

DE 98 G 5341
DE 98 G 5300 -
DE 98 G 5304

MASTER

Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen

Beiträge der HGF - Vortragsveranstaltung
18. - 19. November 1997

U. Dörfler, S. Schulte - Hostede
(Herausgeber)

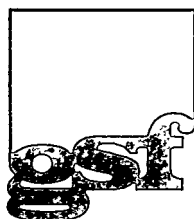
Institut für Ökologische Chemie

GSF-Bericht 23/97

RECEIVED

APR 08 1998

OSTI



GSF - Forschungszentrum
für Umwelt und Gesundheit

DISTRIBUTION OF THIS DOCUMENT IS UNLIMITED
FOREIGN SALES PROHIBITED
AL

Herausgeber:

**GSF - Forschungszentrum
für Umwelt und Gesundheit, GmbH**

Ingolstädter Landstraße 1
D-85764 Neuherberg

Telefon 089/3187 - 0
Telefax 089/3187 - 3372

Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)

© GSF-Forschungszentrum, 1997

ISSN 0721 - 1694

Gedruckt auf umweltfreundlichem, chlorfrei gebleichtem Papier

DISCLAIMER

Portions of this document may be illegible in electronic image products. Images are produced from the best available original document.



DE010925076

Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen

Beiträge der HGF - Vortragsveranstaltung
18. - 19. November 1997

U. Dörfler, S. Schulte - Hostede
(Herausgeber)

Inhalt

Einträge von polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und ihre Verlagerung im Boden

H.W. Dürbeck, R. Niehaus, U. Müller, I. Büker

Forschungszentrum Jülich, GmbH

11 ✓

Bestimmung der Einträge von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH's) an den Standorten Scheyern und Kirchheim bei München

A. Krainz, M. Wiedenmann, J. Maguhn

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

19 ✓

Simulation der Ausbreitung und Deposition von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen für eine Winterperiode in Baden-Württemberg

K. Nester

Forschungszentrum Karlsruhe

17 ✓

Akkumulation, Transformation und Transport von s-Triazinen und PAK im Boden

I. Scheunert

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

22

Physikochemische Wechselwirkungen von s-Triazinen mit nativen und hydrophobierten Bodenbestandteilen

U. Herwig, E. Klumpp, H.-D. Narres

Forschungszentrum Jülich, GmbH

28

Wechselwirkungen ausgewählter Umweltchemikalien mit Huminstoffen

D. Freitag, Ph. Schmitt, N. Hertkorn, P. Moza, R. Simon, A. Dankward

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

TUM Weihenstephan

33

Quantitative und qualitative Untersuchungen zur Aufklärung der Genese nicht extrahierbarer Rückstände in Böden

U. Wanner, P. Burauel, F. Führ, A. Waïs

Forschungszentrum Jülich, GmbH

RCC Umweltchemie AG, Itingen/BL, Schweiz

41

Rückstandsverhalten und Bioverfügbarkeit von ausgewählten organischen Chemikalien in Langzeit-Lysimeteruntersuchungen

P. Burauel, F. Führ

Forschungszentrum Jülich, GmbH

48

Umsatz und Verlagerung eines Pflanzenschutzmittels in Abhängigkeit vom gelösten organischen Kohlenstoff im Boden

Th. Pütz, St. Brandt, H. Printz, F. Führ

Forschungszentrum Jülich, GmbH

52

Über den Einfluss von Tensiden und lipophilen Substraten auf die Bioverfügbarkeit von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

C.J. von Soeder, M. Kleespies, Eschner, C., L. Webb, J. Groeneweg

Forschungszentrum Jülich, GmbH

56 ✓

Erfassung von ökotoxischen Wirkungen auf Bodenökosysteme

A. Hartmann, J.C. Munch

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 61

Intraspezies-Diversität von Indikatorbakterien als Kriterium für die Belastung von Böden

M. Schlöter, A. Hartmann, J.C. Munch

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 65

Phospholipid-Fettsäuremuster der Bodenmikroflora als Belastungsindikator

K. Mölter, A. Hartmann

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 71

Möglichkeiten und Grenzen zur Modellierung von Pestizidbelastungen im Boden

U. Franko, E. Schulz

UFZ Leipzig-Halle 76

Modellierung von Stofftransportvorgängen im Feldmaßstab

H. Vereecken, M. Dust

Forschungszentrum Jülich, GmbH 81

Szenarioberechnungen zum Transport von Terbutylazin im Boden

H. Behrendt, J. Altschuh

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 86

Bewertung von Bodenbelastungen, ein strategisches Konzept

R. Brüggemann, C. Steinberg, H. Behrendt, R. Lasser

Forschungsverbund Berlin

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 91

Quantitative Expositionsabschätzung - Ansätze zur Gefährdungsabschätzung bei kontaminierten Böden

S. Schulte-Hostede

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 100

Human-Biomonitoring am Beispiel einer Schwermetalllast

M. Elison, S. Schulte-Hostede

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg 105 ✓

Einträge von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAH) und ihre Verlagerung im Boden

H.W. Dürbeck^{*)}, R. Niehaus, U. Müller, I. Büker
 Institut für Angewandte Physikalische Chemie (ICG-7)
 Forschungszentrum Jülich, GmbH



Einleitung

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAH) haben in den vergangenen Jahren auf Grund ihrer möglichen Kanzerogenität oder Mutagenität einiger Verbindungen und/oder ihrer Metabolite bei der Diskussion von Luft- und Bodenqualitätskriterien erhebliche Bedeutung erlangt [Jacob et al., 1984; Pyysalo et al., 1987]. PAH entstehen bei allen unvollständigen Verbrennungsprozessen fossiler Energieträger (kohlenstoffhaltige Materialien) und sind deshalb unerwünschte Emittenten bei vielen industriellen Prozessen, im Straßen- und Luftverkehr, in Kraftwerken sowie insbesondere bei allen konventionellen Heizungsanlagen (Holz, Kohle, Öl, Gas). Infolge dieser Genese und der Verbreitung über atmosphärischen Nah- und Ferntransport sind PAH - allerdings in unterschiedlichen Konzentrationen - ubiquitär anzutreffen [Bjørseth und Ramdahl, 1985] und daher auch wesentliche Ursache für die Belastung der Boden- und Pflanzendecke sowie der limnischen und marinen Ökosysteme.

Ursprüngliche Zielsetzung

Zur Abschätzung ihres Gefährdungspotentials im terrestrischen Bereich sind daher Untersuchungen über ihre Immissionskonzentrationen und die Deposition auf Böden und Pflanzen sowie über ihre Verlagerung im Boden von essentieller Bedeutung. Die Bearbeitung dieser Thematik erfolgte im Teilbereich I "Eintragsanalyse" des AGF-Programms "Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen" mit folgenden Einzelbeiträgen :

1. Integrierende Langzeitmessung von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen in bodennaher Luft, (FZJ)
2. Bestimmung der PAH-Immissionskonzentrationen am Versuchsgut Scheyern sowie an der östlichen Autobahnumgehung von München (A 99) bei Kirchheim, (GSF)
3. Untersuchungen zum Eintrag von PAH über den Luftpfad und Einbeziehung der Daten in Stoffkreisläufe im Mitteldeutschen Trockengebiet (Bad Lauchstädt), (UFZ)
4. Simulation der PAH-Konzentration und -Deposition in Südwestdeutschland, (FZK)

(Bj. / SR)

Erreichte Ziele und Ergebnisse

Immissionsmessungen

Auf der Basis kontinuierlicher Beprobungen an den Standorten Jülich (seit 1992), Scheyern und Bad Lauchstädt (seit 1995/1996) sowie Kirchheim (seit Ende 1996) liegen umfangreiche

^{*)} Unter Mitarbeit von J. Maguhn et al. (GSF), E. Schulz et al. (UFZ) und K. Nester (FZK)

Datensätze über die PAH-Immissionskonzentrationen (vorwiegend 4 bis 7-Ringsysteme) an diesen Probenahmestellen vor, die bzgl. ihrer Präzision und Richtigkeit im Rahmen eines Ringversuchs zwischen FZJ, GSF und UFZ an realen Luftproben validiert wurden. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Sowohl an der Meßstelle Jülich wie auch in Scheyern und Bad Lauchstädt zeigen sich die für alle PAH charakteristischen Jahresgänge mit einem Maximum im Winter und einem Minimum im Sommer. Hierbei liegen die typischen Gesamt-PAH-Immissionskonzentrationen im Sommer (z.B. 1996) bei etwa 4 - 5 ng/m³ und einem um den Faktor 3 bis 5 (Jülich) bzw. etwa 10fach (Scheyern, Kirchheim, Bad Lauchstädt) erhöhten Wert im Winter, der eindeutig auf die Heizperiode zurückzuführen ist. Hierdurch und durch die Einflüsse entfernter Emittenten werden die verkehrsbedingten Emissionen weitgehend überlagert und treten damit in den Hintergrund. Weiterhin ergibt sich am Standort Jülich von 1992 bis 1997 eine Abnahme der Immissionskonzentration um etwa 50 - 70 %, die aber im wesentlichen während des Zeitraums 1992/1993 stattgefunden hat und möglicherweise mit dem vollständigen Umbau der Abluftanlage eines in 15 km Entfernung liegenden 2000 MW-Kohlekraftwerks in Zusammenhang gebracht werden kann. Seit 1993 ist aber immer noch ein leichter, aber stetiger und signifikanter Rückgang der PAH-Belastung zu erkennen (vgl. Abb. 1). Hierbei hat sich das Profil - d.h. das Konzentrationsverhältnis der einzelnen PAH zueinander - nur unwesentlich verändert, so daß unter Berücksichtigung des atmosphärischen Ferntransports von mehr oder weniger konstanten aber diffusen Emittentenquellen ausgegangen werden muß. Einzelheiten zur Abhängigkeit der Immissionsbelastung von lokalspezifischen meteorologischen Parametern (Windstärke und -richtung, Lufttemperatur) sowie von der Emissionssituation werden im Beitrag der GSF von J. Maguhn et al. erläutert.

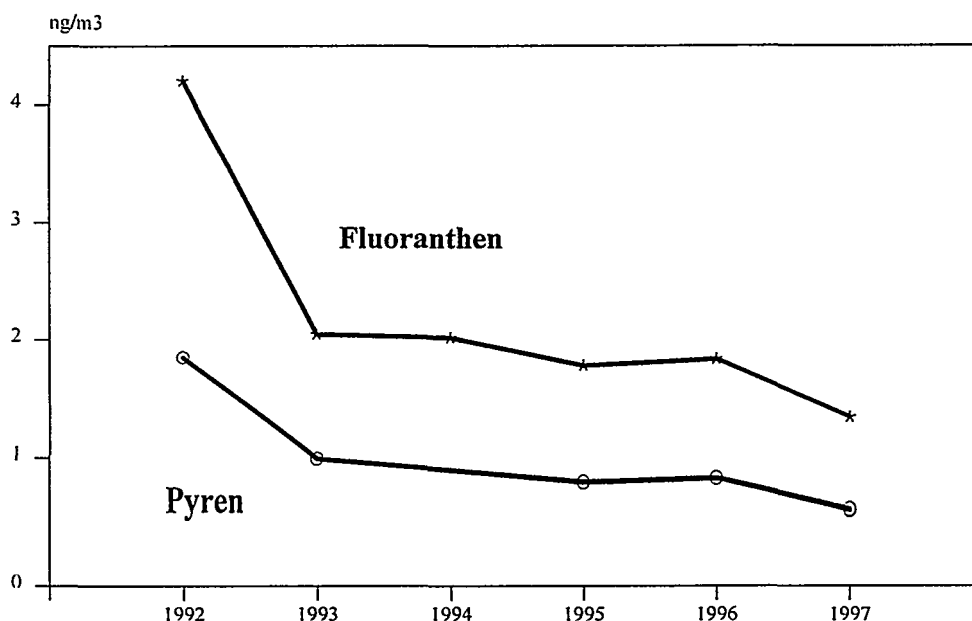


Abb. 1: Abnahme der PAH-Immissionskonzentration am Standort Jülich von 1992 bis 1997, beispielhaft dargestellt für Fluoranthen und Pyren

Deposition

Neben der Ermittlung zuverlässiger Daten über die PAH-Immissionskonzentrationen standen vor allem Entwicklungen zur Erfassung der nassen und trockenen Deposition im Vordergrund

der gemeinsamen Arbeiten. In Jülich wurde die Weiterentwicklung eines vollautomatischen Niederschlagssammlers zur Bestimmung der nassen Deposition organischer Verbindungen zu einem vorläufigen Abschluß gebracht, so daß nunmehr mit den Feldmessungen unter realen Bedingungen begonnen werden kann. In weiteren Arbeiten wurden systematische Untersuchungen über die Zusammenhänge zwischen den Immissionskonzentrationen und der PAH-Deposition auf natürliche Matrices (z.B. Fichtentriebe) begonnen. Hierbei zeigen erste Ergebnisse, daß während der Sommermonate (April bis Oktober) nur etwa ein Drittel der während eines ganzen Jahres deponierten PAH-Menge (ca. 75 mg/kg) akkumuliert wird, wobei eine deutliche Änderung des PAH-Profiles auftritt (selektive Sorption, vgl. Abb. 2). Emissionsquellen können somit nicht eindeutig identifiziert werden. Weiterhin kann diese Matrix nur größere Immissions-Unterschiede widerspiegeln und ist daher als sensibler Indikator zur Erkennung geringfügiger Veränderungen der atmosphärischen PAH-Belastung nur sehr begrenzt geeignet. Schließlich bedarf auch die Problematik der Biovariabilität sowohl von Fichtentrieben wie auch von anderen Bioindikatoren noch einer intensiven Untersuchung.

