau von Möhren und Weizen. Im Fall der Möhren als Vorfrucht wurden die PCB fast vollständig zu durchschnittlich 86 % wiedergefunden. Im Boden nach Weizen wurden teilweise nur 50 % und weniger der ursprünglich extrahierten PCB ermittelt.

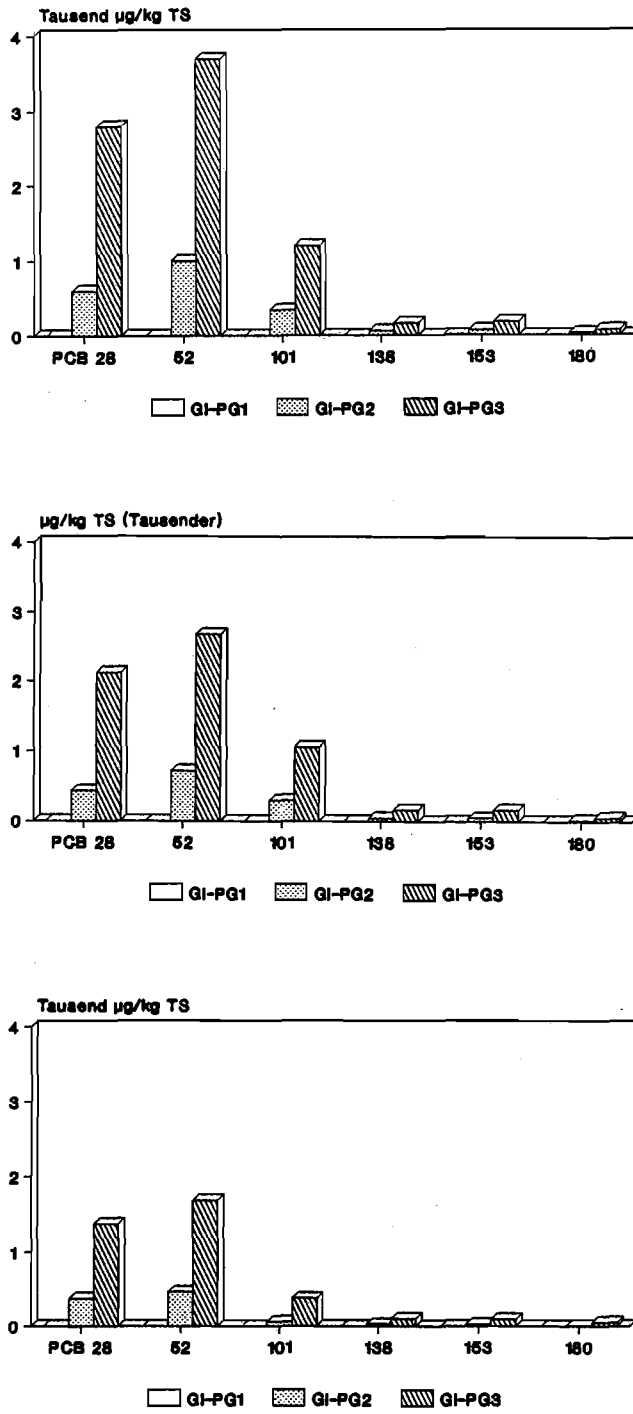


Abb. 3/8

PCB-Bodengehalte zu Versuchsbeginn 1987
(oben) und nach dem Anbau von Möhren (Mitte)
und Weizen (unten)

Folgende Möglichkeiten wurden zur Erklärung dieser "Verluste" untersucht:

Pflanzenaufnahme

Die Pflanzenaufnahme der PCB ist so gering, daß sie die festgestellten Differenzen nicht erklären kann.

Auswaschung

Die Böden wurden mehrfach gegossen und das Sickerwasser wurde aufgefangen und analysiert. Es waren keine PCB oberhalb der Nachweisgrenze von 0,02 µg/l nachzuweisen.

Bindung an den Boden

Organische Verbindungen unterliegen im Boden Abbauvorgängen. Die Rückstände werden auf diesem Weg in den Boden eingebaut und entziehen sich dann der herkömmlichen chemischen Analyse. Zur Erfassung dieser "gebundenen Rückstände" wird üblicherweise die aufwendige Radioisotopentechnik eingesetzt.

In Ermangelung dieser Technik wurde in einem vereinfachten Ansatz die Fulvosäure-Fraktion eines bereits extrahierten Bodens gewonnen und auf den PCB-Gehalt analysiert. Es waren keine PCB nachzuweisen.

Übergang in die Gasphase

In einer einfachen Versuchsanstellung wurden beschichtete Platten über die Bodengefäße über einen Zeitraum von 6 Wochen in den Herbstmonaten unter Freiluftbedingungen installiert. Die Böden A, C und D wurden abgestuft mit einer 1-, 10- und 100-fachen Menge an niedrigchlorierten (Clophen A-40) und höherchlorierten PCB (Clophen A-60) kontaminiert. Der PCB-Gehalt der Platte steht für den PCB-Austrag über Verdunstung. Bei den höchsten Kontaminationsstufen wurden bis zu 1 372 µg PCB je Gefäß ermittelt. Die ermittelten Mu-

ster zeigten gute Übereinstimmung für Boden und Luft. Die Ergebnisse sind beispielhaft für Boden A in der Abb. 3/9 gezeigt. Ausgehend von 34 mg PCB Nr. 28 im Boden wurden 0,31 ug PCB in der Gasphase ermittelt. Der Übergang beträgt größenordnungsmäßig 1 : 10 000.

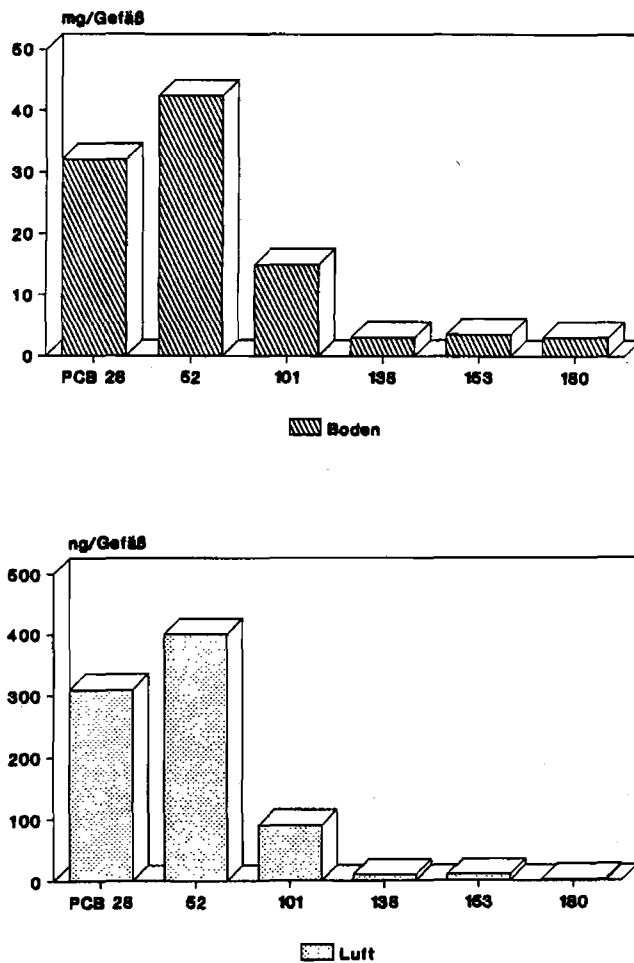


Abb. 3/9

PCB-Gehalte der Boden-Luft-Messung, Boden A

3.6 DISKUSSION DER ERGEBNISSE

3.6.1 FELDVERSUCH

In den Böden des Feldversuchs waren 20 Jahre nach Anlegen des Versuchs PCB nachzuweisen. Dabei handelte es sich um höherchlorierte Biphenyle, die in Konzentrationen bis zu 50 ug/kg TS je Kongener auftraten. Wenn auch die Gehalte der damals ausgebrachten organischen Dünger nicht bekannt sind, kann doch auf erhebliche PCB-Einträge geschlossen werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß außerordentlich hohe Kompostgaben bis zu 1 800 t/ha und zusätzliche Klärschlammgaben ausgebracht wurden. Die Bodenbelastung entspricht den ausgebrachten Frachten in der erwarteten Abstufung.

Die PCB befanden sich in den oberen Bodenschichten 0-30 und 30-60 cm, wie es auch die Einarbeitung in 50 cm Tiefe erwarten läßt. Die 4 Wiederholungen stimmen unter Berücksichtigung der üblichen Streubreiten im Spurenbereich gut überein. Die untere Bodenschicht 60-90 cm enthielt keine PCB. Daraus kann geschlossen werden, daß unter den gegebenen Boden- und Standortverhältnissen keine Verlagerung der höherchlorierten PCB in tiefere Bodenschichten über einen Zeitraum von 20 Jahren erfolgt ist.

Die im Zeitraum von 3 Jahren angebauten und untersuchten Probenarten Getreidekorn, Getreidestroh, Zuckerrüben, Rübenblatt, Raps und Senf waren frei von PCB. In keinem Fall wurden statistisch abgesicherte Gehalte oberhalb 0,5 ug/kg FS festgestellt.

3.6.2 GEFÄßVERSUCH

Im Gefäßversuch wurden unterschiedliche Bodenarten, Humusgehalte, PCB-Muster und Belastungsgrade geprüft. Durch abgestufte Bodengehalte sollten die für eine Pflanzenaufnahme

kritischen Bereiche ermittelt werden. Begonnen wurde mit hohen Gehalten von etwa 3-4 mg/kg TS an niedrigchlorierten PCB in einem sorptionsschwachen Sandboden. Tatsächlich waren in allen untersuchten Pflanzen mit Ausnahme des Weizenkorns PCB nachzuweisen, die höchsten Gehalte wies die Möhrenrübe auf. Die PCB-Aufnahme nahm mit abnehmenden Bodengehalten ab und zeigte sich abhängig vom Chlorierungsgrad. Niedrigchlorierte PCB (Nr. 28, 52) wurden stärker eingelagert als höherchlorierte PCB (Nr. 138, 153).

In den Folgejahren wurden die Bodengehalte reduziert und an humusarmen und humosen Löß- und Sandböden geprüft. In Spinat und Bohnen wurden keine, in Möhrenlaub dagegen niedrige PCB-Gehalte ermittelt. Die getrennte Analyse von Möhrenschaale und geschälter Frucht zeigte, daß die PCB-Anreicherung fast ausschließlich in der Schale erfolgte. Die Möhrenschaale machte einen durchschnittlichen Anteil von etwa 25 % an der Gesamtfrischmasse der Rübe aus. Die Bodenart sowie die Höhe der Humusgehalte zwischen 0,3 bis 2 % hatten keinen wesentlichen Einfluß auf die Pflanzenaufnahme.

Boden A wurde 1988 und 1989 mit Möhren bepflanzt. In beiden Jahren wurden qualitativ ähnliche PCB-Anreicherungen in der Möhrenschaale festgestellt. Es wurden relative Transferfaktoren berechnet:

$$f = \frac{\text{Gehalt in der Möhrenschaale (Frischsubstanz)}}{\text{Gehalt in Boden (Trockensubstanz)}}$$

Dieser Faktor ist nicht unbedingt mit literaturüblichen Transferfaktoren zu vergleichen; er dient nur zur Veranschaulichung der Untersuchungsbefunde. In Abb. 3/10 ist die Anreicherung für 6 PCB des Bodens A, 1988 dargestellt.

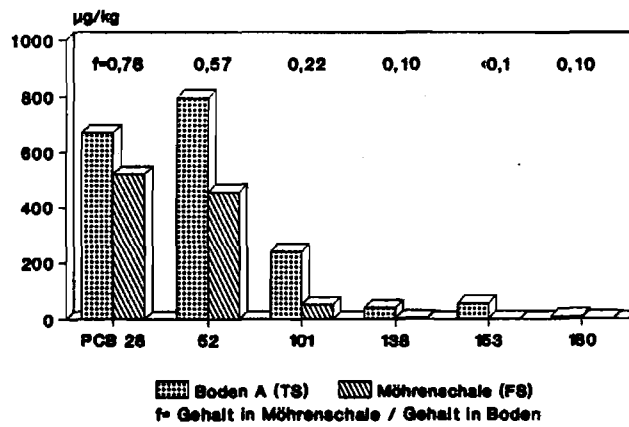


Abb. 3/10 Einfluß des Chlorierungsgrads auf die PCB-Anreicherung

Der Transferfaktor beträgt 0,78 für PCB Nr. 28, 0,57 für PCB Nr. 52, 0,22 für PCB Nr. 101 und 0,10 für PCB Nr. 138; mit steigendem Chlorierungsgrad nimmt die PCB-Aufnahme ab.

Die Abhängigkeit der PCB-Aufnahme vom Bodengehalt ist in Abb. 3/11 dargestellt. Die relative Anreicherung nimmt mit abnehmenden Bodengehalten zu und scheint einen Sättigungswert zu erreichen. Die Faktoren sind für PCB Nr. 28 immer größer als für PCB Nr. 52.

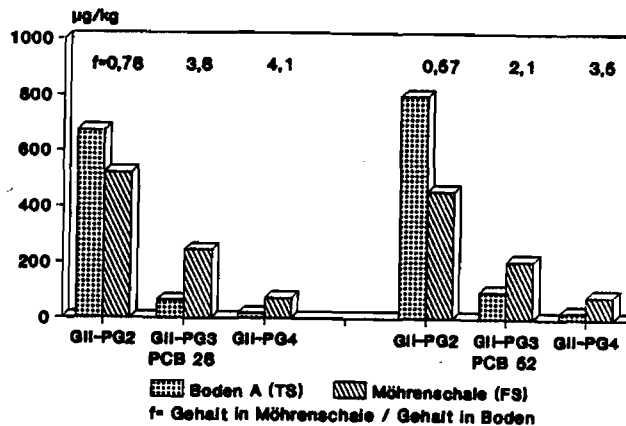


Abb. 3/11 Einfluß der Bodengehalte auf die Anreicherung niedrigchlorierter PCB

Ebenso verhält es sich mit den höherchlorierten PCB, dargestellt in Abb. 3/12. Der relative Transfaktor ist für PCB Nr. 138 immer größer als für PCB Nr. 180 in vergleichbaren Prüfgliedern.

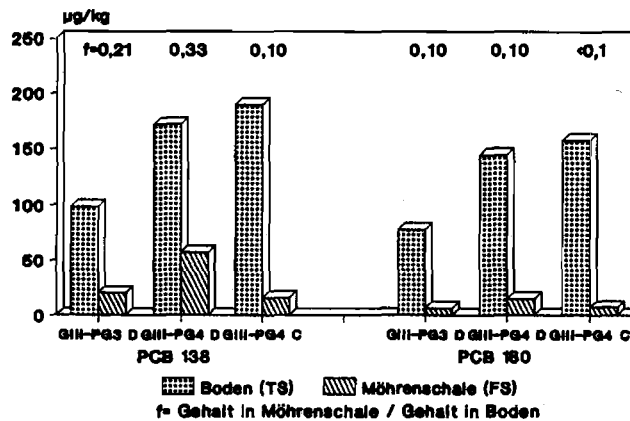


Abb. 3/12

Einfluß der Bodengehalte auf die Anreicherung höherchlorierter PCB

Die Wiederholbarkeit der PCB-Bestimmung in Böden ist bei Messungen zu Versuchsbeginn und nach 7 bzw. 17 Monaten insgesamt befriedigend. In der Regel werden zu Versuchsbeginn höhere Gehalte als zu Versuchsende ermittelt. Diese Verluste sind durch Entzug durch die Pflanze allein nicht zu erklären. Als weitere Möglichkeiten sind die Auswaschung, gasförmige Verluste, stärkere Bindung an den Boden und Abbau in Betracht zu ziehen.

Im Sickerwasser, gewonnen über einen Zeitraum von 7 Wochen, waren keine PCB nachzuweisen. In der Bodenluft waren zwar die PCB-Muster in guter Übereinstimmung mit dem Boden zu erkennen, jedoch liegt der Austrag grob geschätzt in der Größenordnung von 1 : 10 000 und scheint für diese Fragestellung nicht von Bedeutung. Die Untersuchung von oberflächenreichen Blattgemüsen und Feldfrüchten, die den Boden dicht mit ihrem Blattwerk abdecken, bestätigen diese Aussage. In Salat, Spinat und Raps waren keine PCB festzustellen.

3.6.3 SCHLUßFOLGERUNG

Insgesamt ist in den Gefäßversuchen einschließlich des Feldversuchs der Nachweis geführt worden, daß PCB-Gehalte des Bodens von weniger als 50 ug/kg je Kongener nur zu einem sehr geringen und unbedeutend erscheinenden echten Transfer in die Pflanze führen. Bei Wurzelgemüse können auch Gehalte unterhalb 50 ug/kg zu PCB-Kontaminationen führen. Diese sind jedoch auf äußere Anlagerung zurückzuführen, unterstützt durch den innigen und langandauernden Kontakt zwischen Boden und Fruchtrinde. Dabei handelt es sich vermutlich um Verteilungsvorgänge zwischen im Boden gelösten PCB-Anteilen und der lipophilen Möhrenschele. Ähnliche Befunde sind von anderen Untersuchungen bekannt (Wallnöfer 1975, Pal 1980, Streck 1982, O'Connor 1990).

Erste Ergebnisse eines Forschungsvorhabens "Bundesweites Lebensmittelmonitoring" zeigen, daß pflanzliche Lebensmittel keine PCB-Belastung aufweisen (Weigert 1991). In keiner der dort untersuchten Lebensmittelproben waren PCB festzustellen.

Für Schwermetalle existieren schon seit längerer Zeit Orientierungs- und Grenzwerte für Kulturböden (Kloke 1988). Inzwischen liegen auch Vorschläge für Organische Schadstoffe vor (Kloke 1991). Für PCB wird ein "Unbedenklichkeitswert mit multifunktionaler Nutzungsmöglichkeit" von 0,2 mg/kg als Summe der 6 PCB-Isomeren vorgeschlagen. Dies entspricht ungefähr 0,02-0,03 mg/kg je Einzelverbindung. Unter Berücksichtigung der Anwendung von Ergebnissen aus Gefäßversuchen auf die Praxis stimmt der in diesem Vorhaben abgeleitete "Schwellenwert" von 0,05 mg/kg gut überein.

3.7 ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen eines Untersuchungs- und Forschungsvorhabens, das durch den Regierungspräsidenten Köln finanziell gefördert wurde, führte die Landwirtschaftliche Untersuchungs- und Forschungsanstalt der Landwirtschaftskammer Rheinland (LUFA Bonn) von 1979 bis 1989 dreijährige Feld- und Gefäßversuche zum Nachweis und Verhalten Polychlorierter Biphenyle (PCB) im Boden sowie deren Transfer in Nahrungs- und Futterpflanzen durch.

In methodischen Vorarbeiten wurden zunächst analytische Verfahren erprobt und so standardisiert, daß sie folgende Bedingungen erfüllten:

- Universelle Verwendbarkeit
- Praktikabilität für Serienanalysen
- hohe Meßempfindlichkeit
- ausreichende Genauigkeit.

Untersucht wurden aus der Vielzahl möglicher PCB 6 Einzelverbindungen, welche nach Ballschmiter als die Kongeneren Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 steigende Chlorierungsgrade kennzeichnen.

Als Feldversuchfläche diente ein Blockversuch (in vierfacher Wiederholung der Prüfglieder), der 2 Jahrzehnte vorher auf Untergrundlöß einer Rekultivierungsfläche des rheinischen Braunkohlenreviers mit steigenden Gaben eines Müllklär-

schlammkompostes bzw. mit Klärschlamm bis 50 cm Tiefe angereichert worden war. Die PCB-Gehalte dieser Flächen waren zu Versuchsbeginn 1987 durch diese Maßnahmen im Vergleich zu der unbehandelten Variante auf das 5- bis 10-fache erhöht. Trotzdem wurden in einer 3-jährigen rheinischen Fruchtfolge (Zuckerrüben - Winterweizen - Wintergerste) weder in Rübenblatt bzw. Getreidestroh noch in den Zuckerrüben bzw. Weizen- oder Gerstenkörnern nachweisbare Anreicherungen an PCB der 6 genannten Kongenere gefunden.

Die Bodenuntersuchungen nach Abschluß des Versuchs ergaben grundsätzlich gute Übereinstimmungen mit den Bodenuntersuchungen zu Versuchsbeginn in der Art, daß in jedem Falle mit zunehmender Einarbeitung von Siedlungsabfällen auch steigende PCB-Gehalte im Boden gemessen wurden. Nach 3-jähriger Versuchszeit wurden allerdings einheitlich für alle untersuchten PCB-Kongenere geringere Gehalte ermittelt, die entweder auf ihren zwischenzeitlichen Abbau oder - was wahrscheinlicher ist - eine durch die Jahreszeit oder den aktuellen Bodenzustand bedingte Festlegung deuten.

Gleichzeitig mit den Feldversuchen wurde der Transfer von PCB in verschiedene typische Gemüse und Futterpflanzen (Sommerweizen, Möhren, Schnittsalat, Spinat, Buschbohnen und Raps) in Gefäßversuchen geprüft. Der Einfluß der Bodenart wurde durch Auswahl eines sorptionsschwachen Sandbodens im Vergleich zu sorptionsstarken Schluff- und tonhaltigen bzw. humosen Böden berücksichtigt. Diesen Böden wurden kontrolliert steigende PCB-Mengen in Form eines extrem PCB-haltigen Klärschlammes bzw. von Lösungen der technischen Gemische Clophen A-40 und Clophen A-60 zugemischt, um so die Grenzkonzentration des möglichen Transfers auszuloten.

Die Bodenart bzw. der Humusgehalt hatten für die PCB-Aufnahme in die Pflanze keine Bedeutung.

Auch bei extrem hohen Anreicherungen der Böden mit den niedrig-chlorierten PCB Nr. 28 und Nr. 52 konnte im Weizenkorn und Schnittsalat kein nennenswerter Transfer nachgewiesen werden, wogegen das Weizenstroh, der Grünraps und das Möhrenkraut mit zunehmender PCB-Anreicherung des Bodens geringe und die Möhren hohe Gehalte aufwiesen. Auch in den folgenden Jahren wurden bei geringerer Kontamination der Böden in Bohnen, Spinat und Grünraps keine bemerkenswerten PCB-Aufnahmen festgestellt. Die Affinität von Möhren zu PCB war auch noch bei angepaßten, geringeren Kontaminationen der Böden sowohl im Möhrenlaub als auch in den Möhren nachweisbar. Allerdings befanden sich die PCB-Gehalte der Möhren fast ausschließlich in der äußeren Schicht, die unmittelbaren Bodenkontakt hatte. Durch Schälen der Möhren konnten die PCB-Gehalte auf ein Minimum gesenkt werden. Gleichwohl zeigten die PCB-Gehalte im Möhrenlaub auch bei reduzierten Bodengehalten einen Transport von PCB in die oberirdischen Vegetationsteile an, der deutlich höher einzuschätzen ist als der PCB-Transport in das Innere der Möhren.

Die Versuche ergaben, daß nur bei extrem hohen Gehalten des Bodens vor allem die niedrigchlorierten PCB-Kongenere Nr. 28, 52 und in abgeschwächtem Maße auch Nr. 101 in die Pflanzen aufgenommen und transportiert werden können, während mit zunehmendem Chlorierungsgrad die PCB-Aufnahme stark abnimmt.

Aus den vorliegenden Ergebnissen wurden für die untersuchten Einzelverbindungen Transfaktoren errechnet. Der Eintrag durch Immissionen wurde kontrolliert und im Untersuchungsgebiet als unbedeutend befunden.

Auch in Gefäßversuchen ergaben die Bodenuntersuchungen nach Versuchsende durchweg eine Verlustdifferenz an PCB, die durch die Pflanzenaufnahme nicht erklärbar war. Auch die Untersuchung des Sickerwassers ergab keine nachweislichen PCB-Verluste und lieferte den Hinweis für ein unkritisches Aus-

waschungsverhalten der PCB in das Grundwasser. Mit einer besonderen Technik wurden darüber hinaus gasförmige PCB-Verluste aus dem Boden geprüft und vor allem für die Kongenere Nr. 28 nachgewiesen, allerdings in einer sehr geringen Konzentration, die sich zum Gehalt des Bodens in einer Größenordnung von 1 : 10 000 darstellte.

Somit muß, ähnlich wie im Feldversuch, auch in den Gefäßversuchen der Verlust an PCB im Boden im Laufe einer Vegetationsperiode durch Abbau oder Bindung bzw. Einbau vor allem in Ton-Humuskomplexe erklärt werden.

