

**Z81/63**

# **MITTEILUNGEN**

der

**DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN  
GESELLSCHAFT**



Band 63

1991

**I S S N - 0343-107X**

Schriftleitung: P. Hugenroth, Oldenburg

**Unredigierte Mitgliederinformationsschrift**

**– Beiträge in ausschließlich wissenschaftlicher Verantwortung  
der jeweiligen Autoren –**

MITTEILUNGEN

der

DEUTSCHEN BODENKUNDLICHEN GESELLSCHAFT

Referate

Vortrags- und Diskussionsveranstaltung der AG BODENSCHUTZ  
- Schadstoffe im Boden - eine Erblast für die Zukunft? -

20. Februar 1991

GIESSEN

Gemeinsame Sitzung der Kommissionen II, III und VI

21. und 22. Februar 1991

GIESSEN

I N H A L T

BAND 63

	Seite
<b>I. AG BODENSCHUTZ - GIESSEN</b>	
VORWORT	8
KUNTZE, H.:	Böden als Produktions- und Lebensräume 9
OTTOW, J.C.G.:	Biologisch und physikochemische Wechsel- beziehungen in Böden 10
FÜHR, F.:	Stofftransporte in Böden 27
BRÜMMER, G.W., V.HORNBERG u. D.A.HILLER	Schwermetallbelastung von Böden
SCHMIDER, F.:	Belastung von Standorten mit leicht- flüchtigen organischen Verbindungen 43
MÜLLER-WEGENER, U.:	Belastung von Standorten durch schwer flüchtigen organischen Verbindungen 51
HABERLAND, W.:	Ansätze zur Beurteilung der Belastung der Böden 59
MECKEL, F.H.:	Konsequenzen für Verursacher und Eigen- tümer kontaminierter Böden aus recht- licher und wirtschaftlicher Sicht 67
LICHTFUSS, R., M.SELLNER u. S.SIEVERS	Konzepte und Verfahren der Sanierung kontaminierter Böden 71
<b>II. Gemeinsame Sitzung der KOMMISSIONEN II, III und VI - GIESSEN</b>	
BÄR, U., E.BARRIUSO u.R.CALVET	Einfluß wasserlöslicher organischer Sub- stanzen auf die Desorption von Herbiziden 79
BANNICK, C.G., R.SCHMIDT u. U.MÜLLER-WEGE- NER:	Einfluß von Kunststoffen auf die Wieder- findung verschiedener Pflanzenschutzmittel während der Probennahme von Grundwasser und bei ihrer Lagerung 83
ERPENBECK, Ch.:	Mineralölverunreinigung einer Kleimarsch - Erfassung und Sanierung - 87
ESCHENBACH, A., P.GEHLEN u. R.BIERL:	Untersuchungen zum Einfluß von Fluoranthren und Benzo(a)pyren auf Bodenmikroorganismen und zum mikrobiellen Abbau dieser Substanzen 91
FISCHER, U., R.SCHULIN, P.STAUFFER, J.J.KALUARACHCHI u. M.KELLER	Experimentelle Untersuchungen zur Mobilität von leichtflüchtigen CKW in der Bodenzone 95

	Seite
FLEISCHMANN, S. u. B.-M. WILKE	99
GERMANN, P. F.:	103
GERTH, J., C. BÖDDEKER u. U. FÖRSTNER:	107
GIMMI, Thos.:	111
KALUARACHCHI, J. J., R. SCHULIN u. U. FISCHER:	115
KÖGEL-KNABNER, Ingrid u. P. KNABNER	119
KRASEL, G. u. W. PESTEMER:	123
KUBIAK, R.:	127
LAHM, B., T. MADER und W. R. FISCHER:	131
LENNARTZ, B., J. RAMBOW u. P. WIDMOSER	135
MOKRY, M.:	139
NORDMEYER, H., E. HAAS u. W. PESTEMER	143
PEKRUN, S., J. UTERMANN, D. BUNTE, H. NORDMEYER u. W. PESTEMER	147
SCHMIDT, R., C. G. BANNICK u. U. MÜLLER-WEGE- NER	149
SCHWANDT, Heike u. Ingrid KÖGEL- KNABNER	153
TEBAAY, R. H., G. WELP u. G. W. BRÜMMER:	157

UNGER, H.-J. u. D.PRINZ:	Dioxine und Furane in straßennahen Böden Baden-Württembergs	161
WEIL, Heike u. K.HABERER:	Untersuchungen zum Transportverhalten von Simazin, Atrazin und Iso-Chloridazon im gesättigten Bodenbereich	165
ZUCHA, U., U.BÖTTCHER- LEUSCHNER, T.HECK u. K.HABERER	Das Verhalten einiger PBSM im ungesättigten Bereich eines Auen-Rigosols	169

**Referate**

**Vortrags- und Diskussionsveranstaltung AG BODENSCHUTZ**

**am**

**20. Februar 1991**

**in**

**GIESSEN**

## Vorwort

Die Vortrags- und Diskussionsveranstaltung der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft (AG Bodenschutz) am 20. Februar 1991 in Gießen hatte zum Ziel, eine breite Öffentlichkeit über die Schadstoffbelastung von Böden zu informieren. Dabei sollten vor allem auch diejenigen Belastungen behandelt werden, die als diffuse Belastungen von Böden und Landschaften in der öffentlichen Diskussion noch immer zu wenig Beachtung finden.

Die Tagung wandte sich vor allem an Verwaltungsinstitutionen von Bund, Ländern, Landkreisen und Kommunen, an Presse und Bildungseinrichtungen, an Planungsbüros, Fachverbände und Industrie, aber auch an jeden interessierten Bürger.

Informiert werden sollte über die biologischen, physikalischen und chemischen Zusammenhänge bei Umsatz und Transport von Schadstoffen in Böden, über das Ausmaß von Belastungen und über sich daraus ergebende Konsequenzen.

Dem Vortragsteil der Veranstaltung, dessen Fachreferate hier teilweise stark gekürzt - abgedruckt werden, schloß sich eine Podiumsrunde an, bei der von Dr. A. Thormann (Hess. Umweltministerium), Dr. K. Lenz (Verband der Chemischen Industrie), Dr. F. H. Meckel (Rechtsexperte aus dem Unternehmensbereich), Prof. Dr. G. Miehlisch (Bodenkundler), P. Förster (Landwirt), Prof. Dr. W. Becker (Zentrum für Philosophie der Univ. Gießen) und T. Wolff (Hess. Rundfunk) unter der Leitung von Prof. Dr. H. Kuntze (DBG) die Schadstoffproblematik aus den verschiedensten Gesichtswinkeln heraus diskutiert wurde.

Die große Zahl der Teilnehmer und die Reaktionen auf die Veranstaltung in Presse, Hörfunk und Fernsehen bestätigen den Bedarf der Öffentlichkeit an solchen Informationen und regen zur Intensivierung der Öffentlichkeitsarbeit der DBG an. Der in der DBG versammelte Sachverstand ist für ein breites Publikum so attraktiv, daß weitere Veranstaltungen dieser oder ähnlicher Art wünschenswert erscheinen.

Die Organisatoren bedanken sich bei allen Mitwirkenden für ihr erfolgreiches Bemühen um das Gelingen der Veranstaltung und bei der Justus-Liebig-Universität Gießen und deren Präsidenten, Prof. Dr. H. Bauer, für die gastliche Aufnahme.

G. Benckiser, W. Eckelmann, K. Mollenhauer,  
U. Müller-Wegener, K. Prade



Böden als Produktions- und Lebensräume

von

H. Kuntze, Bremen\*

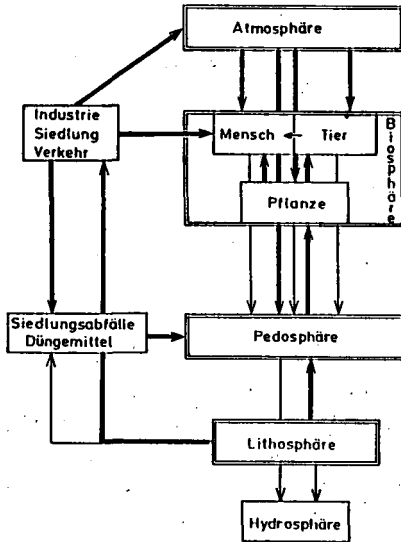
1. Die zentrale Stellung des Bodens im Umweltschutz

Die Bodenkundliche Gesellschaft, ein fachlicher Zusammenschluß von z.Zt. 1.700 Experten der Bodenkunde in Forschung und Lehre (77%), Verwaltung und Beratung (10%) und freiberuflich Tätigen (13%) hat nicht nur den satzungsgemäßen Auftrag jeder Fachgesellschaft des von Sachzwängen freien unmittelbaren Erfahrungsaustauschs und methodischer Abstimmung, sondern auch die gesellschaftliche Pflicht der Information der breiteren Öffentlichkeit. Seit Veröffentlichung der Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung 1985 ist eine öffentliche Diskussion um den Bodenschutz ausgelöst worden. Für die Bodenkunde ist das Thema "Bodenerhaltung" eine in Teilgebieten alte Aufgabe. Diese hat dem Umweltschutz, neben Gewässerschutz, Naturschutz und Immissionsschutz eine neue, größere Dimension gegeben. Böden haben nämlich in der Ökosphäre eine zentrale Stellung als Durchdringungskomplex von Atmosphäre, Hydrosphäre, Lithosphäre, Biosphäre und Anthroposphäre (s.Abb.1). Mit dieser Veranstaltung treten wir vor die Öffentlichkeit mit dem Ziel der Objektivierung, also einer am Boden ausgerichteten Diskussion.

---

\*Niedersächsisches Landesamt für Bodenforschung, Bodentechnologisches Institut, Friedrich-Mißler-Str. 46/50,  
2800 Bremen 1

**Abb.1:** Die zentrale Stellung der Pedosphäre in der Ökosphäre



Aus der negativen Erfahrung über das Entstehen und Beseitigen von Altlasten hat der Veranstalter sich zum Ziel gesetzt, vor allem die großflächigen, diffusen Schadstoffeinträge mit Gefahren ihrer Anreicherung im Boden aufzuzeigen. Schadstoffe im Boden sind solche Stoffe, die mit Überschreiten kritischer Schwellen, da im Boden akkumuliert und nicht abbaubar, Bodenfunktionen nachhaltig stören, in Gewässer und in die Nahrungskette gelangen und die Biotopvielfalt verringern.

## 2. Zur Vielfalt der Böden und ihrer Nutzung

Böden unterliegen vielfältigen Nutzungsansprüchen, die man nach Tab. 1 den Bereichen sozioökonomischer, ökologischer und immaterieller Funktionen zuordnen kann. Die wichtigsten Bereiche werden - durch hohe Flächenansprüche ausgewiesen - von der Agrarwirtschaft, Rohstoffwirtschaft und diese überlagernd mit den biotischen und abiotischen ökologischen Funktionen unseres Lebensraumes beansprucht. Die Summierung

der einzelnen Flächenansprüche auf 225% zeigt Mehrfachfunktionen der gleichen Bodenfläche und damit starke Nutzungskonkurrenzen. So dienen landwirtschaftlich genutzte Flächen mit Einsatz von Agrochemikalien gleichzeitig als Filter bei der Grundwasserneubildung. Sie werden zunehmend zur Entsorgung von Siedlungsabfällen beansprucht. Der primär der Rohstoffversorgung dienende Wald hat wichtige Funktionen in der Erholungslandschaft. Die mit den Funktionen Wohnen, Arbeiten und Verbinden mit Verkehrswegen teilweise versiegelte Siedlungslandschaft zerschneidet wertvolle Biotope und ist Emittent verschiedener Schadstoffe, die sich auf und in den offenen,vegetationstragenden Böden akkumulieren. Alle Nutzungsansprüche einer modernen Gesellschaft zeigen zunehmende Tendenz, die zu Lasten der landwirtschaftlichen Nutzung und ökologischer Funktionen gehen.

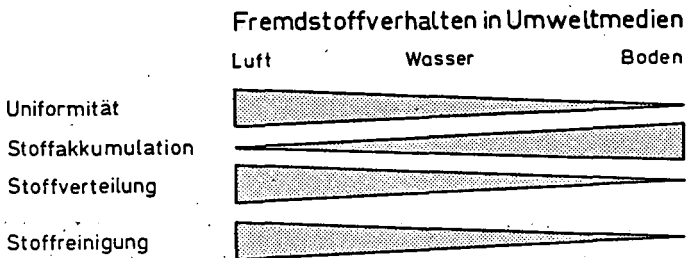
**Tab.1:** Multifunktionalität der Böden  
(BRD, 1989)

Funktion	Tendenz	Flächenanspruch (%)
<u>sozioökonomisch</u>		
Ernähren	-	48
Versorgen (Rohstoffe)	+	30
Entsorgen (Abfälle)	+	2
Wohnen	} (tw.versiegelt)	13
Arbeiten		
Verbinden		
<u>ökologisch</u>		
Filtern (WSG)	+	15
Lebensraum	-	85
<u>immateriell</u>		
Erholen	+	30
Erhalten (NSG)	+	2

Im agrarpedologischen Sinne werden Böden als Pflanzenstandorte in ihrer Funktion der Produktion von qualitativ hochwertiger pflanzlicher und tierischer Nahrungsmittel, d.h. nach ihrer Bodenfruchtbarkeit bewertet. Diese Bodenfruchtbarkeit hat mit der Intensität der landwirtschaftlichen Bodennutzung zunächst zugenommen, befindet sich inzwischen aber auf einem so hohen Niveau, daß Einflüsse von außen zu Gleichgewichtsstörungen führen können. Solche nachteiligen Einflüsse sind die Stres-

soren Großtechnik und Großflächenbewirtschaftung, durch Überdüngung gestörte Nährstoffkreisläufe und schädliche Immissionen durch Säurebildner und Gefahrstoffe. Durch Einträge von Schadstoffen kann die Bodenfruchtbarkeit vor allem dann nachhaltig geschädigt werden, wenn diese sich als persistent erweisen, dadurch im Boden anreichern und nicht durch Ab- oder Umbau immobilisiert bzw. transformiert werden können. Zu diesen Gefahrstoffen zählen vor allem die Schwermetalle und organische Xenobiotika. Da sich die Böden vor allem großflächig im Vergleich zu den beiden anderen Umweltmedien Luft und Wasser als sehr vielgestaltige Körper mit starker Neigung zur Anreicherung und verzögerten Weiterleitung von Schadstoffen erweisen, ist es äußerst schwierig, diese ohne Verluste anderer wichtiger Eigenschaften davon zu reinigen (s:Abb.2). Deshalb kommt dem prophylaktischen Bodenschutz, also dem Vorsorgeprinzip mehr Bedeutung zu als aufwendigen Sanierungen. Über Richt- und Grenzwerte des Bodens wird das jeweilige Gefährdungspotential von Schadstoffen bei Überschreiten natürlicher tolerierbarer Gehalte bzw. vor Erreichen kritischer Schwellen für die Nahrungskette und das Grundwasser einzugrenzen versucht. Dieser Schutz des Bodens für die Landwirtschaft wird in der öffentlichen Diskussion pauschaliert und vereinfacht.

Abb.2:



Im Gegensatz zu Wasser und Luft ist der Boden kein uniformes Umweltmedium. In Deutschland sind aus rund 65 verschiedenen Ausgangsgesteinen nach Verwitterung 33 verschiedene mineralische Bodenarten entstanden. In ihrer Krume reichern sich diese je nach klimatischer, hydrologischer und nutzungspezifischer Situation mit unterschiedlich großen Mengen an

‡ stabiler organischer Substanz (Humus) an. Wir unterscheiden bis hin zu den Moorböden 7 Humusgehaltsklassen und 12 morphologisch verschiedene Humusformen. Vor allem durch unterschiedliche Hydroregime und klimatische Einflüsse werden mit Versauerung, Entkalkung, Tonverlagerung, Ton- und Humuszerstörung die Böden in Ab- und Anreicherungshorizonte differenziert. Durch diese Bodenbildungsprozesse entstehen rund 70 durch charakteristische Horizontfolgen in der Tiefe differenzierte Bodentypen. In der Kombination von Ausgangsgesteinen, Bodenart, Humusgehalt und Bodentyp entstehen also recht unterschiedliche Bodenformen und damit Nutzungsmöglichkeiten wie aber auch Belastbarkeiten. Ebenso wie der Naturschützer auf die Vielzahl unterschiedlich bedrohter Tier- und Pflanzenarten in ihren verschiedenen Lebensgemeinschaften (Biozöosen) und Lebensräumen (Biotopen) verweist, wird entsprechender Sachverstand des Bodenkundlers über die Vergesellschaftung der Böden zu Kriterien für einen differenzierteren Standortsbezug im Bodenschutz erforderlich. Deshalb sprechen wir nicht von dem Boden als einem einheitlichen Medium neben Wasser und Luft, sondern besser vom Schutz der Böden. Neben den in Grenzwerten sich allenfalls ausdrückenden maximalen Gefährdungspotentialen sind deshalb weitere, die Mobilität von Schadstoffen im Boden bestimmende Faktoren, wie z.B. Bodenreaktion, Austauschkapazität, Redoxpotential und Wasserregime zu beachten.

### 3. Zur Stellung der Böden in Ökosystemen

Im ökologischen Sinne hat der Boden als Senke und Quelle von Schadstoffen über die Produktionsfunktionen im Interesse der Land- und Forstwirtschaft hinausgehende Leistungen als zentraler Teil von Ökosystemen zu erfüllen:

- als Lebensraum für Mikroorganismen, Boden, Tiere, Pflanzen, also Biozöosen, Biotopfunktionen im Naturschutz
- zur Umwandlung von Fremdstoffen, Transformationsfunktionen im Immissions- und Gewässerschutz
- zur Regelung von Stoffflüssen, z.B. im Nährstoff-, Wasser- und Wärmehaushalt Regelungsfunktionen
- mechanische, physiko-chemische und biologische Filter- und Pufferfunktionen im Gewässerschutz

- für spezielle Bereiche vorrangiger Gebiete ober- und unterirdische Rohstofffunktionen
- für Siedlung und Verkehr Baugrundfunktion
- in der Erd- und Kulturgeschichte Archivfunktion.

Der Boden ist in unserer Industriegesellschaft mit dicht besiedelten Kulturlandschaften ein stark beanspruchter Teil unserer Umwelt und deshalb als knappes Naturgut schonend seinen jeweilig optimalen Eigenschaften gemäß nur nachhaltig zu nutzen. Schäden in und am Boden und damit in seinen Auswirkungen auf die gesamte Umwelt werden wegen seiner Transformations-, Puffer- und Filterfunktion immer erst dann erkannt, wenn diese erschöpft sind. Deshalb hat man lange gemeint, man könne vieles sprichwörtlich "in den Dreck treten".

Falsche Nutzung des Bodens kann durch damit verursachte Verdichtung bei unzeitgemäßer und zu häufiger Befahrung mit schweren Maschinen, damit ausgelöstem Wasserstau und Erosion, forcierten Abbau von organischer Substanz durch Grünlandumbruch nach Entwässerung, damit Mobilisierung von Bodenstickstoff, nicht bedarfsgerechtem Einsatz von Agrochemikalien die o.g. Funktionen nachhaltig stören. In solchen Fällen wird der Schutz des Bodens vor der Landwirtschaft deutlich. Standortgemäße Bodennutzung ist daher geboten. Dieses ist Aufgabe einer bodenkundlichen Beratung. Spätestens dann, wenn es zum Erlaß eines Bodenschutzgesetzes kommt, wird man Bodenkundler zur Überwachung der gesetzlichen Auflagen benötigen. Z.Zt. werden durch 29 Gesetze unmittelbar und mittelbar immer nur Teilbereiche des Bodenschutzes angesprochen und durch Landschaftspflege - Naturschutz - und Wasserbehörden, also nicht unbedingt bodenkundlich ausgebildete Fachkräfte, gelenkt. Aufgabe der Veranstaltung ist es damit auch, die einschlägigen Verwaltungen auf das entsprechend ausgebildete Fachpersonal und den inzwischen erreichten Erfahrungsstand zu verweisen.

## Fremdstoffverhalten in Umweltmedien

Luft

Wasser

Boden

Uniformität



Stoffakkumulation



Stoffverteilung



Stoffreinigung



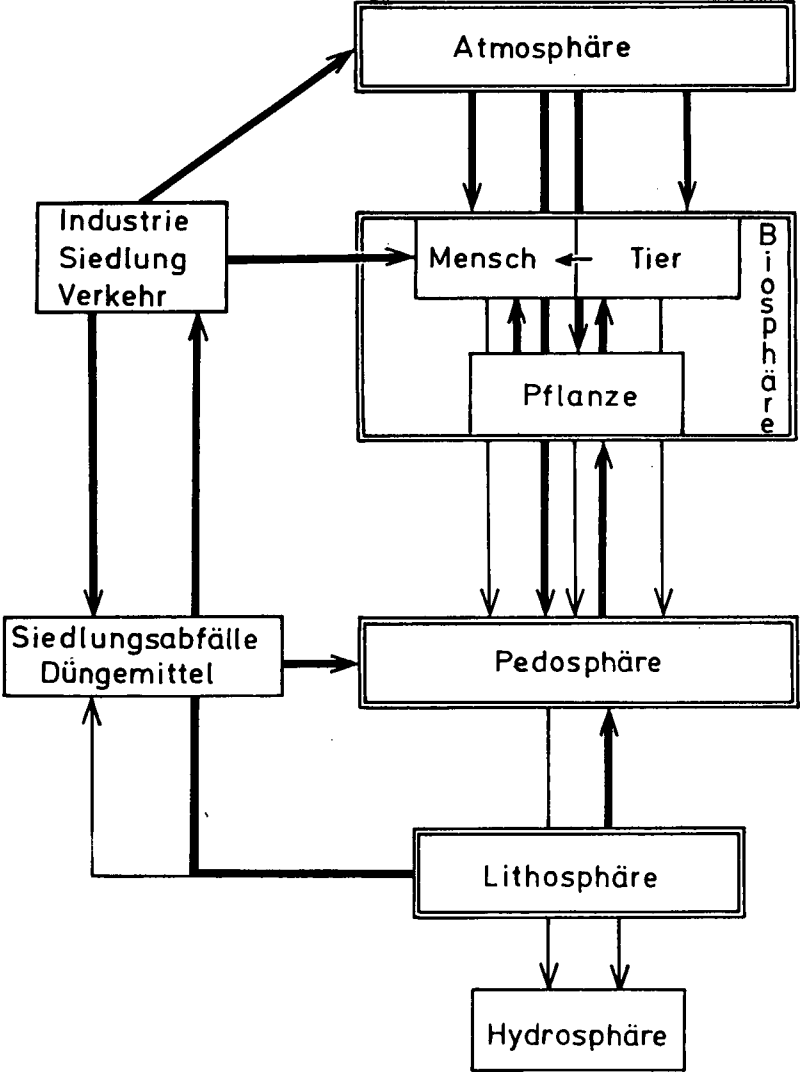
Multifunktionalität der Böden

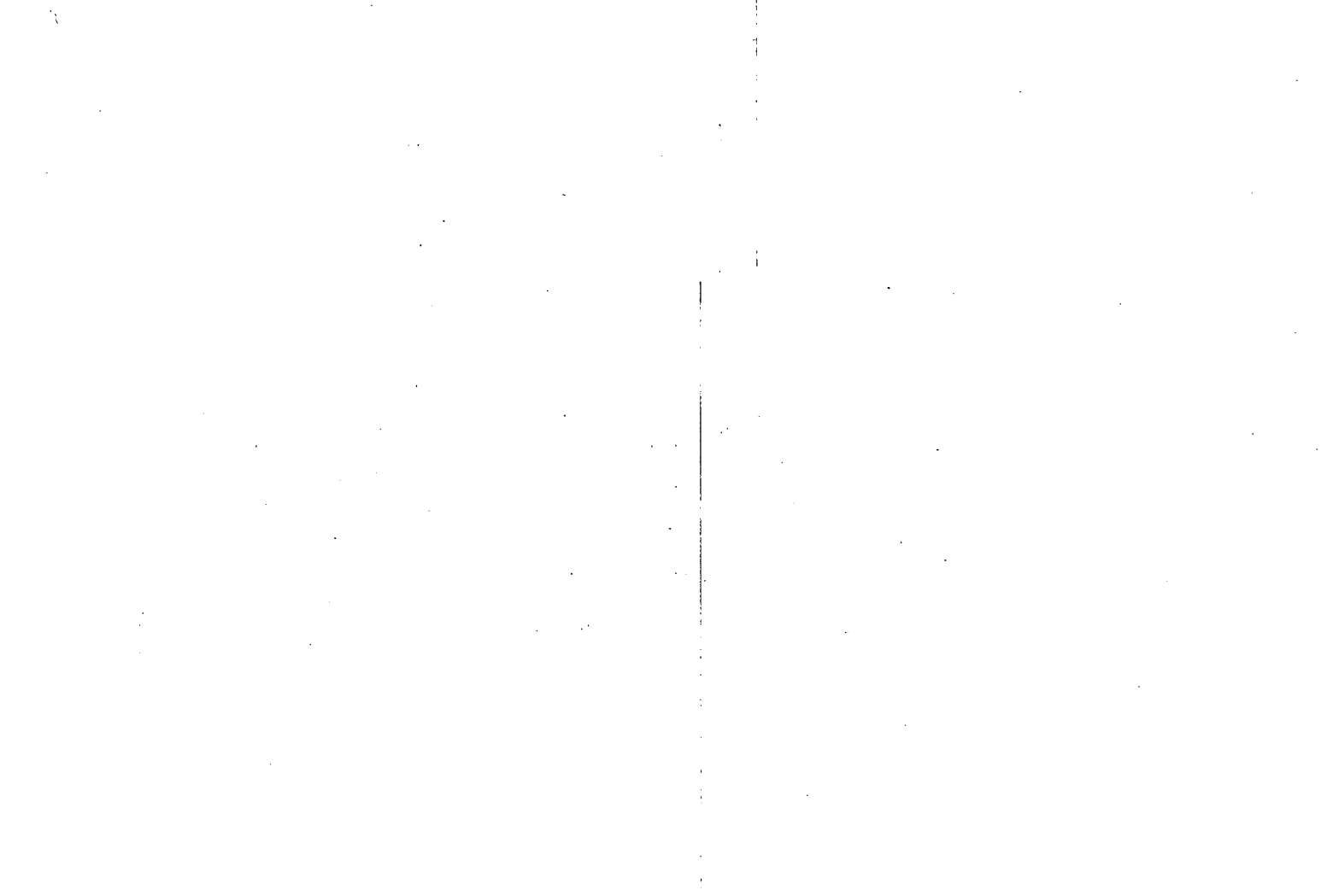
(BRD, 1989)

Funktion	Tendenz	Flächenanspruch (%)	
<u>sozioökonomisch</u>			
Ernähren	-	48	
Versorgen (Rohstoffe)	+	30	
Entsorgen (Abfälle)	+	2	
Wohnen	}	13	
Arbeiten (tw.versiegelt)			+
Verbinden			
<u>ökologisch</u>			
Filtern (WSG)	+	15	
Lebensraum	-	85	
<u>immateriell</u>			
Erholen	+	30	
Erhalten (NSG)	+	2	



Die zentrale Stellung der Pedosphäre in der Ökosphäre





## Mikrobiologische und chemisch-physikalische Wechselwirkungen beim Abbau organischer Schadstoffe in Böden

von

OTTOW, J.C.G.\*)

### Einleitung

Ob organische Schadstoffe in Böden eine Erblast für die Zukunft bedeuten, hängt sehr stark von den substanzbedingten chemisch-physikalischen Eigenschaften (molekularer Rekalzitranz) und von den Bodeneigenschaften und -bedingungen ab. Die Erfassung kontaminierter Standorte in Deutschland steht noch am Anfang. Zwischenergebnisse (BMFT, 1986) deuten jedoch darauf hin, daß mindestens 3500 Verdachtsstandorte und ca. 5400 sanierungsbedürftige Altlasten allein in der ehemaligen Bundesrepublik vorliegen mit einem geschätzten Sanierungsvolumen von 3 bis 20 Milliarden DM. Zur Sanierung der kontaminierten Standorte befinden sich inzwischen viele Verfahren in Entwicklung und Erprobung. Mikrobiologische Dekontaminationsverfahren sind deshalb so attraktiv, weil eine weitgehende Beseitigung durch Abbauprozesse möglich erscheint. Inwieweit lassen sich die so sehr verschiedenen organischen Fremdstoffe abbauen und von welchen Faktoren hängen die Geschwindigkeit und das Ausmaß der Umwandlungen ab?

### Persistenzmerkmale natürlicher und xenobiotischer Verbindungen

Die Persistenz (= Zeit erforderlich für einen "Schwund" von mindestens 90 %) einer organischen Verbindung ist keine absolute, sondern eine variable Größe. Unter den substanzbedingten Eigenschaften ist zunächst von großer Bedeutung, ob die Verbindung natürlichen oder xenobiotischen Charakters ist. Als Xenobiotika werden alle der Natur fremden Substanzen verstanden. Sie sind überwiegend anthropogenen Ursprungs. Chemisch synthetisierte Stoffe oder Molekülbausteine sind jedoch nicht automatisch als Xenobiotika zu verstehen. Zwischen natürlichen (biochemisch synthetisierten) und xenobiotischen organischen Substanzen (einschließlich ihrer Bausteine, Transformationsprodukte und Metabolite) gibt es keine scharfen Grenzen, sondern zahlreiche Verbindungen mit intermediärem Charakter. Ob eine anthropogene synthetisierte Verbindung als xenobiotisch zu bezeichnen ist, läßt sich vor allem aus ihrer relativen Persistenz ableiten. Je ausgeprägter die molekulare Rekalzitranz gegenüber mikrobiologischen und/oder chemisch-physikalischen Umwandlungen unter den verschiedensten (Extrem-) Zuständen von Böden und Gewässern ist, desto länger wird die Persistenz sein, und um so deutlicher ist meist der xenobiotische Charakter. Eine Verbindung wird stets dann zu einem Xenobiotikum, wenn die im Laufe der Evolution erworbene Omnipotenz (Unfehlbarkeit der katabolisch-physiologischen Leistungen) der Bodenmikroflora als Folge einer fehlenden oder unzureichenden Induktion und Anpassung unterbleibt. Ursache dieses Versagens sind die unphysiologischen Bindungen und/oder Bausteine im betreffenden Molekül (Tabelle 1). Neben unphysiologischen Merkmalen bestehen auch natürliche Persistenzfaktoren, die aufgrund des relativ hohen Energiebedarfs, des Einsatzes bestimmter Enzyme und/oder der herrschenden Bedingungen zur relativen Persistenz beitragen können. Weil die Mikroflora durch Anpassung der in Frage kommenden Enzyme und durch Anreicherung (Vermehrung) der entsprechenden Mikroorganismen (sowohl Bakterien als auch Hefen und Pilze) im Laufe der Zeit zumindest zur Teilumwandlung der Verbindung in der Lage ist, kann auch bei xenobiotischen Substanzen kaum von einer absoluten Persistenz (wie bei Schwermetallen) gesprochen werden. Trotz der hohen Anzahl und Verschiedenheit an Umweltchemikalien

---

+ )Institut für Mikrobiologie und Landeskultur, Senckenbergstr. 3, 6300 Giessen

hat sich das absolute Versagen der Bodenmikroflora als vergleichsweise gering erwiesen (Ottow, 1982, 1990).

**Tab. 1: Übersicht der wichtigsten chemisch-physikalischen Substanzeigenschaften (molekulare Rekalzitranz) als Persistenzfaktoren**

a) Natürliche Eigenschaften

- Molekülgröße und Löslichkeit (Polarität)
- Benzol- oder Pyridin-Kerne (vor allem wenn polycyclisch)



- dreifach substituierte N-Bindungen ( $R - \overset{R}{\underset{|}{N}} - R$ )



- quartäre C-Atome ( $R - \overset{R}{\underset{|}{C}} - R$ )



- Etherbrücken  $R - O - R$

b) Art, Anzahl und Anordnung der unphysiologischen (anthropogenen) Bindungen und Strukturen

- C-Cl und/oder C-SO<sub>2</sub>H-Gruppen (besonders bei mehrfacher Substitution)
- zwei- und mehrfach chlosubstituierte, aliphatische Verbindungen, aromatische „Kerne“ und cyclische Verbindungen
- Chlosubstituenten am Benzolkern in ortho- oder meta-Stellung, je nach Art des ersten Substituenten

c) Kombination von a) und/oder b)

Umwandlungskinetik metabolischer und co-metabolischer Prozesse

Wesentliche Informationen über Abbauverlauf und Persistenz einer Substanz lassen sich der Abbaukinetik (Abbildung 1 und 2) entnehmen. Die überwiegende Mehrzahl an organischen Umweltchemikalien mit natürlichen und/oder xenobiotischen Eigenschaften unterliegt in Böden und Sedimenten direkten und indirekten biochemischen Umwandlungsprozessen, die unter konstanten Bedingungen (wie Temperatur, Feuchtigkeit, pO<sub>2</sub>) annähernd einer Exponentialfunktion

$$C_t = C_0 \cdot e^{-kt}$$

folgen (Hurle und Walker, 1980; Ottow, 1982). In der obigen Gleichung ist C<sub>0</sub> die Anfangskonzentration (g/g trockenen Bodens), C<sub>t</sub> die Konzentration nach der Zeit t und k die Mineralisations- oder Umwandlungsrate (Abbildung 1 und 2). Der Abbauverlauf nimmt die Form einer Geraden an, wenn log C gegen die Zeit ausgesetzt wird (Reaktion erster Ordnung).

Wird die Verbindung metabolisch verwertet (als C-, N- oder P-Quelle und als Energielieferant), so setzt die Mineralisation in der Regel erst nach einer Latenzzeit (Zeit erforderlich für Induktion und Synthese der erforderlichen Enzyme) ein und verläuft dann vielfach (aber nicht immer) unabhängig von der Anfangskonzentration. Metabolisch mineralisierbare Verbindungen setzen die Induktion und Bildung von substanzspezifischen Enzymen in einem (meist relativ geringen) Teil der Bodenflora voraus. Setzt die Konzentrationsabnahme (langsam) ohne Latenzzeit (Lag Phase) ein, so handelt es sich wahrscheinlich um co-metabolische und/oder chemisch-physikalische Transformationen (= Teilumwandlungen). Aus der Steilheit der Geraden (Abbildung 1 und 2) läßt sich die Mineralisations- oder Transformationsrate k ermitteln. Je flacher der Verlauf der Geraden,

um so schwächer sind die substanz- und standortbedingten Mineralisations- bzw. Transformationsprozesse und um so persistenter ist die Verbindung unter den herrschenden Bedingungen. Die graphische Darstellung der Abbaukinetik ist von großer praktischer Hilfe, weil damit verschiedene Substanzen in unterschiedlichen Böden und variierten Bedingungen (wie Gehalt an organischer Substanz,  $pO_2$ , pH, Wassergehalt, Temperatur) vergleichend bewertet werden können. Die im Labor unter definierten Bedingungen ermittelten  $k$ -Werte stimmen nicht vollständig mit den Ergebnissen von in situ Versuchen und Messungen überein, weil in den letztgenannten Experimenten zwangsläufig variable Bedingungen herrschen. Xenobiotische Verbindungen und Metabolite mit xenobiotischen Eigenschaften werden meist co-metabolisch umgewandelt, weil die Induktion der erforderlichen Enzyme ganz oder teilweise als Folge der unphysiologischen Gruppen (C-Cl, C-SO<sub>3</sub>H und z.T. auch C-NO<sub>2</sub>) unterbleibt (Tab. 1). Die Transformationsrate xenobiotischer Verbindungen ist in der Regel abhängig von der physiologisch wirksamen Konzentration in der Bodenlösung und von der allgemeinen mikrobiologischen Aktivität des betreffenden Standortes. Die Persistenz xenobiotischer Verbindungen ist infolgedessen deutlich bodenbedingt. Meist führen co-metabolische Umwandlungen lediglich zu Teilveränderungen am Molekül, wobei häufig relativ persistente "dead end"-Metabolite entstehen können (Leisinger et al., 1981; Bartles et al., 1984; Cook et al., 1988). Aufgrund einer allmählichen Anpassung bestimmter Mikroorganismen können Xenobiotika rascher und schließlich auch metabolisch umgesetzt werden.

Metabolischer Abbau  
= Mineralisation

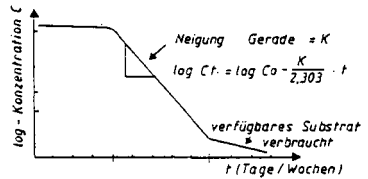
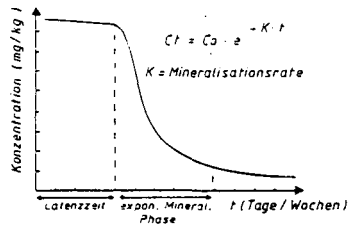


Abb. 1. Schematische Darstellung der exponentiellen Mineralisation von metabolisch verwertbaren Verbindungen. Aus einer semi-logarithmischen Darstellung läßt sich die Mineralisationsrate  $k$  ermitteln. Der metabolische Abbau kennzeichnet sich durch eine Latenzzeit und die Verwertung des Substrates als C-, N- und Energiequelle.

### Natürliche und unphysiologische Persistenzfaktoren

Relativ persistente Verbindungen finden sich nicht nur unter Xenobiotika, sondern auch bei zahlreichen natürlichen oder naturnahen Substanzen. Zu den Eigenschaften, welche die Mineralisierbarkeit eines natürlichen Substrats signifikant herabsetzen können, gehören Molekülgröße (und Löslichkeit als Folge von Polymerisations- und Polykondensationsvorgängen). Etherbrücken, quartäre C-Atome, dreifach substituierte N-Bindungen, Phenyl- oder Pyridinkörper und langkettige (hydrophobe) Kohlenwasserstoffe (Alexander, 1973; Ottow, 1982; Leisinger, 1983; Müller und Lingens, 1986; Bedard und Haberl, 1990). Mineralische Öle, aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe und polycyclisch-aromatische Verbindungen sind im Prinzip mit O<sub>2</sub> gut mineralisierbar, doch die sehr geringe Benetzbarkeit (hydrophob) und folglich geringe Angriffsfläche sind Ursachen der relativen Persistenz. Mit abnehmender Tröpfchengröße (und zunehmender Angriffsfläche durch Emulsionsbildung) kann sich die relative Persistenz verringern, wird jedoch verzögert, wenn die Verbindungen durch Chlor- und/oder Sulfon-Substituenten zunehmend xenobiotischen Charakter erhalten. Entscheidend für die Persistenz ist das Vorkommen von unphysiologischen Bindungen (C-SO<sub>3</sub>H, C-Cl, C-F) am Molekül. Mehrfache Substitutionen erhöhen die Persistenz erheblich (Alexander, 1973; Chatterjee et al., 1982; Springer und Rast, 1988). Im allgemeinen erhöhen Sulfongruppen (etwa in Ligninsulfonaten der holzverarbeitenden Industrie oder in sulfonierten Naphthalinen sowie in Naphthol- und Naphthylaminsulfonsäuren als Emulgatoren oder Bausteine für Azofarbstoffe) die Persistenz mehr als Chlorsubstituenten, und zwar relativ unabhängig von

der Position. Hingegen wirken sich Chlorsubstituenten an verschiedenen Aromaten (wie Phenolen, Benzoaten) in ortho- oder meta-Stellung deutlich ungünstiger aus als in einer para-Stellung (Alexander, 1973; Leisinger, 1983; Müller und Lingsen, 1986; Reineke, 1989). Heute sind zahlreiche chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe (CKWs als Reinigungs- und Lösungsmittel) sowie organo-chlorierte cyclische und aromatische Pestizide (wie Gamma-Hexachlorcyclohexan, Gamma-Hexachlorbenzol, Pentachlorphenol, DDT), Weichmacher, chlorierte Diphenylether, Isolier- und Hydraulikflüssigkeiten (polychlorierte Biphenyle, meist mit 3 oder 5 Chlorsubstituenten pro Phenylkörper), synthetische Polymere ("Kunststoffe") und Emulgatoren (sulfonierte Naphthaline) in unsere Umwelt geraten (durch Versickerung, Altlasten, Deponien, Abwässer, lokale Industrien) und bedürfen einer in situ-Sanierung. Bereits bei der Mineralisation von Pflanzenresten (mit dreidimensional vernetzten Ligninbausteinen) reichen sich im Laufe der Zersetzung polycyclische aromatische Verbindungen (Humuskörper) in Böden an (Ottow, 1978), weil die Verwertung aromatischer "Kerne" stets mit O<sub>2</sub>, relativ viel Energie (ATP) und bestimmten Dioxygenasen via ganz bestimmte Schlüsselsubstanzen (Catechol, Protocatechu- und Gentsinsäure) verläuft (Müller und Lingsen, 1986; Reineke, 1989; Middeldorp et al., 1990). Chlorsubstituierte oder sulfonierte aromatische Verbindungen werden aufgrund von sterischen und elektrochemischen Effekten für Dioxygenasen mit begrenzter Substratspezifität schwerer angreifbar und wesentlich in ihrem Katabolismus verlangsamt. Gelingt es jedoch, die Aromatizität durch Ringöffnung aufzuheben, verläuft die Halogenidabspaltung (Dechlorierung) der aliphatischen Metabolite wesentlich leichter und kann zur vollständigen Mineralisation führen (Müller und Lingsen, 1986; Nörtemann und Knackmuss, 1988). Die Fähigkeit zum Aromaten-Metabolismus ist weitgehend plasmid-kodiert und bisher vor allem bei Vertretern der Gattungen *Pseudomonas*, *Acinetobacter*, *Flavobacterium* und *Arthrobacter* verbreitet. Aber auch Pilze und Hefen (Eukaryoten) besitzen häufig die erforderlichen Enzyme.

Co - metabolischer Abbau  
= Transformation

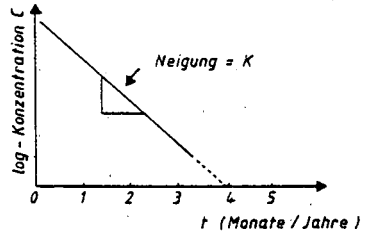
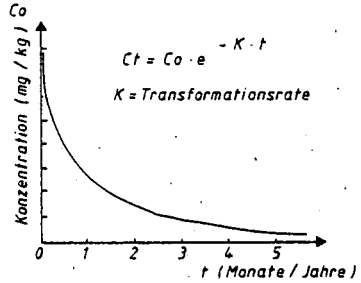


Abb. 2. Schematische Darstellung des exponentiellen cometabolischen Abbaus. Auch die Transformationsrate  $k$  läßt sich aus einer semi-logarithmischen Darstellung ableiten. Die Transformation setzt allmählich ohne Latenzzeit ein und ist im wesentlichen abhängig von der allgemeinen mikrobiellen Aktivität und der verfügbaren Konzentration der betreffenden Verbindung in der Bodenlösung. Alle Maßnahmen, welche die allgemeine mikrobiologische Tätigkeit erhöhen, verstärken auch den co-metabolischen Abbau.

Einfluß von Bodeneigenschaften und -bedingungen auf die relative Persistenz

Die Erfahrung lehrt, daß die Mineralisations- bzw. Transformationsrate  $k$  einer organischen Verbindung in Böden im allgemeinen mit der Temperatur, dem pH-Wert (Optimum bei etwa 7) und dem Wassergehalt der Mittelporen ansteigt, wenngleich es hinsichtlich des pH-Wertes auch eine Reihe von Ausnahmen gibt (Hurle und Walker, 1980). Die Rolle der organischen Substanz ist verschieden, je nachdem sie zur Erhöhung der allgemeinen mikrobiologischen Aktivität (als Nährhumus) oder als unspezifischer multipler Sorbent (Dauerhumus) funktioniert (vgl. dazu Führ, in diesem Band). Zu den anderen Faktoren, die die relative Persistenz organischer Schadstoffe beeinflussen können, gehören

- die Adaption der Mikroflora als Folge wiederholter Anwendungen der gleichen oder strukturanalogen Substanzen
- Bodenbearbeitung und Düngung  
pO<sub>2</sub> Wassersättigung und Redoxpotential
- Naß/Trockenwechsel

### Adaptation

Durch wiederholte Anwendung der gleichen oder strukturanalogen Verbindung läßt sich erfahrungsgemäß die Latenzzeit und somit auch die Persistenz metabolisch umsetzbarer Verbindungen wesentlich verkürzen (Hurle und Walker, 1980; Ottow, 1982, 1990). Mit zunehmendem xenobiotischen Charakter verringert sich jedoch dieses Phänomen, weil es nicht oder nur verzögert zur Induktion der Mikroflora kommt. Erst die Anpassung und Anreicherung allmählich angepaßter Mikroorganismen an xenobiotische Substrate kann Ursache einer Persistenzverkürzung werden, weil sich eine Veränderung vom co-metabolischen zum metabolischen Abbau vollzogen hat. Voraussetzung ist jedoch eine langsame Anpassung bestimmter Mikroorganismen als Folge einer permanenten Anwesenheit der xenobiotischen Substanzen (wie aliphatische und/oder aromatische Chlorkohlenwasserstoffe) unter spezifischen, geeigneten Bedingungen (in Altlasten, Unterbodenkontamination oder in wassergesättigten Sedimenten oder Reisböden). Unter den gegebenen Bedingungen reichern sich ganz bestimmte Mikroorganismen mit der Fähigkeit zur Spaltung der unphysiologischen Chlorkohlenstoffbindung an, sogar über verschiedene Wege (Cook et al., 1988; Hale et al., 1990). Häufig wird Chlor durch Hydrierung reduktiv entfernt. Andererseits besteht die Möglichkeit, Chlor im Zuge der Dehydrohalogenierung zusammen mit Wasserstoff zu eliminieren. Dabei wird Chlor von einer Hydroxylgruppe im Zuge der Hydrolyse ersetzt. Schließlich ist auch eine oxidative Dehalogenierung unter Einbau von O<sub>2</sub> nachgewiesen worden (Cook et al., 1988).

### Bodenbearbeitung und Düngung

Für die Persistenz der co-metabolisch abbaubaren Verbindungen sind alle jene Maßnahmen von großer Bedeutung, welche die allgemeine mikrobielle Aktivität erhöhen. Im Oberboden läßt sich dies durch (organische) Düngung, Pflügung, Eggen, Fräsen und Hacken erreichen. Diese Maßnahmen verbessern, meist vorübergehend, den Luft-Wasser-Wärme-Haushalt und folglich die Lebensbedingungen für die Mikroflora. Regelmäßige Bodenbearbeitung führt schließlich zur "Humuszehrung", primär als Folge der steten Zufuhr von O<sub>2</sub> (Ottow, 1978). In diesem Kontext sind auch jene Maßnahmen bei der in situ-Sanierung von Grundwasserleitern und Unterböden zu sehen, die verstärkt O<sub>2</sub> einleiten (Luft, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). Mineralische Dünger (vor allem P und N) führen sowohl im Ober- als auch im Unterboden meist zur Steigerung der mikrobiellen Aktivität und folglich zur Verkürzung der Persistenz. Von allen einfachen Maßnahmen wirkt sich das Unter- und Einbringen von frischer organischer Substanz (Gründüngung, Stroh mit Stickstoffausgleichsdüngung, Kompost) sehr positiv auf den Co-Metabolismus von Xenobiotika aus, weil solche Bewirtschaftungsmaßnahmen zu einer explosionsartigen Vermehrung der Biomasse und ihrer Aktivität führen (Kunc, 1975). Eine minimale Bodenbearbeitung (zero tillage) ist denkbar ungeeignet, wenn es darum geht, die Persistenz von Agrochemikalien (Herbiziden) zu verkürzen. Grundsätzlich darf gefolgert werden, daß alle Maßnahmen, welche die allgemeine mikrobielle Aktivität eines (Ober- und Unter-)Bodens verstärken, auch zum beschleunigten co-metabolischen Abbau von Xenobiotika beitragen (Ottow, 1982; Hoppenstedt et al., 1989; Hoppenstedt und Hanert, 1989; Riss et al., 1990).

### Sauerstoffversorgung, Wassersättigung und Naß/Trockenwechsel

Bei einer vollständigen Mineralisation von aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen und verwandten Verbindungen übernimmt O<sub>2</sub> nicht nur die Funktion als terminaler Wasserstoffakzeptor, sondern ist zudem für O<sub>2</sub>-einbauende Enzyme (Mono- und Dioxygenasen) unbedingt erforderlich. Als Sauerstoffspender für die Hydroxylierung

aromatischer "Kerne" ist Nitrat ungeeignet (Fabig et al., 1980; Benckiser und Ottow, 1982; Riss et al., 1988), wengleich auch positive Befunde vorliegen (Braun und Gibson, 1984). Untersuchungen mit (Ring-U)  $^{14}\text{C}$ -Benzoat und Nitrat als einzigem Wasserstoffakzeptor konnten weder in nitratangereicherten Mischkulturen noch mit einfachen oder kombinierten Reinkulturen (*Pseudomonas* sp., *Acinetobacter* sp.) eine Freisetzung von  $^{14}\text{CO}_2$  nachweisen (Fabig et al., 1980). Sehr geringe Mengen an  $\text{O}_2$  im System führen jedoch sofort zur Denitrifikation (Nitratatmung), weil der  $\text{O}_2$ -Einbau durch Dioxygenasen zur Ringspaltung und zu aliphatischen Metaboliten führt, welche sofort mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor im Zuge der Energiekonservierung (ATP) mineralisiert werden. Somit dürfte in manchen Experimenten eine scheinbare Verwertung von aromatischen Verbindungen mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor (Denitrifikation) stattgefunden haben. Auch aus ökologischen Überlegungen ist die Mineralisation von aromatischen Kernen mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor und reduktivem Stoffwechsel unwahrscheinlich, weil die Verwertung von Aromaten (z.B. Ligninbausteinen) im Zuge einer Zersetzung von organischen Pflanzenresten aufgrund ihres relativ hohen Energiebedarfs (ATP) erst dann einsetzt, wenn Nitrat bereits längst assimilatorisch und/oder dissimilatorisch verbraucht worden ist (Riss et al., 1988). Zudem hebt Nitrat das allgemeine Redoxpotential und verhindert so anaerobe reduktive Prozesse. Die oben genannte Grundsatzfrage ist für die Praxis der in situ-Sanierung von Unterbodenverunreinigungen mit aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen jedoch von sekundärer Bedeutung, weil vollständig anaerobe ( $\text{O}_2$ -freie) Verhältnisse im Unterboden kaum vorkommen. Dies gilt insbesondere dann, wenn Spülwasser in den Untergrund gepumpt wird (auch ohne Zusatz von Luft oder  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Mit dem Wasser gelangen stets geringe Mengen an  $\text{O}_2$  zusammen mit dem verabreichten Nitrat (bis zu 500 mg/l) zum Ort der Mineralisation (Battermann, 1987; Riss et al., 1988). Die beschleunigte Mineralisation der Kohlenwasserstoffe (Heizöl) in einem solchen Verfahren beruht möglicherweise darauf, daß die Mikroorganismen die geringen Mengen an  $\text{O}_2$  zur Hydroxylierung der aliphatischen und aromatischen Verbindungen verwenden, um die Metabolite anschließend mit Nitrat als Wasserstoffakzeptor zu denitrifizieren. Auch die Vorstellung, daß geringe Konzentrationen an  $\text{O}_2$  die Denitrifikation rasch reprimieren, läßt sich heute kaum noch aufrechterhalten (Ottow und Fabig, 1985). Im Gegenteil, bei intensiven Mineralisationsprozessen werden  $\text{O}_2$  und Nitrat sogar gleichzeitig als Wasserstoffakzeptoren eingesetzt.

Weil  $\text{O}_2$  unerlässlich ist für die Mineralisation von aromatischen Verbindungen, stellt sich die Frage nach dem Einfluß einer längeren Wassersättigung (wie in überfluteten Sedimenten) für die relative Persistenz solcher chlorierter Verbindungen und ihrer Metabolite. Zahlreiche Modell- und Felduntersuchungen haben gezeigt, daß eine Wassersättigung die Persistenz von (ein- oder mehrfach) chlorierten aromatischen Verbindungen wesentlich verkürzt (Sethunathan, 1989; Hale et al., 1990). Als Ursache kommt eine reduktive Dechlorierung in Frage, die insbesondere dann sehr intensiv verläuft, wenn das Redoxpotential des betreffenden Bodens als Folge intensiver mikrobieller Umsetzungen und Reduktionsprozesse nach einer organischen Düngung stark gesenkt worden ist (Munch und OTTOW, 1983). Als Folge des relativ hohen Elektropendruckes (angezeigt durch ein niedriges Redoxpotential und die Akkumulation von  $\text{Fe}^{2+}$ -Verbindungen) wird die zur Dechlorierung erforderliche hohe Aktivierungsenergie herabgesetzt und die reduktive Abspaltung von Cl erleichtert. Da für die Ringspaltung der aromatischen "Kerne" jedoch stets molekularer Sauerstoff erforderlich ist, verkürzt ein periodischer Wechsel von Wassersättigung und Austrocknen in hydromorphen Böden wesentlich die Persistenz chlorierter aromatischer Verbindungen, weil die co-metabolischen Dechlorierungen bei niedrigerem Eh von metabolischen aeroben Ringöffnungen gefolgt werden. Unter den mikrobiell reduzierten Bedingungen wird die reduktive Dehalogenierung (Cl dient vermutlich als Notelektronenakzeptor) der Haloalkane und -aromate erleichtert (Bouwer und McCarty, 1983), und die Ringspaltung dechlorierter aromatischer "Kerne" kann unter anschließend aeroben Verhältnissen durch Dioxygenasen stattfinden. Durch Zufuhr von organischem Material verfügt der Mensch über eine einfache Strategie, die co-metabolischen Umwandlungen organischer Fremdstoffe wesentlich zu beschleunigen, sowohl unter aeroben als auch wassergesättigten Bedingungen (Ottow, 1982, 1990).



Literatur

- Alexander, M.: *Biotechn. Bioengin.* 15, 611-647 (1973)
- Bartles, I., H.F. Knackmuss und W. Reineke: *Appl. Environm. Microbiol.* 47, 500-505 (1984)
- Battermann, G.: *VDI-Berichte* 628, 287-300 (1987)
- Bedard, D. und M.L. Haber: *Microb.Ecol.* 20, 87-102 (1990)
- Benckiser, G. und J.C.G. Ottow: *Appl. Environm. Microbiol.* 44, 555-558 (1982)
- Bouwer, E.J. und P.L. McCarty: *Appl. Environm. Microbiol.* 45, 1295-1299 (1983)
- Braun, K. und D.T. Gibson: *Appl. Environm. Microbiol.* 48, 102-107 (1984)
- Bundesministerium für Forschung und Technologie (Hrsg. Pressereferat, Bonn); *Sachstand Forschung Altlasten* 13 (1986)
- Chatterjee, D.K., J. Kilbane und A.M. Chakrabarty: *Appl. Environm. Microbiol.* 44, 514-516 (1982)
- Cook, A.M., R. Scholtz und T. Leisinger: *gwf Wasser/Abwasser* 129, 61-69 (1988)
- Fabig W., J.C.G. Ottow und F. Müller: *Europ. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 9, 133-135 (1980)
- Hale, D.H., J.E. Rogers und J. Wiegel: *Microb. Ecol.* 20, 185-196 (1990)
- Hoppenstedt, K., M. Kästner und H.H. Hanert: *gwf Wasser/Abwasser* 12, 697-705 (1989)
- Hoppenstedt, K. und H.H. Hanert: *gwf Wasser/Abwasser* 12, 706-711 (1989)
- Hurle, K. und A. Walker: *The persistence and its prediction.* In: R.J. Hance (Hrsg.): *Interactions between herbicides and the soil.* Academic Press, London - New York - Toronto - San Francisco 1980, S. 83-122
- Kunc, F.: *Zbl. Bakteriol. Parasitenk. Infektionskr. Hyg. Abt. 2* 130, 82-103 (1975)
- Leisinger, T.: *Experientia* 39, 1183-1191 (1983)
- Leisinger, T., A.M. Cook, R. Hütter und J. Nüesch (Hrsg.): *Microbial degradation of xenobiotics and recalcitrant compounds.* Academic Press, New York 1981, S. 189-195
- Middelcorp, P.J.M., M. Briglia und M.S. Salkinoja-Salonen: *Microb. Ecol.* 20, 123-139 (1990)
- Müller, R. und F. Lingens: *Angew. Chem.* 98, 778-787 (1986)
- Munch, J.C. und J.C.G. Ottow: *Ecol. Bull. (Stockholm)* 35, 383-394 (1983)
- Nörtemann, B. und H.J. Knackmuss: *gwf Wasser/Abwasser* 129, 75-81 (1988)
- Ottow, J.C.G.: *Naturwiss.* 65, 413-420 (1978)
- Ottow, J.C.G.: *Landwirtsch. Forsch.* 35, 238-256 (1982)
- Ottow, J.C.G.: *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 1, 7-13 (1990)
- Ottow, J.C.G. und W. Fabig: *Influence of oxygen aeration on denitrification and redox level in different bacterial batch cultures.* In: D.E. Caldwell, J.A. Brierley and C.L. Brierley (Hrsg.): *Planetary ecology.* Van Nostrand Reinhold Co., New York 1985, S. 427-440
- Reineke, W.: *Forum Mikrobiol.* 9, 402-411 (1989)
- Riss, A., I. Gerber, M. Kessler-Schmitt, H.U. Meisch und R. Schweisfurth: *gwf Wasser/Abwasser* 129, 32-40 (1988)
- Sethunathan, N.: *Biodegradation of pesticides in tropical rice ecosystems.* In: P. Bourdau, J.A. Haines, W. Klein und C.R. Krishna Murti (Hrsg.): *Ecotoxicology and climate.* John Wiley & Sons, London 1989, S. 247-255
- Springer, W. und H.G. Rast: *gwf Wasser/Abwasser* 129, 70-75 (1988)



**Stofftransporte in Böden**


von

FÜHR, F. \*)

Als Nebenprodukt der intensiven Forschungsanstrengungen zur Aufklärung der neuartigen Waldschäden werden seit 1985 auch umfangreiche Depositionsmessungen zum Eintrag anorganischer und organischer Stoffe aus der Luft in Böden vorgenommen. Dabei zeichnet sich ab, daß ein breites Spektrum von

Benzol und Toluol bis hin zu Vertretern der chlorierten Kohlenwasserstoffe gefunden werden. Genaue Daten jedoch über die Quantität der eingetragenen Stoffe liegen bisher nicht vor, so daß nur anhand der geschätzten Emissionsdaten Grob-schätzungen von bis zu 25 kg an organischen

Abb. 1: Der Eintrag von Pflanzenbehandlungsmitteln in das Agrarökosystem und deren weiteres Schicksal im Boden.