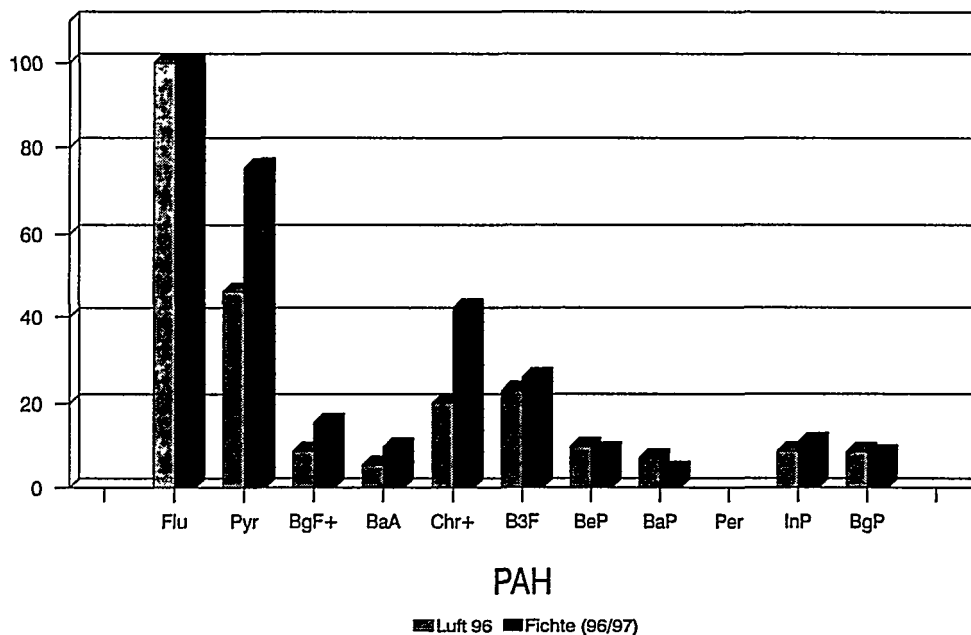


Abb. 2: Vergleich der Konzentrationsprofile einiger PAH in bodennaher Luft und in Fichtentrieben (Werte normiert auf Fluoranthen = 100)

Die vom UFZ im Ballungszentrum Halle-Leipzig-Bitterfeld durchgeführten FE-Arbeiten befaßten sich im wesentlichen mit der PAH-Deposition auf die Matrices Boden und Pflanze (vorwiegend Grünkohl). Über eine Konzentrations-Profilanalyse der PAH-Gehalte in den Medien Luft und Boden konnte gezeigt werden, daß die PAH gleichmäßig und proportional zu ihrem atmosphärischen Anteil in den Boden eingetragen werden, so daß weitere bodenspezifische Kontaminationsquellen weitgehend ausgeschlossen werden können (vgl. Abb. 3, s. auch Abschnitt "Verlagerung"). Geringfügige jahreszeitliche Unterschiede in den PAH-Profilen von Luft und Boden lassen sich möglicherweise durch die höhere Volatilisierungsrate der leichter flüchtigen PAH (Fluoranthene, Pyren, Benz[a]anthracen) während der Sommermonate erklären. Unter Berücksichtigung dieser Verluste wurde für die ländlichen Gebiete im mitteldeutschen Trockengebiet (Raum Halle/Leipzig) eine jährliche PAH-Durchschnittsdeposition im Boden von ca. 11 mg/kg · a bzw. 1,5 g/ha · a errechnet.

Beim Grünkohl ist die gasförmige bzw. partikelgebundene Deposition ausschlaggebend für die PAH-Anreicherung in den Blättern. Ein weitergehender Transport von den Blättern in die Pflanze sowie eine PAH-Aufnahme über das Wurzelsystem kann ausgeschlossen werden.

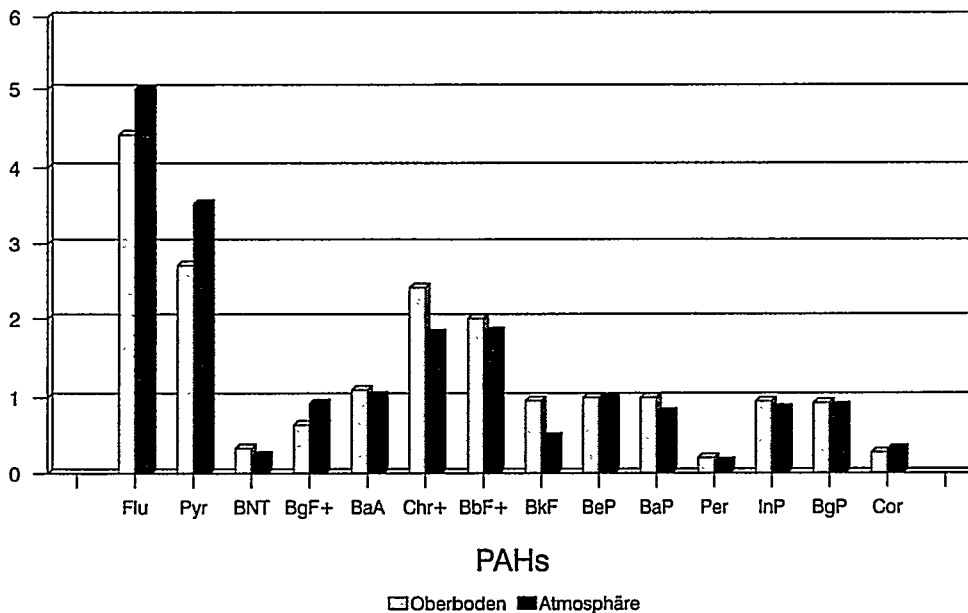


Abb. 3: Vergleich der PAH-Konzentration im Oberboden (0 - 5 cm) und in bodennahe Luft (Werte normiert auf BeP = 1)

Darüber hinaus hat das Blattalter entscheidenden Einfluß auf die Depositionsmenge. Insgesamt reagiert der Grünkohl sehr empfindlich auf Änderungen der Immissionskonzentration. Allerdings werden die Schadstoffe nicht proportional zu den Konzentrationen in der Atmosphäre aufgenommen, so daß - ebenso wie bei den Fichtentrieben - Emissionsquellen nicht eindeutig identifiziert werden können. Bei einem Expositionszeitraum von jeweils 2 Monaten bewegte sich die Gesamt-PAH-Aufnahme in Grünkohl zwischen 5 mg/kg im Sommer und 170 mg/kg im Winter. Unter Berücksichtigung des spezifischen Blattflächengewichtes ergibt sich damit für die Gesamt-PAH-Deposition ein Wert von ca. $240 \text{ mg/m}^2 \cdot \text{a}$.

Die Arbeiten der GSF konzentrierten sich neben Untersuchungen über die PAH-Anreicherung an natürlichen Biomatrizes (Giersch, Welsches Weidelgras, Wasserampfer und Alpenveilchen) vorwiegend auf die Bestimmung der trockenen Deposition auf künstliche Oberflächen (PU-Schäume, Glaswolle, Aluminiumfolie, Edelstahl und Polypropylen-Vliese. Hierbei weisen die PP-Vliese im Vergleich zu den anderen Materialien optimale Eigenschaften auf, da beispielsweise ihre Lipophilie durch Zusatz wachsähnlicher Substanzen systematisch variiert werden kann. Aus ersten Depositionsmessungen über jeweils eine Woche im Zeitraum Januar/März 1997 läßt sich für Fluoranthren am Standort Kirchheim eine mittlere Depositionsrate von ca. $50 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ errechnen, während der korrespondierende Wert für Benz[a]pyren etwa $2 \text{ ng/m}^2 \cdot \text{h}$ beträgt. Allerdings zeigen sich noch erhebliche wöchentliche Schwankungen, so daß eine belastbare Aussage erst nach Ablauf eines Jahres möglich ist.

Verlagerung im Boden

Im Abschnitt "Deposition" wurde bereits angedeutet, daß der PAH-Eintrag in Böden ohne signifikante Veränderung des Immissionsprofils in Bodennähe erfolgt. Wie Abb. 3 für eine pseudovergleyte Braunerde exemplarisch verdeutlicht, zeigt die oberste Bodenschicht (0 - 5 cm) natürlich gewachsener und ungestörter Böden ein nahezu identisches Konzentrations-Profil wie die bodennahen Luftschichten. Damit können weitere Kontaminationsquellen sowie selektive Sorptionsprozesse weitgehend ausgeschlossen werden. Die für ein urban-industrielles Gebiet typischen Konzentrationen liegen zwischen 650 mg/kg für Fluoranthen und etwa 40 mg/kg für Perylen. Eine genauere Analyse der Profile zeigt jedoch, daß die 4-Ringsysteme aufgrund ihrer niedrigeren Siedepunkte leicht erhöhte relative Konzentrationen in der Atmosphäre aufweisen, während die 5 bis 7-Ringsysteme verstärkt im Boden fixiert werden. Da diese Unterschiede im wesentlichen durch rein physikalische Prozesse (Dampfdruck, Siedepunkt) hervorgerufen werden, sind die Abweichungen relativ gering und die Übergänge zwischen den einzelnen Verbindungen fließend.

Bei der Untersuchung der tieferen Bodenschichten (bis zu 15 cm) nimmt der Anteil extrahierbarer PAH drastisch ab, wobei sich das Profil wiederum nur unwesentlich ändert. Wie Abb. 4 zu entnehmen ist, sind in der Bodenschicht von 10 bis 15 cm nur noch etwa 20 % der aus der Bodenaufgabe (0 - 5 cm) mit Toluol extrahierbaren PAH zu quantifizieren. Die Gründe sind bisher weitgehend unbekannt. (Auf das für die Analytik besonders wichtige Ausnahmeverhalten des Indeno-Fluoranthens (InF) kann hier nur hingewiesen werden).

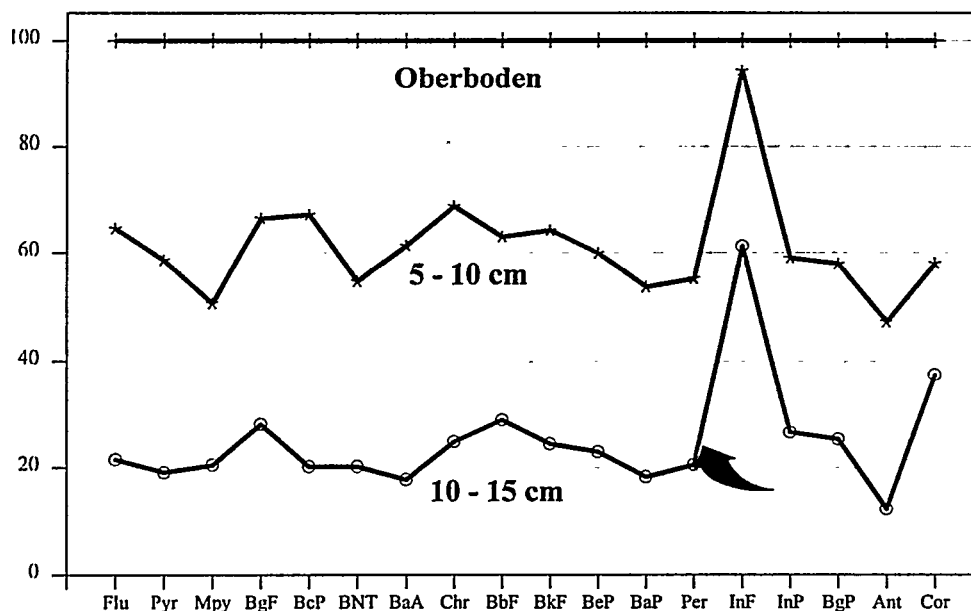


Abb. 4: Abnahme des extrahierbaren PAH-Anteils mit zunehmender Bodentiefe.
(relative Konzentrationen; normiert auf Oberboden = 100 %)

Auf Grund von parallel durchgeführten Modelluntersuchungen kann jedoch angenommen werden, daß im wesentlichen quasi-irreversible Sorptionsprozesse an Huminstoffen oder an mineralischen Bodenkomponenten für diese "scheinbare" Abnahme der PAH-Gehalte verantwortlich sind (Bildung von "bound residues"). In praxisnahen Experimenten mit ^{14}C -markierten Verbindungen konnte ebenfalls gezeigt werden, daß auch mikrobiell induzierte Abbaureaktionen in Betracht zu ziehen sind, die für die Quantifizierung und Modellierung des

Transport- und Transferverhaltens von PAH im Boden wahrscheinlich jedoch nur eine untergeordnete Rolle spielen. Als Hauptprodukte dieser Abbaureaktionen konnten di-hydroxylierte PAH-Metabolite identifiziert werden.

Mit weiter zunehmender Bodentiefe und damit wachsenden Anteilen an mineralischen Bodenbestandteilen (Silikate, Carbonate, Oxide) nimmt die Menge extrahierbarer PAH weiterhin deutlich ab, wobei ab einer Bodentiefe von etwa 25 cm zusätzlich eine signifikante Veränderung des PAH-Profiles zu beobachten ist. Eine besonders ausgeprägte Sonderstellung im Extraktionsverhalten zeigt das Anthanthren, welches aus Bodenschichten ab 50 cm Tiefe überhaupt nicht mehr extrahiert werden kann und daher augenscheinlich besonders intensiv an die mineralischen Bodenkomponenten (Schichtsilikate) gebunden ist. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch Perylen und Benz[a]pyren, die ebenfalls durch ein überproportional großes Adsorptionsverhalten gekennzeichnet sind. In weitergehenden Detailuntersuchungen konnte darüber hinaus gezeigt werden, daß speziell für diese 3 Verbindungen die Sorptionskapazität der mineralischen Bodenhorizonte durch die normalen Umweltkonzentrationen bei weitem noch nicht erschöpft ist, da zusätzlich dotierte PAH (bis zu 1000 mg/kg) mit siedendem Toluol ebenfalls nicht extrahiert werden können (vgl. Abb. 5).