3.8 ANHANG

3.8.1 TABELLEN (ERGEBNISSE)

Tab. 3/2	Kennwerte des Bodens 1968 (Ausgangswerte)
Tab. 3/10	PCB-Bodengehalte des Feldversuchs 1987
Tab. 3/11	PCB-Bodengehalte des Feldversuchs 1989
Tab. 3/12	PCB-Pflanzengehalte 1987, Hauptfrüchte
Tab. 3/13	PCB-Pflanzengehalte 1987, Nachfrucht Raps
Tab. 3/14	PCB-Gehalte in Möhren, Boden A, 1988
Tab. 3/15	PCB-Gehalte in Möhren, Boden B, 1988
Tab. 3/16	PCB-Gehalte in Möhren, Boden A, 1989

Durchschnittliche Zusammensetzung des Lößes der Versuchsfläche 1968

Physikalische Kennwerte

Ton	0,002 mm	18,3 %
Feinschluff	0,002-0,006 mm	4,5 %
Mittelschluff	0,006-0,02 mm	19,6 %
Grobschluff	0,02 -0,06 mm	51,9 %
Feinsand	0,06 -0,2 mm	2,6 %
Grobsand	0,02 -2,0 mm	3,3 %

Chemische Kennwerte

pH-Wert	7,5
Carbonate	6,15 %
Gesamt-C	0,20 %
Humusgehalt	0,34 %
Gesamt-N	0,03 %
P ₀ ^{2 5} (lakatl.)	4,4 mg/100 g Boden
K ₀ ^{2 5} (lakatl.)	6,3 mg/100 g Boden
Gesamt-P ₀ ^{2 5}	0,13 %
Gesamt K ₀ ^{2 5}	1,56 %
Gesamt-Mg ₀ ²	1,26 %
Gesamt-Na ₀ ²	1,00 %

Tab. 3/2

Kennwerte des Bodens (Ausgangswerte 1968)

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg)TS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 18
FI-PG1	MW	<1.0	<1.0	1,8	5,5	4,0	4,3
0-30cm	St.A	---	---	0,5	4,4	2,7	2,6
	VK %	---	---	28,6	80,6	67,7	61,9
FI-PG1	MW	<1.0	<1.0	1,0	3,5	2,8	2,5
30-60cm	St.A	---	---	0,0	1,3	1,0	1,3
	VK %	---	---	0,0	36,9	34,8	51,6
FI-PG1	MW	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
60-90cm	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
FI-PG2	MW	1,8	1,3	5,5	28,0	24,8	23,3
0-30cm	St.A	0,5	0,5	1,0	6,6	4,8	3,6
	VK %	28,6	40,0	18,2	23,7	19,3	15,5
FI-PG2	MW	1,3	1,3	4,3	23,5	19,8	17,8
30-60cm	St.A	0,5	0,5	1,7	8,5	7,9	6,0
	VK %	40,0	40,0	40,2	36,2	39,9	33,9
FI-PG2	MW	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
60-90cm	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
FI-PG3	MW	3,3	2,8	9,0	50,3	42,5	40,8
0-30cm	St.A	0,5	0,5	1,4	6,5	6,0	3,2
	VK %	15,4	18,2	15,7	12,9	14,2	7,9
FI-PG3	MW	1,8	1,8	5,8	31,5	25,5	20,0
30-60cm	St.A	0,5	0,5	1,0	3,7	2,4	4,2
	VK %	28,6	28,6	16,7	11,7	9,3	20,8
FI-PG3	MW	<1.0	<1.0	1,3	3,3	2,5	2,8
60-90cm	St.A	---	---	0,5	4,5	3,0	3,5
	VK %	---	---	40,0	138,5	120,0	127,3
FI-PG4	MW	2,5	2,5	6,8	44,3	37,5	35,3
0-30cm	St.A	0,6	0,6	4,2	7,9	10,7	9,2
	VK %	23,1	23,1	62,1	17,9	28,4	26,1
FI-PG4	MW	1,5	1,8	4,8	31,5	23,8	21,5
30-60cm	St.A	1,0	1,0	1,5	9,7	7,8	8,2
	VK %	66,7	54,7	31,6	30,9	32,7	38,1
FI-PG4	MW	<1.0	<1.0	<1.0	2,0	1,8	1,8
60-90cm	St.A	---	---	---	2,0	1,5	1,5
	VK %	---	---	---	100,0	85,7	85,7

Tab. 3/10

PCB-Bodengehalte des Feldversuchs 1987

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm ($\mu\text{g}/\text{kg}$)TS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
FIII-PG1	MW	<1.0	<1.0	1,3	6,8	5,4	4,3
0-30cm	St.A	---	---	0,4	1,5	1,6	0,9
	VK %	---	---	30,8	22,1	29,6	20,9
FIII-PG1	MW	<1.0	<1.0	<1.0	4,2	2,6	2,7
30-60cm	St.A	---	---	---	2,3	1,2	1,2
	VK %	---	---	---	54,8	46,1	44,4
FIII-PG1	MW	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0	<1.0
60-90cm	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
FIII-PG2	MW	1,4	1,2	5,8	29,1	20,6	16,8
0-30cm	St.A	0,5	0,3	2,2	11,3	7,4	5,5
	VK %	35,7	25,0	37,9	38,8	35,9	32,7
FIII-PG2	MW	<1.0	1,0	4,6	24,1	15,6	13,7
30-60cm	St.A	---	0,3	2,8	9,5	6,9	4,8
	VK %	---	30,0	60,9	39,4	44,2	35,0
FIII-PG2	MW	<1.0	<1.0	<1.0	5,3	3,7	2,7
60-90cm	St.A	---	---	---	3,5	2,8	2,0
	VK %	---	---	---	66,0	75,7	74,0
FIII-PG3	MW	1,5	1,4	5,9	37,0	26,2	24,1
0-30cm	St.A	0,2	0,1	0,5	3,5	2,7	2,8
	VK %	13,3	7,1	8,5	9,5	10,3	11,6
FIII-PG3	MW	<1.0	<1.0	2,8	24,5	15,3	14,5
30-60cm	St.A	---	---	0,6	9,2	7,1	5,2
	VK %	---	---	21,4	37,6	46,4	35,9
FIII-PG3	MW	<1.0	<1.0	<1.0	4,0	2,5	2,1
60-90cm	St.A	---	---	---	1,7	1,1	0,6
	VK %	---	---	---	42,5	44,0	28,6
FIII-PG4	MW	<1.0	<1.0	6,6	34,2	22,3	21,3
0-30cm	St.A	---	---	1,7	8,7	4,0	5,8
	VK %	---	---	25,8	25,4	17,9	27,2
FIII-PG4	MW	<1.0	<1.0	3,0	17,1	10,2	9,5
30-60cm	St.A	---	---	0,8	7,1	2,9	4,4
	VK %	---	---	26,7	41,5	28,4	46,3
FIII-PG4	MW	<1.0	<1.0	<1.0	3,1	2,0	2,2
60-90cm	St.A	---	---	---	1,5	1,1	1,4
	VK %	---	---	---	48,4	55,0	63,6

Tab. 3/11

PCB-Bodengehalte des Feldversuchs 1989

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg)FS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
GI-PG1	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
frucht	VK %	---	---	---	---	---	---
GI-PG2	MW	74.0	51.5	7.9	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	14.8	11.2	2.6	---	---	---
frucht	VK %	20.0	21.7	32.9	---	---	---
GI-PG3	MW	176.3	113.3	16.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	57.0	33.9	3.7	---	---	---
frucht	VK %	32.3	29.9	23.1	---	---	---
GI-PG1	MW	0.7	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	0.1	0.1	---	---	---	---
	VK %	14.3	20.0	---	---	---	---
GI-PG2	MW	13.7	12.8	2.4	0.8	0.8	<0.5
Möhrenkraut	St.A	5.7	4.7	0.8	0.2	0.1	---
	VK %	41.6	36.7	33.3	25.0	12.5	---
GI-PG3	MW	19.8	14.8	3.5	0.7	0.7	<0.5
Möhrenkraut	St.A	5.5	2.3	0.5	0.1	0.2	---
	VK %	27.8	15.5	14.3	14.3	28.6	---
GI-PG1	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Korn	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
GI-PG2	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Korn	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
GI-PG3	MW	0.9	0.8	1.2	0.8	1.0	<0.5
Korn	St.A	0.6	0.4	0.3	0.2	0.2	---
	VK %	66.7	50.0	25.0	25.0	20.0	---
GI-PG1	MW	0.6	<0.5	1.1	2.2	2.2	1.3
Stroh	St.A	0.1	---	0.2	0.5	0.4	0.3
	VK %	16.7	---	18.2	22.7	18.2	23.1
GI-PG2	MW	4.1	<0.5	0.9	2.3	2.1	1.4
Stroh	St.A	1.6	---	0.1	0.3	0.3	0.2
	VK %	39.0	---	11.1	13.0	14.3	14.3
GI-PG3	MW	9.4	0.8	0.6	2.3	2.1	1.1
Stroh	St.A	4.8	0.7	0.1	0.5	0.3	0.4
	VK %	51.1	87.5	16.7	21.7	14.3	36.4
GI-PG1	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Salat	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
GI-PG2	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Salat	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
GI-PG3	MW	0.8	0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Salat	St.A	0.2	0.0	---	---	---	---
	VK %	25.0	0.0	---	---	---	---

Tab. 3/12

PCB-Pflanzengehalte 1987, Hauptfrüchte

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg)FS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
GI-PG1	MW	0.6	0.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Raps (nach	St.A	0.1	0.1	---	---	---	---
Weizen)	VK %	16.7	14.3	---	---	---	---
GI-PG2	MW	5.0	7.4	2.5	<0.5	0.6	<0.5
Raps (nach	St.A	1.6	1.9	1.5	---	0.2	---
Weizen)	VK %	32.0	25.7	60.0	---	33.3	---
GI-PG3	MW	18.0	15.0	3.5	<0.5	0.7	<0.5
Raps (nach	St.A	7.0	1.2	1.7	---	0.2	---
Weizen)	VK %	38.9	8.0	48.6	---	28.6	---
GI-PG1	MW	0.6	0.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Raps (nach	St.A	0.1	0.1	---	---	---	---
Möhren)	VK %	16.7	14.3	---	---	---	---
GI-PG2	MW	11.3	13.2	5.0	0.8	0.9	<0.5
Raps (nach	St.A	1.8	1.9	1.4	0.2	0.2	---
Möhren)	VK %	15.9	14.3	28.0	25.0	22.2	---
GI-PG3	MW	30.5	29.5	8.6	1.1	1.2	<0.5
Raps (nach	St.A	13.1	14.5	4.4	0.4	0.6	---
Möhren)	VK %	43.0	49.2	51.2	36.4	50.0	---
GI-PG1	MW	0.7	1.0	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Raps (nach	St.A	0.2	0.3	0.1	---	---	---
Salat)	VK %	28.6	30.0	16.7	---	---	---
GI-PG2	MW	8.3	8.3	3.6	0.6	0.7	<0.5
Raps (nach	St.A	1.9	1.9	0.4	0.1	0.1	---
Salat)	VK %	22.9	22.9	11.1	16.7	14.3	---
GI-PG3	MW	21.0	18.3	4.9	0.6	0.7	<0.5
Raps (nach	St.A	7.2	5.9	1.1	0.1	0.2	---
Salat)	VK %	34.3	32.2	22.4	16.7	28.6	---

Tab. 3/13

PCB-Pflanzengehalte 1987, Nachfrucht Raps

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg) FS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
GII-PG1 A	MW	2.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	0.4	0.4	---	---	---	---
	VK %	20.0	40.0	---	---	---	---
GII-PG2 A	MW	13.0	10.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	3.0	3.0	---	---	---	---
	VK %	23.1	30.0	---	---	---	---
GII-PG3 A	MW	8.0	6.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	1.0	1.0	---	---	---	---
	VK %	12.5	16.7	---	---	---	---
GII-PG4 A	MW	6.0	5.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	1.0	1.0	---	---	---	---
	VK %	16.7	20.0	---	---	---	---
GII-PG5 A	MW	15.0	23.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	2.0	5.0	---	---	---	---
	VK %	13.3	21.7	---	---	---	---
GII-PG1 A	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
frucht	VK %	---	---	---	---	---	---
GII-PG2 A	MW	6.0	5.0	0.6	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	1.0	1.0	0.1	---	---	---
frucht	VK %	16.7	20.0	16.7	---	---	---
GII-PG3 A	MW	3.0	3.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.3	0.5	---	---	---	---
frucht	VK %	10.0	16.7	---	---	---	---
GII-PG4 A	MW	0.7	0.7	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.2	0.2	---	---	---	---
frucht	VK %	28.6	28.6	---	---	---	---
GII-PG5 A	MW	2.0	4.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.7	2.0	0.4	---	---	---
frucht	VK %	35.0	50.0	40.0	---	---	---
GII-PG1 A	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
schale	VK %	---	---	---	---	---	---
GII-PG2 A	MW	521.0	455.0	52.0	4.0	2.0	1.0
Möhren-	St.A	65.0	65.0	5.0	0.2	0.4	1.0
schale	VK %	12.5	14.3	9.6	5.0	20.0	100.0
GII-PG3 A	MW	246.0	208.0	32.0	3.0	2.0	1.0
Möhren-	St.A	42.0	43.0	9.0	0.8	0.6	0.7
schale	VK %	17.1	20.7	28.1	26.7	30.0	70.0
GII-PG4 A	MW	74.0	83.0	13.0	0.9	0.5	<0.5
Möhren-	St.A	21.0	25.0	5.0	0.2	0.3	---
schale	VK %	28.4	30.1	38.5	22.2	60.0	---
GII-PG5 A	MW	214.0	328.0	89.0	7.0	5.0	1.0
Möhren-	St.A	50.0	48.0	21.0	0.8	0.8	0.1
schale	VK %	23.4	14.6	23.6	11.4	16.0	10.0

Tab. 3/14

PCB-Gehalte in Möhren, Boden A, 1988

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg)FS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
GII-PG1 B	MW	1.0	0.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	0.0	0.2	---	---	---	---
	VK %	0.0	25.0	---	---	---	---
GII-PG2 B	MW	23.0	13.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	7.0	4.0	0.6	---	---	---
	VK %	30.4	30.8	60.0	---	---	---
GII-PG3 B	MW	9.0	5.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	6.0	3.0	---	---	---	---
	VK %	66.7	60.0	---	---	---	---
GII-PG4 B	MW	8.0	6.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	4.0	3.0	---	---	---	---
	VK %	50.0	50.0	---	---	---	---
GII-PG5 B	MW	15.0	20.0	4.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	5.0	8.0	2.0	---	---	---
	VK %	33.3	40.0	50.0	---	---	---
GII-PG1 B	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
frucht	VK %	---	---	---	---	---	---
GII-PG2 B	MW	6.0	4.0	0.7	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	1.0	0.7	0.2	---	---	---
frucht	VK %	16.7	17.5	28.6	---	---	---
GII-PG3 B	MW	3.0	2.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.4	0.5	---	---	---	---
frucht	VK %	13.3	25.0	---	---	---	---
GII-PG4 B	MW	1.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.1	0.1	---	---	---	---
frucht	VK %	10.0	10.0	---	---	---	---
GII-PG5 B	MW	3.0	4.0	1.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	1.0	2.0	0.6	---	---	---
frucht	VK %	33.3	50.0	60.0	---	---	---
GII-PG1 B	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
schale	VK %	---	---	---	---	---	---
GII-PG2 B	MW	576.0	464.0	66.0	2.0	2.0	1.0
Möhren-	St.A	52.0	36.0	4.0	2.0	2.0	1.0
schale	VK %	9.0	7.8	6.1	100.0	100.0	100.0
GII-PG3 B	MW	310.0	222.0	33.0	2.0	2.0	0.9
Möhren-	St.A	31.0	24.0	5.0	0.5	0.3	0.2
schale	VK %	10.0	10.8	15.2	25.0	15.0	22.2
GII-PG4 B	MW	120.0	114.0	12.0	1.0	0.6	<0.5
Möhren-	St.A	25.0	18.0	2.0	0.3	0.1	---
schale	VK %	20.8	15.8	16.7	30.0	16.7	---
GII-PG5 B	MW	368.0	554.0	122.0	10.0	7.0	2.0
Möhren-	St.A	95.0	99.0	15.0	0.8	1.0	0.3
schale	VK %	25.8	17.9	12.3	8.0	14.3	15.0

Angaben in Mikrogramm pro Kilogramm (ug/kg)FS

Bezeichnung		PCB 28	PCB 52	PCB 101	PCB 138	PCB 153	PCB 180
GIII-PG1 A	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	---	---	---	---	---	---
	VK %	---	---	---	---	---	---
GIII-PG2 A	MW	15.7	13.5	3.0	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	1.3	1.4	0.5	---	---	---
	VK %	8.3	10.4	16.7	---	---	---
GIII-PG3 A	MW	7.7	6.7	1.8	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	2.1	2.3	0.7	---	---	---
	VK %	27.3	34.3	38.9	---	---	---
GIII-PG4 A	MW	3.9	4.9	1.1	<0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	1.2	1.5	0.3	---	---	---
	VK %	30.8	30.6	27.3	---	---	---
GIII-PG5 A	MW	7.3	14.2	3.1	0.5	<0.5	<0.5
Möhrenkraut	St.A	0.7	1.0	0.1	0.0	---	---
	VK %	9.6	7.0	3.2	0.0	---	---
GIII-PG1 A	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
frucht	VK %	---	---	---	---	---	---
GIII-PG2 A	MW	14.2	11.7	2.1	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	1.5	0.8	0.1	---	---	---
frucht	VK %	10.6	6.8	4.8	---	---	---
GIII-PG3 A	MW	4.9	4.7	0.9	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	1.4	1.2	0.2	---	---	---
frucht	VK %	28.6	25.5	22.2	---	---	---
GIII-PG4 A	MW	1.2	1.8	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.3	0.5	---	---	---	---
frucht	VK %	25.0	27.8	---	---	---	---
GIII-PG5 A	MW	2.8	5.9	1.3	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	0.8	1.8	0.4	---	---	---
frucht	VK %	28.6	30.5	30.8	---	---	---
GIII-PG1 A	MW	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5
Möhren-	St.A	---	---	---	---	---	---
schale	VK %	---	---	---	---	---	---
GIII-PG2 A	MW	722.1	594.1	121.2	7.6	9.2	5.9
Möhren-	St.A	156.0	105.4	15.7	0.6	1.2	0.9
schale	VK %	21.6	17.7	13.0	7.9	13.0	15.3
GIII-PG3 A	MW	265.8	253.0	56.7	3.2	3.6	0.7
Möhren-	St.A	3.5	4.8	2.3	0.2	0.2	0.1
schale	VK %	1.3	1.9	4.1	6.3	5.6	14.3
GIII-PG4 A	MW	67.8	84.6	24.4	1.6	1.7	<0.5
Möhren-	St.A	8.6	12.3	3.9	0.1	0.2	---
schale	VK %	12.7	14.5	16.0	6.3	11.8	---
GIII-PG5 A	MW	134.7	245.3	63.3	2.7	2.4	0.9
Möhren-	St.A	15.9	12.3	3.9	0.7	0.5	0.3
schale	VK %	11.8	5.0	6.2	25.9	20.8	33.3

Tab. 3/16

PCB-Gehalte in Möhren, Boden A, 1989

3.8.2 ANALYTIK DER PCB

3.8.2.1 PROBENVORBEREITUNG

Schlämme trocknen bei 30 - 40° C

Böden lufttrocknen bei 20° C

Pflanzliche Probe in frischem Zustand bearbeiten

3.8.2.2 EXTRAKTION

Einheitlich mit 300 ml eines Aceton/Wasser-Gemischs 2+1 (V/V) unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der Probe

Einwaagen:

Schlamm	3 g
Boden	50 g
Pflanzl. Material, wasserreich	100 g
Pflanzl. Material, wasserarm	10-20 g

Schlamm und Boden wurden 16 Stunden über Kopf geschüttelt, pflanzliches Material wurde 3 Minuten mit einem Homogenisator ("Ultra Turrax") bearbeitet.

Anschließend wurden 150 ml Dichlormethan und 30 g Natriumchlorid zugegeben und 1 min mazeriert.

Ein Aliquot der organische Phase wurde abgenommen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Vakuumrotationsverdampfer unter Vakuum- und Temperaturkontrolle bei einer Badtemperatur von max. 40° C nach Zugabe von 10 µl Dodecan auf 1-2 ml eingengt. Bei evtl. vorhandenen Wasserresten wurde zentrifugiert und das Wasser abgetrennt. Die organische Phase wurde mit Cyclohexan/Aceton 1+1 (V/V) auf 8 ml aufgefüllt.

3.8.2.3 GELPERMEATIONSCHROMATOGRAPHIE (GPC)

Bio Beads SX3 (BioRad)

Elutionsgemisch Cyclohexan/Aceton 1+1 (V/V)

Apparatur zur GPC, bestehend aus

- Mitteldruckpumpe
- Automatische Probenaufgabe aus 10-ml-Reagensgläsern, Dosierung von 5 ml über Probenschleife
- Automatischer Fraktionssammler mit 250-ml-Rundkolben
- Glassäule (400 mm lang, 25 mm i.D. mit 2 Adaptern), gefüllt mit 50 g Bio Beads SX3

Probenaufgabe: 5 ml

Fluß : 5 ml/min

Sammelvolumen: 81-140 ml

Spülvolumen : 141-215 ml

Die gesamte Fraktion wurde auf ca. 1 ml eingengt, erneut wurde Cyclohexan zugegeben und auf 1 ml eingengt.

3.8.2.4 ADSORPTIONSCHROMATOGRAPHIE AN KIESELGEL

(1,5 % WASSER)

Kieselgel 60, (Merck Nr. 7734) 5 Std. bei 450^o C gegläht, mit 1,5 % Wasser desaktiviert

Glassäule (360 mm lang, 10 mm i.D. mit Glashahn), gefüllt mit 4 g Kieselgel, überschichtet mit Natriumsulfat

Elutionsmittel: n-Hexan

Die Säule wird trocken mit dem Adsorbens gefüllt und mit 8 ml n-Hexan vorgewaschen. Die Probe wird aufgegeben, einsickern lassen und es wird mit 20 ml n-Hexan in ein 100-ml-Spitzkölbchen eluiert. Die Fraktion wird eingengt, mit Stickstoff vorsichtig trockengeblasen, in 1-2 ml iso-Octan aufgenommen und in ein 2-ml-Probengläschen mit Septumverschluß überführt. Die Lösung ist bereit zur Messung.

Zur Isolierung der Chlorkohlenwasserstoff-Pestizide wird anschließend eine Fraktion II durch Elution mit 30 ml n-Hexan/Toluol 65+35 (V/V) erhalten. Die Lösung wird wie für Fraktion I beschrieben weiterverarbeitet.

3.8.2.5 ALTERNATIVE REINIGUNG AN KIESELGEL (10 % WASSER)

Alternativ zur beschriebenen GPC-Reinigung kann auch an Kieselgel, mit 10 % Wasser desaktiviert, gereinigt werden.

Kieselgel 60 (Merck Nr. 7734) 5 Std, bei 450^o C geglüht, mit 10 % Wasser desaktiviert

Glassäule (39 cm lang x 2 cm i.D.) mit Glashahn gefüllt mit 15 g Kieselgel

Überschichtet mit Natriumsulfat

Elutionsmittel: Petrolether/Dichlormethan 4+1 (V/V)

Die Säule wird trocken mit dem Adsorbens gefüllt und die Probenlösung auf die trockene Säule aufgegeben. Die Elution erfolgt mit 100 ml Elutionsgemisch. Das Eluat wird in einem 250-ml-Rundkolben aufgefangen, eingengt, mit Hexan versetzt und erneut auf ca. 1 ml eingengt. Die Nachreinigung erfolgt nach 3.8.2.4.

Die Meßlösung entspricht folgenden Probenaliquoten:

Boden	4,2 g/ml
Aufwuchs	20,9 g/ml
Aufwuchs	4,2 g/ml (wasserarme Proben)

3.8.2.6 GASCHROMATOGRAPHISCHE BESTIMMUNG

Trennsystem 1

Trennsäule 1: 60 m x 0,25 mm i.D. x 0,25 µm Filmdicke,
Trennphase DB-5 (95 % Methyl-Phenyl-Silikon)

Gaschromatograph, bestehend aus automatischem Probengeber, Split-splitlos-Injektor, Säulenofen, Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Trägergas : Wasserstoff, 1,5 bar Vordruck

Probenaufgabe : 1 ul

Split : 1 min geschlossen

Temperaturprogramm: 90 ° C, 1 min, mit 30 ° C/min auf 150 ° C
mit 5 ° C/min auf 260 ° C, 5 min isotherm, mit 5 ° C/min auf 280 ° C,
8 min isotherm

Auswertung nach Retentionszeitvergleich über Signalhöhen gegen externen Standard mit Labordatensystem ("Labnet").

Trennsystem 2

Trennsäule 2: 30 m x 0,25 mm i.D. x 0,25 um Filmdicke,
Trennphase DB-17 (50 % Methyl-Phenyl-Silikon),
Vorsäule 3 m x 0,53 mm i.D.,
Gaschromatograph, bestehend aus automatischem Probengeber,
on-column-Injektor, Säulenofen
Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Trägergas : Stickstoff, 0,9 bar
Probenaufgabe : 1 ul, on column
Temperaturprogramm: 100 ° C, 1min, mit 30 ° C/min auf 150 ° C,
mit 5 ° C/min auf 260 ° C, 5 min isotherm, mit 5 ° C/min auf 280 ° C, 10 min isotherm

Datensystem und Auswertung wie bei Trennsystem 1

3.8.2.7 WIEDERHOLBARKEIT DES VERFAHRENSBoden

2 Böden (A und B) wurden 8-fach nach der beschriebenen Methode bearbeitet (Tab. 3/17)

	Boden A			Boden B		
	X	S	V	X	S	V
	ug/kg	ug/kg	%	ug/kg	ug/kg	%
PCB Nr. 28	< 0,5	-	-	< 0,5	-	-
PCB NR. 52	< 0,5	-	-	3,1	1,6	18,6
PCB Nr.101	0,7	0,7	8,6	12,6	1,9	15,1
PCB Nr.138	59,4	7,1	12,0	59,0	9,4	15,9
PCB Nr.153	33,2	2,4	7,3	33,1	4,3	13,0
PCB Nr.180	40,4	4,7	1,6	37,9	6,5	17,3

X = Mittelwert S = Standardabweichung V = rel.Var.Koeff.

Tab. 3/17 Wiederholbarkeit der PCB-Bestimmung an
2 Bodenproben

Der mittlere Variationskoeffizient beträgt 9,9 % für Boden A und 16,0 % für Boden B.

Aufwuchs

Eine PCB-freie Getreideprobe (Korn) wurde mit einer PCB-Lösung kontaminiert und 8-fach analysiert (Tab. 3/18)

	Soll	Ist	Wiederfindung		
			X	S	V
	ug/kg	ug/kg	%	%	%
PCB Nr. 28	2,50	2,33	93,3	19,1	20,4
PCB Nr. 52	2,50	2,70	108,0	14,7	13,6
PCB Nr. 101	5,00	4,41	88,1	2,9	3,2
PCB Nr. 138	5,00	4,47	89,4	10,4	11,6
PCB Nr. 153	5,00	4,93	98,6	9,8	9,9
PCB Nr. 180	5,00	5,70	114,0	10,3	9,1

Tab. 3/18 Wiederfindungsraten der PCB-Bestimmung,
Zulage zu einer Kornprobe

Die mittlere Wiederfindungsrate für alle 6 PCBs betrug 98,6 %, der mittlere Variationskoeffizient der Wiederfindungsraten 11,3 %.