Umweltkompartimente		Wasser		Pflanzenschutzwirkstoffe	
Atmosphäre		Evaporation	Niederschlag ↓	Eintrag Applikation Abdrift	Verlust/Immobilisierung Photostabiler Kondensation
Oberirdische Pflanzenzone		Transpiration Evaporation	Niederschlag Tau/Kondensation Bewässerung ↓ Oberflächlicher Abfluß ↘	Spritzung Abdrift Kondensation	Pflanzenaufnahme Prozessabbau Abtrag durch Regen Verdampfen Oberflächenabfluß (Erosion)
Ungesättigte durchwurzelte Bodenschicht (Halbwasser/ Sickerwasser)		Evaporation	Perkolatation Wurzelaufnahme	Bodenapplikation Eintrag Eintrag durch Regen Translokation ↕ ↕ ↕	Abbau (chemisch, biologisch) Sorption, Fixierung Wurzelaufnahme Translokation ↕ ↕ ↕
Ungesättigte Bodenschicht (Sickerwasser/ Halbwasser)		Aufwärts	Lateral	Translokation ↕ ↕ ↕	Abbau (chemisch, biologisch) Sorption, Fixierung Translokation ↕ ↕ ↕
Gesättigte Bodenschicht (Grundwasser/ Stauwasser)		(Kapillarsaum)	Aufwärts	Lateral Abwärts	Translokation ↕ ↕ ↕

Verbindungen je Hektar und Jahr berechnet werden können.

Im Boden unterliegen nun diese Verbindungen intensiven Prozessen des Abbaus, der Mineralisierung, der Fixierung und Bindung, die entscheidend dafür sind, ob und in welchem Umfang eine Verlagerung in tiefere Bodenschichten und letztlich in das Grundwasser möglich werden. Diese Verlagerung ist abhängig von physikalisch-chemischen Parametern der organischen Verbindungen selbst, wird dann aber bestimmt von klimatischen Parametern wie Temperatur, Feuchte, Durchlüftung, bodeneigenen Parametern wie Textur, Tonmineralzusammensetzung und Huminstoffe, pH-Wert und Nährstoffsituation als auch von biologischen Parametern,

\*) Institut für Radioagronomie, KFA-Forschungszentrum Jülich GmbH

wie der mikrobiellen Biomasse, deren Artenzusammensetzung und schließlich auch von den pflanzlichen Rückständen als energieliefernde Quelle für die Tätigkeit der Mikroorganismen. Gerade die terrestrischen Ökosysteme zeichnen sich aus durch variable tägliche Temperatur- und Feuchtewechsel, hohe Gehalte an reaktiven Oberflächen sowie eine extreme Artenvielfalt und Populationschwankungen der Mikroorganismen, die in dem Nebeneinander der verschiedenen Mikrokompartimente zwar vorwiegend aeroben, zeitlich jedoch auch anaeroben Bedingungen ausgesetzt sind.

Erst wenn für eine Verbindung die Intensität dieses Abbaus, Mineralisierungs- und Fixierungs-/Bindungsprozesse bekannt ist, kann auch eine Information über die mögliche Verlagerung der Verbindung gewonnen werden. Dabei müssen parallel zur Erfassung dieser Größen auch - wie in Abb.1 dargestellt - die Wasserbewegung und die Prozesse, die diese beeinflussen speziell im Austausch zwischen Krumbereich und Unterboden intensiver erforscht werden. Dies wird anhand eines Lysimetermodells (Abb.2) aufgezeigt. Aus Ergebnissen mit ca. 50<sup>14</sup>C-markierten Pflanzenschutzwirkstoffen, die zum Teil über mehrere Vegetationsperioden hinweg in diesem Lysimetersystem verfolgt wurden, lässt sich ableiten: Nach ihrem Eintrag in Böden werden organische Verbindungen in der Regel durch mikrobielle biochemische und chemi-

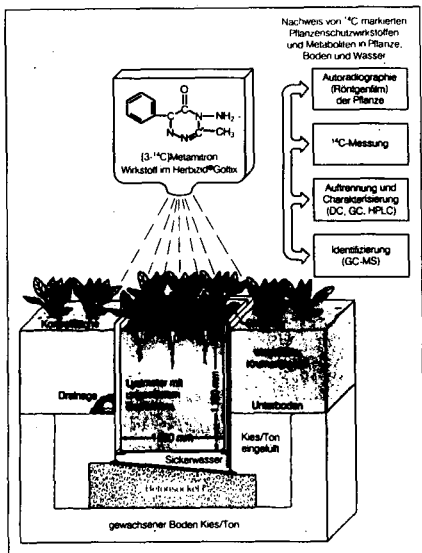
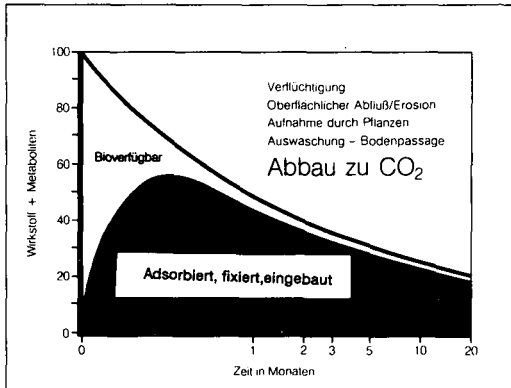


Abb. 2: Der Einsatz der <sup>14</sup>C-Markierung in praxisgerechten Lysimeterversuchen zur Aufnahme, Abbau und Verlagerung von Pflanzenschutzwirkstoffen. Querschnitt der Lysimeteranlage

sche Abbauprozesse bis in die Grundbausteine  $\text{CO}_2$  und Wasser zerlegt (Abb.3). Daneben werden Ausgangsverbindungen und durch Abbau veränderte organische Moleküle (Metabolite) vorwiegend in der organischen Masse des Bodens, dem Humus, chemisch gebunden oder durch Sorption an Ton- und Humusbestandteile angelagert. Diese Prozesse (Abbau, Sorption und Fixierung) bestimmen aber auch, ob und in welchem Umfange organische Fremdmoleküle und deren Metaboliten erneut in die Bodenlösung entlassen werden (Abb.3), so daß eine Verlagerung mit dem Bodenwasser aus dem Krumbereich in tiefere Bodenschichten bis in das Grundwasser möglich wird. Allerdings konkurrieren um die gelösten organischen Verbindungen sowohl Pflanzenwurzeln als auch Mikroorganismen, so daß stets als Folge einer Wurzelaufnahme oder durch fortschreitende Abbauprozesse und erneute Bindung an Bodenbestandteile mit einer weiteren Reduzierung der Rückstände in der Bodenlösung auf ihrem Weg in den Unterboden zu rechnen ist.

Der Verlagerungsprozeß im Boden selbst erfolgt einmal durch schnellen Massenfluß in Grobporen der Böden. Nach Auffüllung der maximalen Wasserhaltefähigkeit eines Bodens wird ein

Abb. 3: Die generelle Situation von organischen Stoffen im Boden



chromatographieähnlicher Transport beobachtet. Nach bisheriger Erkenntnis erfüllen die Böden sowohl ihre Filter- als auch Reinigungsfunktion, so daß die Verlagerung in den Untergrund, die für organische Verbindungen ein natürlicher Vorgang ist, in der Regel gering ist. Grundsätzlich ist jedoch nicht auszuschließen, daß organische Verbindungen bei entsprechender Stabilität und Löslichkeit aus dem Krumbereich auch bis in den Untergrund und das Grundwasser transloziert werden können. Für Pflanzenbehandlungsmittel hat die EG einen Grenzwert festgesetzt, der ab Oktober 1989 für die Bundesrepublik verbindlich ist. Dieser Grenzwert von 0,1 µg/l (Einzelwirkstoff) und 0,5 µg/l (Summe aller Wirkstoffe) ist für die deutsche Landwirtschaft Anlaß, den Einsatz der gezielt eingebrachten Pflanzenschutzwirkstoffe weiter zu optimieren, um den Eintrag in das Grundwasser in jedem Falle unter diesen Grenzwert zu drücken.

## SCHWERMETALLBELASTUNG VON BÖDEN

von

Brümmer, G.W.<sup>1</sup>, Hornburg, V.<sup>2</sup> und Hiller, D.A.<sup>3</sup>

### Schwermetallgehalte von Gesteinen und Böden

Schwermetalle stellen natürliche Bestandteile der Geosphäre dar und sind damit auch immer natürliche Bestandteile von Boden, Wasser, Luft und Organismen. In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Ausgangsgesteine können Böden geringe bis sehr hohe geogene (lithogene) Ausgangsgehalte an Schwermetallen aufweisen und damit auch durch natürliche Vorgänge belastet sein (Tab. 1). Vor allem in Böden aus ultrabasischen Gesteinen liegen meist hohe Gehalte an Cr und Ni in silicatischer Bindung vor. Auch Böden aus verschiedenen Schiefnern (Cu, Zn) und Kalksteinen (Cd) können in natürlicher Weise hohe Schwermetallgehalte aufweisen. Die geogen geprägten Verteilungsmuster der Schwermetalle in der Umwelt sind jedoch heute in beträchtlichem Maße durch anthropogene Emissionen und Depositionen überdeckt. So werden Schwermetalle für die Herstellung vieler technischer Produkte, die unseren hohen Lebensstandard bedingen, benötigt. Der Abbau von Erzlagerstätten, die weitere Verarbeitung der Erze und die allgemeine Verwendung von Schwermetallen im täglichen Leben haben zusammen mit der Verbrennung großer Mengen an fossilen Energieträgern (Kohle, Öl u.a.) und der Erzeugung großer Mengen an festen, flüssigen und gasförmigen Abfällen zu einer Umverteilung der Schwermetalle in der Geosphäre und Akkumulation in Böden geführt.

### Schwermetall-Einträge aus der Luft

Die in den letzten 10 Jahren gemessenen Schwermetall-Einträge aus der Luft betragen meist 0,4-2 kg/ha-a; in manchen Ballungsgebieten treten auch höhere Depositionen auf. Waldstandorte weisen infolge der Interception durch Blätter und Nadeln deutlich höhere Einträge als Freiflächen auf (Tab. 2). Mengenmäßig überwiegt die Deposition von Pb und Zn. Lokal kann auch die Deposition anderer Elemente von Bedeutung sein. In den letzten Jahren hat insgesamt eine deutliche Abnahme der Einträge aus der Luft stattgefunden.

<sup>1</sup> Institut für Bodenkunde der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, Nußallee 13, 5300 Bonn 1

<sup>2</sup> Geologisches Landesamt NRW, De-Greif-Str. 195, 4150 Krefeld

<sup>3</sup> Universität Gesamthochschule Essen, FB 9, Universitätsstr. 15, 4300 Essen

Tab. 1: Schwermetallgehalte (mg/kg) verschiedener Gesteine (Wedepohl, 1984) und anthropogen unbelasteter Böden (Scheffer/Schachtschabel, 1989)

Element	Ultra- bas. Gest.	Granit	Ton- stein	Löß	Böden
Arsen	1	1,5	10	-	1 - 15
Blei	1	32	22	25	2 - 60
Cadm.	0,05	0,09	0,13	0,3	0,1 - 0,5
Chrom	1600	12	90	30	5 - 100 (>800)
Kupfer	10	13	45	13	2 - 40
Nickel	2000	7	70	18	5 - 50 (>800)
Quecks.	0,02	0,03	0,45	0,02	0,02 - 0,5
Thall.	0,06	1,1	0,7	-	<0,5
Zink	50	50	95	45	10 - 80

Werte in Klammern: Gehalte für Böden aus ultrabasischen Gesteinen

Tab. 2: Schwermetalleinträge in Mitteleuropa (g/ha-a) (Scholl et al., 1985; Zöttl, 1985; UBA, 1986; Schultz, 1987; DVWK, 1988)

Element	insgesamt	Waldstandorte	
		Freiflächen- deposit.	Deposit. Baumbest.
Arsen	2 - 70	-	-
Blei	70 - 2400	84 - 158	130 - 389
Cadmium	1,5 - 35	1,6 - 2,7	3,0 - 6,0
Chrom	2 - 47	2,1 - 5,7	5 - 47
Kupfer	10 - 200	16 - 28	39 - 85
Nickel	5 - 150	5 - 11	17 - 30
Quecks.	0,2 - 7	-	-
Zink	100 - 6000	97 - 316	265 - 627

#### Schwermetallgehalte belasteter Böden

Bei den Stoffkreisläufen in der Ökosphäre stellen Land- wie auch Unterwasserböden Puffersysteme dar, die Schwermetalle zu binden und anzureichern vermögen. Infolge der relativ hohen Einträge auf Waldstandorten sind meist Schwermetallan-



reicherungen in der Humusaufgabe von Waldböden festzustellen. Hohe Gehalte an Pb (bis 500), Zn und Cu (über 100) sowie an Cd (über 3 mg/kg) wurden in Oh- und Ah-Horizonten gemessen. Weiter treten hochbelastete Böden vor allem in Gebieten mit Erzabbau, Erzverhüttung und Schwermetallverarbeitung auf. Pb- und Zn-Gehalte bis zu 5000 mg/kg und Cd-Gehalte bis über 100 mg/kg können dann in den Böden festgestellt werden. In manchen dieser Gebiete wurde seit der Römerzeit (Stolberg) bzw. seit dem Mittelalter (Mechernich, Harz) bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts Erzabbau betrieben.

Im Rahmen von rastermäßig durchgeführten Erhebungsuntersuchungen wurde in den verschiedenen Bundesländern das Ausmaß der Schwermetall-Belastung ermittelt. Dabei zeigte sich, daß auch Böden städtischer und industrieller Ballungsgebiete meist erhöhte Schwermetallgehalte aufweisen. Im Ruhrgebiet enthalten z.B. ca. 45% der Böden über 100 mg Pb/kg und ca. 35% über 300 mg Zn/kg Boden (Scholl et al., 1985). Vor allem Böden im Einflußbereich vielbefahrener Straßen sind meist deutlich mit Schwermetallen belastet (Tab. 3). Allerdings ist nach mehr als 10 m Entfernung der Schwermetalleintrag meist nur noch gering. Mit Hecken oder Büschen bepflanzte Seitenstreifen von Autobahnen und anderen Hauptverkehrsstraßen können dabei die seitliche Verfrachtung der Schwermetalle weiter vermindern.

Tab. 3: Zink-, Blei- und Cadmiumgehalte von Böden in Abhängigkeit von der Entfernung einer vielbefahrenen Autobahn (0-6 cm Tiefe, Autobahnkreuz Bonn; Brümmer und Welp, 1990)

Element	Entfernung vom Autobahnrand (m)				
	0,1	0,4	1,0	3,0	8,0
Zn	1060	1044	570	154	104
Pb	593	662	262	115	88
Cd	9,4	8,9	3,9	1,2	0,7

Auch Kleingärten in Ballungsgebieten weisen meist deutlich höhere Schwermetallgehalte auf als landwirtschaftliche Nutzflächen ländlicher Bereiche (Tab. 4). Ähnliche Befunde - wie die in Tab. 4 für Hessen aufgeführten Ergebnisse - wurden für viele Ballungsgebiete Deutschlands erhalten. Insgesamt werden die durch erhöhte Schwermetalleinträge potentiell gefährdeten Flächen nach dem Anteil der durch Ballungsgebiete, Siedlungen und Kfz-Verkehr beeinflussten Flächen auf ca. 1,75 Mio ha in den westdeutschen Ländern geschätzt (Kloke, 1972).

Tab. 4: Durchschnittliche Gehalte (mg/kg) verschiedener Elemente in Acker- und Stadtböden Hessens (Brüne 1986, 1988)

Element	Ackerböden	Stadtböden (Gärten)
Arsen	9	12
Blei	25	225 (145)
Cadmium	0,1	0,7 (0,4)
Chrom	39	51 ( 43)
Kupfer	18	88 ( 60)
Nickel	38	28 ( 25)
Quecksilber	0,09	0,6 (0,6)
Zink	66	324 (281)

Werte in Klammern: Mittelwerte nach Eliminierung von Extremwerten

#### Schwermetall-Grenz- und Richtwerte

Von den Eigenschaften der jeweiligen Böden hängt es u.a. in starkem Maße ab, ob Schwermetalle nach Aufnahme aus dem Boden in Pflanzen angereichert sowie nach Verlagerung mit dem Sickerwasser in das Grund- und Trinkwasser gelangen und damit in die Nahrungskette überführt werden. Einige Schwermetalle - wie Cu, Co, Mn, Zn u.a. - sind dabei für das Leben von Pflanzen, Tieren und Menschen unentbehrlich; für andere - wie Cd, Hg, Pb, Tl u.a. - ist bisher keine ernährungsphysiologische Funktion mit Sicherheit nachgewiesen worden. Allen Schwermetallen gemeinsam ist, daß sie im Überschuß toxisch auf Organismen wirken können. Dabei sind die Schwermetalle ohne ernährungsphysiologische Funktion als eigentliche Schadelemente anzusehen.

Zum Schutz der menschlichen Gesundheit und der Umwelt sind Schwermetall-Grenzwerte u.a. für Trinkwasser, Boden und Klärschlamm sowie Richtwerte für Nahrungsmittel festgelegt worden (Tab. 5). Das Ausmaß der Bodenbelastung kann - neben der Messung direkter toxischer Wirkungen auf Bodenflora, -fauna und höhere Pflanzen - durch über den Grenzwerten für Trinkwasser liegende Schwermetall-Gehalte im Sickerwasser der Böden und über den Richtwerten für Nahrungsmittel liegende Gehalte in Pflanzen ermittelt werden.

Tab. 5: Grenzwerte für Trinkwasser, Boden und Klärschlamm sowie Richtwerte für Getreidekorn und Kartoffel

Element	Trinkwasser mg/l	Getreidekorn mg/kg Frischm.	Kartoffel	Böden mg/kg Tr.S.	Klärschlamm
Blei	0,04	0,5	0,2	100	1200
Cadmium	0,005	0,1	0,1	3 ( 1)	20
Chrom	0,05	-	-	100	1200
Kupfer	-	-	-	100 ( 60)	1200
Nickel	-	-	-	50	200
Quecks.	0,001	0,03	0,02	2	25
Zink	0,1*	-	-	300 (150)	3000

\* EG-Richtlinie: 0,1 mg Zn/l ab Wasserwerk; Werte in Klammern: wahrscheinliche Grenzwerte der neuen Klärschlamm-Verordnung

Ob und in welchem Maße die verschiedenen Schwermetalle toxisch auf Organismen wirken, hängt einerseits von ihrer elementspezifischen Toxizität ab, die in der Reihenfolge Hg > Cd > Tl > Pb ansteigt; andererseits werden Schadefekte durch die jeweils vorliegende wirksame Dosis der verschiedenen Schwermetalle bestimmt. Dieses Grundgesetz der Toxikologie wurde von Paracelsus bereits Anfang des 16. Jahrhunderts gefunden ("Dosis facit venenum").

Der wirksame (mobile) Anteil der Schwermetalle in Böden umfaßt vor allem die in der Bodenlösung und in leicht mobilisierbaren Bindungsformen vorliegenden Schwermetallgehalte. Richt- und Grenzwerte für Böden auf der Basis der Gesamtgehalte der einzelnen Schwermetalle (wie auch anderer potentieller Schadstoffe) besitzen damit nur eine sehr eingeschränkte Aussagekraft. Vor allem die in silicatischer Bindung vorliegenden Gehalte verschiedener Schwermetalle - insbesondere von Cr, Ni und Zn - sind in einer so immobilen Form gebunden, daß sie nur eine geringe ökologische Relevanz besitzen und - im Gegensatz zur jetzt üblichen Praxis - nicht mit in den Grenzwert einbezogen werden sollten.

#### Schwermetallbindungsformen

Mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen (Hiller, 1991) und sequentiellen Extraktionsverfahren (Zeien und Brümmner, 1989) können die Bindungsformen der Schwermetalle in Böden ermittelt werden. Die in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse einer Step-Scan-Analyse zeigen, daß die Schwermetalle Co, Zn, Pb und Ni hauptsächlich in einer Mn-Konkretion angereichert vorliegen. Ähnliche Befunde ergeben sich für

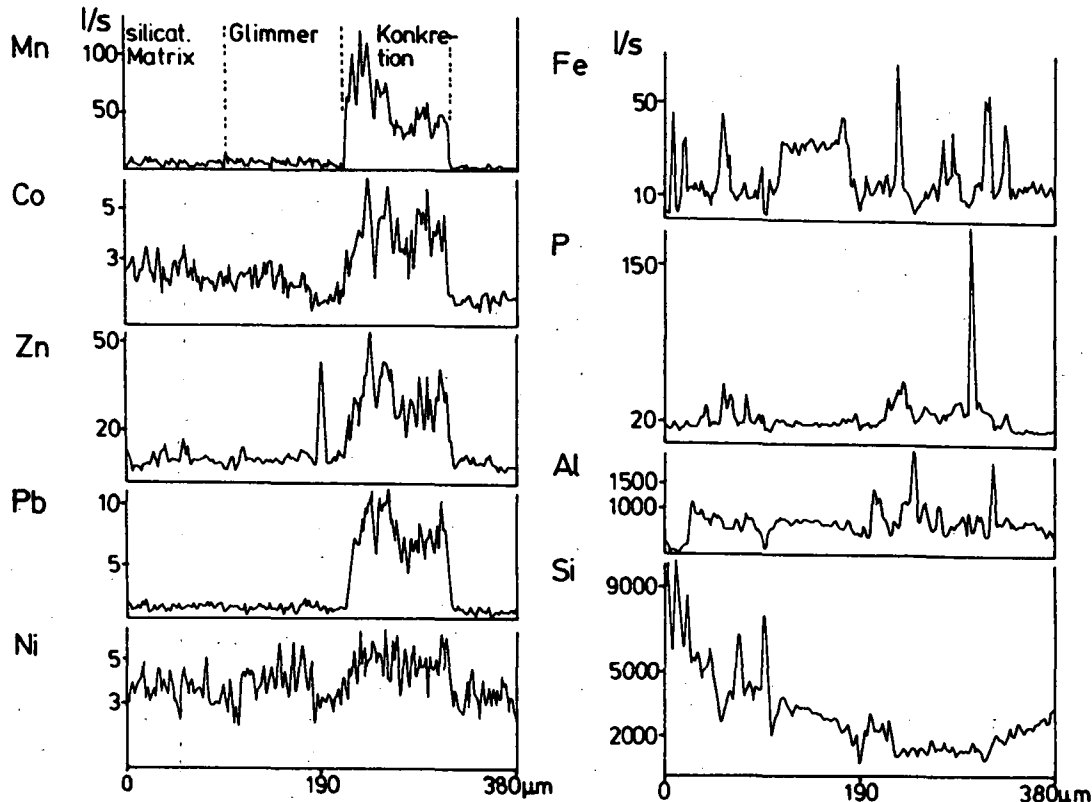


Abb. 1: Step-Scan-Analyse mit einer Mikrosonde zum Konzentrationsverlauf verschiedener Elemente über eine Länge von 380 µm im Dünnschliff eines stark mit Schwermetallen belasteten Ah-Horizontes (Braunerde-Ranker, Harz; Konzentrationsangabe relativ in Impulsen pro Sekunde - I/s; Hiller, 1991)

Fe-Oxide. Auch die Huminstoffe und z.T. die Tonminerale können Schwermetalle akkumulieren. Definierte Schwermetallverbindungen - wie Cu- und Zn-Carbonate, Zn- und Pb-Phosphate und Zn-Silicate - treten nur in extrem belasteten Böden auf (Brümmer et al., 1986).

Während Hg und Pb meist in wenig mobilen Bindungsformen vorliegen, treten vor allem Cd, Zn und Mn sowie z.T. auch Tl und Ni zu höheren Anteilen in mobilen und damit ökologisch wirksamen Fraktionen auf. Vor allem das hochtoxische Element Cadmium kann selbst auf nicht oder nur wenig belasteten Böden zu so hohen Anteilen in verfügbarer Form vorliegen, daß die Richtwerte für Nahrungsmittel in den angebauten Pflanzen beträchtlich überschritten werden können.

#### Schwermetall-Mobilität in Abhängigkeit von der Bodenreaktion

Als wichtigste Steuergrößen für die Mobilität der Schwermetalle in Böden sind der Vorrat an mobilisierbaren Fraktionen und die Bodenacidität (pH-Wert der Böden) zu nennen (Hornburg und Brümmer, 1989). Die mobile Schwermetall-Fraktion kann dabei mit  $\text{CaCl}_2$ - oder  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ -Lösung extrahiert werden (Zeien und Brümmer, 1989). Der Vorrat an der insgesamt unter aeroben Bedingungen mobilisierbaren Schwermetall-Fraktion umfaßt alle Schwermetall-Bindungsformen mit Ausnahme der in Silicaten und stabilen Eisenoxiden gebundenen Anteile. Die insgesamt mobilisierbare Fraktion kann vor allem für Mn, Zn, Ni und Cr, die oft zu höheren Anteilen in silicatischer oder oxidischer Bindung vorliegen, hinreichend genau durch eine EDTA-Extraktion erfaßt werden. Bei Cd, Pb und Cu, die nur zu geringen Anteilen silicatisch gebunden sind, besteht eine sehr enge Korrelation zwischen der EDTA-extrahierbaren Fraktion und den Gesamtgehalten dieser Elemente (Hornburg, 1991). Damit kann bei Cd, Pb und Cu auch der Gesamtgehalt als Maß für den insgesamt mobilisierbaren Vorrat verwendet werden.

Wie Abb. 2 zeigt, ist der Anteil der mobilen Fraktion ( $\text{SM-CaCl}_2$ ) am insgesamt mobilisierbaren Vorrat ( $\text{SM-EDTA}$  bei Mn, Zn;  $\text{SM-gesamt}$  bei Cd, Cu, Pb) bei allen Elementen in starkem Maße vom pH abhängig (Hornburg und Brümmer, 1989; Hornburg, 1991). Die erhaltenen Korrelationen sind sehr eng und hochsignifikant. Aus den errechneten Gleichungen können damit Nomogramme abgeleitet werden, mit deren Hilfe der ökologisch relevante, mobile Gehalt an Schwermetallen aus dem jeweiligen EDTA-extrahierbaren Gehalt bzw. dem Gesamtgehalt in Abhängigkeit vom pH mit hinreichender Genauigkeit geschätzt werden kann. In Abb. 3 ist ein solches Nomogramm exemplarisch für Cadmium dargestellt. Die Anwendung solcher Nomogramme in der Praxis kann dabei z.B. für Gefährdungsabschätzungen belasteter Flächen wie auch für Umweltverträglichkeitsprüfungen u.a. von beträchtlicher Bedeutung sein.

Die  $\text{CaCl}_2$ -extrahierbaren Cd-, Zn-, Mn- und z.T. auch Ni-Gehalte stellen nach den Untersuchungen verschiedener Autoren ein relativ gutes Maß für die verfügbare

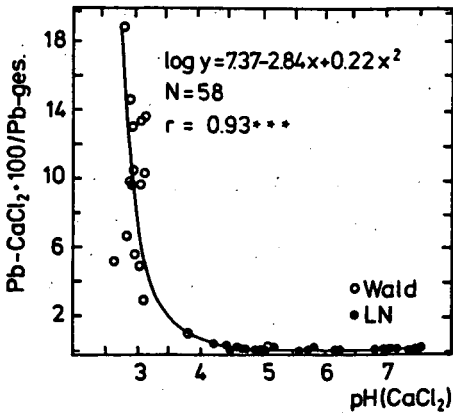
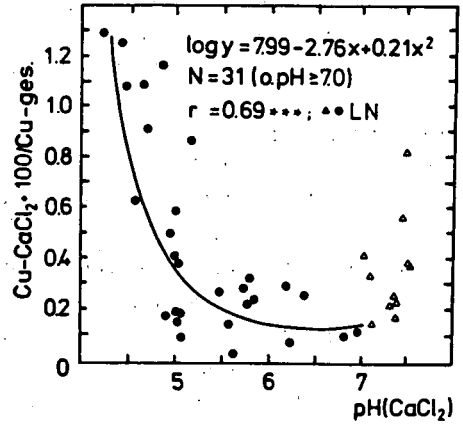
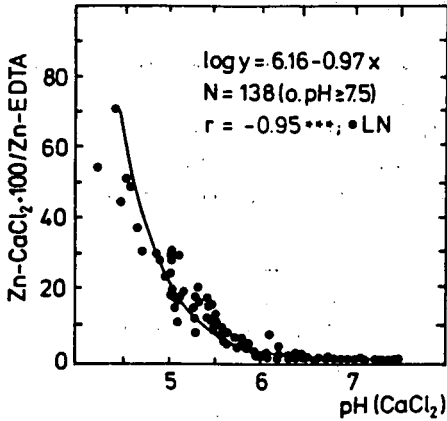
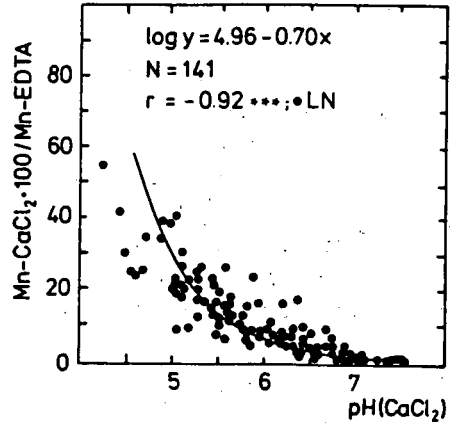
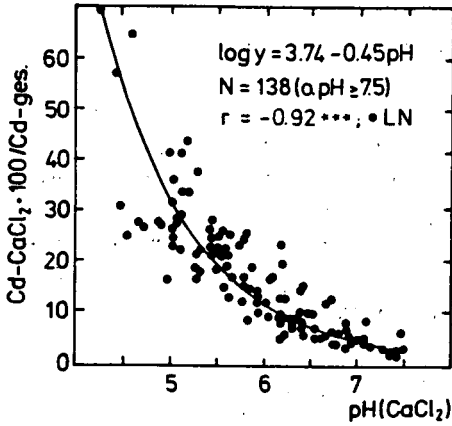
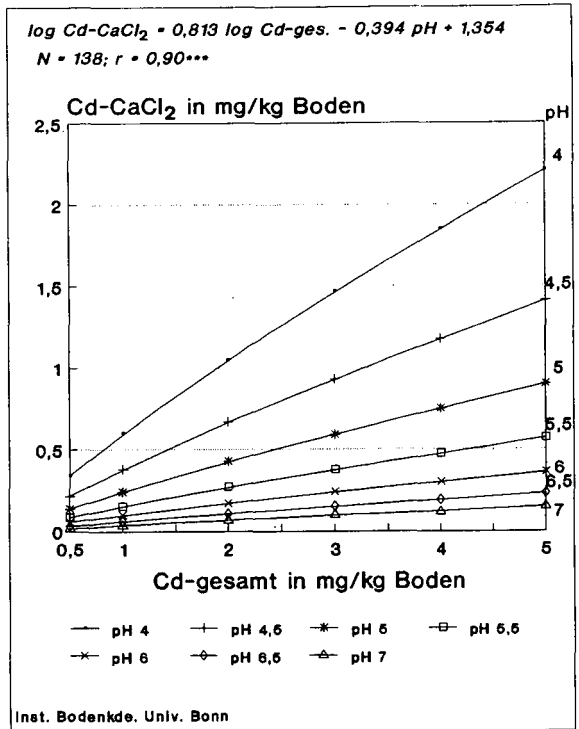


Abb. 2: Anteil der mobilen Schwermetallgehalte (SM-CaCl<sub>2</sub>) am insgesamt mobilisierbaren Schwermetall-Vorrat (Mn-, Zn-EDTA; Cd-, Cu-, Pb-gesamt) in Abhängigkeit vom pH(CaCl<sub>2</sub>) der Böden. (Bodenproben aus verschiedenen Landschaften mit stark variierenden Bodeneigenschaften und unterschiedlicher Belastung (Hornburg, 1991))

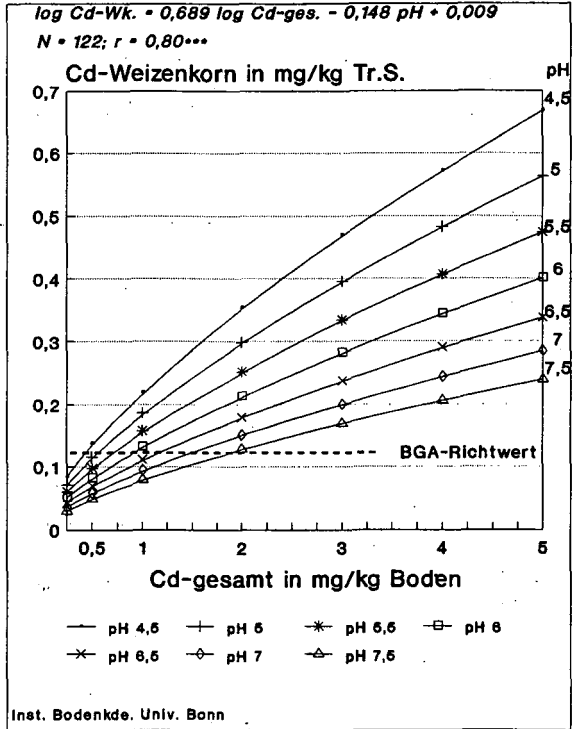
Abb. 3: Nomographische Darstellung der Beziehungen zwischen dem Gehalt an mobilem Cadmium (Cd-CaCl<sub>2</sub>), dem Cd-Gesamtgehalt (Cd-ges.) und dem pH(CaCl<sub>2</sub>) der Böden (Hornburg und Brümmer, 1987)



Fraktion dieser Elemente dar. So wurde z.B. eine hoch signifikante Beziehung zwischen den CaCl<sub>2</sub>- oder auch NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>-extrahierbaren Cd-Gehalten der Böden und den Cd-Gehalten verschiedener Pflanzen gefunden. Da der CaCl<sub>2</sub>-extrahierbare Cd-Gehalt in sehr enger Weise durch den Cd-Gesamtgehalt und den pH-Wert der Böden bestimmt wird (s. Abb. 3), besteht auch eine hoch signifikante Beziehung zwischen dem Cd-Gehalt von Pflanzen sowie dem Cd-Gesamtgehalt und dem pH der Böden. Diese Beziehung ist in Abb. 4 in Form eines Nomogrammes dargestellt (Hornburg und Brümmer, 1990).

Bei Verwendung des einfachen Richtwertes für den Cd-Gehalt im Getreidekorn (s. Tab. 5) können mit Hilfe der in Abb. 4 dargelegten Beziehungen pH-abhängige Grenzwerte für die Cd-Gesamtgehalte und auch die Cd-EDTA-Gehalte der Böden abgeleitet werden (Tab. 6). Die für Weizen ermittelten Grenzwertvorschläge gelten für eine der am häufigsten in Mitteleuropa angebaute Kulturpflanzen und können damit als allgemeiner Standard verwendet werden.

Abb. 4: Nomographische Darstellung der Beziehungen zwischen dem Gehalt an Cadmium im Weizenkorn sowie dem Cd-Gesamtgehalt (Cd-ges.) und dem pH(CaCl<sub>2</sub>) der Böden (BGA-Richtwert: 0,12 mg/kg bezogen auf Tr.S.) (Hornburg, 1991)



Tab. 6: Vorgeschlagene pH-abhängige Grenzwerte für die Cd-Gesamt- und Cd-EDTA-Gehalte sowie für mobile Cd-Gehalte (Cd-CaCl<sub>2</sub>) der Böden (Hornburg und Brümmel, 1990)

pH(CaCl <sub>2</sub> )	Cd-ges.	Cd-EDTA	Cd-CaCl <sub>2</sub>
	----- mg/kg -----		
≥ 6	1,0	0,65	0,1
5,5 - 5,9	0,8	0,5	0,1
5 - 5,4	0,6	0,35	0,1

Bodenversauerung und Schwermetall-Mobilität

Wie die in Abb. 2 dargestellten Ergebnisse zeigen, steigt der mobile Anteil der einzelnen Schwermetalle unterhalb eines elementspezifischen Grenz-pH-Wertes stark an. Während Cd schon ab pH-Werten < 6,5 zu erhöhten Anteilen in verfügba-



rer Form in Böden vorliegt, ist dies bei Pb und Hg erst bei pH-Werten unter 4,5 bis 4,0 der Fall. Insgesamt steigt die Mobilität der Schwermetalle in der Reihenfolge Cd > Mn > Zn  $\geq$  Ni > Cu  $\geq$  Cr > Pb > Hg (Tab. 7). Bei Bodennutzungsformen, die zu einer Bodenversauerung führen, wie z.B. landwirtschaftliche Nutzungen ohne Kalkung oder naturnahe Nutzungen (z.B. Waldnutzung), findet mit einer Mobilisierung von Schwermetallen und anderen potentiell toxischen Elementen eine gravierende Veränderung der Bioelement-Kreisläufe statt, die erhöhte Schwermetall-Gehalte in Pflanzen und erhöhte -Auswaschung zur Folge haben (Hornburg, 1991).

Tab. 7: Zunehmende Mobilität verschiedener Metalle in Abhängigkeit von der Bodenreaktion (Blume und Brümmner, 1987)

Metall	Mobilitätszunahme unterhalb pH
Cd	6-6,5
Mn	5,5
Zn	5,5
Ni	5,5
Co	5,5
Al	4,5
Cu	4,5
Cr(III)	4,5
Pb	4
Hg	4
Fe(III)	3,5

### Schlußfolgerungen

Zur Melioration von Böden mit hohen Anteilen ökologisch wirksamer Schwermetalle sind vor allem Maßnahmen zur Reduzierung der Schwermetall-Mobilität geeignet. Hierzu gehören Kalkungsmaßnahmen zur Einstellung von pH-Werten um 7 sowie hohe Phosphatgaben, durch die eine Schwermetallfestlegung gefördert wird. Auf stark kontaminierten Böden kann auch eine Schwermetallfestlegung durch Zufuhr von Eisenoxiden und anderen Bodenkomponenten mit hoher Schwermetallfixierungskapazität erreicht werden. Grundsätzlich gilt jedoch, daß ein Vermeiden von Bodenbela-

stungen wichtiger ist als eine spätere Durchführung von Sanierungsmaßnahmen. Einmal in die Böden eingetragene Schwermetalle können aus diesen kaum wieder ohne Bodenzerstörung entfernt werden.

#### Literatur

Blume, H.-P. und Brümmer, G.: *Mitteilgn.Dtsch.Bodenkundl.Gesellsch.*, 53, 111-117, 1987.- Brümmer, G.W., J. Gerth, U. Herms.: *Z.Pflanzenernaehr.Bodenk.* 149, 382-398, 1986.- Brümmer, G.W. und Welp, G.: *Unveröffentlichte Ergebnisse, 1990.- DVWK-Mitteilungen, Heft 14*, Bonn 1988.- Brüne, H.: *VDLUFA-Schriftenreihe 16*, 85-102, Kongreßband 1985; persönl. Mitt. 1988.- Hiller, D.: *Elektronenmikrostrahlanalysen zur Erfassung der Schwermetallbindungsformen in Böden unterschiedlicher Schwermetallbelastung. Dissertation Bonn, 1991.- Hornburg, V.: Untersuchungen zur Mobilität und Verfügbarkeit von Cadmium, Zink, Mangan, Blei und Kupfer in Böden. Dissertation Bonn, 1991.- Hornburg, V. und G.W. Brümmer: *Mitteilgn.Dtsch. Bodenkundl.Gesellsch.*, 55/I, 357-362, 1987.- Hornburg, V. und G. Brümmer: *Mitteilgn.Dtsch. Bodenkundl.Gesellsch.* 59/II, 727-731, 1989.- Hornburg, V. und G.W. Brümmer: *VDLUFA-Schriftenreihe 32*, 821-826, Kongreßband 1990.- Hornburg, V. und G.W. Brümmer: In: "Mengen und Spurenelemente"; 10. Arbeitstagung der Universität Jena und Leipzig, Band 2, 415-423, 1990.- Kloke, A.: *Berichte Landwirtsch.* 50, 57-68, 1972.- P. Schachtschabel, H.-P. Blume, G. Brümmer, K.-H. Hartge und U. Schwertmann: *Lehrbuch der Bodenkunde. 12., neu bearbeitete Auflage*, Enke Verlag Stuttgart, 1989.- Scholl, G., B. Prinz, E. Kock und L. Radermacher: *Schriftenr. Landesanstalt f. Immissionsschutz d. Landes NRW, Essen*, 62, 21-104, 1985.- Schultz, R.: *Berichte Forschungszentrum Waldökosysteme/Waldsterben Reihe A*, 32, Univ. Göttingen, 1987.- Umweltbundesamt: *Daten zur Umwelt 1986/87. 550 S.*, Schmidt, Berlin, 1986.- Wedepohl, K.-H.: In: E. Merian (Ed.), *Metalle in der Umwelt. Verlag Chemie, Weinheim*, 1984.- Zeien, H. und G.W. Brümmer: *Mitteilgn. Dtsch.Bodenkundl. Gesellsch.*, 59/I, 505-509, 1989.- Zöttl, H.W.: *Experientia* 41, 1104-1113, 1985.*

## Belastung von Standorten mit leichtflüchtigen organischen Verbindungen

von  
SCHMIDER, F. \*)

### 1. Ursachen von Bodenverunreinigungen durch flüchtige organische Verbindungen

Die Problematik der Bodenverunreinigungen und -belastungen rückten relativ spät in das öffentliche Interesse. Anfang der 70er Jahre wurde in der Bundesrepublik mit der Erfassung von Standorten begonnen, bei denen durch frühere gewerbliche Tätigkeiten oder durch Ablagerungen von Abfallstoffen Bodenverunreinigungen zu erwarten sind. Neben diesen Punktkontaminationen sind diffuse Stoffeinträge durch undichte Kanalsysteme und der großflächige Eintrag flüchtiger organischer Verbindungen über die Atmosphäre von Bedeutung. Allein durch Verbrennungsprozesse fossiler Energieträger (Kraftstoffe) werden jährlich weltweit etwa 400 000 t Benzol in die Atmosphäre emittiert.

#### Punktkontamination (Schadensfälle)

- Überfüllen von Laborbehältern bei gleichzeitig ungeeigneten Schutzvorkehrungen (Überfüllsicherung, Auffangraum)
- "Tropfverluste" beim Befüllen
- Unsachgemäße Umfüllvorgänge bei der Abfüllung in kleinere Gebinde
- Ungesicherte Lagerung von verunreinigten Lösemitteln (Restmengen in Leergebinden, Faßleckagen)
- Unfälle beim Transport

Grundsätzlich können Punktkontaminationen überall auftreten, von den Produktionsbetrieben über Transport, Verarbeitung und Lagerung bis zu Recycling und Entsorgung.

#### Diffuse Quellen

- Undichte Abwasserkanalsysteme
- Luftfrachten  
(trockene und nasse Depositionen)

---

\* BASF Aktiengesellschaft  
Landwirtschaftliche Versuchsstation,  
6703 Limburgerhof, Postfach 220

## 2. Punktkontamination durch flüchtige organische Verbindungen

Punktkontaminationen bzw. Schadensfälle durch flüchtige organische Verbindungen sind vor allem bei den chlorierten Kohlenwasserstoffen aufgetreten, wobei von der großen Zahl der auf dem Markt befindlichen Chlorkohlenwasserstoffen lediglich die leicht flüchtigen, aliphatischen Kohlenwasserstoffe Trichlorethylen, Tetrachlorethylen, 1,1,1-Trichlorethan und Dichlormethan untersucht wurden.

### 2.1 Verhalten im Boden/Bodenwasser

Für die Ausbreitung in der flüssigen Phase ist bei den Chlorkohlenwasserstoffen von entscheidender Bedeutung, daß das spezifische Gewicht wesentlich größer als das von Wasser ist, d. h. sie sinken relativ rasch ab. Andererseits verursacht die Heterogenität der geologischen Schichten (z.B. Tonlinsen) und der unterschiedliche Grad der Wassersättigung auch eine seitliche Verlagerung. Die lateral wirkende Komponente ist im Vergleich zur Schwerkraftwirkung jedoch von untergeordneter Bedeutung. Letzlich kann die Verunreinigung bis zur Sohle des Grundwasserleiters durchsacken und hier Lachen und Pfützen bilden, deren Sättigung erheblich größer ist als in den Deckschichten.

Bei Durch- und Überströmung dieser Lachen gehen die organischen Verunreinigungen durch Diffusion in Lösung und werden in Fließrichtung verlagert (1,3,4).

Das Abbauverhalten einer organischen Verbindung spielt eine wesentliche Rolle für das Umweltverhalten. Dabei ist sowohl der mikrobielle Abbau im Boden als auch der photochemische Abbau in der Atmosphäre und an der Bodenoberfläche von Bedeutung. Gerade die leicht flüchtigen chlorierten Kohlenwasserstoffe zeigen in der Atmosphäre aufgrund der Einwirkung energiereicher Strahlung Halbwertszeiten von wenigen Tagen bis zu einem Jahr. In Böden sind sie dagegen wesentlich persistenter. So konnte Dichlormethan bisher bei den Bodenluftuntersuchungen nicht nachgewiesen werden, was im wesentlichen auf die biologische (mikrobielle) Abbaubarkeit zurückgeführt werden kann.

Eine differenzierte Betrachtungsweise und Beurteilung ist also stets erforderlich.

### 2.2 Verhalten in der Bodenluft

Die hohe Tendenz leicht flüchtiger Verbindungen, in die Gasphase überzutreten, bewirkt ein relativ rasches Verdunsten dieser Stoffe in der ungesättigten Zone, soweit ein luftgefüllter Porenraum vorliegt. Es bildet sich eine Dampfphase, die die ursprüngliche Begrenzung im Laufe der Zeit immer mehr verliert. Bei den Chlorkohlenwasserstoffen tendieren diese Dämpfe aufgrund der hohen Dichte zum Absinken, werden jedoch aufgrund des Konzentrations-

gefälltes auch zur Erdoberfläche diffundiert. Diese Gasphase mit ihrem großen Volumen bietet hohe Kontaktmöglichkeiten zum Kapillarwasser der Böden, sowie zu den Grundwasserleitern (1,6).

Aus der wässrigen Phase im Grundwasserleiter können ebenfalls Gase in den ungesättigten Porenraum hineindiffundieren und bis zur Bodenoberfläche steigen.

Die wichtigsten beeinflussenden Faktoren sind:

- Porenvolumen
- Diffusionsgeschwindigkeit der einzelnen Verbindungen
- Wassergehalt
- Absorptionsverhalten an Bodenbestandteile (Humus, Tonminerale)
- Chemisch-physikalische Eigenschaften (Dampfdruck, Wasserlöslichkeit, Verteilungsquotient Wasser/Luft, Henry-Konstante).

### 2.3 Belastung von Standorten

Die Meßwerte bei diffusen Einträgen liegen in der Größenordnung bis zu  $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Bodenluft. Im unmittelbaren Umgebungsbereich chemischer Reinigungen können auch höhere Werte, beispielsweise bis  $300 \mu\text{g}/\text{m}^3$  Tetrachlorethylen auftreten. Die Grundlast im Grundwasser wird mit  $1 \mu\text{g}/\text{l}$  angegeben.

Es zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen dem atmosphärischen Eintrag in den Bodenkörper und Punktkontaminationen, die bereits bis zu den Grundwasserleitern vorgedrungen sind (1,2). Bei atmosphärischem Eintrag ergibt sich ein deutliches Maximum der Konzentration im Übergangsbereich des Humushorizontes zum mineralischen Unterboden, während Grundwasserkontaminationen durch steigende Werte mit zunehmender Tiefe gekennzeichnet sind.

### 3. Undichte Abwasserkanalsysteme

Üblicherweise wird angenommen, daß das Grundwasser durch deckende Bodenschichten geschützt ist. Undichte Kanalsysteme umgehen jedoch die Böden in ihrer belebten und für viele abiotische und biotische Prozesse verantwortliche obere Bodenzone, weil sie 1 bis mehrere Meter tief im Boden liegen. Außerdem sind diese Bereiche durch anthropogene Tätigkeiten (Baumaßnahmen) stark gestört, insbesondere durch Versiegelung. Das hat zwar den Vorteil, daß die anfallenden Sickerwassermengen gering sind, jedoch den Nachteil, daß Abbau- und Umwandlungsprozesse organischer Substanzen weitgehend ausscheiden.

Belastungen von Böden durch undichte Kanalsysteme werden oft nur indirekt durch Trinkwasseranalysen erfaßt. Neben

spektakulären Verunreinigungen durch undichte Kanäle bei Industrie- und Gewerbebetrieben wurden undichte Kanalsysteme in Siedlungsgebieten nicht untersucht. Dabei werden diese leicht flüchtigen Chlorkohlenwasserstoffe praktisch in allen Haushalten verwendet.

Das bestehende öffentliche Kanalnetz hat in der BRD eine Länge von ca. 280 000 km. Die Länge der privaten Hausanschlüsse wird auf weitere 600 000 km geschätzt. Rund ein Drittel aller bisher untersuchten Rohrverbindungen sind undicht, was großräumig zu diffusionslinienhaften Belastungen des Untergrundes führen kann. Dabei muß davon ausgegangen werden, daß lediglich 30 - 40 % des Rohrnetzes überhaupt inspiziert und untersucht wurden. Über das Risiko einer Verschmutzung von Böden (und Grundwasser) aufgrund dieser kommunalen und privaten undichten Rohrsysteme ist praktisch nichts bekannt, aussagekräftige Forschungsergebnisse fehlen völlig.

#### 4. Atmosphärische Stoffeinträge

Die Reinigungsprozesse der Luft beruhen zum einen auf dem photochemischen Abbau sowie auf der Auswaschung von Fremdstoffen durch Niederschläge (nasse Deposition) und zum anderen auf Sedimentation von Partikeln infolge der Schwerkraft, turbulenter Diffusion und Filtration (Impaktion) durch (an) geeignete Oberflächen wie Wälder, Getreidefelder, etc. (trockene Deposition). Sowohl die nasse als auch die trockene Deposition führen zu einer Kontamination der Böden und der Oberflächengewässer.

#### Weltweite Emissionen und ihre Hauptquellen (8)

	Emissionen in Millionen Tonnen/Jahr	Hauptquellen	Emissionen in Mio. Tonnen/Jahr
Kohlendioxid CO <sub>2</sub>	830.000* (700.000 - 1.000.000)	Atmung, biologischer Abbau Meer Verbrennung fossiler Brennstoffe und Brandrodung	370.000 - 520.000 300.000 - 450.000 20.000 - 30.000
Kohlenmonoxid CO	3.400* (1.700 - 5.800)	Verbrennung von Biomasse Verbrennung von fossilen Brennstoffen Oxidation von Kohlenwasser- stoffen in der Atmosphäre	400 - 1.600 500 - 800 800 - 2.200
Kohlenwasserstoffe (ohne CH <sub>4</sub> gerechnet als C)	1000* (540 - 1.400)	Bäume (Terpene, Isoprene) Kraftfahrzeuge Lösemittel	600 - 1.300 30 - 50 10 - 20
Methan CH <sub>4</sub>	500* (350 - 1.600)	Sümpfe und geothermische Aktivität Reisfelder Tierhaltung (Wiederkäuer) Termiten	100 - 300 50 - 300 100 - 200 100 - 150
Schwefelverbindungen (gerechnet als SO <sub>2</sub> )	400* (290 - 500)	Verbrennung von Kohle und Erdöl Oxidation von S-Verbindungen aus Ozeanen, Sümpfen etc. Vulkane	160 - 240 80 - 200 10 - 20
Stickstoffoxide (ohne N <sub>2</sub> O gerechnet als NO <sub>x</sub> )	160* (70 - 320)	Verbrennung fossiler Brennstoffe Verbrennung von Biomasse Blitze Atmosph. Oxidation von Ammoniak	40 - 80 10 - 80 7 - 70 3 - 30
Ammoniak NH <sub>3</sub>	100* (30 - 1.200)	Biologischer Abbau, Boden Tiere Abwasser-Abfallentsorgung	bis 1.200 20 - 30 10
Distickstoffoxid N <sub>2</sub> O	50* (10 - 600)	Boden Ozean	bis 600 6 - 15
Wasserstoff H <sub>2</sub>	50* (40 - 130)	Kohlenwasserstoff-Oxidation Industrie und Verkehr	20 - 50 10 - 60

\* Durchschnittswert

Quelle: Fortsetzung des Fonds der Chemischen Industrie, Nr. 22 Umweltbereich Luft

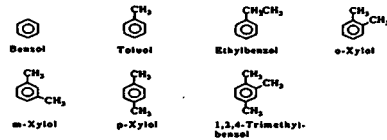
Die organischen Stoffgehalte in der Atmosphäre sind einmal die ca. 500 - 1000 Mio t Nichtmethan-organische Verbindungen und 500 Mio t Methan. Methan tritt in einer Konzentration von 1,6 mg/m<sup>3</sup> auf, wobei dies einer Zunahme um 160 % in 1000 Jahren entspricht (Polareisuntersuchungen).

Der Gehalt an flüchtigen organischen Verbindungen wird auf 25 Mio t geschätzt.

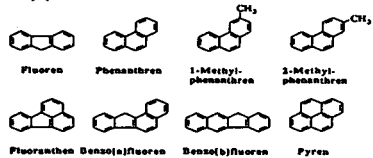
Qualitative Untersuchungen über anorganische Regeninhaltsstoffe liegen zahlreich vor, während Studien zu organischen Substanzen erst jüngeren Datums sind und sich zunächst auf flüchtige bzw. unpolare Verbindungen konzentrieren. Es standen zunächst Organochlorverbindungen wie PCB, Dieldrin, Hexachlorcyclohexan sowie polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) im Vordergrund.

Regenwasserproben enthalten eine Fülle von aliphatischen Carbonsäuren, von Capronsäure (C<sub>6</sub>) bis zu Octacosäure (C<sub>28</sub>). Besonders häufig werden Palmitinsäure, Stearinsäure und die ungesättigten Säuren Linolsäure und Ölsäure gefunden, die (fast) ausschließlich biogenen Ursprungs sind. Dies gilt auch für höherkettige n-Alkene mit ungerader Kohlenstoffzahl (C<sub>25</sub> - C<sub>31</sub>), die in den Wachsen höherer Pflanzen nachgewiesen wurden. Zu den biogenen, reaktionsfähigen Kohlenwasserstoffen gehören vor allem Olefine und Terpene. Die Hauptkomponenten sind Ethylen und Isopren, die in einer Konzentration von 0,7 bis 700 µg/m<sup>3</sup> bzw. 0,2 bis 3 µg/m<sup>3</sup> Luft vorkommen (Troposphäre) (5,7).

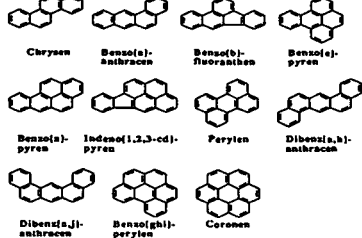
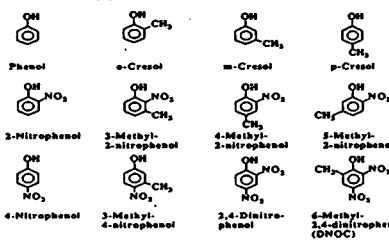
Flüchtige aromatische Kohlenwasserstoffe:



Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe:



Phenol, Methylphenole und nitrierte Phenole:



Chemische Strukturen von aromatischen Verbindungen, die als anthropogene Verunreinigungen in der Atmosphäre auftreten. (Trempp et al., 1988)

Insgesamt ist überraschend, daß hohe Konzentrationen an Verbindungen auftreten, die biogenen Ursprungs sind und dies auch an stark anthropogen geprägten Orten und außerhalb der Vegetationsperiode.