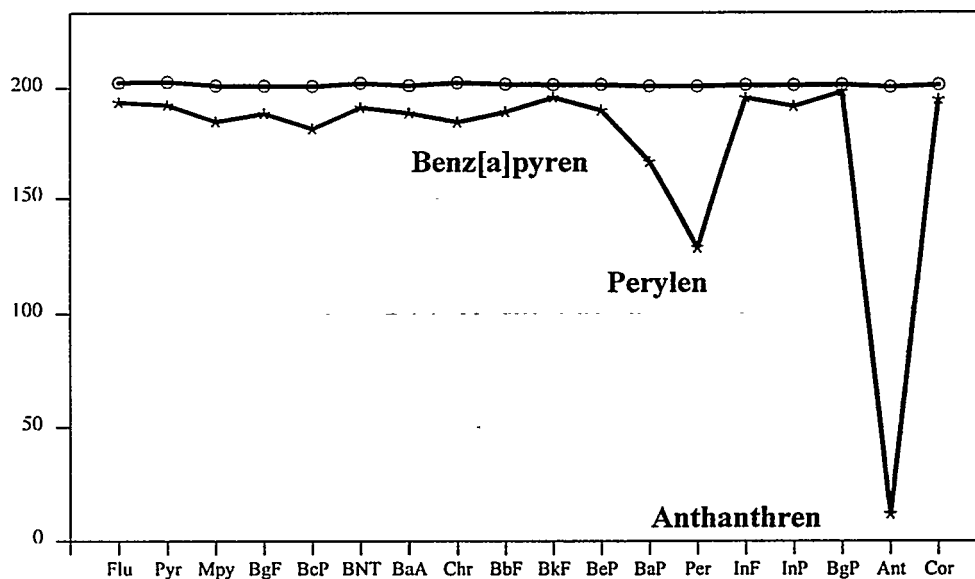


Abb. 5: Spezifische Sorption von Anthanthren, Perylen und Benz[a]pyren am mineralischen Bodenhorizont (40 - 50 cm) nach Dotierung mit jeweils 200 mg/kg.
(--o-- Sollwert; --*-- Istwert)

Obwohl die systematisch durchgeführten Untersuchungen noch keine abschließende Bewertung des Verhaltens von PAH im Boden ermöglichen, so läßt sich dennoch feststellen, daß die aus der Atmosphäre eingetragenen PAH bereits zu einem erheblichen Anteil im Oberboden fixiert werden und nur in sehr geringen Konzentrationen den Unterboden erreichen. Eine Gefährdung des Grundwassers kann daher mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden.

Modellierung

Da nur an wenigen Stellen in der Bundesrepublik regelmäßig und kontinuierlich die PAH-Belastung von Böden und Pflanzen gemessen wird, wurden im FZK Untersuchungen mit der Zielvorstellung durchgeführt, aus Emissionsdaten den großräumigen PAH-Eintrag aus der Atmosphäre in den Boden mittels Modellrechnungen zu ermitteln. Wie der Beitrag von K. Nester zeigen wird, ist das vom FZK verwendete Modell KAMM/DRAIS in der Lage, die Ausbreitung und Deposition von PAH in einer Region für eine definierte Episode abzuschätzen. Damit konnte der Beweis erbracht werden, daß allein aus der Kenntnis der Emissionsverhältnisse und der meteorologischen Situation eine Simulation der PAH-Luft-Konzentration und der (trockenen) Deposition prinzipiell möglich ist, wobei - trotz einiger modellmäßiger Vereinfachungen - eine beachtenswerte Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Daten erzielt werden konnte. Die Güte der Ergebnisse hängt weitgehend von der Zuverlässigkeit der Emissionsdaten ab. Darüber hinaus muß aber auch die Behandlung der PAH im Modell noch weiterentwickelt werden.

Forschungsdefizite

Alle beteiligten Forschungszentren (FZJ, FZK, GSF und UFZ) haben die vorgesehenen Forschungsprogramme trotz der sehr knappen personellen und finanziellen Möglichkeiten systematisch bearbeitet. Hierbei wurden insbesondere die Vorteile der konzertierten Vorgehensweise deutlich, die einerseits ihren Ausdruck in einer abgestimmten Strategie und Forschungsplanung fanden und andererseits zu einer zentrenübergreifenden Validierung der analytischen Ergebnisse führten.

Wenn auch die ursprüngliche Zielsetzung der gemeinsamen Arbeiten, d.h. eine "Standortgerechte Erfassung und Bewertung atmosphärischer PAH-Einträge", noch nicht vollständig erreicht werden konnte, so wurden durch die erzielten Ergebnisse dennoch die notwendigen Voraussetzungen und damit eine außerordentlich tragfähige Basis geschaffen, um die noch notwendigen Arbeiten, beispielsweise im Rahmen eines HGF-Verbundprojektes, in meßbarer Zeit zum Abschluß bringen zu können. Hierbei lassen sich aus gegenwärtiger Sicht die folgenden Forschungsdefizite definieren:

- Untersuchungen zum Transportverhalten und zur Verweildauer von PAH in der Atmosphäre
- Ermittlung von Biomatrices, die das atmosphärische PAH-Muster unverfälscht widerspiegeln und damit Rückschlüsse auf die Emittenten ermöglichen
- Probleme der Biovariabilität von Bioindikatoren
- Korrelation zwischen Immissionskonzentration und Deposition bei verschiedenen (Bio)Matrices unterschiedlicher Oberflächenstruktur
- Ermittlung der Depositionskinetik sowie Korrelation zwischen Depositionsrate und meteorologischen Parametern
- Ermittlung der Partikelgrößenverteilung zur Abschätzung des Gefährdungspotentials atmosphärischer PAH-Depositionen in der Nähe von Punktquellen
- Bestimmung von Nitro-PAH zur exakten Identifizierung der PAH-Quellen (Kraftfahrzeugverkehr)
- Untersuchungen zum mikrobiellen PAH-Abbau im Boden
- Verfeinerung der Modellierung
- Gesamtbewertung der Ergebnisse

Literatur

Bjørseth A., Ramdahl, T. (1985): Sources and emissions of PAH. In: Handbook of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, Vol. 2, A. Bjørseth, T. Ramdahl, (Eds.), Marcel Dekker, New York, pp. 1 - 20.

Jacob, J., Karcher, W., Wagstaffe, P.J. (1984): Polycyclic aromatic compounds of environmental and occupational importance - their occurrence, toxicity and the development of high purity reference materials. Part I. Fresenius Z. Anal. Chem. **317**, 101 - 114.

Pyysalo H. et al. (1987): Polycyclic organic material (POM) in urban air. Fractionation, chemical analysis and genotoxicity of particulate and vapor phases in an industrial town in Finland. Atmos. Environ. **21**, 1167 - 1180.

Bestimmung der Einträge von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAHs) an den Standorten Scheyern und Kirchheim bei München

A. Krainz, M. Wiedenmann, J. Maguhn
Institut für Ökologische Chemie
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Ursprüngliche Zielsetzung

Aufgabe der Arbeitsgruppe 1 „Belastungsanalyse von Böden“: **Flächendeckende sowie standortbezogene Erfassung der Einträge von Umweltchemikalien am Beispiel der s-Triazine und PAHs.**

- a) Bestimmung der Immissionskonzentrationen von PAHs an den Schwerpunktstandorten (Jülich, Scheyern, Bad Lauchstädt)
- b) Messung der Nassen Deposition, Entwicklung und Anwendung von Methoden zur Bestimmung der Trockenen Deposition
- c) Aussagen über flächendeckende Einträge von PAHs in der Bundesrepublik
- d) Modellierung der Trockendepositionsraten

Erreichte Ziele

Kontinuierliches Monitoring der PAH-Immissionskonzentration

Probenahme

Zur Probenahme dient ein Kleinfiltergerät, das einen kalibrierten Luftdurchsatz von 1.2 bis 2.5 m³ h⁻¹ gewährleistet. Bei der Probenahme wird ein Luftstrom von 1.5 m³ h⁻¹ zunächst durch einen Glasfaser-Partikelfilter (Porenweite 1 µm) geleitet, anschließend durch zwei zylindrische Formkörper aus vorgereinigtem TDI-Polyetherweichschaum, um gasförmig vorliegende Verbindungen zurückzuhalten.

Analyse

Nach einer siebentägigen Probenahme werden die zu untersuchenden Verbindungen (16 EPA-PAHs ohne Acenaphthen) mit Essigsäureethylester (Partikelfilter) bzw. Cyclohexan (Schäume) von den jeweils drei Filtern extrahiert und mittels HPLC-Fluoreszenzdetektion bestimmt.

Monitoring

Die Messstelle in Scheyern, einem ländlichen, emissionsfernen Standort, wird seit Januar 1996 kontinuierlich beprobt, so dass hier inzwischen umfangreiche Daten vorliegen. Ende 1996 wurde eine weitere Messstelle unmittelbar östlich des Großraumes München an der Anschlussstelle Kirchheim der Autobahn A 99 eingerichtet. Der Standort befindet sich in unmittelbarer Nähe östlich des Hauptemittenten (Kfz-Verkehr), der bei schwacher westlicher Windrichtung nahezu unbeeinflusst zur Geltung kommen sollte.

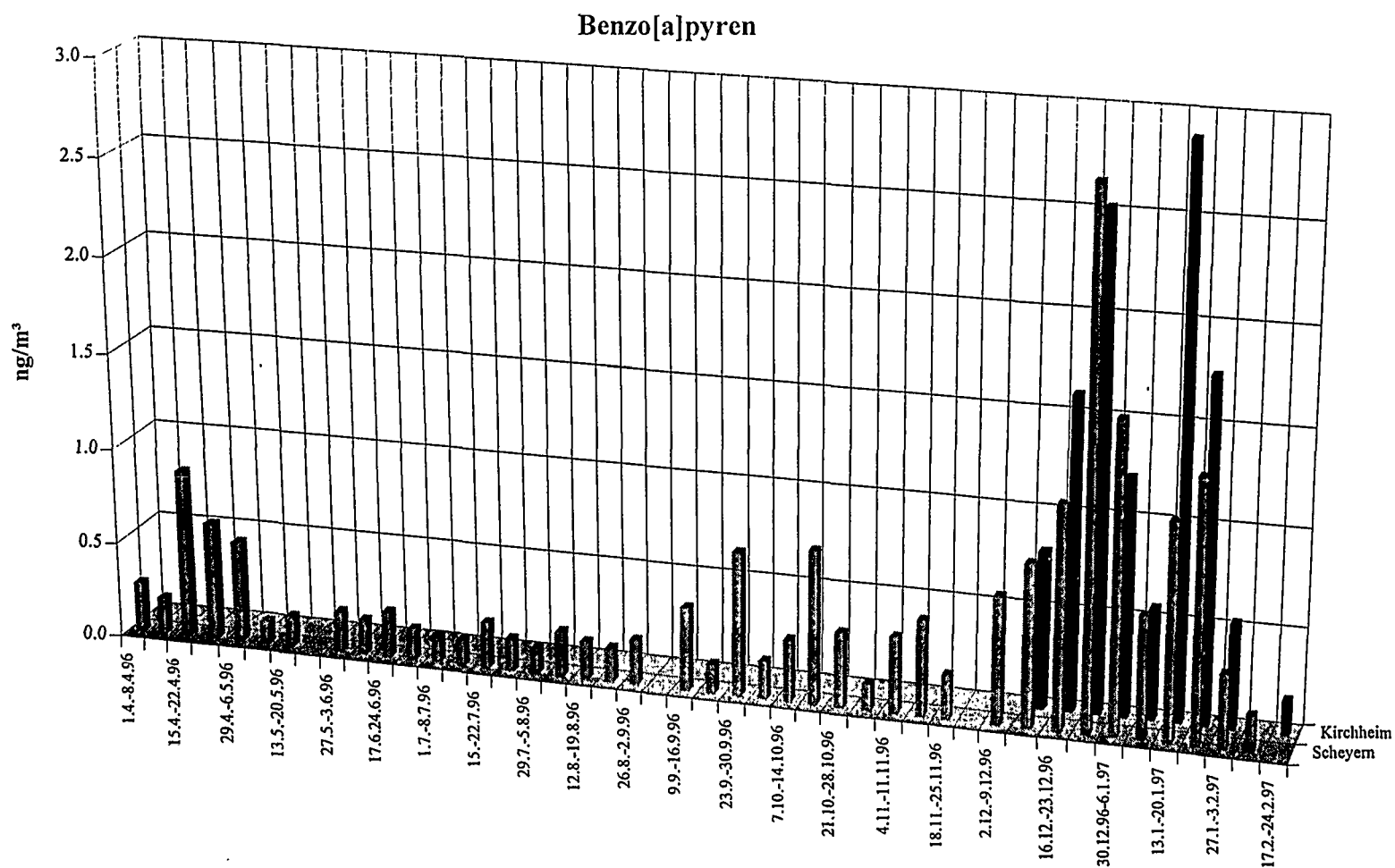
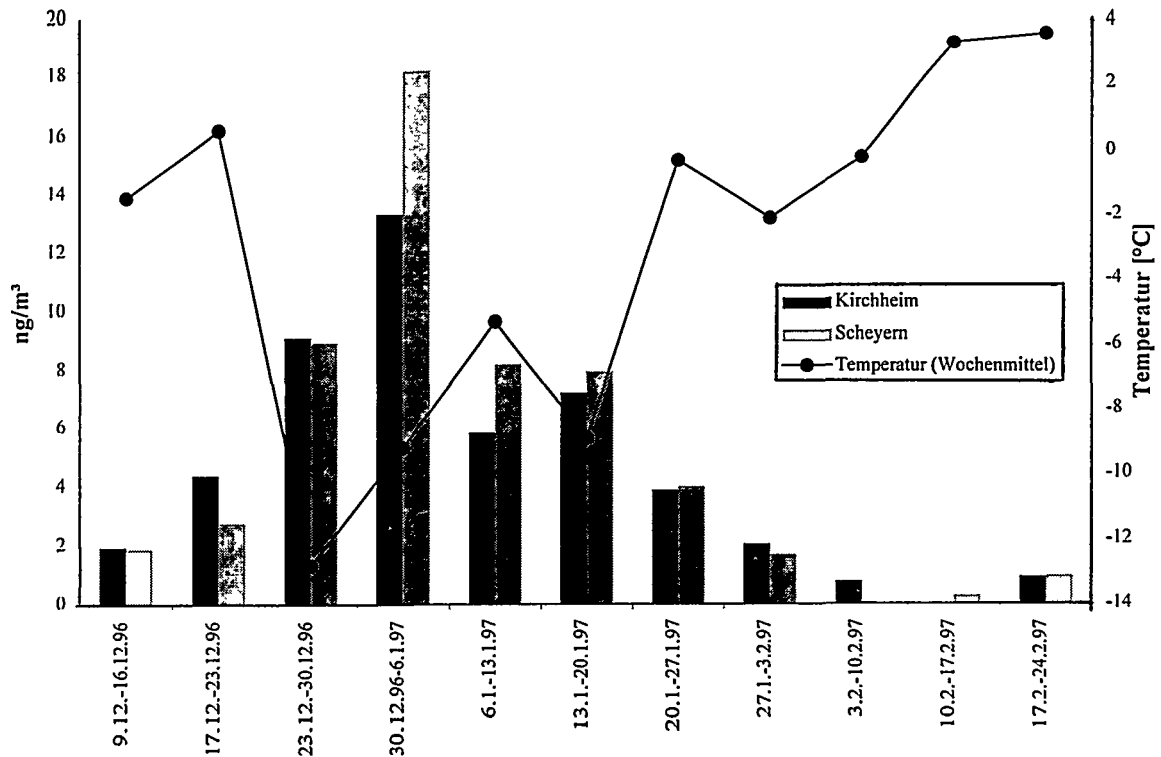