3.8.2.8 CHROMATOGRAMME

Die Chromatogramme wurden mit dem Trennsystem 1 (DB-5) aufgenommen.

Abb. 3/13 oben: Eichlösung mit 6 PCB (je 10-20 pg) und
16 Chlorpestiziden
unten: Trennung PCB Nr. 28 / Nr. 31

Abb. 3/14 oben: Bodenproben, welche niedrigchlorierte
PCBs enthält
unten: Möhrenschaaleprobe, welche niedrig-
chlorierte PCBs enthält.

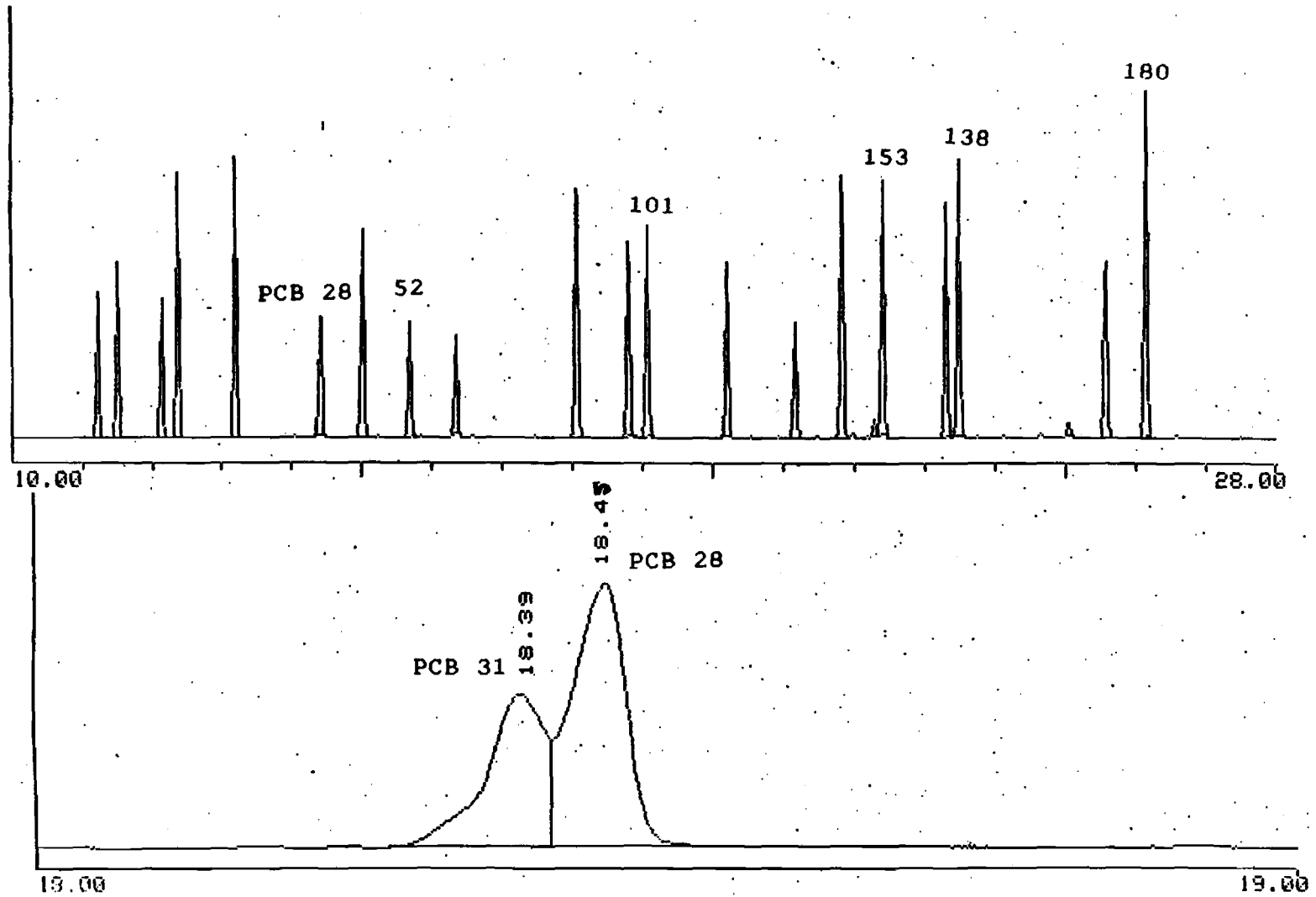


Abb. 3/13

oben: Chromatogramm der Eichlösung mit 6 PCB (je 10-20 pg) und 14 Chlorpestiziden
unten: Chromatogramm der Trennung PCB 28/PCB 31

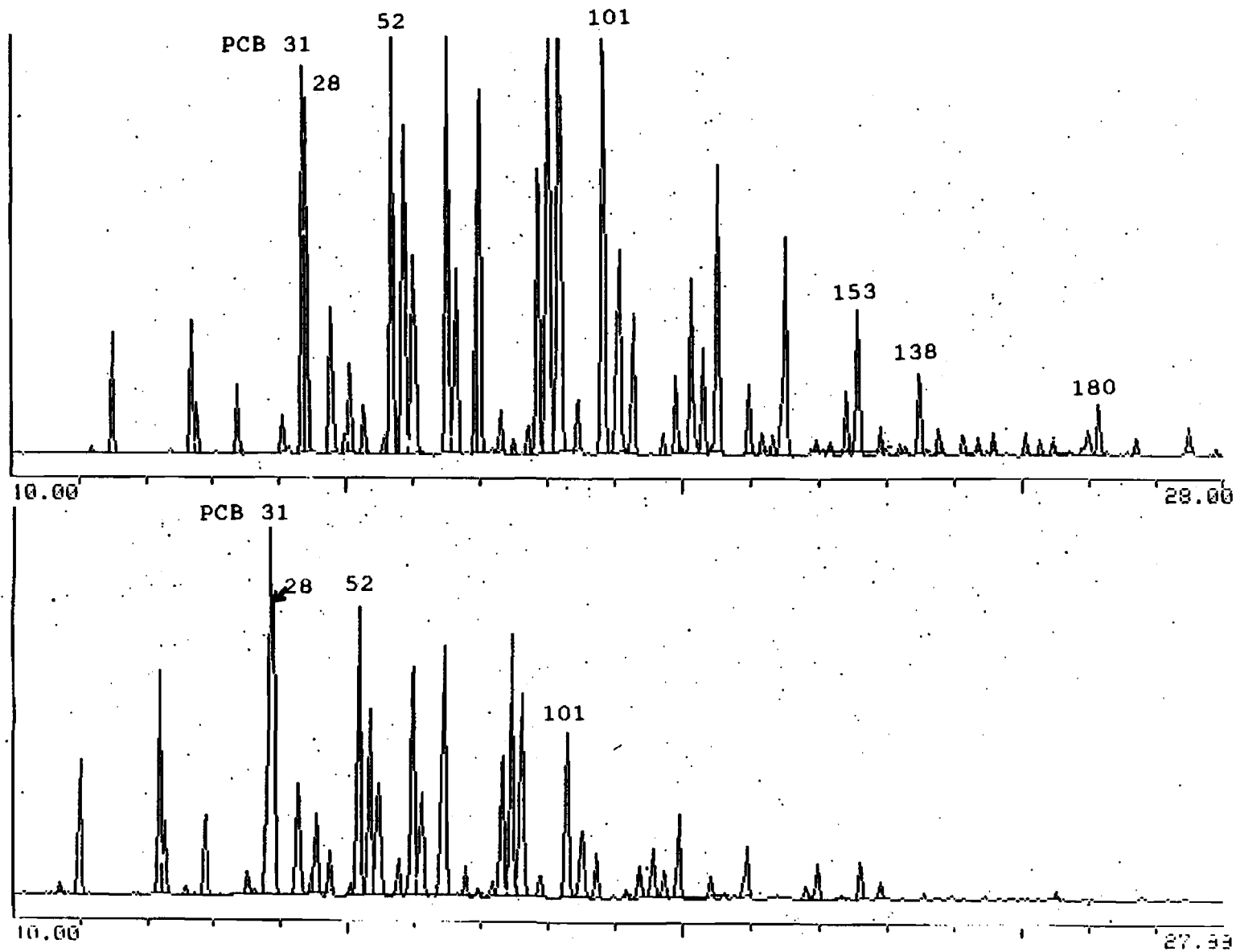


Abb. 3/14

oben: Chromatogramm einer Bodenprobe mit niedrigchlorierten PCBs
 unten: Chromatogramm einer Möhrenschalensprobe mit niedrigchlorierten PCBs

3.8.3 LITERATUR

Ballschmiter K., "Vorkommen halogenierter organischer Verbindungen in der Umwelt: Schwerflüchtige Verbindungen"

VDI-Berichte 745: Halogenierte Organische Verbindungen in der Umwelt, 41-58, VDI-Verlag, Düsseldorf 1989

Ballschmiter K. u. Zell M., "Analysis of Polychlorinated Biphenyls (PCB) by Glass Capillary Gaschromatography - Composition of Technical Arochlor- and Clophen-PCB Mixtures"

Z. Anal. Chem. 302, 20-31 (1980)

Beck H. u. Mathar W., "Analyseverfahren zur Bestimmung von ausgewählten PCB-Einzelkomponenten in Lebensmitteln" Bundesgesundhbl. 28, 1-12 (1985)

Deutsche Forschungsgemeinschaft (Herausgeber)
"Rückstände und Verunreinigungen in Frauenmilch"
Verlag Chemie Weinheim 1984

Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG), "Polychlorierte Biphenyle - Bestandsaufnahme über Analytik, Vorkommen, Kinetik und Toxikologie"
VCH Verlagsgemeinschaft Weinheim 1988

Führ F. u. Mittelstaedt W., "Plant Experiments on the Bioavailability of Unextracted (carbonyl-C-14) Methabenzthiazuron Residues from Soil"
J. Agric. Food Chem. 28, 122-125 (1980)

Kampe W., "Organische Schadstoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen, intensiven Klärschlammanwendungen" Korrespondenz Abwasser 34, 820-827 (1987)

Kampe W., Zürcher C. u. Jobst H., "Schadstoffe im Boden, insbesondere Schwermetalle und organische Schadstoffe aus langjähriger Anwendung von Siedlungsabfällen Forschungsauftrag des Umweltbundesamtes UBA Nr. 107 01 003 (1986)

Kloke A., "Das 'Drei-Bereiche-System' für die Bewertung von Böden mit Schadstoffbelastung" VDLUFA-Schriftenreihe 28, Kongreßband 1988, Teil II, 1117-1127 (1988)

Kloke A., "Nutzungsmöglichkeiten und Sanierung belasteter Böden" VDLUFA-Schriftenreihe Heft 34/91, VDLUFA-Verlag Darmstadt 1991

König W., Wittkötter U. u. Hembrock A., "Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden und Pflanzen des Humusanreicherungsversuches Berrenrath nach langjähriger Düngung mit Klärschlamm und Müll-Klärschlamm-Kompost" VDLUFA-Schriftenreihe, 23. Kongreßband, 533-546 (1987)

Lorenz H. u. Neumeier G., "Polychlorierte Biphenyle (PCB)" BGA-Schriften 4/1983 Medizin Verlag München 1983

O'Connor C.A., Kiehl D., Eiceman G.A. a. Ryan J.A., "Plant uptake of Sludge-Borne PCB's" J. Environ. Qual. 19, 113-118 (1990)

Offenbächer G., "Halogenorganische Stoffe in Siedlungsabfällen, Boden, Pflanzen und Futtermitteln - Stoffauswahl und Analytik", VDI-Berichte 745: Halogenierte Organische Verbindungen in der Umwelt, 345-372, VDI-Verlag Düsseldorf 1989

Pal D., Weber J.B. a. Overcash M.R., "Fate of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil - plant system" Residue Rew. 74, 45-98 (1980)

Safe S. u. Hutzinger O., Environmental Toxin Series Series 1: "Polychlorinated Biphenyls (PCBs) Mammalian and Environmental Toxicology" Springer-Verlag Berlin - Heidelberg - New York 1987

Specht W. u. Tillkes M., "Gaschromatographische Bestimmung von Rückständen an Pflanzenbehandlungsmitteln nach clean-up über Gelchromatographie und Mini-Kieselgel-Säulen-Chromatographie, 3 Mitt." Z. Anal. Chem. 301, 300-307 (1980)

Steinwandter H., "Contributions to Silicia Gel Application in Pesticide Residue Analysis" Fresenius Z. Anal. 312, 242-345 (1982)
316, 493-494 (1983)

Steinwandter H.; "Universal 5-min on-line Method for Extracting and Isolating Pesticide Residues and Industrial Chemicals" Fresenius Z. Anal. Chem. 322, 752-754 (1985)

Steinwandter H., "Contributions to the application of gel-chromatography in residue analysis.

II. A New gel chromatographic system using acetone for the separation of pesticide residues and industrial chemicals"

Fresenius Z. Anal. Chem. 331, 449-502 (1988)

Steinwandter H. u. Schlüter H., "Beiträge zur Verwendung von Kieselgel in der Pestizidanalytik"

Z. Anal. Chem. 286, 90-94 (1977)

Strek H.J. a. Weber J.B., "Behaviour of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soil and plants"

Environ. Pollution 28, 291-312 (1982)

VDLUFA (Herausgeber), "Rahmenkonzept für die Routineanalytik von Polychlorierten Biphenylen (PCB)"

VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 12, VDLUFA-Verlag Darmstadt 1985

VDLUFA (Herausgeber), "Kapillargaschromatographie 'signifikanter Chlorbiphenyle', ein Konzept für die Routineanalytik Polychlorierter Biphenyle und seine Prüfung im Ringversuch"

VDLUFA-Schriftenreihe, Heft 17, VDLUFA Verlag Darmstadt 1986

Wallnöfer P., Königer M. u. Engelhardt C., "The behaviour of xenobiotic chlorinated hydrocarbons (HCB and PCBs) in plants and soils"

Z. Pflanzenkrankheiten u. Pflanzenschutz 82, 91-100 (1975)

Weigert P., Niermann R., Bruland H.G. u. König F.,
"Polychlorierte Biphenyle und Nitrat in Lebensmitteln
der Anlaufphase des Forschungsvorhabens 'Bundesweites
Monitoring'"

ZEBS-Hefte 1/91, Bundesgesundheitsamt 1991

Witte H., Langenohl T u. Offenbächer G., "Unter-
suchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen
in Boden und Pflanzen durch die landwirtschaftliche
Klärschlammverwertung" Korrespondenz Abwasser 35
Teil A: 440-448, Teil B: 570-581 (1988)

Witte H., Langenohl T. u. Offenbächer G., "Unter-
suchungen zum Eintrag von organischen Schadstoffen in
Boden und Pflanze durch die landwirtschaftliche Klär-
schlammverwertung" Forschungsbericht des Umwelt-
bundesamtes UBA-Nr. 103 01 249 (1989)

4. Untersuchungen zum Transfer ausgewählter PAK bei gärtnerischen und landwirtschaftlichen Nutzpflanzen

Dr. G. Crößmann
LUFA Münster

4.1 Einführung

Der aktuelle Nachweis über das weit verbreitete Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen in Kulturböden warf zwangsläufig die Frage auf, ob und, wenn ja, in welchem Umfang PAK aus Böden in bzw. auf Pflanzen transferiert bzw. dauerhaft deponiert und angereichert werden und auf diesem Wege in die menschliche Nahrungskette gelangen können. Aufgrund der Neigung vieler Kohlenwasserstoffe zu Anreicherungen in Fettzellen bzw. Fettgeweben (Lipophilie) von Pflanzen und Tieren ist dieserhalb Aufmerksamkeit angebracht.

In Verbindung mit einer verbesserten Analytik zur Erfassung von Spuren an PAK in so komplizierten Matrices wie Böden und Pflanzen sind die derzeit wichtigsten Vertreter dieser umfangreichen Stoffgruppe relativ zuverlässig nachzuweisen [1]. Allerdings werden methodische "Fehler" umso größer, je geringer die Bestimmungsgrenze. Hinzu kommen wesentlich größere Abweichungen vom "wahren" Wert durch die Probenahme und Probenaufarbeitung.

PAK-Aufnahme, -Verteilung und -Akkumulation ist bisher, gemessen an anderen umweltrelevanten Stoffen, relativ wenig Aufmerksamkeit entgegengebracht worden. In Verbindung mit der Verwendung von Siedlungsabfällen wie Müllkompost hat es bereits in den 70er Jahren Vegetationsversuche zum Transfer- und Anreicherungsverhalten von Benzo(a)pyren gegeben, ohne daß deren Ergebnisse zu irgendeiner normativen Regelung oder Empfehlung geführt hätten [1]. Intensiver mit dem BaP-Transfer hat sich FRITZ [2] beschäftigt, der dieses Verhalten bei einer Reihe von Gemüsepflanzen studierte. Dabei wurden nicht nur die verzehrbaren Pflanzenteile geprüft, sondern im Hinblick auf die Verteilung und Akkumulation auch nichtverzehrbare Teile oder Organe. Ziel dieser Arbeit war es, einen tolerablen Richtwert für BaP in Gemüse ableiten zu können.

Aus neuerer Zeit sind zwei Untersuchungen zu nennen, in denen mit der GC/MS-Technik eine Vielzahl von Einzelverbindungen in verschiedenen Gemüsepflanzen [3] sowie in Kopfsalat [4] bestimmt wurden. Auch sind die orientierenden Untersuchungen von GRIMMER [5] an Grünkohl zu erwähnen.

Der Bedarf an fundierten Erkenntnissen zum Transfer von PAK aus Böden in Nahrungspflanzen nahm parallel der Altlastendiskussion in dem Maße zu, wie immer mehr Flächen mit mehr oder weniger hohen PAK-Gehalten entdeckt wurden und hierzu keine zuverlässigen Bewertungen hinsichtlich des Transfer- und Akkumulationsverhaltens möglich waren.

Der Kommunalverband Ruhrgebiet (KVR) regte deshalb an, Vegetationsversuche durchzuführen, im Rahmen derer das Verhalten relevanter PAK im System Boden/Nutzpflanze zu untersuchen war. Zum Thema "Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen - Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung von Altlasten" waren Aufnahme, Verteilung und Akkumulation von 13 Einzelverbindungen an in Gärten häufig angebauten Gemüsepflanzen zu untersuchen. Zunehmende PAK-Konzentrationen im Versuchsboden sollten zu Dosis-Wirkungsbeziehungen führen, wobei Wirkungen primär als diejenigen PAK-Anreicherungen in den Versuchspflanzen zu definieren waren, die über "normale" PAK-Gehalte hinausgehen. Der Einfluß hoher PAK-Gehalte in Böden auf Wachstum und Entwicklung der Pflanzen war hier von nachrangiger Bedeutung.

Das Untersuchungsprogramm bot darüberhinaus die Möglichkeit, auch Futterpflanzen zu prüfen, weil es zum Transfer von PAK bei solchen Nutzpflanzen bislang keine Informationen gab.

Die Vegetationsversuche und die begleitenden Untersuchungen sollten folgende Fragen beantworten:

1. Haben in Anbetracht der spezifischen Stoffeigenschaften PAK-Anreicherungen in Böden auch PAK-Anreicherungen in Nutzpflanzen zur Folge?
2. Gibt es Unterschiede im Transfer- und Akkumulationsverhalten zwischen einzelnen PAK-Verbindungen bzw. zwischen verschiedenen Nutzpflanzenarten?
3. Können PAK-Anreicherungen in Böden Wachstum und Entwicklung von Nutzpflanzen beeinträchtigen?

Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens erfahren durch zwei Aspekte, von denen einer erst nach Ablauf des ersten Versuchsjahres erkennbar war, Einschränkungen hinsichtlich ihrer Verallgemeinerung und Übertragbarkeit auf andere Experimente. Gleichwohl können sie als ein grundlegender Beitrag zur anstehenden Thematik gewertet werden.

Zum einen mußten die Vegetationsversuche in Gefäßen durchgeführt werden. Hierfür waren methodisch-technische Gründe maßgebend, die im Zusammenhang mit der erforderlichen gleichmäßigen Verteilung der PAK im Boden stehen, wobei größere Bodenmengen bei den vorgesehenen Varianten hätten bewegt werden müssen. Zum anderen sind, bedingt durch die Verwendung von Teeröl als PAK-Träger im ersten Versuchsjahr infolge hoher Löslichkeitsverhältnisse und damit verbundener größerer Stoffmobilität z. T. unverhältnismäßig hohe, praxisunübliche PAK-Gehalte bei den Versuchspflanzen festgestellt worden. Ob es sich hierbei um Transfereffekte und/oder Aufnahmen durch An- bzw. Ablagerungen an bzw. auf Pflanzen sowie um Aufnahme von flüchtigen Einzelverbindungen handelt, ist schwer einzuschätzen. Demzufolge sind nur die Daten des Versuchsjahres 1988 bewertet worden. Gleichwohl sind die Daten von 1987 in den einzelnen Tabellen genannt.

4.2 Anmerkungen zu Material und Methode

Planung und Durchführung der Vegetationsversuche sowie die Untersuchungsmethoden sind ausführlich im Abschlußbericht beschrieben [1]. Dennoch sollen hier zum besseren Verständnis einige wichtige Fakten erwähnt werden.

Als PAK-Träger wurde Teeröl (Anthracenöl) verwendet, in welchem 3- und 4-Ringaromaten mit höheren Anteilen vertreten waren als 5-Ringaromaten. Das Teeröl wurde mit Quarzsand vermischt und, nach längerer Lagerzeit zum Zwecke der Ausgasung flüchtiger PAK-Anteile, in den Versuchsboden mittels Betonmischer mit der Bodenmatrix gemischt. Die Versuchsvarianten bestanden aus einer Kontrolle ohne PAK-Zusatz sowie 4 Konzentrationsstufen. Während von praktischer Relevanz die beiden unteren Konzentrationsstufen waren, sind die beiden höheren Stufen in der Praxis, d. h. in Gartenböden, relativ selten. Hier ging es deshalb mehr darum, den "worst case" zu ermitteln bzw. auch begrenzende Einflüsse hoher PAK-Gehalte in Böden auf Wachstum und Entwicklung festzustellen.

Das Untersuchungsprogramm enthielt 13 PAK, die sämtlich in der EPA-Liste enthalten sind [6]. Außer dem Versuchsboden wurde ein "mittel"-kontaminierter Gartenboden in das Versuchsprogramm aufgenommen. 11 verschiedene, häufig angebaute Gemüsearten wurden 1987 und 1988 als Versuchspflanzen gewählt. Geerntet wurde im marktfähigen Reifestadium. Bevorzugt wurden die verzehrbaren Anteile der Gemüsearten geprüft, bei einigen Arten wurden auch nichtverzehrbare Teile in die Untersuchung einbezogen. Das Material wurde küchentechnisch aufgearbeitet, d. h. verlesen, geputzt bzw. gewaschen.

Eine Beeinflussung der Versuchspflanzen durch PAK-haltige Luftstäube kann standortbedingt weitgehend ausgeschlossen werden. Es wurden Staubniederschlagsmessungen durchgeführt, nach denen PAK nicht nachgewiesen werden konnten.

In Ergänzung zu den Gemüsepflanzen wurden Weidelgras sowie Grünraps in das Programm einbezogen.

Auf eine statistische Auswertung der Ergebnisse mußte weitgehend verzichtet werden, weil der Datenumfang zu gering war, zumal, wie bereits erwähnt, die Versuchsdaten von 1987 unberücksichtigt bleiben mußten. Die in den Tabellen berechneten Standardabweichungen sind vor dem Hintergrund dieser geringen Datensätze zu bewerten.

4.3 Ergebnisse

Aus unterschiedlichen Gründen soll hier näher auf zwei Einzelverbindungen und deren Transfer- und Akkumulationsverhalten eingegangen werden. Für Benzo(a)pyren (BaP) ist das cancerogene Potential bekannt, auch liegen zur Umweltrelevanz und -toxikologie die meisten Erkenntnisse vor. BaP kommt, so ergaben bisherige Untersuchungen, in Ballungsgebieten sehr häufig vor. Fluoranthen (FLU) wird als potentielle Leitsubstanz auf Grund des relativ hohen Anteils an PAK-Profilen in der Umwelt bezeichnet und besitzt zudem infolge einiger chemisch-physikalischen Eigenschaften einen gegenüber BaP höheren Mobilitätsgrad.

Hinsichtlich der Daten anderer PAK sowie der Versuchspflanzen wird auf den erwähnten Abschlußbericht verwiesen [1].

4.3.1 Benzo(a)pyren

Die Ergebnisse beider Versuchsjahre in Abhängigkeit von Versuchspflanzen und Konzentrationsstufen sind in Tabelle 4/1 zusammengestellt. Im unteren Bereich der Tabelle sind die Ergebnisse der Variante "Gartenboden" erwähnt.