Ethylen kann auch anthropogenen Ursprungs sein, wie hohe Meßwerte in städtischer Luft zeigen. Ethylen stammt wie Acetylen vorwiegend aus Emissionen des KFZ-Verkehrs. Kettenlängen der n-Alkane von C6 bis C10 lassen immer auf anthropogene Belastungen schließen, da sie alle in Kraftfahrzeugemissionen identifiziert werden.

Die Zusammensetzung der flüchtigen anthropogenen Kohlenwasserstoffe ist sehr komplex.

Es treten Spurenkonzentrationen von über 200 Kohlenwasserstoffen einschließlich Olefinen und Aromaten auf. Aus den Abgasen von Kraftfahrzeugen werden u.U. mehrere hundert Milligramm pro gefahrenem Kilometer emittiert. Diese hohen Emissionen flüchtiger Aromaten (Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Trimethylbenzol) sind toxikologisch und ökotoxikologisch z.T. bedenklich.

Unmittelbar über der Bodenoberfläche können Konzentrationen von Benzol bis zu  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  nachgewiesen werden.

### Immissionen in Bodennähe in der Bundesrepublik Deutschland

$\mu\text{g}/\text{m}^3$	Kohlenmonoxid		Kohlenwasserstoffe (Beispiele)							
			Ethen		n-Butan		Benzol		Toluol	
	Jahresmittel	Maxima	Jahresmittel	Maxima	Jahresmittel	Maxima	Jahresmittel	Maxima	Jahresmittel	Maxima
Reinluftgebiete	50	-	2	-	2	-	2	-	2	-
Ländliche Gebiete	100	-	3	-	2	-	2	-	4	-
Ballungsräume	1000	5000	8	21	6	34	8	22	15	34
belastete Innenstadtbereiche	3000	23000	31	79	29	55	51	98	102	169

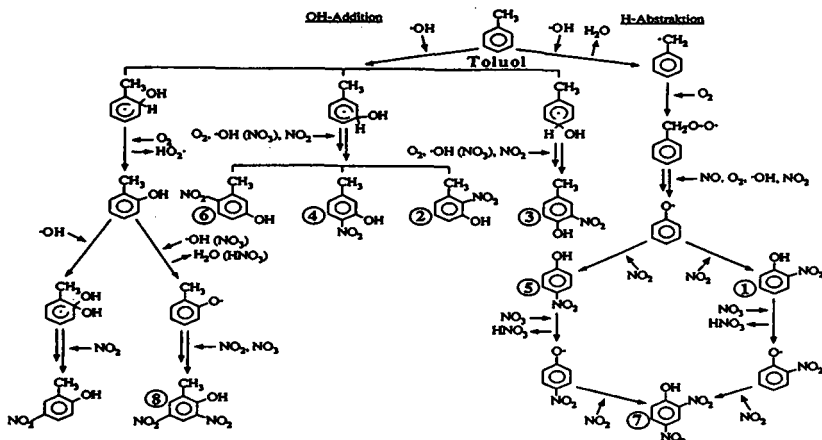


Zahlreiche Stoffe, die offensichtlich anthropogener Natur sind, müssen jedoch nicht unbedingt von direkten anthropogenen Emissionen stammen, sondern sind durch atmosphärische Reaktionen entstanden. Emittierte Fremdstoffe wandeln sich in der Luft in vielfältiger Weise um. Gase werden in partikuläre Formen überführt (und umgekehrt); kleine Partikel koagulieren zu größeren Teilen; chemische Reaktionen führen zu einer großen Palette von sekundären Fremdstoffen. Bei diesen Transmissionen sind chemisch/physikalische Prozesse in den Wolken von grosser Bedeutung.

Phenole sollen hier als Beispiel herausgegriffen werden. Sie sind weit verbreitet in der Troposphärenluft und treten in Niederschlägen in relativ hohen Konzentrationen auf von 0,1 bis 8 µg/l, Nitrophenole in Konzentrationsbereichen zwischen 0,1 bis 1 µg/l (5).

Als mögliche Quellen nitrierter Phenole sind vor allem folgende Prozesse zu nennen:

- Die Bildung dieser Verbindungen in den Verbrennungsprozessen. So sind zumindest 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol, 2,4-Dinitrophenol und 2,6-Dinitrophenol nachgewiesen.
- Photochemische Bildung in der Troposphäre aus Phenol, Kresol, Toluol und Benzol durch Reaktionen mit Sauerstoff-Radikalen und Stickoxyden.



Gasphasen-Transformationsreaktionen, die, ausgehend von Toluol, zur Bildung von Phenolen und nitrerten Phenolen führen. Die Verbindungen Nr. 1-8 wurden in Niederschlagsproben identifiziert. (Trempe et al., 1988)

Die in diesem Zusammenhang immer wieder zitierte Landwirtschaft ist von völlig untergeordneter Bedeutung. Zwar können die in der Landwirtschaft eingesetzten Nitrophenole wie Dinoseb, DNOC durch Trift/Abtrift sowie durch Verdampfung von Oberflächen in die Atmosphäre gelangen, doch in deutlich geringeren Mengen. Außerdem ist die Vielzahl der auftretenden Isomeren ein Indiz für die photochemische Bildung und für Verbrennungsprozesse.

#### Literaturverzeichnis

- (1) Leitfaden für die Beurteilung und Behandlung von Grundwasserunreinigungen durch leichtflüchtige Chlorkohlenwasserstoffe (1983): Ministerium für Ernährung, Landwirtschaft, Umwelt und Forsten, Baden Württemberg, Wasserwirtschaftsverwaltung, Nr. 13
- (2) Verunreinigung des Grundwassers in Hessen durch leichtflüchtige chlorierte Kohlenwasserstoffe (1987): Umweltplanung und Umweltschutz, Schriftenreihe der Hessischen Landesanstalt für Umwelt, Nr. 36
- (3) Grathwohl, P. (1990): Bestimmung der Gesamtbelastung des Bodens mit leichtflüchtigen Schadstoffen aus der Schadstoffkonzentration in der Bodenluft, - Wasser + Boden, 4, 244-250
- (4) Milde, G.; Friesel, P., Neumayr, V. (1983): Verhalten flüchtiger halogenorganischer Stoffe in Böden auch im Hinblick auf Grundwassergefährdungen. - Bundesminister für Forschung und Technologie, Abschlußbericht Nr. 037210
- (5) Tremp, J.; McDow, S.R.; Leuenberger, C.; Czuczwa, J. and Giger, W. (1988): Organische Spurenstoffe, - Mitteilungen Naturforsch. Gesellsch. Luzern 30, 111-133
- (6) Toussaint, B. (1989): Möglichkeiten und Grenzen der Aussagefähigkeit von Boden-, Bodenluft- und Grundwasserproben im Zusammenhang mit CKW-Schadensfällen - Deutsche Gewässerkd. Mitt., 33, 150-160
- (7) Winkeler, H.D.; Levsen, K. and Puttins, U. (1988): Organische Verbindungen in Regenwasser - Vom Wasser, 70, 107-117
- (8) Folienserie des Fonds der chemischen Industrie (1989): Umweltbereich Luft, Nr. 22

## Belastung von Standorten durch schwer flüchtige organische Verbindungen

U. Müller-Wegener<sup>\*)</sup>

Schwer flüchtige organische Stoffe umfassen eine große Vielfalt von Verbindungen. Sie reichen von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, Phenolen, polychlorierten aromatischen Kohlenwasserstoffen, so auch polychlorierten Biphenyle, über die polychlorierten Dibenzodioxine und -furane hin bis zu sehr heterogenen Gruppen wie den Kunststoffen, Waschmitteln, Weichmachern oder Mineralölprodukten. Da davon ausgegangen werden muß, daß fast alle umweltoffen produzierten oder angewandten Chemikalien mit einer gewissen Persistenz auch in den Boden gelangen, muß bei der Betrachtung einer möglichen Belastung von Standorten durch diese heterogene Chemikaliengruppe mit einer Vielzahl unterschiedlichster Kontaminanten gerechnet werden.

Zwei grundsätzlich unterschiedliche Formen des Eintrags in Standorte sind zu beachten: So können Kontaminationen aufgrund **punkt-förmiger** Quellen etwa aus Altstandorten, durch Unfallgeschehen oder bedingt durch einen undichten Abwasserkanal entstehen. Diese lokal begrenzten Kontaminationen sind, wenn auch mit teilweise hohen Kosten und großem technischen Aufwand, im allgemeinen handhabbar und eine Sanierung durchzuführen.

Im Gegensatz dazu sind die **flächigen** Einträge über den Luftpfad, durch bewußtes Ausbringen oder durch Sedimentation in Überschwemmungsgebieten in aller Regel nicht sanierbar. Hier kann eine Veränderung der Belastungssituation zumeist ausschließlich präventiv durch eine Verminderung der Einträge erfolgen.

Die Belastung von Böden mit schwer flüchtigen organischen Verbindungen sind also sowohl hinsichtlich der stofflichen Vielfalt sehr

<sup>\*)</sup> Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Corrensplatz 1, D-1000 Berlin 33

heterogen als auch in bezug auf die anzutreffenden Konzentrationen der einzelnen Kontaminanten (Tab. 1). Variationsbereiche von bis zu sechs Zehnerpotenzen zwischen unbelasteten Böden und solchen unter industrieller Extrembelastung müssen als realistisch angesehen werden.

Aber auch die einzelnen Stoffgruppen sind hinsichtlich ihres Verhaltens in Böden uneinheitlich. So können die Sorptionskoeffizienten bezogen auf den Gehalt an organischem Kohlenstoff, der das

Tab. 1: Konzentrationsbereiche einiger organischer Umweltkontaminanten in Böden

	[mg/kg]
Phthalsäureester	bis ~100
PAK	
unbel. Acker	0,1 - 2
belastet	bis 650
PCDD/PCDF <sup>1)</sup>	
unbel. (mit Wald)	bis $50 \cdot 10^{-6}$
Extremwerte	bis $100 \cdot 10^{-3}$
PCB	
ländl. (ohne Klärschl.)	bis $15 \cdot 10^{-3}$
ländl. (mit Klärschl.)	bis ~1
städtisch/stadtnah	bis ~50
Industrieböden	bis $1,2 \cdot 10^3$

1) als toxische Äquivalente (TEq)

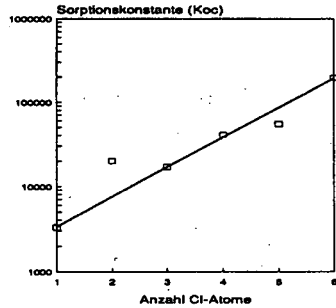


Abb. 1: Struktur und Umweltverhalten organischer Verbindungen am Beispiel von PCB's. Änderung der Sorptionskonstante Koc mit der Anzahl der Cl-Atome (vgl. Kenaga 1980)

Adsorptionsgeschehen vieler organischer Verbindungen im Boden entscheidend beeinflusst, zwischen einigen Tausend und über 200.000 variieren, bei einer steigenden Anzahl von Chloratomen innerhalb des Moleküls (Abb. 1).

Die große Stoffbreite der Kontaminanten wird nun noch durch die Uneinheitlichkeit des Bodens ergänzt. Dabei ist auch die starke Unterschiedlichkeit innerhalb einzelner Böden zu beachten. So ergeben sich für den Gehalt an organischer Substanz bei einem Durchschnitt von 1,2 % bei einer Untersuchung von 100 m<sup>3</sup> im Abstand von 2 m Einzelwerte zwischen 0,5 und ca. 2 %. Wird davon ausgegangen, daß die organische Substanz im Boden eine herausragende Funktion für die Sorption vieler organischer Verbindungen einnimmt, so sind allein durch diese Variabilität der Böden erhebliche Abweichungen im Verhalten der Verbindungen an einem Standort zu verzeichnen.

Diese Vielfalt der stofflichen Eigenschaften und der Einfluß nehmenden Bodenparameter lassen es darüber hinaus einleuchtend erscheinen, daß generelle Grenz-, Richt-, Warn- oder Interventionswerte für die gesamte Verbindungsgruppe nicht sinnvoll sind, sondern daß eine individuelle Bewertung der Einzelverbindungen hinsichtlich ihres human- und ökotoxikologischen Verhaltens notwendig ist.

Für eine allgemeine Beurteilung sind zwei Datensätze heranzuziehen, die die Verbindungen und den Boden umfassen (Tab. 2, 3).

Tab. 2: Notwendige Daten für die Beurteilung einer Chemikalien bezüglich einer möglichen Bodenverunreinigung (Auswahl)

---

physikalisch-chemische Daten
Dampfdruck
Wasserlöslichkeit
Volatilität
Eintrag und Verteilung
umweltoffene Anwendungen
Eintragungspfade
Eintragungsmengen
Verhalten im Boden
Mobilität
(Adsorption-Desorption, $K_{oc}$ )
Persistenz
toxikologische Daten
humantoxikologische
ökotoxikologische

---

Tab. 3: Notwendige Bodendaten für die Beurteilung einer möglichen Kontamination mit einer schwer flüchtigen organischen Verbindung (Auswahl)

---

Bodenchemische Eigenschaften
pH, $C_{org}$ , Redox-potential
Bodenart
Sand-, Schluff-, Tongehalt
Porenverteilung
(Makroporen,
Schrumpfrisse ?)
Bodenwasserhaushalt
Bodenfeuchte
Grundwasserneubildungsrate
Dränagen

---

Bei allen diesen Betrachtungen ist darauf zu achten, daß es sich jeweils um die Interaktion von Böden mit **einer** Verbindung handelt. Tritt eine Mehrfachkontamination ein, dazu eventuell noch in stark erhöhten Konzentrationen, so kann die Rolle des Bodens als Adsorbens vollständig verändert werden. Dies trifft besonders dann zu, wenn es sich um sehr unpolare Kontaminanten handelt, die im Boden stark gebunden und mit dem Sickerwasserstrom nicht oder nur geringfügig verlagert werden. Eine typische Situation ist die Zweitkontamination eines mit Dioxinen belasteten Bodens durch Mineralöle: Die im Boden nicht bis nur sehr geringfügig mobilen Dioxine werden durch die Mineralöle von ihren Sorbentien gelöst und mit

diesem in den Untergrund verlagert. Bei gleichzeitiger Aufbringung beider Kontaminanten erfolgen eventuell mögliche Sorptionen an den Boden über das Gleichgewichtssystem Boden/Mineralöl.

Die Wirkung eines mit schwer flüchtigen organischen Verbindungen kontaminierten Bodens auf das Ökosystem kann eine sehr vielschichtige sein (Abb. 2). Als ein erster, makroskopisch erkennbarer Anhalt wird zumeist eine Veränderung im Pflanzenwachstum bemerkt. Diese kann dabei auch durch Änderungen in der Population der Bodenmikroorganismen oder der Bodenfauna (bis hin zur Sterilisation von Bodenkompartmenten) bewirkt werden.

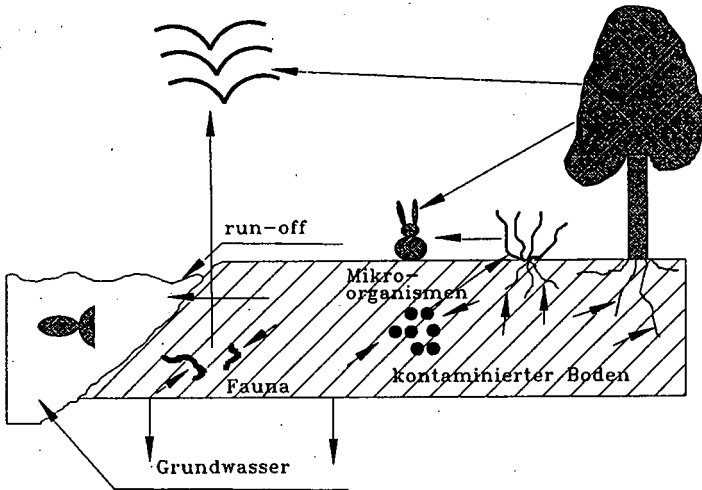


Abb. 2: Wirkungen einer Bodenkontamination durch schwer flüchtige organische Verbindungen auf das Ökosystem (vgl. ECETOC, 1990)

Weitere gravierende Einflüsse werden auf Fließgewässer von einer Bodenkontamination ausgehen. Sowohl durch das oberflächlich abfließende Wasser (run-off), das neben gelösten Anteilen auch kontaminierte Bodenpartikel transportiert, als auch Grundwasser aus unterschiedlichen Tiefen tragen zum Eintrag der organischen Kontaminanten bei. Eine besondere Anreicherung persistenter Vertreter der schwer flüchtigen organischen Verbindungen aus Bodenkontaminationen wird am Ende der Nahrungsketten, bei Vögeln und Säugetieren erfolgen.

Wird diese Situation unter dem anthropozentrischen Standpunkt betrachtet, so steht der Mensch ebenfalls am Ende der Nahrungskette, die Bodenkontamination kann über die Nahrung zu ihm weitergegeben werden (Abb. 3). Eine große Rolle spielt hier, besonders bei unpolaren und damit lipophilen Verbindungen, der Weg über die Kuh zum Menschen. Milch und Fleisch stellen dabei ein wichtiges Transportmedium. Weidevieh nimmt eine herausragende Position ein, da es beim Grasen kontaminierte Bodenpartikel in nicht unerheblichem Maße mit aufnehmen kann.

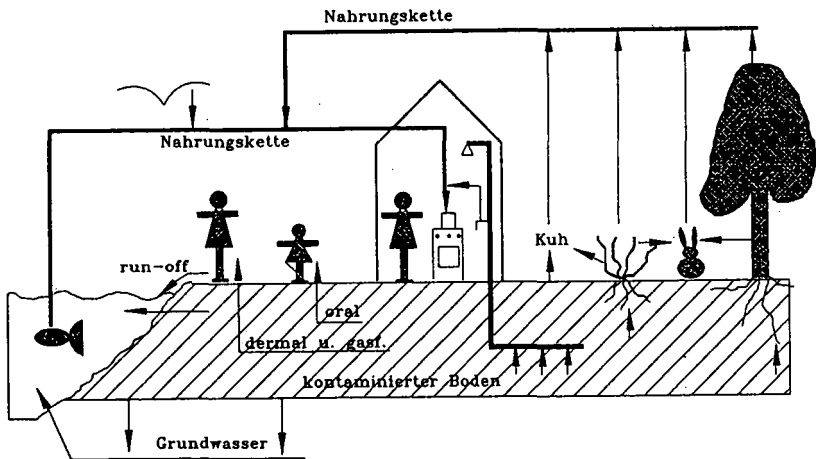


Abb. 3: Wirkung einer Bodenkontamination durch schwer flüchtige organische Verbindungen auf den Menschen (vgl. ECETOC, 1990)

Daneben kann der Mensch auch direkten Wirkungen des kontaminierten Bodens ausgesetzt sein. Eine Aufnahme über die Haut von an den Boden gebundenen Stoffen, die mit dem Staub verfrachtet werden ist ebenso möglich, wie die Aufnahme der aus dem Boden gasförmig austretenden Verbindungen (Auch schwer flüchtige organische Verbindungen treten in die Gasphase über, besonders bei den an der Bodenoberfläche auftretenden höheren Temperaturen.).

Einer besonderen zusätzlichen Belastung können Kleinkinder ausgesetzt sein, wenn sie auf kontaminiertem Boden spielen. Neben der Aufnahme über die Haut und gasförmiger Anteile durch Einatmen können sie kontaminierten Boden oral aufnehmen (Die Mengenangaben für

die Bodenaufnahme schwanken zwischen einigen Milligramm und einem Gramm täglich.).

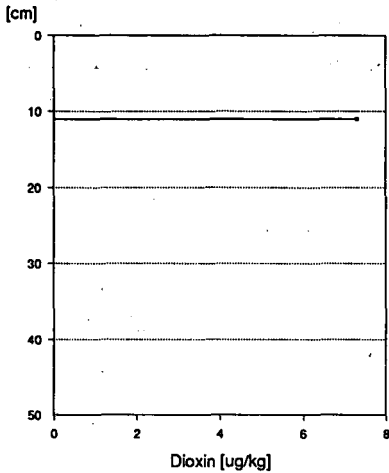


Abb. 4: TCDD-Konzentration in 11 cm Bodentiefe bei Versuchsbeginn (vgl. Freeman, Schroy (1985)).

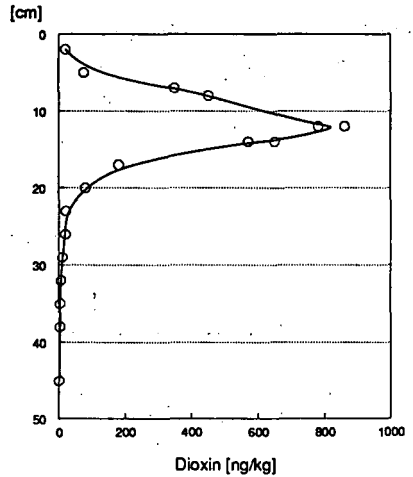


Abb. 5: Verlauf der TCDD-Konzentration nach 12 Jahren unter Freilandbedingungen (vgl. Freeman, Schroy (1985)).

An einem Stoffbeispiel seien diese Betrachtungen etwas genauer durchgeführt. Bei unterschiedlichsten thermischen Prozessen (Synthese, Verbrennung) können polychlorierte Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDD, PCDF) entstehen, die zumindest bei den Verbrennungsprozessen zu einem erheblichen Anteil in die Umwelt gelangen. Sie werden über den Luftpfad verteilt und gelangen auf die Bodenoberfläche, wo sie, da es sich um persistente Stoffe handelt, angereichert werden. Als unpolare Verbindungen werden sie von den organischen Inhaltsstoffen des obersten Bodenhorizontes, besonders den Huminstoffen, gebunden und weitgehend immobilisiert. Wie Freeman und Schroy (1985) zeigen konnten, kommt es zwar nach der Dioxinapplikation (TCDD) in 11 cm Bodentiefe (Abb. 4) im Freiland nach 12 Jahren zu einer gewissen Verteilung der Chemikalie in einem Bereich von ca. 2 bis 22 cm, der sehr symmetrische Verlauf der Verteilung sowohl zu höheren als auch zu tieferen Bodenschichten (Abb. 5) läßt allerdings u. a. auf Verteilungsvorgänge unter Beteiligung der Dampfphase schließen. Da die Menge wiedergefundenen



Dioxins der ausgebrachten entsprach, kann eine Tiefenverlagerung mit dem Sickerwasser weitgehend ausgeschlossen werden (Zweitkontaminationen wie oben beschrieben ausgeschlossen).

Diesen stoffbezogenen Eigenschaften des TCDD entsprechend, werden die Einflüsse eines mit Dioxinen kontaminierten Bodens auf den Menschen hauptsächlich in der Aufnahme von kontaminierten Bodenpartikeln, dem Verzehr mit Bodenpartikeln verschmutzter Nahrung sowie der Aufnahme solcher tierischer Nahrung (Milch, Fleisch) liegen, die durch Mitaufnahme von kontaminierten Bodenpartikeln bei der Fütterung belastet wurden. Die bei anderen umweltrelevanten organischen Verbindungen häufig als wichtig erkannten Expositionspfade über das Trinkwasser (durch eine Verlagerung in das Grundwasser) oder durch systemische Pflanzenaufnahme scheinen nach bisher vorliegenden Ergebnissen quantitativ keine bedeutende Rolle zu spielen.

Tab. 4: Vorschläge für Richtwerte für PCDD/PCDF-Gehalte in Böden (Angaben in TEq)

---

**Kinderspielplätze**

> 100 ng/kg Sanierung

**Siedlungsgebiete**

> 1.000 ng/kg Sanierung

**unabhängig von Standort und Nutzung**

> 10.000 ng/kg Sanierung

---

Solche Erkenntnisse führen zusammen mit human- und weiteren ökotoxikologischen Betrachtungen zu Richtwerten für Böden. Im Fall der PCDD- und PCDF-Kontamination von Böden werden diese z.Z. intensiv diskutiert. Entscheidend für die Richtwertsetzung ist die weitere Nutzung der Böden. In Tab. 4 sind diejenigen zusammengestellt, für die bisher eine weitgehende Übereinstimmung erzielt wurde.

Für landwirtschaftlich genutzte Böden liegen zwar eine Reihe von Empfehlungen vor, die aufgrund von Einzeluntersuchungen kontaminierter Standorte erarbeitet wurden, allgemein akzeptierte Richtwertvorschläge liegen allerdings noch nicht vor. Abzuzeichnen scheint sich, daß eine Konzentration von > 40 ng/kg TEq ein Aufsuchen und Verschließen eventuell vorhandener Quellen auslöst. Da die Hauptbelastung des Menschen auch hier über kontaminierte Bodenpartikel erfolgt, die an Erntegut haften, werden weitergehende

Empfehlungen sich sicherlich an der Vermeidung dieses Transfers orientieren.

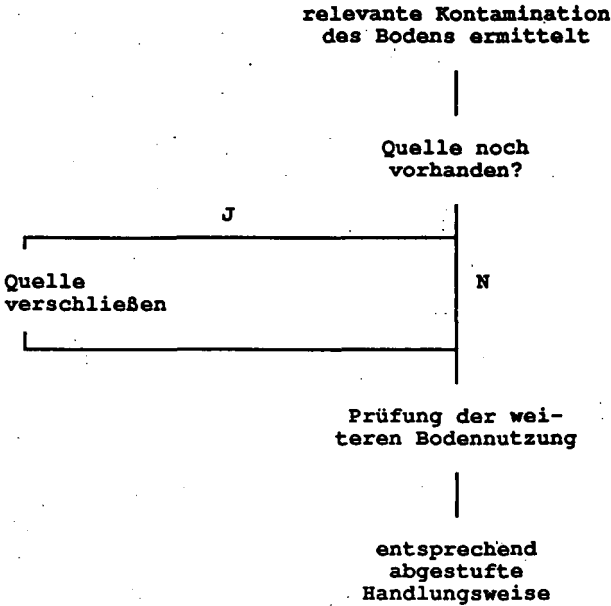


Abb. 6: Verlaufschemata für die generelle Handlung nach Feststellung einer Bodenkontamination mit schwer flüchtigen organischen Verbindungen

Nach der Ermittlung einer Kontamination eines Bodens mit schwer flüchtigen organischen Chemikalien hat als erstes die Suche nach der Quelle zu erfolgen (Abb. 6). Ist diese noch vorhanden, so muß zunächst die Verhinderung eines weiteren Eintrags durch ein wirksames Verschließen der Quelle durchgeführt werden. Die sich anschließenden Sanierungsüberlegungen sind stets an deren weiterer Nutzung zu orientieren.

Literatur:

ECETOC

Technical Report 40, Brüssel 1990

Freeman, R.A., Schroy, J.M.

Chemosphere 14, 873, 1985

Kenaga, E.E

Exotox. Environm. Safety 1, 26, 1980

Ansätze zur Beurteilung der Belastung von Böden

von

HABERLAND, W. \*)

1. Bodenschutz

An den Boden werden von der Gesellschaft vielfältige Ansprüche gestellt: Boden wird in Deutschland:

- zu 100% im Eigentum von Personen, Körperschaften und Staat
- als Standort für Industrie und Gewerbe als nutzbare Fläche für wirtschaftliche Handlungen
- als Produktionsgrundlage für Land- und Forstwirtschaft
- als Regelungsfaktor für Klima, Stoffhaushalt, Grundwasser
- als Lebensraum für Mensch und Natur
- als Archiv der Geschichte des Menschen und der Natur
- als Medium für die Zivilisation
- als Träger für Rohstoffe

z. T. konkurrierend genutzt; Boden erfüllt dabei verschiedene Funktionen (Bodenfunktionen) und wird auf unterschiedliche Weise genutzt (Bodennutzungen).

Im Sinne der Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung von 1985 ist Bodenschutz als Schutz der Bodenfunktionen zu verstehen! Die wichtigsten Bodenfunktionen lauten:

Funktion	Erläuterung	Beispiel
<b>Produktion</b>	Erzeugung von Biomasse	Anbau von Weizen
<b>Regelung</b>	Umsetzung von Stoffen und Energie	Filterung von Niederschlagswasser
<b>Lebensraum</b>	Habitat für Flora und Fauna	Naherholungsgebiet
<b>Standort</b>	Nutzung von Bodenflächen	Deponie
<b>Information</b>	Archiv für Kultur-, Natur- und Umweltgeschichte	Grube Messel

Mindestens die drei Bodenfunktionen: Produktion, Lebensraum und Regelung sind an jedem Standort im Rahmen des Vollzugs eines möglichen Fachgesetzes zum Bodenschutz oder anderer gesetzlicher Maßnahmen jeweils hinsichtlich ihres Stellenwertes zu prüfen, sofern für den Standort nicht von vornherein ausgeschlossen werden kann, daß eine oder zwei der Bodenfunktionen hier nicht relevant sind.

Der Schutz der Böden ist in der BR Deutschland erst in den späten 70-er Jahren als unverzichtbarer Teil des Umweltschutzes erkannt worden. Eckpunkte der Thematisierung waren:

- "Aktionsprogramm Ökologìe" von 1983
- Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung von 1985
- Maßnahmen zum Bodenschutz von 1987
- Antwort der Bundesregierung auf die Große Anfrage der Fraktion der Grünen zum Bodenschutz (Bodenschutz I) von 1990

\*) Umweltbundesamt, Bismarckplatz 1, 1000 Berlin 33

Die 28. Umweltministerkonferenz (UMK) hat 1987 festgestellt, daß der Schutz des Bodens eine der wichtigsten fach- und bereichsübergreifenden Aufgaben der kommenden Jahre ist; durch eine langfristig angelegte Vorsorgepolitik müssen weitere Belastungen des Bodens vermieden werden. Voraussetzung für Bewertungen von Böden ist eine nach einheitlichen Kriterien gewonnene Datengrundlage, die durch das Konzept für ein Bodeninformationssystem geschaffen werden kann.

## 2. Dimensionen des Bodenschutzes

Boden spielt sowohl eine Rolle im wirtschaftlichen Handeln des Menschen, als auch eine maßgebliche Rolle im Naturhaushalt, von dem auch der Mensch ein Teil ist. Dabei wird Boden unter planerischen Aspekten in zweidimensionaler Dimension als Fläche und unter z. B. ökosystemar-funktionalen Aspekten in raum-zeitlicher Dimension als zeitlich und räumlich veränderlicher Körper gesehen. Beide Aspekte sind bei der Beurteilung von Böden unter dem Gesichtspunkt des Schutzes, bzw. der Sicherstellung der Bodenfunktionen simultan zu berücksichtigen, da Änderungen des status quo (beispielsweise Verringerung oder Vergrößerung der genutzten Bodenfläche und/oder des Bodenkörpers und/oder des Beurteilungszeitraumes) Änderungen der Bodenfunktionen allein und in ihren Relationen zueinander bewirken können.

### Stoffliche Frage

Boden hat einerseits seine Naturgeschichte, die sich in seiner pedologischen Ausbildung (Bodentypen) mit unterschiedlichen strukturellen und stofflichen "natürlichen" Zusammensetzungen äußert und eine Folge seiner zentralen Stellung im Naturhaushalt ist und hat andererseits seine Kulturgeschichte, die infolge einer zeitlichen Abfolge von Nutzern einer Bodenfläche mit zu verschiedenen Zeitpunkten unterschiedlichen Bodennutzungen zu einer Überprägung des natürlichen Bodenaufbaus geführt hat. Diese unterschiedlichen Bodennutzungen werden z. B. durch verschiedene anthropogen induzierte Stoffgehalte manifest, die im Falle nicht abbaubarer Umweltchemikalien (z. B. Metalle) von uns heute als gegebene Überprägungen des "natürlichen" Stoffbestandes zu akzeptieren sind. Dabei ist zu beachten, daß jeder Stoffeintrag den Boden im naturwissenschaftlichen, insbesondere im ökologischen Sinne verändert, sodaß seine Nutzung durch die Gesellschaft von Zeit zu Zeit neu zu bewerten ist. Deshalb kommt der stofflichen Frage bei der Beurteilung von Böden eine, aber nicht die zentrale Bedeutung zu; gleichwertig zur stofflichen sind auch die funktionalen Fragen des Bodens und die der jeweiligen Nutzungen insbesondere bei der Bewertung von Böden als wesentlichem Teil des Naturhaushaltes (also in Ökosystemen) zu beachten.

Die für stoffliche Beurteilungsfragen wesentlichen Umweltchemikalien sind in den Maßnahmen zum Bodenschutz in den TZ 33 bis 35 genannt.

### Flächenfrage

Änderung der Fläche bei gleichbleibender Bodennutzung bedeutet beispielsweise Verringerung des einzelnen Arten (Tieren, Pflanzen, Mikroorganismen) zur Verfügung stehenden Lebensraumes. Für Lebensräumen gibt es kritische Größen, sodaß durch Ausfall einzelner Arten wegen Unterschreitung der kritischen Größe des Lebensraumes ökosystemare Funktionen gestört werden können, was sich mittel- bis langfristig in Änderungen des stofflichen und funktionalen Zustandes von Böden äußern wird.

Daher bedingt Bodenschutz stets ein Flächenmanagement, gleichgültig, ob Fragen der stofflichen Belastung von Böden (auch der in Altlasten), oder ob Probleme des Rohstoffabbaus oder der Raumordnung im Vordergrund stehen.

Die drängenden Probleme, die sich aus der Belastung der Böden der BR Deutschland (insbes. nach Erweiterung um die Fünf Neuen Länder) mit anorganischen und organischen Stoffen ergeben (kontaminierte Böden [Altlasten], Klärschlammasbringung, Dioxinproblematik), machen es nach der seit Beginn der 80-er Jahre erfolgten Erarbeitungen von Bodenschutzkonzeptionen beim Bund und in einigen Bundesländern jetzt erforderlich, Konzepte zur Bewertung der Belastung und Belastbarkeit von Böden zu formulieren und zu erproben und für bodenfunktionsschutzrelevante Stoffe Normwerte vorzulegen, die Eingang in ein Regelwerk Bodenschutz finden müssen.

Bei der Erarbeitung eines Regelwerkes Bodenschutz ist selbstverständlich auf die in der "Bodenschutzkonzeption '85" und in den "Maßnahmen zum Bodenschutz 1987" formulierten "Leitlinien des Bodenschutzes" zur Inwertsetzung von Bodenzuständen Rücksicht zu nehmen. Insbesondere handelt es sich dabei um:

- Bodenfunktionen,
- Bodennutzungen und das
- Gebot, Stoffeintrag und -austrag auf möglichst niedrigem Niveau ins Gleichgewicht zu setzen;

außerdem ist neben der "historischen" Belastungsentwicklung auf die aktuelle und künftig zu erwartende Belastungssituation (Immission) auch die Variabilität der Böden der BR Deutschland zu berücksichtigen, insbesondere in den Fällen, in denen standortbezogene Bewertungen der Belastung und Belastbarkeit der Böden zu erarbeiten sind.

### 3 Bewertungskonzept

Zur Bewertung der (aktuellen) Belastung und der (künftigen) Belastbarkeit von Böden sind Normwerte unverzichtbar, um gleiche Voraussetzungen (Nachvollziehbarkeit) bei von der Bewertung von Böden Betroffenen zu schaffen. Dementsprechend ist seitens der Bundesländer wiederholt an den Bund die Bitte ergangen, auch für den Bereich Boden bundeseinheitliche Normwerte vorzuschlagen. In Abb. 1 ist die Hierarchie von Normwerten, wie sie im Bereich des Bodenschutzes erarbeitet wurde, dargestellt.

Die Erarbeitung von bodenschützenden Normwerten muß die wesentlichen Besonderheiten des Systems Boden/Umweltchemikalie/Schutzgut berücksichtigen, die in der Wissenschaft unbestritten sind:

- die regionale Vielfalt von Bodentypen mit unterschiedlichen pedographischen und pedomischen Eigenschaften;
- die zeitliche und räumliche Inkonstanz der Böden, die durch Änderungen der meßbaren Bodeneigenschaften die Bodenentwicklung spiegelt;
- die sich offenbarende räumliche Variabilität der stofflichen Belastung von Böden durch menschliches Handeln, und die noch auf unbestimmte Zeit zu erwartenden Stoffeinträge.

Da diese Besonderheiten des Bodens, insbesondere seine regionalspezifische Ausprägung flächendeckend mit der notwendigen Abbildungsschärfe z. Zt. nicht darstellbar sind, sollten Bodenbewertungen in einem ersten Arbeitsschritt standortbezogen, also kleinflächig (Dimension: ha) durchgeführt werden. Erst nach hinreichender Verdichtung der Standortinformationen können mittel- (Dimension: Gemeinde bis Landkreis) bis großflächige Aussagen (Dimension: Bundesland bis Staatsfläche) über die Belastung und Belastbarkeit von Böden getroffen werden.

Neben den quasi vorgegebenen und meßbaren Größen des Bodenzustandes sind bei Bewertungen von Böden auch die Ansprüche der Nutzer zu berücksichtigen:

- Für Bodennutzer ist die Belastung eines Bodens durch Stoffe erst dann relevant, wenn Wirkungen vom Boden auf ein Schutzgut (Lebewesen, Material, Ökosystem) ausgehen;
- die vielfältigen Bodennutzungsansprüche unserer Gesellschaft lassen es notwendig erscheinen, die für Bewertungen wesentlichen Schutzgüter durch gesellschaftlichen Konsens festzulegen;
- die Gesellschaft ist verpflichtet, die Bodenfunktionen und -nutzungen langfristig zu erhalten, wenn nicht sogar zu verbessern.

Das von uns für den Bodenschutz entwickelte standort- und schutzgutbezogene Bewertungsverfahren berücksichtigt die Vielfalt der realen Kombinationen von Bodenfunktionen, -eigenschaften, -nutzungen und -belastungen in der BR Deutschland, eröffnet aber auch die Möglichkeit, diese - notwendigerweise - standortbezogenen Bewertungen zukünftig zu generellen Normwerten zusammenzufassen. Besonders bei Änderungen der Bodennutzung ist - bei Anwendung des UBA-Bewertungskonzeptes - eine Neubewertung eines Standortes erforderlich, da die der Bewertung zugrundeliegenden Kriterien geändert wurden. - In Abb. 2 sind die für standörtliche Bewertungen wichtigen Größen für die Fälle Gefahrenabwehr und Vorsorge (s. u.) zusammengestellt.

Drei Schutzziele stehen z. Zt. bei den Arbeiten am Bewertungskonzept im Vordergrund:

- (1) Die **Gefahrenabwehr** (im Sinne des Polizeirechts) für das jeweilige Schutzgut durch belasteten Boden an einem Standort;
- (2) Die genauso wichtige Bewertung der Bodenbelastung mit Blick auf die langfristige **Vorsorge** vor möglichen Schäden, die durch belasteten Boden entstehen können.
- (3) Die Abschätzung der mittel- bis langfristigen Belastbarkeit der Böden durch Stoffeinträge, Bodennutzungen und -änderungen zur **Sicherstellung** der Bodenfunktionen.

Letztere konnte bislang wegen des Fehlens geeigneter epidemiologischer Informationen nicht operationalisiert werden. Analoges gilt für die Gefahrenabwehr und die langfristige Vorsorge für Ökosysteme vor stofflich belasteten Böden, bzw. Änderungen der Bodenstruktur (Bodenerosion, Bodenverdichtung).

Die Bewertung der stofflichen Belastung an einem Standort mit dem Ziel der Gefahrenabwehr erfolgt nach folgendem Algorithmus:

$\text{Wirkung auf ein Schutzgut an einem Standort} = f(\text{Exposition, Wirkungspotential, Transfergrößen}) \text{ des Stoffes}$
--

Es werden demnach sowohl die **Exposition** (Stoffkonzentration an einem Standort, die durch eine Vielzahl weiterer Größen, wie Bodeneigenschaften, Stoffeigenschaften und ökosystemare Regelgrößen gesteuert werden), die den **Transfer** eines Stoffes vom Boden in ein Schutzgut steuernden Größen, als auch die den Stoffen inherentes **Wirkungspotentiale** (Kanzerogenität, epidemiologische Wirkungen usw.) berücksichtigt. Das Bewertungskonzept bezieht nur meßbare, bodenrelevante und wirkungsbezogene Größen ein, die an möglichst vielen Standorten durch standardisierte oder harmonisierte Methoden zu ermitteln und gemäß BIS zu dokumentieren sind.

Mit Hilfe des Bewertungsverfahrens soll sowohl für den Fall der Gefahrenabwehr als auch für die mittel- bis langfristige Vorsorge die Bodenkonzentration eines Stoffes ermittelt werden, die für den jeweiligen Pfad Boden --> Schutzgut sicherstellt, daß für das Schutzgut durch die stoffliche Belastung des Bodens keine Gefahr besteht; deren maximaler Wert ist der c-Wert, Belastungswert (s. Abb. 2). Schutzgüter können Realgüter, einzelne Organismen, Bodenfunktionen

und auch Ökosysteme sein. Als wichtigstes Schutzgut, das bei Bodenbewertungsfragen im Vordergrund steht, wird in einem ersten Schritt der Mensch angesehen u.zw. differenziert in die Stoffpfade

- |           |            |           |   |
|-----------|------------|-----------|---|
| (1) Boden | ---        | Mensch    | (direkte Bodenaufnahme)                           |
| (2) Boden | -> Nahrung | -> Mensch | (indirekte Bodenaufnahme)                         |
| (3) Boden | ---        | Kleinkind | (direkte Bodenaufnahme, besonders sensibler Pfad) |

**Ebenso wichtig** ist der ökosystemare Stoffpfad Boden -> Biozönose und Grundwasser; leider liegen hierzu noch nicht in ausreichendem Umfang Informationen seitens Wissenschaft und Praxis vor, um ein eigenständigen Bewertungsschemas zu entwickeln.

Wird der  $c_1$ -Wert überschritten, befindet sich die Stoffkonzentration des Bodens im **Belastungsbereich**, sodaß zwingend Maßnahmen zum Schutz des betroffenen Schutzgutes einzuleiten sind, die von Nutzungseinschränkungen über -änderungen bis hin zur Reinigung des Bodens am Standort reichen können. Im allgemeinen dürfte dieser Wert experimentell bestimmbar sein, indem harmonisierte und/oder normierte Prüfverfahren angewendet werden.

Wird der Belastungswert ( $c_1$ -Wert) unterschritten - wir befinden uns demnach im **Bedenklichkeitsbereich** -, ist zu prüfen, ob durch die stoffliche Belastung des Bodens für das Schutzgut eine Gefährdung vorliegt. Ist dies der Fall, sind vorsorgende Maßnahmen zu erwägen und/oder ergänzende Untersuchungen zur weiteren Konkretisierung der Gefährdung einzuleiten.

Der untere Schwellenwert ( $c_b$ -Wert), Bedenklichkeitswert dieses Bereiches (s. Abb. 2) muß auf der Basis von Sicherheits- und Vorsorgeerwägungen als Bruchteil des  $c_1$ -Wertes festgelegt werden, da experimentelle Ermittlungen des  $c_b$ -Wertes aus methodischen Gründen z. Zt. nicht realisierbar erscheinen.

Der Bereich mit Stoffkonzentrationen im Boden unterhalb des  $c_b$ -Wertes wird **vorläufiger Unbedenklichkeitsbereich** genannt, da wir aufgrund unseres heutigen Wissensstandes nicht mit Sicherheit sagen können, ob die darin vorkommenden Stoffkonzentrationen oberhalb des geogenen Ausgangswertes ( $c_v$ -Wert, Vorsorgewert in Abb. 2) nicht langfristig Gefährdungen und/oder Gefahren für Schutzgüter provozieren; die Entwicklung der stofflichen Belastung des Standortes ist daher zu beobachten.

Das vom UBA entwickelte Bewertungskonzept gibt einen Rahmen für die Konkretisierung der Vorgehensweise bei der bodentyp-, bodenfunktions- und nutzungsbezogenen schutzgut- und standortspezifischen Bewertung der Belastung und Belastbarkeit von Böden durch anorganische und organische Stoffe und gestattet die Ableitung von Normwerten im Sinne von Stoffkonzentrationen, die die **Wahrscheinlichkeit** pfadbezogener Wirkungen auf Schutzgüter kalkulierbar machen.

Zur Festlegung der Normwerte, insb. des  $c_b$ - und  $c_1$ -Wertes stehen drei Ansätze zur Verfügung:

1. **Empirisches Modell:** Die normativ festgelegte maximale Stoffkonzentration im Schutzgut (z. B. Werte der Futtermittel-VO) wird mit der im Boden standorttreu verglichen.
2. **Induktives Modell:** Von einer Bezugsgröße (normativer Wert) wird über Transferwerte (aus der Literatur oder aus Gutachten) die zugehörige Bodenkonzentration **geschätzt**.
3. **Heuristisches Modell:** Bodenwerte werden durch Expertenurteil erstellt.

Wir geben dem 1. Modell den Vorrang vor dem 2. Bewertungsmodell, da es mit den wenigsten Annahmen und Abschätzungen auskommt und **empirisch abgesicherte** Werte liefert. Normwerte, die nach dem Heuristischen Modell entwickelt wurden, sind - so unsere Erfahrungen - im allgemeinen nicht nachvollziehbar dokumentiert; wären sie das, würden sie den Anforderungen der anderen Modelle genügen.

Das Bewertungskonzept ist für den Verwaltungsvollzug entwickelt worden und stellt ein praxisorientiertes Instrumentarium zur Umsetzung der Bodenschutzkonzeption dar, das für Einzelfallbewertungen mit Hilfe des einheitlichen Kriterienansatzes und der zusätzlichen Listen, die das Ausfüllen der Einstufungsformblätter erleichtern, einen Lösungsweg aufzeigt, der auf alle Stoffe für den Fall der Gefahrenabwehr übertragbar ist; das Konzept entspricht dem der LAGA, dem Bewertungsansatz des Landes NW und - abgesehen von der Bodenkenntnisgröße pH-Wert - dem Leitfaden zur Bodenсанierung der Niederländer (neueste Version).

#### 4. Literatur

(aus dem administrativen Bereich)

**"Aktionsprogramm Ökologie"**, Abschlußbericht der Projektgruppe, Argumente und Forderungen für eine ökologisch ausgerichtete Umweltvorsorgepolitik, 1983  
Umweltbrief 29, BMU, Bonn, 127-S.

**Antwort der Bundesregierung** auf die Große Anfrage der Abgeordneten Brauer usw. und der Fraktion Die Grünen: Bodenschutz I, Handlungsbedarf und Vollzugsdefizite in der Bodenschutzpolitik der Bundesregierung, 1990;  
Deutscher Bundestag, 11. Wahlperiode, Drucksache 11/8410 vom 07.11.1990, 34 S.

Unterrichtung durch die Bundesregierung: **Maßnahmen zum Bodenschutz** (gleichlautend mit: Bericht der Bundesregierung an den Deutschen Bundestag: Maßnahmen zum Bodenschutz), 1988;  
Deutscher Bundestag, 11. Wahlperiode, Drucksache 11/1625 vom 12.01.1988, 29 S.

Unterrichtung durch die Bundesregierung: **Bodenschutzkonzeption der Bundesregierung, 1985**;  
Deutscher Bundestag, 10. Wahlperiode, Drucksache 10/2977 vom 07.03.1985, 91 S.

Sonderarbeitsgruppe Informationsgrundlagen Bodenschutz: Konzept zur Erstellung eines **Bodeninformationssystems, 1987**;  
Bayerisches Staatsministerium für Landesentwicklung und Umweltfragen (Hrsg.) [Reihe Materialien # 47], Dezember 1987, München, 26 S.

Länderarbeitsgemeinschaft Abfall, LAGA-Arbeitsgruppe "Altablagerungen und Altlasten": Erfassung, Gefahrenbeurteilung und Sanierung von Altlasten - Informationsschrift (Entwurf), 1989;  
171 S.



STOFF:

BODENFUNKTION:

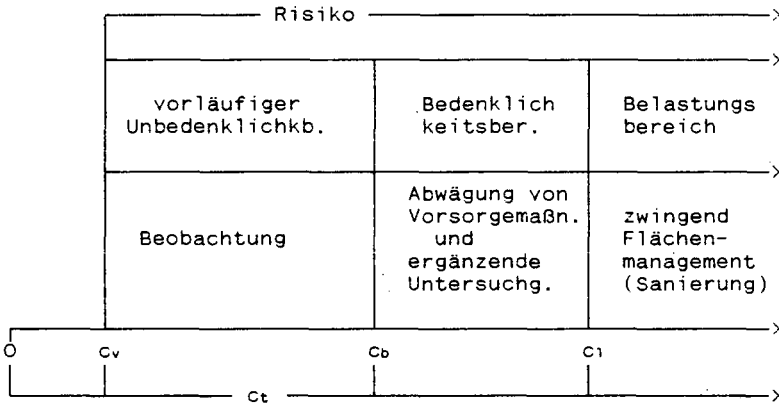
BODENNUTZUNG:

STOFFPFAD:

SCHUTZGUT:

BODEN:

EINSTUFUNGSMODELL:



Es bedeuten:

- ct : Bodenkonzentration des Stoffes zum Zeitpunkt t
- cv : unterer Normwert für den vorläufigen Unbedenklichkeitsbereich
- cb : unterer Normwert für den Bedenklichkeitsbereich
- c1 : unterer Normwert für den Belastungsbereich

Es gilt:

An einem Standort sind für jeden Stoff, die jeweilige Bodenfunktion, die infrage kommenden (früheren, aktuellen, künftigen) Bodennutzungen und in Abhängigkeit von den örtlichen Bodeneigenschaften und unter Berücksichtigung der jeweiligen ökosystemaren Steuerungsgrößen die drei Normwerte festzulegen!

Quelle: AG Stoff der SAG und BMU-BDI-UAK "Bodenschutz", 1989

**Übersichtsschema für die definierten Begriffe**

## Einstufungsformblatt

**Stoff/Gemisch:** \_\_\_\_\_ austauschbare Fraktion  
(Daten unterstreichen)

**Bodenfunktion:** \_\_\_\_\_  
**Bodennutzung:** \_\_\_\_\_  
**Schutzgut:** \_\_\_\_\_

} **Transferpfad:** \_\_\_\_\_

**Bodentyp:** \_\_\_\_\_ **Standort:** \_\_\_\_\_  
(miterfaßte Bodentypen s. u.) (örtliche Besonderheiten s. u.)

**Einstufungsraster:**

Normwerte			Bodeneigenschaften		
Cv	Cb	Cl	T (%)	H (%)	pH
			T ≤ 2	≤ 4	5 → 5,5
			2 < T ≤ 5	> 4	5,5 → 6
			5 < T ≤ 10		6 → 6,5
			10 < T ≤ 25		
			25 < T ≤ 50		
			T > 50		

**Erläuterungen:**

Die jeweils infrage kommenden Ton- (T), Humus- (H) und pH- Stufen sind unterstrichen oder einzeln angegeben.

**Ergänzende Bemerkungen:**

***Beispielsweise:***  
Miterfaßte Bodentypen  
besondere Analysetechniken, wenn Konzentrationswerte überschritten werden;  
bekannte Nutzungen des Standortes, die zu hohen Stoffkonzentrationen geführt haben;  
besondere pedochemische Situation  
usw.

**Bewertung:** (ggf. gesondertes Blatt)

*Textteil* mit Bezug zu Normwerten unter Berücksichtigung früherer, aktueller und geplanter Bodennutzungen und Bodenfunktionen dieses Standortes; insbesondere Darstellung der wichtigsten Transferpfade für die Bewertung dieses Standortes.

**Konsequenzen für Verursacher und Eigentümer kontaminierter  
Böden aus rechtlicher und wirtschaftlicher Sicht**

von

**Meckel, F. H. \*)**

**Wann sind Böden kontaminiert?**

Kontaminiert - im rechtlichen Sinne - sind sie, wenn dem Verursacher der Belastung oder dem Eigentümer der Böden Konsequenzen drohen.

Konsequenzen ergeben sich, wenn 1. Grenzwerte bestimmter Stoffe überschritten werden und 2. eine gesetzliche Haftungsnorm vorliegt.

zu 1.) Es gibt Werte in Listenform, die bekannteste ist die Niederländische Liste mit dem Referenzwert A und den Prüfwerten B und C für verunreinigte Böden. Aber: Es ist immer der Zusammenhang mit der Nutzung der Böden zu beachten. Listenwerte können Einzelfallbetrachtungen nicht ersetzen. Jede Bodenanalyse ist in ihrer Bewertung eine individuelle Frage.

Vergleichsfeststellungen mit Böden aus der Umgebung, wegen möglichen natürlichen Belastungen (z. B. Blei-Zink im Sauerland und im Harz).

zu 2.) Die gesetzlichen Haftungsnormen. In Betracht kommen: Wasserrecht, Abfallrecht, spezielles Landesrecht für Altlasten, Polizeirecht sowie das Deliktsrecht aus dem Bürgerlichen Gesetzbuch (§ 823 BGB).

Frage 1: Aus welcher Zeit stammt die Kontaminierung?  
Vor 1960, kein Wasserrecht anwendbar!  
Vor 1972, kein Abfallrecht anwendbar!

Frage 2: Wo liegt die kontaminierte Fläche?  
Liegt sie z.B. in Hessen, dann kann das Hessische Abfall- und Altlastengesetz zur Anwendung kommen (in Bezug auf Altlasten sicher das fortschrittlichste Gesetz in der Bundesrepublik).

Liegt sie in einem anderen Land, kann Polizeirecht - mangels Spezialgesetzgebung - zur Anwendung kommen.

Frage 3: Was ist es für eine Fläche?  
z.B. stillgelegte Abfalldeponie = mögliche Altlast,  
stillgelegtes Werksgelände = mögl. Altstandort.

\*) Rechtsanwalt, Auf dem Gleichen 3, 6349 Sinn, Hess. 1

Wenn dies nicht der Fall ist, wenn also auf dem Gelände noch produziert wird, kann auch in Hessen Polizeirecht zur Anwendung kommen.

Polizeirecht: Es greift ein, wenn eine Gefahr für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung vorliegt und es kein spezielleres Gesetz gibt. Eine Gefahr für die öffentliche Sicherheit oder Ordnung liegt stets dann vor, wenn eine Kontaminierung des Grundwassers zu befürchten ist.

Es haften der Verursacher als "Handlungsstörer" und/oder der Eigentümer als "Zustandsstörer".

Bei akuter Gefahr kann die Behörde selbst handeln (Ersatzvornahme), wenn derjenige, der handeln müßte, nicht sofort zu erreichen ist.

Die Haftung aufgrund einer Rechtsposition (hier: Eigentum), kann zu Ergebnissen führen, die gegen das Rechtsgefühl sprechen.

Beispiel:

Ein mit Heizöl beladener Tankzug stürzt in einem Wasserschutzgebiet auf eine Wiese und läuft aus. Unter der Voraussetzung, daß der Halter des Zuges vermögenslos und das Fahrzeug nicht versichert ist, müßte der Eigentümer der Wiese bei Anwendung des Polizeirechts für alle Kosten als "Zustandsstörer" aufkommen. - Ebenso wäre der Fall zu beurteilen, wenn jemand unerkannt ein Faß mit wassergefährdenden Stoffen auf der Wiese auskippen würde.

Die Kosten, die entstehen, können enorm hoch sein, denn es geht auch um die Entsorgungskosten für das kontaminierte Erdreich.

#### Behandlung von Altlasten nach dem modernen Hessischen Gesetz

1. Aufnahme der altlastenverdächtigen Fläche in eine Verdachtsflächenkartei (§ 17, Abs. 1).
2. Zuständige Behörde ordnet Erstuntersuchung an (Entnahme von Luft-, Wasser- und Bodenproben, sowie Errichtung von Kontrollstellen).
3. Zuständige Behörde trifft an Hand der festgestellten Ergebnisse Entscheidung, ob Altlast vorliegt.  
Wenn ja, trifft sie Überwachungsmaßnahmen (§§ 18, 19).
4. Die zuständige Behörde legt den Sanierungsumfang fest (§ 20).

#### Sanierungsverantwortlichkeit

1. Inhaber sowie ehemalige Inhaber oder deren Rechtsnachfolger von Anlagen, welche die

- Altlast verursacht haben;
2. der Ablagerer, der Abfallerzeuger oder deren Rechtsnachfolger;
  3. sonstige Verursacher der Verunreinigung;
  4. sonstige Personen, die aufgrund anderer Rechtsvorschriften für die Verunreinigung oder die davon ausgehende Beeinträchtigung Verantwortung tragen;
  5. der Grundeigentümer, es sei denn, daß er eine bestehende Verunreinigung beim Erwerb weder kannte noch kennen mußte. Dies gilt nicht für den Erwerb sanierter Flächen;
  6. der ehemalige Grundeigentümer, es sei denn, daß ihm eine bestehende Verunreinigung während der Zeit des Eigentums oder des Besitzes nicht bekannt wurde.

Die Behörde trifft bei mehreren Sanierungsverantwortlichen die Auswahl.

Die Sanierungsverantwortlichen haben je nach Verursachung untereinander einen Ausgleichsanspruch.

Die Sanierungsverantwortlichkeit entfällt bei schutzwürdigem Vertrauen, daß keine Umweltbeeinträchtigung entstehen kann.