Abbildung 1: Verlauf der Benzo[a]pyren-Konzentration an den Standorten Scheyern und Kirchheim

Fluoranthren



Benzo[a]pyren

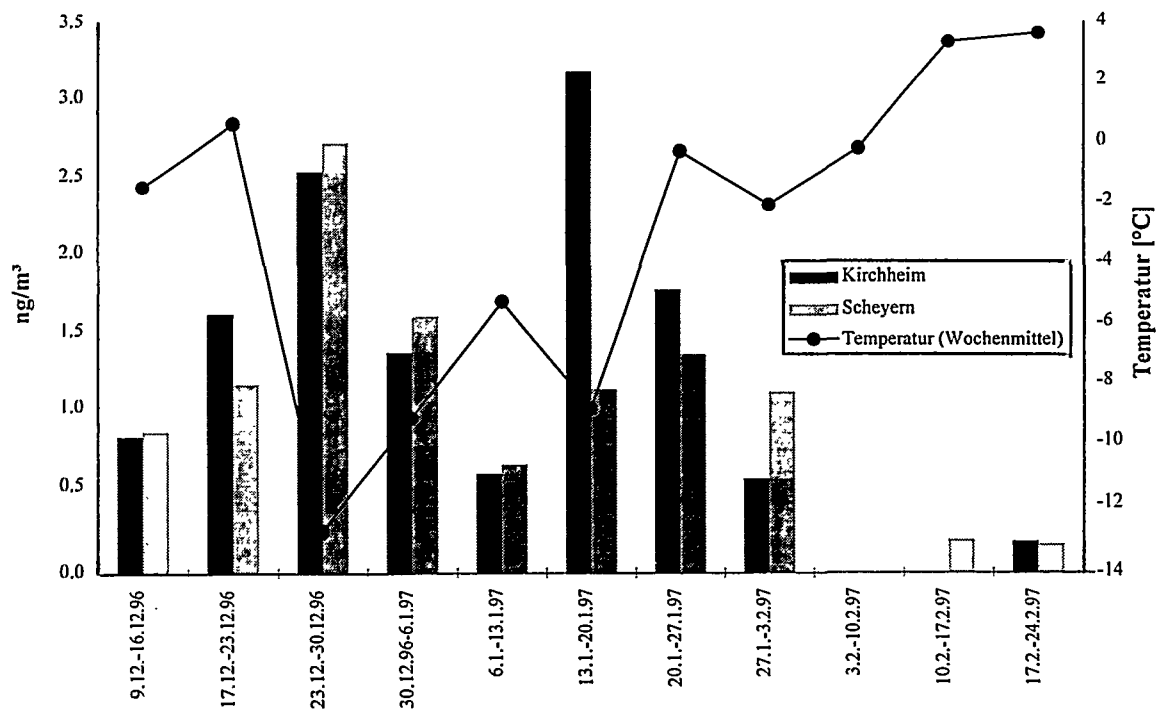


Abbildung 2: Verlauf der Fluoranthren- (oben) und der Benzo[a]pyren-Konzentration (unten) im Winter 1996/97 an den Standorten Scheyern und Kirchheim mit überlager-tem Verlauf der Wochenmittel der Lufttemperatur

In Abbildung 1 ist der bisher erhobene Jahresgang der PAH-Immissionskonzentrationen in Scheyern und Kirchheim am Beispiel des Benzo[a]pyrens veranschaulicht. Sehr deutlich ist zum einen das Einsetzen der Heizperiode an den bis zu zehnfachen Analytkonzentrationen im Dezember im Vergleich zu denen im Juni/Juli abzulesen. Zum anderen zeigt sich unerwarteterweise für die höhermolekularen PAHs eine nahezu quantitative Übereinstimmung der Immissionskonzentrationen in Scheyern und Kirchheim. Dies deutet auf eine starke Überlagerung der primären Kfz-Emissionen in Kirchheim (zumindest in den Wintermonaten) durch andere Einflüsse (Hausbrand) hin. Ebenso ist aufgrund der durchweg niedrigen Temperaturen und geringen Sonneneinstrahlung mit einem verminderten Abbau zu rechnen, was einen verstärkten Einfluß entfernter Emissionen nahelegt. Der Vergleich über ein gesamtes Jahr ist derzeit jedoch noch nicht möglich. Bemerkenswert ist die starke Korrelation der PAH-Konzentrationen mit der Wochenmittel-Temperatur, wie sie in Abbildung 2 beispielhaft für Fluoranthen und Benzo[a]pyren dargestellt ist. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass die Heizaktivität die PAH-Immissionsbelastung im wesentlichen bestimmt.

Das einzige sich deutlich unterscheidende Ergebnis liefert die Messung in der Woche vom 13.1. bis 20.1.97. Hier zeigen die Meßwerte in Kirchheim mit Ausnahme von Benzo[b]fluoranthen, Benzo[k]fluoranthen und Indeno[1,2,3-cd]pyren gegenüber Scheyern stark erhöhte Werte. Dieser Befund ist möglicherweise mit den Witterungsverhältnissen zu begründen; es herrschte in dieser Woche sehr schwacher Wind, der eine verstärkte Dominanz des nahegelegenen Emittenten Autobahn vermuten läßt.

Die Beobachtungen geben Anlass zu der Erwartung, dass eine Korrelation der Wetterdaten mit den erhobenen PAH-Profilen zu aufschlussreichen Emittentenmustern führt. Jedoch liegen derzeit noch nicht ausreichend Daten vor, um eine fundierte Aussage über Witterungseinflüsse auf die PAH-Immissionskonzentrationen treffen zu können.

Zur Korrelation herangezogen werden sollen die Temperatur, die Windrichtung sowie, mit Einschränkungen, die Windgeschwindigkeit. Die PAH-Profile der unterschiedlichen Hauptwindrichtungen werden miteinander in Beziehung gesetzt, um Unterschiede in den Immissionsprofilen beurteilen zu können.

Entwicklung und Optimierung einer Meßmethode zur Bestimmung der Trockendeposition

Probenahme

Die Probenahme erfolgt mithilfe einer selbst entwickelten Probenahmeapparatur. Diese besteht aus einem Wet-only-Sammler der Firma Eigenbrodt (Königsmoor) und einem Probenahmegerät für die Trockendeposition. Beide Geräte werden durch einen Sensor gesteuert, der auf Regen, Schnee und starken Nebel reagiert. Somit ist ein kontinuierliches Monitoring für die Bestimmung der Gesamtdeposition gegeben.

Für die Trockendeposition werden unter der Plexiglasscheibe des Trockendepositionssammlers (s. Abb. 3) Edelstahlwannen so aufgestellt, dass sie bei Regen vor Niederschlag geschützt sind, jedoch der Luftzirkulation weiter ausgesetzt bleiben. Nach Ende des Niederschlags verschiebt sich die Abdeckplatte, und die Schalen mit den Oberflächen sind der Deposition ausgesetzt.

Die Regenwasserproben werden mit dem Wet-only-Sammler gewonnen. Das Regenwasser wird dabei in 2 l-Glasflaschen gesammelt und während der Sammelperiode bei 5 °C gekühlt. Das Probenahmeintervall für die Trockendeposition beträgt wie für die Immissionskonzentration eine Woche.

Auch die Regenproben werden im Wochenrhythmus gewonnen, soweit mindestens 1 l Niederschlag vorliegt. Ansonsten verlängert sich das Probenahmeintervall um eine weitere Woche.

Die beiden unterschiedlichen Standorte sollen eine Zuordnung der Immissionssituation zu charakteristischen Depositionsmustern ermöglichen.

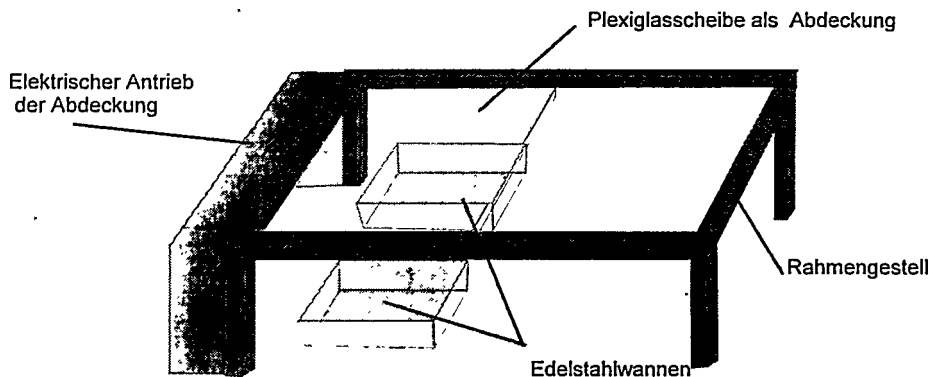


Abbildung 3: Trockendepositionssammler

Oberflächen

Nachdem natürliche Oberflächen (getestet wurden Giersch, Welsches Weidelgras, Wasserampfer und Alpenveilchen) als Sammler wegen des hohen Aufarbeitungsaufwandes bzw. der sehr beschränkten Einsatzfähigkeit (Vegetationsperiode, Pflege etc.) vorerst nicht weiter berücksichtigt wurden, erwiesen sich nach zahlreichen Tests mit PU-Schäumen, Glaswolle, Aluminiumfolie und Edelstahloberflächen Polypropylen-Vliese als Surrogat-Oberflächen ideal für die Beprobung der trockenen Deposition geeignet. Im Vergleich zu den anderen Oberflächen weisen die PP-Vliese ein sehr geringes Volumen auf, was sich sowohl bei der Konditionierung als auch bei der Extraktion durch geringeren Lösungsmittelverbrauch bemerkbar macht.

Neben der kontinuierlichen Messung mit drei übereinander gelegten Vliesen soll parallel durch Zusatz von wachsähnlichen Chemikalien die Lipophilie der Vliesoberfläche variiert werden. Dies könnte zu einer verstärkten Aufnahme leichterflüchtiger PAHs durch Adsorption führen. Um eine Korrelation der mit den künstlichen Sammeloberflächen bestimmten Depositionsraten mit der PAH-Konzentration auf natürlichen „Sammlern“ zu ermöglichen, werden seit Beginn des Austriebes (Anfang Mai 1997) die diesjährigen Fichtentriebe am Standort Scheyern beprobt.

Bei der Aufarbeitung der beladenen Polypropylenvliese wurden die besten Ergebnisse mit n-Hexan als Lösungsmittel erzielt. Die Vliese wurden dabei dreimal im Ultraschall und anschließend noch 15 h am Rückfluss extrahiert.

Analyse

Die Auftrennung sowie die nachfolgende qualitative und quantitative Bestimmung der 16 EPA-PAHs erfolgt wie bei der Bestimmung der Immissionskonzentrationen durch HPLC und Fluoreszenzdetektion.