Tabelle 4/1: Benzo(a)pyren in Böden und Pflanzen in Abhängigkeit von Pflanzenart ¹⁾ und Konzentrationsstufen

Ver- suchs- jahr	Boden mg/kg	Kopf- salat	Feld- salat	Spinat	China- kohl	Möhre	Radies	Kohl- rabi	Grün- kohl	To- mate	Selle- rie	Porree	± SD ⁶⁾
1987	< 0,1 ²⁾	n.b. ³⁾	n.b.	0,13	0,29	0,16	0,10	n.b.	0,19	n.b.	- ⁵⁾	-	-
	2,3	n.b.	n.b.	n.b.	0,37	0,71	0,48	3,17	0,30	n.b.	-	-	-
	5,4	0,32	0,10	1,9	0,61	6,6	0,29	3,21	0,72	n.b.	-	-	-
	10,7	0,99	0,10	2,1	4,7	10	1,1	0,58	0,69	0,10	-	-	-
	13,6	1,8	0,69	3,2	5,4	28	5,0	3,9	0,29	0,10	-	-	-
1988	< 0,1	0,10	n.b.	0,10	-	0,23	n.b.	n.b.	0,58	-	n.b.	n.b.	± 0,17
	1,0	n.b.	n.b.	0,25	-	3,2	0,53	0,10	0,53	-	n.b.	n.b.	± 1,0
	3,2	n.b.	n.b.	0,82	-	3,6	0,73	n.b.	0,31	-	0,38	0,18	± 1,1
	6,8	0,16	n.b.	0,71	-	8,6	0,30	n.b.	0,75	-	0,32	0,49	± 2,8
	9,4	0,16	0,35	3,0	-	12	0,75	0,10	0,98	-	0,38	0,95	± 3,8
1987 ⁴⁾	3,7	1,4	1,0	1,4	0,48	1,6	0,87	0,20	0,72	n.b.	-	-	± 0,49
1988 ⁴⁾	2,5	0,15	0,16	1,3	-	1,0	0,18	0,31	0,50	-	n.b.	0,10	± 0,44

1) verzehrbare Anteil; 2) Bestimmungsgrenze Boden; 3) n.b. = unterhalb der PAK-spezifischen Bestimmungsgrenze;

4) Gartenboden; 5) - = nicht im Versuchsprogramm; 6) Standardabweichung (SD) vom Mittelwert

Nochmals deutlich zu machen ist der Rückgang in den BaP-Gehalten der Konzentrationsstufen von 1987 zu 1988. Auf mögliche Ursachen ist bereits eingegangen worden. Wie zu sehen, lassen sich Dosis-Wirkungen (= Anreicherungen) meist nur tendenziell erkennen. Es ist zu berücksichtigen, daß es sich insgesamt um sehr niedrige Konzentrationsbereiche handelt. Bei Möhren, wo eine deutliche Zunahme des BaP-Gehaltes sichtbar ist, dürften die konzentrationsabhängigen Unterschiede primär aus dem unmittelbaren Boden/Wurzelkontakt resultieren. Hier können äußerliche Anlagerungen an der Wurzeloberfläche ebenso eine Rolle spielen wie ein BaP-Übergang vom Boden in die Rindenschicht. Untersuchungen von geschälten Möhren ergaben BaP-Gehalte lediglich im Bereich der Bestimmungsgrenze, in der Schale konnten deutlich höhere BaP-Gehalte festgestellt werden. Die Ergebnisse von 1988 werden in nachfolgender Grafik (Abb. 4/1) noch einmal deutlich gemacht.

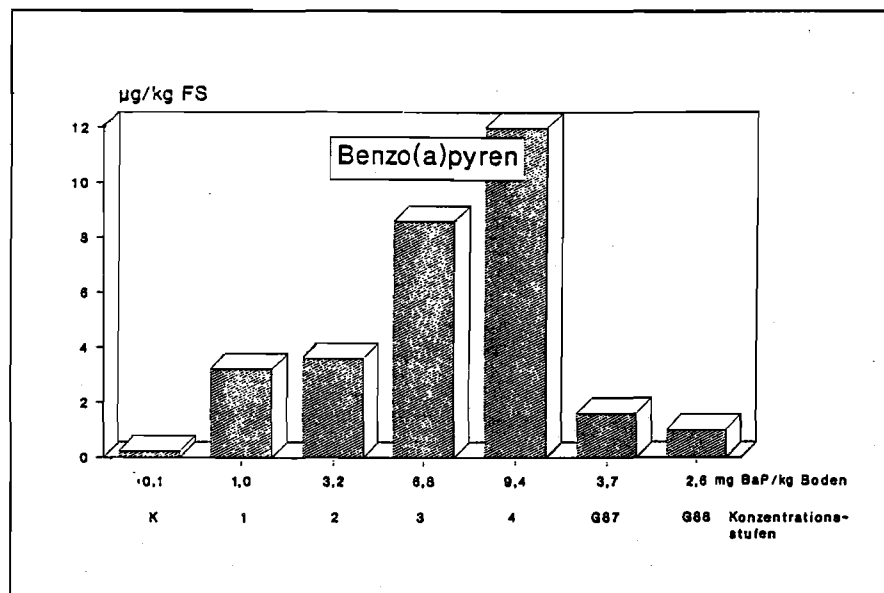


Abb. 4/1: Mittlere Benzo(a)pyrengelalte in Möhren (1988)

Nach diesem Vegetationsversuch können BaP-Konzentrationen von 1 mg/kg Boden bereits zu einem BaP-Gehalt im Möhrenkörper von 3,2 µg/kg Frischsubstanz (FS) führen. Hingegen kann bei der Variante Gartenboden festgestellt werden, daß trotz höherer BaP-Gehalte im Boden deutlich weniger BaP in der Möhrenwurzel gefunden wurde. Es ist anzunehmen, daß auch im 2. Versuchsjahr die BaP-Mobilität im Versuchsboden noch immer höher war, was im wesentlichen auf das Öl als Trägerstoff für BaP zurückzuführen sein dürfte.

Mit Ausnahme von Möhren konnte selbst bei der höchsten Konzentrationsstufe weniger als 1 µg/kg BaP/kg Frischsubstanz ermittelt werden.

Abbildung 4/2 zeigt die Beziehungen zwischen den BaP-Gehalten im Versuchsboden und den BaP-Gehalten in Sellerieknollen und in Sellerieblättern.

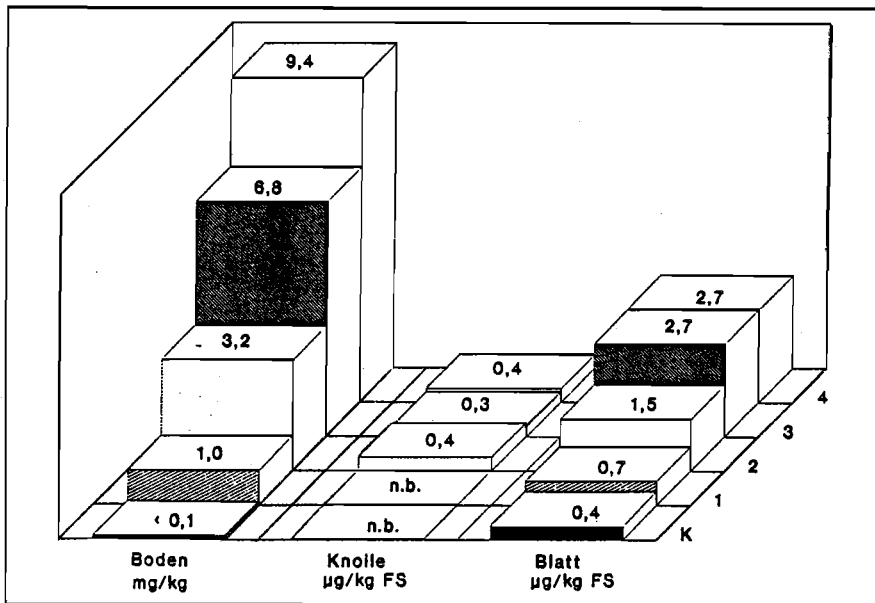


Abb. 4/2: Benzo(a)pyrengelalte in Sellerieknollen und -blättern in Abhängigkeit von steigenden BaP-Gehalten im Boden (1988)

Bewegen sich die BaP-Konzentrationen in den Knollen des Selleries auf sehr niedrigem Niveau, werden bei den Blättern BaP-Anreicherungen deutlich. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß es sich hier um einen Transfereffekt handelt, vielmehr dürften Ablagerungen von kontaminierten Bodenstäuben aus den Versuchsgefäßen Ursache sein. Diese Blätter sind stark strukturiert und bodennah plaziert, so daß bei Wind oder Niederschlägen entsprechende Depositionen nicht ausbleiben.

Demgegenüber weisen Blätter von Grünkohl, wie Abbildung 4/3 gut zeigt, geringere BaP-Gehalte auf. Bei gleicher Struktur sowie rauher Oberfläche der Blätter stehen diese doch erheblich höher über der Bodenoberfläche, so daß Depositionen von aufgewirbelten bzw. aufspritzenden Bodenpartikeln wohl möglich sind, jedoch in einem geringem Ausmaß als bei bodennahen Blättern.

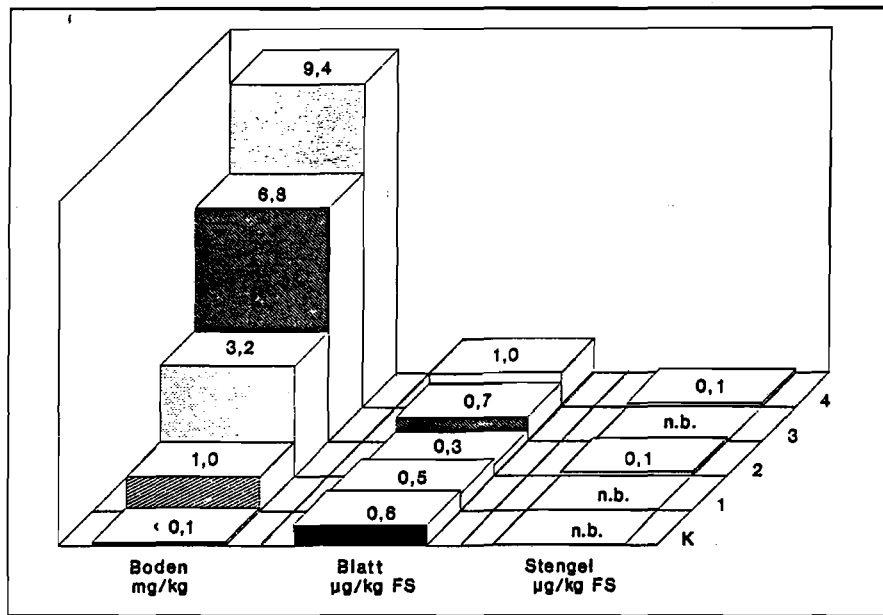


Abb. 4/3: Benzo(a)pyren in Grünkohlblättern und -stengeln in Abhängigkeit von steigenden BaP-Gehalten im Boden (1988)

An den Stengeln des Grünkohls konnte kein BaP nachgewiesen werden.

4.3.2 Fluoranthen

Die Ergebnisse der Vegetationsversuche von 1987 und 1988 sind in Tabelle 4/2 zusammengestellt.

Tabelle 4/2: Fluoranthen in Böden und Pflanzen in Abhängigkeit von Pflanzenart ¹⁾ und Konzentrationsstufen

Ver- suchs- jahr	Boden mg/kg	Kopf- salat	Feld- sarat	Spinat	China- kohl	Möhre	Radies	Kohl- rabi	Grün- kohl	Tom- ate	Selle- rie	Pomme	± SD ⁵⁾
1987	0,8 ²⁾	1,4	n.b. ³⁾	n.b.	6,8	1,9	2,9	1,3	4,2	n.b.	-	-	-
	4,7	2,5	n.b.	4,8	9,2	6,5	3,5	2,6	12	n.b.	-	-	-
	5,0	1,2	1,7	2,0	5,5	11	7,9	1,9	9,7	n.b.	-	-	-
	13,3	29	1,0	3,0	16	48	24	2,3	16	1,0	-	-	-
	22,0	78	3,0	31	49	53	9,0	10	14	n.b.	-	-	-
1988	0,8 ²⁾	2,2	1,0	3,1	-	n.b.	1,0	n.b.	14	-	n.b.	3,8	± 4,3
	1,0	3,2	1,8	5,9	-	1,0	n.b.	n.b.	12	-	n.b.	2,1	± 3,8
	1,6	3,0	1,4	9,4	-	3,8	1,9	1,0	8,9	-	n.b.	3,8	± 3,3
	1,7	6,3	2,6	6,2	-	4,8	3,8	n.b.	12	-	n.b.	4,1	± 3,5
	2,9	6,2	4,8	7,8	-	5,7	9,1	n.b.	14	-	n.b.	8,5	± 4,2
1987 ³⁾	5,1	4,3	2,1	5,3	4,9	3,2	4,1	3,3	21	1,0	-	-	± 4,0
1988 ³⁾	4,2	9,1	n.b.	10	-	9,4	8,4	6,2	14	-	1,2	1,2	± 4,5

1) verzehrbare Anteil. 2) Kontrollvariante; 3) Gartenboden; 4) n.b. = unterhalb PAK-spezifischer Bestimmungsgrenze;
5) - = nicht im Versuchsprogramm; 6) Standardabweichung (SD) vom Mittelwert

Die Verluste an Fluoranthen (FLU) im Versuchsboden von 1987 zu 1988 sind löslichkeitsbedingt recht deutlich. So wurden 1988 in der höchsten Konzentrationsstufe gegenüber 22 mg FLU/kg Boden 1987 nur noch 2,9 mg FLU gefunden. Dabei handelt es sich um den gleichen Boden. Zwischen den FLU-Gehalten in Böden und in Pflanzen bestehen Beziehungen insofern, als mit steigenden Gehalten in Böden auch höhere Gehalte in den geprüften Pflanzen bzw. den verzehrbaren Teilen anzutreffen sind. Das ist jedoch nicht bei allen Versuchspflanzenarten gleichermaßen deutlich ausgeprägt. Kohlrabi- und Sellerieknollen zeigten 1988 FLU-Gehalte unterhalb der Bestimmungsgrenze; Grünkohl zeigte die höchsten Gehalte. Es ist davon auszugehen, daß ein durchaus vorhandener Transfer Boden/Wurzel/Sproß überlagert wird von Ablagerungen FLU-haltiger Stäube. Ob flüchtige FLU-Anteile nach Verlassen des Bodens von Pflanzen aufgenommen wurden, muß offen bleiben. Interessant ist auch hier die FLU-Verteilung in Knolle und Blatt von Sellerie (Abbildung 4/4).

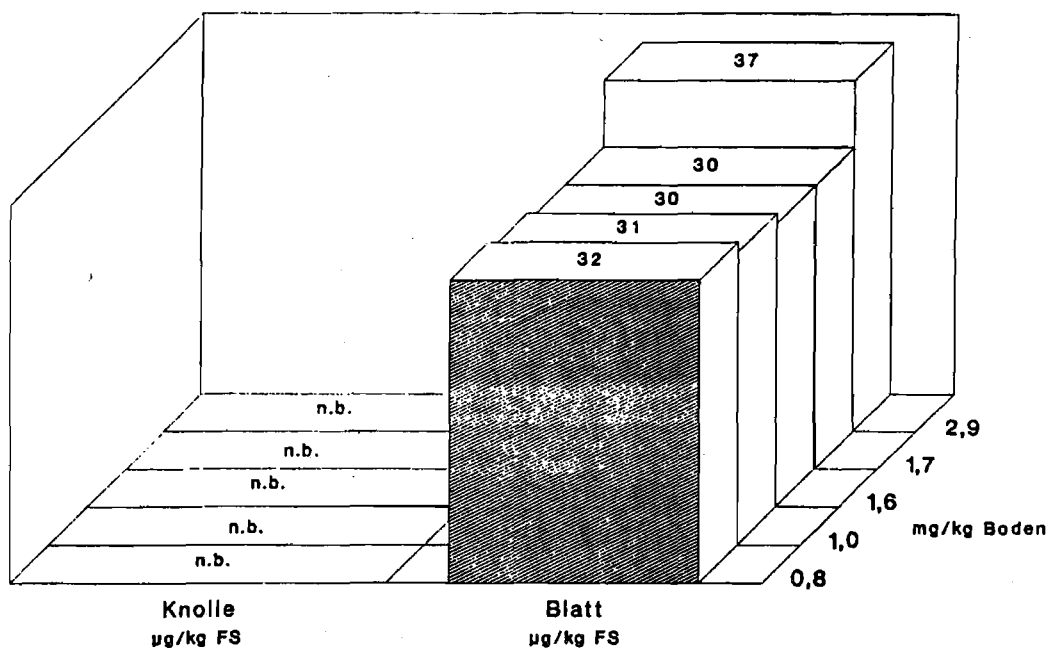


Abb. 4/4: Fluoranthen in Sellerieknollen und -blättern (1988)

In den Sellerieknollen konnte Fluoranthen nicht nachgewiesen werden. Hingegen nahmen die Blätter unabhängig von den Konzentrationsstufen im Versuchsboden beachtliche Mengen Fluoranthen auf. Jedoch dürften auch hier Ablagerungen von FLU-haltigen Bodenstäuben die Hauptverursacher sein.

Bei Grünkohl zeigten sich allerdings Unterschiede insofern, als die FLU-Gehalte in Blättern, gleichfalls unabhängig von den FLU-Gehalten im Boden und im Vergleich zu Sellerieblättern relativ niedrig sind. Bei den Grünkohlstengeln konnte Fluoranthen nachgewiesen werden (Abbildung 4/5).

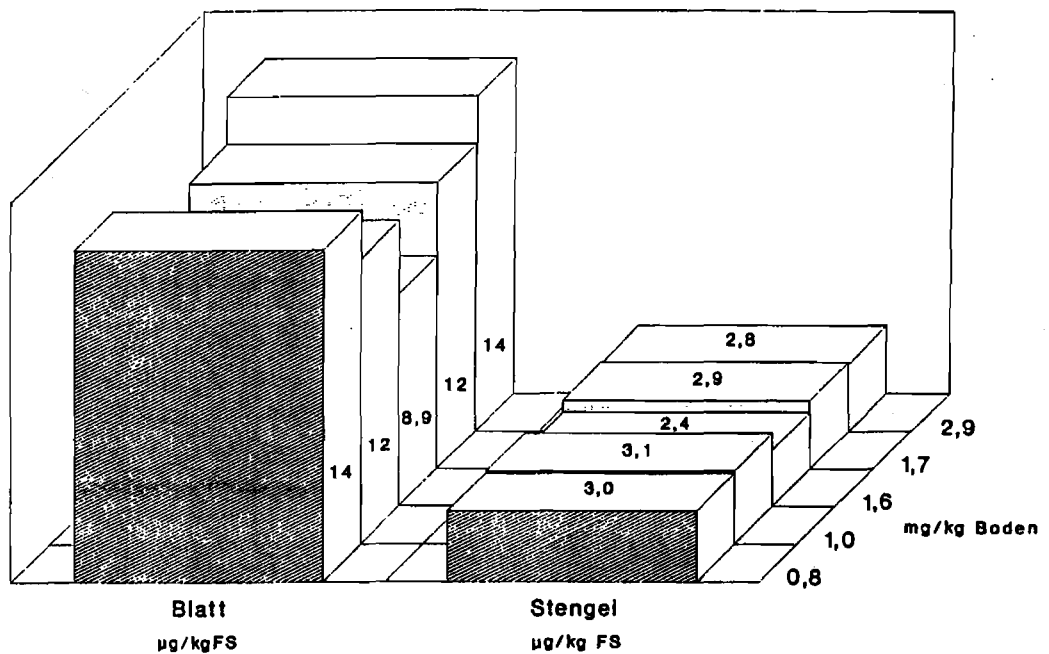


Abb. 4/5: Fluoranthene in Grünkohlblättern und -stengeln (1988)

4.4 Diskussion

Spezifische Stoffeigenschaften sowie standortspezifische Bodeneigenschaften und -verhältnisse bestimmen im wesentlichen über die Mobilität beider Einzelverbindungen in Böden. Die geringere Mobilität von BaP hat auch geringere BaP-Gehalte in Pflanzen zur Folge, und das selbst bei relativ hohen, nicht mehr praxisrelevanten BaP-Gehalten im Boden. Eine Ausnahme ist die Möhre. Fluoranthene ist hingegen in einem höheren Maße wasserlöslich, mithin mobiler, was sich in höheren FLU-Gehalten in bzw. auf Pflanzen niederschlägt. Interessant ist, daß bei Möhren mehr BaP als FLU gefunden wurde, obwohl die Konzentrationsverhältnisse in den Böden entgegengesetzt waren. Offenbar ist die Anlagerung von Fluoranthene an die Wurzeloberfläche instabiler als von Benzo(a)pyren.

Obwohl bei höheren PAK-Gehalten in Böden, die allerdings in der Praxis von Gartenböden nicht vorkommen dürften, ein gewisser Transfer vom Boden über Wurzel in Sproß (Blätter) nicht ausgeschlossen werden sollte, dürfte der Pfad über Ablagerungen auf Blättern deutlich überwiegen. Eine Aufnahme flüchtiger PAK-Anteile über die Blattstomata ist denkbar, ist jedoch in derartigen Versuchsanstellungen nicht zu quantifizieren. Gemüsearten, deren Speicherwurzeln sich im Boden befinden, können PAK in der Rindenschicht anlagern. Ein

Transfer in das Innere des Wurzelkörpers ist aus stoffspezifischen und pflanzenphysiologischen und -morphologischen Gründen wenig wahrscheinlich.

Bisher unerwähnt geblieben sind die Ergebnisse zum Transferverhalten der PAK bei den beiden Futterpflanzenarten Weidelgras und Grünraps. Hier liegen die ermittelten BaP- und FLU-Gehalte in ähnlicher Größenordnung wie bei den Gemüsearten. Bei Weidelgras konnten tendenziell allerdings etwas höhere Gehalte festgestellt werden. Die Befunde stimmen insgesamt recht gut mit Untersuchungen auf BaP in Rauh- und Grünfutterproben überein, die in einem Gebiet mit hohen Industrieimmissionen im Vergleich zu einer unbelasteten Region durchgeführt worden sind [7]. In Organ- und Gewebeproben von Rindern und Schweinen aus den gleichen Gebieten konnte BaP nicht nachgewiesen werden.

Abschließend ist noch anzumerken, daß bei den gewählten Konzentrationsstufen Beeinflussungen von Wachstum und Entwicklung der Versuchspflanzen im ersten Versuchsjahr feststellbar waren, nicht jedoch im zweiten Versuchsjahr. Depressionen im 1. Jahr lassen sich aus den relativ hohen leichtflüchtigen Anteilen an 3- bis 4-Ringaromaten erklären, die sich schädigend auf Keimpflanzen sowie auf Jungpflanzen ausgewirkt haben dürften.

4.5 Schlußfolgerungen

Grundlage hierfür sind die Erkenntnisse aus den Vegetationsversuchen wie auch Ergebnisse von Praxisuntersuchungen an belasteten Standorten. Die große humantoxikologische Bedeutung des Benzo(a)pyrens macht die Orientierung von Richtwerten an dieser Einzelverbindung sinnvoll und auch notwendig.

Im Sinne der Vorsorge im Bodenschutz werden BaP-Gehalte zwischen 0,5 und 1 mg/kg Boden als Referenzwerte diskutiert. Unter diesen Bedingungen finden weder Transfer noch Ablagerungen von Bodenstäuben bzw. Anlagerungen an Wurzeloberflächen statt. Ablagerungen von BaP-haltigen Stäuben sind hingegen überall und jederzeit möglich. Sie stellen zweifellos den wichtigsten Pfad dar.

Toleriert man bei Gemüsepflanzen 1 μg BaP/kg FS, so kann der Anbau von Gemüse ohne Einschränkung bis zu 2 mg BaP/kg Boden erfolgen. Welche Einschränkungen im Anbau sich bei steigenden BaP-Gehalten im Boden ergeben können, zeigt Tabelle 4/3.

Tabelle 4/3: Richtwertempfehlungen für BaP-Konzentrationen in Böden

Bereich	Nutzung
1. bis 2 mg/kg Boden	uneingeschränkter Anbau von Nahrungs- und Futterpflanzen
2. ab 2 mg/kg Boden	<u>Verzicht auf Anbau von:</u> a) Möhren, Schwarzwurzwurz (Spargel) b) Erdbeere (Verschmutzungsrisiko)
3. ab 5 mg/kg Boden	<u>Zusätzlicher Verzicht auf Anbau von:</u> a) diversen Blattgemüsearten, Petersilie b) Sellerie, Radies, Rettich, Rote Bete, Kartoffel, Buschbohnen c) Futterraps, Stoppelrüben sowie Futterrüben und Rübenblatt (Verschmutzungsgefahr)
4. ab 10 mg/kg Boden	Allgemeiner Verzicht auf den Anbau von Gemüsepflanzen und Ackerfutterpflanzen sowie von Obst

Überschreitet der BaP-Gehalt im Boden 2 mg/kg, kann, nach Einzelfallprüfung, der Anbau von Möhren aus den beschriebenen Gründen sowie derjenige von Erdbeeren infolge des Verschmutzungsrisikos infragegestellt werden. Ein weiterer Anbauverzicht kann aktuell werden, wenn 5 mg BaP/kg Boden überschritten werden. Aus fachlicher Sicht können dann zwar noch Hülsenfrüchte, Fruchtgemüse sowie Baumobst erzeugt werden, es ist jedoch aus anderen Gründen allgemein die Frage nach der Standorteignung zum Anbau von Gemüse zu stellen. Da bei Nutztieren bislang keine experimentellen Erkenntnisse zum Carry over von BaP aus den Futterpflanzen zum tierischen Organismus vorliegen, kann hier ein Richtwert nicht genannt werden. Aus der Praxis der PAK-Untersuchungen der letzten Jahre ist zu berichten, daß es bisher keinen einzigen Fall gegeben hat, wo der BaP-Gehalt des landwirtschaftlich genutzten Bodens über 1 mg/kg Boden lag. Sollte dieses dennoch vorkommen, ist der Einzelfall in Verbindung mit der Art der Bodennutzung und den einzelbetrieblichen Gegebenheiten zu prüfen und danach zu entscheiden.