Bei fehlenden Sanierungsverantwortlichen oder Eilbedürftigkeit übernimmt die Altlastensanierungsgesellschaft die Sanierungsmaßnahme; Finanzierung durch Sonderabgabe auf Sonderabfälle und Zuschuß vom Land (50 %).

1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

1870  
1871  
1872  
1873  
1874  
1875  
1876  
1877  
1878  
1879  
1880  
1881  
1882  
1883  
1884  
1885  
1886  
1887  
1888  
1889  
1890  
1891  
1892  
1893  
1894  
1895  
1896  
1897  
1898  
1899  
1900  
1901  
1902  
1903  
1904  
1905  
1906  
1907  
1908  
1909  
1910  
1911  
1912  
1913  
1914  
1915  
1916  
1917  
1918  
1919  
1920  
1921  
1922  
1923  
1924  
1925  
1926  
1927  
1928  
1929  
1930  
1931  
1932  
1933  
1934  
1935  
1936  
1937  
1938  
1939  
1940  
1941  
1942  
1943  
1944  
1945  
1946  
1947  
1948  
1949  
1950  
1951  
1952  
1953  
1954  
1955  
1956  
1957  
1958  
1959  
1960  
1961  
1962  
1963  
1964  
1965  
1966  
1967  
1968  
1969  
1970  
1971  
1972  
1973  
1974  
1975  
1976  
1977  
1978  
1979  
1980  
1981  
1982  
1983  
1984  
1985  
1986  
1987  
1988  
1989  
1990  
1991  
1992  
1993  
1994  
1995  
1996  
1997  
1998  
1999  
2000  
2001  
2002  
2003  
2004  
2005  
2006  
2007  
2008  
2009  
2010  
2011  
2012  
2013  
2014  
2015  
2016  
2017  
2018  
2019  
2020  
2021  
2022  
2023  
2024  
2025

## **Konzepte und Verfahren der Sanierung kontaminierter Böden**

von

Lichtfuss, R., Sellner, M. und Sievers, S.\*

### **1. Definitionen, Zielsetzungen**

Ziel der "Sanierung kontaminierter Böden" im weitesten Sinne ist, die in Wechselwirkung mit den kontaminierten Böden stehenden Teile der Ökosphäre (Mensch, Tier, Pflanze, Wasser, Luft) vor einer Schadstoffkontamination zu schützen. Unter Einbezug dieser Einflußbereiche des Bodens ist es deshalb richtiger, statt des Begriffs "Bodensanierung" die Bezeichnung "Standortsanierung" oder "Flächensanierung" zu verwenden.

Die **Standortsanierung** umfaßt alle Maßnahmen, die das vom kontaminierten Boden ausgehende Gefährdungspotential auf Dauer vermindern; hierzu gehören nicht nur Maßnahmen zur **Senkung der Schadstoffgehalte** in Böden, sondern auch **Sicherungsmaßnahmen zur Gefahrenminimierung bzw. -abwehr**. Erste Maßnahmen zur unmittelbaren Gefahrenabwehr im Sinne des Gesetzes für Sicherheit und Ordnung, wie z.B. die Absperrung eines Grundstückes, sind jedoch nicht als Sanierung zu verstehen.

Sowohl die Flächenausdehnung als auch der Grad einer Bodenkontamination ist meistens eng verknüpft mit den Ursachen der Verunreinigung und dem Immissionspfad. So ist zu unterscheiden zwischen **punktuellen** ( $m^2$ -Bereich bis einige ha), **flächenhaften** (mehrere ha oder  $km^2$ ) und **diffusen**, d.h. weiträumigen Bodenbelastungen.

Das **Gefährdungspotential** wird bestimmt durch die **Expositionspfade** und damit auch durch die jeweilige **Nutzung** der kontaminierten Böden:

- direkte Aufnahme von kontaminiertem Bodenmaterial oder ausgasenden Schadstoffen durch den Menschen (z.B. in Wohngebieten durch spielende Kinder; oral, inhalativ, dermal)

---

\*Umweltbehörde der Freien und Hansestadt Hamburg  
Amt für Umweltschutz - Umweltuntersuchungen  
Gazellenkamp 38, 2000 Hamburg 54

- bei landwirtschaftlicher Nutzung Aufnahme von Schadstoffen in die Nahrungskette
- Kontamination von Grund- und Oberflächenwasser.

Konzepte und Verfahren der Sanierung kontaminierter Standorte ergeben sich somit aus dem relevanten Gefährdungspotential und der Flächenausdehnung der Bodenkontaminationen.

## 2. Punktuelle Bodenbelastungen

**Maßnahmen zur Sanierung bzw. Sicherung von Standorten mit starken punktuellen Bodenbelastungen:**

<b>Gefährdungspfad</b>	<b>Maßnahmen</b>
<b>Mensch</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Einzäunung</li><li>- Versiegelung</li><li>- Auftrag von nicht kontaminiertem Boden</li><li>- <i>Reduzierung der Schadstoffgehalte (s.u.)</i></li><li>- Bodenaustausch, ggf. Wiederverfüllung mit "gereinigtem" Bodenmaterial</li><li>- Nutzungswechsel (z.B. Wohnen ---&gt; Gewerbe)</li></ul>
<b>Nahrungskette</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Verringerung der Pflanzenverfügbarkeit z.B. von Schwermetallen durch Kalkung</li><li>- Auftrag von nicht kontaminiertem Boden</li><li>- <i>Reduzierung der Schadstoffgehalte (s.u.)</i></li><li>- Bodenaustausch</li><li>- Anbauempfehlungen</li><li>- Nutzungswechsel (z.B. Kleingarten ---&gt; Campingplatz)</li></ul>
<b>Grundwasser Gewässer</b>	<ul style="list-style-type: none"><li>- Versiegelung</li><li>- Einkapselung</li><li>- Verfestigung des Bodenkörpers zur Immobilisierung der Schadstoffe</li><li>- <i>Reduzierung der Schadstoffgehalte (s.u.)</i></li><li>- Bodenaustausch</li><li>- Auffangen, Abpumpen des Sicker- und Stauwassers</li><li>- ggf. Einstellen der Trinkwassergewinnung</li></ul>

### **Spezielle Verfahren zur Reduzierung der Schadstoffgehalte stark belasteter Böden**

Unter "Bodenreinigung" wird die Entfernung oder die Zerstörung von Schadstoffen verstanden; aus bodenkundlicher Sicht ist die Bezeichnung "Reinigung" jedoch manchmal irreführend, denn bei vielen Verfahren liegt als Ergebnis in der Regel nicht ein sauberer, biologisch intakter Boden vor, sondern lediglich ein schadstoffärmeres meist jedoch lebloses Substrat.



\* **Entgasung von leichtflüchtigen organischen Schadstoffen**

In situ Absaugen der Bodenluft oder Einpressen von Luft in den Boden mit Hilfe von Lanzen, sowie on site in besonderen Anlagen; darüberhinaus können durch Erhitzung des Bodenmaterials auch mäßig flüchtige Verbindungen mit höherem Dampfdruck entgast werden.

\* **Mikrobieller Abbau von organischen Schadstoffen in situ oder on site durch die Anlage von Beeten bzw. in Bioreaktoren**

Häufig angewendet bei Mineralölkontaminationen; Steuerung möglich durch Nährstoff- und Luftzufuhr, Feuchteregulierung oder durch Beimpfung mit Mikroorganismen.

\* **"Bodenwäsche" on site, off site**

Klassierung des Bodenmaterials im Wasserstrom unter Zuhilfenahme von Deaggregierungsmitteln (Wasserstrahl Druck, Tenside); Abtrennen der feinkörnigen Bodenfraktion < ca. 60-200 µm; ggf. Wiedereinbau der groben Fraktion.

Anwendbar nur, wenn die Schadstoffe in der Feinfraktion gebunden und der Feinanteil nicht größer als ca. 25 Gew.-%, d.h. daß die Bodenwäsche nicht praktikabel ist zur Abtrennung von Schadstoffen in Tonböden oder stark lehmig-schluffigen Böden bzw. von schwermetallhaltigen Schlacken.

\* **Extraktion von Schadstoffen mit Säuren oder Lösungsmitteln**

"Chemische Bodenwäsche"; bisher selten praktiziert wegen zu hoher Kosten und Entsorgungsproblemen der anfallenden Abwässer

\* **Thermische Zerstörung von organischen Schadstoffen**

Z.B. thermische Zersetzung bzw. Verbrennung von chlorierten Kohlenwasserstoffen in Hochtemperatur-Verbrennungsanlagen; in Hamburg geplant zur Sanierung von HCH- und Dioxin-kontaminierten Böden (u.a. im Fall Boehringer).

In der Praxis sind kombinierte Anwendungen einzelner Verfahren möglich.

**3. Flächenhafte Bodenbelastungen (mehrere ha oder km<sup>2</sup>)**

Der Grad der flächenhaften Belastung mit Schwermetallen in Hamburger Böden liegt nicht selten oberhalb des Prüfwertes für den Anbau von Nahrungspflanzen; in bestimmten Teilen des Hamburger Südostens treten in landwirtschaftlichen Böden flächenhaft erhöhte Gehalte

an bestimmten halogenierten Kohlenwasserstoffen, u.a. auch Dioxinen auf.

### **Maßnahmen zur Sanierung von großflächigen Standorten mit flächenhafter Bodenbelastung**

- \* **Melioration** der Böden durch Kalkung zur Verringerung der Pflanzenverfügbarkeit von Schwermetallen, insbesondere von Cadmium; die Verfügbarkeit von Arsen wird jedoch durch eine Kalkung eher erhöht; Sammlung und Entsorgung von kontaminiertem Drainagewasser.
- \* Wiederholte **intensive Bearbeitung der Krume** landwirtschaftlicher Ackerböden zur Förderung des mikrobiellen Abbaus bestimmter organischer Schadstoffe, wie z.B. Mineralöl, Aromaten, Herbizide.
- \* **Anbau** von Kulturpflanzen, die vergleichsweise wenig Schadstoffe aus dem Boden aufnehmen.
- \* Falls nur der Oberboden belastet ist, **Tiefpflugkultur** zur Vermischung von belastetem Oberboden mit unbelastetem Unterboden; hierbei ist jedoch zu bedenken, daß Pflanzen zu einem nicht geringen Anteil auch Nähr- und Schadstoffe aus dem Unterboden aufnehmen und durch diese Maßnahme möglicherweise das Grundwasser gefährdet werden könnte.

Wirksam dürfte dieses Verfahren allerdings auf Weideflächen für solche Schadstoffe sein, die eine geringe Pflanzenverfügbarkeit aufweisen, durch Nutztiere jedoch über eine direkte Bodenaufnahme in den Nahrungskreislauf gelangen (z.B. PCB oder Dioxine). Emissionsmindernde Maßnahmen müssen jedoch im Vordergrund stehen, denn das Tiefpflügen ist nicht beliebig wiederholbar, insbesondere bei schwer abbaubaren Schadstoffen.

Andere Maßnahmen wie **Bodenaustausch** kommen in der Regel wegen unverhältnismäßig hoher Kosten nicht in Frage; bei einer Fläche von 10 ha würden z.B. ca. 45.000 t Oberbodenmaterial anfallen.

Maschinelle Verfahren zur "Reinigung" kontaminierter Böden in großflächigem Maßstab, d.h. von Flächen mehrerer ha oder gar einiger km<sup>2</sup> Größe sind derzeit nur mit einem immensen Kostenaufwand durchführbar bzw. als unrealistisch anzusehen.

Wenn die bisher genannten Maßnahmen nicht realisierbar sind, ist meistens ein **Nutzungswechsel** die einzige Alternative,

z.B. Gemüsegärten in Wohnsiedlungen ---> Rasen,  
landwirtschaftlich genutztes Spülfeld ---> Deponie-Standort;  
auch die Aufforstung solcher Standorte wäre eine Alternative.

#### **4. Diffuse Bodenbelastungen**

Allgegenwärtige, einzelnen Emmittenten schwer zuordnenbare anthropogene Anreicherung von Schadstoffen in Böden - anthropogene Hintergrundbelastung - ist in der Nähe von Ballungsgebieten oft nicht unerheblich; bei Schwermetallen meistens unterhalb von tolerierbaren Referenzwerten, in ballungsgebietsfernen, naturnahen Böden Schleswig-Holsteins kaum oder nicht nachweisbar. In bestimmten Hochlagen der Mittelgebirge wurden allerdings als Folge des Ferntransportes in den Humusaufgaben der Böden z.T. starke Akkumulationen einzelner Schwermetalle wie z.B. Blei festgestellt.

Auch besonders toxische organische Schadstoffe wie Dioxine sind heute dank sehr empfindlicher Meßmethoden in Böden ubiquitär nachweisbar.

Für die Sanierung ganzer diffus belasteter Landschaften sind derzeit außer den o.g. Meliorationsmaßnahmen keine Verfahren vorstellbar. Maschinelle Verfahren zur "Reinigung" solcher Böden sind wohl auch in absehbarer Zukunft unrealistisch. Die einzig wirksame vorbeugende Maßnahme ist deshalb die Verringerung des zukünftigen Eintrages von Schadstoffen in Böden.

#### **5. Literaturhinweise**

Thomé Kosmiensky, K.J., 1987,1988,1989. Altlasten 1 - 3.  
EF-Verlag für Energie- und Umwelttechnik GmbH, Berlin.

Franzius, V. Stegmann, R. Wolf, K. (Hrsg.), 1989.

Handbuch der Altlastsanierung. R. v. Decker's Verlag, G. Schenck

Rosenkranz, D., Einsele, G., Harreß, H.-M. (Hrsg.), 1988.

Bodenschutz. (Red. G. Bachmann). Erich Schmidt Verlag Berlin.



Referate

Gemeinsame Sitzung der KOMMISSIONEN II, III und VI

am 21. und 22. Februar 1991

in

GIESSEN



## Einfluß wasserlöslicher organischer Substanzen auf die Desorption von Herbiziden

U. Bär <sup>+</sup>, E. Barriuso <sup>++</sup> u. R. Calvet <sup>++</sup>

### Einleitung

Die Frage nach dem Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden ist durch ihr Auftreten im Grundwasser besonders aktuell geworden. Wichtige Prozesse sind in diesem Zusammenhang die Adsorption und Desorption, da sie über Mobilität, Bioverfügbarkeit und Persistenz der Verbindungen entscheiden. Während das Adsorptionsverhalten organischer Schadstoffe bereits häufig untersucht wurde, existieren verhältnismäßig wenig Angaben zur Desorption (CALVET 1989). Aus ökologischer und toxikologischer Sicht ist aber gerade die Desorption von Interesse, weil dadurch der Schadstoff erneut mobil und bioverfügbar wird.

### Material und Methoden

#### Versuchsdurchführung:

Ausgewählt wurden drei Herbizide unterschiedlicher Wasserlöslichkeit: Carbetamid (3500 mg/l), Atrazin (33 mg/l) und Dimefuron (16 mg/l). Tabelle 1 kennzeichnet die verwendeten Desorptionslösungen. Die Sorptionsversuche wurden am Ap-Horizont eines Braunerde-Pseudogleys im Batchverfahren durchgeführt mit einem Boden: Lösungsverhältnis von 1:2 bei 25 °C. Die Gleichgewichtskonzentration wurde nach Abzentrifugieren direkt im Überstand durch Flüssig-Szintillations-Spektrometrie bestimmt.

Tabelle 1: Chemische Kennzeichnung der Desorptionslösungen

	TM (%)	pH	TOC (mg/l)	C <sup>2</sup> (mg/l)	X (µSi/cm)
0,01 M CaCl <sub>2</sub>	-	6,4	-	-	2,2
Flüssigschlamm	4,5	8,5	131,7	188,8	5,8
Klärschlamm <sup>1</sup>	62,0	8,2	910,0	1017,2	1,0
Strohkompost	-	8,2	-	2746,9	2,1
Gülle	7,9	6,6	3170,0	3234,4	0,2
Fulvosäuren	-	6,8	126,1	-	0,8
Huminsäuren	-	6,8	2934,8	-	1,0
WOBS	-	6,8	187,2	-	2,5
Drainagewasser	-	7,5	7,8	-	0,3
Tensid (DSS)	-	4,6	20,4	-	2,1

<sup>1</sup> Preßkuchenextrakt

<sup>2</sup> Naßchemisch bestimmt

#### Quantifizierung der Desorptionsisothermen

Die Desorptionsisothermen wurden mit einem modifizierten Freundlichmodell (A) und einem Zweikompartimentenmodell (B) beschrieben. Während Modell B die Reversibilität der Adsorption voraussetzt kann durch Modell A eine irreversibel sorbierte Herbizidkonzentration abgeschätzt werden.

<sup>+</sup> Lehrstuhl für Bodenkunde, Universität Bayreuth, W-8580 Bayreuth, FRG

<sup>++</sup> Institut National de la Recherche Agronomique, Laboratoire des sols

F-78850 Thiverval-Grignon, France

Modell A:  $Q_{ads} = Q_i - k_{fd} \cdot (c_i - c_e)^{n_{fd}}$

- $Q_{ads}$  ( $\mu\text{g/g}$ ): adsorbierter Herbizidanteil  
 $c_e$  ( $\text{mg/l}$ ): Gleichgewichtskonzentration  
 $k_{fd}$ ,  $n_{fd}$ : Desorptionsparameter nach Freundlich (Maß der Intensität bzw. Kapazität)  
 $Q_i$  ( $\mu\text{g/g}$ ): anfänglich adsorbierte Herbizidkonzentration  
 $c_i$  ( $\text{mg/l}$ ): anfängliche Gleichgewichtskonzentration

Modell B:  $Q_{ads} = k_1 \cdot c_e + Q_n (1 - \exp(-k_2 \cdot c_e))$

- $k_1$ ,  $k_2$ : Parameter des Desorptionsausmaßes für das lineare bzw. exponentielle Kompartiment  
 $Q_n$  ( $\mu\text{g/g}$ ): adsorbierte Herbizidkonzentration im zweiten Kompartiment

### Ergebnisse und Diskussion

Das Desorptionsverhalten im  $\text{CaCl}_2$ -Milieu zeigte für alle drei Herbizide bezüglich der Adsorption einen leichten Hysteresiseffekt. Der Herbizidrestanteil lag nach sieben Desorptionsschritten bei 10 % der anfänglich sorbierten Herbizidkonzentration. Die Desorbierbarkeit der Verbindungen entsprach der umgekehrten Reihenfolge ihrer Wasserlöslichkeiten.

Der Verbleib nicht desorbierbarer Herbizidanteile im System wurde schon häufig beobachtet. Er wird zum Teil mit Diffusionseffekten (WEBER 1986), irreversibler Bindung (CLAY 1988) oder Änderung von Bindungsmechanismen im Laufe der Zeit erklärt (KOSKINEN 1979, BOUCHARD UND LAVY 1985).

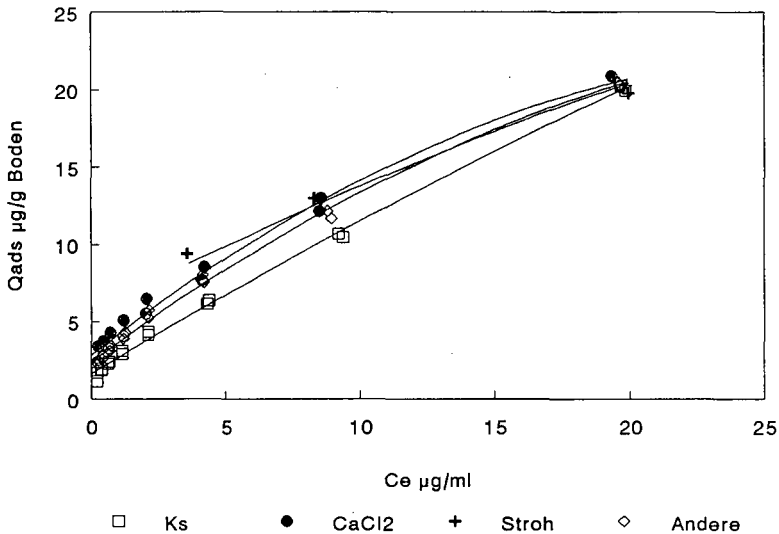
Bei Desorption mit wasserlöslichen organischen Substanzen konnte gezeigt werden, daß trotz eines gemeinsamen Anfangspunktes drei Kategorien von Sorptionsverhalten auftreten (Abb. 2). Klärschlamm- und Gülleextrakte (KS) zeigten stärkere Desorption, während der Strohkompost ein schwächeres Desorptionsvermögen als die 0,01 M  $\text{CaCl}_2$ -Lösung (Referenzsystem) besaß. Die anderen Lösungen beeinflussten die Desorption in gleichem Ausmaß wie das Referenzsystem. Im Verlauf der Desorption strebten jedoch alle Systeme wieder auf einen gemeinsamen Endpunkt hin zu, an dem nur die schwer desorbierbaren Herbizidanteile zurückverbleiben. Die aufgezeigten Effekte sind auch für Carbetamid und Dimetufuron zu beobachten.

**Tabelle 2:** Mathematische Beschreibung der Desorptionsisothermen mit Modell A am Beispiel von Atrazin

Desorptionslösung	$k_{fd}$	$\sigma$	$n_{fd}$	$\sigma$	$r^2$
0,01 M $\text{CaCl}_2$	0,254	0,055	1,433	0,073	0,9988
Flüssigschlamm	0,747	0,082	1,076	0,370	0,9987
Klärschlamm	0,747	0,067	1,079	0,031	0,9991
Gülle	0,905	0,060	0,998	0,023	0,9995
Fulvosäuren	0,263	0,038	1,431	0,049	0,9985
Huminsäuren	0,345	0,056	1,328	0,055	0,9978
WOBS	0,359	0,041	1,320	0,039	0,9989
Drainagewasser	0,371	0,052	1,324	0,048	0,9984
Tensid (DSS)	0,262	0,026	1,426	0,033	0,9994



Die Ergebnisse spiegeln sich in der Beschreibung der Isothermen nach der modifizierten Freundlichgleichung wider (Modell A), deren Parameter in Tabelle 2 aufgelistet sind. Verstärkte Desorption drückt sich in erhöhten kfd-Werten bei gleichzeitig niedrigeren nfd-Werten aus. Die gute Anpassung der Gleichung an die Meßwerte wird durch hohe Bestimmtheitsmaße ( $r^2$ ) gekennzeichnet.



**Abbildung 2:** Atrazindesorption mit wasserlöslichen organischen Substanzen (WOS)

Die Modellierung der Desorptionsisothermen mit dem Zweikompartimentenmodell (Modell B, Tabelle 3) setzt das Vorhandensein von Sorptionsplätzen unterschiedlicher Energien voraus, wobei der lineare Term mit unspezifisch, der exponentielle mit spezifisch gebundenen Molekülen gleichgesetzt wird. Aus Tabelle 3 wird deutlich, daß für die verschiedenen Desorptionslösungen nur die Parameter des exponentiellen Kompartimentes variieren und somit die Desorption unspezifisch gebundener Moleküle unabhängig von der verwendeten Desorptionslösung ist.

**Tabelle 3:** Mathematische Beschreibung der Desorptionsisothermen mit Modell B am Beispiel von Atrazin

Desorptionslösung	k1	$\sigma$	k2	$\sigma$	Qn	$\sigma$	$r^2$
0,01 M CaCl <sub>2</sub>	0,820	0,043	1,025	0,275	4,707	0,552	0,9982
Flüssigschlamm	0,908	0,009	3,126	0,478	2,158	0,099	0,9995
Klärschlamm	0,924	0,008	3,754	0,520	2,223	0,086	0,9996
Gülle	0,894	0,007	8,147	1,356	2,218	0,063	0,9997
Fulvosäuren	0,852	0,033	1,247	0,276	4,188	0,391	0,9966
Huminsäuren	0,853	0,023	1,911	0,350	3,896	0,256	0,9977
WOBS	0,878	0,020	2,179	0,374	3,688	0,219	0,9982
Drainagewasser	0,898	0,023	1,760	0,311	3,934	0,260	0,9980
Tensid (DSS)	0,842	0,029	1,120	0,213	4,432	0,353	0,9977

Zur Erklärung der erhöhten Desorption in Gegenwart der WOS lassen sich folgende Hypothesen aufstellen:

- Konkurrenz um gleiche Sorptionsplätze
- Stärkere Affinität der Herbizide zu Lösungsbestandteilen als zur Aggregatoberfläche
- Blockade der Herbizidsorptionsplätze durch Anlagerung der organischen Moleküle an den Austauscherkomplex

Da der Flüssigschlammextrakt sowohl nach einer Vorinkubation mit dem Herbizid als auch nach einer Vorbehandlung des Bodens mit WOS die Desorption herabsetzte, wird die Konkurrenz um gleiche Adsorptionsplätze für wahrscheinlich gehalten. Diese Annahme stimmt mit den Ergebnissen von SCHIAVON (1980) überein. Der Strohkompost zeigte geringeres Desorptionsvermögen und erhöhte Adsorption nach Vorinkubation und Vorbehandlung des Bodens mit WOS. Es läßt sich daher die Schaffung neuer Herbizidsorptionsplätze durch Strohkompostbestandteile vermuten.

### Zusammenfassung

Die mit radioaktiv markierten Wirkstoffen durchgeführten Untersuchungen zur Desorption von Herbiziden zeigten folgende Ergebnisse:

- 1) Nicht alle anfänglich adsorbierten Moleküle können desorbiert werden.
- 2) Die Desorption der untersuchten Herbizide entspricht der umgekehrten Reihenfolge ihrer Wasserlöslichkeiten.
- 3) Wäßrige Klärschlamm- und Gülleextrakte erhöhen die Desorption, während ein Strohkompost den Anteil schwer desorbierbarer Herbizidmoleküle erhöht.
- 4) Die Desorption der unspezifisch sorbierten Moleküle ist unabhängig von der verwendeten Desorptionslösung.

### Literaturverzeichnis

- BOUCHARD D. C.; LAVY, T. L. (1985) Hexazinone adsorption desorption studies with soil and organic adsorbents, J. Env. Qual. 14, 181-186
- CALVET, R. (1989) Adsorption of organic chemicals in soils, Env. Health Perspectives 83, 145-177
- CLAY, S. R.; KOSKINEN, W. C.; ALLMARAS, R. R.; DOWDY, R. H. (1988) Differences in herbicide adsorption on soil using several soil pH modification techniques, J. Env. Health B 23, 559-573
- KOSKINEN, W. C.; O'CONNOR, G. A.; CHENG, H. H. (1979) Characterization of hysteresis in the desorption of 2,4,5-T from soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 43, 871-874
- SCHIAVON, M. (1980) Contribution à l'étude du mouvement et de la dégradation de l'atrazine et métabolites dans deux sols agricoles drainées, Thèse de doctorat Nancy I
- WEBER, J. B.; SHEA, P. H.; WEED, S. B. (1986) Fluridone retention and release in soils, Soil Sci. Soc. Am. J. 50, 582-588

Einfluß von Kunststoffen auf die Wiederfindung  
verschiedener Pflanzenschutzmittel während der  
Probennahme von Grundwasser und bei ihrer Lagerung

von

Bannick, C.G., R. Schmidt und U. Müller-Wegener<sup>†)</sup>

## **Einleitung**

Zur Gewinnung von Grundwasserproben im Feld aus Rammfilterbrunnen werden Schläuche aus Kunststoff verwendet.

Frisch gewonnene Wasserproben können nicht immer sofort aufbereitet und analysiert werden. Insbesondere bei Proben mit flüchtigen oder leicht zersetzlichen Rückständen müssen diese von der Probenahme bis zum Beginn der Analyse tiefgekühlt werden. Da Glasbehälter nicht geeignet sind werden die Proben auch aufgrund der einfachen in Kunststofftüten eingefroren.

In Folge einer möglichen Adsorption von Rückständen an den Schlauch- und Tütenmaterialien, kann es zu falschen Ergebnissen kommen.

In den vorzustellenden Untersuchungen wurden Schlauch- und Tütenmaterialien unter praxisnahen Bedingungen auf ihre Adsorptionsfähigkeit gegenüber ausgewählten Pflanzenschutzmittel und ihrer Metaboliten, sowie ihr Kontaminationspotential getestet.

## **Versuchsdurchführung**

Für die Überprüfung der verschiedenen Schläuche (Schlauchlänge 5 m, Schlauchdurchmesser 10 mm) wurden jeweils insgesamt 10 l Wasser mit den in Abb. 2 angegebenen Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Metaboliten (MB) dotiert. Im weiteren wurden mit der in Abb. 1 dargestellten Absaugvorrichtung unter praxisnahen Bedingungen zunächst 5 l kontaminierten Wassers durchgesaugt, die verworfen wurden. Von den folgenden 5 l wurden vier mal 1 l für die Probenaufbereitung abgefüllt.

Die Probenaufbereitung erfolgte mittels Festphasenextraktion mit C-18 Säulen. Die Bestimmung erfolgte anschließend kapillargaschromatographisch mit selektiver Detektion (PND). Zusätzlich wurden die Probenextrakte mit massenselektivem Detektor auf Kontaminationen überprüft.

<sup>†)</sup> Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Schichauweg 58, 1000 Berlin 58

Für die Überprüfung der Tütenmaterialien wurden jeweils vier mal 1 l dotierten Wassers in die entsprechenden Kunststofftüten eingefüllt und eingefroren. Die Proben wurden auch in den Tüten aufgetaut. Die weitere Aufarbeitung und Bestimmung erfolgte wie bereits oben erwähnt.

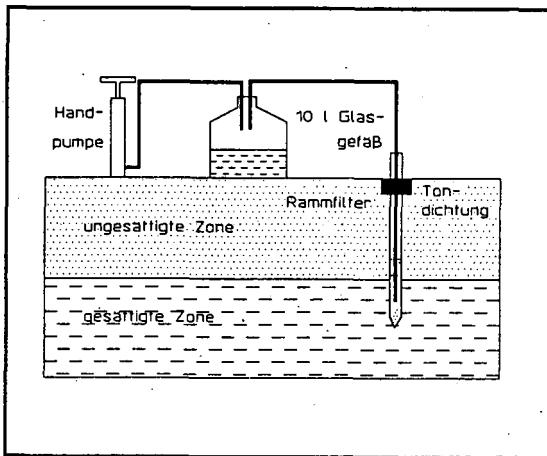


Abb. 1: Absaugvorrichtung zur Entnahme von Grundwasserproben

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die in Abb. 3 und Abb. 4 gezeigten Ergebnisse sind als relative Wiederfindungen in bezug auf die jeweilige Referenz dargestellt. Beispielhaft für die Referenzen sind die Wiederfindungen für die Konzentration 0,5 ppb der Tütenversuche in Abb. 1 abgebildet. Der Vergleich der Schlauchmaterialien untereinander (Abb. 3) ergab keine signifikanten Unterschiede. Eine Ausnahme stellte der Gummischlauch dar, bei dem eine Auswertung nicht möglich war, weil eine Vielzahl von Störsubstanzen aus dem Schlauchmaterial eluiert wurde.

Hervorzuheben ist, daß die Adsorption des Aldicarb mit Ausnahme des PVC-Schlauches im Vergleich zu den übrigen Wirkstoffen stärker ausgeprägt ist.

Der Vergleich zwischen einem neuen und einem über einen längeren Zeitraum im Felde verwendeten Siliconschlauch zeigt einen signifikanten Unterschied im Sorptionsverhalten der untersuchten Triazine

und des dazugehörigen Metaboliten. Bei dem gebrauchten Schlauch lag die relative Wiederfindung über der des neuen Schlauches. Bei den verschiedenen Tütenmaterialien ergaben die relativen Wiederfindungen der Pflanzenschutzmittel und ihrer Metaboliten (Abb. 4) keine signifikanten Unterschiede. Im Übrigen konnten bei den hier untersuchten Materialien keine nennenswerten Kontaminationen festgestellt werden.

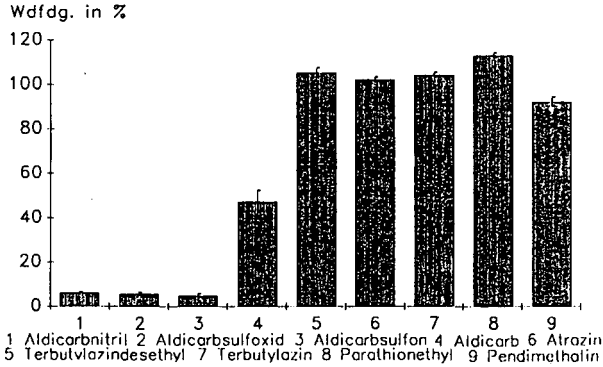


Abb. 2: Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in % für die Konzentration 0,5 ppb der Tütenversuche

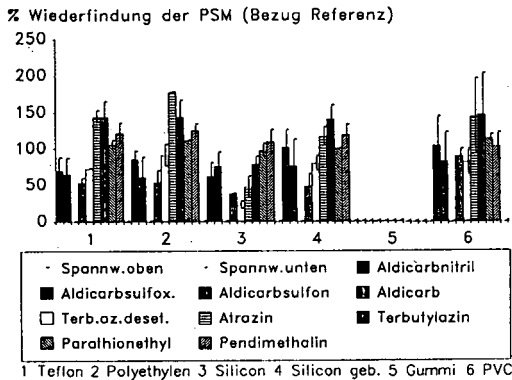


Abb. 3: Relative Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in Bezug auf die Referenz für die Konzentration 0,5 ppb der Schlauchversuche

% Wiederfindung der PSM (Bezug Referenz)

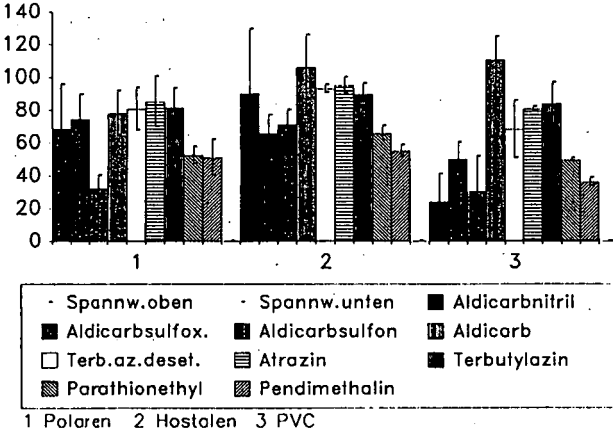


Abb. 4: Relative Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in Bezug auf die Referenz für die Konzentration 0,5 ppb der Tütenversuche

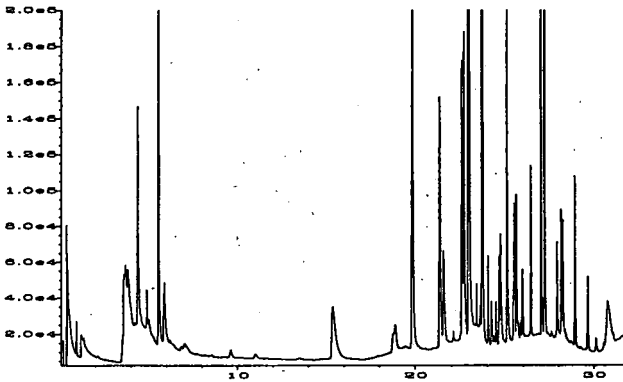


Fig. 2 in C:\NF\CHEM\INDATA\DECS\0290301.D

Abb. 5: Chromatogramm des Extraktes der mit dem Gummischlauch angesaugten Wasserprobe

Mineralölverunreinigung einer Kleimarsch  
-Erfassung und Sanierung -

von  
Ch. Erpenbeck \*

### 1. Einleitung

Auf einer brachliegenden Fläche inmitten eines intensiv gewerblich genutzten Hafengeländes wurde in den 60er Jahren "Altölsorgung" betrieben. Nach Bekanntwerden des Falles wurden Untersuchungen zur Erfassung von Art und Ausmaß der Bodenverunreinigung einem unabhängigen Gutachter in Auftrag gegeben, um den notwendigen Handlungsbedarf festzustellen.

Bei dem ca. 1.500 m<sup>2</sup> großen Grundstück handelt es sich um einen stark anthropogen überprägten Standort einer Klei-/Brackmarsch. Die brackischen Sedimente lagern auf fluviatilen Sanden. Die Morphologie der holozänen Schichten ist durch den wechselnden Flußverlauf gestaltet. Die Geländehöhe beträgt etwa 2 mNN.

Zu Beginn der Untersuchungen 1989 stellte sich die Fläche ohne äußere Anzeichen einer Kontamination und von Buschwerk völlig zugewachsen dar.

### 2. Erfassung der Bodenverunreinigung

Im ersten Untersuchungsschritt wurden in einem Raster von 8m x 8m 25 Rammkernsondierungen niedergebracht bis zu einer Tiefe von max. 4 m. Aufgrund der organoleptischen Ansprache und von Laboranalysen wurden zwei Kontaminationsherde von ca. 300 m<sup>2</sup> bzw. 100 m<sup>2</sup> ausgegrenzt.

Nach den Laborbefunden handelte es sich um eine eindeutige Altölkontamination, die von Schwermetallen, vorwiegend Blei, und Halogenkohlenwasserstoffen (keine PCB's!) begleitet war. Bis zu ca. 40g Mineralölkohlenwasserstoffe (IR-KW; DEV H18) pro kg trockenen Bodens konnten nachgewiesen werden.

Die Ölverunreinigung lagerte auf dem Ursprungsgelände, dem eigentlichen Marschboden (fs't'U) auf. Sie wurde nach unten hin scharf begrenzt. Die Eindringtiefe reichte etwa 3 - 4 dm in den Marschboden hinein. Das ursprüngliche und inzwischen ölverunreinigte Gelände wurde anschließend mit Bodenaushub und Bauschutt aufgefüllt. Die bis zu 1,5 m mächtige Auffüllung war nicht kontaminiert. Das Volumen wurde auf ca. 500 m<sup>3</sup> geschätzt.

\* WERSCHE GmbH - unabhängig beratende Ingenieure -  
Theaterwall 10, 2900 Oldenburg (Oldb)

Der aus den Untersuchungsergebnissen abgeleitete Handlungsbedarf wurde wie folgt formuliert:

- a) Die Sanierung des Schadensherdes ist kurzfristig mittels geeignetem Sanierungsverfahrens vorzunehmen. Der Grenzwert für den Sanierungsbedarf und das Sanierungsziel wird auf 500 mg IR-KW/kg TS festgelegt. Schwermetalle und halogenierte Kohlenwasserstoffen dürfen den B-Wert der sog. Hollandliste nicht überschreiten. Vorschlag und Planung eines geeigneten Sanierungsverfahrens soll vom Gutachter erstellt werden.
- b) Die kontaminierte Fläche ist einer Gefährdungsabschätzung zu unterziehen, um eine mögliche Schadstoffausbreitung in Grund- und Oberflächenwasser einzugrenzen.

### 3. Auswahl eines geeigneten Sanierungsverfahrens

Die Möglichkeit der Deponierung des verunreinigten Bodens auf - je nach Kontaminationsgrad - eine Sonderabfall bzw. Hausmülldeponie wurde ausgeschlossen, wenn erfolgversprechende Sanierungsverfahren zur Verfügung stehen.

Einschlägige Erfahrungen in der Sanierung von ölverunreinigten Böden liegen für unterschiedliche Verfahren vor. Grundsätzlich stehen thermische, Bodenwasch- und mikrobiologische Verfahren zur Verfügung. Eine thermische Bodenbehandlung wäre im vorliegenden Fall nur off site in einer stationären Anlage wirtschaftlich durchführbar gewesen. Eine solche Anlage stand in vertretbarer Entfernung nicht zur Verfügung. Für eine Bodenwäsche on site/off site erwies sich der zu sanierende Boden als wenig geeignet, da der hohe Schluffanteil die Effizienz des Verfahrens stark herabsetzt. Es wäre von einem hohen Anteil zu entsorgender Reststoffe auszugehen gewesen. Für eine mikrobiologische in-situ-Behandlung lagen für die gegebenen Standortbedingungen (geringe Wasserdurchlässigkeit, anaerobe/reduzierende Verhältnisse im Untergrund) nicht genügend Erfahrungen vor, um kurzfristig die notwendige Sanierung durchzuführen. Zur Auswahl kam letztlich eine mikrobiologische on-site-Behandlung des kontaminierten Bodens.

In einem vorgeschalteten Laborversuch erwiesen sich die Bodenverunreinigungen nach Schaffung optimaler Umgebungsbedingungen (Durchlüftung, pH, Nährstoffverhältnisse) als gut abbaubar. Das Erreichen des vorgegebenen Sanierungsziels (500 mg IR-KW/kg TS) konnte bei einer 6-monatigen Abbauzeit garantiert werden.

Die Verfahrensschritte der Sanierung bestanden letztlich aus:

- a) Auskoffern des verunreinigten Bodens und Transport zu einer Bodenaufbereitungsanlage auf dem Nachbargrundstück



- b) Homogenisierung des Bodens unter Zumischung organischen Substrats
- c) Aufsetzen des homogenisierten und durchmischten Bodens auf eine Trapezmiete (unter geschlossenem Zelt) auf einer hergerichtete Fläche
- d) monatliches Umsetzen der Miete zur Belüftung und Wassergehaltseinstellung
- e) begleitende Probenahmen und Untersuchung des Abbauverhaltens

#### 4. Ablauf der Sanierung

Nach Abtragen und Zwischenlagerung der nicht verunreinigten 1,5 m mächtigen Auffüllung wurde verunreinigter Boden gezielt mittels Bagger ausgebaut und per LKW zur Bodenaufbereitungsanlage transportiert. Jede Füllung der Baggerschaufel wurde direkt organoleptisch auf Verunreinigungen geprüft. Danach fiel die Entscheidung, ob Sanierungsbedarf bestand oder nicht. Zur "Eichung" der organoleptischen Ansprache wurden einzelne Bodenproben von einem staatlichen Labor auf IR-KW analysiert. Die Laborergebnisse standen innerhalb von 2 Stunden zur Verfügung. Um Konflikte hinsichtlich des Arbeitsfortschrittes zwischen Auftraggeber, Gutachter und Tiefbauunternehmer zu vermeiden, war es nützlich, mit dem Tiefbauunternehmen einen Zeitvertrag abgeschlossen zu haben und nicht nach m<sup>3</sup> ausgebauten Bodens abrechnen zu müssen.

Während des Auskofferns des verunreinigten Bodens mußte festgestellt werden, daß das Sondier raster von 8m x 8m nicht ausgereicht hatte, um sämtliche verunreinigten Bereiche zu erkennen. Neben den bereits ausgewiesenen Schadstoffherden wurde eine Vielzahl punkt- und linienförmiger Verunreinigungen freigelegt. Aus dem Grunde mußte letztlich die gesamte Fläche ausgekoffert werden. Das Gesamtvolumen des zu sanierenden Bodens (IR-KW  $\geq$  500 mg/kg TS) belief sich schließlich auf 1.200 m<sup>3</sup>.

Die Homogenisierung des Marschbodens unter Zumischung organischen Substrats mußte aufgrund der Bindigkeit und der hohen Bodenfeuchte mehrmals durchlaufen werden. Zur Verbesserung der Homogenisierung wurde ein geringer Anteil Sand zugesetzt. Nach Durchlaufen dieses Verfahrensschrittes wurde das Material zu einer Trapezmiete aufgesetzt. Zur Gewährleistung des Arbeitsschutzes fanden Emissionsmessungen auf chlorierte Kohlenwasserstoffe statt.

Der Mietenuntergrund wurde entsprechend hergerichtet. Er baute sich aus einer 30 cm mächtigen Sandschicht und einer ca. 5 cm starken Lage aus gehäckseltem Stroh auf. Die fertig aufgesetzte Miete lagerte in einem ringsum geschlossenen Zelt (40 x 20 m).

Zur Durchlüftung und ggf. Befeuchtung der Miete wurde diese in monatlichem Rhythmus mittels Umsetzgerät (fräsende Werkzeuge) umgesetzt.

Sanierungsbegleitend wurde die Miete beprobt (10 Probenahmestellen) und auf IR-KW, Schwermetalle (Cd, Pb, Hg, As) und halogenierte Kohlenwasserstoffe (EOX) untersucht. Die Anfangskonzentrationen der Schwermetalle und der EOX lagen bereits unterhalb des geforderten B-Wertes (Hollandliste), die Gehalte an IR-KW betragen im Mittel 1.750 mg/kg TS. Der Unterschied zu den in der Erstuntersuchung auf dem Standort festgestellten IR-KW-Konzentration (max. 40.000 mg/kg TS) beruht auf Verdünnungseffekte, die durch den Bodenausbau bis zu einer Maximalkonzentration von 500 mg/kg TS und Zumischung unbelastetem Substrats hervorgerufen wurden.

Nach 6 Wochen Verweilzeit in der Miete betragen die IR-KW Gehalte im Mittel 840 mg/kg TS, was einer Abbaurate von 52% entspricht. Nach weiteren 6 Wochen wurde bereits ein Wert von 320 mg/kg TS (Abbaurate 82%) und somit das Sanierungsziel erreicht.

Der nunmehr sanierte Boden konnte anschließend auf der ursprünglichen Fläche wieder eingebaut werden.

##### 5. Beweissicherung

Die Beweissicherung zur Überprüfung des Sanierungserfolges erstreckte sich neben der Untersuchung der Miete auf die Untersuchung des nicht ausgekofferten Bodens auf dem Sanierungsgrundstück und der Beprobung der Fläche, auf der die Bodenbehandlung stattfand.

Aus der Sohle des ausgekofferten, sanierungsbedürftigen Grundstücks wurden mehrere Bodenproben entnommen und auf die Parameter IR-KW, Schwermetalle (s.o.) und EOX untersucht. Die Konzentrationen aller genannten Parameter lagen unterhalb der Sanierungsgrenzwerte. Das Gelände der Bodenaufbereitung wurde vor Beginn und nach Abschluß der Maßnahme beprobt, um eine ggf. eingetretene Verunreinigung des Untergrundes feststellen zu können. Die Analyseergebnisse der Abschlußuntersuchung lagen zum Zeitpunkt der Drucklegung noch nicht vor.

Die Gefährdungsabschätzung, die evtl. Emissionen vom verunreinigten Standort ins Grund- und Oberflächenwasser zum Inhalt hat, führt die Beweissicherung auch außerhalb der Grundstücksgrenzen fort. Diese ist zur Zeit noch nicht abgeschlossen.

**Untersuchungen zum Einfluß von Fluoranthen und Benzo(a)pyren auf Bodenmikroorganismen und zum mikrobiellen Abbau dieser Substanzen**

A. Eschenbach\*, P. Gehlen\*, R. Bierl\*\*



Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) entstehen bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen organischen Materials. Sie gehören zu den am weitesten verbreiteten organischen Xenobiotica und können ubiquitär im Boden, je nach Belastungsregion in sehr unterschiedlichen Konzentrationen nachgewiesen werden. In einem Laborversuch wurde die Wirkung von Fluoranthen (FLA, tritt in Böden in hohen Konzentrationen auf) und Benzo(a)pyren (BAP, hohe Kanzerogenität) auf Bodenmikroorganismen untersucht. Die physio-chemischen Eigenschaften der beiden Stoffe sind in Tab. 1 angegeben.

Alle Untersuchungen wurden am Oberbodenmaterial (bis 10 cm Tiefe) einer Pseudogley-Parabraunerde durchgeführt, deren Kenndaten in Tab. 2 angegeben sind. Der Boden wurde feldfrisch auf 2 mm abgeseibt, 14 Tage bei Raumtemperatur angeglichen und alle Untersuchungen wurden bei einem Wassergehalt von 40-60 % der maximalen Wasserkapazität durchgeführt.

Um einen potentiellen Einfluß von BAP und FLA auf die Bodenmikroorganismen nachvollziehen zu können, wurden die substratinduzierte Respiration (Anderson & Domsch 1978), deren Verlauf über 20 Stunden wie auch die Dehydrogenasenaktivität (Thalmann 1967) am 1., 5. und 10. Tag nach Applikation der Substanzen untersucht.

Es zeigt sich, daß sich sowohl die Ansätze mit BAP-Gehalten bis zu 10 ppm wie auch die mit FLA Konzentrationen bis zu 200 ppm innerhalb eines Zeitraumes von 10 Tagen in der CO<sub>2</sub>-Respiration nicht von den Nullkontrollen unterscheiden. Wie aus den Abb. 1 und 2 deutlich wird, ist sowohl der Zeitpunkt der maximalen Respiration wie auch der gesamte Kurvenverlauf nahezu identisch. Auch die Dehydrogenasenaktivität läßt keine signifikanten Unterschiede zwischen kontaminierten Ansätzen und Nullkontrollen erkennen, wie aus Abb. 3 beispielhaft für BAP am 1. und 10. Tag nach Applikation von 1, 5 und 10 ppm hervorgeht.

**Tabelle 1**  
*Physio-chemische Eigenschaften*

PAH	Struktur	Wasserlöslichkeit mg/l (20°C)	Verteil.- koeffizient log K <sub>ow</sub>	Adsorptions- koeffizient log K <sub>oc</sub>
Fluoranthen		0.21	5.33	4.3
Benzo(a)pyren		4.5 · 10 <sup>-6</sup>	6.04	5.3

Quelle: Koch 1986; Sims & Overcash 1983.

**Tabelle 2**  
*Kenndaten des Versuchsbodens*

Bodentyp:	Pseudogley-Parabraunerde
Bodenart:	T 16.4 % U 66.7 % S 16.9 %
pH-Wert:	6.5
C <sub>org</sub> -Gehalt:	0.85 %
Wk max:	36.95
KAK (mval/100 g):	12.1
Fluoranthengehalt:	7.8 µg/kg
Benzo(a)pyrengelalt:	1.2 µg/kg

\* Universität Trier, Abt. Bodenkunde

\*\* Universität Trier, Abt. Hydrologie

Abb. 1 CO<sub>2</sub>-Respiration  
Benzo(a)pyren 1.Tag

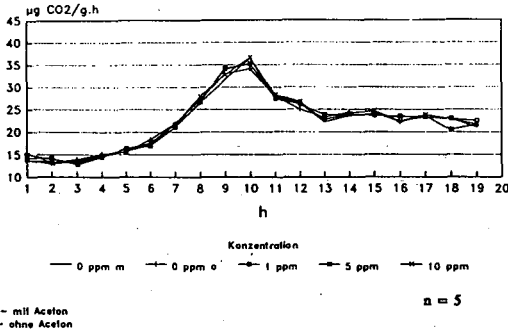
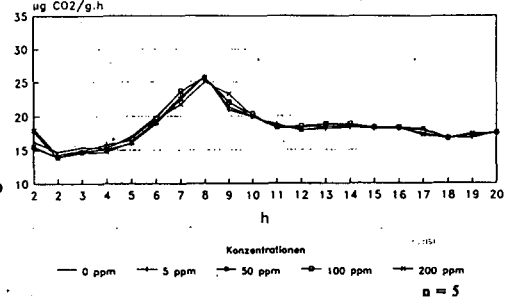
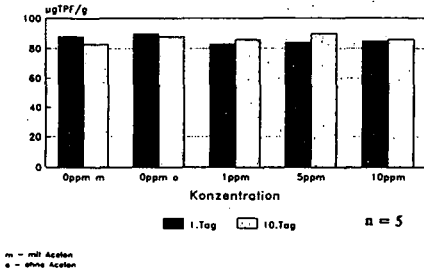


Abb. 2 CO<sub>2</sub>- Respiration  
Fluoranthen 1.Tag



Anhand dieser Parameter, die in der landwirtschaftlichen Bodenmikrobiologie zuverlässig angewandt werden, konnte kein Einfluß von BAP und FLA in den genannten Konzentrationen auf die Bodenmikroorganismen nachgewiesen werden. Allerdings handelt es sich sowohl bei der substratinduzierten Respiration wie auch der Dehydrogenasenaktivität um Summenparameter. Es kann also nicht nachvollzogen werden, ob spezielle Bodenmikroorganismen geschädigt werden und andere wie z.B. kohlenwasserstoffverwertende Bakterien gefördert werden, wie es Stieber et al. (1990) bei PAH-Mischkontaminationen feststellen konnte.

Abb. 3  
Dehydrogenasenaktivität  
Benzo(a)pyren



Für eine Gefährdungseinschätzung von PAH's ist aber nicht nur deren Einfluß auf die Bodenmikroorganismen von Bedeutung, sondern auch ihr Abbau bzw. ihre Persistenz. Um der bei Abbauversuchen entscheidenden Frage nachzugehen, ob eine Absorption im Boden bzw. eine Inkorporation in die organische Substanz stattfindet, wurden verschiedene Extraktionsverfahren durchgeführt. Zum einen wurde eine Acetonextraktion als Flüssig/Fest-Extraktion mit mehrmaligem Ausschütteln im Ultraschall vorgenommen. Es ist davon auszugehen, daß bei diesem Extraktionsverfahren auch Anteile der an die Bodenmatrix sorbierten PAH's erfaßt werden. Durch eine sich anschließende basische Verseifung mit methanolischer Kaliumlauge, die eine Flüssig/Flüssig-Extraktion mit Hexan einschließt, werden aber auch in die organische Substanz inkorporierte Anteile analytisch erfaßt.

Da es durch die Verseifung zu einer hydrolytischen Zerlegung von organischen Molekülen wie z.B. den Polymeren der Huminstoffe kommt, werden die während der Inkubationszeit in die Zwischenräume der Polymere gewanderten oder eingebauten PAH-Moleküle freigesetzt. Die basische Verseifung wurde in Anlehnung einer Methode von Grimmer et al. (1978) durchgeführt. Einzelheiten des analytischen Vorgehens sind der Tab. 3 zu entnehmen.

In den Abb. 4 und 5 sind die Ergebnisse der Abbaubersuche für FLA in den Konzentrationen 5 und 100 ppm und BAP in den Konzentrationen 1 und 10 ppm dargestellt. Die Gehalte von FLA und BAP, die nach der zweitmonatigen Inkubationszeit (t 56) ermittelt wurden, sind in Bezug zu den Gesamtgehalten direkt nach Applikation der PAH's (t 0) dargestellt. Aus diesen Abbildungen wird auch der durch die jeweiligen Extraktionsverfahren ermittelbare Anteil in Bezug zu den Gesamtgehalten vor und nach der Inkubation deutlich. So sind bei einer FLA-Konzentration von 5 ppm nach der Inkubation nur noch 35 % der ursprünglichen Gesamtgehalte durch eine Acetonextraktion erfaßbar, der durch die Verseifung ermittelbare Anteil ist um 11 % gestiegen. In dieser Größenordnung unterlag FLA also während der Inkubation einem weiteren Einbau in die organische Substanz. Insgesamt können aber nur noch 80 % des vorherigen FLA-Gehaltes ermittelt werden. Die restlichen 20 % sind auch mit der wesentlich effektiveren Verseifung nicht erfaßbar; sie unterlagen höchstwahrscheinlich einem mikrobiellen Abbau. Doch ist hier auch eine noch festere Bindung an die Bodenmatrix möglich.

**Tabelle 3:**

**1. Extraktionsverfahren/"Acetonextraktion"**

flüssig/fest Extraktion von 0.5-1 g Boden mit Aceton 3fach	2 · 20 ml, 1 · 10 ml Aceton
mit Ultraschall extrahiert	30 min
Trennung von Extraktionsmittel und Boden durch Zentrifugieren	3000 U/min, 15 min.
sukzessives Einengen und Überführen in Hexan am Vakuumrotationsverdampfer	
chromatographische Reinigung der Extrakte über gekoppelte Festphasenkartuschen	1000 mg Cyano(CN)Säule 1000 mg Octadecyl(C18)Säule
1. Reinigung der Extrakte	2 ml Hexan
2. Elution der PAH's	2.5 ml Toluol
Aufkonzentrieren des Eluats im N <sub>2</sub> -Strom und Aufnehmen in 1 ml Methanol	

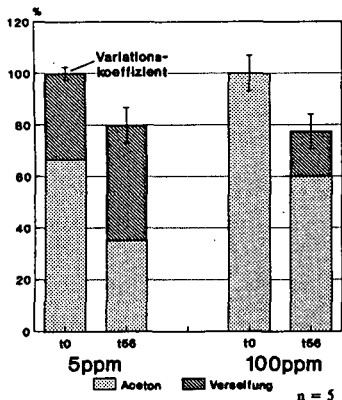
**2. Extraktionsverfahren/"Verseifung"**

flüssig/fest Extraktion 0.5-1 g Boden in	80 ml 2N wäßrig-methanolischer KOH, 5 h hydrolysiert
flüssig/flüssig Extraktion	2 · 30 ml Hexan
sukzessives Einengen am Vakuumrotationsverdampfer	
alle weiteren Schritte wie bei der Acetonextraktion	

HPLC-System (Gynkotek): UV-Detektion, 254 nm  
 Säule Nucleosil 100-5 C18 (25 cm x 4.6 mm)  
 isokratisch (Methanol-Wasser 90:10)

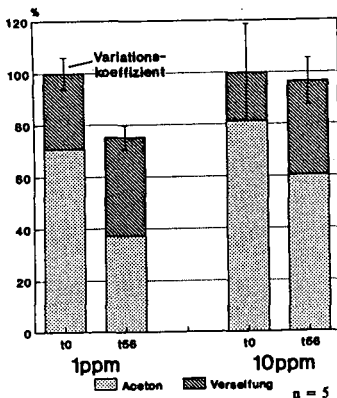
**Abb. 4**

**Abbau Fluoranthren**



**Abb. 5**

**Abbau Benzo(a)pyren**



Bei einer FLA-Konzentration von 100 ppm liegt der in die organische Substanz inkorporierte Anteil bei 17,5 % und ein mikrobieller Abbau von 22 % ist anzunehmen.