Die Quantifizierung wird für alle Komponenten über vorher mit Standardlösungen bestimmte Kalibrierkurven durchgeführt. Dabei sind diese Werte für die sehr leicht flüchtigen PAHs wie

Naphthalin, Fluoren und Phenanthren jedoch mit Vorsicht zu interpretieren, da diese bei der Aufarbeitung zum Teil verloren gehen.

Ergebnisse

Eine kontinuierliche Messung der PAH-Trockendeposition an beiden Messstellen wurde Anfang Januar 97 begonnen. Dabei zeigte sich, dass in den ersten drei Wochen die Deposition an beiden Messstellen relativ hoch war (siehe Abb. 4). Die in der Grafik angegebenen Depositionsraten wurden aus der gemessenen Menge an PAHs auf den PP-Vliesen auf einen Quadratmeter hochgerechnet und durch die jeweilige Sammelzeit (keine Abdeckplatte über den Oberflächen) dividiert.

Die Depositionsraten zeigen in dieser Zeit für die Messstelle in Kirchheim einen deutlich höheren Wert als in Scheyern. Dies ist verständlich, da man in Kirchheim sowohl eine starke Belastung durch die Autobahn als auch durch den Großraum München erwarten kann, steht jedoch im Widerspruch zu den gemessenen Immissionskonzentrationen. Offenbar werden mit den beiden Messmethoden verschiedene Partikelfractionen erfasst, die ein unterschiedliches PAH-Muster aufweisen. So ist denkbar, dass mit den Depositionssammlern verstärkt größere Partikel erfasst werden, die in unmittelbarer Nähe der Quelle sedimentieren. Dies könnte die höhere Belastung des Standortes Kirchheim gegenüber Scheyern bezüglich der Trockendeposition erklären, die bei der Immissionskonzentration nicht zu beobachten ist.

Die höhere Belastung der Messstelle Kirchheim findet sich auch in den folgenden Wochen, wobei, vermutlich durch verringerte Heizaktivität, ein deutlicher Abfall in der Gesamtbelastung festzustellen ist.

Neben dem Vergleich der Depositionsraten der PAH-Summe ist aus den ersten Monaten der parallelen Beprobung bereits eine Identifizierung eines charakteristischen PAH-Musters für die einzelnen Messstellen möglich.

Wie in Abbildung 5 zu erkennen ist, bleibt das Muster für die Messstelle Scheyern relativ konstant beim Übergang von Winter zu Frühling, was auf weiter entfernte Quellen hinweist, deren charakteristisches Muster auf dem Transport durch die Atmosphäre schnell nivelliert wird. Bei der Messstelle an der Autobahn ist eine deutliche Veränderung im PAH-Muster speziell bei zwei Komponenten festzustellen. So erkennt man nach Normierung auf die quantitativ stärkste Komponente Fluoranthren eine deutliche Erhöhung des Chrysens und Benzo[g,h,i]perylens beim Übergang vom Winter zum Frühling. Diese Änderung ist entweder auf das nahe Wohngebiet im Osten der Messstelle oder die direkt benachbarte Autobahn im Westen zurückzuführen. Die Identifizierung der Quelle für dieses Muster soll über die Korrelierung mit den an der Messstelle erhobenen Wetterdaten durchgeführt werden.

Bestimmung der Nassen Deposition

Die Regenwasserproben werden durch eine Festphasenextraktion mit Empore Disks aufgearbeitet und wie bei der Trockendeposition mit HPLC/Fluoreszenzdetektion analysiert.

In einem zusätzlichen Extraktionsschritt wird die Disk dann noch dreimal mit je 10 ml Essigester im Ultraschall behandelt, um eventuell auf den mit dem Regen ausgewaschenen Partikeln adsorbierte PAHs ebenfalls zu eluieren.

Daneben werden in jeder Regenwasserprobe die Anionenkonzentrationen bestimmt. Eine Korrelierung mit den Nitrat- bzw. Nitritkonzentrationen kann zum Beispiel Aussagen über den Kfz-Verkehr und dessen Emissionen ergeben.

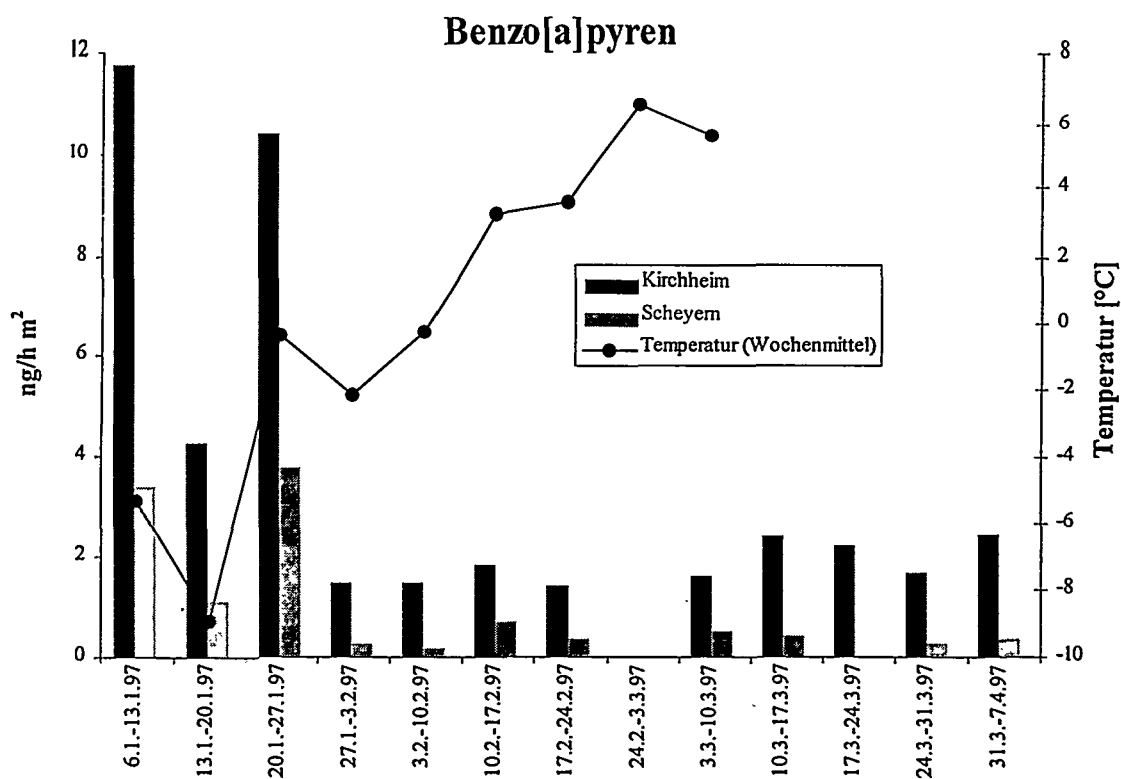
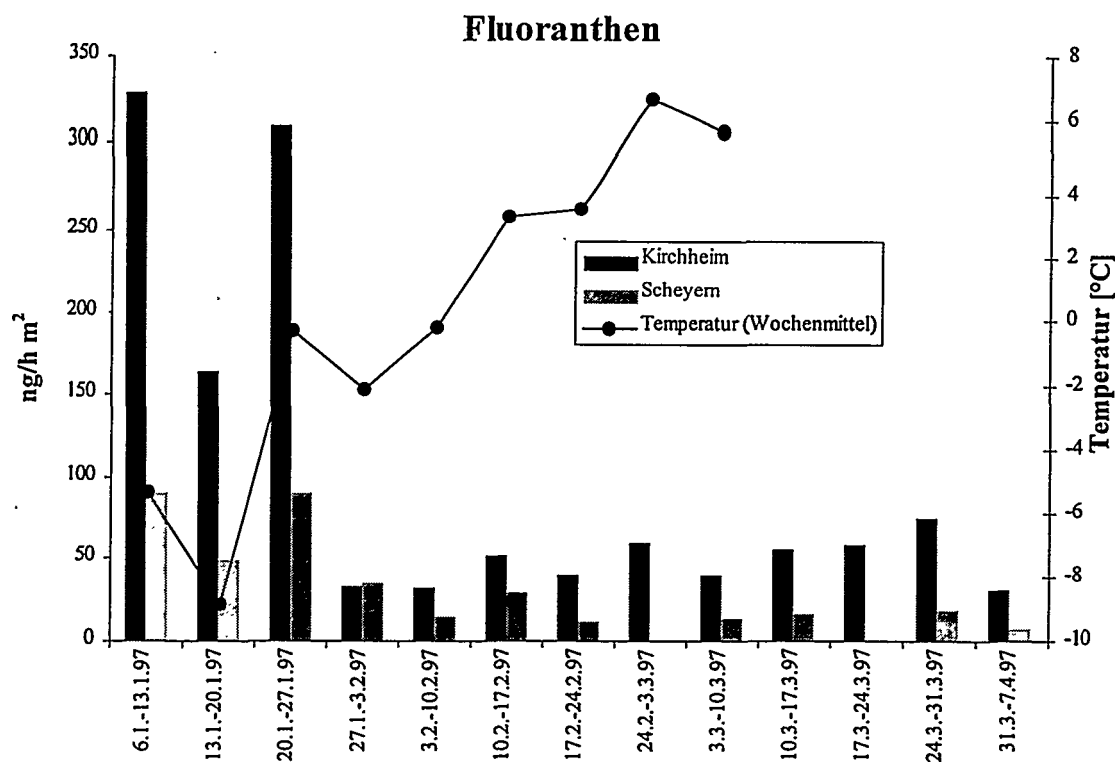


Abbildung 4: Verlauf der Trockendepositionsraten für Fluoranthen (oben) und Benzo[a]pyren (unten) an den Standorten Kirchheim und Scheyern mit überlagertem Verlauf der Wochenmittel der Lufttemperatur

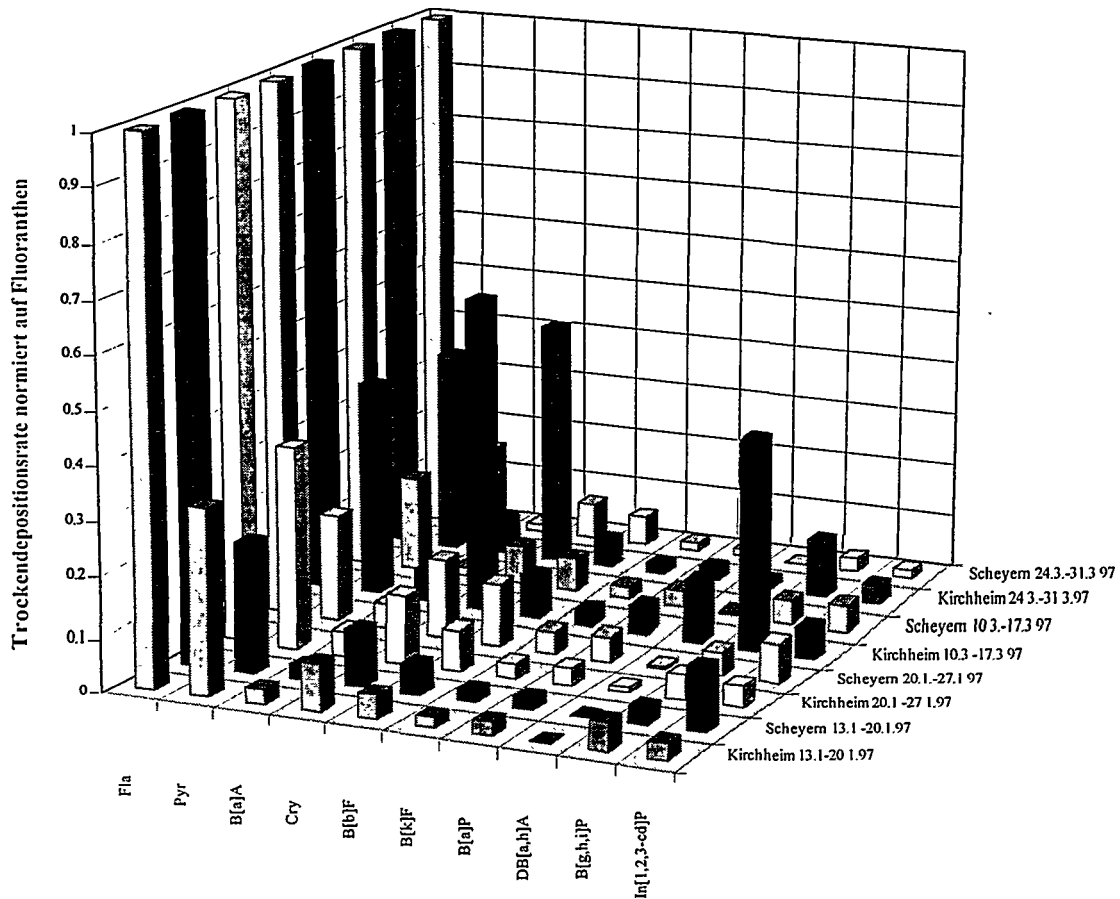


Abbildung 5: Vergleich des Musters der PAH-Trockendepositionsraten an den Standorten Kirchheim und Scheyern beim Übergang von Winter auf Frühjahr 1997 (normiert auf Fluoranthen)

Forschungsdefizite

1. Bestimmung der Partikelgrößenverteilung zur Differenzierung der erfassten Partikel bei Immissions- und Depositionsmessungen
2. Bestimmung einer Reihe von Nitro-PAHs zur genaueren Identifizierung der PAH-Quellen und zum Abklären möglicher Artefaktbildungen bei der Probenahme (Immissionskonzentration)

Simulation der Ausbreitung und Deposition von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen für eine Winterepisode in Baden-Württemberg

K. Nester
Institut für Meteorologie und Klimaforschung
Forschungszentrum Karlsruhe



Einleitung und Zielsetzung

Die Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffe (PAK) gehören wegen ihrer kanzerogenen Wirkung zu den umweltbelastenden Substanzen. Sie treten sowohl als Gase als auch als Partikel auf und werden anthropogen als Verbrennungsprodukte in die Atmosphäre freigesetzt. Neben ihrer Wirkung in der Atmosphäre spielen sie im Boden eine Rolle. Ein wesentlicher Prozess, der diese Substanzen in den Boden gelangen läßt, ist die Deposition aus der Atmosphäre zum Boden.