4.6 Literatur

[1] Kommunalverband Ruhrgebiet (KVR) (Hsgb.):

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in Böden und Pflanzen - Ein Beitrag zur Gefährdungsabschätzung von Altlasten
Band I: Untersuchungsverfahren
Band II: Untersuchungsergebnisse
Arbeitshefte Ruhrgebiet, KVR, Essen, 1992

- [2] Fritz, W.:
Analytik und Bewertung cancerogener polycyclischer aromatischer Kohlenwasserstoffe aus lebensmittelhygienische-toxikologischer Sicht - eine Übersicht
Nahrung 27, 965 - 973 (1983)
- [3] Speer, K., Horstmann, P., Steeg, E., Kühn, Th. und Montag, A.:
Zur Analytik von Polycyclen in Gemüseproben
Z. Lebensm Unters Forsch 191, 442 - 448 (1990)
- [4] Wickström, K., Pyysalo, H., Plaami-Heikkilä, S. und Tuominen, J.:
Polycyclic aromatic compounds (PAC) in leaf lettuce
Z. Lebensm Unters Forsch 183, 182 - 185 (1986)
- [5] Grimmer, G.:
Derzeitige Situation und Trends der Belastung von Lebensmitteln durch Fremdstoffe. Materialien zur Umweltforschung (hrsg. v. Rat von Sachverständigen für Umweltfragen) H. 16, 153 - 187, Kohlhammer Verlag , (1988)
- [6] EPA(USA):
Polynuclear Aromatic Hydrocarbons-Method 610
US Environmental Monitoring and Support Laboratory (1992)
- [7] Lusky, K., Stoyke, M. und Henke, G.:
Untersuchungen zum Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) im Futter und bei landwirtschaftlichen Nutztieren
Archiv für Lebensmittelhygiene 43, 49 - 72 (1992)

5. Untersuchungen zur Istbelastung von Böden und Nutzpflanzen mit PAK und PCB

A. Hembrock-Heger; A. Rothkranz; M. Wilkens

Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NRW (LÖLF)

5.1 Einführung

In NRW wurden umfangreiche Untersuchungen zur Ermittlung der PCB- und PAK-Belastungen von gärtnerisch und landwirtschaftlich genutzten Böden und Nutzpflanzen durchgeführt. Die Auswertung der Ergebnisse erfolgte differenziert nach den folgenden sechs Belastungsherkünften bzw. -ursachen:

- ländliche Bereiche
- Großstadtrandbereiche
- Großstadtgebiete
- mit Klärschlamm behandelte landwirtschaftliche Flächen
- Überschwemmungsgebiete
- Altlasten

Die Proben aus ländlichen Bereichen sollen die Hintergrundbelastung repräsentieren. Es handelt sich hierbei um Flächen außerhalb der Ballungsgebiete und ohne spezifischen Schadstoffeintrag, d.h. in dieser Gruppe werden daher Flächen außerhalb von Überschwemmungsgebieten und Flächen ohne Klärschlammaufbringung berücksichtigt.

Innerhalb der Ballungsgebiete wird jeweils nach Großstadtrandbereichen und zentralen Stadtgebieten differenziert, da hier mit einer unterschiedlich hohen Belastungssituation zu rechnen ist [1].

Die beprobten Klärschlammflächen und Überschwemmungsgebiete liegen überwiegend im ländlichen Bereich, um eine eindeutige Zuordnung der ermittelten Schadstoffgehalte zur jeweiligen

Belastungsquelle Klärschlamm bzw. Überschwemmungseinfluß zu ermöglichen, teilweise auch in Großstadtrandgebieten. Bei den zwei untersuchten Altlasten handelt es sich zum einen um eine ehemalige Schlackenhalde im Großstadtgebiet und zum anderen um einen stillgelegten Gaswerkstandort im Großstadtrandbereich.

Ziel der vorliegenden Auswertung ist es, mit einer ursachenbezogenen und räumlichen Differenzierung die Verbreitung und die vorrangigen Eintragspfade der Schadstoffe in die Böden und Nutzpflanzen aufzuzeigen. Im einzelnen wird darüber hinaus auf nutzungsbedingte Unterschiede bei den Böden eingegangen. Die Boden- und Pflanzendaten werden zueinander in Beziehung gesetzt, um Aussagen über einen möglichen Schadstoff-Transfer zu erhalten.

Die Ergebnisse der Boden- und Pflanzenuntersuchungen auf PAK werden vorrangig anhand der Parameter Benzo(a)pyren und Fluoranthen [2] ausgewertet. Bei den PCB-Ergebnissen wird exemplarisch die Summe der sechs Kongenere Nr. 28, 52, 101, 138, 153 und 180 betrachtet.

5.2 Material und Methoden

Die Bodenprobenahme erfolgte überwiegend durch die LÖLF. Mit dem Pürckhauer-Bohrstock wurde entlang zweier Diagonalen über das Untersuchungsgebiet bei Grünlandflächen aus 0 - 10 cm Tiefe, bei Acker- und Kleingartenflächen aus 0 - 30 cm Tiefe jeweils 500 - 1000 ml Bodenmaterial entnommen. Die Proben wurden in Gläsern im Kühlschrank bei 4°C gelagert. Nach jeder Probenahme wurde der Pürckhauer-Bohrstock mit Aceton gereinigt.

Die PAK- und PCB-Analysen - mit Ausnahme der Großstadtgebiete - erfolgten überwiegend in der LUFA Bonn. Dort wurden die Gehalte an PAK durch Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) mit UV-

Detektion nach Extraktion des luftgetrockneten Bodens mit Toluol in der Soxhlet-Apparatur bestimmt. Zur Ermittlung der PCB-Konzentrationen wurde der Boden mit einem Aceton-Wassergemisch extrahiert. Die Identifizierung und Quantifizierung erfolgte mittels GC/ECD. Die genaue Verfahrensbeschreibung befindet sich in Kap. 3 dieses Bandes.

Die Pflanzenprobenahme erfolgte durch die LÖLF zur jeweiligen Erntezeit. Die Proben wurden in Leinensäcken transportiert und das Gemüse entsprechend den Vorschriften des Bundesgesundheitsamtes nach § 35 des Lebensmittel- und Bedarfsgegenstandesgesetzes (LMBG) [3] aufbereitet. Es wurden nur die zum Verzehr bestimmten Teile küchenfertig aufbereitet und bis zur Analyse tiefgefroren. Küchenfertige Aufbereitung bedeutet hierbei, daß die Möhren geschrappt werden und daß beim Grünkohl nach dem Waschen die größten Stiele entfernt werden. Getreidestroh und -korn sowie die Gras- und Maishäckselproben wurden ca. 48 h bei 60°C im Trockenschrank getrocknet, anschließend mit einer Kreuzschlagmühle gemahlen und bis zur Analyse in Gläsern bei ca. 15°C im Dunkeln gelagert.

Die Untersuchungen der Pflanzenproben auf PCB wurden in der LUFA Bonn durchgeführt. Die Beschreibung des Verfahrens befindet sich im Kap. 3 dieses Bandes.

Die PAK-Bestimmungen wurden in der LUFA Bonn bzw. Münster durchgeführt. Die frischen Pflanzenproben wurden nach dem Zerkleinern mit Aceton/Wasser (2:1) bzw. mit einem Acetonitril/Wasser/Cyclohexan-Gemisch extrahiert. Die PAK-Bestimmungen in den vorgereinigten Extrakten erfolgte mittels HPLC mit Fluoreszenzdetektion.

In den nachfolgenden Tabellen sind für die jeweils untersuchten Parameter (Benzo(a)pyren, Fluoranthene, PCB als Summe der PCB Nr. 28, 52, 101, 138, 153, 180) die Anzahl der Proben und die Anzahl der zugehörigen Standorte für Böden (Tab. 5/1) und für Pflanzen (Tab. 5/2) dargestellt:

Tab. 5/1 : Anzahl der Bodenproben und der zugehörigen Standorte

Herkunft	Nutzung	Benzo (a) pyren			Fluoranthen			PCB PCB Nr. 28,52,101,138,153,180		
		Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl	Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl	Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl
LB	Acker	10	39	39	9	34	34	9	34	34
	Grünland	8	22	22	6	11	11	6	11	11
	Kleingärten	5	14	14	5	14	14	5	14	14
				Summe:			Summe:			Summe:
				75			59			59
KS	Acker	8	50	50	8	50	50	8	50	50
				Summe:			Summe:			Summe:
				50			50			50
GRB	Acker	5	16	16	5	16	16	5	16	16
	Grünland	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Kleingärten	2	27	27	2	27	27	2	27	27
				Summe:			Summe:			Summe:
				46			46			46
GG	Kleingärten	2	487	487	2	487	487	2	487	487
				Summe:			Summe:			Summe:
				487			487			487
ÜB	Grünland	8	32	32	8	32	32	8	32	32
	Brache	2	7	7	2	7	7	2	7	7
				Summe:			Summe:			Summe:
				39			39			39
AL	Kleingärten	2	66	66	2	66	66	1	22	22
				Summe:			Summe:			Summe:
				66			66			22

AL = Altlasten

GG = Großstadtgebiete

GRB = Großstadtrandbereich

LB = ländlicher Bereich

KS = Klärschlammflächen

ÜB = Überschwemmungsgebiete

Tab. 5/2 : Anzahl der Pflanzenproben und der zugehörigen Standorte

Pflanzenart	Herkunft	Benzo (a) pyren			Fluoranthen			PCB PCB Nr. 28,52,101,138,153,180		
		Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl	Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl	Gemeinden bzw. Ortsteile	Flächen bzw. Gärten	n = Proben anzahl
Gras	GRB	3	4	8	3	4	8	3	4	8
	LB	3	4	6	3	4	6	3	4	6
	ÜB	7	50	50	7	50	50	7	50	50
				Summe: 64			Summe: 64			Summe: 64
Grünkohl	AL	2	17	17	2	17	17	1	3	0*
	GG	1	17	17	1	17	17	1	17	17
	GRB	1	18	18	1	18	18	1	19	19
	LB	-	-	-	-	-	-	7	14	14
				Summe: 52			Summe: 52			Summe: 50
Mais	GRB	4	5	5	4	5	5	4	5	5
	KS	5	13	13	5	13	13	5	13	13
	LB	1	1	0*	1	1	0*	1	1	2
				Summe: 18			Summe: 18			Summe: 20
Möhren	AL	1	15	15	1	15	15	1	2	0*
	GRB	1	17	17	1	17	17	1	17	17
				Summe: 32			Summe: 32			Summe: 17
Korn	GRB	1	3	0*	1	3	0*	1	3	0*
	KS	7	16	16	7	16	16	7	16	16
	LB	1	2	0*	1	2	0*	1	2	0*
				Summe: 16			Summe: 16			Summe: 16
Stroh	GRB	3	3	0*	3	3	0*	3	3	3
	KS	7	16	16	7	16	16	7	16	16
	LB	2	2	0*	2	2	0*	2	2	2
				Summe: 16			Summe: 16			Summe: 21

(* Bei einer kleineren Probenanzahl als n = 5 wurden diese Proben hier nicht mit berücksichtigt)

(Abkürzungen AL, GG, GRB, LB, KS, ÜB siehe Tab. 5/1)

5.3 PAK

5.3.1 Boden

PAK-Gehalte der Böden können durch unterschiedliche Depositionen aus der Atmosphäre als Folge von Verbrennungsprozessen (z.B. KFZ, Hausbrand) sowie anderer Einträge beispielsweise durch Überschwemmung, Verwertung von Abfallstoffen oder durch Produktion, Transport und Lagerung von PAK-haltigen Materialien verursacht sein.

Die Art der Bodenbewirtschaftung bzw. -nutzung sowie die Sorptionseigenschaften der Böden sind ebenfalls wichtige Einflußfaktoren für die Bodengehalte. Die dazu vorliegenden Daten sind jedoch für eine Unterscheidung nach Bodeneigenschaften noch nicht ausreichend. Angaben aus der Literatur deuten aber auf eine vorrangige Bedeutung des Humusgehaltes der Böden hin [4, 5, 6, 7, 8 und Kap. 2].

Eine Unterscheidung im Hinblick auf mögliche Einträge erfolgt durch eine räumliche und ursachenbezogene Differenzierung. Der Vergleich verschiedener Nutzungsarten wie Acker, Garten oder Grünland gibt Hinweise auf bewirtschaftungsbedingte Einträge und läßt den Einfluß verschiedener Bodenhorizontierung und Humuswirtschaft erkennen.

In den nachfolgenden Betrachtungen werden jeweils die Benzo(a)-pyren- bzw. Fluoranthen-Gehalte exemplarisch für die Gruppe der PAK dargestellt, da die Verhältnisse dieser beiden Einzelstoffe zur Summe der hier immer mindestens untersuchten 6 PAK nach TVO relativ konstant sind (s. Abb. 5/1).

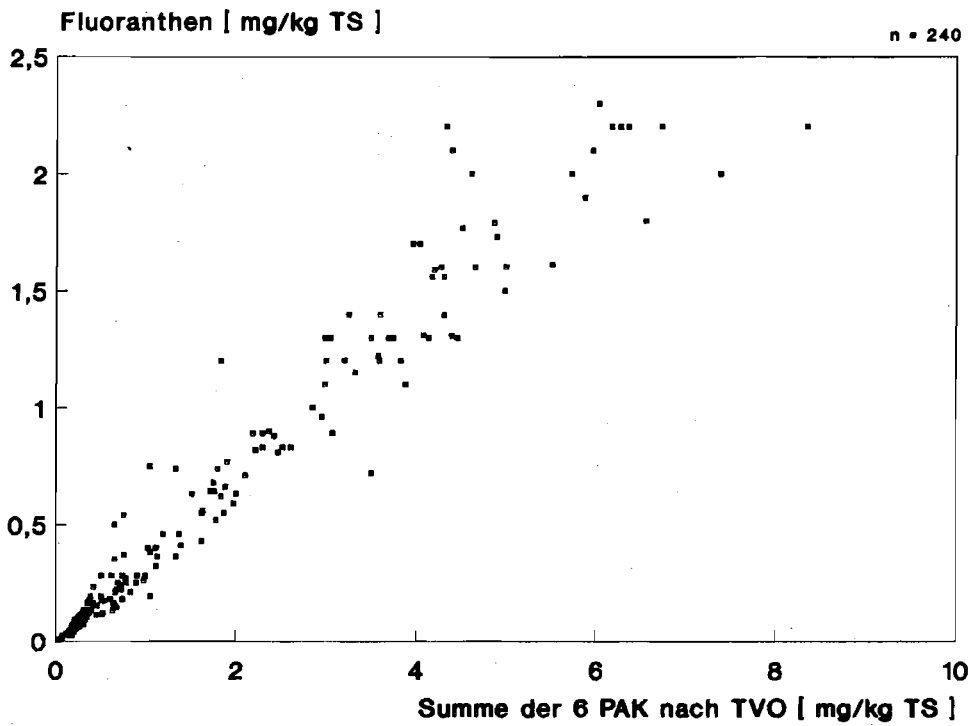
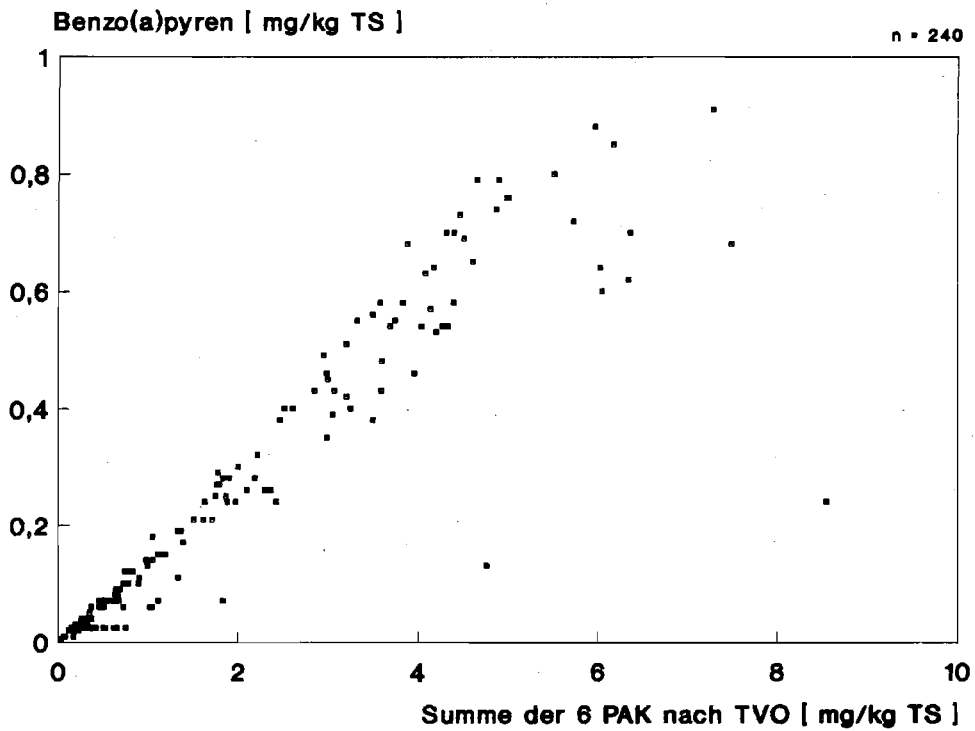


Abb. 5/1 : Verhältnisse von Benzo(a)pyren und Fluoranthenen zur Summe der 6 PAK nach TVO in Böden

In Abb. 5/2 sind die Benzo(a)pyren-Gehalte für die Belastungs-herkünfte bzw. -ursachen dargestellt.

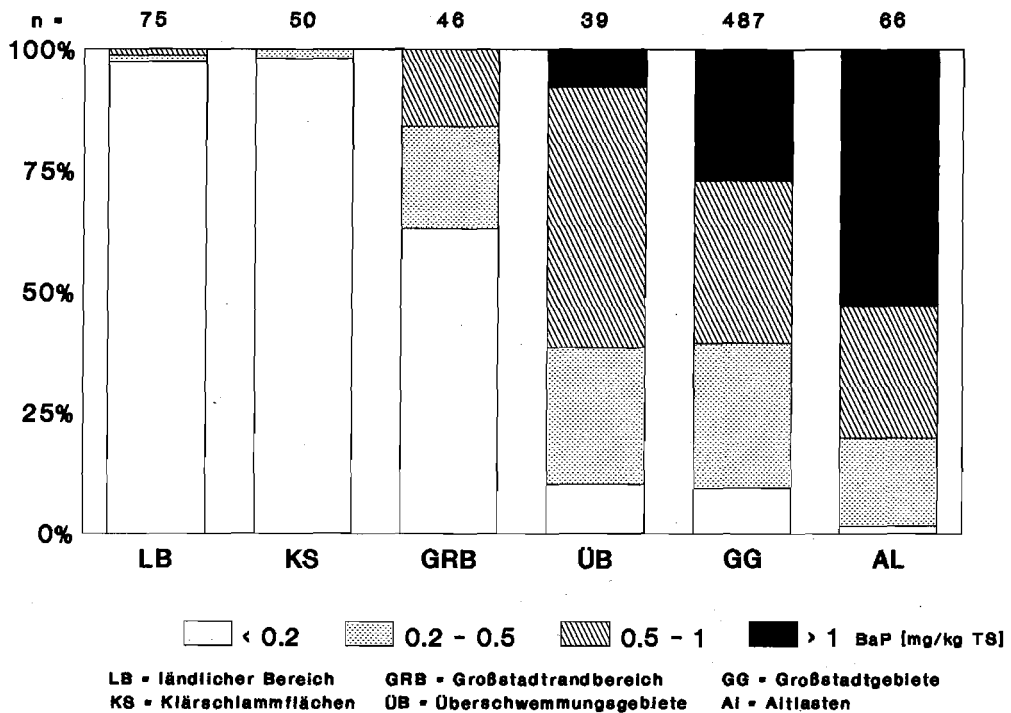


Abb. 5/2 : Häufigkeitsverteilung von Benzo(a)pyren in Böden unterschiedlicher Herkunft

Die durchschnittlich niedrigsten Benzo(a)pyren-Gehalte in Böden finden sich im ländlichen Bereich; hier beträgt der Medianwert 0,03 mg/kg TS. Die Böden aus Großstadtrandbereichen enthalten im allgemeinen deutlich höhere Gehalte als Böden aus ländlichen Gebieten. Der Medianwert beträgt hier 0,1 mg/kg TS, maximal wird 1 mg/kg TS erreicht.

Noch höhere Benzo(a)pyren-Gehalte weisen die Böden in den übrigen Bereichen auf. Während in Überschwemmungsgebieten etwa 5 % der Meßwerte oberhalb von 1 mg/kg TS liegen, sind es in Großstädten etwa 25 % und in den untersuchten Altlasten sogar über 50 %. Die PAK-Gehalte der untersuchten Böden sind überwiegend

immissionsbedingt, da mit zunehmender Verkehrs- und Siedlungsdichte und somit auch zunehmenden PAK-Emissionen aus Verbrennungsprozessen die Bodengehalte in den verschiedenen Einflußbereichen in der Reihenfolge ländlicher Bereich < Großstadtrandbereich < Großstadt steigen. Dagegen sind die hohen Konzentrationen (maximal 6,4 mg BaP/kg TS) in den hier betrachteten Altlasten (ehemalige Schlackenhalde und stillgelegter Gaswerkstandort) in erster Linie auf die abgelagerten Materialien zurückzuführen.

Die PAK-Belastung der hier betrachteten Böden - ohne Berücksichtigung der Altlasten - weist also ein deutliches Stadt-Land-Gefälle auf. Dieser Unterschied ist bei den PAK stärker ausgeprägt als er von Schwermetallen bekannt ist [1, 11].

Von den sechs Gruppen weisen die Böden in ländlichen Gebieten ohne spezifische Stoffeinträge sowie Böden, die mit Klärschlamm behandelt wurden, die niedrigsten BaP-Gehalte auf.

Die untersuchten Klärschlammflächen wurden mit Klärschlamm aus der Behandlung überwiegend häuslichen Abwassers beaufschlagt. Die hier aufgebrauchten Klärschlämme wiesen Benzo(a)pyren-Gehalte unter 5 mg/kg TS auf.

Betrachtet man die nach Anwendung verschiedener Mengen an Klärschlamm resultierenden BaP-Gehalte (Abb. 5/3), so ist ein Zusammenhang zwischen Klärschlammmenge und BaP-Konzentration im Boden nicht erkennbar. Die Anwendung von Klärschlamm der oben beschriebenen Beschaffenheit in den nach Klärschlammverordnung [9] zulässigen Mengen führt daher zu keiner signifikanten Erhöhung der BaP-Konzentration.

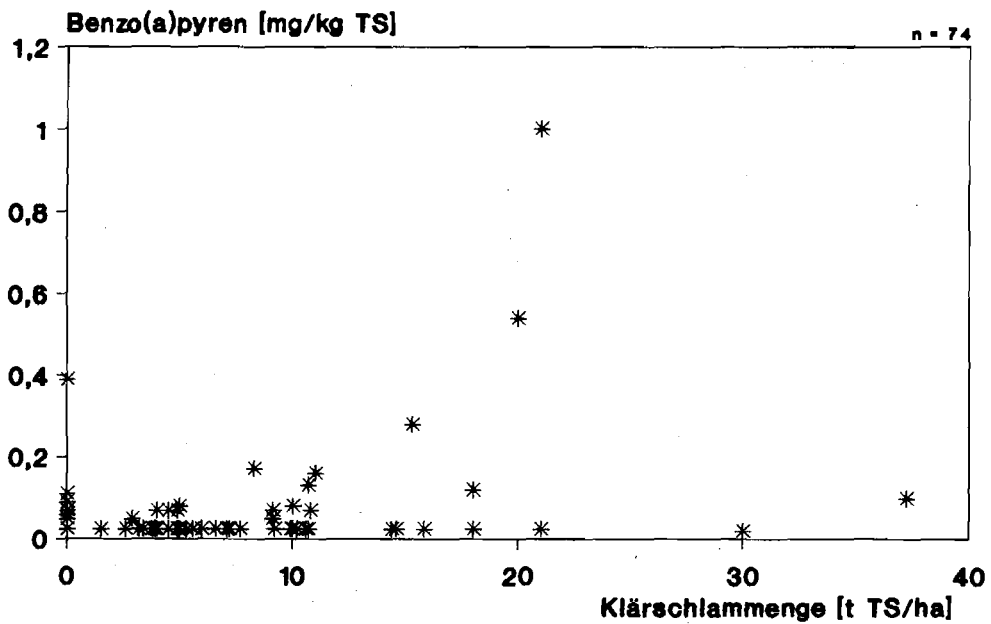


Abb. 5/3 : Benzo(a)pyren-Gehalte in Böden in Abhängigkeit von der aufgebrauchten Klärschlammmenge

Zu ähnlichen Resultaten führten auch langjährige Versuche zur Humusanreicherung von Rekultivierungsböden im Rheinischen Braunkohlengebiet [10].

Die Zuordnung der Fluoranthene-Gehalte nach Gebieten unterschiedlicher Belastungsherkunft ergibt ein ähnliches Bild (Abb. 5/4) wie bei den Benzo(a)pyren-Gehalten. Die Fluoranthene-Gehalte liegen jedoch wie üblich insgesamt um das 3-5fache höher als die BaP-Gehalte. Die Medianwerte betragen für ländliche Bereiche 0,06 mg/kg TS, für beschlammte Böden 0,08 mg/kg TS, für Großstadtrandbereiche 0,23 mg/kg TS, Großstadtböden 1 mg/kg TS, für Überschwemmungsgebiete 1,3 mg/kg TS und für die beiden hier untersuchten Altlasten 3 mg/kg TS Boden. Die maximale Fluoranthene-Konzentration in diesen Altlasten liegt bei 19 mg/kg TS.