Bei einer Applikation von 1 ppm BAP zu dem Versuchboden steigt der inkorporierte Anteil während der Inkubation um 9 %, insgesamt tritt auch hier ein Verlust von 25 % ein, der in der gleichen Größenordnung liegt wie bei FLA in den Konzentrationen 5 und 100 ppm. Diese Verluste wie auch die unterschiedlichen Anteile der jeweiligen Extraktionen sind bei FLA in beiden Konzentrationen und bei BAP in der Konzentration von 1 ppm hoch signifikant abgesichert, bei einem n von 5. Bei einer Konzentration von 10 ppm BAP ist der geringfügige Verlust statistisch nicht signifikant nachweisbar, doch kann hier noch eine gleichhohe Abbauleistung der Bodenmikroorganismen wie bei 1 ppm BAP vorhanden sein, die aber nicht abzuschließen ist. Auch in diesem Falle ist eine Veränderung der durch die verschiedenen Extraktionsverfahren erfassbaren Anteile nachzuweisen. Nach der Inkubation sind rd. 37 % in die organische Substanz eingebaut. Bei einer Acetonextraktion hätte diese Nichterfassung dieser schwerer zu extrahierenden Fraktion unter Umständen als ein Abbau mißinterpretiert werden können.

Es zeigt sich, daß die Verseifungsextraktion eine notwendige Erweiterung bei Abbauprüfungen ist. Da mit dieser Methode ein Einbau der PAH's in die Polymere der organischen Substanz nachvollzogen werden kann, und dieser durch die Verseifung erfaßte Anteil bis zu 45 % des Gesamtgehaltes ausmacht. Ob dieser Einbau in die Huminstoffsysteme generell eine Festlegung und damit Anreicherung im Boden bedeutet, kann allerdings aufgrund dieser Untersuchungen nicht beantwortet werden. Haider und Martin 1988 konnten in Untersuchungen mit <sup>14</sup>C markierten aromatischen Xenobiotica zeigen, daß in Anwesenheit eines Weißfäulepilzes die an die Huminstoffsysteme gebundenen bzw. eingebauten Verbindungen gleich schnell bzw. sogar schneller abgebaut wurden, als die freivorliegenden Substanzen.

Ob der minimale bzw. statistisch nicht abgesicherte Verlust/Abbau von BAP in einer Konzentration von 10 ppm auf eine größere Persistenz von BAP gegenüber FLA, bei dem sich in Konzentrationen von 5 und 100 ppm ein Verlust von etwa 20 % einstellte, zurückzuführen ist, müßten Untersuchungen mit weiteren Konzentrationsbereichen bestätigen.

Da wie oben dargestellt die substratinduzierte Respiration und Dehydrogenasenaktivität keinen Einfluß der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe FLA und BAP in den genannten Konzentrationen auf die Bodenmikroorganismen des angegebenen Versuchsbodens erkennen ließ, müßten spezifischere Parameter der mikrobiellen Aktivität oder Untersuchungen einzelner Organismengruppen zeigen, ob dieser Verbleib von BAP (10 ppm) auf eine Schadeinwirkung auf die Bodenmikroorganismen zurückzuführen ist.

### Literatur

- Anderson, J.P.E. & Domsch, K.H. (1978): A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils. *Soil. Biol. Biochem.* Vol. 10, p. 215-222
- Grimmer, G. & Naujak, K.-W. (1979): Gaschromatographische Profilanalyse der polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffe im Wasser. *Vom Wasser*, 53, p. 1-8.
- Haider, K.M. & Martin, J.P. (1988): Mineralization of <sup>14</sup>C-labelled humic acids and humic-acid bound <sup>14</sup>C-xenobiotics by *phanerochaete chrysosporium*. *Soil. Biol. Biochem.* Vol. 20, p. 425-429.
- Koch, R. (1986): *Umweltchemikalien*. Berlin
- Sims, R.C. & Overcash, M.R. (1983): Fate of polynuclear aromatic compounds in soil-plant systems. *Residue Reviews*, 88, p. 1-68.
- Stieber, M., Böckle, K., Werner, P., Frimmel, F.H. (1990): Abbauverhalten von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Untergrund. In: Arendt, F. et al. *Altlastensanierung '90*, Dodrecht, Boston, London.
- Thalmann, A. (1968): Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität im Boden mittels Triphenyltetrazoliumchlorid (TTC). *Landwirtschaftliche Forschung*, 21, p. 249-258.

## Experimentelle Untersuchungen zur Mobilität von leichtflüchtigen CKW in der Bodenzone

U. Fischer <sup>1</sup>, R. Schulin <sup>1</sup>, F. Stauffer <sup>2</sup>, J.J. Kaluarachchi <sup>1</sup> und M. Keller <sup>1</sup>

### EINLEITUNG

Zur Entfernung der immer häufiger festgestellten Verunreinigungen von Böden und Grundwasserleitern mit organischen Chemikalien sind mittlerweile eine Reihe von Sanierungsverfahren entwickelt worden. Bodenluftabsaugung (Abb. 1) ist ein in den letzten Jahren oft angewandtes in-situ-Verfahren zur Entfernung von leichtflüchtigen Verbindungen wie z.B. CKW, bei dessen Einsatz der zu sanierende Boden eine ausreichend hohe Gasdurchlässigkeit aufweisen muß.

Da die Anwendung dieses Verfahrens bisher fast ausschließlich auf empirischen Erfahrungen beruht, sind die Zielsetzungen des hier vorgestellten Projektes:

- Erfassung und Untersuchung der maßgeblichen physiko-chemischen Prozesse bei der Bodenluftabsaugung zur Ermittlung der den Transport limitierenden Parameter
- Abklärung des Einflusses verschiedener Betriebsparameter (z.B. Gasflußrate, kontinuierlicher oder intermittierender Betrieb, Gestaltung der Brunnenfilterungen)
- Überprüfung eines 2-D Mehrphasen-Transport-Modelles (Kaluarachchi and Parker 1990) unter Laborbedingungen

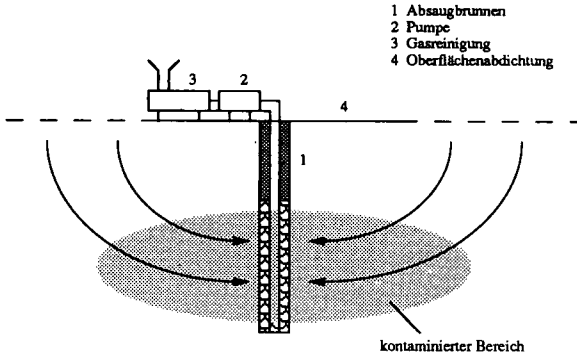


Abb. 1: Aufbau und Wirkungsweise einer Bodenluftabsauganlage

<sup>1</sup> Fachbereich Bodenschutz, Inst. f. Terrestr. Ökologie, ETH Zürich

<sup>2</sup> Inst. f. Hydromechanik u. Wasserwirtschaft, ETH Zürich

## VORGEHEN

Zur Untersuchung der physiko-chemischen Prozesse und Überprüfung des Transport-Modelles wird das Verfahren der Bodenluftabsaugung in zwei quasi-zweidimensionalen Modellsystemen unterschiedlicher Größenordnung nachgestellt: einer Küvette (70x60x5cm; Abb. 2) und einem Tank (480x140x5cm).

Zur Parameterbestimmung werden Batch- und Säulenversuche durchgeführt. In Batch-Versuchen werden die Henry- und Adsorptionskonstanten der eingesetzten Chemikalien ermittelt. Die Säulenversuche dienen der Bestimmung von Dispersions-eigenschaften und Retardations-faktoren, der hydraulischen und pneumatischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Phasensättigungen des Porenraumes und Diffusions-koeffizienten.

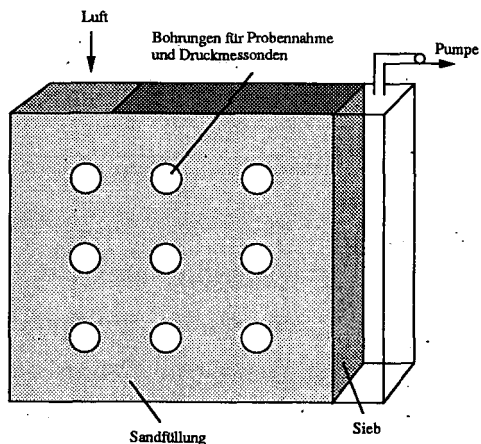


Abb. 2: Küvette (70x60x5cm)

## MATERIAL UND METHODEN

Als Medium wird eine Quarzsandmischung eingesetzt, deren Desorptionskurve und Korngrößenverteilung in Abb. 3 dargestellt ist.

Als zu untersuchende Chemikalien wurden ausgewählt: 1,1,1-Trichlorethan; 1,1,2-Trichlorethan; Trichloethylen und Tetrachlorethylen. Ihre wichtigsten physiko-chemischen Eigenschaften sind in Tab. 1 zu finden. Ihre Bestimmung in Gas- und Wasserproben erfolgt mittels GC-ECD. Zur Messung des Gas- bzw. Wasserdruckes werden elektronische Sensoren eingesetzt.

Tab. 1: Wichtige physiko-chemische Daten der untersuchten Chemikalien (verschiedene Quellen,  $^{\circ} 20^{\circ} C$ )

	Einheit	1,1,1-Tri- chlorethan	1,1,2-Tri- chlorethan	Trichlor- ethylen	Tetrachlor- ethylen
Molgewicht	g mol <sup>-1</sup>	133.4	133.4	131.39	165.83
Siedepunkt	°C	74.1	113.8	87	121
Schmelzpunkt	°C	-30.4	-36.5	-73	-19
Dichte $\forall$	g cm <sup>-3</sup>	1.34	1.44	1.46	1.62
Henry-Konst. $\forall$	-	0.55	0.04	0.32	0.54
Löslichkeit $\forall$	g l <sup>-1</sup>	1.55	4.36	1.08	0.149
Dampfdruck $\forall$	kPa	13.17	2.2	7.13	1.87



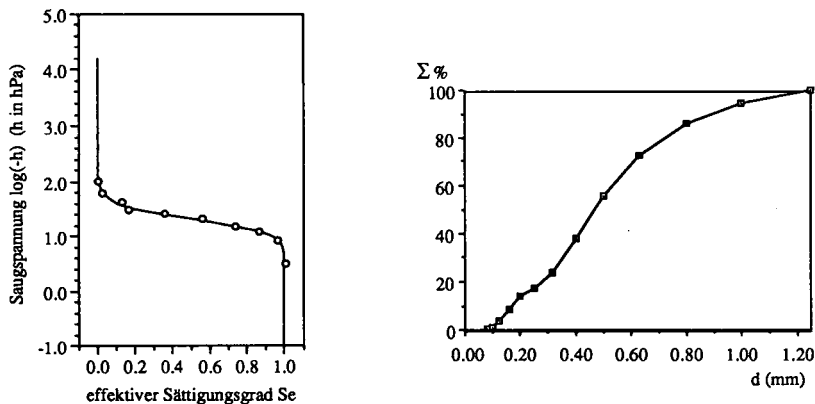


Abb. 3: Desorptionskurve und Korngrößenverteilung der ausgewählten Quarzsandmischung

## SIMULATION

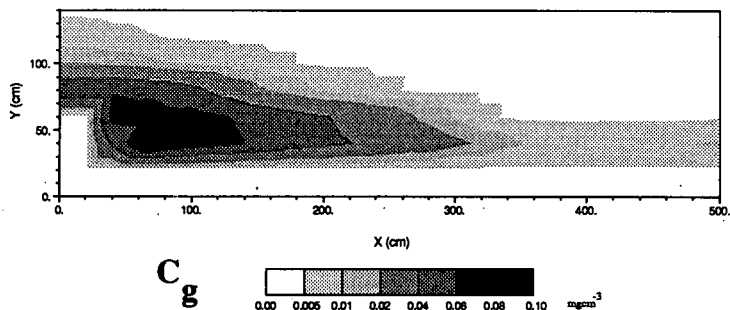
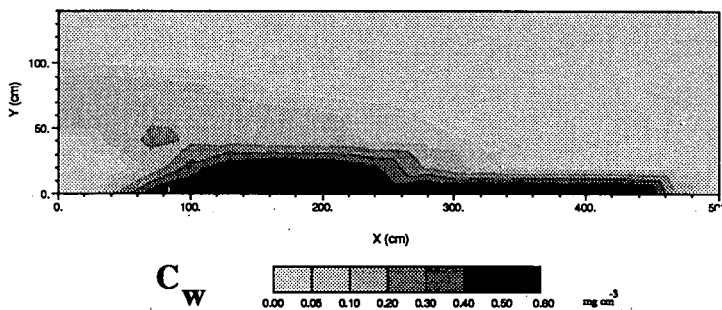
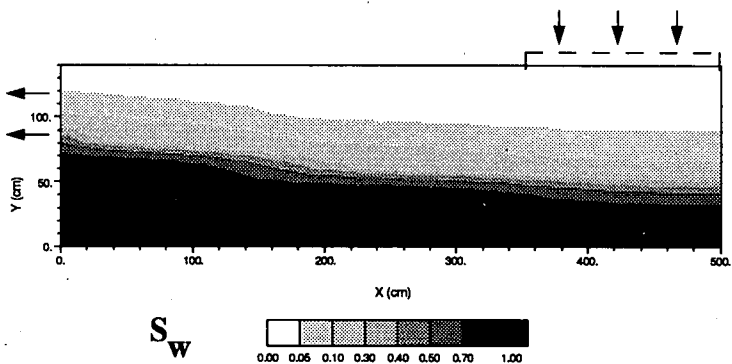
Zur Versuchsplanung werden Computer-Simulationen herangezogen. Für die in Abb. 4 gezeigten Darstellungen wurden folgende Annahmen getroffen:

- Luftzutritt auf 150 cm an der Oberseite
- Absaugen im ungesättigten Bereich auf der gegenüber-liegenden Stirnseite (-40 bar)
- Chemikalie: Trichlorethylen; physiko-chemische Daten aus der Literatur
- Anfangsbedingungen: Wasserspiegel bei 25 cm Höhe; Konzentrationen:  
Wasser:  $0.5 \text{ mg cm}^{-3}$ ; Gas:  $0.19 \text{ mg cm}^{-3}$
- Randbedingungen: No-Flux am Boden, konstantes Potential auf den Seiten

## LITERATUR

Kaluarachchi J.J. and Parker J.C. (1990) Modeling multicomponent organic chemical transport in three-fluid-phase porous media. J. Contam. Hydrol. 5: 349-374

Abb. 4: Wassersättigung ( $S_w$ ) sowie Konzentrationen im Wasser ( $C_w$ ) und in der Gasphase ( $C_g$ ) nach 40 h



## PAKs in Straßenrandböden

S. Fleischmann, B.-M. Wilke\*

### **Einleitung**

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) entstehen bei der unvollständigen Verbrennung organischer Substanzen und sind somit auch Bestandteil in Kfz-Emissionen. Deshalb wurden Straßenrandböden auf ihren Gehalt an PAKs untersucht. Dabei interessierten besonders die PAK-Belastung in Abhängigkeit von der Entfernung zum Straßenrand, der Zusammenhang mit der Verkehrsdichte und der Einfluß einer Barriere (gebüsch-ähnliche Hecke) auf die PAK-Verteilung. Die zur PAK-Quellenbestimmung von Immissionen (z.B. LAHMANN et al, 1984) errechneten charakteristischen Quotienten wurden auf ihre Anwendbarkeit für Straßenrandböden überprüft.

### **Material und Methoden**

Untersucht wurden Straßenrandböden in Berlin und Celle sowie je ein Berliner und Celler Waldboden auf ihre Gehalte an PAKs gemäß TVO Fluoranthen (FA), Benzo(b)fluoranthen (BbF), Benzo(k)fluoranthen (BkF), Benzo(a)pyren (BaP), Benzo(ghi)perylen (BghiP), Indenopyren (IP) und zusätzlich, da für Kfz-Emissionen typisch, Coronen (COR).

Die Probenahme erfolgte in dreifacher Wiederholung in 0,25 m, 1,00 m und 4,00 m Entfernung zum Fahrbahnrand, in den Tiefen 0-3 cm und 12-17 cm. Die hier dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Gehalte der obersten 3 cm.

Die Böden bestanden aus Sanden bzw. leicht schluffigen Sanden mit Tongehalten unter 5 %; die pH-Werte (CaCl<sub>2</sub>) der Straßenrandböden lagen zwischen 6,5 und 7,5, die der Waldböden um 3,5; C<sub>org.</sub> zwischen 2 % und 5 %, beim Berliner Waldboden bei 8,7 % (PLATH-DREETZ, 1991).

Die Bodenproben wurden nach Lufttrocknung und Sieben (2 mm) mit Petroleumbenzin extrahiert, über Kieselgel gereinigt und die PAKs mittels HPLC mit UV-Detektion gemessen.

### **Ergebnisse und Diskussion**

Mit zunehmender Entfernung vom Straßenrand nimmt der Gehalt an PAKs generell ab (Abb. 1). Allerdings zeigt sich nur für BghiP, IP und COR eine kontinuierliche Abnahme. Abweichungen von diesem Verlauf sind besonders bei FA und BaP zu beobachten. Für FA muß aufgrund der Flüchtigkeit von einem anderen Transportverhalten ausgegangen werden, BaP wird durch andere Quellen (Hausbrand) zusätzlich eingetragen.

Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Verkehrsdichte. Mit zunehmender Kfz-Zahl/d nimmt prinzipiell auch die PAK-Belastung der Straßenrandböden zu. Während eine stetige Steigung für BbF, BkF, BghiP und COR beobachtet wird, weichen FA, BaP und IP besonders im Bereich schwach befahrener Straßen (bis 2500 Kfz/d) von diesem Verlauf ab, ein Indiz für die Dominanz anderer PAK-Quellen.

Abb. 1 PAK-Gehalte in Abhängigkeit vom Fahrbahnabstand

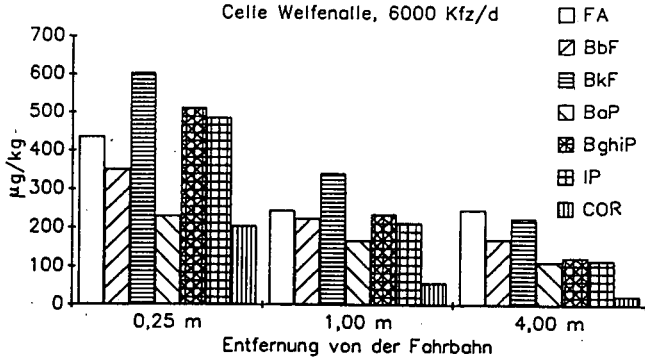


Abb. 2 Abhängigkeit der PAK-Gehalte von der Verkehrsdichte

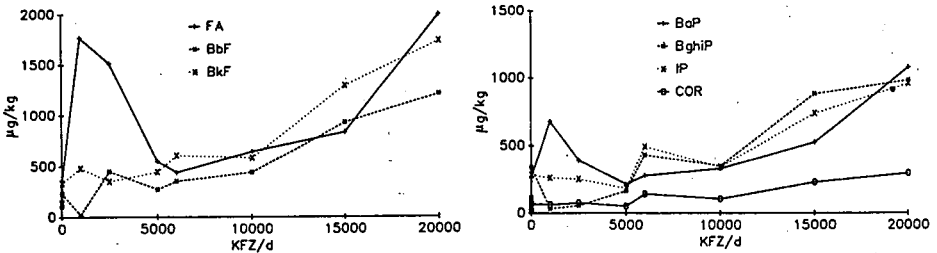
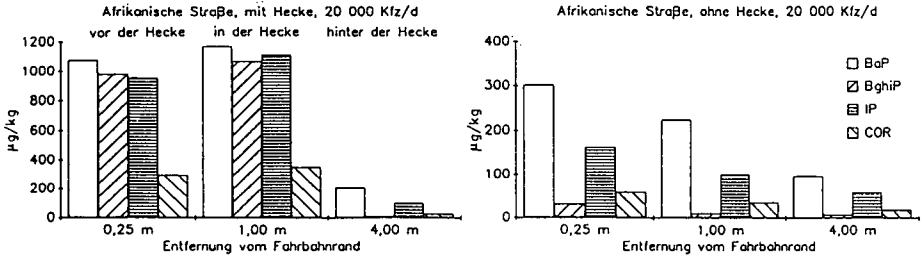


Abb. 3 verdeutlicht den Einfluß einer gebüschähnlichen Hecke auf die Verteilung von BaP, BghiP, IP, und COR. Während die Gehalte innerhalb der Hecke mindestens so hoch sind wie davor, zeigt sich ein drastischer Rückgang hinter dieser Barriere: innerhalb der Hecke findet ein Auskämmen des Schwebstaubes und letztendlich eine höhere Deposition der Schadstoffe statt. Im Vergleich wurde in einem Rasenstück der selben Straße eine kontinuierliche Abnahme mit wachsender Entfernung zum Straßenrand festgestellt. Die insgesamt niedrigeren Werte dieses Standortes können zum einen auf die relative Anreicherung der PAKs am Heckenstandort zurückgeführt werden, zum anderen wird das hier bei der Mahd anfallende Schnittgut abgefahren, somit die dort anhaftenden Schadstoffe dem Standort "entzogen".

Abb. 3 Einfluß einer Hecke auf die PAK-Verteilung



Nicht für alle PAKs sind Kfz-Emissionen Hauptbelastungsquelle der Straßenrandböden. Insbesondere an schwach befahrenen Straßen (bis 2500 Kfz/d) werden Überlagerungen durch andere Quellen für FA, BaP und IP deutlich (Abb. 2). Um den Einfluß von Hausbrand abschätzen zu können, wurden die aus der Immissionsbewertung bekannten (LAHMANN et al, 1984) Quotienten IP/BghiP und BaP/COR (Tab. 1) für die Straßenrandböden errechnet. In Emissionen wurden für IP/BghiP bzw. BaP/COR Werte zwischen 0,44 bzw. 1,33 für Kfz und 1 bzw. 3 für Hausbrand bestimmt (GRIMMER 1980, zit. nach DAISEY, 1986). Auch für Immissionen gilt: je kleiner die Quotienten, desto höher der durch Kfz-Emissionen verursachte Anteil in Immissionen. So fanden LAHMANN et al. (1984) in verkehrsfernen Gebieten für IP/BghiP bzw. BaP/COR Quotienten von 0,93 bzw. 1,55 und in verkehrsnahen Gebieten Werte von 0,75 bzw. 0,94. BUCK (1986) ermittelte für BaP/COR in Kfz-Ballungsgebieten Verhältnisse von 1,1 und in einer Siedlung mit vorwiegend Kohleheizung 4,7. Qualitativ läßt sich dieses auch bei den Straßenrandböden wiederfinden: hohe Quotienten wurden an Straßen gefunden, die in wesentlich durch Hausbrand gekennzeichneten Gebieten liegen.

Tab. 1 Verhältnisse IP/BghiP und BaP/COR in Berliner Straßenrandböden

Kfz/d	Anmerkungen	IP/BghiP	BaP/COR
2500	innerstädtisch, Hausbrand	4,50	5,09
5000	Außenbereich, Hausbrand	1,03	4,25
10 000	Außenbereich	0,98	3,14
15 000	innerstädtisch	0,84	2,94
20 000	innerstädtisch	1,07	3,79

(in 0,25 m Entfernung)

Ein Vergleich von PAK-Gehalten an zwei typischen städtischen Straßen (Tab. 2) mit Gehalten anderer Böden zeigt, daß erheblich erhöhte Werte gegenüber Wald- und Ackerböden auftreten: gegenüber den PAK-Gehalten im Celler Waldboden wurden an einer Hauptverkehrsstraße mindestens 10-fache, an einer nur schwach bis mittel befahrenen Straße 2-3 -fache Gehalte gemessen.

Tab. 2 PAK-Gehalte in Straßenrand-, Wald- und Ackerböden

PAK	Waldboden (1)	Ackerboden (2)*	Straßenrandboden in 1 m Entfernung (1)	
			20 000 Kfz/d	5000 Kfz/d
FA	165	210	2385	464
BbF	106	220	1389	267
BkF	130	250	2089	364
BaP	70	120	1171	181
BghiP	106	66	1072	199
IP	108	100	1117	194
COR	22	22	353	34

)\* bezogen auf A<sub>p</sub>-Horizont (25 cm)

(1) eigene Untersuchung, (2) JONES et al. (1989)

alle Angaben in µg/kg

### Zusammenfassung

Prinzipiell nimmt die PAK-Belastung mit zunehmender Entfernung vom Straßenrand ab und mit der Verkehrsdichte zu. Eine gebüschähnliche Hecke zeigt eine starke Abschirm- und Anreicherungswirkung für diese Schadstoffe. Der Einfluß des Straßenverkehrs auf die Belastung kann insbesondere an wenig befahrenen Straßen durch gebietspezifische Belastungen überlagert werden. Die Quotienten IP/BghiP und BaP/COR erlauben eine qualitative Einschätzung des Anteils weiterer PAK-Quellen (z. B. Hausbrand) an der Belastung dieser Böden mit PAKs.

### Literatur

BUCK, M. (1986): Immissionsmessungen von Benzol und Benzo(a)pyren im Einwirkungsbereich stationärer und mobiler Emissionsquellen. Schr.-Reihe Verein WaBoLu 67, S. 151-166

DAISEY, J. M.; J. L. CHENEY; P. J. LIOY (1986): Profiles of Organic Particulate Emissions from Air Pollution Sources: Status and Needs for Receptor Source Apportionment Modeling. J. Air. Poll. Contr. Ass. 36(1), pp 17-33

GRIMMER (1980) zitiert nach DAISEY

JONES, K. C.; J. A. STRATFORD; K. S. WATERHOUSE; E. T. FURLONG; W. GIGER; R. A. HITES; C. SCHAFFNER; A. E. JOHNSTON (1989): Increases in the Polynuclear Aromatic Hydrocarbon Content of an Agricultural Soil over the Last Century. Environ. Sci. Technol. 23(1) pp 95-101

LAHMANN, E.; I. STEINBACH; L. -ZH. ZHAO; W. SIGGELKOW; B. SEIFERT (1984): Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe in der Stadtluft von Berlin (West). WaBoLu-Hefte 1/84

PLATH-DREETZ (1991): unveröffentlicht

Zum Transport von Partikeln in Böden

von  
Peter F. Germann \*)

**Einleitung**

Der Transport von Partikeln im Boden ist qualitativ den Bodenmorphologen längst bekannt. Doch besteht ein Defizit in der quantitativen Erfassung des Transportes von Bakterien, von Tonteilchen und von an diesen haftenden Stoffen, sowie von partikulären organischen Substanzen und Schwermetallen durch die Böden. Die folgenden Betrachtungen mögen als Anstösse bei der Entwicklung von Modellen gelten.

**Masstäbe und Modelle**

Im folgenden sind einige typische Längen zusammen gestellt, die es beim Transport von Teilchen im Boden zu berücksichtigen gilt. Den relativen Längen liegt die typische Grösse von 1 [µm] eines Bakteriums zugrunde

	absolut [m]	relativ
1) Austausch-, Oberflächenvorgänge	$10^{-10} - 10^{-8}$	$10^{-4} - 10^{-2}$
2) Bakterien, Viren, Tonteilchen	$10^{-8} - 10^{-5}$	0,01 - 10
3) Beobachtete Transportdistanzen	bis $10^3$	$10^2$

Die Bodenchemiker und -mikrobiologen befassen sich im Zusammenhang mit dem Teilchentransport häufig mit den Bereichen 1) und 2), welche sich von den beobachteten Transportdistanzen um ungefähr 7 bis 13 Grössenordnungen unterscheiden. Vollständige Modelle über den Teilchentransport im Boden müssen demnach in der Lage sein, diese enormen Spannen zu umfassen.

Zum Beispiel behandelt das Modell von Corapcioglu und Haridas (1985) über den Transport von Bakterien im Boden den transienten Wasserfluss mit der Gleichung von Richards (1931). Auch berücksichtigen die beiden Autoren Prozesse, unter anderen, wie das Verstopfen von Poren als Folge des Wachstums und das Wachstum der Bakterien in Abhängigkeit des Sauerstoff- und Nährstoffangebotes. Mit ihrem Ansatz kann jedoch der Teilchentransport über Distanzen von höchstens 0,2 [m] erklärt werden, d.h. es fehlen noch etwa 3 bis 4 Grössenordnungen.

Die Filtrationstheorie, wie sie zum Beispiel von Grauer (1990) vorgestellt wurde, zeigt auf, warum die Bakterien Escherichia coli schneller durchbrechen als die etwa 10 x kleineren Bakteriophagen f2 (Gerba und Bitton, 1984). Der Faktor  $\alpha$ , der die Wahrscheinlichkeit des Auftreffens eines transportierten Teiles auf ein Teilchen der festen Bodenmatrix beschreibt, musste aber von Harvey (1989) für den Transport von Bakterien in einem Aquifer auf einen für eine diffusporige Matrix unreal klein erscheinenden Bereich von  $8,5 \times 10^{-3} - 4,3 \times 10^{-5}$  veranschlagt werden, damit das Modell mit den Beobachtungen in Einklang gebracht werden konnte.

\*) Professur für Bodenkunde, Geographisches Institut der Uni Bern, Hallerstrasse 12, CH-3012 Bern (Schweiz)

McDowell et al. (1987) haben verschiedene Gesichtspunkte des Partikeltransportes in porösen Medien zusammengetragen.

### Transport über lange Strecken

Wenn man annimmt, dass die Poren in Böden und Grundwasserleitern strukturiert sind (d.h., "Makroporen" aufweisen), kann die Wassersickerung mit einem auf der Theorie der Grenzschichtflüsse aufgebauten Konzept behandelt werden (Germann, 1990). Der mobile Wassergehalt  $w$  [ $m^3/m^3$ ] muss dabei nur einige %Vol. annehmen, um die für diffusive Systeme äquivalente Wasserleitfähigkeit zu erklären. Im Modell wird weiter angenommen, dass die Schwerkraft die einzige den Fliessvorgang treibende Kraft sei und ihr nur die Viskosität des Wassers entgegenwirke. Mit der Methode der Charakteristiken und der Theorie der kinematischen Wellen können die Transportgleichungen gelöst werden (Germann und Beven, 1985). Zwischen dem mobilen Wassergehalt  $w$  und der Volumenflussdichte  $q$  [ $m/s$ ] besteht folgende Beziehung:

$$q = b w^a \quad [1]$$

dabei sind  $b$  [ $m/s$ ] die Konduktanz und  $a$  [dimensionslos] = 2,5. Die Massenbilanz einer kinematischen Welle lautet:

$$\partial q / \partial t + c \partial q / \partial z + c r w = 0 \quad [2]$$

dabei sind  $c$  [ $m/s$ ] die Celerität (d.h., die Geschwindigkeit der kinematischen Welle) und der Senkenterm  $r$  [ $s^{-1}$ ] beschreibt summarisch den Wasserfluss von der kinematischen Welle in die diffusen Poren. Es gilt:

$$dw/dt = - r w(t) \quad [3]$$

Um Teilchen effizient über längere Distanzen transportieren zu können, muss die Schleppekraft des Bodenwassers minimale kritische Werte erreichen. Die Dicke des mobilen Wasserfilmes ist mit  $w$  korreliert und seine kinetische Energie mit  $b$ .

Germann et al. (1987) haben die Durchbruchkurven von Bakteriensuspensionen, wie sie von Smith et al. (1985) für einige ungestörte Böden veröffentlicht wurden, auf die kritischen Werte hin untersucht. Es folgte:

$$b_{krit} \geq 0,1 \text{ [m/s]}; \quad w_{krit} \geq 0,02; \quad \rightarrow q_{krit} \geq 6 \times 10^{-4} \text{ [m/s]}$$

Diese kritischen Werte wurden mit beobachteten Angaben über kinematisches Fliessverhalten verglichen. Wenn man die Werte der Tabelle 1 als Beispiele verwendet, dann gelangt man etwa zur raum-zeitlichen Verteilung von Bakterien, wie sie aus der Abbildung 1 hervorgeht.

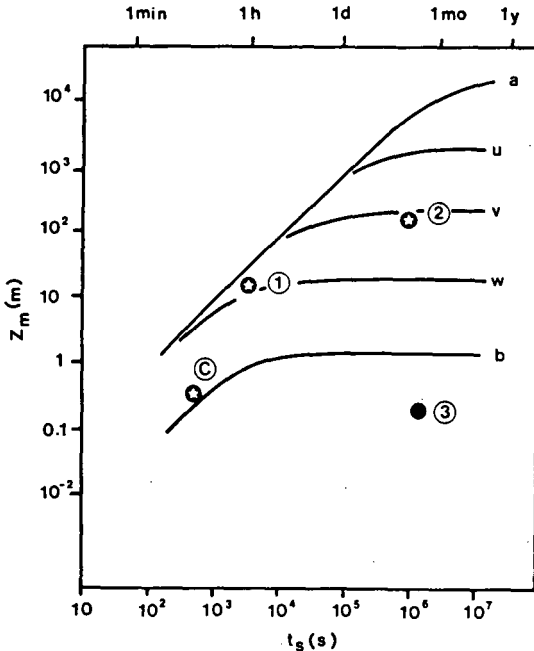
Tabelle 1: Modellparameter zu den Kurven in Abbildung 1

Kurve	$q$ an der Oberfläche [ $m/s$ ]	$b$ [ $m/s$ ]	$r$ [ $1/s$ ]
a	$10^{-4}$	1,0	$5 \times 10^{-7}$
b	$10^{-3}$	0,1	$5 \times 10^{-4}$
u	$10^{-4}$	1,0	$5 \times 10^{-6}$
v	$10^{-4}$	1,0	$5 \times 10^{-5}$
w	$10^{-4}$	1,0	$5 \times 10^{-4}$



Es stellte sich bei dieser Betrachtung heraus, dass die Intensität und deren Dauer der meisten Niederschläge alleine betrachtet nicht genügen, um einen Partikeltransport im Boden einzuleiten oder ihn über längere Distanzen aufrechterhalten zu können. Zieht man jedoch in Betracht, dass Wasser an der Bodenoberfläche zusammenfließen kann und dass es mancherorts wesentlich längere Zeitperioden fließen kann als wie sie durch die Niederschlagsdauer gegeben sind, dann kann mit diesem Ansatz der Transport von Teilchen im Boden über längere Strecken durchaus quantitativ betrachtet werden.

Abbildung 1



Mögliche Distanzen und Zeitintervalle des Transportes von Teilchen im Boden. (1) und (2) sind beobachtete Werte, (C) entspricht dem Bereich, in dem die kritischen Werte hergeleitet wurden, (3) ist der von Corapcioglu und Haridas (1985) behandelte Bereich. Die Kurven a, b, u, v und w entsprechen den Angaben in Tabelle 1. (Germann et al., 1987).

### Literatur

- Corapcioglu, M. Y., and A. Haridas (1985) Microbial transport in soils and groundwater: A numerical model. *Adv. Water Resour.* 8(4):188-200.
- Gerba, C. P., and G. Bitton (1984) Microbial pollutants: Their survival and transport pattern to groundwater. p. 66-88. In: Bitton and Gerba (eds.) *Groundwater Pollution Microbiology*. John Wiley and Sons, 377 p.

- Germann, P. (1990) Preferential flow and the generation of runoff. I. Boundary layer flow theory. Water Resour. Res. 26 (12): 3055-3063.
- Germann, P. and K. Beven (1985) Kinematic wave approximation to infiltration into soils with sorbing macropores. Water Resour. Res. 21 (7): 990-996.
- Germann, P., M. S. Smith and G. W. Thomas (1987) Kinematic wave approximation to the transport of Escherichia coli in the vadose zone. Water Resour. Res. 23 (7): 1281-1287.
- Grauer, R. (1990) Zur Chemie von Kolloiden: Verfügbare Sorptionsmodell und zur Frage der Kolloidhaftung. PSI-Bericht Nr. 65, 135 p. Paul-Scherrer-Institut, Würenlingen, CH-5232 Villigen (Schweiz).
- Harvey, R.W. (1989) Transport of bacteria in contaminated aquifer. p. 183-188. In: G.E. Mallard and S. E. Ragone (eds.) U.S. Geological Survey Water Resources Investigations Report 88-4220, Reston, Virginia (USA).
- McDowell-Boyer, M., J. R. Hunt, and N. Sitar (1987) Particle transport through porous media. Water Resour. Res. 22(13): 1901-1921.
- Richards, L. A. (1931) Capillary conduction of liquids in porous mediums. Physics 1: 318-333.
- Smith, M. S., G. W. Thomas, R. E. White, and D. Ritonga (1985) Transport of Escherichia coli through intact and disturbed columns of soil. J. Environ. Qual. 14: 87-91.

Mitteilgn. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.

Wechselwirkungen organischer Spurenstoffe mit Boden-  
komponenten im System Boden/Wasser und Boden/Öl

von

J. Gerth, C. Bötdeker und U. Förstner\*

## 1. Einleitung

Kontaminationen von Böden mit Öl geschehen häufig und stellen eine besonders massive Form des Eintrags von organischen Fremdstoffen dar. Dabei sind Konzentrationen von wenigen Prozent ausreichend, um das Pflanzenwachstum stark einzuschränken bzw. vollständig zu unterbinden. Über die Wechselwirkungen zwischen Öl und Boden, insbesondere über den Einfluß von Öl auf die chemischen Eigenschaften der Partikeloberflächen und den Aufbau der Grenzschicht Öl/Feststoff, liegen nur wenige Informationen vor. So ist z.B. nicht bekannt, inwieweit Bodenoberflächen bei einer Kontamination mit Öl noch reaktiv und zu Sorptionsreaktionen befähigt sind. Zur Klärung dieser Fragen wurden Batch-Versuche zur Sorption verschiedener organischer Spurenstoffe aus wässriger Lösung und aus Öl an Feststoffen unterschiedlichen Stoffbestandes durchgeführt.

## 2. Material und Methoden

Die Auswahl der Stoffe umfaßte die überwiegend unpolaren Verbindungen Hexachlorbenzol (HCB), Anthracen, Lindan, 1,2,4-Trichlorbenzol (1,2,4-TCB) sowie Pentachlorphenol (PCP), 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (2,4-D) und Atrazin mit schwach sauren bzw. schwach basischen Eigenschaften. Die meisten dieser Stoffe sind in Sickerölen von Altablagerungen nachweisbar. Die Konzentrationsbestimmung in den Versuchslösungen erfolgte durch Einsatz <sup>14</sup>C-markierter Verbindungen.

Als Feststoffe wurden die Tonfraktionen aus dem Ah-Horizont einer Parabraunerde (LA) und dem Klei-Horizont einer Moormarsch (MK) sowie synthetischer Goethit mit einem Ladungsnullpunkt bei pH 6,8 untersucht. Die pH-abhängige Kationenaustauschkapazität weist bei der Probe MK ( $C_{org}$ : 3,0%) einen hohen Anteil an permanenter negativer Ladung aus und ist damit kennzeichnend für Dreischichtsilicate. Bei der Probe LA ( $C_{org}$ : 13,3%) besteht zwischen der KAK und dem pH eine lineare Beziehung, wie sie für Huminstoffe charakteristisch ist.

Die Feststoffe wurden in gefriergetrockneter Form verwendet. Zur Bestimmung der Sorption bei unterschiedlichem pH wurden von

Arbeitsbereich Umweltschutztechnik  
TU Hamburg-Harburg  
Eißendorfer Str. 40  
2100 Hamburg 90

jedem Material bis zu 7 wässrige Teil-Suspensionen hergestellt, die durch Säure-/Basetitration auf unterschiedliche pH-Werte zwischen 3,5 und 8 eingestellt und erst anschließend gefriergetrocknet wurden. Für die Sorptionsuntersuchungen in wässriger Lösung wurde 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  als Begleitelektrolyt gewählt. Zur Bestimmung des Spurenstoffverhaltens im ölhaltigen System wurde ein Modellöl verwendet, das aus insgesamt 8 Komponenten bestand. Davon umfaßte Hexadecan 45 Gew.%, Pristan 20%, n-Nonylbenzol 16,8%, cis-Decalin 10% und 2-Methylnaphthalin 6,5%.

Die Batch-Versuche wurden mit jeweils 20 mg Feststoff in 6 ml wässriger Lösung oder Öl durchgeführt. Nach 24-stündiger Schütteldauer wurde die Konzentration der jeweils einzeln untersuchten Spurenstoffe im klaren Überstand gemessen. Zur Bestimmung des Einflusses von Tensiden auf die Spurenstoff/Oberflächen-Wechselwirkungen wurde der flüssigen Phase das nichtionische Tensid Tween 80 (Poly 1,2-Ethandiol(n)sorbitanmonooleat) mit einer kritischen Mizellarbildungskonzentration von 140 mg/L zugesetzt.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

Im wässrigen System wird die Sorption der unpolaren Verbindungen HCB, Anthracen und Lindan hauptsächlich vom  $\text{C}_{org}$ -Gehalt der Feststoffe bestimmt. Der Bindungsmechanismus beruht im wesentlichen auf hydrophoben Wechselwirkungen. Im Öl/Feststoff-System findet bei allen untersuchten Sorbenten keine Abnahme der Spurenstoffkonzentration im Öl statt, das damit ein optimales Verteilungsmedium für unpolare Verbindungen darstellt (Boyd et al. 1990).

Die Bindung von Atrazin im System Wasser/Feststoff nimmt mit abnehmendem pH zu (Abb. 1), da das Atrazinmolekül protoniert und damit als Kation gebunden wird. Als Bindungsmechanismus wird auch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken für wahrscheinlich gehalten (Kukowski 1989). Atrazin wird durch Sorbenten mit permanenter negativer Ladung (Probe MK) weitaus am stärksten gebunden. Versuche bei unterschiedlichen Begleitelektrolyten (0,01 M  $\text{CaCl}_2$  und 0,02 M  $\text{NaCl}$ ) zeigen, daß bei der Bindung dieses Stoffs Kationenaustauschvorgänge beteiligt sind.

Im System Öl/Feststoff wird Atrazin ebenfalls aus der flüssigen Phase entfernt. Dabei zeigt sich eine Abhängigkeit von dem im wässrigen System gemessenen pH-Wert (Abb. 1). Dieses Ergebnis deutet darauf hin, daß bei den Reaktionen im Öl/Feststoff-System Wasser beteiligt sein muß, das wahrscheinlich als dünner Film auf den Partikeloberflächen vorhanden ist. Die Reaktionsbedingungen in diesem Film scheinen demjenigen pH-Wert sehr ähnlich zu sein, der in der rein wässrigen Suspension des jeweiligen Feststoffs gemessen werden kann. Die Feststoffoberflächen werden unter den gewählten Versuchsbedingungen also nicht direkt vom Öl benetzt, sondern sind durch einen Wasserfilm von diesem getrennt.

Die Sorption von 2,4-D im wässrigen System nimmt ebenfalls mit abnehmendem pH zu. Der überwiegend in anionischer Form

vorliegende Stoff wird dabei am stärksten vom Goethit sorbiert, der an seiner Oberfläche mit sinkendem pH zunehmend positive Ladungen aufweist. Im Öl/Feststoff-System wird 2,4-D sehr viel stärker aus der flüssigen Phase entfernt. Dabei nimmt die Konzentration im Öl genau umgekehrt, und zwar mit dem Ansteigen des im wässrigen System gemessenen pH-Wertes stark ab. Dieser Effekt beruht nicht auf einer Sorption durch die Feststoffoberflächen, sondern auf einer Anreicherung des gut wasserlöslichen 2,4-D im Wasserfilm. Mit dem pH steigt der Dissoziationsgrad von 2,4-D und damit dessen Wasserlöslichkeit.

Die Sorption von PCP im wässrigen System nimmt in der Reihenfolge  $LA > MK > G$  ab und wird damit stark vom  $C_{org}$ -Gehalt der Sorbenten bestimmt. Die zunehmende Dissoziation der OH-Gruppe ( $pK_a = 5,7$ ) bedingt jedoch mit ansteigendem pH eine starke Abnahme der gebundenen Anteile. Aus der Ölphase wird PCP bei allen drei Feststoffen zu gleichen, relativ geringen Anteilen (ca. 6%) entfernt, die jedoch mit dem pH-Wert im Wasserfilm (ab pH 6) etwas zunehmen (auf ca. 10%). Dieser Effekt beruht wahrscheinlich auf der unter diesen Reaktionsbedingungen erhöhten Wasserlöslichkeit. Gegenüber der wässrigen Phase ist Öl jedoch das bevorzugte Verteilungsmedium für PCP.

Beim 1,2,4-TCB nimmt die Sorption im wässrigen System in der Sequenz  $LA > MK > G$  ab und wird damit, ähnlich wie beim PCP, weitgehend durch den  $C_{org}$ -Gehalt bestimmt. Während die Bindung durch LA und MK völlig pH-unabhängig ist, nehmen die durch Goethit gebundenen Anteile mit abnehmendem pH stark zu. Möglicherweise bestehen zwischen den 1,2,4-T-Molekülen mit sehr schwach ausgeprägtem Dipolmoment und der positiv geladenen Goethitoberfläche Dipol-Wechselwirkungen. Im Öl/Feststoff-System verbleibt 1,2,4-TCB bei allen Sorbenten zu 95-97% in der Ölphase. Die geringen Verluste können auf eine Verteilung in den Wasserfilm zurückgeführt werden, da dieser Stoff eine relativ hohe Wasserlöslichkeit von 30 mg/L besitzt.

Das Vorhandensein eines Wasserfilms als trennende Linie zwischen Ölphase und Feststoffoberfläche ist wahrscheinlich nur kennzeichnend für die Situation zu Beginn einer Kontamination von Böden mit Öl. Durch mikrobielle Oxidation von Ölkomponenten entstehen sehr schnell polare Verbindungen mit Tensidcharakter, welche sich an hydrophile Oberflächen von Bodenpartikeln anlagern und diese damit hydrophobieren. Auf diese Weise entsteht ein sehr enger Kontakt zwischen Öl und Oberfläche. Dieser Effekt wurde im Modellversuch durch Zugabe von Tween 80 zum Öl simuliert. Atrazin wird dabei nur noch zu geringen Anteilen aus der Ölphase entfernt (ca. 5% im Vergleich zu 30% ohne Tensid). Auch beim PCP und den Tonfraktionen LA und MK ist die Konzentrationsabnahme im Öl in Gegenwart des Tensids geringer. Beim Goethit nimmt jedoch ab einer Tensidkonzentration von ca. 100 mg/L die PCP-Konzentration wesentlich stärker ab (bis zu 20% bei 1000 mg/L Tween 80) als im tensidfreien System. Auf der Goethitoberfläche bilden sich möglicherweise mizellartige Strukturen mit besonderer Affinität zu PCP-Molekülen aus.

#### 4. Literatur

Boyd, S.A. und Sun, S. (1990): Residual petroleum and polychloro-biphenyl oils as sorptive phases for organic contaminants in soils. Environ. Sci. Technol. 24, 142-144.

Kukowski, H. (1989): Untersuchungen zur Ad- und Desorption ausgewählter Chemikalien in Böden. Dissertation, Universität Kiel, 191 S.

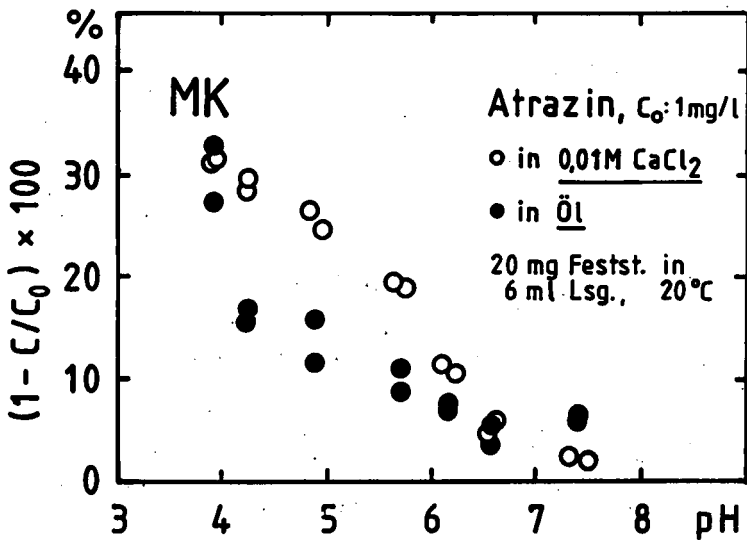


Abb. 1; pH-abhängige Sorption von Atrazin durch Tonfraktion MK aus wässriger Lösung und aus Öl

## Transport flüchtiger organischer Verbindungen im Boden: Erfassen wichtiger Parameter durch Modellierung

von  
Thomas Gimmi

### Einleitung

Flüchtige organische Stoffe treten leider nicht selten als xenobiotische Verunreinigungen im Boden auf. Dazu gehören insbesondere halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Tetrachloraethylen oder Trichloraethan. Aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit einerseits und ihrer relativ geringen Wasserlöslichkeit andererseits kann ihr Transport im ungesättigten Bereich zu einem beträchtlichen Teil über die Gasphase erfolgen (2, 6), wobei die Interaktionen mit der Wasser- und der Festphase nicht ausser Acht gelassen werden dürfen. Mit Hilfe eines Gastransportmodelles (5) wird versucht, für den Transport flüchtiger organischer Stoffe entscheidende Parameter zu ermitteln.

### Modell

Es wird davon ausgegangen, dass der Boden eine aggregierte Struktur aufweise. Neben luftgefüllten Makroporen treten runde oder scheibenförmige Aggregate auf, welche wassergesättigt sind. In vertikaler Richtung wird Konvektion und Diffusion/Dispersion in den Makroporen berücksichtigt, in horizontaler Richtung diffusiver Transport in die Mikroporen der Aggregate. Der Konzentrationsverlauf an der Phasengrenzfläche Luft/Wasser ist durch die Henry-Konstante bestimmt:

$$C = H \cdot C_p$$

mit  $C$  = Konzentration in der Gasphase,  $C_p$  = Konzentration in der Wasserphase und  $H$  = Henry-Konstante. Sowohl aus dem Wasser (Mikroporen) als auch aus der Gasphase (Makroporen) kann es zu einer linearen Gleichgewichtsadsorption an die Festphase kommen:

$$S_p = K_p \cdot C_p^n, \quad n = 1$$

bzw.  $S = K \cdot C^n, \quad n = 1$

mit  $S_p$ ,  $S$  = Konzentration an benetzter bzw. unbenetzter Festphase und  $K_p$ ,  $K$  = entsprechende Adsorptionskonstanten.

Das aus diesen Vorstellungen resultierende Gleichungssystem wurde für die Anfangsbedingung  $C(z,0)=0$  und die Randbedingungen  $C(0,t)=C_0$ ,  $C(\infty,t)=0$  (semiinfinites System)

analytisch gelöst (5). Berechnet werden Durchbruchkurven oder Tiefenverteilungen (Abb. 1, ausgezogene Linien) für die Stoffkonzentration in der Gasphase.

Es war möglich, diese Lösung für den finiten Fall mit der unteren Randbedingung  $C(L,t)=0$  weiterzuentwickeln (Abb. 1, unterbrochene Linien). Vor allem bei kleinen Peclet-Zahlen (d.h. hauptsächlich diffusivem Transport) sind die Unterschiede der beiden Lösungen gross. Der zweite Fall kann die Situation bei rein diffusiver Verlagerung von einer Quelle flüchtiger organischer Verbindungen zur Bodenoberfläche hin oder beim Absaugen von Bodenluft wiedergeben, wenn nur relativ kleine Flussraten erzielt und die Verbindungen an der Oberfläche dauernd entfernt werden.

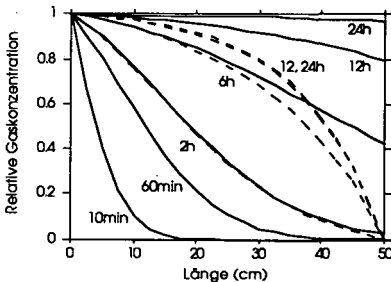


Abb. 1 Gaskonzentrationsprofile in einer Bodensäule zu verschiedenen Zeiten für semiinfiniten (ausgezogene Linien) und finiten Fall mit Konzentration 0 in 50cm Tiefe.

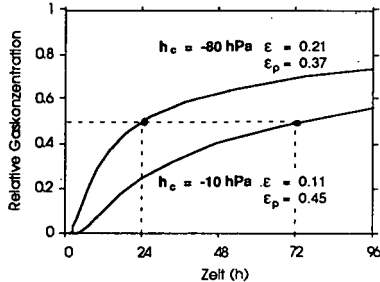


Abb. 2 Einfluss der Strukturparameter auf Durchbruchzeiten ( $L=20\text{cm}$ ). Parameter aus Desorptionskurve einer Parabraunerde geschätzt.

## Resultate und Diskussion der Modellrechnungen

Einen grossen Einfluss auf die Verlagerungsgeschwindigkeit haben die Strukturparameter des Bodens, nämlich der Anteil der Makroporen,  $\epsilon$ , ihre Dimension,  $b_f$ , die Porosität der Aggregate,  $\epsilon_p$ , sowie die Ausdehnung der Aggregate,  $b$ . In Abb. 2 sind Durchbruchkurven für verschiedene Feuchtigkeitsverhältnisse abgebildet, wobei die entsprechenden Parameter aus der Desorptionskurve eines Parabraunerdehorizontes geschätzt wurden. Die Tortuositäten wurden nach Millington/Quirk bestimmt (3). Sehr nasse Verhältnisse führen zu einem geringen Makroporenanteil, hingegen grossen Aggregaten und einer hohen Aggregatporosität. In einer Entfernung von 0.2 m von der Quelle wird 50% der Ausgangskonzentration im nassen Fall erst nach drei Tagen erreicht, bei mässig feuchten Verhältnissen bereits nach einem Tag.

Ebenfalls wichtig ist die Henry-Konstante. Je grösser diese ist, desto schneller erfolgt der Durchbruch in der Gasphase (Abb. 3, ausgezogene Kurven), da dann nur ein relativ kleiner Teil der Verbindung in der Bodenlösung vorliegt.

Organische Stoffe zeigen teilweise eine beträchtliche Adsorption an Bodenmaterial, sei es aus der Gasphase oder aus der Wasserphase (1, 4). Dies bewirkt eine Änderung der Kapazität



der Makro- oder Mikroporen und retardiert deshalb den Durchbruch, was in Abb. 3 für Adsorption aus der Lösung (gestrichelte Kurve,  $K_p=1$ ) dargestellt ist.

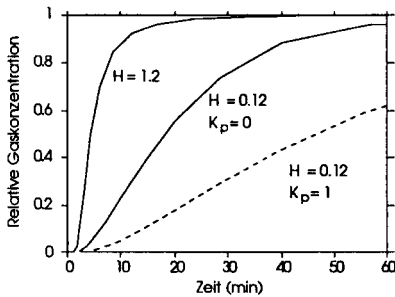


Abb. 3 Einfluss der Henry- und der Adsorptionskonstante in Lösung auf Durchbruchzeiten. Strukturparameter eines künstlichen Mediums.

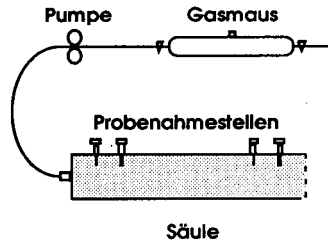


Abb. 4 Skizze des experimentellen Aufbaus.

## Experiment

Wir sind im Moment daran, Säulenexperimente mit den Verbindungen 1,1,2-Trichloräthan (112), Trichloräthylen (TRI) und Tetrachloräthylen (PER) durchzuführen. Dabei wird ein künstliches Medium eingesetzt, nämlich poröse Glaskugeln (Durchmesser 2-3 mm, Porosität ca. 60%, mittlerer Porendurchmesser ca.  $10\mu\text{m}$ ). Die wassergesättigten Glaskugeln stellen die Aggregate des Modells dar, die luftgefüllten Zwischenräume die Makroporen. Eine Seite der Plexiglassäule bleibt offen, wobei die Umgebungskonzentration tief gehalten wird. Über das andere Ende wird mit konstanter Rate Luft zugeführt, welche zuvor in einem Glaskolben mit den flüssig vorgelegten chlorierten Verbindungen gesättigt wurde (Abb. 4). Proben von  $5\mu\text{l}$  Gas werden mittels Spritzen direkt aus der Gasphase zwischen den Aggregaten entnommen und sogleich on-column auf einem Gaschromatographen mit einem ECD analysiert. Die Messungen zeigen, dass zuerst TRI, dann PER und schliesslich 112 durchbricht (Abb. 5).