Ziel der Untersuchungen war es, den atmosphärischen Eintrag der PAK in den Boden zu bestimmen. Dieser Eintrag dient der Simulation des Verhaltens der PAK im Boden, der ebenfalls Bestandteil des Verbundprojekts 'Boden' war. Da es nur wenige Stellen gibt, an denen regelmäßig PAK's gemessen werden, ist es notwendig, den PAK Eintrag aus der Atmosphäre zum Boden mittels Modellrechnungen abzuschätzen. Dabei sollte zunächst für eine kurze Episode gezeigt werden, daß das Modell in der Lage ist, dies zu leisten. Dieses Ergebnis wird im folgenden vorgestellt. Später sollte versucht werden, Aussagen über den langfristigen Eintrag zu machen.

Das verwendete Modellsystem KAMM/DRAIS

Zur Durchführung der Simulation wurde das Modellsystem KAMM/DRAIS verwendet. Es besteht aus dem meteorologischen Modell KAMM (Adrian et. al., 1991) und dem Ausbreitungsmodell DRAIS (Schwartz, 1996).

Zur Bestimmung der Ablagerung von Partikeln wurde ein Partikeldepositionsmodell in das DRAIS Modell implementiert. In diesem Modell wird die Deposition von Partikeln über einen Widerstandsansatz behandelt. Der aerodynamische Widerstand hängt von den meteorologischen Bedingungen in der bodennahen Grenzschicht ab und entspricht demjenigen für Gase. Für den Oberflächengrenzwiderstand wird der Ansatz von Giorgi (1995) gewählt. Er berücksichtigt die Prozesse Impaktion und Diffusion in Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser, der Schubspannungsgeschwindigkeit und der Rauigkeitslänge. Außerdem spielt bei größeren Partikeln deren Sinkgeschwindigkeit eine Rolle. Das Depositionsmodell liefert als Resultat die Depositionsgeschwindigkeit der Partikel. Bei Partikeldurchmessern zwischen $0,1 \mu\text{m}$ und $1 \mu\text{m}$ ergibt sich die kleinste Depositionsgeschwindigkeit.

Durchführung der Simulation

Die Simulation der Ausbreitung der PAK im Modellgebiet (s. Abbildungen) wurde für den 6. 12. 1990 durchgeführt; einem Tag mit schönem Winterwetter und Temperaturen um 0°C . Der großräumige Wind wehte aus östlichen Richtungen. Die Simulation erfolgte mit einer

Gitterauflösung von 5 km * 5 km. Für die Ausbreitungsrechnung wurden die benötigten Emissionen vom Institut für Energiewirtschaft und Rationelle Energieanwendung der Universität Stuttgart bereitgestellt. Die Daten umfassen die Emissionen aus Industrie und Haushalt. Die Emissionen aus dem Verkehr wurden aus den Angaben über die SO₂ Verkehrsemissionen grob abgeschätzt. Die Abbildung 1 enthält die Verteilung der PAK Emissionen im Modellgebiet für 9 Uhr morgens zusammen mit der Höhe der Topographie. Die Partikelgrößenverteilung für die Berechnung der Depositionsgeschwindigkeit ist in der folgenden Tabelle aufgelistet. Sie stützt sich auf Literaturangaben (Baek et. al. 1991; Schnelle et. al. 1997).

Klasse	1	2	3	4	5
Partikeldurchmesser in μm	0,04	0,15	0,5	1,50	5,0
Wichtung	0,25	0,20	0,3	0,15	0,1

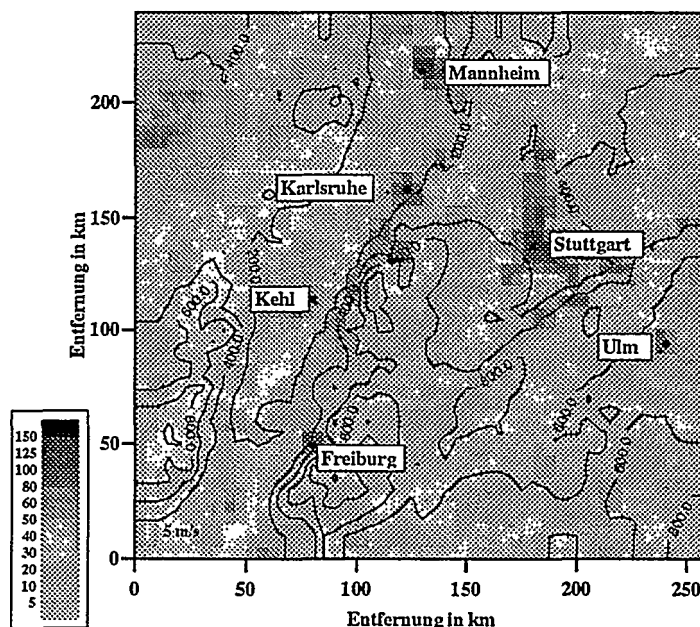


Abbildung 1: PAK-Emissionsverteilung in kg/h um 9 UTC

Ergebnisse

Das Ergebnis der Strömungssimulation für 12 Uhr mittags ist in Abbildung 2 dargestellt. Im Rheintal entwickelt sich eine ausgeprägte Kanalisierung der Strömung, wie sie sehr häufig bei solchen Bedingungen auftritt. In den anderen Gebieten dominiert eine nordöstliche Strömung um die Mittagszeit. Abbildung 2 enthält außerdem die Verteilung der PAK Konzentrationen. Die höchsten Konzentrationen treten im Lee von Mannheim und in der Region Heilbronn und Stuttgart auf, wo über 100 ng/m³ erreicht werden. Aber auch längs des Rheintals treten erhöhte PAK Konzentrationen auf. Die niedrigsten Werte von weniger als 5 ng/m³ werden auf den Bergen simuliert.

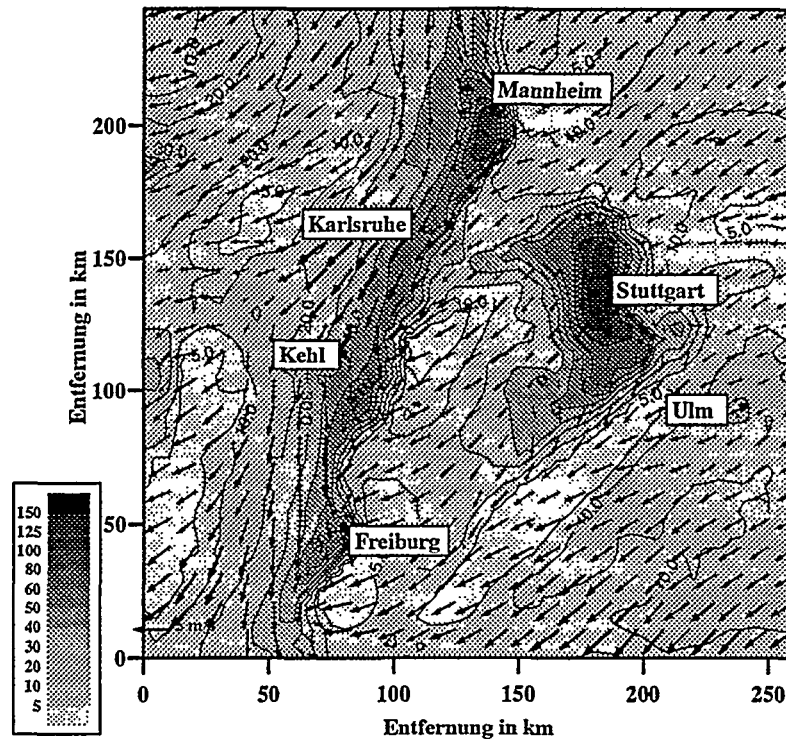


Abbildung 2: Wind- und PAK-Konzentrationsverteilung in ng/m^3 um 12 UTC

Das Produkt aus Depositionsgeschwindigkeit und Konzentration liefert die Deposition. Die Verteilung der Depositionsgeschwindigkeit weist in den Bergen die höchsten Werte von bis zu 2 mm/s auf. In den Tälern liegen die Werte meist unter 1 mm/s und in den städtischen Gebieten unter 0.4 mm/s. Dort wo hohe Depositionsgeschwindigkeiten auftreten, sind die Konzentrationen niedrig und umgekehrt. Dadurch sieht die Verteilung der Deposition deutlich anders aus als die der Konzentration. Wie Abbildung 3 zeigt, liegen die höchsten PAK Konzentrationen längs des Rheintals und südöstlich von Stuttgart.

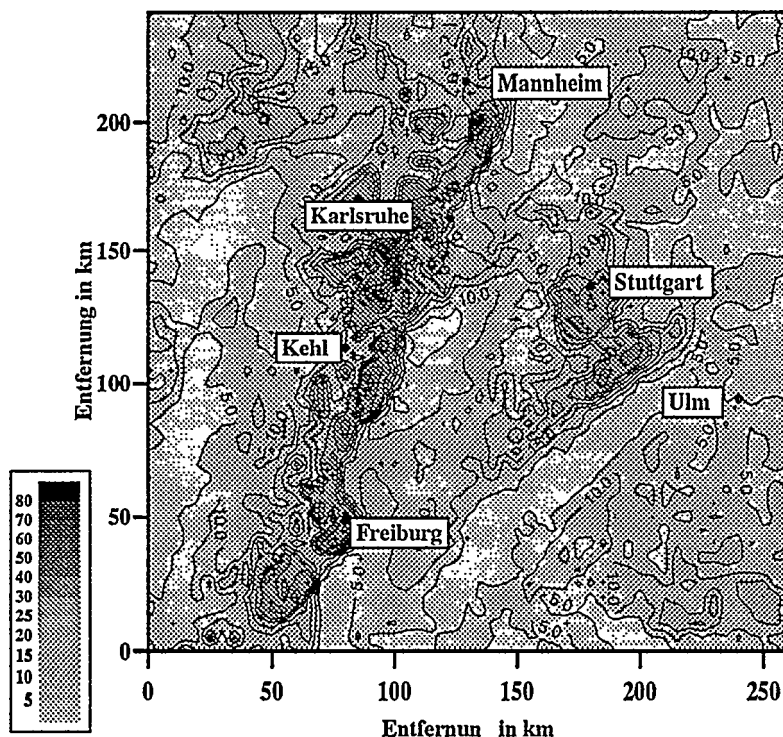


Abbildung 3: PAK-Depositionsverteilung in $\text{pg}/(\text{s} \cdot \text{m}^2)$ um 12 UTC

Abschließende Bemerkungen

Die Simulationen zeigen, daß das Modellsystem KAMM/DRAIS in der Lage ist, die Ausbreitung und Deposition von PAK's in einer Region für eine Episode abzuschätzen. Die Güte dieser Abschätzung hängt weitgehend von der Zuverlässigkeit der Emissionsdaten ab, die sicherlich noch verbesserungsbedürftig ist. Aber auch die Behandlung der PAK im Modell muß noch weiterentwickelt werden.

Der Berücksichtigung von Partikeln in der Atmosphäre sowie deren Deposition am Boden kommt in Zukunft immer mehr Bedeutung zu, wie die Durchführung eines umfangreichen Aerosolforschungsprogramms des BMBF zeigt. Neben der Betrachtung von ungünstigen Einzelepisoden werden Angaben über langjährige Mittelwerte und Perzentile der PAK Konzentrationen und Depositionen benötigt. Da dies durch Messungen nicht flächendeckend erzielt werden kann, sind Modellsimulationen der einzige Weg solche Daten zu gewinnen. Durch die Weiterentwicklung der Rechner ist es schon heute möglich, eine Vielzahl von Episoden durchzurechnen. Durch eine geeignete Auswahl dieser Episoden und über eine Wichtung dieser Ergebnisse könnten die gewünschten Daten bestimmt werden.

Das Wissen über das Verhalten der PAK in der Umwelt insbesondere deren Verteilung in der Atmosphäre und im Boden ist noch unzureichend. In Anbetracht der kanzerogenen Wirkung einiger dieser Substanzen sollten die Kenntnisse in Zukunft aber deutlich verbessert werden.

Literatur

Adrian, G., Fiedler, F. (1991): Simulation of unstationary wind and temperature fields over complex terrain and comparison with observations. Beitr. Phys. Atmos. 64, 27-48.

Baek S.O., Goldstone, M.E., Kirk, P.W.W., Lester, J.N., Perry, R. (1991): Phase distribution and particle size dependency of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the urban atmosphere. Chemosphere 22 (5-6), 503-520.

Giorgi, F. (1986): A particle dry-deposition parameterization scheme for use in tracer transport models. Geophys. Res. 91 (D9), 9794-9806.

Schnelle, K., Wolf, K., Frank, G., Hietel, B., Gebefügi, I., Kettrup, A. (1997): Größenklassenabhängige Konzentrationen polycyklischer aromatischer Kohlenwasserstoffe (PAH) im Umweltaerosol. Gefahrstoffe-Reinhaltung der Luft 57, 23-25.