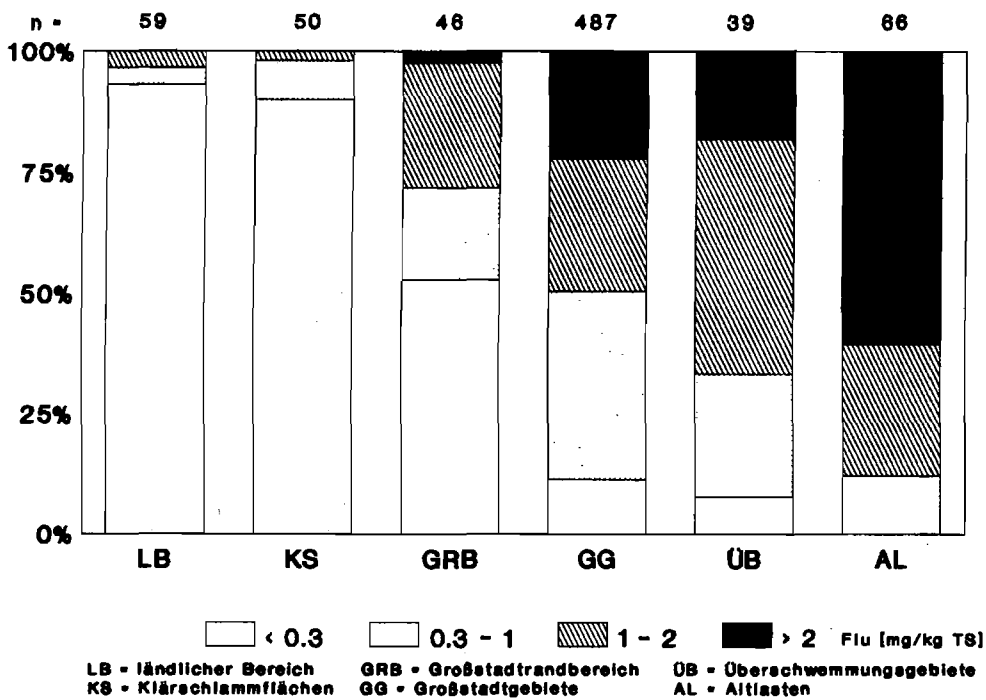


Abb. 5/4 : Häufigkeitsverteilung von Fluoranthen in Böden unterschiedlicher Herkunft

Neben den ursachenbezogenen Unterschieden bei den PAK-Ergebnissen lassen sich auch nutzungsbedingte Unterschiede aufzeigen. Die Abbildung 5/5 gibt beispielhaft die Häufigkeitsverteilung der Benzo(a)pyren-Gehalte im ländlichen Bereich und im Großstadtrandbereich wieder. Der ländliche Bereich ist nach Acker-, Grünland- und Kleingartennutzung unterteilt. In den Großstadtrandgebieten wurden bisher Ackerflächen und Kleingärten untersucht.

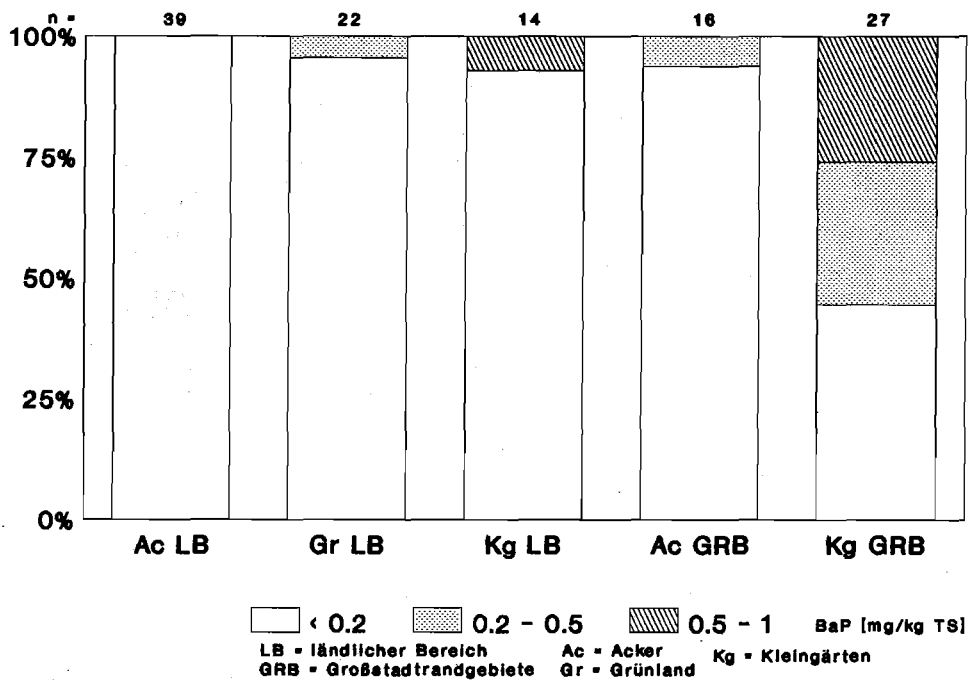


Abb. 5/5 : Häufigkeitsverteilung von Benzo(a)pyren in Böden unterschiedlicher Nutzung und Herkunft

In den ländlichen Gebieten ist bei den hier vorliegenden Untersuchungen ein geringfügig steigender Trend der Belastung von Acker- über Grünlandnutzung zum Kleingarten hin erkennbar. Die geringe Belastung von Ackerböden läßt sich auf den Verdünnungseffekt zurückführen, der durch das regelmäßige Pflügen des Bodens bis in ca. 30 cm Tiefe hervorgerufen wird.

Die höhere Belastung der Klein- und Hausgärten könnte verursacht sein durch den generell hohen Gehalt an Humus, an den die PAK adsorbiert werden können, aber auch durch die häufige Anwendung von "Bodenverbesserungsmitteln" [2].

In den Großstadtrandbereichen fällt der Unterschied zwischen Acker- und Kleingartennutzung deutlicher aus. Während in den Ak-

kerböden über 90 % aller Benzo(a)pyren-Meßwerte unter 0,2 mg/kg TS liegen, sind es bei den Kleingärten nur ca. 30 bis 40 %. Diese Ergebnisse zeigen, daß über die oben dargestellte räumliche Differenzierung hinaus nutzungsbedingte Unterschiede erkennbar sind. Die PAK-Anreicherung steigt in der Reihenfolge: Acker < Grünland < Garten.

5.3.2 Pflanzen

Die PAK-Gehalte in den untersuchten Pflanzen - Getreide, Gras, Grünkohl, Mais und Möhren - sind ebenfalls differenziert nach Belastungsursachen ausgewertet worden.

Die PAK-Gehalte variieren stark je nach Pflanzenart bzw. -teil, ein Einfluß der verschiedenen Belastungsursachen auf die Pflanzengehalte ist jedoch aus den vorliegenden Daten kaum erkennbar.

Abb. 5/6 zeigt die Häufigkeitsverteilung der Benzo(a)pyren-Gehalte in Pflanzen unterschiedlicher Belastungsherkunft.

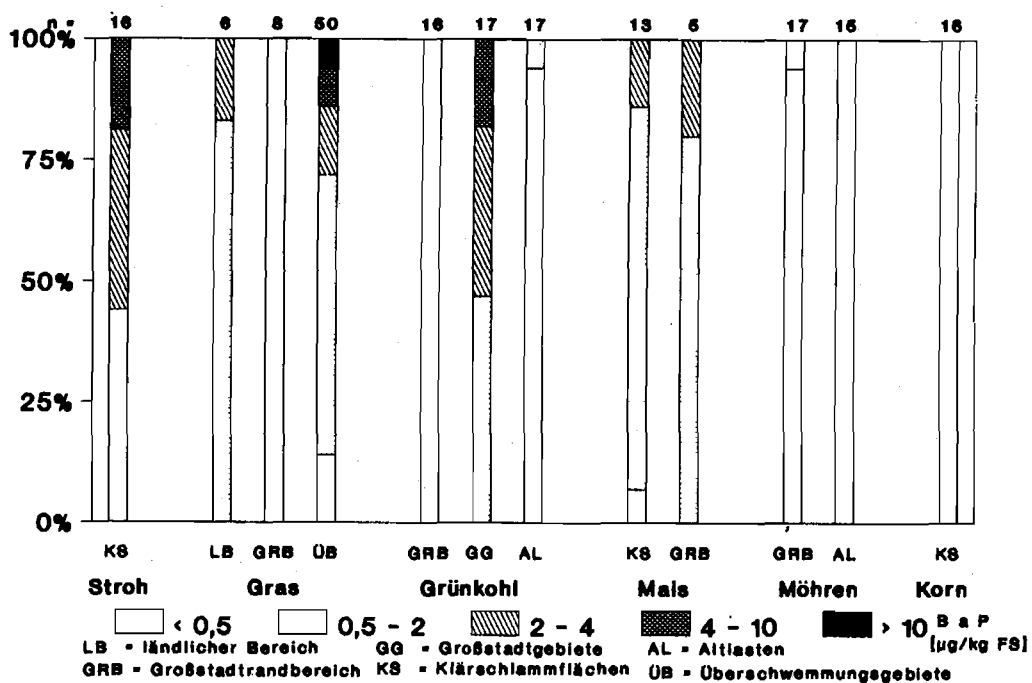


Abb. 5/6 : Häufigkeitsverteilung von Benzo(a)pyren in Pflanzen unterschiedlicher Herkunft

Die Strohproben weisen mit $2 - 4 \mu\text{g/kg FS}$ den durchschnittlich höchsten Gehalt auf. Die Grasproben haben einen mittleren Gehalt von $2 \mu\text{g/kg FS}$, wobei im Großstadtrandbereich die Belastung im Durchschnitt am geringsten ist. In den Überschwemmungsgebieten treten teilweise stark erhöhte Werte bis zu $25 \mu\text{g/kg FS}$ auf, was wahrscheinlich auf die äußerliche Verschmutzung nach Überschwemmung zurückzuführen ist. Beim Grünkohl werden in Großstadtgebieten Benzo(a)pyren-Gehalte von $0,5$ bis $10 \mu\text{g/kg FS}$ nachgewiesen, wohingegen sie in den hier untersuchten Großstadtrandbereichen und Altlast-Standorten größtenteils die geringsten Werte aufweisen. Dieses steht im Gegensatz zu den Bodenwerten.

Mais weist überwiegend Benzo(a)pyren-Werte im Bereich von $0,5$ bis $2 \mu\text{g/kg FS}$ auf; hier treten nur geringe Unterschiede zwi-

schen den erfaßten Bereichen auf. Möhren und Getreide-Korn enthalten größtenteils die niedrigsten Benzo(a)pyren-Konzentrationen von überwiegend < 0,5 µg/kg FS.

Lediglich bei Möhren im Großstadtrandbereich treten teilweise etwas höhere Werte bis zu 2 µg/kg FS auf. Die Pflanzen der beiden Altlast-Standorte weisen dagegen keine höheren Gehalte auf.

Auffällig ist die große Diskrepanz zwischen Stroh- und Kornwerten. Während im Korn Benzo(a)pyren-Konzentrationen im Bereich der Bestimmungsgrenze ermittelt wurden, weist das Stroh deutlich höhere Werte auf. Dies ist vermutlich auf Verunreinigungen durch Immissionen oder Bodenstaub zurückzuführen.

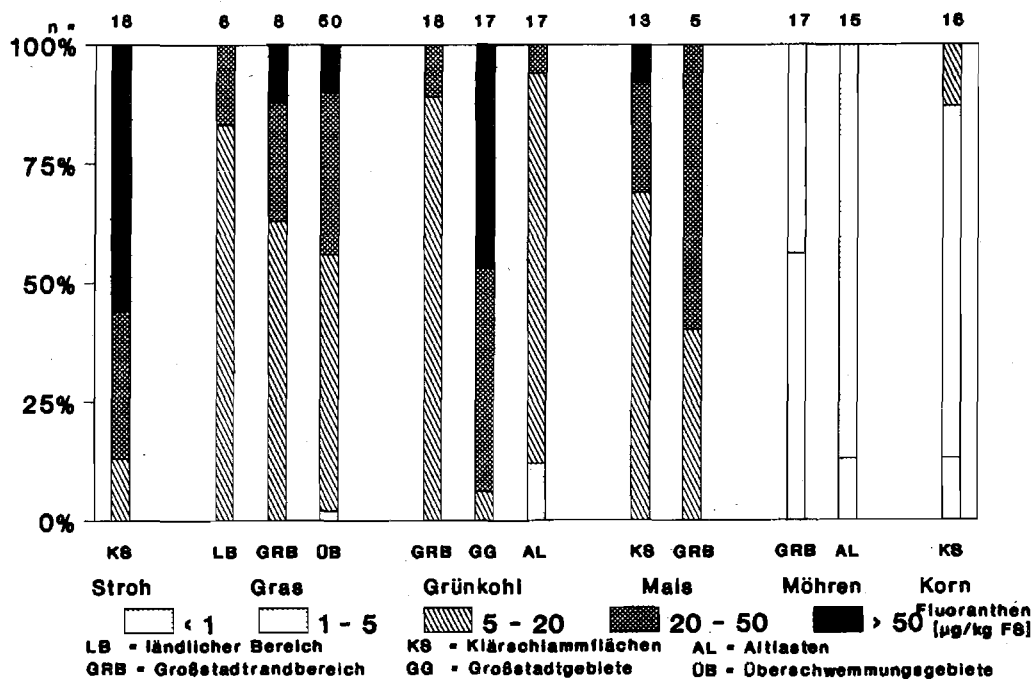


Abb. 5/7 : Häufigkeitsverteilung von Fluoranthen in Pflanzen unterschiedlicher Herkunft

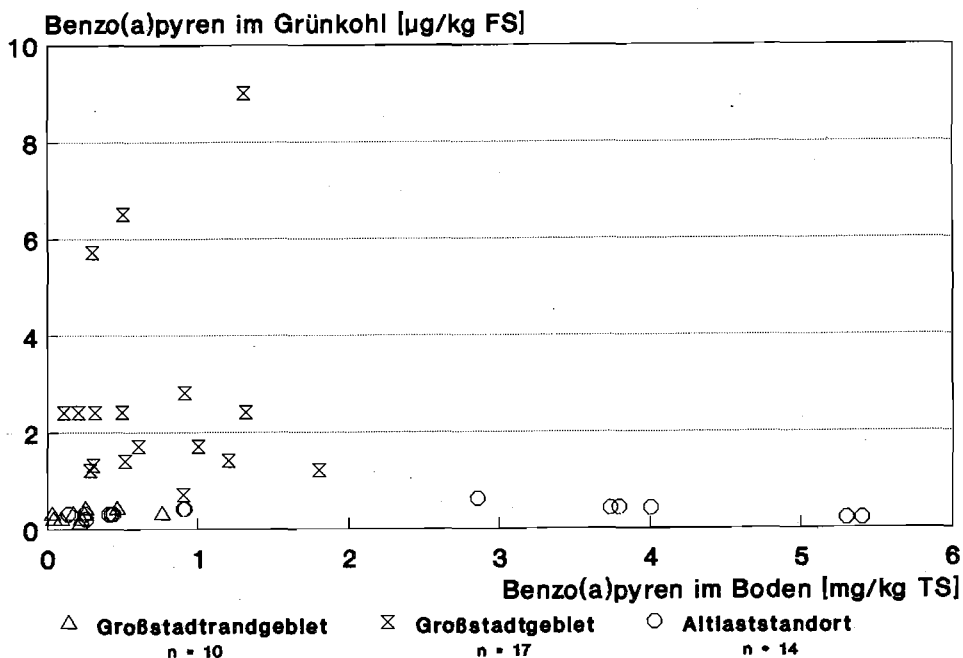
Beim Fluoranthen (Abb. 5/7) sind die Gehalte in Stroh und Grünkohl mit einem Maximum von jeweils fast 250 µg/kg FS am höchsten. Im Grünkohl finden sich entsprechend der Situation beim Benzo(a)pyren in Großstadtgebieten die höchsten Werte, gefolgt von den Großstadtrandbereichen und den Altlasten, auch hier im Gegensatz zur Verteilung bei den Bodenwerten. Die Fluoranthengehalte von Gras und Mais liegen im Durchschnitt bei 50 µg/kg FS; dabei treten die niedrigsten Werte beim Gras erwartungsgemäß im ländlichen Bereich auf. Die Pflanzen der Altlaststandorte haben entgegen der Bodenbelastungssituation nur geringfügig höhere Werte als die der Großstadtrandbereiche. Wie auch beim Benzo(a)pyren finden sich die durchschnittlich niedrigsten Fluoranthen-Werte bei Möhren und Korn. Für die Belastungsunterschiede im Korn und Stroh gilt dasselbe wie bei Benzo(a)pyren.

Um Aussagen über eine nutzungsbedingte Differenzierung machen zu können, reicht die Anzahl der bisher durchgeführten Pflanzenuntersuchungen nicht aus.

5.3.3 Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzenwerten

Der Vergleich der Gehalte von Benzo(a)pyren und Fluoranthen in Pflanzen und den zugehörigen Böden läßt keine eindeutigen Zusammenhänge zwischen diesen Werten erkennen. Das deutet darauf hin, daß dem Transfer vom Boden in die Pflanze nur eine untergeordnete Bedeutung zukommt; damit kommen Immissionen auf dem Luftweg und Überschwemmungen als Hauptverursacher erhöhter Pflanzenwerte in Betracht.

Zur Verdeutlichung sind in Abb. 5/8 exemplarisch die Benzo(a)pyren-Gehalte in Grünkohl den zugehörigen Bodenwerten gegenübergestellt. Es handelt sich um drei regional unterschiedliche Standorte, die sich zusätzlich nach ihrer Belastungsherkunft unterscheiden.



Insbesondere in Großstadtgebieten ist von einer vorherrschenden Belastung durch Immissionen aus Kfz-Verkehr, Kraftwerken, Hausbrand etc. auszugehen [2]. Dieses spiegelt sich besonders in den PAK-Gehalten von Blattgemüse (wie z.B. Grünkohl und Spinat) wieder. Analoges ist für Schwermetallgehalte in Blattgemüse bereits nachgewiesen worden [12,13].

Vergleicht man neben den Absolutgehalten die PAK-Profile in Böden und zugehörigen Pflanzen, d.h. das Verhältnis der PAK-Komponenten untereinander, so sind Unterschiede zwischen Böden und Pflanzen erkennbar. Hierbei treten pflanzenart- und pflanzenteilspezifische Unterschiede auf (Abb. 5/9). In der Mehrzahl der hier untersuchten Pflanzenproben wurden jeweils höhere Anteile an leichter flüchtigen und teilweise leichter wasserlöslichen PAK wie Fluoranthen und Pyren, dagegen geringere Anteile an schwerer flüchtigen und schwerer löslichen PAK wie Benzo(a)pyren gefunden.

Das könnte einerseits hindeuten auf eine direkte Aufnahme der Schadstoffe aus dem Boden und damit Anreicherung der leichter löslichen Komponenten, andererseits könnte eine unterschiedliche photochemische oder enzymatische Metabolisierung die Ursache für die Profilverchiebung sein.

Ebenso kann das PAK-Profil der Pflanzen von dem im Boden abweichen, wenn - wie schon diskutiert - die Pflanzengehalte überwiegend aus dem Eintrag aus der Luft resultieren.

Für eine Verallgemeinerung der hier getroffenen Aussagen sind weitere Untersuchungen an größeren Probenzahlen erforderlich.

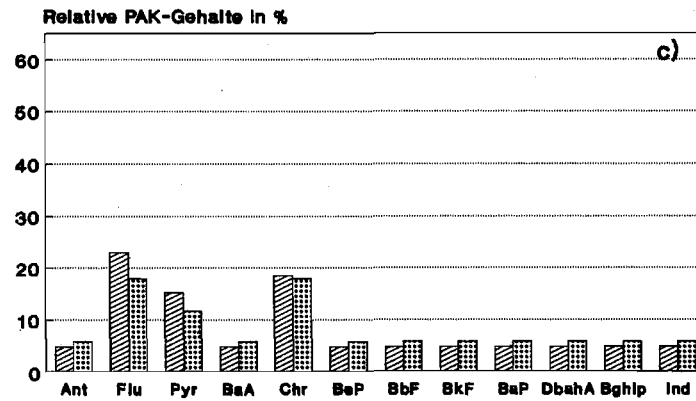
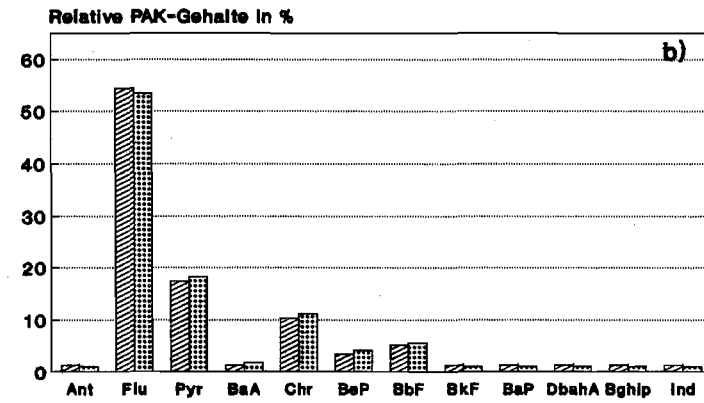
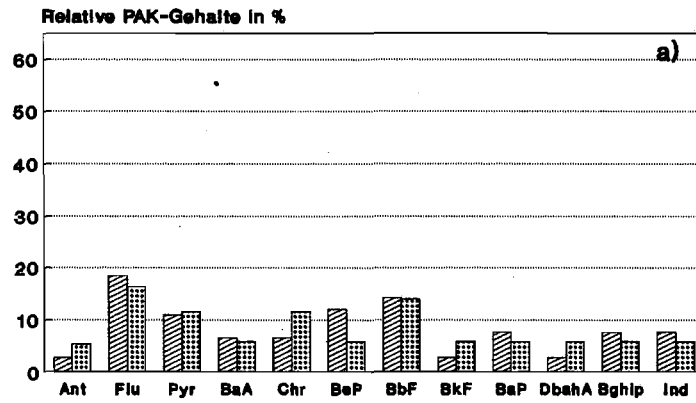


Abb. 5/9: Verhältnisse von PAK - Gehalten in Böden und Pflanzen

- a): Böden aus Lysimeter 13 und 14
- b): Spinat aus Lysimeter 13 und 14
- c): Bohnen aus Lysimeter 13 und 14

Lysimeter 13
 Lysimeter 14

ANT - Anthracen BaA - Benzo(a)anthracen BbF - Benzo(b)fluoranthen DbahA - Dibenz(a,h)anthracen
 FLU - Fluoranthene CHR - Chrysen BkF - Benzo(k)fluoranthen BghIP - Benzo(ghi)perylene
 PYR - Pyren BeP - Benzo(e)pyren BaP - Benzo(a)pyren IND - Indeno(1,2,3-cd)pyren

5.4. PCB

5.4.1 Boden

Die Haupteintragswege für PCB in Böden sind Immissionen auf dem Luftweg, Überschwemmungen oder die Ablagerung PCB-haltiger Materialien.

In Abb. 5/10 ist die Häufigkeitsverteilung von PCB in Böden im Einflußbereich verschiedener Belastungsursachen dargestellt.

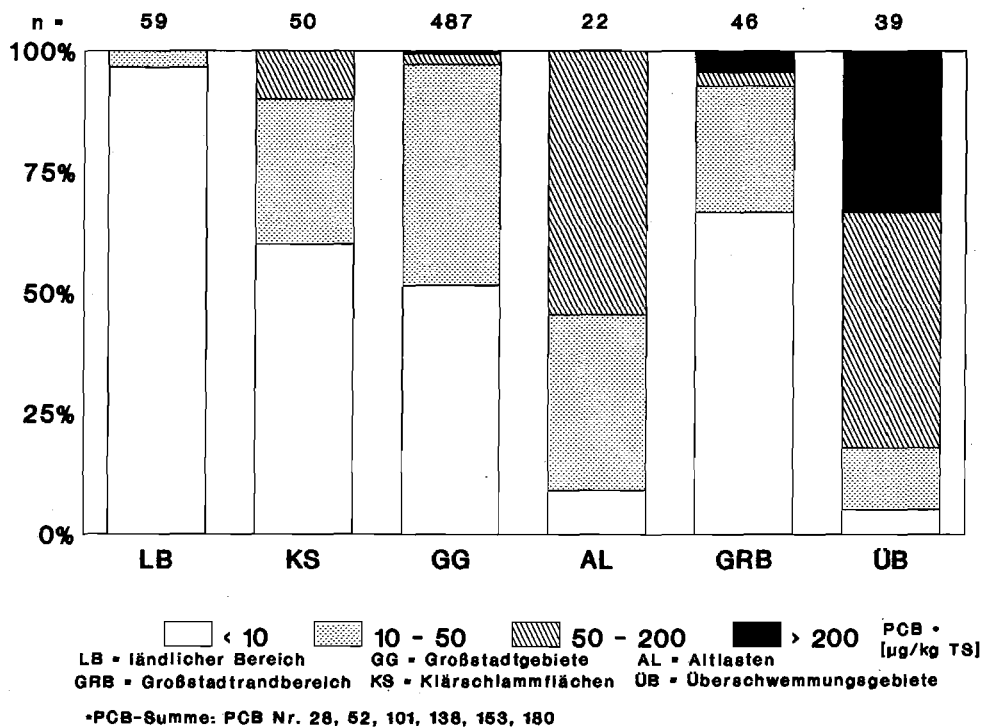


Abb. 5/10 : Häufigkeitsverteilung von PCB in Böden unterschiedlicher Herkunft

Erwartungsgemäß enthalten Böden aus ländlichen Bereichen ohne spezifische Stoffeinträge die niedrigsten PCB-Gehalte. Der Medianwert beträgt 4 µg /kg TS, der hier maximal festgestellte Gehalt liegt bei 33 µg/kg TS.