Die für die Modellrechnung nötigen Strukturparameter des Mediums wurden zum voraus unabhängig ermittelt. Unter der Annahme, dass alle verwendeten Materialien keine Adsorption zeigen, werden die berechneten Durchbruchzeiten vor allem von der Henry-Konstanten beeinflusst. Die aus der Literatur übernommenen Henry-Werte zeigen jedoch eine grosse Streuung, sodass sich die möglichen Bereiche des Durchbruchs teilweise überlappen (Abb. 6). Die Tatsache, dass erstens für alle Verbindungen ein zu rascher Durchbruch berechnet wird und zweitens die Reihenfolge nicht mit den Messungen übereinstimmt, zeigt, dass die Vernachlässigung der Adsorption für die verwendeten Materialien nicht gerechtfertigt ist. Die entsprechenden Adsorptionskonstanten wurden jedoch noch nicht bestimmt, sodass zur Zeit keine unabhängigen Modellrechnungen für dieses Experiment durchgeführt werden können.

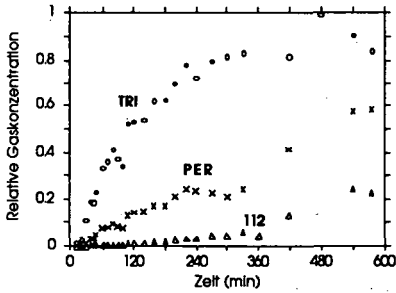


Abb. 5 Im Säulenversuch gemessene Durchbruchkurven für Tetrachloroäthylen (PER), Trichloroäthylen (TRI) und 1,1,2-Trichloroäthan (112)

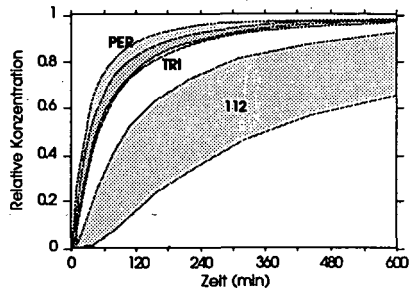


Abb. 6 Für den Säulenversuch berechnete Durchbruchbereiche unter der Annahme, dass keine Adsorption stattfindet. Jeweils maximale und minimale Henrykoeffizienten (PER: 1.2-0.35, TRI: 0.53-0.30, 112: 0.12-0.03).

## Folgerungen

Von seinen Randbedingungen her kann das Modell die Situation beim Absaugen kontaminierter Bodenluft oder beim diffusiven Transport flüchtiger organischer Verbindungen in der ungesättigten Zone wiedergeben. Entscheidend ist die Bestimmung der Strukturparameter. Es muss überprüft werden, ob die Abschätzung aus pF-Kurven für reale Böden zuverlässige Werte ergibt. Präzisere Bestimmung der Henry-Konstanten flüchtiger chlorierter Kohlenwasserstoffe ist ihres grossen Einfluss wegens wünschenswert, wobei allenfalls die Kapillarität des Bodenwassers berücksichtigt werden muss. Für ein bestimmtes System sind auch die anderen Verteilungskonstanten (Gas/Festphase, Wasser/Festphase) zu bestimmen, da ihr Einfluss dominierend werden kann.

## Literatur

- 1 Chiou, C.T., and T.D. Shoup. 1985. Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.* 19:1196-1200.
- 2 Farmer, W.J., M.S. Yang, J. Letey, and W.F. Spencer. 1980. Hexachlorobenzene: Its vapor pressure and vapor phase diffusion in soil. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44:676-680.
- 3 Millington, R.J., and J.M. Quirk. 1961. Permeability of porous solids. *Trans. Faraday Soc.* 57:1200-1207.
- 4 Peterson, M.S., L.W. Lion, and C.A. Shoemaker. 1988. Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system. *Environ. Sci. Technol.* 22:571-578
- 5 Rasmuson, A., T. Gimmi, and H. Flüthler. 1990. Modeling reactive gas uptake, transport, and transformation in aggregated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54:1206-1213.
- 6 Schwarzenbach, R.P., and J. Westall. 1981. Transport of non-polar organic pollutants in a riverwater-groundwater infiltration system: A systematic approach. In: *Quality of groundwater*, ed. by W. van Duijvenbooden, P. Glasbergen, and H. van Lelyveld, pp. 569-574, Elsevier, New York.

## Modeling Soil Venting as an Option to Remove Dense Hydrocarbon from an Air-water System

Jagath J. Kaluarachchi, Rainer Schulin and Ulrich Fischer<sup>1</sup>

**Abstract:** Number of simulations were performed to evaluate the effectiveness of a soil venting operation in removing dissolved TCE from a proposed air-water sand tank experiment. The mathematical model used finite element technique to solve the coupled nonlinear flow equations describing the simultaneous flow of water and air in the porous medium and the convective-dispersive transport equation under local equilibrium assumption. The results suggest that increased suction will provide higher gas velocities but would not necessarily increase removal efficiency by the same magnitude due to reduced unsaturated zone and limitation on interphase mass transfer. Similar effects are observed to the sensitivity of Henry's constant where net change in removal efficiency is less in magnitude compared to the change in Henry's constant.

### Introduction

Soil venting is considered to be one of the important remediation options to remove residual hydrocarbon from the unsaturated zone after the free product recovery (Johnson *et al.*, 1990). The effectiveness of this technique however will depend on number of parameters such as gas flow rates, volatility of the hydrocarbon and length of the flow paths with gas permeability playing an important role. The objective of this paper is to illustrate the limitations of the gas venting technique in regard to some of these parameters based on a proposed air-water sand tank experiment to be conducted at ETH in near future.

### Theory

Simultaneous flow of water (w) and air (a) in an incompressible porous media can be described by combined continuity and Darcy equations and for any given phase p (p=w,a), this can be written as

$$\Phi \frac{\partial \rho_p S_p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ \frac{\rho_p k_{rp} K_{swij}}{\eta_p} \left[ \frac{\partial h_p}{\partial x_j} + \rho_{rp} e_j \right] \right] + R_p \quad (1)$$

where  $\Phi$  is the medium porosity;  $\rho_p$  is the phase density [ $M L^{-3}$ ];  $S_p$  is the p-phase saturation,  $R_p$  is the net transfer of mass to (+) or from (-) phase p [ $M L^{-3} T^{-1}$ ],  $x_i$  (or  $x_j$ ) is the i-th (or j-th) Cartesian coordinate;  $k_{rp}$  is the relative permeability to phase p [ $L^0$ ];  $K_{swij}$  is the saturated water conductivity tensor;  $\mu_{rp}$  is the ratio of absolute viscosity of phase p to that of uncontaminated water;  $h_p$  is the pressure head of phase p expressed in equivalent height of pure water;  $\rho_{rp}$  is the ratio of p-phase density to that of uncontaminated water and  $e_j$  is the unit gravitational vector and t is the time.

Convective-dispersive equation describing the transport of any given noninert component under local phase equilibrium can be described as (Kaluarachchi and Parker, 1990),

<sup>1</sup> Swiss Federal Institute of Technology, Zürich, Switzerland

$$\Phi^* \frac{\partial c_w}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x_i} \left[ D_{ij}^* \frac{\partial c_w}{\partial x_j} \right] + q_i^* \frac{\partial c_w}{\partial x_j} + \mu^* c_w = 0 \quad (3)$$

where

$$\Phi^* = \Phi S_w + \Phi S_a \Gamma_a + \Gamma_s \quad (3.1)$$

$$D_{ij}^* = \Phi S_w D_{wij} + \Phi S_a D_{a ij} \Gamma_a \quad (3.2)$$

$$q_i^* = q_{wi} + q_{ai} \Gamma_a \quad (3.3)$$

$$\mu^* = \mu_w + \mu_a \Gamma_a + \mu_s \Gamma_s + R_w/\rho_w + R_a \Gamma_a / \rho_a \quad (3.4)$$

where  $c_w$  is the water phase concentration of the component,  $D_{p ij}$  is the  $p$ -phase dispersion coefficient ( $L^2T^{-1}$ ),  $q_{pi}$  is the  $p$  phase velocity in  $i$ - direction ( $LT^{-1}$ ) and  $\mu_p$  is the  $p$  phase first order decay term ( $T^{-1}$ ). Gas and solid phase concentrations,  $c_a$  and  $c_s$ , are defined via the local equilibrium assumption as  $c_a = \Gamma_a c_w$  and  $c_s = \Gamma_s c_w$  respectively. Here  $\Gamma_a$  is the Henry's constant and  $\Gamma_s$  is the solid phase equilibrium partition coefficient. For detailed analysis of both flow and transport, readers are encouraged to refer Kaluarachchi and Parker, 1990.

### Numerical Simulations

Flow domain used in the simulations is identical to that proposed sand tank experiment at ETH and shown in Fig. 1. Initial conditions correspond to hydrostatic equilibrium with water table located at an elevation of 25 cm and initial water phase concentration of TCE of  $0.5 \text{ mg cm}^{-3}$ . Water head maintained at initial condition with fresh water intake along the water saturated right and left boundaries and applied suction along the left boundary range from -20 to -40 cm. Soil hydraulic properties given as van genuchten parameters are  $\alpha=0.08 \text{ cm}^{-1}$ ,  $S_m=0.03$ ,  $n=3.4$ ,  $\Phi=0.35$  and  $K_{sw}=60 \text{ cm h}^{-1}$ . Transport parameters of TCE used are  $D_w=0.04 \text{ cm}^2\text{h}^{-1}$ ,  $\Gamma_a=0.38$ ,  $\rho_{ro}=1.47$  and  $\mu_{ro}=2.34$ . Adsorption and decay were neglected in the analysis. Gas phase was assumed to be compressible with a compressibility factor of  $1.17 \times 10^{-6} \text{ g cm}^{-4}$ .

### Results and Discussion

Predicted water saturation distribution at 40 hours are shown in Fig. 2 for two imposed suctions of -20 and -40 cm respectively. The results indicate that with the lower suction of -20cm, there is smaller mounding of the water table and thereby maintaining the area of unsaturated zone fairly larger than with the -40 cm case. The results in Fig. 3 however show that predicted gas velocities along the suction boundary is almost twice with the -40 cm case due to higher imposed suction. These observations are again illustrated in Fig. 4 by the plotted gas phase concentrations at 40 h for the two cases. Overall recovery efficiency for the entire simulations is shown in Fig. 5 where it is seen that recovery gradually attains a steady value after sometime beyond which gas venting would not be cost effective. Also the difference in recovery efficiency for different imposed suctions are smaller in magnitude than the relative difference in the imposed suction values. This is due to the combined effect of reduced unsaturated zone and increased gas velocities with increasing values of imposed suction. To evaluate the sensitivity of the Henry's constant, two simulations were performed with the -40 suction values with  $\Gamma_a$  changed by  $\pm 25\%$ . Predicted mass removal efficiency is shown in Fig. 6 where again it is seen that overall difference in recovery is not as high as the relative change in

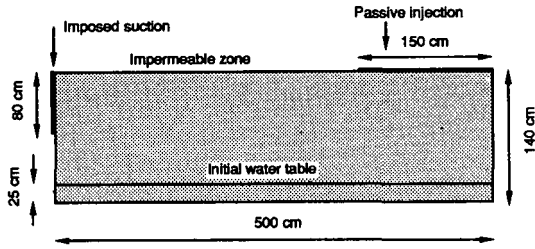


Figure 1. Flow domain of the proposed sand tank experiment

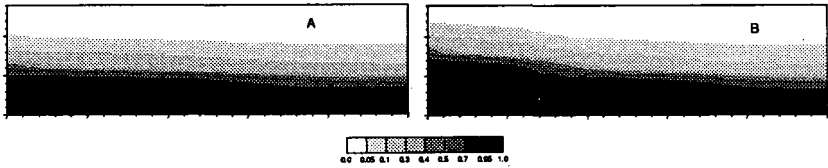


Figure 2. Predicted water saturation distribution; (A) -20 cm and (B) -40 cm cases

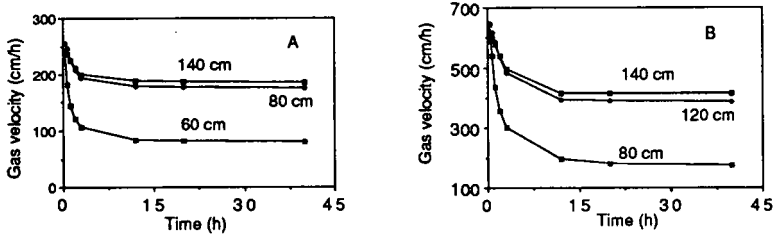


Figure 3. Predicted horizontal gas velocities along different elevations of the suction boundary; (A) -20 cm and (B) -40 cm cases

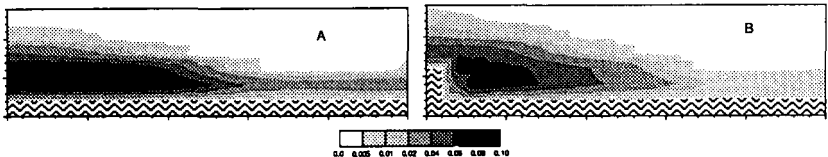


Figure 4. Predicted gas phase concentration of TCE in  $\text{mg/cm}^3$ ; (A) -20 cm and (B) -40 cm cases

Henry's constant: This is mainly due to limitation of interphase mass transfer with changing Henry's constant.

### Conclusions

Soil venting can be used as a suitable remediation option provided an optimum value of suction is applied over the domain that will not reduce the net unsaturated zone for gas permeability. This technique will however have a limiting recovery efficiency after some time beyond which venting will not be effective. Degree of volatility of the hydrocarbon will play an important role in predicting overall recovery efficiency while net changes will be smaller than the changes in the Henry's constant.

### References

Johnson, Paul C., C. C. Stanley, Marian W. Kemblowski, D. L. Byers and J. D. Colthart, *A practical approach to the design, operation and monitoring of in situ soil venting systems*, Ground water Monitoring Review, Spring, 1990.

Kaluarachchi, J. J. and J. C. Parker, *Modeling multicomponent organic chemical transport in three fluid phase porous media*, J. Cont. Hydrol., 5:349-374, 1990.

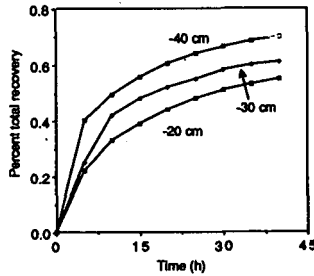


Figure 5. Total recovery with different imposed suction values

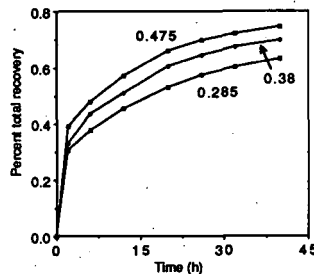


Figure 6. Total recovery with different Henry's constants for -40 cm suction case

## **EINFLUSS VON GELÖSTEM KOHLENSTOFF AUF DIE VERLAGERUNG ORGANISCHER UMWELTCHEMIKALIEN**

von

Ingrid Kögel-Knabner<sup>1</sup> und Peter Knabner<sup>2</sup>

### **Einleitung**

Zur Abschätzung der Mobilität organischer Umweltchemikalien dienen häufig Sorptionsuntersuchungen. Die Modellvorstellungen zum Sorptions- und Leachingverhalten organischer Umweltchemikalien in Böden gehen bisher von einem Zwei-Phan-System der Verteilung oder Bindung der Umweltchemikalie zwischen Wasser (A) und der organischen Bodenmatrix (B) als wichtigstem Adsorbenten aus. Im natürlichen System des Bodens kann aber auch die (kolloidal) gelöste organische Bodensubstanz als Sorbent (C) dienen. Die Sorption organischer Umweltchemikalien in Böden kann daher als Verteilungs- oder Sorptionsprozeß im Gleichgewicht zwischen drei Phasen betrachtet werden: gelöst (A), sorbiert (B) und sorbiert an gelöste organische Bodensubstanz (C). Die Verteilung im Drei-Phasen-System kann einen Einfluß auf die Verlagerbarkeit von Umweltchemikalien wie auch auf ihre Verfügbarkeit und Toxizität für Organismen haben (McCarthy, 1989; McCarthy und Zachara, 1989).

### **Material und Methoden**

Es wurden Sorptionsisothermen für die Sorption organischer Umweltchemikalien an die feste Bodenmatrix und für die Sorption an wasserlösliche organische Bodensubstanz (WOBS) erstellt. Aus diesen beiden gemessenen Isothermen kann eine effektive Gleichgewichtsisotherme für die Sorption an die Bodenmatrix berechnet werden, die die Sorption von Umweltchemikalien an löslichen Kohlenstoff berücksichtigt (Kögel-Knabner et al., 1990). Die Daten wurden mit einer Isotherme vom Freundlich-Typ beschrieben  $x = K_f c^{1/n}$ , mit  $x$  = sorbierte Menge pro

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, 8580 Bayreuth.

<sup>2</sup>Institut für Mathematik, Universität Augsburg, Universitätsstr. 8, 8900 Augsburg.

Gewichtseinheit Sorbent und  $c$  = Konzentration in Lösung. Die Parameter  $K_f$  und  $1/n$  wurden durch Anpassung gewonnen. Für die Sorption an die WOBS wurde lineare Verteilung angenommen ( $1/n = 1$ ). Dann ergibt sich die effektive Isotherme als  $x = K_{f(\text{eff})} c_{(A+C)}^{1/n}$ , wobei  $K_{f(\text{eff})} = K_{f(\text{Boden})} / (1 + K_{f(\text{WOBS})} c_{(\text{WOBS})})^{1/n}$  (Kögel-Knabner et al., 1990).  $K_{f(\text{eff})}$  ist der berechnete effektive Sorptionskoeffizient,  $c_{(\text{WOBS})}$  die Konzentration der WOBS und  $c_{(A+B)}$  die Gesamtkonzentration in Lösung.

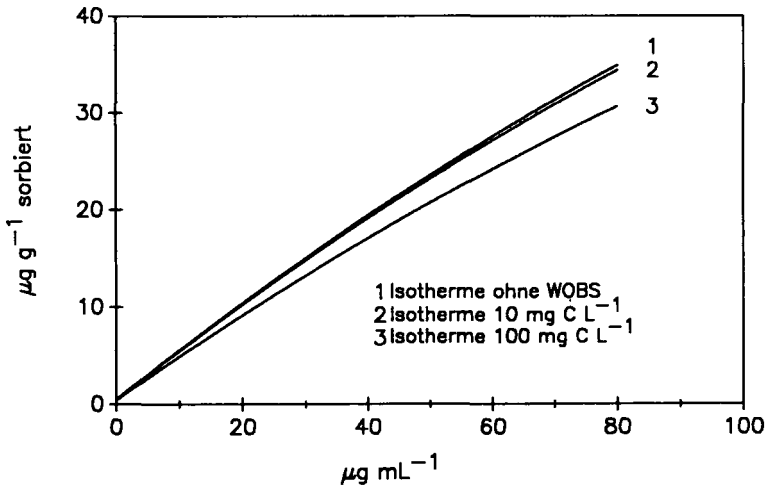
Es wurde das Sorptionsverhalten eines sauren Herbizids (Quinmerac, Wasserlöslichkeit  $210 \text{ mg L}^{-1}$ ) und von Anthracen (Wasserlöslichkeit  $40 - 70 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ) als Beispiel für polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH's) untersucht. Als Sorbenten wurden Ap-Horizonte unterschiedlichen Kohlenstoffgehalts ausgewählt. Die Sorptionsisothermen für die Sorption an den Boden wurden in Batch-Versuchen ermittelt (Deschauer und Kögel-Knabner, 1991b). Für die Sorptionsisothermen an die WOBS müssen verschiedene Methoden benützt werden. Für das Herbizid Quinmerac wurde die Ultrafiltration verwendet (Kögel-Knabner und Deschauer, 1989). Die Sorptionsisotherme für die Sorption von Anthracen an WOBS wurde mit der Reversed-phase-Methode (selektive Sorption an  $C_{18}$ -Material) nach Landrum et al. (1984) bestimmt. Die Extraktion der WOBS aus den Ap-Horizonten erfolgte bei Raumtemperatur und einem Boden:Wasser-Verhältnis von 1:2. Anschließend wurden sie gefiltert ( $0.45 \text{ } \mu$ ) und gefriergetrocknet.

## Ergebnisse

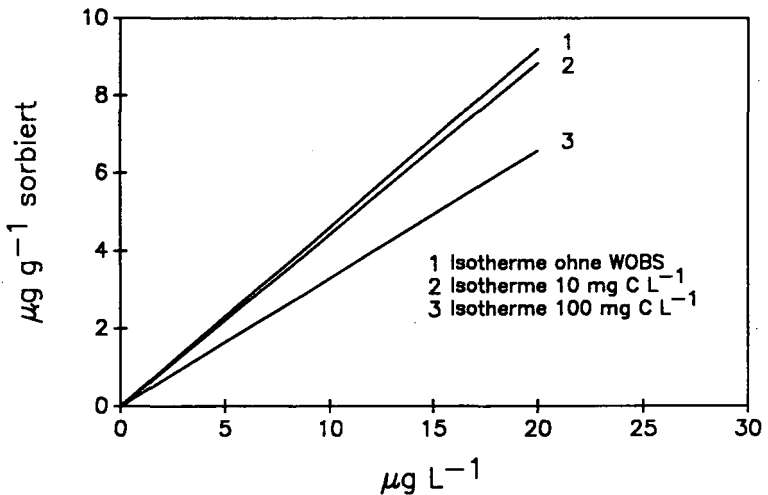
Es wurde bereits gezeigt, daß das saure Herbizid Quinmerac eine Bindung mit gelöster organischer Substanz eingehen kann (Deschauer und Kögel-Knabner, 1991a). Quinmerac liegt bei pH-Werten  $> 5.5$  als Anion vor und wird über Kationenbrücken an die negativ geladenen Austauscher der Böden gebunden (Deschauer und Kögel-Knabner, 1991b). Wir nehmen an, daß die Bindung an die WOBS über ähnliche Mechanismen erfolgt. Auch die Bindung neutraler hydrophober Umweltchemikalien, wie PAH's, an lösliche Huminstoffe wurde bereits beschrieben (Caron und Suffet, 1989). Es wird angenommen, daß die Bindung über hydrophobe Wechselwirkungen mit der organischen Substanz der Böden erfolgt (Karickhoff, 1984).

Sorptionsisothermen wurden sowohl für die Sorption an die feste Bodenmatrix (Ap-Horizonte) als auch für die Sorption an wasserlösliche organische Bodensubstanz bestimmt. Die für die Verlagerung relevante effektive Isotherme in Abhängigkeit von den beiden Grundisothermen ist in Abb. 1 und 2 dargestellt. Im Vergleich zwischen diesem Drei-Phasen-Modell mit dem konventionellen Zwei-Phasen-System (= ohne WOBS) wird der Einfluß der löslichen organischen Makromoleküle auf die Verlagerung organischer Umweltchemikalien verdeutlicht.





**Abb. 1:** Effektive Sorptionsisothermen (berechnet) für die Sorption des Herbizids Quinmerac an den Ap-Horizont einer Pararendzina aus Niederterrassenschotter (Ismaning  $C_{org} = 7.8 \%$ , pH 7.3) bei unterschiedlichen Konzentrationen von wasserlöslicher organischer Bodensubstanz (WOBS).



**Abb. 2:** Effektive Sorptionsisothermen (berechnet) für die Sorption von Anthracen an den Ap-Horizont eines Gley-Podsols aus Flugsand (Neumarkt  $C_{org} = 1.8 \%$ , pH 6.2) bei unterschiedlichen Konzentrationen von wasserlöslicher organischer Bodensubstanz (WOBS).

## Schlußfolgerungen

Unsere Ergebnisse zeigen, daß die Sorption organischer Umweltchemikalien an die wasserlösliche organische Bodensubstanz einen Einfluß auf das Ausmaß der Bindung an den festen Boden hat. Dieser Effekt ist für das saure Herbizid Quinmerac wesentlich weniger ausgeprägt als für hydrophobe, neutrale Umweltchemikalien, wie PAH's. Für Quinmerac ist nur dann ein Effekt nachweisbar, wenn die Konzentration der wasserlöslichen organischen Bodensubstanz sehr hoch ist.

## Danksagung

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ko 1035 / 1-1) und der Fa. BASF-Limburgerhof für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten.

## Literatur

- Caron G., Suffet I.H. (1989): Binding of nonpolar pollutants to dissolved organic carbon. Adv. Chem. Ser. No. 219, 117-130.
- Deschauer H., Kögel-Knabner I. (1991a): Binding of a herbicide to water-soluble soil humic substances. Sci. Total Environ., im Druck.
- Deschauer H., Kögel-Knabner I. (1991b): Sorption behavior of a new acidic herbicide in soils, Chemosphere, im Druck.
- Karickhoff S.W. (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems. J. Hydraulic Engineering 110, 707-735.
- Kögel-Knabner I., Knabner P., Deschauer H. (1990): Enhanced leaching of organic chemicals in soils due to binding to dissolved organic carbon? In: F. Arendt, M. Hinsenveld und W.J. van den Brink (Hrsg.), Contaminated Soil '90, Kluwer, Dordrecht, 323-329.
- Landrum P.F., Nihart S.R., Eadie J., Gardner W.S. (1984): Reverse phase separation method for determining pollutant binding to Aldrich humic acid and dissolved organic carbon of natural waters. Environ. Sci. Technol. 18, 187-192.
- McCarthy J.F. (1989): Bioavailability and toxicity of metals and hydrophobic organic contaminants. Adv. Chem. Ser. No. 219, 263-277.
- McCarthy J.F., Zachara J.M. (1989): Subsurface transport of contaminants. Environ. Sci. Technol. 23, 496-502.

## Belastung der bodennahen Atmosphäre mit Pflanzenschutzmitteln

von Krasel, G., W. Pestemer ++)

### Einleitung

Selbst bei sachgerechter und bestimmungsgemäßer Anwendung von Pflanzenschutzmitteln erreicht die ausgebrachte Wirkstoffmenge nicht vollständig die Zielfläche bzw. verbleibt auf dieser. Um aber den Verbleib von Pflanzenschutzmitteln als auch potentielle Umweltrisiken nach Anwendung abschätzen zu können, wie es im novellierten Pflanzenschutzgesetz von 1986 verankert ist, müssen zur Erfassung der Pflanzenschutzmitteldynamik neben den Kompartimenten Boden und Wasser auch Aus- und Einträge in die Luft betrachtet werden. Sollen in diesem Zusammenhang die Auswirkungen von Pflanzenschutzmitteln durch photochemische Umsetzungen in der Troposphäre, die Verfrachtung der Wirkstoffe und ihrer stabilen Metabolite sowie der feuchten und trockenen Deposition erfaßt werden, müssen auch die Wege aufgezeigt werden, über die Wirkstoffe in die Luft gelangen können. Diesbezüglich sind zum einen die von der Applikationsmethode und den Wetterbedingungen abhängige direkte Abtrift und zum anderen die Verflüchtigung (Volatilisation, indirekte Abtrift), d. h. der Transfer von Wirkstoffen von Pflanzen- und Bodenoberflächen in die bodennahe Atmosphäre von Bedeutung. Obwohl die Mehrzahl der zugelassenen Wirkstoffe aufgrund ihres vergleichsweise geringen Dampfdruckes als schwer flüchtig eingestuft werden können, haben Freiland als auch Laborversuche gezeigt, daß postapplikative Verluste durch Volatilisation von Boden- und Pflanzenoberflächen beträchtliche Ausmaße annehmen können (Boehncke 1989, Maas et al. 1988).

### Verflüchtigungsprozeß

Der Übergang von Wirksubstanzen an der Kompartimentgrenze in die bodennahe Atmosphäre wird in mehreren Teilprozessen beschrieben (z. B. Scheunert & Klein 1985). Zu Beginn befinden sich danach die Wirkstoffmoleküle in einer an der Grenzfläche 'Boden/Luft' gelegenen Bodenschicht, wobei die Tiefe von der Applikationsmethode abhängig ist. Unmittelbar nach der Anfangsverteilung setzen infolge von Konzentrationsgradienten Diffusionsvorgänge ein, so daß die Wirkstoffmoleküle im Boden bzw. in der Kutikula der Pflanzen und im Boden zusätzlich durch Massenfluß ('wick-effect) an die Kompartimentgrenze wandern. Nach Desorption der Moleküle setzt direkt über der Verflüchtigungsoberfläche zunächst Diffusion ('stagnant boundary layer') ein, während erst in höheren, turbulent durchmischten Luftschichten ein konvektiver Abtransport erfolgt.

Das Ausmaß der Verflüchtigung wird im wesentlichen von den physikalisch-chemischen Eigenschaften der Wirkstoffe, der Beschaffenheit, Struktur sowie Geometrie der Verflüchtigungs-oberfläche und dem Mikroklima beeinflusst.

++) Institut für Unkrautforschung der BBA für Land- und Forstwirtschaft, Messeweg 11/12, 3300 Braunschweig

Grundsätzlich werden bei der Beschreibung dieser Verflüchtigungsprozesse stationäre und kinetische Modelle unterschieden (z.B. Figge et al. 1985). Da stationären Modellen thermodynamische Gleichgewichtskonstanten (z.B. Dampfdruck, Löslichkeit in Wasser und n-Octanol, Sorptionskonstanten) zugrunde liegen, erlauben sie nur eine Aussage über die Richtung des Transportes von Wirkstoffmolekülen, nicht aber über den kinetischen Aspekt der Verteilung. Die Atmosphäre aber stellt eine unendlich große Senke dar, in der kein Sättigungszustand für Pflanzenschutzmittel erreicht wird, so daß anstelle von Gleichgewichtsverteilungen kinetische Modelle konzipiert worden sind. Die Verflüchtigung wird hier als dynamischer Vorgang kombinierter Transport- und Sorptionsprozesse angesehen (z.B. Konzentrationsgradienten, Stoffübergangs- und Diffusionskoeffizienten in verschiedenen Kompartimenten, Geschwindigkeitskoeffizienten für Abbauprozesse). Da die Trennung der Einzelvorgänge sowohl experimentell als auch theoretisch kaum möglich ist, wird der Gesamtvorgang summarisch durch Austauschkoefizienten bestimmt.

**Modellkammerversuche**

Zur Abschätzung des Verflüchtigungsverhaltens wird zunächst die Volatilisation ausgewählter Wirkstoffe aus praxisübliche konzentrierten Spritzbrühen sowie Initialbelägen formulierter Pflanzenschutzmittel in einer offenen Versuchsapparatur (Abb. 1)

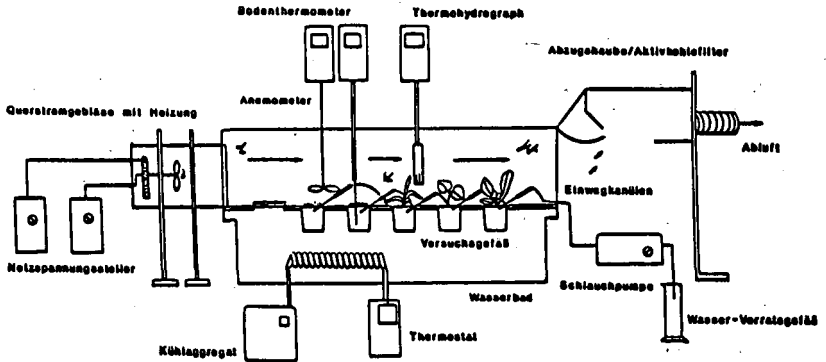


Abb.1: Versuchsapparatur zur Messung der Verflüchtigung

ermittelt. Es handelt sich dabei um ein offenes System, in dem die Verflüchtigungsversuche unter definierten mikroklimatischen Bedingungen in Abhängigkeit von der Zeit nach Applikation durchgeführt werden können. Da Freilandbedingungen simuliert werden sollen, muß vermieden werden, daß sich unmittelbar über der Verdunstungsoberfläche eine ausgedehnte 'stagnant boundary layer' ausbildet sowie Gleichgewichtsbedingungen entstehen. Aus diesem Grunde wird in der Versuchsapparatur bei einer horizontalen Luftbewegung von 1-2 m/s gearbeitet, die für einen kontinuierlichen Luftaustausch sowie einen Abtransport verdunsteter Wirkstoffmoleküle sorgt. Obwohl es aufgrund von Reibungsverlusten zu einer Abnahme der Windgeschwindigkeit über der ca. 65 cm langen

Meßstrecke bis zu 1 m/s kommt, ist diese minimale Luftbewegung direkt über der Verdunstungsoberfläche ausreichend, um die Ausbildung einer ausgedehnten ruhenden Luftschicht, in der die Moleküle durch Diffusion transportiert werden müßten, zu verhindern.

Da die Verflüchtigung indirekt über Rückstände in der Probe gemessen wird, müssen Verluste durch Metabolisierung, biotischem und abiotischem Abbau sowie der über die Blattoberfläche in die Pflanzen eingedrungene Anteil der Wirkstoffe berücksichtigt werden. Aus diesem Grunde wird der Versuchszeitraum in der Regel auf 36 Stunden nach Applikation beschränkt, was für die Beschreibung von Feldbedingungen durchaus sinnvoll ist, da der Verflüchtigungsvorgang insbesondere für die ersten Stunden nach Ausbringung von Bedeutung ist.

Um die Einflüsse aufzuklären zu können, die für die Volatilisation eines spezifischen Wirkstoffes von Bedeutung sind, werden Modelloberflächen (z.B. Glas, Quarzsand) verwendet, deren Eigenschaften definiert und reproduzierbar sind. Die so ermittelte Verflüchtigungsneigung dient als Referenzwert, mit dem die Verdunstung von natürlichen Oberflächen (Boden, Pflanze) verglichen wird. So sind für eine herbizide Versuchssubstanz (Formulierung 2) bei 20 °C bereits 16 Stunden nach Applikation Verluste aus wäßriger Lösung bzw. nach Eintrocknung der Initialbeläge von ca. 95 % gemessen worden (Abb. 2), was mit dem relativ hohen Dampfdruck in der Größenordnung von  $10^{-4}$  hPa, bei 25 °C und einer geringen Wasserlöslichkeit von 4 mg/l, bei 20 °C (Perkow 1983) erklärt werden kann. Bei sachgerechter Anwendung können die Verluste aus einem Sandboden (Standardboden Speyer 2.1) bei

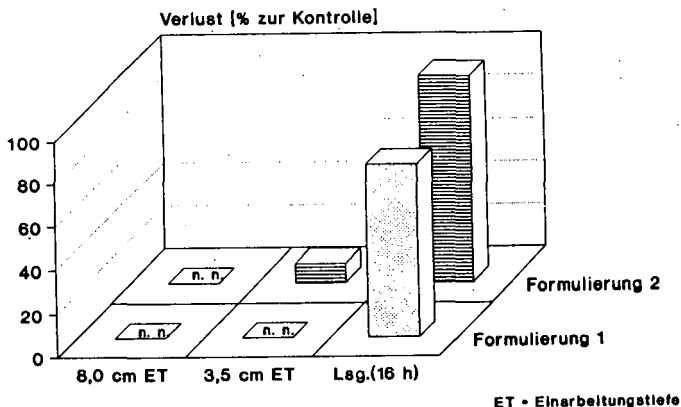


Abb. 2: Verflüchtigung einer Versuchssubstanz aus unterschiedlichen Formulierungen bei 20 °C nach 24 Stunden

60 % der maximalen Wasserkapazität deutlich reduziert werden. Aufgrund von Sorptionsvorgängen und einer Konzentrationsabnahme an der Oberfläche infolge Einarbeitung auf eine 3,5 cm entsprechende Bodentiefe liegen die Verluste 24 Stunden nach Ausbringung bei ca. 10 %, während bei einer Einarbeitungstiefe von 8 cm im gleichen Versuchszeitraum keine Verluste mehr gemessen werden konnten. Verluste durch Verflüchtigung können insbesondere bei stark flüchtigen Pflanzenschutz-

mittelwirkstoffen auch durch eine Verbesserung der Formulierung erzielt werden, was für die Formulierung 1 der ausgewählten Versuchssubstanz aus wässriger Lösung zu einer Abnahme der Verluste im Vergleich zu Formulierung 2 um ca. 15 % auf ca. 80 % . Die Möglichkeit, über die Formulierung (Boehncke 1989) und Zugabe von Additiven (Maas et al. 1988) die Verflüchtigungsrate besonders in den ersten Stunden nach Ausbringung herabzusetzen, könnte neben geeigneten Applikationstechniken langfristig zu verminderten Aufwandsmengen führen.

#### **Richtlinie zum Verhalten und Verbleib von Pflanzenschutzmitteln in Luft**

Obwohl die Mehrzahl der zugelassenen herbiziden Wirkstoffe aufgrund ihres relativ niedrigen Dampfdruckes zu den schwerflüchtigen Verbindungen zählen, können unter Freilandbedingungen beträchtliche Verluste auftreten, so daß die Volatilisation als ein wichtiger Pfad bei der Verteilung von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt gilt. Wirkstoffe können auf diese Weise als Gas oder an Aerosole gebunden bei entsprechender Persistenz weitraumig verfrachtet und über trockene und feuchte Deposition wieder auf die Erdoberfläche gelangen. Aus diesem Grunde werden nach der Richtlinie, Teil IV, 6-1 (Fachgruppe für Chemische Mittelprüfung der BBA 1990) Untersuchungen zum Verflüchtigungsverhalten im Rahmen des Zulassungsverfahrens von Pflanzenschutzmitteln gefordert. In Modell- und Freilandversuchen soll in der Prüfstufe 2 das Verflüchtigungsverhalten unter 'worst case'-Bedingungen ermittelt werden, wobei ein Richtwert von 20% Verlust zur ausgebrachten Wirkstoffmenge innerhalb der ersten 24 Stunden nach Applikation nicht überschritten werden soll. Um schädliche Auswirkungen durch die Belastung von Pflanzenschutzmitteln in Zukunft besser beurteilen zu können, soll neben Akkumulierbarkeit, Mobilität und Persistenz mit Hilfe dieser Untersuchungen auch das Verflüchtigungsverhalten besonders flüchtiger und ubiquitär verteilter Wirkstoffe besser bewertet werden können.

#### **Literatur**

- Boehncke, A., Siebers, J. & Nolting, H.-G. (1989): Verbleib von Pflanzenschutzmitteln in der Umwelt, Exposition, Bioakkumulation, Abbau, Teil B. Umweltforschungsplan des Bundesministers für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Forschungsbericht 89-126 05 008/02.
- Figge, K., Klahn, J. & Koch, J. (1985): Chemische Stoffe in Ökosystemen. Bestandsaufnahme, Bewertung und Anwendung von Verteilungsmodellen. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart, New York.
- Maas, G., Pestemer, W. & Krasel, G. (1988): Indirekte Abtrift (Verflüchtigung) von Herbiziden von Oberflächen. Z. Pfl-Krankh. PflSchutz, Sonderh. XI, 249-258.
- Jury, W., Spencer, W. & Farmer, W. (1984): Behaviour assessment modell for trace organics in soil, I-IV. J. Environ. Qual. 13 (4), 558-586.
- Perkow, W. (1983): Wirksubstanzen der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel. 2. Aufl., Verlag Paul Parey, Berlin, Hamburg.
- Scheunert, I. & Klein, W. (1985): Predicting the movement of chemicals between environmental compartments. (Air-Water-Soil-Biota). SCOPE 25, 285-332.

VERHALTEN ORGANISCHER FREMDSTOFFE IM BODEN  
ADSORPTION/DESORPTION, VERLAGERUNG, BIOVERFÜGBARKEIT

von  
R.Kubiak\*

Eine Vielzahl niedermolekularer organischer Verbindungen lassen sich in der Atmosphäre nachweisen. Bedingt durch die Wechselwirkungen zwischen Atmosphäre und Boden sind Stoffüberträge möglich, die dann zu einer Belastung des Bodens sowie des Sicker- und Grundwassers führen können. Einen wichtigen Teil der organischen Fremdstoffe stellen die angewendeten Pflanzenschutzmittel dar, von denen in der alten Bundesrepublik jährlich ca. 30 000 t (Wirkstoffe ohne Formulierungen) eingesetzt werden<sup>1</sup>. Dabei werden überwiegend Herbizide, gefolgt von Fungiziden und Insektiziden verwendet, die kulturartspezifisch in unterschiedlicher zum Einsatz kommen.

Die wesentliche Senke für alle ausgebrachten Verbindungen ist der Boden. Dies gilt nicht nur für Voraufmittel und Bodenentseuchungsmaßnahmen. Auch alle auf Pflanzen ausgebrachten Wirkstoffe gelangen teilweise schon während der Applikation auf den Boden (Abtrift, Sediment), werden nach der Ausbringung durch Niederschläge teilweise abgewaschen oder gelangen nach der Aufnahme durch Kulturpflanzen mit der Einarbeitung von Ernterückständen in den Boden.

Die so in den Boden gelangten Wirkstoffe können im Boden vor allem am organo-mineralischen Komplex gebunden werden. Die Stärke

---

\*Abt. Phytomedizin der LLFA, Breitenweg 71, 6730 Neustadt/W., FRG

der jeweiligen Bindung hängt dabei einmal ab von der Bindungsart. Hier kann man unterscheiden in hoch- (> 80 KJ/mol) und niederenergetische (< 80 KJ/mol) Bindungsformen. Zu den niederenergetischen Bindungen gehören die ionischen Bindungen (Paraquat, Deiquat und Triazine werden z.B. auf diese Art festgelegt) und der Ligandenaustausch (Linuron, Terbutryn). Zu den niederenergetischen Formen zählen die Dipol-Bindungen, Wasserstoffbindungen und London-Van der Waals Kräfte. Vertreter der Phenylcarbamate, der s-Triazine und der Harnstoffderivate werden so im Boden festgelegt<sup>2</sup>.

Bindungsart und Stärke werden wesentlich bestimmt von den chemisch-physikalischen Eigenschaften der Substanzen. Neben dem Ladungscharakter spielt hier vor allem die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck eine Rolle, die die Einstellung des Fließgleichgewichts zwischen fester, flüssiger und gasförmiger Phase des Bodens mitbestimmt<sup>3</sup>. Alle so ablaufenden Prozesse werden nicht nur von der Bodenzusammensetzung selbst und den klimatischen Bedingungen (Temperatur, Feuchte) beeinflusst, sondern auch von deren Wechselwirkungen wie z.B. der Zusammensetzung der Bodenlösung oder dem Boden-Wasser-Verhältnis. Informationen zur Bindung und Wiederaufreisetzung eines Wirkstoffs geben Adsorptions/Desorptionsversuche unter Laborbedingungen, die zur Bestimmung des K-Werts führen und unter Berücksichtigung des prozentualen Gehalts der organischen Substanz die Berechnung des  $K_{OC}$ -Werts ermöglichen.

Während auch im adsorbierten Zustand ein chemischer Abbau der Wirkstoffe möglich ist, sind sie einer Metabolisierung durch die Mikroorganismen im Boden weitestgehend entzogen, da für sie nur der in der flüssigen Bodenphase befindliche Anteil verfügbar ist. Die Aktivität der im Boden lebenden Pilze und Bakterien (ca. 80 % des gesamten Bodenlebens<sup>4</sup>) ist gerade in den obersten 0-20 cm sehr hoch und wird beeinflusst durch kurzfristige Temperatur- und Feuchteänderungen und jahreszeitlichen Schwankungen mit hoher Aktivität im Frühjahr und Herbst und niedriger Aktivität im Sommer und Winter. Dadurch wird auch ihr Abbaupotential für organische Fremdstoffe beeinflusst: Im Vergleich zu standardisierten Laborversuchen führen die im Freiland auftretenden klimatischen Schwankungen zu einem höheren Abbau der in den Boden gelangten Substanzen<sup>5</sup>.



Die Prozesse der Adsorption/Desorption, des Abbaus sowie auch der Aufnahme durch Pflanzen finden hauptsächlich im Bereich der Ackerkrumme statt, da hier die klimatischen Schwankungen, die mikrobielle Aktivität und der Humusanteil am größten sind. Ein Substanzaustrag aus dieser Bodenschicht ist verbunden mit geringer werdendem Bindungsvermögen und einer geringer werdenden Chance zum Abbau. Bei der Beurteilung der Verlagerungsneigung einer Verbindung wird der Einfluß der Pflanzenwurzeln oft unterschätzt. Je nach Pflanzenart, Bodeneigenschaften und klimatischen Verhältnissen reicht schon das Wurzelwerk einjähriger Gräser in 1.50 m Tiefe und darunter<sup>6</sup>. Die Komplexität der geschilderten Einflüsse führt dazu, daß Laborversuche alleine das Verhalten einer Verbindung im Boden nicht vollständig beschreiben können und die Ergebnisse nicht auf die praxisgerechte Freilandsituation übertragbar sind. Auch ist die Dauer solcher Untersuchungen begrenzt und damit Studien zum Langzeitverhalten der Substanzen besonders nach Mehrfachapplikation nicht möglich. Laborstudien gestatten aber einen Vergleich verschiedener Stoffe untereinander und erlauben den Einsatz von radioaktiv markierten Verbindungen, der im Feldversuch nicht möglich ist<sup>5</sup>. Ein realistisches Bild vermitteln Ergebnisse aus Lysimeteruntersuchungen mit ungestörten Bodenkernen, die den Einsatz von radioaktiv markierten Verbindungen unter Freilandverhältnissen ermöglichen<sup>7</sup>. Sie verbinden die Vorteile der Tracernik mit einer praxisgerechten Versuchsanstellung. Zur Beurteilung des Substanzverhaltens mit Hilfe von Rechenmodellen können Resultate aus Lysimeterversuchen zusammen mit Laborergebnissen wichtige Instrumente sein. Dabei können auch zukünftig die bodenkundlichen Disziplinen einen wertvollen Beitrag leisten.

## Literatur

- 1 Anonym, 1989: Daten zur Umwelt 1988/89, E. Schmidt Verlag
- 2 F. J. Stevenson, 1982: Humus Chemistry, J. Wiley and Sons
- 3 R. J. Hance, 1980: Interactions between Herbicides and the Soil  
Academic Press

- 4 F. Scheffer u. P. Schachtschabel, 1979: Lehrbuch der Bodenkunde  
F. Enke Verlag
- 5 R. Kubiak, 1986: Vergleichende Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus standardisierten Laborversuchen und Agrarökosystemausschnitten auf die reale Feldsituation am Beispiel des Abbau- und Verlagerungsverhaltens der Herbizidwirkstoffe Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde, JÜL-Bericht 2055
- 6 L. Kutschera u. Lichtenegger, 1982: Wurzelatlas mitteleuropäischer Grünlandpflanzen, Gustav Fischer-Verlag
- 7 F. Führ, 1984: Agricultural Pesticide Residues, In: Isotopes and Radiation in Agricultural Science, Vol. II (eds.: M. L. Annunziata a. O. Legg)

**Terbutylazin: Sorptionsverhalten im Labor und Beeinflussung der mikrobiellen Aktivität im Feld**

VON  
Lahm, B., T. Mader und W.R. Fischer <sup>1)</sup>

**1) EINLEITUNG**

Es werden die durch den pflanzenbaulichen Einsatz von Gardoprim (Wirkstoff: Terbutylazin) verursachten chemischen und mikrobiellen Wechselwirkungen des Herbizids mit Böden untersucht.

Als Nachfolgeprodukte für Atrazin im Maisanbau werden weniger persistent eingestufte, terbutylazinhaltige Präparate propagiert, deren Sorption an Boden, Verlagerung, Abbaubarkeit und Auswirkungen auf die Mikroflora untersucht wurden.

**I SORPTIONSVERHALTEN IM LABOR**

**2) MATERIAL UND METHODEN**

Es wurde das Sorptionsverhalten von zwei in Tab. 1 aufgeführten Böden untersucht: Hierzu wurden Versuche zur Sorptionskinetik durchgeführt und Sorptionsisothermen aufgestellt.

Für die Versuche wurden 5 g bzw. 1 g Boden mit 50 ml Terbutylazininlösung unterschiedlicher Konzentration bei pH 7,5 und 20 °C bzw. 3 °C 24 Stunden lang geschüttelt. Die erforderliche Schüttelzeit wurde aus der Sorptionskinetik abgeleitet.

Für den Desorptionsversuch wurden nach Abzentrifugieren 25 ml der Schüttellösung durch deionisiertes Wasser ersetzt und 24 Stunden bei gleichem pH-Wert und Temperaturen wie oben geschüttelt.

Die Schüttellösung wurde (nach Abzentrifugieren) über Bakerbond RP 18-Säulen in Aceton überführt und gaschromatographisch bestimmt (Kapillarsäule DB 17, 15m, i.D. 0,32 mm, Detektor: PND).

Die Sorptionsisothermen wurden iterativ mit der Langmuirfunktion angenähert, da diese (boden-) chemisch relevante Größen liefert: die Gleichgewichtssättigungsbeladung  $q_{s,0}$ , die Konstante der Bindungsstärke  $k$  und, falls vorhanden, die am Boden ursprünglich sorbierte Menge an Terbutylazin  $q_{s,0}$ .

**3) ERGEBNISSE**

In Tabelle 2 sind die Parameter der Sorptionsisothermen aufgeführt.

Tab 1:	1) tiefhumose Kalkpaternia 0-30 cm	2) kalkreiches Niedermoor 0-30 cm
pH-Wert (CaCl <sub>2</sub> )	7,50	7,24
C <sub>org</sub> [g C/kg]	14,1	166
CaCO <sub>3</sub> [g/kg]	202	556
N <sub>ges</sub> [g N/kg]	1,48	13,50
KAK [mval/kg]	233	632

Tab 2:	q <sub>max</sub> [mg/kg]	k [l/mg]	q <sub>s,0</sub> [mg/kg]
AR, 20°C / Ads.	104	0,04	0,17
AR, 20°C / Des.	18	0,38	0,28
AR, 3°C / Ads.	182	0,08	0,00
HN, 20°C / Ads.	366	1,38	0,00
HN, 3°C / Ads.	397	7,83	0,00

AR: Kalkpaternia, HN: Niedermoor

<sup>1)</sup> Institut für Bodenkunde und Standortslehre, Universität Hohenheim, 7000 Stuttgart 70

#### 4) DISKUSSION

Die maximale Sorptionskapazität  $q_{\max}$  ist bei beiden Böden bei 20°C kleiner als bei 3°C (Abb. 1). Die Adsorption erfolgt vermutlich exotherm. Die Bindungsstärke  $k$  ist ebenfalls bei 20°C geringer als bei 3°C.

$q_{\max}$  der Adsorption der Kalkpaternia beträgt beinahe das 6-fache von dem aus der Desorptionsisotherme berechneten  $q_{\max}$ ; die Bindungsstärke  $k$  nur rund 1/10.

Abb. 2 zeigt am Beispiel der Kalkpaternia, daß bei der Desorption Hysterese auftritt.

Das Sorptionsmaximum ist beim Niedermoorboden bei 20°C 3,5-mal so hoch wie bei der Kalkpaternia, bei 3°C 2,5-mal so hoch (Abb. 1).

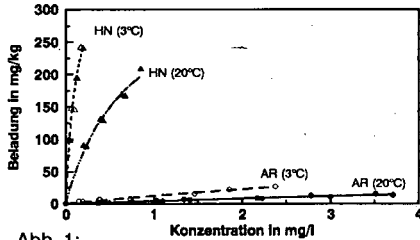


Abb. 1:

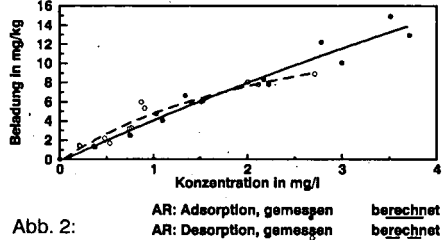


Abb. 2:

AR: Adsorption, gemessen      berechnet  
AR: Desorption, gemessen    berechnet

Bei der Bindungsstärke  $k$  ist der Unterschied zwischen den beiden Böden noch erheblich größer:

- bei 20°C:  $k(\text{HN}) = 33 * k(\text{AR})$  - bei 3°C:  $k(\text{HN}) = 98 * k(\text{AR})$

#### ERKLÄRUNG:

Der Gehalt an organischer Substanz beim Niedermoor ist 12-mal so hoch wie bei der Kalkpaternia. Die Sorption von Terbutylazin erfolgt vor allem an der organischen Substanz. Die Kationenaustauschkapazität des Niedermoores beträgt das 2,7-fache der KAK der Kalkpaternia. Dies könnte einen Einfluß auf den evtl. zwischen Kationen und Terbutylazin stattfindenden Ligandenaustausch haben.

#### 5) ZUSAMMENFASSUNG

- Das Niedermoor zeigt hohe Sorptionsmaxima  $q_{\max}$  und große Bindungsstärken  $k$ . Die Kalkpaternia weist bei beiden Parametern geringe Werte auf.
- Die Adsorption erfolgt exotherm.
- Bei der Desorption tritt Hysterese auf.

#### II BEEINFLUSSUNG DER MIKROBIELLEN AKTIVITÄT

##### 2) MATERIAL UND METHODEN

###### - STANDORT AR

Klima:  $\varnothing$  752mm,  $\varnothing$  9,8°C; Ausgangsmaterial: Auenlehm; Landschaft: Neckartalau; Bodentyp: tiefhumose Kalkpaternia; Meereshöhe: 160m über N.N.; Bodenkenndaten: s. Tab. 1; Vegetation: Mais.

###### - VERSUCHSANORDNUNG

Varianten: Kontrolle (Unkraut belassen), Kontrolle (Unkraut von Hand entfernt) und Herbizidbehandlung; Wiederholungen: jede Variante in 10facher Wiederholung; Parzellengröße: 3 m \* 5 m; Aufwandmenge: 980 g Terbutylazin/ha (2 l Gardoprim/ha).

###### - PROBENAHME

Bodentiefen: 0-5 und 5-10 cm; Einstiche: 9 pro Parzelle vereinigt zu einer Mischprobe; Termine: 0.Tag (unmittelbar nach Applikation), 1, 2, 3, 6 Monate.

###### - UNTERSUCHTE PARAMETER

Mikrobielle Biomasse mittels ATP (Bai et al. 1988); Bodenatmung im Feld (Lundegårdh 1927); Dehydrogenasenaktivität (Thalmann 1968 veränd.); Zellulosezersetzung im Feld (Tesarova & Uhielova 1968);  $\beta$ -Glucosidasenaktivität (Hoffmann & Dedeken 1965); aktuelle Nitrifikation (Kandeler 1988); Proteasenaktivität (Kandeler 1986); Arginin-Ammonifikation

(Alef & Kleiner 1986); alkalische Phosphatasenaktivität (Hoffmann 1968).  
Zusätzlich erfolgte die Messung der Terbutylazin- und Desethylterbutylazin-Gehalte im Boden.

### 3) ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die mikrobielle Biomasse (Abb. 1) lag bei der unkrautbelassenen Kontrolle häufig über der der beiden anderen Varianten. Die auftretenden Unterschiede von bis zu 12% waren aber nur nach 1 Monat signifikant.

Die Bodenatmung (Abb. 2) war am 7. und 14. Tag sowie am 1. und 2. Monat nach Applikation in der herbizidbehandelten Parzelle höher als in der unkrautfreien Kontrolle und dort höher als in der unkrautbelassenen Kontrolle. Signifikante Unterschiede traten 0, 3 und 21 Tage sowie 3 Monate nach Applikation auf. Hier zeigten die Kontrolle ohne Unkraut und die herbizidbehandelte Variante (nur 2mal signif.) deutlich höhere CO<sub>2</sub>-Entwicklung (bis 32%) als die unkrautbelassene Variante.

Bei der Dehydrogenasenaktivität (Abb. 3) wiesen alle Varianten über den gesamten Versuchszeitraum eine ähnliche Abstufung auf (Unkraut belassen > Unkraut entfernt > Herbizid behandelt). Die Unterschiede (bis 12%) waren nur zweimal signifikant, einmal schon unmittelbar nach Applikation in 5-10 cm Bodentiefe. Dies weist auf geringe Bodenunterschiede der Parzellen, die schon zu Versuchsbeginn bestanden haben, hin.

Die aktuelle Nitrifikation (Abb. 4) war 1 Monat nach Herbizidapplikation in 5-10 cm Bodentiefe signifikant erhöht (+40%), nach 3 Monaten in 0-5 cm Bodentiefe signifikant erniedrigt (-14%).

Bei den übrigen untersuchten Parametern traten keine signifikanten Unterschiede auf.

Es kommen mehrere Gründe in Frage,

warum keine deutlichere Beeinflussung durch Terbutylazin festgestellt werden konnten:

- Herbizide haben im Gegensatz zu Fungiziden i.d.R. geringere Effekte auf die Bodenmikroflora.
- Terbutylazin hat vermutlich eine geringere Wirkung als andere herbizide Wirkstoffe (z.B. Dinosebacetat).
- Das hohe Aktivitätsniveau aller Parameter deutet auf hohe cometabolische Umsetzungen hin, die vermutlich zu raschem Umbau des Wirkstoffs führen (Analytik von Terbutylazin und Desethylterbutylazin noch nicht abgeschlossen).

warum keine deutlichen Unterschiede zwischen der Unkraut belassenen Kontrolle und der Variante, in der das Unkraut von Hand entfernt wurde, festgestellt wurden:

- aufgrund der im Versuchsjahr 1990 sehr trockenen Witterung traten sowohl Früh- als auch Spätverunkrautung nur in geringem Umfang auf.