Schwartz, A. (1996): Numerische Simulationen zur Massenbilanz chemisch reaktiver Substanzen im mesoskaligen Bereich. Wiss. Bericht des Inst. f. Meteorol. u. Klimaforsch. der Universität Karlsruhe, Nr. 20.

Akkumulation, Transformation und Transport von s-Triazinen und PAK im Boden

I. Scheunert

Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Ursprüngliche Zielsetzung

Die ursprüngliche Zielsetzung des Teilbereichs 2 "Akkumulation, Transformation und Transport von s-Triazinen und PAK im Boden" war es, Transport- und Akkumulationsvorgänge dieser Stoffklassen innerhalb des Bodens - der ungesättigten und der gesättigten Zone - sowie die wichtigsten Austragsprozesse aus dem Boden - Transfer in die Atmosphäre, ins Sickerwasser und in Pflanzen - in Zusammenarbeit zwischen den HGF-Forschungszentren zu untersuchen. Die Experimente sollten verschiedene Skalenebenen umfassen:

1. Laborexperimente zu einzelnen Prozessen mit der Möglichkeit der Kontrolle und Variation der relevanten Einflußparameter. Die Ergebnisse sollten zur Interpretation von Daten aus Lysimeter- und Feldversuchen herangezogen werden und als Input für die mathematische Modellierung verwendet werden.
2. Mikrokosmen zur Bestimmung der gesamten ^{14}C -Massenbilanz ^{14}C -markierter Substanzen unter kontrollierten Bedingungen.
3. Freilandlysimeter zur Untersuchung des Langzeitverhaltens ^{14}C -markierter Substanzen unter natürlichen Witterungsbedingungen.
4. Feldversuche mit nicht-markierten Substanzen.

Als besonderer Schwerpunkt war die Untersuchung von Wechselwirkungen der Modellsubstanzen mit der anorganischen und organischen Bodenmatrix vorgesehen.

Obwohl Abbau und Transformation der beiden zu untersuchenden Substanzklassen im Teilbereich 3 "Bioabbau und Bioverfügbarkeit" bearbeitet werden, sind doch der Transport und der Austrag der gebildeten Umwandlungsprodukte in den Teilbereich 2 einzubeziehen.

Folgende Forschungsvorhaben werden im Teilbereich 2 bearbeitet:

Verhalten von Pestiziden und PAHs in Böden

J. Maguhn

Institut für Ökologische Chemie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Umweltchemisches Verhalten ausgewählter Xenobiotika im Hinblick auf deren Wechselwirkung mit Huminstoffen

D. Freitag, N. Hertkorn

Institut für Ökologische Chemie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Wechselwirkungen von Pflanzenschutzmitteln im System Boden/Pflanze

P. Burauel, A. Wais

Institut für Radioagronomie

KFA Forschungszentrum Jülich

Transport- und Transformationsprozesse von Fremdstoffen im Boden

I. Scheunert

Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Verflüchtigung und Mineralisierung von Pflanzenschutzmitteln im System Boden/Pflanze

A. Stork, H. Ophoff

Institut für Radioagronomie

KFA Forschungszentrum Jülich

Migrationsverhalten ausgewählter Pflanzenschutzmittel im unterirdischen Wasser

D. Klotz

Institut für Hydrologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

Physikalisch-chemische Wechselwirkungen von s-Triazinen mit Tonmineralien und anderen Bodenbestandteilen

E. Klumpp, U. Herwig

Institut für Angewandte Physikalische Chemie

KFA Forschungszentrum Jülich

Geovariabilität des Umsatzes von organischen Schadstoffen im Boden

A. Zsolnay

Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum

für Umwelt und Gesundheit

E. Schulz

Sektion Bodenforschung

UFZ Umweltforschungs-

zentrum Leipzig/Halle

Erreichte Ziele und Ergebnisse

Von den erreichten Zielen können in diesem Rahmen nur einzelne Ergebnisse beispielhaft herausgegriffen werden.

Zum **Transport innerhalb des Bodens** wurden Langzeit-Lysimeterversuche mit ^{14}C -markierten s-Triazinen und ^{14}C -markierten PAK in gestörten und ungestörten Böden der **un- gesättigten Zone** durchgeführt. Das s-Triazin Terbuthylazin wurde sowohl bei der KFA als auch bei der GSF in insgesamt 4 Böden untersucht (Burauel, 1994; Dörfler et al., 1994; Schlegel, 1997). Als Beispiel für die zahlreichen Ergebnisse ist in Abbildung 1 das Tiefenprofil der ^{14}C -Rückstände in einem Lysimeter mit lehmigem Sand - Bodentyp kolluvial überprägte Braunerde aus Neumarkt/Oberpfalz - nach 5 Jahren, aufgeteilt in mit Wasser extrahierbare - also reversibel adsorbierte - und nicht-extrahierbare Rückstände, bis zu einer Tiefe von 95 cm dargestellt (Schlegel, 1997).

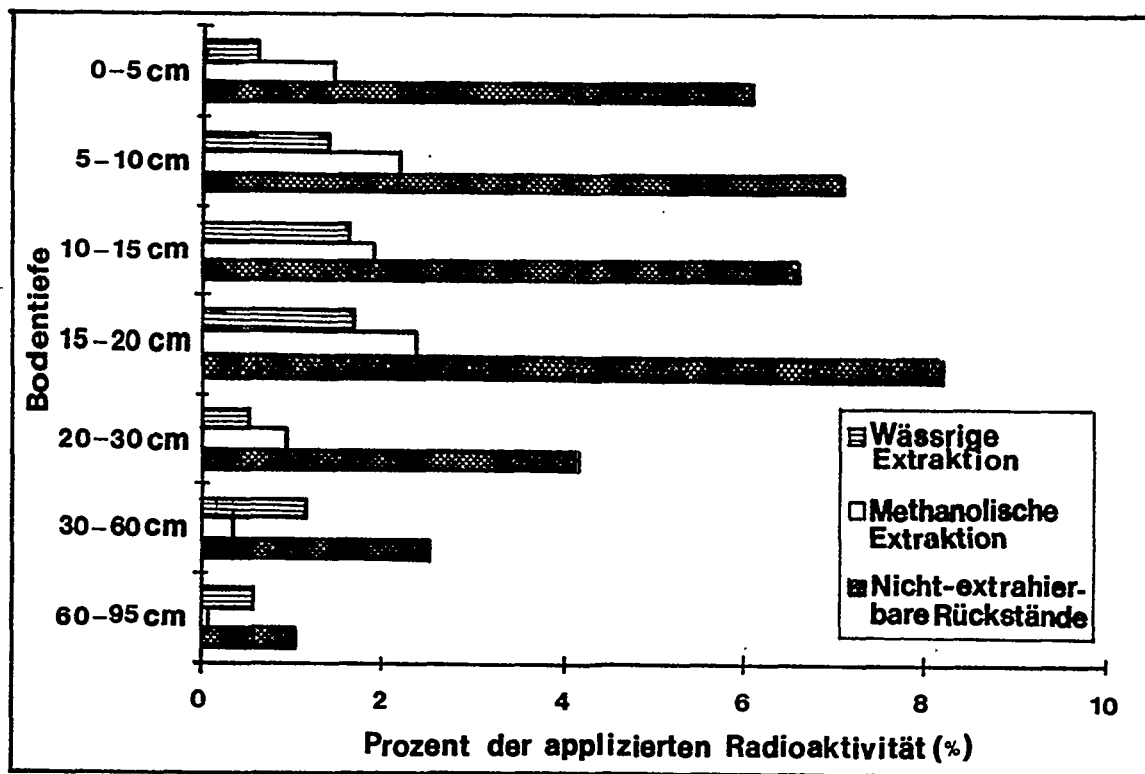


Abbildung 1: Tiefenprofil der ^{14}C -Rückstände in einem Lysimeter bis 95 cm Tiefe, 1820 Tage (etwa 5 Jahre) nach der Applikation von ^{14}C -Terbuthylazin auf den Boden

Die höchsten Rückstände sind nach 5 Jahren im Tiefenbereich 15 bis 20 cm anzutreffen. Bemerkenswert ist, daß die nicht-extrahierbaren Rückstände die extrahierbaren Fraktionen in allen Tiefenbereichen bei weitem übertreffen. Der relative Anteil der nicht-extrahierbaren Rückstände im Verhältnis zu den extrahierbaren Fraktionen nimmt jedoch mit steigender Tiefe ab.

Abbildung 2 zeigt das ^{14}C -Tiefenprofil des gleichen Lysimeters zeitabhängig bis zu einer Tiefe von 20 cm (Schlegel, 1997). Die Rückstände nehmen bis 10 cm Tiefe mit der Zeit ab; bei mehr als 10 cm Tiefe wird ein Maximum nach 461 Tagen erreicht, danach nehmen die Rückstände ebenfalls ab.

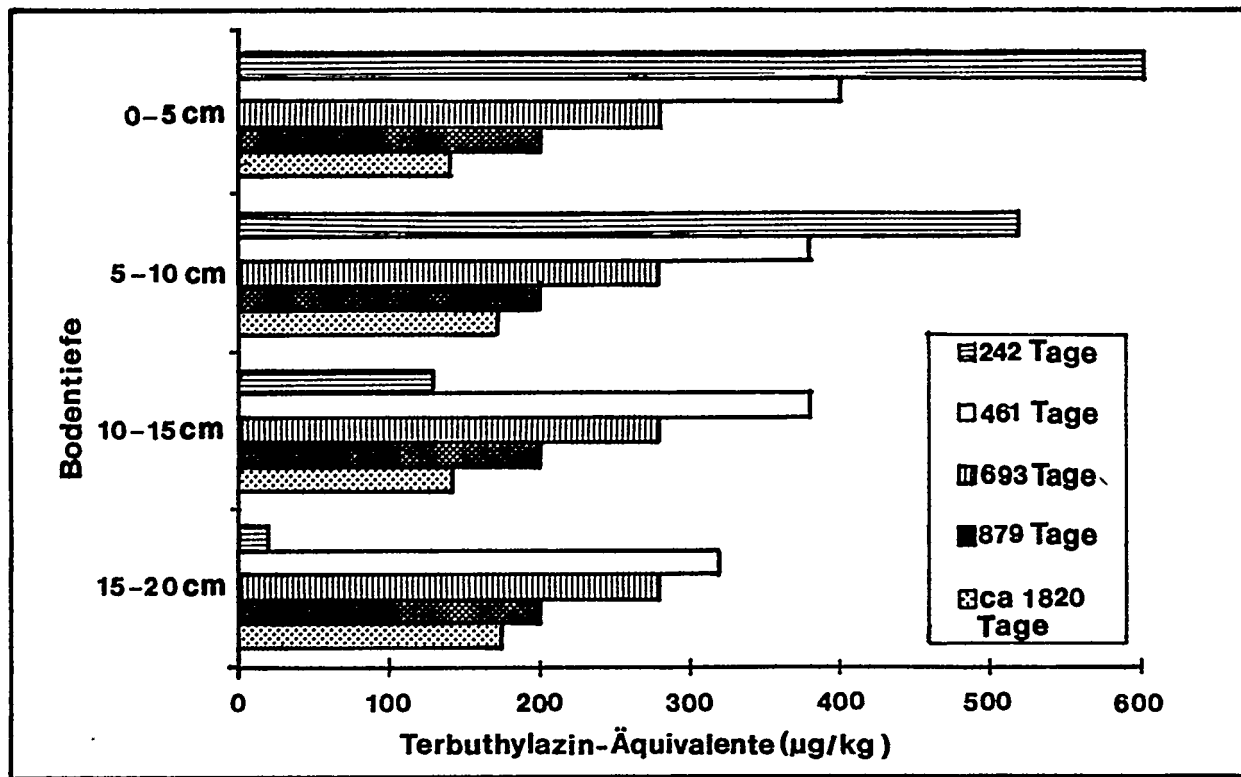


Abbildung 2: Zeitabhängiges Tiefenprofil der ^{14}C -Rückstände in einem Lysimeter bis 20 cm Tiefe, 1820 Tage (etwa 5 Jahre) nach der Applikation von ^{14}C -Terbutylazin auf den Boden

Die physikalisch-chemischen Bodeneigenschaften üben einen starken Einfluß auf den Transport der Modellsubstanzen im Boden aus. Insbesondere führt ein hoher Gehalt an organischem Kohlenstoff im obersten Horizont zu einer Minimierung des vertikalen Transports. Das Migrationsverhalten von s-Triazinen wurde auch unterhalb der oberen Bodenhorizonte in Unterböden (quartärer Kies, tertiärer Sand, kalkhaltiger Sand, kalkfreier Sand, Quarzsand) bei **gesättigtem Fließen** (Durchlaufsäulen) und **ungesättigtem Fließen** (Auslaufsäulen und Lysimeter) untersucht (Dörfler et al., 1994; Klotz et al., 1997). Auch in diesen Materialien fanden während des Transports Umwandlungsvorgänge, insbesondere Desethylierung, statt; die Retardationsfaktoren waren für die Umwandlungsprodukte sowohl bei Atrazin als auch bei Terbutylazin niedriger als für die Ausgangsprodukte, d.h., die Desethyl-derivate werden im Untergrund schneller transportiert (Klotz et al., 1997).