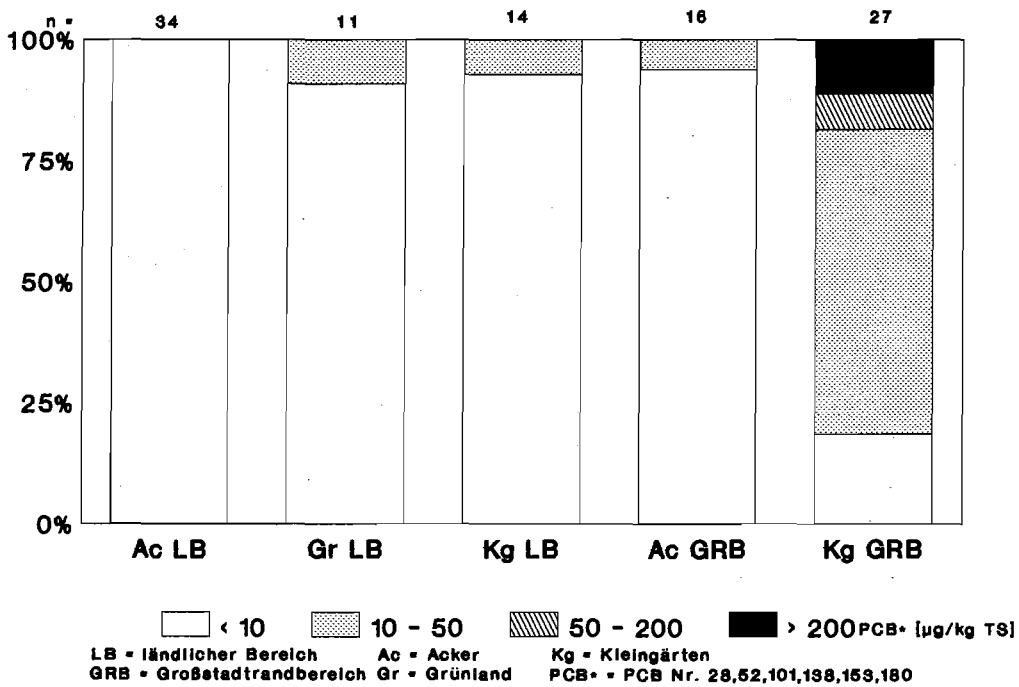


Abb. 5/12 : Häufigkeitsverteilung von PCB in Böden unterschiedlicher Herkunft und Nutzung

5.4.2 Pflanzen

An Standorten verschiedener Belastungsursachen wurden neben Boden- auch Pflanzenuntersuchungen auf PCB durchgeführt. Das auswertbare Datenkollektiv ist jedoch erheblich kleiner als aus den entsprechenden Untersuchungen auf PAK, so daß hier keine Häufigkeitsverteilung dargestellt werden kann.

Es wurden pflanzenart- und pflanzenteilspezifische Unterschiede festgestellt. So lag z.B. beim Getreidestroh der Medianwert bei 8,9 µg/kg TS (Summe der 6 Ballschmitter PCB) und der maximale Wert bei 18,8 µg/kg TS, während im Getreidekorn keine PCB festgestellt werden konnten. Für Maishäcksel wurde eine maximale Konzentration von 11,3 µg/kg TS und eine mediale Konzentration von 3,4 µg/kg TS ermittelt. Gras im Überschwemmungsgebiet des

Rhein wies Spitzenwerte von 10,5 µg/kg TS auf; beim größten Teil der hier untersuchten Grasproben konnten keine PCB oberhalb der Bestimmungsgrenze von 1 µg/kg TS je Einzelkomponente nachgewiesen werden.

Bei den hier untersuchten Grünkohl- und Möhrenproben liegen die PCB-Gehalte im Bereich der analytischen Bestimmungsgrenze.

5.4.3 Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzenwerten

Analog zu den Ergebnissen der Häufigkeitsverteilungen von PAK in Pflanzen- und Bodenproben läßt sich auch für PCB feststellen, daß es neben dem Pfad Boden --> Pflanze andere Belastungsursachen z.B. über den Luftpfad geben muß. Aufgrund der geringen Probenzahl und der einheitlich niedrigen Gehalte bei den Pflanzen aus den hier vorliegenden Untersuchungen, die zum großen Teil nahe bei oder unterhalb der Bestimmungsgrenze liegen, sind Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzengehalten nicht ableitbar.

Weitergehende Aussagen zum Transfer von PCB in Gemüsepflanzen werden nach Abschluß und Auswertung der von der LÖLF z.Zt. durchgeführten Lysimeterversuche möglich sein.

5.5 LITERATUR

- [1] KÖNIG, W., A. HEMBROCK-HEGER u. M. WILKENS:
Persistente organische Chemikalien im Boden - Eintragspfade und Vorkommen, UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 3 (1) S. 33-36, 1991
- [2] BRÜMMER, G. (1989): Organische Schadstoffe in: SCHEFFER, F. u. P. SCHACHTSCHABEL (Hrsg.): Lehrbuch der Bodenkunde, F. Enke Verlag, Stuttgart, 1989

[3] LEBENSMITTEL- und BEDARFSGEGENSTÄNDEGESETZ, veröffentlicht in: Bundesgesetzblatt Teil I, Nr. 95, vom 20.8.1974

[4] HAMAKER, J.W.; THOMPSEN, J.M.: Adsorption. In: Organic Chemicals in the Soil Environment. Vol. 1: GORING, C.A.I. und J.W. HAMAKER (Eds) Marcel Dekker Inc., New York, 49-149, 1972

[5] KENAGA, E.E.; :. A. GORING: Relationship between Water Solubility, Soil Sorption, Octanol-Water Partitioning and bioconcentration of chemicals in biotc. In: EATON, J.G. et al. (Eds.) Aquatic Toxicology, Vol. 707 ASTM, Phidadelphia, 78-114, 1980

[6] HERMS, U. und G. BRÜMMER: Einfluß organischer Substanzen auf die Löslichkeit von Schwermetallen. Mitt. Dt. Bodenkundl.Ges., 27, 181-192, 1978

[7] NEITE, H.: Zum Einfluß von pH und organischem Kohlenstoffgehalt auf die Löslichkeit von Eisen, Blei, Mangan und Zink in Waldböden. Z. Pflanzenernährung, Bodenk. 152, 441-445, 1989

[8] BLUME, H.-P. und G. BRÜMMER: Prognose des Verhaltens von Pflanzenbehandlungsmitteln in Böden mittels einfacher Feldmethoden. Landwirtsch. Forschung 40, 41-51, 1987

[9] Klärschlammverordnung: Abf.Klär.V.vom 25.06.1982, Bundesgesetzblatt, Teil I, 734-736, 1982

[10] KÖNIG, W., U. WITTKÖTTER u. A. HEMBROCK : Gehalte an anorganischen und organischen Schadstoffen in Böden und Pflanzen des Humusanreicherungsversuches Berrenrath nach langjähriger Düngung mit Klärschlamm-Kompost. VDLUFA-Schriftenreihe, 18, Kongreßband 1987, 533-546, 1988

[11] KÖNIG, W., A. SPÄTE : Altlasten vor dem Hintergrund der großräumigen Schadstoffgehalte von Böden, TÜV Forum Umweltschutz, 1990

[12] KÖNIG, W.: Ausmaß und Ursache der Blei- und Cadmium-Belastung von Gemüse aus Duisburger Gartenanlagen, Forum Städte Hygiene, 37, März/April 1986, S. 98 - 104

[13] CHAMBERLAIN, A.C.: Fallout of Lead and Uptake by Crops. Atmospheric Environment, 17, H. 4, 693 - 706, 1983

[14] KAMPE, W., C. ZÜRCHER und H. JOBST: Potentielle organische Schadstoffe in Böden und Pflanzen nach intensiver Klärschlammanwendung, VDLUFA-Schriftenreihe 18 (Kongreßband 1987), 507-532, 1988

[15] KAMPE, W.: Organische Stoffe in Böden und Pflanzen nach langjährigen, intensiven Klärschlammanwendungen. Korrespondenz Abwasser 34, H. 8, 1987

6. Umsetzung der Erkenntnisse für die Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen/ Altlasten und flächenhaften Bodenbelastungen

D. Hein, G.W. Brümmer, G. Crößmann, T. Delschen,
A. Hembrock-Heger, J. Leisner-Saaber, U. Necker,
G. Offenbacher, H. Poletschny, A. Rothkranz,
R.H. Tebaay, G. Welp, M. Wilkens

6.1 Notwendige Untersuchungen bei Altlast-Verdachtsflächen

Bei der Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen hat sich ein stufenweises Vorgehen etabliert [1].

Die verschiedenen Phasen sind in Abb. 6/1 dargestellt.

Diese grundsätzliche Gliederung findet sich in verschiedenen Empfehlungen und Richtlinien in NRW wieder, so z. B. im Leitfaden für die Untersuchung von Grundwasser bei Altablagerungen und Altstandorten [2].

Das von der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW herausgegebene Mindestuntersuchungsprogramm Kulturböden [3] beschreibt ein solches abgestuftes Vorgehen für die Beurteilung von Schwermetallen für den Wirkungspfad Boden/Nutzpflanze. Zum Zeitpunkt der Veröffentlichung dieses Untersuchungsprogramms lagen nur sehr wenige Kenntnisse über das Verhalten von organischen Schadstoffen vor, so daß sich bzgl. dieser Stoffgruppen nur erste Hinweise geben ließen.

Die inzwischen durchgeführten systematischen Untersuchungen, die in den vorangehenden Kapiteln vorgestellt werden, machen eine Ergänzung des Mindestuntersuchungsprogrammes Kulturböden jetzt möglich.

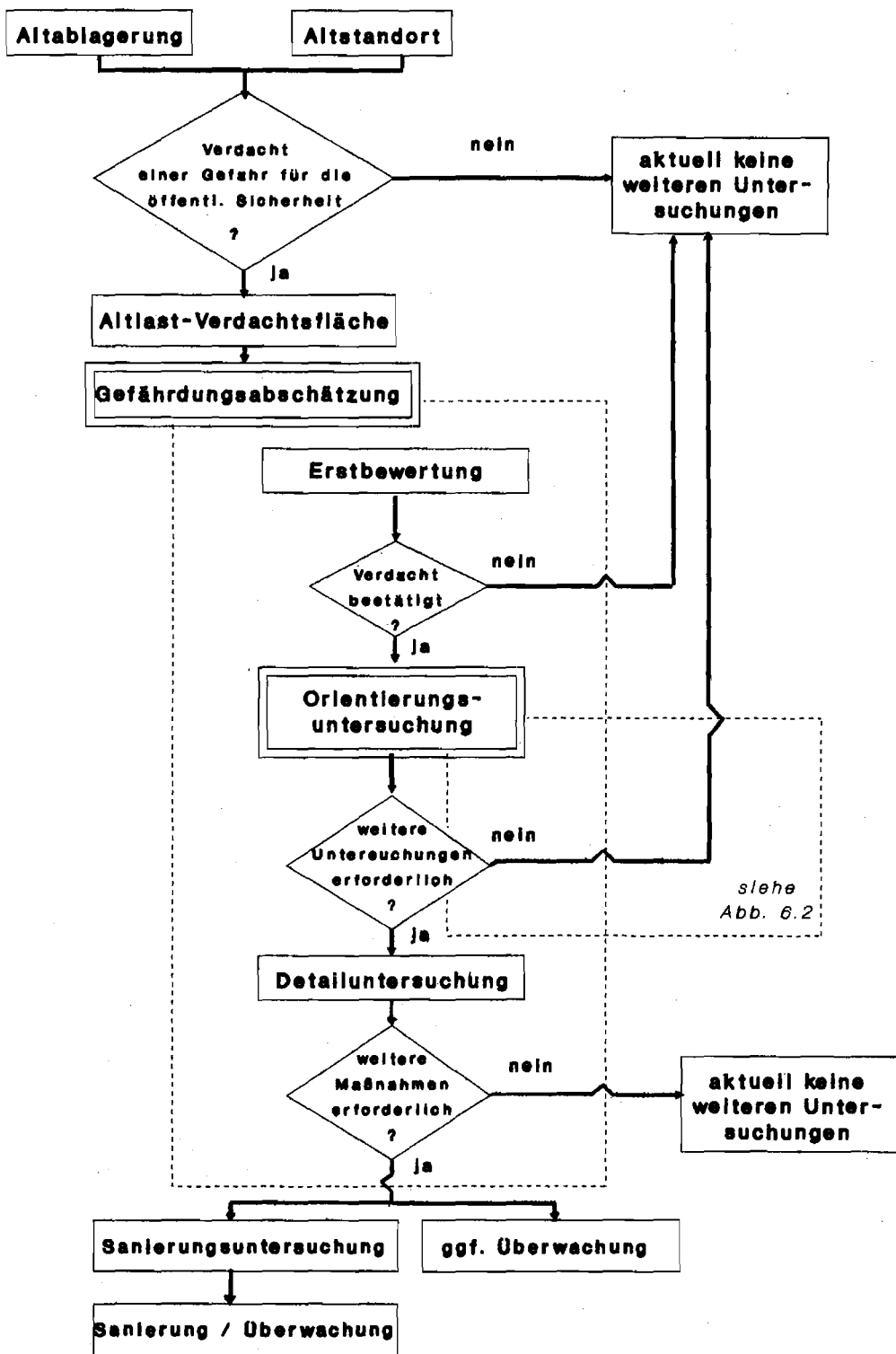


Abb.6/1 : Untersuchung und Beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen

6.1.1 Erstbewertung

Die Erstbewertung als erster Schritt der Gefährdungsabschätzung soll sich auf alle verfügbaren Informationen über die Altlast- Verdachtsfläche stützen, die für die Entscheidung, ob weitere Maßnahmen erforderlich sind, von Bedeutung sind. Diese Informationen stellen auch die Grundlage für die Festlegung von vorrangig zu berücksichtigenden Wirkungspfaden, Ziel, Umfang und Dringlichkeit weiterer Untersuchungen dar.

Wenn die aus den Erhebungen nach § 29 LabfG vorliegenden Daten und Erkenntnisse für die genannten Zwecke nicht ausreichen und gezielte standortbezogene Erhebungen nicht oder nicht vollständig durchgeführt worden sind, sollen diese im Zusammenhang mit der Erstbewertung nachgeholt werden.

Entscheidungsrelevante Daten können sich aus einer Vielzahl von Informationsquellen ergeben. Zu nennen sind hier u.a. geographische und hydrogeologische Daten sowie die Vorgeschichte der Fläche. Bei Altstandorten ist die Recherche der Industriegeschichte, die Aufschluß gibt über Art und Zeitraum der Produktion, über Art und Standort der Produktionsanlagen, über Art und Menge der eingesetzten bzw. gelagerten Stoffe besonders wichtig. Diese Informationen sind für die Festlegung von Probenahmestellen und Untersuchungsparametern von besonderer Bedeutung. Eine Recherche der Vorgeschichte von Altablagerungen zielt vor allem auf die Menge und die Beschaffenheit des verfüllten oder abgelagerten Materials sowie auf den Zeitraum der Verfüllung oder Ablagerung.

Detaillierte Angaben zu Erhebungen über Altlast-Verdachtsflächen enthält die Informationsschrift "Hinweise zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten" [21].

6.1.2 Orientierungsphase

6.1.2.1 Bodenuntersuchung

Auf die Untersuchung von anorganischen Schadstoffen wird hier nicht eingegangen; hierzu sei auf das Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden [3] verwiesen, in dem auch das grundsätzliche Vorgehen bzgl. Kartierung, Auswahl von Probenahmestellen und Probenahme beschrieben wird. Weitergehende Informationen zur Probenahme auf Altlast-Verdachtsflächen sind in [4] zu finden.

Grundsätzlich sollte bei der Probenahme eine ausreichende Menge entnommen und sachgerecht gelagert werden, um ggfs. in späteren Phasen der Gefährdungsabschätzung auf Rückstellproben zurückgreifen zu können.

Bei gärtnerisch oder landwirtschaftlich genutzten bzw. für diese Nutzungen vorgesehenen Altlast-Verdachtsflächen ist in der Orientierungsphase neben den allgemein üblichen Bodenparametern wie pH-Wert und Tongehalt immer der organisch gebundene Kohlenstoff (TOC, C_{org}) zu bestimmen, aus dem in der Regel auf den Humusanteil geschlossen werden kann. Wegen der starken Bindung organischer Schadstoffe an die Humusfraktion des Bodens ist der TOC daher für eine Beurteilung von besonderer Bedeutung.

In humusreicheren Böden werden häufig bei gleicher Exposition gegenüber Schadstoffeinträgen höhere Schadstoffgehalte als in humusärmeren Böden festgestellt. Ein höherer Humusgehalt bewirkt andererseits eine relativ stärkere Sorption und damit geringere Bioverfügbarkeit dieser Schadstoffe. Auf die Bedeutung des organischen Kohlenstoffs in der Bodenlösung wird in Kapitel 2.5.2.7 dieses Berichtes näher eingegangen.

Aufgrund ihrer ubiquitären Verbreitung und ihres Gefährdungspotentials sollten die PAK in der Regel untersucht werden, wenn relevante Gehalte im Boden aufgrund vorliegender Informationen nicht sicher ausgeschlossen werden können. Bei konkreten Anhaltspunkten für das Vorhandensein dieser Stoffgruppe - z.B. bei Gaswerks- und Kokerei-Altstandorten, in unmittelbarer Straßennähe oder bei Auffüllungen - ist die Untersuchung generell vorzusehen. Die Untersuchungen umfassen die 16 EPA-PAK [5].

Um eine leichtere Vergleichbarkeit mit anderen Untersuchungen zu erreichen, sollten bei der Ergebnisdarstellung die Einzelkomponenten angegeben werden sowie darüberhinaus die Summe der 16 PAK nach EPA und die Summe der 6 PAK nach Trinkwasser-Verordnung [6]. Aufgrund der relativen Anteile der Einzelkomponenten an der Summe der PAK - dem sog. "PAK-Profil" - ist in bestimmten Fällen eine Eingrenzung der Belastungsursache möglich.

Häufig wird zu Beurteilungszwecken lediglich der Parameter Benzo[a]pyren angegeben. Dies führt jedoch zu einer unvollständigen Darstellung des Gefährdungspotentials [5, 7], da sich die verschiedenen Komponenten dieser Stoffgruppe bzgl. ihrer Bioverfügbarkeit und ihres Abbauverhaltens z.T. stark unterscheiden. Da der Aufwand für die Untersuchung dieses Einzelstoffes praktisch identisch ist mit dem Aufwand für eine umfassende Untersuchung, sollten hier immer die 16 PAK nach EPA untersucht werden.

Die Gruppe der polychlorierten Biphenyle (PCB) sollte bei konkreten Anhaltspunkten - wie z.B. Überschwemmungseinfluß, Umgang mit Hydraulikflüssigkeiten - schon in der Orientierungsphase untersucht werden.

Aufgrund des heutigen Kenntnisstandes sollten die Untersuchungen die 6 Einzelkomponenten PCB -28, -52, -101, -138, -153 und -180 umfassen. Bei der Ergebnisdarstellung sollten die Einzelgehalte sowie die Summe der 6 genannten Komponenten angegeben werden. Falls durch Multiplikation mit dem Faktor 5 auf den sog. "Gesamt-PCB-Gehalt" hochgerechnet wird, ist dies unbedingt eindeutig kenntlich zu machen, um die Vergleichbarkeit von Ergebnissen aus verschiedenen Untersuchungen zu ermöglichen.

Die Angabe der Einzelergebnisse ist zur Beurteilung erforderlich, da sich die einzelnen Komponenten bzgl. Bioverfügbarkeit und Abbauverhalten unterscheiden. Außerdem kann das "PCB-Muster" ähnlich wie bei den PAK als eine Hilfestellung bei der Ermittlung einer Belastungsursache dienen.

Z. Zt. wird die Einbeziehung der coplanaren PCB -77, -126 und -169 sowie des PCB -105 in das Untersuchungsspektrum diskutiert. Da die hierfür erforderliche Analytik sehr aufwendig und noch nicht zum standardisierten Verfahren ausgereift ist, sollten solche weitergehenden Untersuchungen einer späteren Phase der Untersuchungen vorbehalten bleiben.

Die Ermittlung des Gehaltes an extrahierbaren organischen Halogenverbindungen (EOX) kann Hinweise auf das Vorhandensein von Substanzen wie z.B. PCB, DDT oder Lindan geben. Aufgrund seiner relativ hohen Bestimmungsgrenze ist ein "Negativ-Befund" bei diesem Parameter jedoch keine Garantie für das Fehlen dieser Stoffe in u.U. relevanten Mengen.

Die Anwendung von bodenmikrobiologischen Verfahren sollte auf die Detail- bzw. Sanierungsuntersuchungen beschränkt werden.

6.1.2.2 Pflanzenuntersuchungen

Ein bedeutender Eintragsweg für Schadstoffe in Pflanzen ist die Immission auf dem Luftweg. Dies gilt sowohl für Schwermetalle [8, 9] als auch für organische Schadstoffe wie PAK und PCB. Diese Tatsache bedingt, daß ein Untersuchungsergebnis im Boden, das unterhalb von bestimmten Schwellenwerten liegt, nicht automatisch dahingehend interpretiert werden darf, daß die Belastung der auf diesem Boden wachsenden Pflanzen unbedenklich ist.

Daher sollten bereits in der Orientierungsphase Pflanzenuntersuchungen vorgesehen werden. Es ist zu prüfen, ob auf dem betrachteten Standort Pflanzen vorhanden sind, die bzgl. ihres Schadstoffaufnahmevermögens und ihrer Expositionszeit erste Hinweise auf potentielle Schadstoffbelastungen geben können. Bei der Beurteilung der Ergebnisse solcher Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß kein standardisiertes Pflanzenmaterial bzw. Saatgut verwendet worden ist und die unterschiedlichen Einwirkungen auf die Pflanzen nicht immer nachvollziehbar sein können. Trotz dieser Unwägbarkeiten wird hier eine erste Pflanzenuntersuchung zu einem frühen Zeitpunkt der Gefährdungsabschätzung dringend empfohlen, um zeitliche Verzögerungen bei der Beurteilung so gering wie möglich zu halten und Fehlinterpretationen über mögliche Belastungsursachen zu vermeiden.

Bei der ersten Pflanzenuntersuchung sollte bzgl. Parameterauswahl und Umfang der Untersuchung analog zu den Bodenuntersuchungen vorgegangen werden; auf die Untersuchungen der anorganischen Schadstoffe wird hier nicht eingegangen. Eine Untersuchung auf PAK sollte generell stattfinden; eine Untersuchung auf PCB erfolgt nur im Fall begründeter Hinweise auf die Relevanz dieser Verbindungen am Standort.

Bei erhöhten Schadstoffgehalten in Pflanzen ist zu klären, ob diese durch Bodenbelastungen oder durch andere Einwirkungen hervorgerufen sind.

6.1.3 Detailphase

6.1.3.1 Bodenuntersuchungen

Ergeben sich aus der Orientierungsphase Erkenntnisse, die weitere Untersuchungen und Maßnahmen erforderlich machen, so sollten zunächst die Kenntnisse aus der Erstbewertung durch nun gezielter mögliche Recherchen vertieft werden. Dadurch kann auch die Konzipierung des konkreten weiteren Untersuchungsprogramms erleichtert werden. Für weitere Untersuchungen kann es erforderlich sein, ggfs. das Probenahmeraster zu verdichten, die vertikale Verteilung von Schadstoffen zu ermitteln oder den Parameterumfang zu erweitern.

Je nach den vorliegenden Hinweisen sollten Untersuchungen weiterer nicht-halogenierter Verbindungen wie Benzol, Toluol, Xylole (BTX) oder Mineralölkohlenwasserstoffe, die z.B. das Mobilitäts- und Abbauverhalten anderer Schadstoffe beeinflussen, durchgeführt werden.

Weitere Parametergruppen, die je nach Ergebnis der Orientierungsphase überprüft werden sollten, sind z.B. chlorierte Benzole und Phenole, coplanare PCB, Pflanzenbehandlungsmittel, polychlorierte Dibenzodioxine und -furane.

Für eine weitergehende Beurteilung der Schadstoffe im Boden ist der Einsatz von bodenbiologischen Methoden neben der chemischen Analytik wünschenswert. Es gibt eine Reihe von mikrobiologischen Methoden, die grundsätzlich geeignet sind, Schadstoffwirkungen auf Bodenmikroorganismen nachzuweisen.

Bei der Interpretation der Ergebnisse sind jedoch die vielfältigen Einflußfaktoren, die einen eindeutigen Rückschluß auf die Schadstoffbelastung erschweren, zu berücksichtigen. Neben z.T. hohen Schwankungsbreiten der verschiedenen Untersuchungsmethoden selbst spielen bei den bodenbiologischen Untersuchungen vor allem natürliche Variabilitätsfaktoren wie Bodenbeschaffenheit, Standort- und Klimafaktoren oder Organismengesellschaften eine Rolle [10].

Dies macht in der Regel eine Referenzuntersuchung auf einer Vergleichsfläche oder die Untersuchung im Schadstoffgradienten [11] erforderlich.

Bei der Beurteilung der Aussagefähigkeit von mikrobiologischen Methoden der Bodenuntersuchung muß grundsätzlich zwischen zwei Fragestellungen unterschieden werden:

- Beurteilung des Ökosystems Boden
- Beurteilung des Bodens als Belastungsquelle

Zur Beurteilung des Ökosystems Boden müssen verschiedene der jeweiligen Fragestellung angepaßte bodenbiologische Methoden über längere Zeiträume eingesetzt werden. Nur über eine systematische Datensammlung sind langfristig Klassifizierungen typischer oder aber besonders empfindlicher Standorte als wesentliche Voraussetzung für ein "bodenbiologisches Bewertungssystem" möglich.

In der Praxis ist die Entwicklung und Anwendung von biologischen Methoden zur Beurteilung des Bodens als Belastungsquelle z.B. für Grundwasser oder Pflanzen sowie auch für die ökologischen Bodenfunktionen selbst noch mit großen Problemen in bezug auf Aufwand, Standardisierbarkeit und Bewertung verbunden. Ihre Anwendung muß daher im Einzelfall geprüft werden. Der Einsatz von bodenbiologischen Aktivitätsuntersuchungen z.B. bei der Gefährdungsabschätzung von Altlast-Verdachtsflächen ist aufgrund der erforderlichen Dauer und der meist fehlenden Bewertungsgrundlage in der Regel nicht praktikabel. Der Einsatz von Biotestverfahren kann dagegen u.U. sinnvoll sein [12, 13]. Dies trifft insbesondere für die Erfolgskontrolle von Sanierungsmaßnahmen zu.