### 4) ZUSAMMENFASSUNG

Kurzfristige Effekte (bis zu 3 Monaten) nach Applikation von Gardoprim konnten nur bei der Bodenatmung (bis +30%) und der aktuellen Nitrifikation (bis +40%) festgestellt werden. Die mit Herbizid behandelte Variante unterschied sich dabei in der Regel nicht von der Variante, in der das Unkraut von Hand entfernt wurde.

Bei der mikrobiellen Biomasse und der Dehydrogenasenaktivität traten Behandlungsunterschiede nur in einer Größenordnung von 10% auf.

Langfristige Effekte (6 Monate) konnten bei keinem der untersuchten Parameter festgestellt werden.

### LITERATUR

**Alef, K. & Kleiner, D. (1986):** Arginin ammonification, a simple method to estimate microbial activity potentials in soils. *Soil Biol. Biochem.* **18**: 233-235.

**Bai, Q.-Y., Zelles, L. Scheunert, I., Korte, F. (1988):** A simple effective procedure for the determination of adenosine triphosphate in soils. *Chemosphere* **17**: (12): 2461-2470.

**Hoffmann, G. (1967):** Phosphatasen im Enzymsystem unserer Kulturböden und Möglichkeiten zur Bestimmung ihrer Aktivität. *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.* **118**, 153-160.

- Hoffmann, G. & Dedeken, M. (1965):** Eine Methode zur colorimetrischen Bestimmung der  $\beta$ -Glucosidase-Aktivität in Böden. Z. Pflanzenernähr. Bodenkd., **108**, 195-201.
- Kandeler, E. (1987):** Aktivität von Proteasen in Böden und ihre Bestimmungsmöglichkeiten. Kongreßband 1986, VDLUFA-Schriftenreihe, **20**, 829-847.
- Kandeler, E. (1988):** Aktuelle und potentielle Nitrifikation im Kurzzeitbebrütungsversuch. VDLUFA-Schriftenreihe **28**, 921-931.
- Lundegårdh H. (1927):** Carbon dioxide evolution of soil and crop growth. Soil Science **23**, 6, 417-453.
- Tesarova, M. und Uhlelova, B. (1968):** Abbau der Zellulose unter einigen Wiesengesellschaften. In Unger, H., (Hrsg.), (1968): Mineralisation der Zellulose. 296 S., Dt. Akad. Landw. wiss. Berlin, Tag.-Ber. Nr. **98**, 277-287.
- Thalmann, A. (1968):** Zur Methodik der Bestimmung der Dehydrogenaseaktivität im Boden mittels Triphenyltetrazoliumchlorid. Landw. Forschung **21**, 249-258.

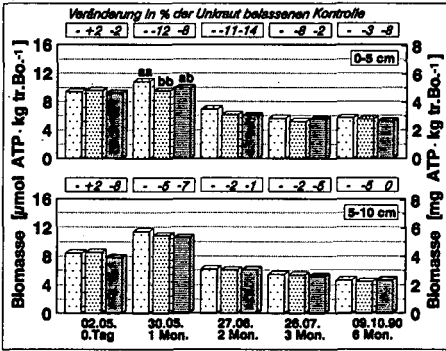


Abb. 1.: Mikrobielle Biomasse nach unterschiedlicher Vorbehandlung im Jahresverlauf

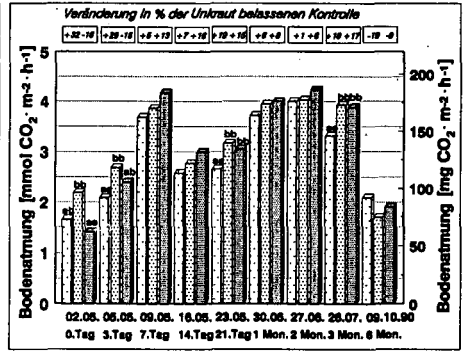


Abb. 2.: Bodenatmung nach unterschiedlicher Vorbehandlung im Jahresverlauf

□ Kontrolle (Unkraut belassen)    ▨ Kontrolle (Unkraut von Hand entfernt)    ▩ Herbizidbehandlung  
 aa bb = signifikante Unterschiede ( $\alpha=0.10$ )

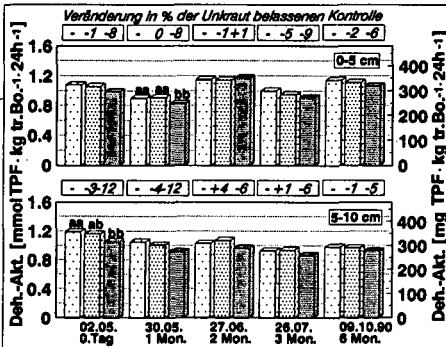


Abb. 3.: Dehydrogenaseaktivität nach unterschiedlicher Vorbehandlung im Jahresverlauf

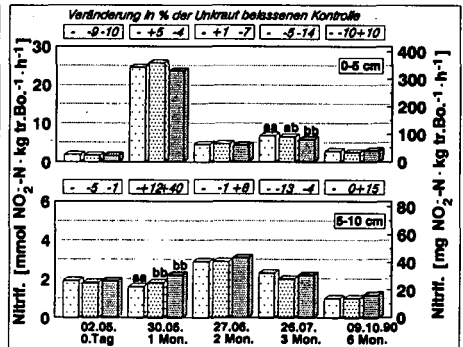


Abb. 4.: Aktuelle Nitrifikation nach unterschiedlicher Vorbehandlung im Jahresverlauf

Einfluß des Bodenwasserhaushaltes auf die Verlagerung  
ausgewählter s - Triazine

Lennartz, B., Rambow, J. und P. Widmoser<sup>1</sup>

*In 6 Säulenexperimenten wurde mit zwei unterschiedlichen Substraten der Einfluß des Wassergehaltes auf die Verlagerung von Atrazin und Terbutylazin untersucht. Bei dem sandigeren Substrat (50 % Aggregate) konnte ab einer bestimmten Entwässerungsstufe eine deutlich stärkere Retardierung der Chemikalie gegenüber den Vergleichsvarianten beobachtet werden. In Aggregatpackungen eines schluffhaltigen Substrates war dieser Effekt nicht festzustellen. Die aus den Konzentrationsverläufen bestimmten linearen Verteilungskoeffizienten verhielten sich uneinheitlich gegenüber den  $K_D$ -Werten aus batch-Versuchen.*

**Problemstellung**

Die Verlagerung organischer Pflanzenbehandlungsmittel in Böden ist ursächlich mit dem Bodenwasserhaushalt verbunden. Dabei ist der Einfluß des Bodenwassergehaltes auf z.B. Adsorptionsprozesse während des Transportvorganges weitgehend ungeklärt.

Insbesondere in aggregierten Böden, in denen mit für gelöste Stoffe unterschiedlich zugänglichen Wasserregionen zu rechnen ist (De Smedt und Wierenga, 1979), kann ein Einfluß des Entwässerungsgrades, der über eine reine Fließquerschnittsreduzierung hinaus geht, erwartet werden.

Ziel der vorliegenden Untersuchung ist es, einen möglichen Einfluß des Wassergehaltes auf das Verlagerungsverhalten organischer Chemikalien an Hand von Stofftransportversuchen an geschütteten Bodensäulen herauszuarbeiten. Der Aggregierungszustand des Bodens soll dabei besonders berücksichtigt werden.

Die Quantifizierung bestehender Einflüsse auf die Adsorption soll mit Hilfe linearer Verteilungskoeffizienten, die aus den Konzentrationsverläufen der Säulenversuche bestimmt werden können, erfolgen.

**Material und Methoden**

Es wurden fünf Transportversuche unter wasserteilgesättigten und einer unter gesättigten Bedingungen durchgeführt. In der Versuchsanordnung für ungesättigte Säulenversuche erfolgt der Wasserfluß von oben nach unten, während im gesättigten Transportversuch das Bodenmaterial, zur Vermeidung von Luftschlüssen, von unten her durchströmt wird (für Details zum Versuchsaufbau siehe Rambow et al. 1989).

In den Säulenversuchen wurde zum einen Bodenmaterial aus dem Illuvialhorizont (Bs) eines Eisen-Humus-Podsols zum anderen aus dem Go-Horizont einer jungen Kalkmarsch verwendet. Die Bodenproben des Bs-Horizontes wurden lufttrocken auf 2mm abgeseibt. Nach der Behandlung lag das Material zu 50% in Form aggregatförmiger Gebilde vor.

**Tab. 1: Bodenkennwerte der verwendeten Substrate**

	Bs-Horizont	Go-Horizont
C org. [%]	1.6	1.0
Ton [%]	2.3	10
Schluff [%]	4.1	53
Sand [%]	90.9	34
pH (CaCl <sub>2</sub> )	3.7	7.7

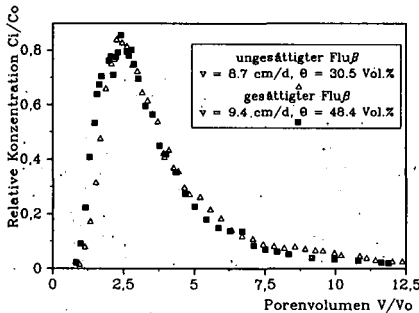
Aus dem Marschboden wurden nach Lufttrocknung durch Siebung Aggregate der Größe 1 - 3.15 mm hergestellt. In den Säulenversuchen lagen damit reine Aggregatpackungen vor.

<sup>1</sup> Inst. für Wasserwirtschaft und Landschaftsökologie der Uni. Kiel, Olshausenstr. 40-60, 2300 Kiel 1

Die wesentlichen Kenngrößen der verwendeten Bodenproben sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. In allen Transportversuchen wurden die organischen Chemikalien gemeinsam mit Kaliumbromid als sogenannter Dirac - Puls auf die Bodensäule aufgebracht. Zur Bestimmung linearer Verteilungskoeffizienten aus den Konzentrationsverläufen wurde das Kurvenoptimierungsprogramm CXTFIT (Parker and van Genuchten 1984) verwendet. Die Kurvenanpassung erfolgte mit dem 4- Parameter- Modell (2-Regionen-Modell) unter Berücksichtigung der gemessenen Porenwassergeschwindigkeit  $v$  und dem aus der Bromid-Durchbruchskurve bestimmten Dispersionskoeffizienten  $D$ .

**Ergebnisse**

Mit dem Substrat des Bs-Horizontes wurde ein Transportversuch unter wassergesättigten ( $\Theta = 48,5$  Vol%) und einer bei vergleichbarer Porenwassergeschwindigkeit unter teilgesättigten Bedingungen ( $\Theta = 30,5$  Vol%) durchgeführt. In beiden Varianten wurde Atrazin appliziert; die gemessenen Konzentrationsverläufe zeigt Abbildung 1.

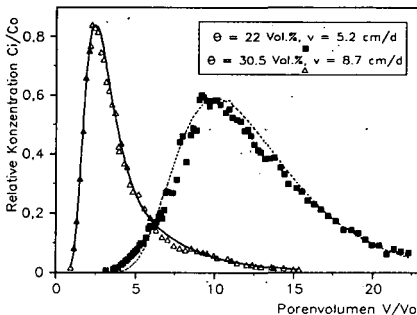


*Abb. 1: Konzentrationsverlauf von Atrazin im Illuvialhorizont (Bs) bei gesättigtem und ungesättigtem Wasserfluß*

Die Durchbruchskurven liegen nahezu deckungsgleich aufeinander, ein Einfluß der unterschiedlichen Sättigungsverhältnisse ist nicht festzustellen.

In einem weiteren Versuch wurde ein höherer Entwässerungsgrad eingestellt ( $\Theta = 22$  Vol%,  $v = 5.2$  cm/d); die Saugspannung betrug 63 hPa.

Die in diesem Versuch bestimmten Atrazinkonzentrationen werden in Abbildung 2 mit dem Konzentrationsverlauf der in Abbildung 1 bereits vorgestellten ungesättigten Variante verglichen.



*Abb. 2: Vergleich der Konzentrationsverläufe von Atrazin im Illuvialhorizont (Bs) bei verschiedenen Wassergehalten*



In diesem Fall ist nun eine deutliche Differenz zwischen den Durchbruchkurven festzustellen. Das Konzentrationsmaximum der stärker entwässerten Variante ist um ca. 7 Porenvolumen auf der dimensionslosen Zeitachse nach rechts verschoben.

Die organische Chemikalie wird offensichtlich in Abhängigkeit des Wassergehaltes unterschiedlich stark retardiert. Dieser Effekt ist möglicherweise auf den Aggregierungszustand des Bodens zurückzuführen.

In der Variante mit der höheren Saugspannung sind die weiten Grobporen entwässert, so daß der Transport in zunehmenden Maße auch in engeren Poren und damit verstärkt in den Aggregaten stattfindet. Es stehen dadurch in den beiden Varianten unterschiedliche Anteile an Adsorptionsflächen zur Verfügung, wodurch die Konzentrationsverläufe bezüglich der Zeit stark von einander abweichen.

Zur Einschätzung der Adsorptionsverhältnisse während der Transportsituation wurden mit dem Kurvenoptimierungsprogramm CXTFIT lineare Verteilungskoeffizienten berechnet (Tab. 2). Zusätzlich wurde im batch-Versuch (OECD Guideline) der  $K_D$ -Wert mit 1.5 l/kg bestimmt.

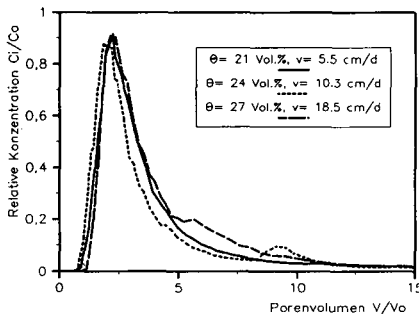
**Tab. 2:** Lineare Verteilungskoeffizienten für Atrazin aus batch- und Säulenversuchen für den Illuvialhorizont (Bs)

Versuchsbezeichnung	I	II	III
Porenwassergeschw. [cm/d]	5.2	8.7	9.4
Wassergehalt [Vol%]	22.0	30.5	48.5
Retardationsfaktor	12.4	3.7	3.1
$K_D$ [l/kg]			
$[KD = (R - 1) * (\theta / dB)]$	2.16	0.73	0.83
$K_D$ - batch [l/kg]	1.5	1.5	1.5

Die an Hand der Durchbruchkurven errechneten  $K_D$ -Werte der Variante II und III, sind etwa halb so hoch wie der Wert aus dem Schüttelversuch. Damit scheinen in diesen Transportversuchen andere Adsorptionsverhältnisse vorzuliegen als im batch-Versuch. Dies läßt sich durch den unterschiedlichen Kontakt von Chemikalie und Boden beim Transport- und Schüttelversuch erklären. Die Ursache des relativ hohen  $K_D$ -Wertes der am stärksten entwässerten Variante ist unklar. Das Phänomen wurde auch schon von anderen Autoren beobachtet (Jury et al. 1986).

Der mit dem Substrat des Bs-Horizontes festgestellte Effekt des Wassergehaltes auf das Verlagerungsverhalten organischer Chemikalien sollte mit reinen Aggregatpackungen des Meldorf-Bodens erneut provoziert werden.

Dazu wurden drei ungesättigte Transportversuche unterschiedlicher Entwässerungsstufen mit Atrazin und Terbutylazin durchgeführt. Die gemessenen Atrazin-Konzentrationsverläufe sind in Abbildung 3 zusammengefaßt.



**Abb. 3:** Konzentrationsverlauf von Atrazin in Aggregaten (1-3.15 mm) bei verschiedenen Entwässerungsgraden - Standort: Meldorf

Alle Kurven zeigen einen fast identischen Verlauf. Selbst die Variante mit dem niedrigsten Wassergehalt (Saugspannung = 63 hPa) weicht nicht von dem einheitlichen Bild ab. Ein Einfluß des Wassergehaltes bzw. der Saugspannung liegt in dem untersuchten Bereich für das vorliegende Substrat nicht vor.

Das Ausbleiben eines Effektes wird auf die abweichende Körnung zurückgeführt. Der hohe Schluffanteil der Meldorf-Aggregate (51 %) bewirkt, daß die Intraaggregatporen zum überwiegen- den Teil < 40 µm sind. Selbst die höchste untersuchte Entwässerungsstufe reicht nicht aus, um den Wasserfluß vermehrt aus dem Interaggregatraum in den Intraaggregatraum zu überführen. Die Atrazin- wie die nicht dargestellten Terbutylazinkonzentrationsverläufe wurden ebenfalls mit dem Kurvenoptimierungsprogramm CXTFIT ausgewertet (Tab. 3).

**Tab. 3: Lineare Verteilungskoeffizienten für Atrazin und Terbutylazin aus batch- und Säulenversuchen für den Go-Horizont (Meldorf)**

Versuchsbezeichnung	I	II	III
Porenwassergeschw. [cm/d]	5.5	10.3	18.5
Wassergehalt [Vol%]	21	24	27
Retardationsfaktor	3.2	2.9	3.6
$K_D$ Atrazin [l/kg]			
$[KD = (R - 1) * (\theta / dB)]$	0.54	0.54	0.79
$K_D$ - batch Atrazin [l/kg]	0.75	0.75	0.75
Retardationsfaktor	7.6	9.9	9.1
$K_D$ Terbutylazin [l/kg]			
$[KD = (R - 1) * (\theta / dB)]$	1.6	2.5	2.5
$K_D$ - batch Terbuth. [l/kg]	1.4	1.4	1.4

In batch-Versuchen konnte für Atrazin ein  $K_D$ -Wert von 0.75 l/kg ermittelt werden, für Terbutylazin beträgt dieser Wert 1.4 l/kg.

Für die  $K_D$ -Werte aus den Konzentrationsverläufen zeigt sich kein einheitliches Bild. Während für Atrazin alle Werte in der Größenordnung des batch  $K_D$ -wertes liegen, weisen die Werte für Terbutylazin ein deutlich höheres Niveau auf. Offensichtlich ist eine generelle Aussage über die Adsorptionsverhältnisse bei Transportversuchen im Vergleich zu Schüttelversuchen nicht zulässig. Welche Gründe für die höheren Werte des Terbutylazins vorliegen, kann nicht entschieden werden. Chemikalienspezifische Langzeit-Sorptionseffekte können als Ursache in Betracht gezogen werden.

Zur Aufklärung angedeuteter Wechselwirkungen zwischen dem Bodenwasserregime und dem Verlagerungsverhalten organischer Chemikalien bedarf es weiterer intensiver Untersuchungen.

Die Autoren bedanken sich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Forschungsarbeiten.

#### Literatur

- DE SMEDT, F. and P.J. WIERENGA, 1979. Mass Transfer in Porous Media with Immobile Water. Journal of Hydrology, 41, 59 - 67
- JURY, W. A., ELABD, H. and M. RESKETO, 1986. Field Study of Napropamide Movement Through Unsaturated Soil. Water Resour. Res., 22, 749 - 755
- PARKER J.C. and M. Th. van GENUCHTEN, 1984. Determining Transport Parameters from Laboratory and Field Tracer Experiments. Bulletin 84-3, Virginia Agricultural Experiment Station, Blacksburg
- RAMBOW, J., LENNARTZ, B. und P. WIDMOSER 1989. Eine Methode für Stofftransportuntersuchungen in der ungesättigten Zone - Erste Ergebnisse -. Mitteln. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch., 59/1, 225-230

Labor- und Feldversuche zum Abbauverhalten von Isoproturon, Terbutylazin und Pendimethalin in Ackerböden des Kraichgaus

von

Mokry, M. \*

Im Rahmen des vom BMFT geförderten Verbundprojektes "Prognosemodell für die Gewässerbelastung durch Stofftransport aus einem kleinen ländlichen Einzugsgebiet" werden unter anderem definierte Labor-, aber auch Feldversuche zum Abbauverhalten von Herbiziden, die mittels einer Bewirtschaftungserhebung im Untersuchungsgebiet "Weierbach" ausgewählt wurden, durchgeführt. Erste Ergebnisse werden im folgenden vorgestellt. Anwendung fanden die Herbizide Isoproturon, Terbutylazin und Pendimethalin, da diese Wirkstoffe auf einem Großteil der Ackerflächen im Untersuchungsgebiet zu Getreide, Mais und Körnerleguminosen eingesetzt werden und sie sich nach ihren chemisch-physikalischen Kenndaten (Tab. 1) sehr gut klassifizieren lassen. Davon abhängig ist deren Abbau- und Ausbreitungsverhalten im Boden und somit eine mögliche Kontamination des oberflächennahen oder tiefen Grundwassers.

Um das Verhalten von Herbiziden besser erfassen zu können, sollen Modelle zum Abbau-, Verlagerungs- und Transportverhalten in verschiedenen Bodenkompartmenten entwickelt werden. Hierzu sind neben intensivem Literaturstudium eigene an das Untersuchungsgebiet angepasste Versuche unumgänglich.

Material und Methoden1. Laborversuche

Die nachfolgend beschriebenen Laborversuche wurden nach der "Richtlinie für die amtliche Prüfung von Pflanzenschutzmitteln Teil IV 4-1" der BBA durchgeführt.

Bei den Versuchsböden (Tab. 2) handelt es sich um Pararendzinen aus verschiedenen Hangbereichen:

- Kolluvium (3-4m Mächtigkeit!) mit höchster biologischer Aktivität und sehr engem C/N-Verhältnis sowie sehr hohem Wasserspeichervermögen,
- Hangmitte: höchster Tongehalt aufgrund ausstreichender Lösslehmschichten und Übergangzone ins Kolluvium,
- Hangtop: vollständig erodiert mit niedrigen Ton- und Humusgehalten, geringster biologischer Aktivität sowie eingeschränktem Wasserhaltevermögen.

Versuchsdurchführung: Je Gefäß wurden 50g feldfrischer, auf 2mm gesiebter Boden (mit Parallelen) eingewogen, eine definierte Herbizidlösung zudotiert und bei 20°C, aerob, dunkel mit 40% nWk 100 Tage bebrütet.

Das Analysenverfahren ist bei MICHELS et al. (1991) beschrieben.

Tab. 1 Chemisch-physikalische Eigenschaften der Versuchsherbizide

Eigenschaften	Isoproturon	Terbutylazin	Pendimethalin
Lösl. i. Wasser (mg/l b. 20°C)	170	8.5	0.3
Adsorption (1=s.gering, 10=s.stark)	5	7	10
Leaching (1=s.gering, >20=s.stark)	10	2-3	1
Toxizität (mg/kg)	<2000	2160	<5000
Abbau i. Boden	chem./mikr.	chem./mikr.	mikr.
Halbwertszeit (Tage)	20-40	60	>60

\* LUFA-Augustenbergr, Neßlerstr. 23, D-7500 Karlsruhe 41

Tab. 2 Kenndaten der Versuchsböden (Laborversuch)

Bodeneigenschaften	Kolluvium	Hangmitte	Hangtop
pH-Wert	7.4	7.5	7.5
ges. N (%)	0.17	0.16	0.11
ges. C (%)	<u>1.1</u>	1.0	<u>0.9</u>
CAL-P	14	7	8
CAL-K (mg/100g B.)	17	11	12
Mg	6	6	4
KAK(pot) (mval/100g B.)	14.2	17.0	11.7
Biomasse (mg C/100g Tr.S.)	<u>48.7</u>	<u>41.8</u>	<u>35.7</u>
Sand	--	1.2	2.5
Schluff (%)	78.5	71.9	80.0
Ton	<u>21.5</u>	<u>26.9</u>	<u>17.5</u>

## 2. Feldversuche

Während der Vegetationsperiode 1990 wurden an einigen wenigen Standorten die Herbizidgehalte vom Applikationstermin bis zur Ernte verfolgt, um über das Freilandverhalten der genannten Herbizide unter den gegebenen Bedingungen im Untersuchungsgebiet im Vergleich zu den Laborversuchen Aufschluß zu erhalten. Die Bodenkenndaten des im Anschluß diskutierten Feldversuches sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tab. 3 Kenndaten des Bodens (Feldversuch)

Bodeneigenschaften	
pH-Wert	7.5
CaCO <sub>3</sub> (%)	11.2
Ges.N (%)	0.11
Ges.C (%)	1.1
P	77
K (mg/100g B.)	23
Mg	6
KAK pot (mval/100g B.)	12.1
Sand	36.4
Schluff (%)	50.7
Ton	12.9

## Ergebnisse und Diskussion

Die Abbaukurven von Isoproturon (Abb. 1) zeigen einen gemeinsamen Anfangs- und Endpunkt sowie ab ca. 50 Tage Bebrütung einen flachen, nahezu linearen Verlauf. Vom 10. bis zum 50. Tag geht der Abbau im Kolluvium zügiger voran als in den Vergleichsböden. Zum Versuchsende werden noch ca. 10% der Ausgangskonzentration ermittelt.

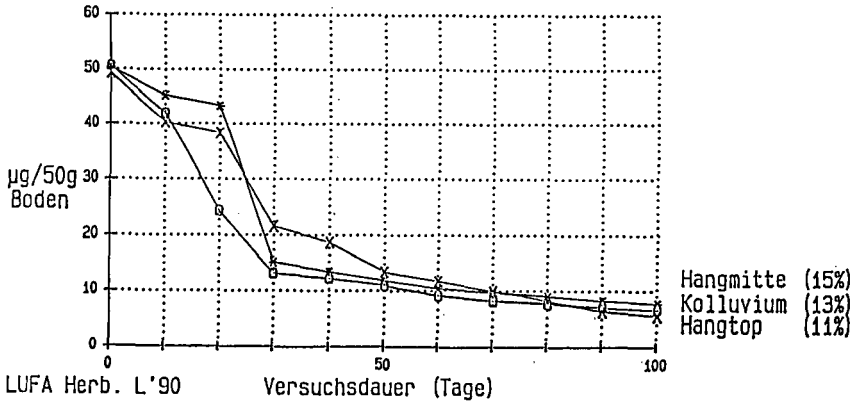


Abb. 1 Konzentrationsverlauf von Isoproturon im Bebrütungsversuch

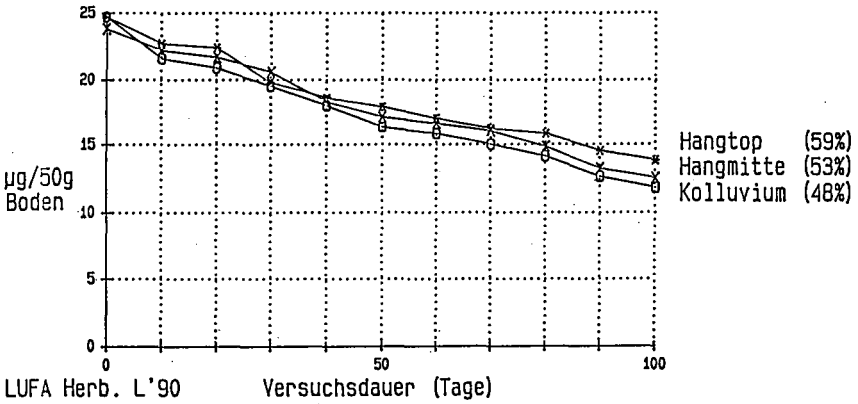


Abb. 2 Konzentrationsverlauf von Terbutylazin im Bebrütungsversuch  
Das Abbauverhalten der Böden für Terbutylazin (Abb. 2) und Pendimethalin (Abb. 3) unterscheidet sich kaum. Wiederum verbleibt zum Versuchsende eine Restkonzentration von ca. 50% bzw. 30% an Terbutylazin bzw. Pendimethalin. Der Kurvenverlauf ist nun aber über die gesamte Bebrütungsdauer, unabhängig von den Versuchsböden gleichmäßiger.

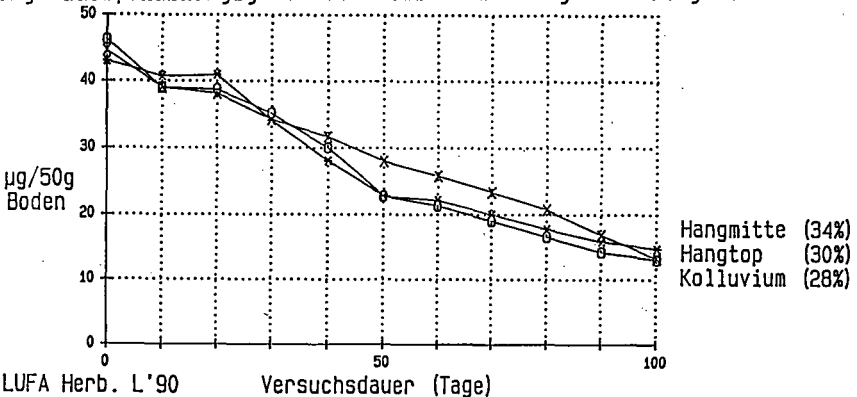


Abb. 3 Konzentrationsverlauf von Pendimethalin im Bebrütungsversuch

Im Freiland zeigen die Wirkstoffe Isoproturon zu Winterweizen und Terbutylazin bzw. Pendimethalin zu Körnermais einen deutlich anderen Konzentrationsverlauf vom Applikationstermin Mitte März (W.Weizen) bzw. Ende April (K.Mais) bis zur Ernte aufgrund von photochemischen, chemischen und biologischen Abbau, Pflanzenaufnahme sowie möglicher Verflüchtigung. Die Konzentrationsabnahme ist bis zum 60. Tag sehr hoch und geht bis zum Versuchsende aufgrund weniger günstiger Abbau- und Aufnahmebedingungen der Mikroorganismen und Pflanzen kontinuierlich beim Isoproturon gegen Null; bei Terbutylazin bzw. Pendimethalin verbleibt dagegen eine Restkonzentration von 15% bzw. 10%. Eine meßbare Verlagerung unter 10cm Bodentiefe fand infolge der sehr trockenen Witterung 1991 nicht statt.

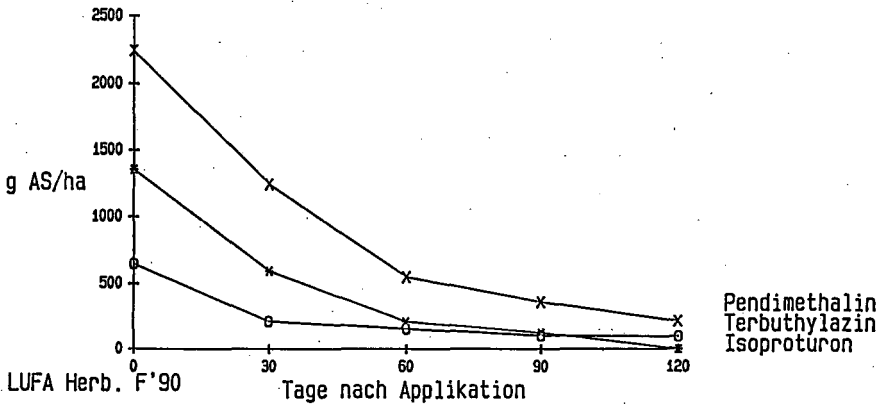


Abb. 4 Verlauf der Herbizidgehalte im Feldversuch

#### Zusammenfassung

Modellhafte Laborversuche sind als Informationsquelle zu verschiedenen Fragestellungen unumgänglich, doch sollten verstärkt Untersuchungen im Feld durchgeführt werden.

#### Literatur

MICHELS K., LASCHGARI B., SIEGFRIED R., MOKRY M., 1991. Bestimmung von Herbiziden in Böden und Wässern. Agribiological Research (im Druck)

MOKRY M., 1991. BMPT-Zwischenbericht 1990

NORDMEYER H., 1988. Untersuchungen zum Stofftransport und Abbauverhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im Untergrund. Mitt. Dt. Bodenk. Ges., 57, 211-216

## **Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Unterboden verschiedener Bodentypen**

von

Nordmeyer, H.\* , Haas, E.# , Pestemer, W.\*

### **Einleitung**

Mit der Infiltration von Wasser in das Bodenprofil können auch Spuren von Pflanzenschutzmitteln (PSM) verlagert werden und möglicherweise zu einer Kontamination des Grundwassers führen. Ob bzw. in welchem Ausmaß PSM ins Grundwasser gelangen, hängt von den chemisch-physikalischen Stoffeigenschaften, den Bodeneigenschaften sowie den Umweltbedingungen ab, die verschiedene Prozesse wie Abbau, Sorption und Verlagerung im Bodenprofil in ihrer Intensität beeinflussen (CHENG 1990, HURLE 1982). Entscheidend für einen Konzentrationsrückgang im Ober- und Unterboden sind dabei biotische und abiotische Abbauvorgänge.

### **Versuchsdurchführung**

Zur Bestimmung des Abbauverhaltens von PSM im Bodenprofil verschiedener Bodentypen (Tab. 1) wurden Laborabbauversuche mit den Wirkstoffen Terbutylazin (TBL), Chlortoluron (CT) und Parathion (PT) durchgeführt. Dazu wurde feldfeuchter Boden (entsprechend 50 g Trockenboden) aus verschiedenen Tiefen des Bodenprofils mit den PSM-Wirkstoffen versetzt, auf einen Wassergehalt der jeweiligen Feldkapazität eingestellt und bei 10 °C über einen Zeitraum von 112 Tagen bebrütet. Die Rückstände wurden zu verschiedenen Probenahmeterminen analysiert.

---

\* Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft  
Institut für Unkrautforschung, Messeweg 11-12, 3300 Braunschweig  
# Technische Universität Braunschweig, Institut für Geographie,  
Langer Kamp 19c, 3300 Braunschweig

Tab. 1: Bodeneigenschaften

Standort	Bodentyp	Tiefe [cm]	pH [CaCl <sub>2</sub> ]	C <sub>org.</sub> [%]	Sand [%]	Schluff [%]	Ton [%]
Ahlum	Para-braunerde	0- 30	6,8	1,0	6,7	84,9	8,4
		40- 70	6,9	0,2	4,8	74,2	21,0
		70- 90	7,7	0,1	6,9	81,2	11,9
		110-130	7,8	<0,1	34,3	36,9	28,8
Wedelheine	Podsol-Braunerde	0- 30	4,8	0,7	77,2	16,9	5,9
		40- 70	5,3	<0,1	87,9	9,6	2,5
		110-160	4,0	0,1	74,5	14,0	11,4

### Ergebnisse und Diskussion

Im Laborabbauversuch konnte mit zunehmender Bodentiefe im allgemeinen ein verminderter Abbau der PSM im Vergleich zur Ackerkrume festgestellt werden. Die Verlustzeiten für 50 % des Ausgangsgehaltes (DT-50 bzw. Halbwertszeiten) wurden bei Annahme einer Kinetik nach Reaktion 1. Ordnung berechnet. Den Konzentrationsverlauf für Chlortoluron am Standort Wedelheine zeigt Abbildung 1.

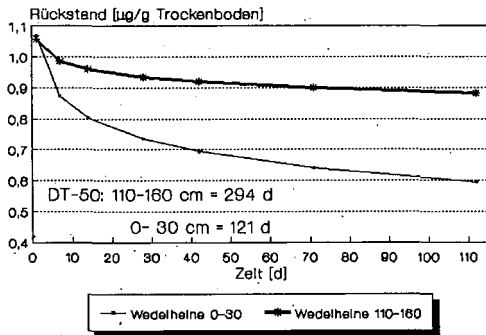


Abb. 1: Konzentrationsverlauf von Chlortoluron im Laborabbauversuch bei 10 °C und Feldkapazität (Standort Wedelheine)

In Abhängigkeit von der Bodentiefe war ein unterschiedlicher Konzentrationsrückgang über die Zeit feststellbar. Der Abbau von CT war im Unterboden (Tiefe 110 bis 160 cm) stark verlangsamt. Die Halbwertszeiten lagen für diesen Standort zwischen 121 Tagen im Oberboden und 294 Tagen im Unterboden. Auch die Wirkstoffe



Terbuthylazin und Parathion zeigten auf dem Standort Wedelheine eine Zunahme der Halbwertszeit mit der Bodentiefe (Abb. 2).

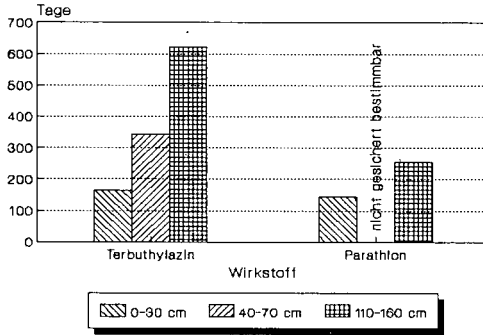


Abb. 2: Berechnete Halbwertszeiten für Terbutylazin und Parathion in verschiedenen Bodentiefen (Laborabbauversuch bei 10 °C und Feldkapazität; Standort Wedelheine)

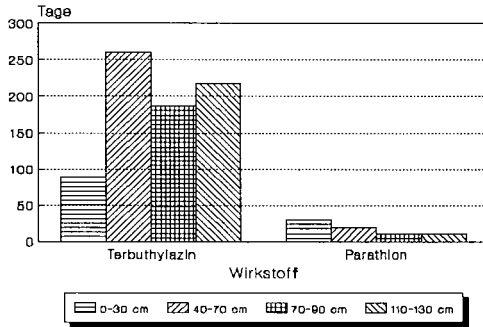


Abb. 3: Berechnete Halbwertszeiten für Terbutylazin und Parathion in verschiedenen Bodentiefen (Laborabbauversuch bei 10 °C und Feldkapazität; Standort Ahlum)

Daß jedoch eine derartige Verlangsamung des Abbaus nicht generell gültig ist, zeigt das Beispiel von PT auf dem Standort Ahlum (Abb. 3). Die Abbaugeschwindigkeit von PT nahm mit der Tiefe zu. Für die Ackerkrume konnten Halbwertszeiten von 30 Tagen ermittelt werden, während sie in Tiefen > 70 cm bei 11 Tagen lagen.

Dieser verstärkte Abbau von Parathion im Unterboden des Standorts Ahlum ist vermutlich auf abiotische Vorgänge (Oxidation, Hydrolyse) zurückzuführen, die verstärkt im alkalischen Milieu einsetzen (FISCHER 1979). Am Standort Ahlum lagen die pH-Werte unterhalb 70 cm Tiefe bei  $> 7,5$  (Tab. 1). Terbutylazin verhielt sich am Standort Ahlum ähnlich wie in Wedelheine. Unterhalb der Ackerkrume konnte eine deutliche Verlangsamung des Abbaus festgestellt werden. Insgesamt war der Abbau im Unterboden Wedelheine mit DT-50 Werten von bis zu 600 Tagen jedoch geringer als im Unterboden Ahlum (DT-50 bis 260 Tage). Dies deutet daraufhin, daß die Bodeneigenschaften einen wesentlichen Einfluß auf die Persistenz von PSM in Unterböden haben.

Der allgemein geringere Abbau der PSM im Unterboden dürfte im wesentlichen, soweit es sich um einen biotischen Abbau handelt, auf den geringen Mikroorganismenbesatz bzw. -aktivitäten zurückzuführen sein. Begleitende mikrobiologische Untersuchungen (Kurzzeitatmung und Dehydrogenase) zeigten deutliche Abnahmen dieser Aktivitäten im Unterboden.

Der Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Unterboden ist insbesondere für die Bewertung und Prognose von Stoffflüssen in Hinblick auf mögliche Grundwasserkontaminationen von Bedeutung. Der Unterboden darf hinsichtlich seines Abbaupotentials nicht unberücksichtigt bleiben. Für allgemeingültige Aussagen zum Filter-, Puffer- und Transformationsvermögen von Unterböden sind jedoch weitere Untersuchungen unter Berücksichtigung verschiedener Randbedingungen erforderlich.

### **Zusammenfassung**

Pflanzenschutzmittel werden auch unterhalb der Ackerkrume im Unterboden abgebaut. Der Abbau ist im Vergleich zu Oberböden im allgemeinen geringer; Hauptursache dafür dürfte die in der Tiefe verminderte mikrobielle Umsetzungsleistung sein. Bei vorwiegend abiotischen Mechanismen kann der Abbau im Unterboden auch gleich schnell oder schneller erfolgen als im Oberboden.

### **Literatur**

CHENG, H. H. (1990): Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling. Soil Science Society of America book series, no. 2, Inc. Madison, Wisconsin, USA

FISCHER, H. F. (1979): Enzymatische Entgiftung von Parathion in Böden. Mitteiln. Dtsch. Bodenkundliche Gesellschaft 29 (1), 379-380

HURLE, K. (1982): Untersuchungen zum Abbau von Herbiziden in Böden. Acta Phyto-medica 8, Verlag Paul Parey

Modellversuche zur Simulation des Einwaschungsverhaltens  
von Herbiziden in ungestörten Bodensäulen und im Freiland

von

S. Pekrun<sup>1</sup>, J. Utermann<sup>2</sup>, D. Bunte<sup>3</sup>, H. Nordmeyer<sup>3</sup>, W. Pestemer<sup>3</sup>

In einem Laborversuch mit ungestörten Bodensäulen aus 0-30 (Oberboden) bzw. 30-60 cm Tiefe (Unterboden) einer sandigen Braunerde wurde bei kontinuierlicher Beregnung und ungesättigtem Wasserfluß das Einwaschungsverhalten der Herbizid-Wirkstoffe Metamitron, Simazin und Methabenzthiazuron untersucht. Die größte Mobilität ergab sich für Metamitron, die geringste für Methabenzthiazuron. Der Unterboden wies erwartungsgemäß im Vergleich zum Oberboden ein wesentlich geringeres Rückhaltevermögen auf. Zur Simulation des Migrationsverhaltens wurden am Beispiel von Simazin mathematische Modelle mit unterschiedlichen Ansätzen zur Darstellung des Transport- und Sorptionsverhaltens getestet. Die üblicherweise verwendeten linearen "Chromatographie-Modelle" (basierend auf Konvektions-Dispersions-Gleichung, linearer Gleichgewichtssorption, Abbau nach Reaktion erster Ordnung) führten zu einer erheblichen Überschätzung der gemessenen Simazin-Austräge. Die Übereinstimmung zwischen gemessenen und simulierten Simazin-Konzentrationen im Perkolat konnte durch Verwendung eines auf der Annahme teilweise dynamischer Sorption beruhenden Modells verbessert werden.

Auf dem Standort der Säulenentnahme wurde auch das Einwaschungsverhalten von Simazin unter Freilandbedingungen untersucht. Der Hauptanteil der Simazinrückstände war bis zum Ende der Vegetationsperiode in der 0-9 cm Bodenschicht nachweisbar. Im Gegensatz zu den Säulenversuchen wurde die Simazinverlagerung im Freiland durch das getestete Kaskadenmodell mit linearer Gleichgewichtssorption relativ gut wiedergegeben.

---

Institut Fresenius, Taunusstein<sup>1</sup>; Technischer Überwachungsverein, Hannover<sup>2</sup>; Institut für Unkrautforschung, Biologische Bundesanstalt für Land- und Forstwirtschaft, Braunschweig<sup>3</sup>

Diese Arbeit wurde im Rahmen des von der Deutschen Forschungsgemeinschaft finanzierten Sonderforschungsbereiches 179 "Wasser- und Stoffdynamik in Agrarökosystemen" durchgeführt. Die Ergebnisse sind veröffentlicht in: Nachrichtenblatt des Deutschen Pflanzenschutzdienstes 43 (1991)/2, S. 17-23.



Einfluß von Filtermaterialien auf die Wiederfindung  
verschiedener Pflanzenschutzmittel während der  
Probenaufarbeitung

von

Schmidt, R., C.G. Bannick u. U. Müller-Wegener<sup>1)</sup>

**EINLEITUNG**

Für die Extraktion von Pflanzenschutzmitteln (PSM) aus Wasserproben bzw. Bodenextrakten werden Festphasen verwendet. Sind die zu untersuchenden Proben stark mit Schwebstoffen (org. Substanz, Tonpartikel) belastet, tritt beim Durchsaugen dieser Proben durch die Festphasen rasch eine Verstopfung des Festphasenmaterials ein, so daß nur ein begrenzter Teil des Probenvolumens pro Kutsche extrahiert werden kann. Aus diesem Grund ist eine vorherige Filtration der Probe unerläßlich.

In den vorzustellenden Versuchen werden verschiedene Filtermaterialien auf ihre Adsorptions- und Kontaminationsfähigkeit gegenüber mehreren Pflanzenschutzmitteln und einigen Metaboliten getestet.

Die Anwendbarkeit verschiedener Filtrationsmethoden wird verglichen.

**VERSUCHSDURCHFÜHRUNG**

Bei den hier durchgeführten Versuchen wurde ein Edelstahl-Druckfiltrationsgerät und ein Edelstahl-Filtrationsvorsatz der Fa. Satorius verwendet. Die Filterdurchmesser betragen für das Druckfiltrationsgerät 142 mm und für den Filtrationsvorsatz 25 mm.

Es wurden jeweils 1 l Wasser mit den in Abb. 1 aufgeführten Pflanzenschutzmitteln (PSM) und Metaboliten (MB) dotiert. Die Konzentrationen betragen 0,5 und 2 ppb. Der Versuchsansatz wurde mit vierfacher Wiederholung durchgeführt.

Die Probenaufbereitung erfolgte mittels Festphasenextraktion mit C-18 Säulen. Die Bestimmung erfolgte anschließend kapillargaschromatographisch mit selektiver Detektion (PND). Zusätzlich wurden die Probenextrakte mit massenselektivem Detektor auf Kontaminationen überprüft.

<sup>1)</sup>Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene des Bundesgesundheitsamtes, Schichauweg 58, 1000 Berlin 49

## ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Bei der Versuchsdurchführung zeigte sich, daß der Filtrationsvorsatz mit seinem, im Verhältniss zum Druckfiltrationsgerät wesentlich geringerem Durchmesser ( $\varnothing$  25 mm :  $\varnothing$  142 mm) ungeeignet ist. Bei stark verschmutzten Proben setzte sich der Filter relativ schnell zu, so daß der angelegte Unterdruck (0,8 bar) nicht ausreichte, um eine ausreichende Probenmenge (1 l) über die angeschlossene C-18 Festphasensäule zu ziehen. Das Druckfiltrationsgerät konnte mit bis zu 7 bar beaufschlagt werden, so daß ein schnelles Filtern einer ausreichenden Probenmenge ermöglicht wurde.

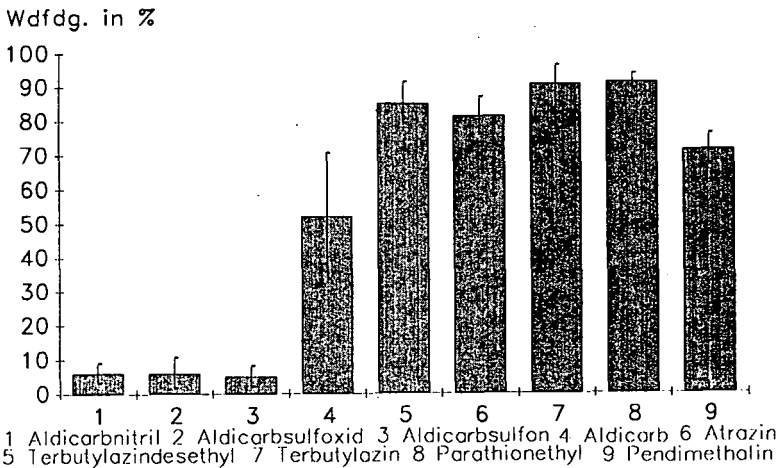


Abb. 1: Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in % für die Konzentration 2 ppb

Die in Abb. 2 und Abb. 3 dargestellten Ergebnisse beziehen sich ausschließlich auf die Filtrationsversuche mit dem Druckfiltrationsgerät. In diesen beiden Abbildungen sind die relativen Wiederfindungen in Bezug auf die Referenz dargestellt. Beispielhaft für die Referenzen ist die Wiederfindung der untersuchten Pflanzenschutzmittel und Metaboliten für die Konzentration 2 ppb in Abb. 1 dargestellt.

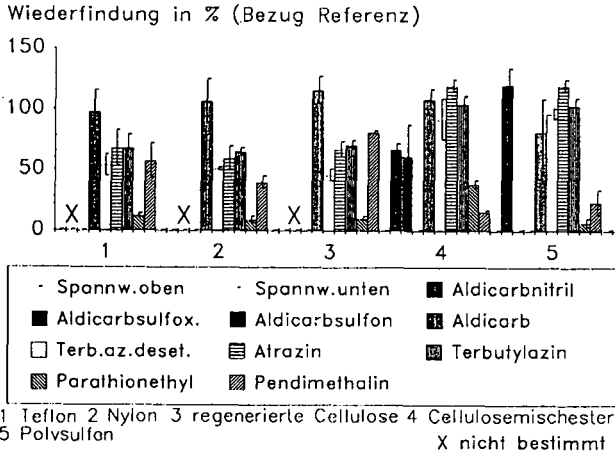


Abb. 2: Relative Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in Bezug auf die Referenz für die Konzentration 0,5 ppb

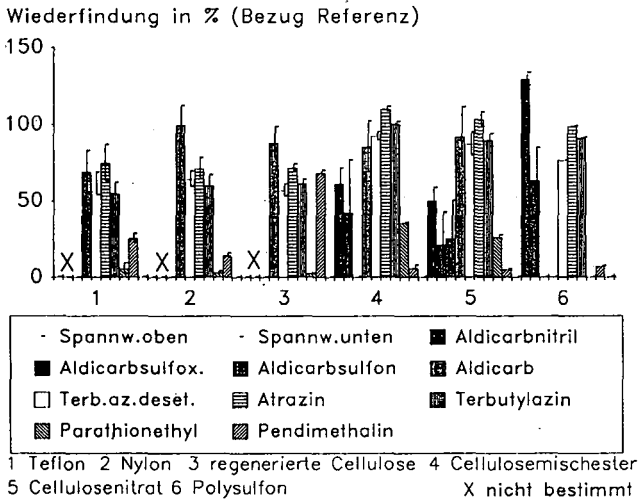


Abb. 3: Relative Wiederfindung der untersuchten PSM und MB in Bezug auf die Referenz für die Konzentration 2 ppb

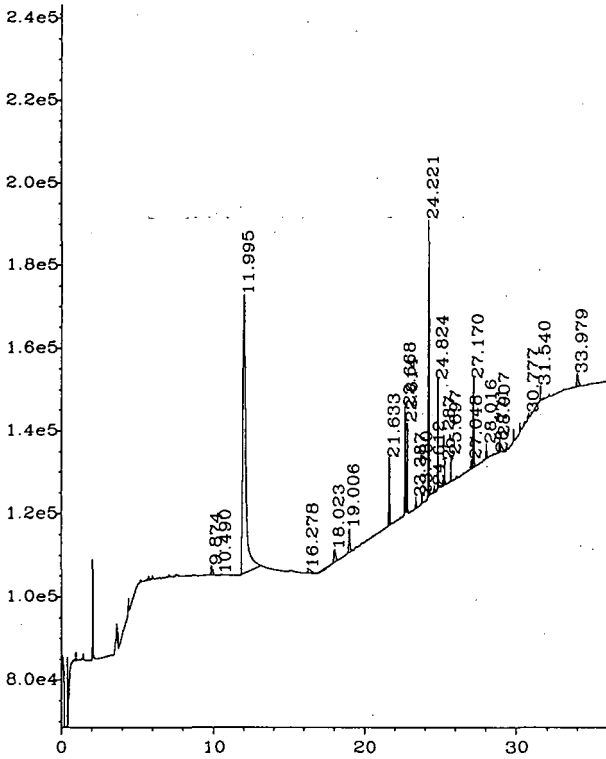


Fig. 2 in C:\HPCHEM\1\DATA\907\011R0301.D

Abb. 4: Chromatogramm des Extraktes einer mit dem Nylonfilter  
filtrierten Wasserprobe

Der Einfluß von Teflon, Nylon und regenerierten Cellulosefilter auf die Aldicarbmetaboliten wurde nicht untersucht.

Es zeigte sich, daß von den untersuchten Pflanzenschutzmitteln und Metaboliten Parathion am stärksten von allen Filtermaterialien adsorbiert worden ist. Mit Ausnahme der regenerierten Cellulose zeigte auch Pendimethalin starke Adsorptionseffekte. Die Interpretation des Adsorptionsverhaltens der verbleibenden Substanzen ist aufgrund der Streubereiche nicht möglich. Tendenziell zeigt sich, daß Aldicarb aber von allen Filtermaterialien am wenigsten adsorbiert wird.

Mit Ausnahme des Nylonfilters konnten keine nennenswerten Kontaminationen durch die Filtermaterialien festgestellt werden.



## SORPTION EINES SAUREN HERBIZIDS AN SYNTHETISCHE EISENOXIDE UND BÖDEN

von

Heike Schwandt<sup>1</sup> und Ingrid Kögel-Knabner<sup>1</sup>

### Einleitung

Bei der Betrachtung der Filtereigenschaften von Böden für saure organische Umweltchemikalien kommt den Sesquioxiden neben der organischen Substanz herausragende Bedeutung zu (Schwertmann und Taylor, 1989). Es wurde untersucht, in welchem Umfang Eisenoxide das Herbizid Quinmerac sorbieren können. Zu diesem Zweck wurden Sorptionsversuche im Batch-Verfahren mit synthetischen Eisenoxiden (Ferrihydrat, Goethit, Hämatit), natürlichen Eisenoxiden (Dränocker) und oxidreichen Böden durchgeführt. Die Bodensubstrate stammten aus B<sub>s</sub>-Horizonten zweier Podsole aus dem Fichtelgebirge.

### Material und Methoden

Als Sorbat diente das Herbizid Quinmerac, ein Derivat der Quinolin-8-Carbonsäure (Abb. 1) mit  $pK_{a1} = 2.92$  und  $pK_{a2} = 4.30$ ; Löslichkeit in Wasser:  $210 \text{ mg l}^{-1}$  (Deschauer, 1989).

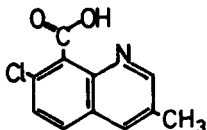


Abb. 1:

Die synthetischen Eisenoxide Ferrihydrat, Goethit und Hämatit wurden aus  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  hergestellt (nach Schwertmann, pers. Mittel.) und im gefriergetrockneten Zustand aufbewahrt. Für die Sorptionsversuche wurde die benötigte Probenmenge jeweils in Aqua bidest resuspendiert und nach Zentrifugieren feucht weiterverarbeitet.

Die Bodensubstrate stammten aus den B<sub>s</sub>-Horizonten zweier Podsole aus Phyllit-Schutt (Oberwarmersteinach OWSt) bzw. Granit (Hohe Matzen HM) im Fichtelgebirge, der Ockerschläm aus der Dränung eines Podsols im Dogger-B (Eisensandstein) nahe Pegnitz.

Die Sorptionsversuche wurden im Batch-Verfahren mit  $0.01 \text{ M NaClO}_4$ -Lösungen als Elektrolyt durchgeführt, der pH-Wert mit  $\text{HClO}_4$  und  $\text{NaOH}$  in der Sorptionslösung eingestellt. Die Konzentration von Quinmerac in der Sorptionslösung reichte von  $1$  bis  $150 \mu\text{g ml}^{-1}$ . Der Nachweis erfolgte am HPLC (reversed phase) mit einem Acetonitril/Wasser-Laufmittelgemisch bei pH 3, eingestellt mit Ameisensäure; UV-Detektor  $254 \text{ nm}$  (Deschauer, 1989).

<sup>1</sup>Lehrstuhl für Bodenkunde und Bodengeographie, Universität Bayreuth, Postfach 10 12 51, 8580 Bayreuth.

## Ergebnisse

Die Sorption von Quinmerac zeigte erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit vom Kristallisationsgrad der Oxide und vom pH der Gleichgewichtslösung (Bowden et al., 1977; Mott, 1981; Watson et al., 1973).

So verlief die Sorption im - für eine angewandte Fragestellung - pH-Optimum ( $\text{pH} = \text{pK}_{a_2} = 4.3$ ) bis zum Löslichkeitsprodukt des Herbizids linear. Bei  $\text{pH} > 5.5$  fand keine Sorption mehr statt. Die maximal gemessene Menge lag bei  $1.19 \text{ mg g}^{-1}$  an Ferrihydrit (Trockensubstanz TS) bzw.  $21 \text{ mg g}^{-1}$  Eisengehalt (Fe) des Ferrihydrits bei  $\text{pH} 3.5$  (Abb. 4). Sie lag damit um das siebzigfache niedriger als die Sorption des chemisch ähnlich reagierenden Herbizids 2,4-D (Agustoni-Phan, 1978). Im Gegensatz zum schwach kristallisierten Ferrihydrit wurde bei den auskristallisierten Oxiden Goethit und Hämatit ein Sorptionsmaximum erreicht, das bei etwa  $1.8 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  TS (=  $26 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  Fe) für Goethit und etwa  $1 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  TS (=  $16 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$  Fe) für Hämatit lag (Abb. 2). Die Sorption reduzierte sich damit aufgrund des Kristallisationsgrades um fast den Faktor 1000.