6.1.3.2 Pflanzenuntersuchungen

In der Detailphase der Gefährdungsabschätzung kann einerseits der Parameterumfang der Pflanzenuntersuchungen in Analogie zu den Bodenuntersuchungen erweitert werden. Andererseits besteht jetzt die Möglichkeit, durch Anbau bestimmter Pflanzen gezielt die auf dem betrachteten Standort denkbaren Schadstoffanreicherungen in und auf Nutzpflanzen zu überprüfen.

Hierzu sind Untersuchungen zu verschiedenen Zeitpunkten erforderlich, um Witterungs- und Jahreszeiteinflüsse erfassen zu können. Die Auswahl der Pflanzen sollte einerseits Arten mit relativ hohem Schadstoffanreicherungsvermögen und andererseits weniger anreichernde Arten mit Eignung für den Anbau auf Flächen mit erhöhten Schadstoffgehalten berücksichtigen [3]. Bei Gemüsepflanzen sollten sowohl Wurzel- und Knollengemüse - wie Möhren oder Kartoffeln - als auch Blattgemüse - wie Grünkohl und Spinat - angebaut werden, da hierdurch Kriterien für die Beurteilung der Anreicherungswege Boden/Pflanze und Luft/Pflanze erhalten werden können.

6.2 Vorläufige Prüfwerte zur konstitutiven Gefahrenbeurteilung

Die in den vorstehenden Kapiteln dargestellten Untersuchungen waren Bestandteile eines Programms, das das Ziel hatte, Grundlagen für die Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden und in Nutzpflanzen zu schaffen.

Innerhalb dieses Konzeptes sollte die Ermittlung der IST-Belastung (Kapitel 5) eine Orientierungshilfe zur Einordnung von Ergebnissen aus aktuellen Untersuchungen liefern.

Die Durchführung von Gefäß- und Feldversuchen (Kapitel 3 und 4) sollte Aufschluß über den Transfer der betrachteten Schadstoffgruppen vom Boden in Nutzpflanzen geben.

Für die Beurteilung von möglichen Schadwirkungen auf das Ökosystem Boden wurden die Laboruntersuchungen zur mikrobiellen Toxizität sowie zum Löslichkeits- und Adsorptionsverhalten durchgeführt (Kapitel 2).

Humantoxikologische Fragestellungen waren nicht Bestandteil dieses Programms.

"Prüfwerte" dienen als Beurteilungshilfe für die Entscheidung über weitere Sachverhaltsermittlungen im Rahmen von Gefährdungsabschätzungen von Altlast-Verdachtsflächen. Bei ihrer Unterschreitung kann für ein bestimmtes Schutzgut und einen bestimmten Wirkungspfad der Gefahrenverdacht als ausgeräumt gelten [21].

Die Ableitung der nachfolgend genannten vorläufigen Prüfwerte basiert primär auf den in den Kapiteln 2 - 5 dargestellten Ergebnissen.

Die z. Zt. ableitbaren Prüfwerte zur Beurteilung der Ergebnisse aus der Orientierungsphase (konstitutive Gefahrenbeurteilung) für Böden und den Wirkungspfad Boden/Pflanze müssen als vorläufig betrachtet werden, da teilweise noch nicht ausreichende Kenntnisse - z. B. über den Einfluß von Begleitstoffen wie organische Lösemittel auf das Transferverhalten und die Mobilität der betrachteten Schadstoffe im Boden - vorliegen. Die Bedeutung von Metabolisierungsvorgängen in Böden und Pflanzen ist noch weitgehend unbekannt; zur Klärung sind weitere Untersuchungsprogramme erforderlich.

Untersuchungsmethoden für PAK und PCB in Böden und Pflanzen sind nicht verbindlich festgelegt. Die Anwendung verschiedener Verfahren führt zusätzlich zu den prinzipiellen Schwierigkeiten der organischen Einzelstoffanalytik in komplexen Matrices wie belasteten Böden oder Pflanzen zu einer großen Streubreite der Untersuchungsergebnisse. Eine Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden ist dringend erforderlich.

Eine weitere Unsicherheit bei der Beurteilung der PAK ist bedingt durch die heterogene Datenlage. In der Vergangenheit sind in verschiedenen Untersuchungsprogrammen unterschiedliche Substanzen aus der Gruppe der PAK bestimmt worden. Daraus folgt, daß z.Zt. lediglich Prüfwerte für Benzo(a)pyren abgeleitet werden können, da nur für diese Verbindung ausreichendes Datenmaterial vorliegt.

Es muß geklärt werden, inwieweit andere Substanzen z.B. unter den Gesichtspunkten Toxizität und Verfügbarkeit hier zu berücksichtigen sind. Exemplarisch sind in diesem Zusammenhang Dibenz(ah)anthracen, das im Tierversuch als kanzerogen [14,15] nachgewiesen wurde, und Naphthalin als relativ gut wasserlösliche Verbindung zu nennen.

Bei den PCB werden z.Zt. überwiegend die 6 Ballschmutter-PCB untersucht, für die nachfolgend Prüfwerte abgeleitet werden. Die aktuelle Diskussion über die Bedeutung der coplanaren PCB kann eine Korrektur der jetzt vorgeschlagenen Prüfwerte erforderlich machen.

Den in den vorangegangenen Kapiteln dargestellten komplexen Zusammenhängen zwischen den verschiedenen Schadstoffwegen muß bei der Ableitung von Prüfwerten Rechnung getragen werden. Die Bedeutung des Schadstoffeintrages über den Luftweg in die Pflanzen macht ein kombiniertes Bewertungsschema in der Orientierungsphase erforderlich.

a) PAK

Aus o.g. Gründen erfolgt hier zunächst nur eine Bewertung des Benzo(a)pyrens.

Auf landwirtschaftlich genutzten Flächen in ländlichen Bereichen und Großstadtrandbereichen in NRW findet man überwiegend Gehalte von < 0,2 mg/kg TS Boden. Die entsprechenden Werte für Böden in Großstädten liegen deutlich höher; bei den hier ausgewerteten Untersuchungen liegt das 95. Perzentil bei 2,8 mg/kg TS und der Medianwert bei 0,6 mg/kg TS.

In Kap. 4 werden Versuchsergebnisse dargestellt, die bei Bodenkonzentrationen $< 2 \text{ mg/kg TS}$ für Benzo(a)pyren keinen nennenswerten Transfer vom Boden in die betrachteten Pflanzen zeigen. Zusammenhänge zwischen Boden- und Pflanzengehalten sind je nach Pflanzenart unterschiedlich deutlich ausgeprägt zu erkennen. Auf der Grundlage dieser Versuchsergebnisse werden Richtwerte für Anbauempfehlungen vorgeschlagen. Auf die methodischen Unsicherheiten wird hingewiesen.

Als Orientierungswert für tolerierbare Gehalte in pflanzlichen Nahrungsmitteln wird allgemein $1 \text{ } \mu\text{g/kg FS}$ zugrundegelegt [17].

Unter Berücksichtigung dieses letztgenannten Wertes, der Erkenntnisse aus den Transferuntersuchungen sowie den Unsicherheiten, die sich sowohl aus der Beschränkung auf den Parameter Benzo(a)pyren als auch aus methodischen Problemen ergeben, sollte der Prüfwert für Benzo(a)pyren im Boden bei 1 mg/kg TS liegen.

b) PCB

Alle im folgenden genannten Werte beziehen sich auf die Summe der 6 Ballschmitter-PCB.

Aus den Untersuchungen der LÖLF zur IST-Belastung von Böden in NRW und aus dem Chloraromaten-Meßprogramm NRW [18] kann von einem Hintergrundwert von $< 50 \text{ } \mu\text{g/kg TS}$ ausgegangen werden. Ähnliche Untersuchungen in Niedersachsen [19] führen zu einem vergleichbaren Ergebnis.

Ausnahmen stellen Flächen mit Überschwemmungseinfluß und Waldflächen dar.

Aus den in Kap. 3 dargestellten Gefäß- und Feldversuchen der LUFA Bonn wird auf einen nur unbedeutenden Übergang in die Pflanzen bei PCB-Gehalten im Boden unter $300 \text{ } \mu\text{g/kg TS}$ geschlossen.

Die im Rahmen der Erfassung der IST-Belastung von Pflanzen ermittelten PCB-Gehalte liegen in der Regel unter 5 µg/kg TS. Der Bezug auf die Trockensubstanz (TS) ergibt sich daraus, daß bei PCB-Untersuchungen in der Regel die Untersuchungsergebnisse nicht, wie z.B. bei den PAK üblich, auf Frischsubstanz bezogen angegeben werden. Hier ist eine grundsätzliche Vereinheitlichung dringend erforderlich, da die unterschiedliche Verwendung der Bezugsgrößen in der Praxis immer wieder zu Beurteilungsunsicherheiten führt.

Auf der Grundlage dieses Zahlenmaterials wird ein kombiniertes Prüfwertschema vorgeschlagen (Tab. 6/1).

Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieses Konzeptes ist, wie in Kapitel 6.1.2.2 dargestellt, das Vorhandensein von geeignetem Pflanzenmaterial für die Orientierungsuntersuchung. Sollte dies nicht der Fall sein, kann nur die Bodenuntersuchung als Beurteilungskriterium herangezogen werden.

Tab. 6/1: Vorläufige Prüfwerte für Benzo(a)pyren und PCB für landwirtschaftlich und gärtnerisch genutzte Flächen

	Benzo(a)pyren	PCB (Summe PCB -28, -52, -101, -138, -153, -180)
Boden	1 mg/kg TS	200 µg/kg TS
Pflanzen	1 µg/kg <u>FS</u>	5 µg/kg <u>TS</u>

Aufgrund der in den vorliegenden Untersuchungen erhaltenen Hinweise auf pflanzenart- und pflanzenteilspezifische Unterschiede bzgl. der Anreicherung von PAK und PCB erscheint eine Differenzierung der Prüfwerte für Pflanzen sinnvoll. Sie ist jedoch aufgrund der aktuellen Datenlage noch nicht möglich. Die in Tab. 6/1 genannten vorläufigen Prüfwerte sind vorrangig aus Untersuchungen in Gärten und zum Transfer in Gemüsepflanzen abgeleitet. Aus der Literatur [16] sind Hinweise auf eine Verstoffwechslung von PAK im tierischen Organismus zu entnehmen. Vor diesem Hintergrund könnten Prüfwerte für PAK für Grünland- und Futterbauflächen evtl. höher liegen. Bei den PCB, die sich aufgrund ihrer Stoffeigenschaften in Fettgeweben und Milch anreichern, müßte der Prüfwert für Grünland- und Futterbauflächen ggf. nach unten korrigiert werden. Eine Ableitung von Prüfwerten speziell für diese Flächen ist aus den hier vorgestellten Untersuchungen und den bisher vorliegenden Ergebnissen z. Zt. jedoch nicht möglich. Die Konsequenzen aus Überschreitungen dieser Prüfwerte sind abgestuft zu ziehen (Abb. 6/2):

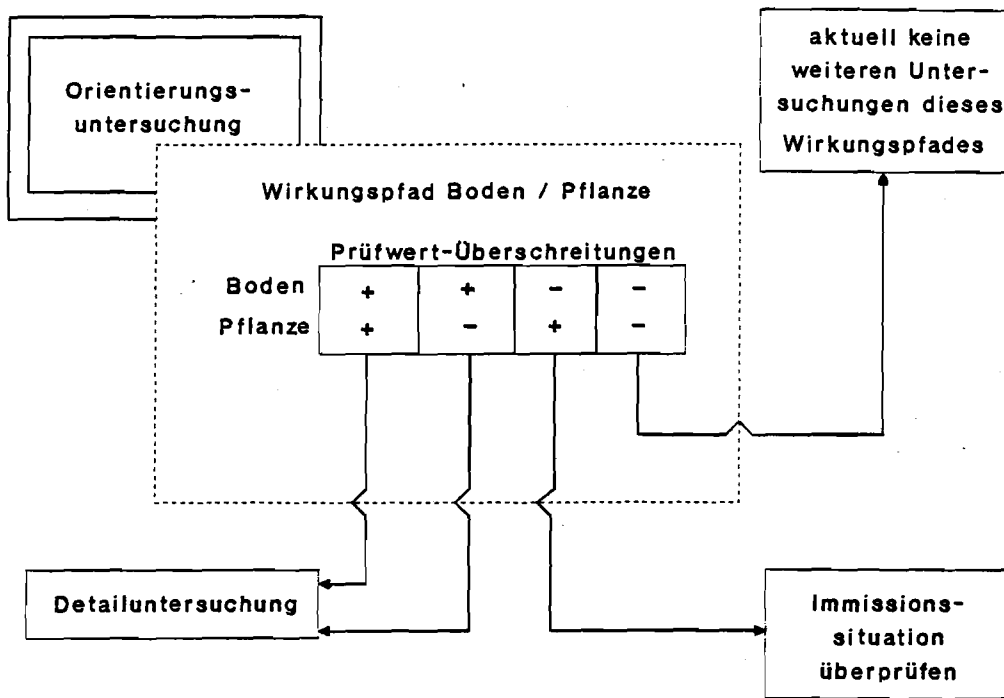


Abb. 6/2 : Beurteilung des Wirkungspfad Boden / Pflanze
in der Orientierungsphase

- a) Prüfwertüberschreitung bei Boden- und Pflanzenuntersuchung --> Detailuntersuchung einschl. Ursachenermittlung
- b) Prüfwertüberschreitung bei Bodenuntersuchung, Einhaltung des Prüfwertes in der orientierenden Pflanzenuntersuchung --> Detailuntersuchung einschl. Ursachenermittlung
- c) Prüfwertüberschreitung bei orientierender Pflanzenuntersuchung, Einhaltung des Bodenprüfwertes --> Ermittlung der Ursache der Pflanzenbelastung z.B. durch Immissionen aus der Luft
- d) Prüfwerte für Boden und Pflanzen eingehalten --> aktuell keine weiteren Untersuchungen dieses Wirkungspfad

6.3 Maßnahmen zur Reduktion des Schadstoffübergangs in die Nahrung

Die im Mindestuntersuchungsprogramm Kulturböden [3] enthaltenen Maßnahmenvorschläge bei Schwermetall-Belastungen können teilweise für organische Schadstoffe übernommen werden. So ist der Verschmutzungspfad durch anhaftende Bodenpartikel besonders bei Wurzelgemüse von Bedeutung, während bei Blattgemüse der Verschmutzungspfad vor allem über Depositionen eine wichtige Rolle spielt. Durch gründliches Reinigen bzw. Schälen kann ein Teil der auf diesen Wegen auf die Pflanze gelangten Schadstoffe entfernt werden. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften gelangen PAK und PCB aber auch in die Pflanze. Dies konnte in den hier vorgestellten Untersuchungen z.B. für Möhren deutlich nachgewiesen werden.

Die Kalkung als Bodenbehandlungsmaßnahme zur Erhöhung des pH-Wertes und damit Reduzierung der Schwermetallverfügbarkeit kann je nach Bodenart die Mobilität von organischen Schadstoffen und ihre Wirkung auf Bodenorganismen unterschiedlich beeinflussen (s. Kapitel 2.5.3). Hier muß im Einzelfall unter Berücksichtigung der Standortverhältnisse und des gesamten Schadstoffinventars entschieden werden, ob eine solche Maßnahme sinnvoll ist.

Nutzungsänderungen sind differenziert zu sehen. Während bei den PAK die Futtermittelproduktion - ähnlich wie bei Schwermetallen - weniger bedenklich ist, ist bei lipophilen Organohalogenverbindungen - wie PCB - der Pfad über die Milch und anderes tierisches Fett in die Nahrungskette besonders kritisch zu beurteilen. Hierbei ist die Schadstoffaufnahme durch direkte Bodenaufnahme beim Weidegang von Milchkühen sowie die Aufnahme mit dem Futter zu berücksichtigen. Eine Einschränkung der Beweidung oder geänderte Erntetechniken können hier zu einer Reduzierung führen.

Zur Klärung der Relevanz des PCDD/F-Transfers auf diesen Wegen in die menschliche Nahrungskette wird z.Zt. von der Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW ein umfangreiches Untersuchungsprogramm konzipiert.

Bodenüberdeckungen sind für die hier behandelten organischen Schadstoffe ähnlich wie bei Schwermetallen geeignete Maßnahmen, um den Schadstoffübergang vom Boden in die Pflanze zu minimieren. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch die Möglichkeit des Transports über die Bodenluft vor allem bei Anwesenheit von Begleitstoffen wie organischen Lösemitteln.

Bei der Anwendung von Bodenbehandlungsverfahren als Sanierungsmaßnahmen müssen im Hinblick auf eine anschließende Nutzung der Fläche als Pflanzenstandort neben der Schadstoffreduzierung auch die Konsequenzen für Bodengefüge und Bodenbiologie berücksichtigt werden.

So ist z.B. bei einer thermischen Behandlung, je nach Temperatur, mit Effekten wie teilweiser Zerstörung des Humus, Zerstörung von Tonmineralien und Sterilisierung des Bodens zu rechnen. Die u.U. resultierende verringerte Kationen-Austauschkapazität kann Einfluß auf die Schwermetallmobilität haben. Ähnlich wie bei den physikalischen Verfahren - z.B. Hochdruckwäsche - führen die thermischen Behandlungen zu einer starken Veränderung des Bodengefüges.

Als weitere Maßnahme ist der Bodenaustausch zur Standortsanierung zu erwähnen.

6.4 Hinweise zum allgemeinen Bodenschutz

Die vorliegenden Untersuchungen belegen, daß die Stoffgruppen der PAK und PCB in Böden weit verbreitet sind. Sie stellen neben anderen anorganischen und organischen Schadstoffen im Boden eine potentielle Gefährdung für das Ökosystem Boden selbst, für Pflanzen und damit für die menschliche Nahrungskette und auch für das Grundwasser dar.

Die Einträge über die verschiedenen Pfade wie z.B. Luft, Überschwemmung, Klärschlamm- und Kompostausbringung sind auf jeden Fall zu minimieren. Dies ist zum einen durch die Festlegung und Einhaltung von emissionsseitigen Qualitätsanforderungen - z.B. an Luft oder Abwasser - zu erreichen, zum anderen durch den Verzicht auf Produkte wie PCB und ähnliche Stoffe der Organochlorchemie.

Für auch unter Erfüllung dieser Anforderungen unvermeidbare Emissionen umweltrelevanter Schadstoffe ist eine Reduktion der Einträge in den Boden auf ein Gleichgewicht zwischen Eintrag und Entzügen bzw. Austrägen anzustreben.

Die Erhaltung bzw. Förderung der bodenbiologischen Aktivität ist von entscheidender Bedeutung für die Selbstreinigungskraft des Bodens.

Schadstoffanreicherungen können außer auf Altlast-Verdachtsflächen im Sinne des § 28 Abs. 2 LAbfG [20] auch z.B. in Überschwemmungsgebieten oder großräumigen Gebieten mit Immissionseinfluß gefährdungsrelevant sein. Hier muß eine Abgrenzung potentieller Problemgebiete erfolgen und eine dem Verfahren bei Altlast-Verdachtsflächen analoge Gefahrenbeurteilung vorgenommen werden. Für die Abgrenzung solcher Gebiete sind weitergehende flächendeckende Untersuchungen der Böden unter vergleichbaren Bedingungen mit standardisierten Methoden erforderlich.

Bei der Gefährdungsabschätzung und der Festlegung von Maßnahmen ist aufgrund der komplexen Zusammenhänge eine enge Zusammenarbeit zwischen den für Immissionsschutz, Wasser- und Abfallwirtschaft und Bodenschutz zuständigen Behörden erforderlich.

6.5 Literatur

- [1] LAGA: Informationsschrift Altlasten in: Bodenschutz, Hrsg.: Rosenkranz, D., Einsele, G., Harreß, H.-M., Schmidt Verlag, Berlin, 7. Lfg. IV/1991
- [2] Leitfaden zur Grundwasseruntersuchung bei Altablagerungen und Altstandorten, Hrsg.: Landesamt für Wasser und Abfall NW, LWA-Materialien 7/89, Düsseldorf 1989
- [3] Mindestuntersuchungsprogramm Kulturboden, Hrsg.: Landesanstalt für Ökologie, Landschaftsentwicklung und Forstplanung NW, Recklinghausen 1988
- [4] Probenahme bei Altlasten, Hrsg.: Landesamt für Wasser und Abfall NW, LWA-Materialien 1/91, Düsseldorf 1991
- [5] Starke, U., Herbert, M., Einsele, G.: Polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) in Boden und Grundwasser
in: Bodenschutz, Hrsg.: Rosenkranz, D., Einsele, G., Harreß, H.-M., Erich Schmidt Verlag, Berlin 9. Lfg. X/1991
- [6] Trinkwasser-Verordnung vom 05.12.1990, veröffentlicht in: Bundesgesetzblatt Nr. 66, 2612-2629, Bonn 12.12.1990

- [7] Ihme, W., Lin, Y., Wichmann, H.-E.: Risk assessment bei der Bewertung von Sanierungsalternativen aus umweltmedizinischer Sicht in: Erkundung und Sanierung von Altlasten, Hrsg.: Jessberger, Balhema Rotterdam 1992
- [8] König, W.: Ausmaß und Ursache der Blei- und Cadmium-Belastung von Gemüse aus Duisburger Gartenanlagen, Forum Städtehygiene, 37, 98-104 (1986)
- [9] Chamberlain, A.C.: Fallout of Lead and Uptake by Crops, Atmospheric Environment, 17(4), 693-706 (1983)
- [10] Necker, U., Hein, D.: Mikrobiologische Methoden zur Schadstoffbewertung in Böden - Möglichkeiten und Grenzen, GWA 1992 (im Druck)
- [11] Schuller, E.: Schwermetalle, mikrobielle Biomassen und Enzymaktivitäten in Oberböden von Altlasten, Schriftenreihe des Landesamtes für Wasser und Abfall NW, H. 47, P&W Druck und Verlag Essen, 1990
- [12] EPA: Protocol for bioassessment of hazardous waste sites (Final report, 600/2-83-054), DON B. PORCELLA, Tetra Tech, Inc., Lafayette, California, 1983
- [13] Scheibel, H.J., Harborth, P., Lang, E., Hanert, H.H.: Einsatz des Leuchtbakterien- und Daphnien-Tests zur toxikologischen Bewertung von Grundwasser- und Bodenreinigung bei der Altlastensanierung, gwf, Wasser-Abwasser, 132(8), 441-447 (1991)

- [14] DFG: Polycyclische Aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH). Gesundheitsschädliche Arbeitsstoffe. Band 5. Hrsg.: Arbeitsstoffkommission der Deutschen Forschungsgemeinschaft, 1984
- [15] WHO World Health Organisation. Regional Office for Europe. Copenhagen, 1987: Air Quality Guidelines for Europe. WHO Regional Publications, European Series; No 23
- [16] Lusky, K., Stoyke, M., Henke, G.: Untersuchungen zum Vorkommen von polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) in Futter und bei landwirtschaftlichen Nutztieren, Archiv für Lebensmittelhygiene 43, 49-72, 1992
- [17] Fritz, W.: Untersuchungen zum Verhalten von Benzo(a)-pyren im Boden und zum Übergang aus dem Boden in Erntegüter, Zentralbl. Mikrobiologie 138, 605 (1983)
- [18] NRW-Meßprogramm "Chloraromaten-Herkunft und Transfer" 1990, Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NW, Düsseldorf 1991
- [19] Bericht zur Ermittlung der ubiquitären Grundbelastung von niedersächsischen Böden mit PCB und PCDD/F des Niedersächsischen Landesamtes für Bodenforschung, Hannover 1991
- [20] Abfallgesetz für das Land Nordrhein-Westfalen (Landesabfallgesetz - LAbfG) vom 21.06.1988, zuletzt geändert durch Gesetz vom 14.01.1992 (SGV. NW. 74)
- [21] Hinweise zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten, Hrsg.: Ministerium für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft NW, Düsseldorf 1991

In der Reihe "**Materialien zur Ermittlung und Sanierung von Altlasten**" werden

- umfassende **Stellungnahmen** der beim Minister für Umwelt, Raumordnung und Landwirtschaft des Landes Nordrhein-Westfalen eingerichteten **Altlasten-Kommission**,
- **Schlußberichte** über **Untersuchungsvorhaben**, die im Auftrag des Landes Nordrhein-Westfalen zu Altlastenfragen durchgeführt worden sind,
- ausgewählte **Ergebnisse sonstiger wissenschaftlicher Arbeit** und Beratung zum Problemkreis "Altlasten"

veröffentlicht, um sie der praktischen Anwendung, der fachlichen Diskussion und der interessierten Öffentlichkeit zugänglich zu machen.

Bisher sind erschienen:

- Band 1** Untersuchungen über ein Konzept zur Ermittlung von Grundwassergefährdungen durch Altablagerungen und Altstandorte
- Band 2** Anwendbarkeit von Richt- und Grenzwerten aus Regelwerken anderer Anwendungsbereiche bei der Untersuchung und sachkundigen Beurteilung von Altablagerungen und Altstandorten
- Band 3** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1930 - 1950)
- Band 4** Erfassung und Auswertung der Hintergrundgehalte ausgewählter Schadstoffe in Böden Nordrhein-Westfalens
- Band 5** Verdachtsflächen rüstungs- und kriegsbedingter Altlasten in Nordrhein-Westfalen (Schwerpunkt 1900 - 1930)
- Band 6** Mobilisierung von Schwermetallen in Porenwässern von belasteten Böden und Deponien: Entwicklung eines aussagekräftigen Elutionsverfahrens
- Band 7** Beurteilung von PCB und PAK in Kulturböden