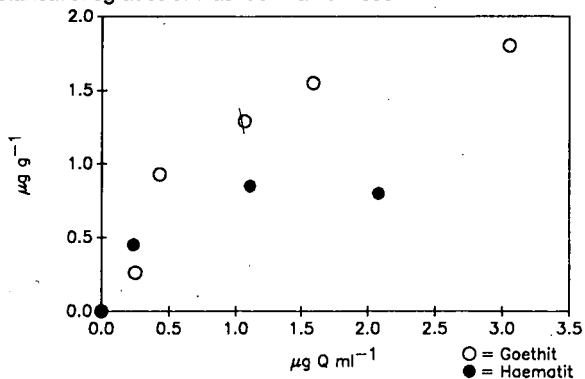


Abb. 2: Sorption an synthetische Oxide (Goethit, Hämatit)

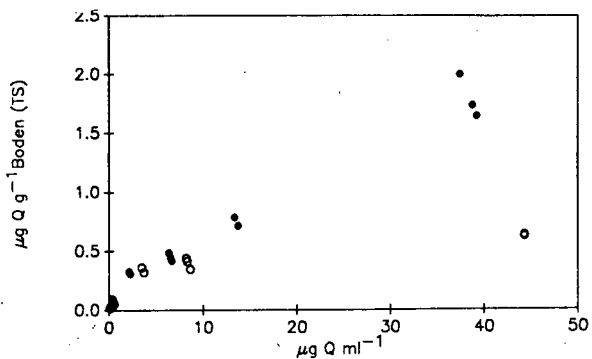
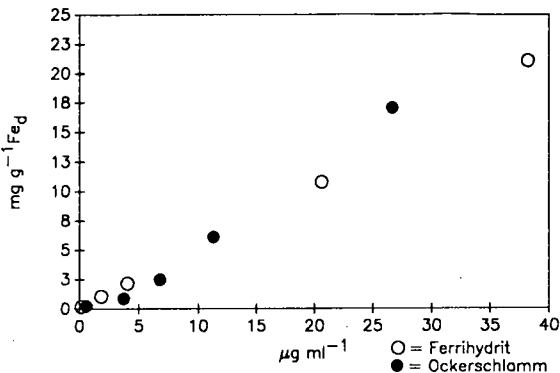


Abb. 3: Sorption an Bodenmaterial

○ = Oberwarmersteinach  
● = Hohe Matzen

Die beiden untersuchten Bodenproben zeigten trotz ähnlicher Eisengehalte (OWSt:  $Fe_o = 9.16$  ppm,  $Fe_d = 10.60$  ppm,  $Fe_o/Fe_d = 0.86$ ; HM:  $Fe_o = 10.72$  ppm,  $Fe_d = 11.10$  ppm,  $Fe_o/Fe_d = 0.96$ ) stark abweichendes Sorptionsverhalten. Bei der Probe OWSt wurde ein Sättigungswert von  $0.63 \mu\text{g g}^{-1}$  TS nicht überschritten und die Isotherme wies einen deutlichen Sättigungsverlauf auf. Bei der Probe des Standortes HM konnte im gleichen Konzentrationsbereich kein Anzeichen für Sättigung beobachtet werden. Der Grund für dieses unterschiedliche Verhalten kann zum einen im höheren Gehalt an organischem Kohlenstoff des Standortes HM liegen (3.6 % gegenüber 1.5 % OWSt), zum anderen differenziert der Summenparameter  $Fe_o$  nicht zwischen schwach kristallisierten Oxiden und an organische Substanz komplexiertem Eisen, das als Metallbrücke bei der Bindung fungieren kann (Abb. 3).

Ockerschlämme kann in Dränanlagen und Vorflutern unter bestimmten Voraussetzungen (Perkolation des Bodenwassers durch saures, eisenreiches Substrat) in großen Mengen abgelagert werden. Bisher wurden nur die damit verbundenen physikalischen Probleme betrachtet (Blümel, 1980). Aufgrund seiner chemischen Zusammensetzung (er besteht nahezu rein aus schwach kristallisierten Eisenoxiden und organischer Substanz (Süsser und Schwertmann, 1983)) ist eine hohe Sorptionskapazität für anorganische und organische Ionen zu erwarten.



**Abb. 4:** Sorption an Ockerschlämme

Im Laborversuch mit ungetrocknetem Material sorbierte der Ockerschlämme bezogen auf die Trockensubstanz etwa zwei Drittel der Menge an Quinmerac, die an synthetischen Ferrihydrit gebunden wurde ( $400 \mu\text{g g}^{-1}$  TS Ocker,  $600 \mu\text{g g}^{-1}$  Oxid). Bezogen auf den Eisengehalt sorbierte Ockerschlämme in demselben Ausmaß wie Ferrihydrit (Abb. 4). Für Quinmerac unter Feldbedingungen ist die Sorption an Ockerschlämme (bezogen auf Eisen) jedoch trotzdem nicht von Bedeutung, da der Ocker sehr stark auf pH-Werte um 6 pufferte. In diesem pH-Bereich war keine Sorption nachzuweisen.

## Schlußfolgerungen

Die Sorptionskapazität der auskristallisierten Oxide (Goethit und Hämatit) ist gering. Die Gehalte an schlecht kristallisierten Eisenoxiden (u.a. Ferrihydrit) in Ackerböden sind zu niedrig, um für die Sorption von Bedeutung zu sein. Eisenoxide bilden daher keine Senke für Quinmerac in landwirtschaftlich genutzten Böden. Nur die organische Substanz der Oberböden stellt einen maßgeblichen Sorbenten für Quinmerac dar. Die Bedeutung von Dränockern als Sorbent für organische Umweltchemikalien in landwirtschaftlich genutzten Gebieten bedarf weiterer Untersuchungen.

## Danksagung

Wir danken der Fa. BASF-Limburgerhof für die finanzielle Unterstützung der Arbeiten. W. Schaaf und M. Kaupenjohann stellten die bodenchemischen Kenndaten der Bodenproben zur Verfügung. Wir danken G. Badewitz für die Unterstützung bei den Laborarbeiten.

## Literatur

- Agustoni-Phan, N. (1978): Adsorption of herbicides on iron oxides. Diss. ETH 6266, Swiss Federal Institute of Technology, Zürich
- Blümel, F. (1980): Untersuchungen über die Dränrohrverockerung und ihre Bekämpfung in Österreich. Mitt. aus d. Bundesanst. f. Kulturtechnik u. Bodenwasserhaushalt 27, Petzenkirchen
- Bowden, J.W.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. (1980): Adsorption and charging phenomena in variable charge soils. In: Theng, B.K.G. (ed): Soils with variable charge. Lower Hutt, New Zealand
- Deschauer, H. (1989): Untersuchungen zur Sorption eines neuen Herbizids an die Ap-Horizonte verschiedener Ackerböden und deren wasserlösliche organische Substanz. Diplomarbeit am Lehrstuhl Bodenkunde, Bayreuth, unveröffentlicht.
- Mott, C.J.B. (1981): Anion and ligand exchange. In: Greenland, D.J., Hayes, M.H.B.: The chemistry of soil processes. Wiley-Interscience Publication, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 179-219
- Schwertmann, U.; Taylor, R.M. (1989): Iron oxides. In: Soil Sci. Soc. of America: Minerals in soil environments, 2nd Edition, SSSA Book Series No 1, 379-438
- Süsser, P.; Schwertmann, U. (1983): Iron oxide mineralogy of ochreous deposits in drain pipes and ditches. Z. Kulturtechnik u. Flurber. 24, 386-395
- Watson, J.R.; Posner, A.M.; Quirk, J.P. (1973): Adsorption of the herbicide 2,4-D on goethite. J. of Soil Sci. 24(4), 503-511

**Gehalte an Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in  
Böden unterschiedlicher Belastung**

von

**Tebaay, R.H., G. Welp und G.W. Brümmers\*)**

**1. Untersuchungsziele**

Um die derzeitige Belastung von Böden in Nordrhein-Westfalen mit den teils kanzerogenen und mutagenen Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) abschätzen zu können, wurden an verschiedenen Standorten Bodenproben entnommen und nach einer Toluol/Aceton-Heißextraktion mittels HPLC auf ihre Gehalte an bis zu zehn einzelnen PAK's untersucht.

Bei der Auswahl der Standorte wurden sowohl unterschiedliche Bodennutzungsformen wie Acker, Grünland, Garten und Wald berücksichtigt als auch gezielt Bereiche mit stark variierender Immissionsituation wie Reinluft- und Ballungsgebiete, Straßenrandbereiche, Flußbauen und Kokereigelände erfaßt.

Da es im Gegensatz zu den Niederlanden zur Zeit in Deutschland weder Richt- noch Grenzwerte für PAK-Gehalte in Böden gibt, erfolgte die Bewertung der gefundenen Gehalte an Hand der Niederländischen Leitlinien zur Bodensanierung. Die in diesen Leitlinien festgelegten Referenzwerte (RW) für eine normale PAK-Grundbelastung und Prüfwerte (PW) für nähere Untersuchungen betragen für Fluoranthen 0,1 (RW) und 10 (PW) mg/kg und für Benzo(a)pyren 0,1 (RW) und 1 (PW) mg/kg.

**2. Ergebnisse**

Diese Referenz- und Prüfwerte können vor allem auf Altlaststandorten, in Klärschlämmen und Müllkomposten, in Böden von Flußniederungen, in belasteten Hausgärten und in unmittelbarer Nähe von Emittenten zum Teil um das 25- bis 70-fache des Referenzwertes überschritten werden. Die untersuchten landwirtschaftlichen Nutzflächen - Ackerland, Grünland und als einzige Probe außerhalb von NRW ein Marschboden aus unbelasteten Gebieten Schleswig-Holsteins - weisen im Gegensatz dazu keine oder nur geringfügige Überschreitungen der Referenzwerte auf (Tab. 1).

---

\*) Institut für Bodenkunde der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, Nußallee 13, 5300 Bonn 1

Tab. 1: Gehalte an Fluoranthen (FLA) und Benzo(a)pyren (BaPYR) von Bodenproben verschiedener Standorte sowie einer Müllkompostprobe (Kokerei (KOK), Müllkompost (MÜK), Siegaue (AUE), Autobahn (BAB), Gartenboden (GAR), Marschboden (MAR))

PAK	Standorte (PAK-Gehalte mg/kg)					
	KOK	MÜK	AUE	BAB	GAR	MAR
FLA	2,9-12,9	3,7	0,1 -2,3	0,3-0,8	0,03-0,8	0,04
BaPYR	1,0- 4,9	0,8	0,03-0,9	0,1-0,5	0,02-0,3	0,01

**PAK-Belastung durch den Kfz-Verkehr**

Um den Einfluß des Kfz-Verkehrs auf den PAK-Gehalt und die PAK-Verteilung in Böden genauer abschätzen zu können, wurden am Autobahnkreuz Bonn-Nord Veränderungen der PAK-Gehalte des Bodens mit zunehmender Entfernung vom Fahrbahnrand untersucht. Generell nehmen die PAK-Gehalte mit zunehmender Entfernung vom Fahrbahnrand ab (Tab. 2).

Tab. 2: Gehalte im Boden (0-2 cm Tiefe) an Fluoranthen (FLA), Benzo(a)anthracen (BaANT), Benzo(b)fluoranthen (BbFLA), Benzo(k)fluoranthen (BkFLA), Benzo(a)pyren (BaPYR) und Benzo(g,h,i)perylen (BghiPER) am Autobahnkreuz Bonn

PAK	Entfernung vom Fahrbahnrand (Gehalte in mg/kg)				
	0,1 m	0,4 m	1,0 m	3,0 m	8,0 m
FLA	0,8	0,6	0,5	0,4	0,4
BaANT	0,6	0,5	0,4	0,4	0,5
BbFLA	1,3	1,0	0,5	0,2	0,3
BkFLA	0,4	0,3	0,2	0,1	0,1
BaPYR	0,5	0,4	0,3	0,1	0,2
BghiPER	1,6	1,2	0,6	0,2	0,2

**PAK-Belastung von Auenböden**

Neben dem punktuellen oder flächenhaften Eintrag von PAK's aus der Luft in die Böden gelangen PAK's auch über Abwässer oder Oberflächenabfluß in Flüsse und können von diesen auf Überschwemmungsgebieten abgelagert werden. Um einen Überblick

über die Größenordnung der PAK-Belastung in fluviatilen Sedimentationsbereichen zu bekommen, wurden im Bereich des Rhein-Nebenflusses Sieg in der Nähe von Bonn Bodenproben in unterschiedlichen Entfernungen zum Flußufer entnommen und auf ihren Gehalt an PAK's untersucht (Tab. 3).

Tab. 3: Gehalte von Auenböden (0-10 cm) der Sieg an Fluoranthen (FLA), Benzo(a)anthracen (BaANT), Benzo(b)fluoranthen (BbFLA), Benzo(k)fluoranthen (BkFLA), Benzo(a)pyren (BaPYR) und Benzo(g,h,i)perylen (BghiPER) (FM = Flußmitte; \*) = hinter dem Deich genommene Probe)

PAK	Entfernung vom Flußufer (PAK-Gehalte in mg/kg)				
	FM	9,5 m	39 m	63,5 m	140 m*
FLA	0,5	0,7	1,0	2,3	0,1
BaANT	0,6	0,8	1,0	2,5	0,1
BbFLA	0,2	0,5	0,9	1,3	0,1
BkFLA	0,1	0,2	0,3	0,6	0,02
BaPYR	0,2	0,3	0,5	0,9	0,03
BghiPER	0,2	0,3	0,7	0,8	0,03
C <sub>org</sub> (%)	1,09	2,23	2,96	3,0	1,11

Im Gegensatz zur PAK-Verteilung in den Böden an der Bonner Stadtautobahn nehmen die PAK-Gehalte in der Siegaue bis zum Deich beträchtlich zu und überschreiten dabei deutlich die Referenzwerte des Niederländischen Bodenschutzgesetzes.

#### PAK-Belastung von Kokereistandorten

Neben den Böden, die durch PAK-Einträge aus der Luft oder durch Fließgewässer kontaminiert werden, stellen vor allem die Altlasten ein großes Gefährdungspotential dar.

Um einen Überblick über die teilweise starke Belastung von ehemaligen Industriestandorten zu bekommen, wurden Bodenproben vom Gelände einer ehemaligen Kokerei im Ruhrgebiet auf ihre Gehalte an PAK's untersucht. Sowohl für Fluoranthen als auch für Benzo(a)pyren können in 4 bzw. 6 von 12 untersuchten Horizonten erhebliche Überschreitungen des Prüfwertes von 10 mg/kg für Fluoranthen und 1 mg/kg für Benzo(a)pyren gefunden werden (Tab. 4).

Diese hohen PAK-Gehalte bis zum 5-fachen des Prüfwertes von Benzo(a)pyren sind vor allem im Hinblick auf die in unmittelbarer Nähe zum Kokereigelände wohnende Bevölkerung problematisch. Eine direkte Kontamination durch hochgradig kontami-

nierten Bodenstaub und damit orale, pulmonale oder dermale Aufnahme von PAK's durch den Menschen - hier vor allem spielende Kinder - ist nicht auszuschließen.

Tab. 4: Gehalte an Fluoranthen (FLA), Benzo(a)pyren (BaPYR) im Boden eines Kokereistandortes (jeweils angegeben für jeden Horizont bzw. jede Tiefe)

PAK	Horizonte/Tiefe in cm (PAK-Gehalte in mg/kg)					
	YAh 0-10	Y2 10-25	Y3 25-52	Y4 52-72	Y5 72-88	Y6 88-90
FLA	6,6	5,0	12,6	2,9	12,6	12,9
BaPYR	2,5	2,0	4,1	1,0	4,9	4,7
	RAhf1 90-106	RAhf2 106-113	BtSw1 113-145	BtSw2 145-173	BtSw3 173-207	Sd -242
FLA	1,4	2,1	3,4	2,5	13	8,7
BaPYR	0,2	0,3	0,5	0,4	0,6	0,4

Ebenfalls nicht ausgeschlossen ist eine Gefährdung des Grundwassers durch gelöste und damit verlagerbare PAK's.

Auf Altlaststandorten gelangen die PAK's häufig mit Begleitstoffen bzw. in Form von Gemischen wie z.B. dem auf Kokereistandorten weit verbreiteten Anthracenöl in die Böden. Bei Laborversuchen stellte sich heraus, daß die Löslichkeit und damit die ökologische Wirksamkeit der in Anthracenöl gelösten PAK's deutlich erhöht ist. So sinkt z.B. der aus Adsorptionsisothermen abgeleitete  $K_f$ -Wert für Benzo(a)pyren in Anthracenöl für Proben eines Parabraunerde-Ap fast um den Faktor 20 von 18800 auf 980 µg/kg. Damit sind PAK's, die nicht als Einzelkomponenten in Böden eingetragen werden, sondern in Form von Gemischen wie Anthracenöl z.B. über Deponien oder aufgelassene Industriestandorte in die Böden gelangen, gerade im Hinblick auf einen möglichen Austrag ins Grundwasser als besonders kritisch anzusehen.



## Dioxine und Furane in straßennahen Böden

### Baden-Württembergs

von

Unger.H.-J. und D.Prinz \*

#### 1. Einleitung

Im Rahmen des Projektes "Verkehrsbedingte Immissionen in straßennahen Böden" (UNGER u. PRINZ 1991) werden, neben den Schwermetallen, als Hauptauftrag kfz.-relevante organische Verbindungen untersucht. In diesem Beitrag werden die Ergebnisse der an Straßen bisher kaum untersuchten polychlorierten Dibenzodioxine und Dibenzofurane (PCDDs/PCDFs) aufgrund ihrer extrem toxischen Eigenschaften (UBA 1990) dargestellt.

Dieses vom Umweltministerium in Baden-Württemberg finanzierte Projekt soll erste Aussagen zur räumlichen Belastung und Tiefenverteilung der PCDDs und PCDFs in straßennahen Böden ermöglichen. Weiterhin gliedert es sich ein in die Untersuchungen an Straßenrandböden, durchgeführt von der Landesanstalt für Umweltschutz (LfU 1989), welche als Auftraggeberin fungiert.

#### 2. Material und Methoden

Nach einem zeitaufwendigen Auswahlverfahren wurden Standorte mit möglichst ähnlichen Randbedingungen (Straßen auf Dämmen ohne Randbepflanzung, Grünlandnutzung etc.) jedoch unterschiedlichem Verkehrsaufkommens beprobt (0-5cm Tiefe). An der BAB 5 zwischen Offenburg und Lahr wurden Böden in unterschiedlichen Abständen und Bodenhorizonten bis maximal 50m Entfernung und 50cm Tiefe nach PCDDs und PCDFs untersucht.

Weiterhin erfolgte eine genaue Standortkartierung und die Bestimmung relevanter Bodenparameter (pH, Corg., Bodenart, Rohdichte).

Im Institut Fresenius (Stockach) wurden 25g der homogenisierten und gefriergetrockneten Mischprobe (8 Einzelproben) mit <sup>13</sup>C-markierten PCDD-/PCDF-Standards versetzt und mit Toluol erschöpfend extrahiert. Der Rohextrakt wurde mehreren Clean-up-Schritten unterzogen, bevor die PCDDs und PCDFs mittels Gaschromatographie-Massenspektrometrie bestimmt und über die internen Standards quantifiziert wurden.

#### 3. Ergebnisse und Diskussion

Die in Toxizitätsäquivalenten (TE nach BGA/UBA 1984) bewerteten PCDD-/PCDF-Gehalte steigen bei zunehmendem durchschnittlichen Verkehrsaufkommen (15.000 bis 49.500 Kfz/d) von 3,3 auf 55,1ngTE/kg Boden in 1m Entfernung und von 0,9 auf 3,1ngTE/kg in 10m Entfernung an (Abb.1).

Die Betrachtung der toxikologisch relevanten 2,3,7,8-substituierten PCDDs (Abb.2a und 2b) zeigt von 1m bis 10m Entfernung zur Fahrbahn ein Absinken der meisten Einzelsomeren unter die Bestimmungsgrenze.

Das "Seveso"-Dioxin 2,3,7,8-Tetrachlordibenzodioxin wurde nur in 1m Entfernung mit maximal 3,7ng/kg an stark befahrenen Straßen nachgewiesen.

\* Institut für Wasserbau und Kulturtechnik der Universität Karlsruhe, Kaiserstr. 12, 7500 Karlsruhe 1

Im 1m-Bereich der Straßenböschung kommt es vor allem an der B 31a (49.500 Kfz/d) zwischen Umkirch und Freiburg mit 55,1ngTE/kg (Abb.1) zu einer hohen Überschreitung der Richtwerte (BGA/UBA 1984 und 1990) von 5ngTE/kg für eine uneingeschränkte Bodennutzung, sowie von 40ngTE/kg für eine eingeschränkte Nutzung. Kongenerenvergleiche mit PCDDs und PCDFs in Kfz.-Abgasen (HAGENMAIER et al. 1990) lassen direkt an der B 31a nicht nur Abgasemissionen als Kontaminationsquelle vermuten. Die sehr hohen TCDF- und PeCDF-Gehalte mit 1850ng/kg bzw. 837ng/kg Boden können auf Tropfverluste an Motorenölen (UBA 1986) und/oder Brand infolge eines Verkehrsunfalls (vgl. THOMPSON et al. 1990) zurückgeführt werden. Die 10m-Werte liegen z.T. deutlich unter den o.g. Richtwerten.

An der BAB 5 (42.500 Kfz/d) sinken die PCDD-/PCDF-Konzentrationen mit zunehmendem Abstand von 22,5 auf 0,6ngTE/kg in 50m Entfernung (Abb.3). Dort wird die mittlere Grundbelastung von 1,0ngTE/kg Boden für Baden-Württemberg (HAGENMAIER 1990) unterschritten. Das Minimum wurde im Unterboden in 40-50cm Tiefe direkt am Straßenrand mit 0,3ngTE/kg ermittelt. Fast sämtliche untersuchten Einzelsomeren liegen in dieser Probe unter der Bestimmungsgrenze. Gehalte mit maximal 7,8ngTE/kg im fAh-Horizont in 20-30cm Tiefe (vgl. Abb.4) lassen extrem geringe Abbauraten vermuten (vgl. FREEMAN u. SCHROY 1985, HÜTTERMANN et al. 1989, YANDERS et al. 1990).

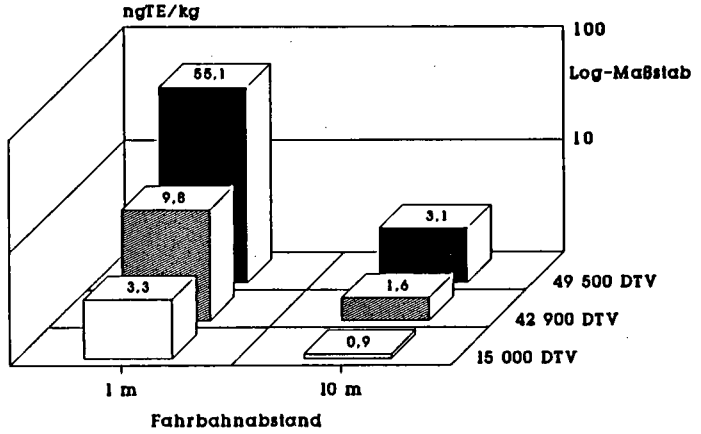
An der BAB 5 zeigen die PCDDs und PCDFs horizontabhängige Belastungsgradienten der absoluten Frachtmengen in 1qm Boden (Abb.4 u. Abb.5). Aus sagen über Verlagerung in anthropogen geprägten Bodenhorizonten sind infolge Aufschüttungen und Umlagerungen schwer zu treffen. Eine vorhandene, aber relativ geringe Verteilungstendenz kann allerdings bestätigt werden (vgl. BLUME et al. 1990). Die unterschiedlichen physikochemischen Eigenschaften der Einzelsomeren in Abhängigkeit vom Chlorierungsgrad (SHIU et al. 1988) bewirken eine sehr differenzierte Profilverteilung (UNGER u. PRINZ 1991).

Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die bisher statistisch wenig abgesicherten Werte zu untermauern.

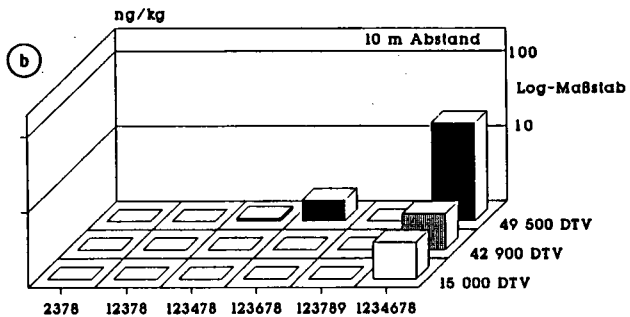
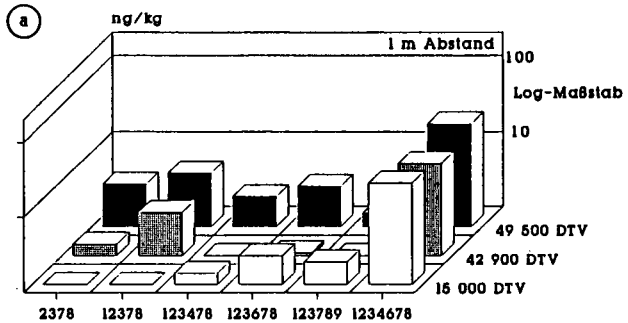
#### 4.Literatur

- Blume, H.-P. (Hrsg.) (1990): Handbuch des Bodenschutzes.- ecomed-Verlag  
 Freeman, R.A. u. J.M.Schroy (1985): Environmental Mobility of TCDD.-  
 Chemosphere, VOL.14, No.6/7:873-876
- Hägenmaier, H. (1990), Dioxin-Symposium in Karlsruhe, Jan. 1990:356-379  
 , N.Dawidowski, U.Weberruß, O.Hutzinger, K.H.Schwindt, H.Thoma,  
 U.Essers, U.Bühler u. R.Greiner: Emission of Polyhalogenated Dibenzodioxins and Dibenzofurans from Combustion-Engines.- 'Dioxin 90'  
 in Bayreuth, Organohalogen Compounds 2:329-334
- Hüttermann, A., D.Loske u. A.Malcherzyk (1989): Biologischer Abbau von Organohalogenverbindungen im Boden, Wasser und Abluft.- VDI-Berichte 745:911-926
- Landesanstalt f. Umweltschutz (LfU 1989): Dioxinbelastung von Böden durch Straßenverkehr.- Sachstandsbericht 1 der Arbeitsgruppe Bodenschutz
- Straßenbauverwaltung Baden-Württemberg (1986): Durchschnittliches Verkehrsaufkommen in Baden-Württemberg 1985.- (Karte)
- Umweltbundesamt (1986): Jahresbericht 1986  
 und Bundesgesundheitsamt (1990): Symposium und Anhörung Dioxine und Furane, Karlsruhe 15.-18. Jan. 1990, Erster Sachstandsbericht, März 1990
- Thompson, T.S., R.E.Clement, R.S.Mercer u. J.A.Tomson (1990): Formation and Emission of CDDs and CDFs from Accidental Combustion of Automobile Tires.- 'Dioxin 90' in Bayreuth, Organohalogen Compounds 3: 425-427
- Unger, H.-J. u. D.Prinz (1991): Verkehrsbedingte Immissionen in straßen-nahen Böden.- Abschlußbericht 1 20-89.06 im Auftrag der Landesanstalt f. Umweltschutz Karlsruhe, 134 S., 77 Abb., 36 Tab.
- Yanders, A.F., S.Kapila, Y.-H.Lo, R.Puri u. S.Cerlesi (1990): Persistence of Tetrachlordibenzo-p-dioxin in Soil: Times Beach Case Study.- 'Dioxin 90' in Bayreuth, Organohalogen Compounds 3: 339-342

**-Toxizitätsäquivalente (BGA/UBA)-**



**Abb. 1:** PCDDs/PCDFs in Böden an stark befahrenen Straßen (0-5cm Tiefe)



□ nicht nachweisbar; Nachweisgrenze = 1 ng/kg

**Abb. 2a und 2b:** PCDD-Isomeren in Böden an stark befahrenen Straßen im Abstand von 1m und 10m zur Fahrbahn

-Toxizitätsäquivalente (BGA/UBA)-

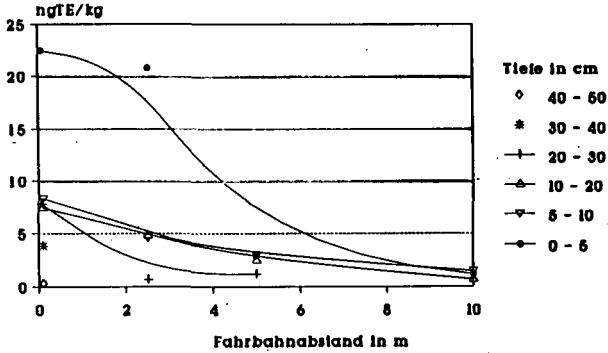


Abb.3: PCDDs/PCDFs in Böden an der BAB 5 bis 10m Abstand und 50cm Tiefe

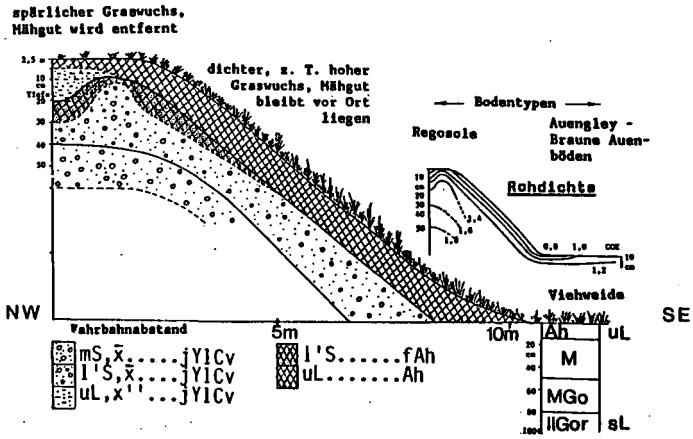


Abb.4: Anthropogen geprägte Böden einer Straßenböschung an der BAB 5

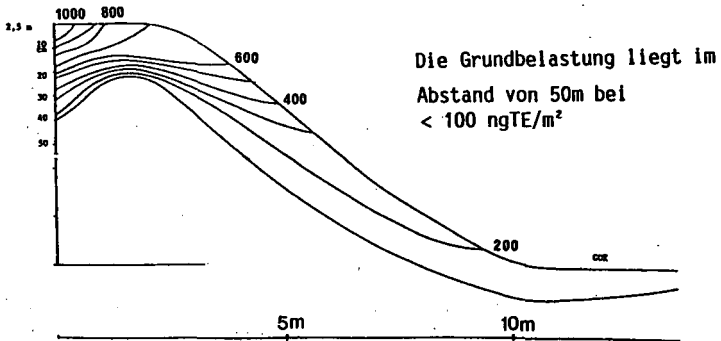


Abb.5: Absolute Frachtmengen an PCDDs/PCDFs in 1qm Boden bezogen auf ein Volumen von 0,1cbm an der BAB 5 zwischen Offenburg und Lehr (Toxizitätsäquivalente)

**Untersuchungen zum Transportverhalten von Simazin, Atrazin und Iso-Chloridazon im gesättigten Bodenbereich**

von

Heike Weil\* und Klaus Haberer\*

**1. Einleitung**

Zunehmend positive Befunde von Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmitteln (PBSM) im Grundwasser stellen auch für Wasserwerke ein ernst zunehmendes Problem dar. Der Transport von PBSM im Untergrund wird hauptsächlich von Verteilungs- und Sorptionsprozessen beeinflusst. Die Durchführung von Laborversuchen mit gesättigten Bodensäulen dient einer Gefährdungsabschätzung, um einen möglichen Eintrag von organischen Substanzen in das Trinkwasser zu bewerten, da Säulenversuche eine Aussage über Retardationsvorgänge erlauben. Die Retardierung ist als Summenparameter zu verstehen, der Konvektions-, Dispersions-, Diffusions- und Sorptionsvorgänge umfasst /1/.

**2. Methode**

**2.1. Säulenversuche**

Für die Laborversuche zur Prüfung des Transportverhaltens wurde die in Abb. 1 dargestellte Versuchsanlage verwendet

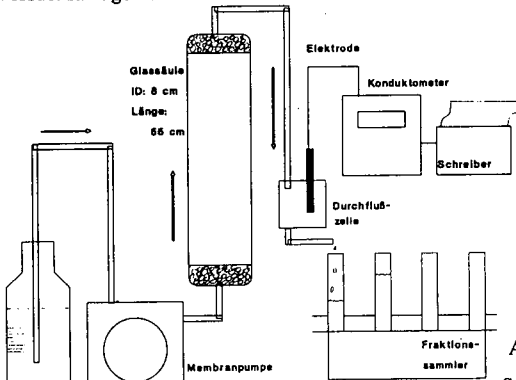


Abb. 1:

Schematische Darstellung der Versuchsanlage

Die Säulen wurden vor Zugabe der zu untersuchenden Substanzen mit Modellwasser, das in seiner Ionenzusammensetzung dem natürlich vorkommenden Infiltrat entspricht, eingefahren, um eine Konditionierung der Bodensäulen (Tab. 1) zu erreichen. Die organischen Mikroverunreinigungen wurden mit einer Eingabekonzentration von ca. 8 µg/l im Modellwasser kontinuierlich bis zu 7 Tage zudotiert. Das Eluat wurde in 120-ml-Fractionen mit einem Fraktionensammler im 6-Stunden-Takt aufgefangen. Der mittlere Durchfluß der Säule I betrug  $2.7-2.9 \cdot 10^{-7}$  m/s, die der Säule II  $2.4-2.8 \cdot 10^{-7}$  m/s.

Nach Beendigung der Zudotierung wurde mit undotiertem Modellwasser nachgespült, um die Desorption der Wirkstoffe einzuleiten. Der Versuch wurde bis zum Erreichen der Nachweisgrenze im Auslauf fortgeführt.

\* ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Söhnleinstr. 158, 6200 Wiesbaden

Tabelle 1: Charakterisierung des verwendeten Bodenmaterials

Aquifersand aus 3-4 m Tiefe unter Geländeoberkante vom Wasserwerksgelände, auf 2 mm ausgesiebt	
Sand	93.9%
Ton	2.2%
Schluff	3.9%
CaCO <sub>3</sub>	0.84%
C <sub>org</sub>	0.20%
pH CaCl <sub>2</sub>	7.4

## 2.2. Organische Mikroverunreinigungen und Tracer

Simazin und Atrazin, Pflanzenschutzmittel der Triazingruppe und Iso-Chloridazon, ein Nebenprodukt der Chloridazon-Herstellung wurden für diese Untersuchungen ausgewählt, da sie im Rhein ständig in Konzentrationen  $>0.1 \mu\text{g/l}$  nachweisbar sind /2/. Die Stoffe unterscheiden sich nur geringfügig in ihrer Polarität und zeigten eine schwache Sorptionsneigung in Batchversuchen an den Aquifersand, dagegen lagen die K-Werte für den Standardboden zwischen 1.6 - 2.1 (Tab. 2).

Die Bestimmung der organischen Mikroverunreinigungen erfolgte nach Festphasenextraktion an C18-Kartuschen und anschließender Elution mit Ethylacetat gaschromatographisch mit NP-spezifischen Detektor.

Der Tracer wurde kontinuierlich über eine Leitfähigkeitsmeßelektrode erfasst. Die Tracerstudien mit 0.02 M NaCl dienten zur Ermittlung der Fließgeschwindigkeit und zur Berechnung der Retardation.

Tab. 2: Verteilungskoeffizienten der untersuchten Mikroverunreinigungen

Substanz	Wasserlöslichkeit in mg/l	Bodensorptionskoeffizient nach OECD			
		Aquifersand		Standardboden 2.2*	
		K-Wert Anzahl	Konz.-Bereich Adsorption in %	K-Wert Anzahl	Konz.-Bereich Adsorption in %
Simazin	3.5-5	0.55 n=9	4-130 $\mu\text{g/l}$ 8%	1.63 n=8	10-330 $\mu\text{g/l}$ 40%
Atrazin	33-70	0 n=8	10-200 $\mu\text{g/l}$	1.98 n=10	5-400 $\mu\text{g/l}$ 36%
Iso-Chloridazon (Chloridazon)	400 (n)=10	0	5-500 $\mu\text{g/l}$	2.14 n=6	35-500 $\mu\text{g/l}$ 39%

\* Standardboden der LuFa Speyer, C<sub>org</sub> = 2.05%

## 2.3. Berechnung der Retardierung

Die Ausbreitung der organischen Mikroverunreinigungen wurde als Retardierungsfaktor  $R_d$  unter Zuhilfenahme einer mittleren Abstandsgeschwindigkeit  $v$  berechnet. Zur Angabe des Retardierungsfaktors  $R_d$  mußte der Zeitpunkt bestimmt werden, bei dem eine bestimmte Menge der Substanz über die Säule gelaufen war, im Vergleich zu der Zeit die ein prozentual vergleichbare Tracermenge dazu benötigte.

$R_d = v_a/v_0$	$t_{50}$ = Zeitpunkt von 50% Substanzdurchgang (Tracer od. Substanz) [s] für Atrazin $t_{20}$
$v_a = Z/t_{50}$	$Z$ = Länge der Sedimentprobe [m]
	$v_a$ = Abstandsgeschwindigkeit (Tracer) [m/s]
	$v_0$ = Abstandsgeschwindigkeit (Substanz) [m/s]

### 3. Ergebnisse

Die Wiederfindungsraten lagen zwischen 70 - 120 % und wurden aus der Summe der Mikroverunreinigungen im Auslauf berechnet (Tab. 3). Damit können größere Abbauverluste und irreversible Adsorptionen ausgeschlossen werden.

Für die Auswertung der Durchgangskurven wurde das Verhältnis der Konzentration in der Probenfraktion zu der Eingabekonzentration ( $C/C_0$ ) gegen die Zeit aufgetragen (Abb. 2). Die Parallelversuche zeigten eine gute Übereinstimmung in dem Kurvenverlauf. Lediglich im Simazin und Iso-Chloridazon-Säulenversuch kam es, bedingt durch Schwankungen der Förderleistung der Membranpumpe zu Zeitverschiebungen.

Für die erhaltenenen Ausbreitung in Laborsäulen mit einem schwach sorptiven Aquifersand unter gesättigten Bedingungen konnten Retardationsfaktoren (Tab. 3) in der Reihenfolgen Simazin < Atrazin < Iso-Chloridazon berechnet werden. Damit stehen die Ergebnisse in gutem Zusammenhang zu den aus Schüttelversuchen (durchgeführt nach der OECD Richtlinie Adsorption/Desorption /3/) mit humushaltigem Standardboden ermittelten  $K_f$ -Werten, die für die Adsorption dieselbe Rangfolge ergab (s. Tab. 2).

Die Laborsäulenversuche bieten daher eine gute Möglichkeit, Untersuchungen über das Verhalten von wasserwerksrelevanten Stoffen an sorptionsschwachen und damit für Schüttelversuche ungeeigneten Böden vorzunehmen.

Tab. 3: Bilanzierung der Gehalte zum Versuchsende in Prozent der Ausgangskonzentration

Substanz	Atrazin		Simazin		Iso-Chloridazon	
Eingabekonzentration ( $\mu\text{g/l}$ )	8.64		7.20		8.85	
Dotierungsdauer (h)	172		120		92	
Versuchsdauer (h)	550		350		550	
Säule	I	II	I	II	I	II
Ausgangskonzentration ( $\mu\text{g}$ )	30.2	29.8	11.6	10.9	9.9	11.7
Wiederfindung ( $\mu\text{g}$ )	30.2	29.8	11.6	10.9	9.9	11.7
Wiederfindung (%)	118.0	118.1	82.7	84.9	69.7	98.9
Retardierungsfaktor	1.45	1.52	1.23		1.74	

Für die technische Unterstützung von Herrn Weber und die finanzielle Förderung durch die LAWA über das KfW möchten wir uns bedanken.

Literatur

- /1/ Pestemer, W.; Nordmeyer, H.: Modelluntersuchungen mit ausgewählten Pflanzenschutzmitteln im Boden und Grundwasser im Hinblick auf die Trinkwasserschutzproblematik, Forschungsbericht 102-0223/06, Berlin: Umweltbundesamt, 1989.
- /2/ mündliche Mitteilung Dr. Karrenbrock, Stadtwerke Wiesbaden 1990.
- /3/ OECD Guidelines for testing of chemicals, Guideline 106: Adsorption/Desorption, Paris: Organization for Economic Cooperation and Development, 1981.

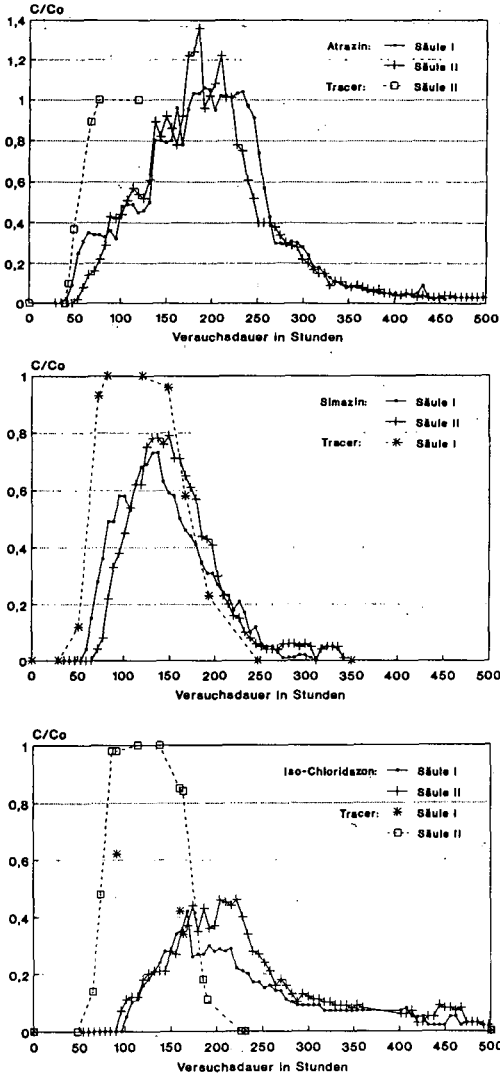


Abb. 2: Durchbruchskurven der untersuchten Substanzen und des Tracers bezogen auf die relative Konzentration



## **Das Verhalten einiger PBSM im ungesättigten Bereich eines Auen-Rigosols**

von

U. Zucha<sup>1</sup>, U. Böttcher-Leuschner, T. Heck und K. Haberer

### **Einleitung**

In den letzten Jahren wurden wiederholt Pflanzenbehandlungs- und Schädlingsbekämpfungsmittel (PBSM) im Grundwasser nachgewiesen. Entscheidend für die Menge an PBSM, die in das Grundwasser gelangen können, ist das Verhalten der Pestizide bei der Passage durch die ungesättigte Bodenzone. Dieses Verhalten wird hauptsächlich bestimmt durch den abiotischen und biotischen Abbau, sowie durch die Sorptionseigenschaften von Wirkstoff und Boden. Auch andere Faktoren wie z.B. Niederschlagsmenge, Bodenart und -gefüge, Humusgehalt des Bodens, Grundwasserflurabstand und Temperatur haben in diesem Zusammenhang große Bedeutung. Im Rahmen eines Verbundprojektes des BMFT (02 WT 89137) wurde das Verhalten des Herbizides Terbutylazin, des Fungizides Penconazol und des Insektizides Parathion-ethyl im ungesättigten Bereich eines grundwasserfernen Auen-Rigosols untersucht. Die Untersuchungen wurden an ungestört entnommenen, natürlich gelagerten Bodensäulen durchgeführt.

### **Standortbeschreibung**

Die Bodensäulen, wie auch der Boden für die Schüttelversuche, wurden einem eben gelegenen Weinbaustandort im Rheintal, südöstlich von Guntersblum, entnommen. Das Gelände, auf dem seit Generationen Weinbau betrieben wird, ist letztmalig 1975 bis in eine Tiefe von 70 cm tiefgepflügt und mit neuen Rebstöcken bepflanzt worden. Die Begrünung zwischen den Reihen wird mehrmals jährlich untergemulcht. Die Grundwasserflurabstände liegen zwischen 3,5 m und 6 m. Der unterhalb des Rigolhorizontes liegende C-Horizont aus kalkhaltigem Sand wird von einzelnen geringmächtigen Kalk-Schlufflinsen durchzogen. Die für die Versuche verwendeten obersten 25 cm des Bodens (R(Ap)-Horizont) weisen die in Tabelle 1 gezeigten Parameter auf [1]:

**Tabelle 1:** org. C (OC) 0,74 %, CaCO<sub>3</sub> 3,21 %, pH-Wert 7,4 (CaCl<sub>2</sub>), KAK 9,9 (meq/100 g), Gesamtporenvolumen 44,3 %, Ton 9 %, Schluff 17,5 %, Sand 73,5 %, Skelettanteil < 0,1 %

### **Aufbau der Säulenversuche**

Als Säulentyp wurde die 'gestochene' Säule verwendet, um möglichst ungestörte, natürlich gelagerte 'Monolithe' zu erhalten. Die Beregnung der Säulen im Versuchsaufbau erfolgte quasi-kontinuierlich, durch jeweils acht Kanülen von einer Schlauchpumpe mit Kieler Regenwasser nach Scholtis versorgt. Die Säulenoberfläche wurde zur besseren Verteilung des Beregnungswassers mit ca. 3 cm gereinigtem Grobsand überschichtet. Die Applikation der vom Hersteller als maximal empfohlenen Aufwandmenge der PBSM und des konventionellen Tracers Kaliumchlorid erfolgte, indem die Chemikalien auf einmal in die untersten 2 mm der Grobsandschicht gemischt wurden. In der Tabelle 2 sind die wichtigsten Daten der Säulenversuche aufgeführt.

**Tabelle 2 :** Säulenhöhe 35 cm, Säulendurchmesser 20 cm, Säulenmaterial V 4 A-Stahl, Höhe der Bodensäule 26 cm

Beregnungswasser: Kieler Regenwasser nach Scholtis

Beregnungsmenge: Säule A: 3,78 mm/d, Säule B: 3,99 mm/d (Beregnungszeit jeweils 4 x 7 min/d), Säule C: 1,80 mm/d (2 x 7 min/d)

<sup>1</sup> ESWE-Institut für Wasserforschung und Wassertechnologie GmbH, Söhnleinstraße 158, 6200 Wiesbaden

Durchbruchkurven der Säulen A, B und C

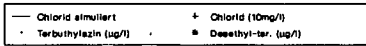


Bild 1: Säule A (3,78 mm/d Beregnung)

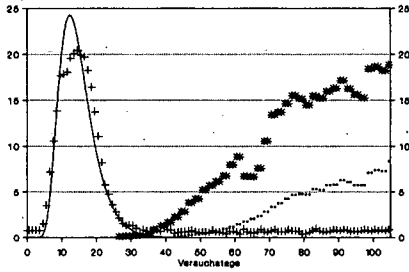


Bild 2: Säule B (3,99 mm/d Beregnung)

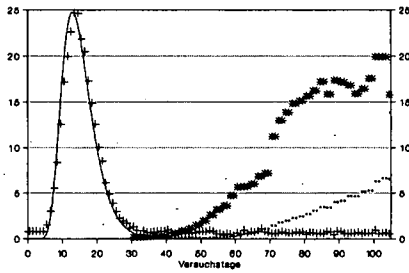
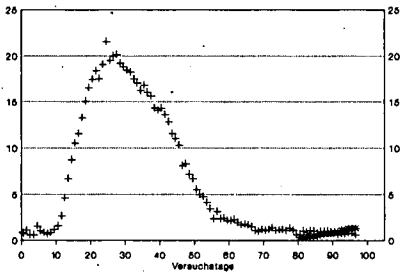


Bild 3: Säule C (1,80 mm/d Beregnung)



Verteilung der PBSM über die Tiefe der Säulen A, B und C

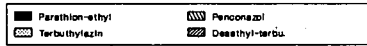


Bild 4: Säule A (105 Tage nach der Applikation)

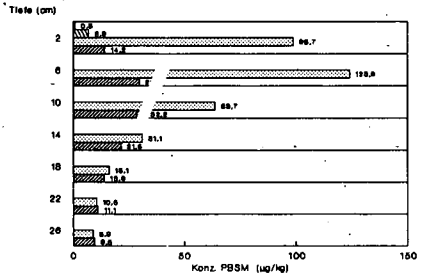


Bild 5: Säule B (105 Tage nach der Applikation)

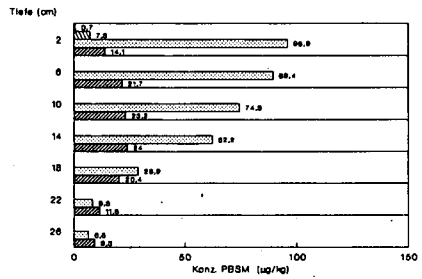
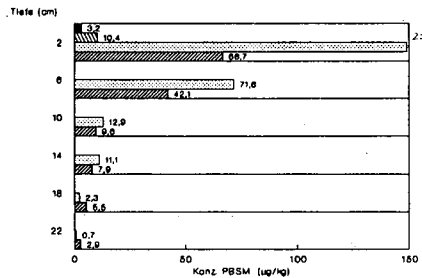


Bild 6: Säule C (97 Tage nach der Applikation)



Applizierte Chemikalien: Kaliumchlorid 745,6 mg/Säule, Parathion-ethyl 0,628 mg/Säule = 0,2 kg/ha = 0,4 kg E 605/ha, Penconazol 0,095 mg/Säule = 0,03 kg/ha = 0,3 kg Topas/ha, Terbuthylazin 3,06 mg/Säule = 0,974 kg/ha

Randbedingungen: Temperatur 13° C  $\pm$  2° C, Angelegter Unterdruck 32 hPa

Meßgrößen: Matrixpotentiale in 10 cm und 20 cm Tiefe, Perkolatmenge, Konzentration von Chlorid und PBSM, Leitfähigkeit

### Ergebnisse der Säulenversuche

Nach einer Einlaufphase von 31 Tagen wurde der Cocktail aus Kaliumchlorid, Parathion-ethyl (als E 605), Penconazol (als Topas) und Terbuthylazin auf die Bodenoberfläche aufgetragen. Die Bilder 1, 2 und 3 zeigen die Konzentrationen der Chemikalien im Auslauf der Säulen. Die Durchgangskurven des Chlorids in Säule A und B, die nahezu die gleiche Beregnungsrate hatten, zeigen einen fast identischen Verlauf mit geringem Tailing.

Von den applizierten PBSM konnten nur Terbuthylazin und dessen Metabolit Desethyl-terbuthylazin im Perkolat nachgewiesen werden, wobei zu beachten ist, daß das Desethyl-terbuthylazin ausschließlich aus dem aufgetragenen Terbuthylazin entstanden ist. Die geringe Sorption des Metaboliten, die sich auch in den Schüttelversuchen zeigte, ist der Grund dafür, daß Desethyl-terbuthylazin nicht nur früher, sondern auch in größeren Mengen durchbricht als das ursprünglich aufgetragene Terbuthylazin. Bei Säule C konnte nur der Metabolit nachgewiesen werden.

Die in Bild 4, 5 und 6 dargestellten Verteilungen der PBSM in den Säulen stimmen mit den anderen Untersuchungen vollkommen überein: Sowohl Parathion-ethyl, als auch Penconazol verblieben in den obersten 4 cm des Bodens und erwiesen sich somit als wenig mobil. Im Gegensatz dazu, auch wegen der praxisüblichen höheren Aufwendungen, ließ sich das Terbuthylazin und dessen Metabolit Desethyl-terbuthylazin in allen Bodenschichten nachweisen, wobei der Metabolit aufgrund seiner höheren Mobilität in den unteren Schichten überwiegt. Auffallend ist auch, daß in der Säule C, deren niedrigere Beregnungsrate etwa bei der Jahresdurchschnittsmenge des Standortes lag, eine wesentlich geringere Verlagerung stattgefunden hat.

### Mengenbilanz

Die in Bild 7 dargestellten Wiederfindungsraten zeigen, daß von dem Parathion-ethyl in jeder Säule weniger als 2,5% wiedergefunden werden konnten. Dies bedeutet, da Verdampfung bzw. oberflächlicher Abtrag ausgeschlossen wurden, daß 97,5% der applizierten Menge abgebaut wurden. Mit der Annahme, daß dieser Abbau einer Reaktion erster Ordnung entspricht, beträgt die Halbwertszeit des Insektizids in diesem Boden 18 Tage. Das Penconazol wurde in den Säulen A und B zu ca. 17% (Halbwertszeit 40 Tage), in der Säule C jedoch noch zu 29% (Halbwertszeit 54 Tage) wiedergefunden. Durch die geringere Beregnung der Säule C wird der Abbau des Fungizides verlangsamt. Auch beim Terbuthylazin ist dieser Effekt zu beobachten, so beträgt die Wiederfindungsrate in Säule C 34% (Halbwertszeit 62 Tage), in den beiden anderen Säulen jedoch nur 26% (Halbwertszeit 55 Tage). Die Menge an Metabolit (in Bild 11 schraffiert) ist jedoch in allen Säulen mit ca 13% nahezu gleich. Erstellt man eine Gesamtbilanz des Terbuthylazin unter Einschließung des Metaboliten, so erhält man Halbwertszeiten von 79 bzw. 87 Tagen.

### Schüttelversuche

Zur Erfassung des Sorptionsverhaltens der PBSM und des Metaboliten Desethyl-terbuthylazin wurden Schüttelversuche entsprechend der OECD-Richtlinien 106 [2] mit den drei obersten Bodenhorizonten des Standortes Guntersblum durchgeführt. Aus den daraus resultierenden Freundlich-Isothermen konnten die in Bild 8 dargestellten Sorptionskoeffizienten errechnet werden. Da die Größe dieser Koeffizienten als Maß für die Sorptionsfähigkeit angesehen werden kann ergibt sich unabhängig vom Bodenmaterial für die Sorptionsfähigkeit der Wirkstoffe folgende Reihe:

Bild 7 :

Wiederfindung der applizierten Chemikalien in den Säulen A, B und C

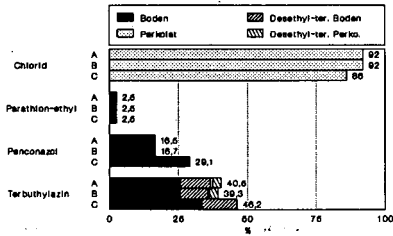
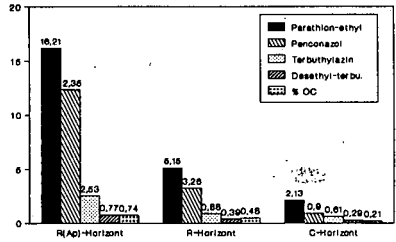


Bild 8 :

Gleichgewichtssorptionskoeffizienten (errechnet aus Freundlich-Isothermen)



Parathion-ethyl > Penconazol > Terbutylazin > Desethyl-terbutylazin. Auch die Abhängigkeit der Adsorption vom Gehalt des Bodens an organischem Kohlenstoff (OC) ist offensichtlich (Bild 8).

**Zusammenfassung**

Um das Verhalten von Parathion-ethyl, Penconazol und Terbutylazin in der ungesättigten Bodenzone aufzuklären, wurden Schüttel- und Säulenversuche durchgeführt. Bei den Säulenversuchen wurden die Konzentrationen der PBSM im Perkolat (Bild 1,2,3) und in einzelnen Bodenschichten gemessen (Bild 4,5,6). Da Mobilität, Abbauverhalten und ausgebrachte Menge entscheidende Faktoren für die mögliche Verlagerung eines Pestizids in das Grundwasser sind, kann für die untersuchten Wirkstoffe aufgrund der erhaltenen Daten die folgende Reihenfolge für eine mögliche Grundwassergefährdung aufgestellt werden:

Parathion-ethyl < Penconazol << Terbutylazin.

Da das Parathion-ethyl wenig mobil ist, schnell abgebaut wird und nur in mittleren Konzentrationen Anwendung findet, kann es durch die Bodenpassage kaum in das Grundwasser gelangen.

Auch das Penconazol ist als wenig grundwassergefährdend einzustufen, denn die mittlere Abbaurate des Wirkstoffes wird durch die geringe Anwendungskonzentration (30 g/ha) und die geringe Mobilität kompensiert.

Beim Terbutylazin hingegen kann man davon ausgehen, daß es das Grundwasser in starkem Maße gefährdet. Es wird als Herbizid in hohen Konzentrationen (1 kg/ha) angewendet und wird weder schnell abgebaut, noch stark sorbiert. Ferner ist zu beachten, daß der Metabolit des Terbutylazins noch mobiler ist und demzufolge noch schneller in die tieferen Bodenschichten verlagert wird. Dort kommt dann erschwerend hinzu, daß die Sorptionsfähigkeit des Bodens (siehe Bild 8) und der biotische Abbau geringer werden, sodaß die Verlagerung beschleunigt wird.

**Literatur**

- [1] Die Bestimmung der Bodenparameter wurde von Herrn Dr. J. Utermann, TÜV Hannover, durchgeführt
- [2] OECD: OECD-Guidline (106) for testing chemicals: "Adsorption/Desorption"
- [3] Die Simulationen wurden von Frau Dipl.-Ing. S. Pekrun, Institut Fresenius, durchgeführt