Der **Austrag der Modellsubstanzen** aus dem Boden ins Sickerwasser und der Übergang in Pflanzen wurde in den erwähnten Lysimeterversuchen ebenfalls bestimmt. Zum Einfluß der Bodeneigenschaften auf die Auswaschung von ^{14}C -Rückständen nach der Applikation von ^{14}C -Terbutylazin sei erwähnt, daß die **a u s g e w a s c h e n e n ^{14}C -M e n g e n** trotz gleicher Wasservolumina bei einem sandigen Waldboden (Segeberger Forst) etwa um den

Faktor 10 niedriger lagen als bei einem sandigen Ackerboden (kolluvial überprägte Braunerde aus Neumarkt/Oberpfalz) (Dörfler et al., 1994). Die aus dem Ackerboden ausgewaschene Radioaktivität bestand nach 5 Jahren ausschließlich aus voll wasserlöslichen, nicht identifizierten Umwandlungsprodukten (Dörfler et al., 1997). Durch Analyse von Freilandproben von Böden und Wässern des Klostergutes Scheyern wurden Transport und Auswaschung von PAK und Pestiziden (Isoproturon) für den betreffenden Standort charakterisiert. Der Austrag in die Atmosphäre (Volatilisierung) wurde bei der KFA über einem Lysimeter, bei der GSF in einer Laborapparatur mit kontrollierbaren und variierbaren Einflußparametern studiert (Stork, 1995; Lembrich, 1997). Modellsubstanz war, neben anderen Pestiziden, Terbutylazin.

Zur Aufstellung einer ^{14}C -Massenbilanz in Böden einschließlich Austragsprozessen wurden neben Lysimetern auch Labor-Mikrokosmen eingesetzt. Es wurden Kosmen mit und ohne Pflanzen verwendet. Es zeigte sich am Beispiel des Terbutylazins, daß Maispflanzen das Herbizid nicht nur aus dem Boden aufnehmen, sondern auch wieder an die Atmosphäre abgeben können. Außerdem üben Pflanzen einen signifikanten Einfluß auf Volatilität, Auswaschung und Abbau des Herbizids aus (Schroll et al., 1997).

Zur Untersuchung der **Wechselwirkungen der Modellsubstanzen mit der anorganischen und organischen Bodenmatrix** wurden bei der KFA und der GSF Laborversuche zur Aufklärung von Adsorptions- und Bindungsmechanismen durchgeführt; Ergebnisse werden in den folgenden Beiträgen vorgestellt. Freiland-Mikrokompartimentversuche, begleitet von Labor-Inkubationsversuchen, zu Wechselwirkungen von Simazin und verschiedenen PAK mit der organischen Substanz des Bodens waren Gegenstand einer Zusammenarbeit von GSF und UFZ Leipzig/Halle. Bei Schwarzerden mit unterschiedlichen b_6 umusgehalten, die aus langjährig differenzierter Behandlung in Dauerversuchen resultierten, konnte bisher keine Abhängigkeit des Rückgangs der Fremdstoff-Konzentrationen vom organischen Kohlenstoffgehalt beobachtet werden. Auch die Bodenatmung wurde durch die eingesetzten Fremdstoffe nicht signifikant beeinflusst.

Forschungsdefizite

Die Art und die Mechanismen der Bindung der Modellsubstanzen an die Bodenmatrix zu nicht-extrahierbaren Rückständen wurden nur für wenige Vertreter der s-Triazine erforscht (Scheunert und Dörfler, 1996). Die für Einzelsubstanzen erhaltenen Ergebnisse reichen nicht aus, um ein eindeutiges Bild für die ganze Stoffklasse zu erhalten. Für die PAK ist die Datenlage noch lückenhafter.

Mindestens ebenso wichtig wie die Aufklärung der Bindungsart ist die der chemischen Identität des gebundenen ^{14}C -ob Ausgangsprodukt, Metabolit oder Bruchstück ohne Fremdstoffcharakter. Zu diesem Zweck müßten spezielle Extraktionsverfahren - überkritische Lösungsmittelextraktion oder Hochtemperaturdestillation - eingesetzt werden. Dringend erforderlich wäre auch die Strukturaufklärung wasserlöslicher "gebundener Rückstände", durch die Wirkstoffe oder noch wirksame Metabolite ins Grundwasser transportiert werden können. Derartige, nicht identifizierte Metabolite waren im Sickerwasser von Lysimetern

5 Jahre nach Applikation von ^{14}C -Terbuthylazin gefunden worden (Schlegel, 1997; Dörfler et al., 1997).

Die Schließung der genannten Forschungslücken erscheint uns zur toxikologischen und ökotoxikologischen Bewertung der beiden Substanzklassen unumgänglich.

Literatur

Burauel, P. (1994): Ergebnisse einer Lysimeterstudie mit einem s-Triazin in zwei Böden, in: Fremdstoffe in Böden - Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze; Bonn - Bad Godesberg, Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (AGF), 21-23.

Dörfler, U., Feicht, E.A., Scheunert, I. (1997): s-Triazine residues in groundwater. *Chemosphere* **35**, 99-106.

Dörfler, U., Schroll, R., Scheunert, I., Klotz, D. (1994): Aufklärung der Vorgänge, die zum Eintrag von Pflanzenschutzmitteln in das Grundwasser führen, das für die Trinkwasserversorgung genutzt wird. GSF-Bericht 19/94, Neuherberg, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH.

Klotz, D., Dörfler, U., Scheunert, I. (1997): Transport and transformation of ^{14}C -terbuthylazine in subsurface gravel under saturated and unsaturated water flowing conditions. *Chemosphere* **35**, 87-98.

Lembrich, D. (1997): Charakterisierung von Boden- und Umweltparametern als Einflußgrößen auf die Volatilität von Pflanzenschutzmitteln aus Ackerböden anhand eines Labormodells. Dissertation, Technische Universität München, in Vorbereitung.

Scheunert, I., Dörfler, U. (1996): Nicht-extrahierbare Rückstände von s-Triazinen im Boden. GSF-Bericht 5/96, Neuherberg, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit GmbH.

Schlegel, O. (1997): Transport- und Transformationsverhalten von Terbuthylazin -Triazinherbizid - in Abhängigkeit von Bodeneigenschaften. Dissertation, Technische Universität München.

Schroll, R., Dörfler, U., Scheunert, I. (1997): Influence of plants on degradation and transport of terbuthylazine in soils, in: COST Action 66 - Working Group "Transformations" (Eds.: F. Andreux and M. Mansour). Brüssel, European Commission, Directorate-General XII - Science, Research and Development, im Druck.

Physikochemische Wechselwirkungen von s-Triazinen mit nativen und hydrophobierten Bodenbestandteilen

U. Herwig, E. Klumpp, H.-D. Narres
 Institut für Angewandte Physikalische Chemie (ICG-7)
 Forschungszentrum Jülich, 52425 Jülich

Einleitung

Atrazin und Simazin sind weltweit eingesetzte Pflanzenschutzmittel zur Unkrautbekämpfung. Zur besseren Handhabung während der Ausbringung der Wirkstoffe sind in Pflanzenschutzmittelformulierungen Tenside enthalten. Diese dienen als Benetzungshilfen und verbessern die Dispergierung. Die Tenside ändern außerdem die Hydrophobizität der Bodenkolloide und damit deren Sorptionseigenschaften (Herwig, 1995; Schieder, 1994; Edwards, 1994; Klumpp, 1993). Dies kann eine Verlagerung der Pflanzenschutzmittel in tiefere Bodenschichten und ebenfalls eine Änderung ihrer mikrobiellen Abbaubarkeit bewirken.

Zielsetzung

Das Ziel der Arbeit war die Untersuchung des Ad- und Desorptionsverhaltens der s-Triazine Atrazin und Simazin an verschiedenen Schichtsilikaten, sowie an einer Probe aus dem B_{t1}-Horizont einer Parabraunerde aus Merzenhausen, Jülich. Daraus sollten Schlüsse auf den Bindungsmechanismus gezogen werden, um so das beobachtete „Nachlaufverhalten“ im Boden zu verstehen. Der Einfluß von Tensiden auf die Atrazinadsorption wurde durch die Belegung der jeweiligen Mineraloberfläche mit dem Kationensid Dodecyltrimethylammoniumbromid (DTAB), dem Niotensid Dodecyloktylglykoether (C12E8) und dem Anionensid Natriumdodecylsulfat (SDS) studiert. Alle drei Tenside bestehen aus einer Dodecylkette und unterscheiden sich in der Ladung der hydrophilen Kopfgruppe.

Ergebnisse

Adsorption von Atrazin

An den untersuchten Schichtsilikaten Na⁺-Kaolinit, Na⁺-Illit und Na⁺-Montmorillonit, sowie der Parabraunerde B_{t1} sind die Adsorptionsisothermen des Atrazins linear (s. Abb. 1). Die Größe des Adsorptionskoeffizienten K_H , der nach der Henry-Gleichung ermittelt wurde, steigt vom Kaolinit über Illit bis zum Montmorillonit hin an und korreliert mit der Größe der äußeren Oberfläche. Wird dieser Koeffizient auf die äußere Oberfläche (N₂-BET) des jeweiligen Schichtsilikats bezogen, ergibt sich ein konstanter Wert von 1.5 ml/m². Dies weist darauf hin, daß Atrazin nicht in die Zwischenschichten des Montmorillonits interkaliert, da die innere Oberfläche des Na⁺-Montmorillonits in Wasser sehr viel größer ist, und bei Interkalation ein wesentlich höherer Wert für K_H zu erwarten wäre.

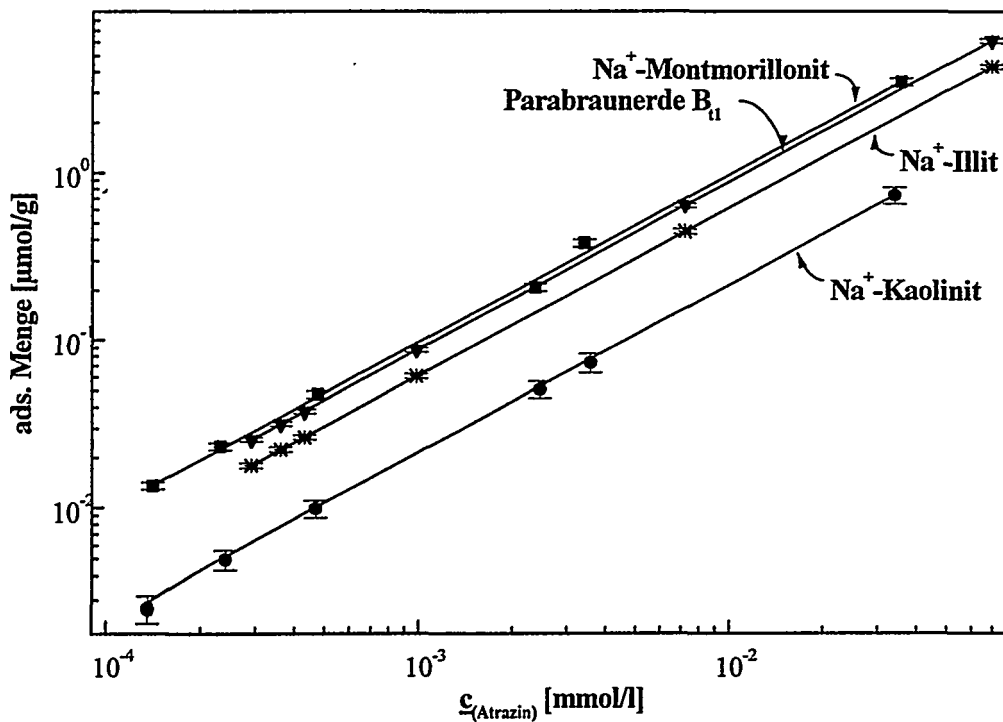


Abb. 1: Atrazin-Adsorption an verschiedenen Schichtsilikaten und Parabraunerde B_{t1}

Allerdings sind die adsorbierten Mengen wegen der geringen Wasserlöslichkeit des Atrazins sehr klein, so daß nur ca. 0.1% der Oberfläche mit Atrazin belegt ist. Der auf die Oberfläche bezogene Adsorptionskoeffizient ist bei der Parabraunerde B_{t1} mit 4.4 ml/m² höher, als bei den Tonmineralen. Hier macht sich der organische Kohlenstoff ($C_{\text{org}} = 0,3\%$) in Form von Huminstoffen bemerkbar, die ein sehr viel besseres Adsorbens für Atrazin sind, als die hydrophilen Schichtsilikatoberflächen.

Vergleicht man die Atrazin-Adsorption an homoionischen Montmorilloniten, wie an Na⁺-, Ca²⁺-, Ni²⁺-, Cu²⁺- und Fe³⁺-Montmorillonit, so findet sich ein Zusammenhang zwischen der Hydrolysekonstante des austauschfähigen Zwischenschichtkations und dem Adsorptionskoeffizienten. Je niedriger der pK_s-Wert des Kations ist, umso mehr Atrazin wird adsorbiert. Dieser Befund deutet darauf hin, daß bei der Bindung von Atrazin an der negativen Schichtsilikatoberfläche die protonierte Form eine wesentliche Rolle spielt.

Desorption von Atrazin

Wie Desorptionsexperimente zeigen (s. Abb. 2), ist aber nicht nur ein einziger Adsorptionsmechanismus relevant, da die Desorptionsisothermen gekrümmt sind. In den ersten Desorptionsschritten werden diejenigen Atrazinmoleküle von der Schichtsilikatoberfläche entfernt, die nur leicht, d.h. reversibel adsorbiert wurden. Der Anteil dieser reversibel sorbierten Moleküle nimmt mit der organischen Kohlenstoffmenge des Adsorbens zu (Parabraunerde → Kationensid-Montmorillonit), und mit der Hydrolysekonstante des austauschfähigen Kations ab (Ca²⁺-Montmorillonit → Fe³⁺-Montmorillonit).

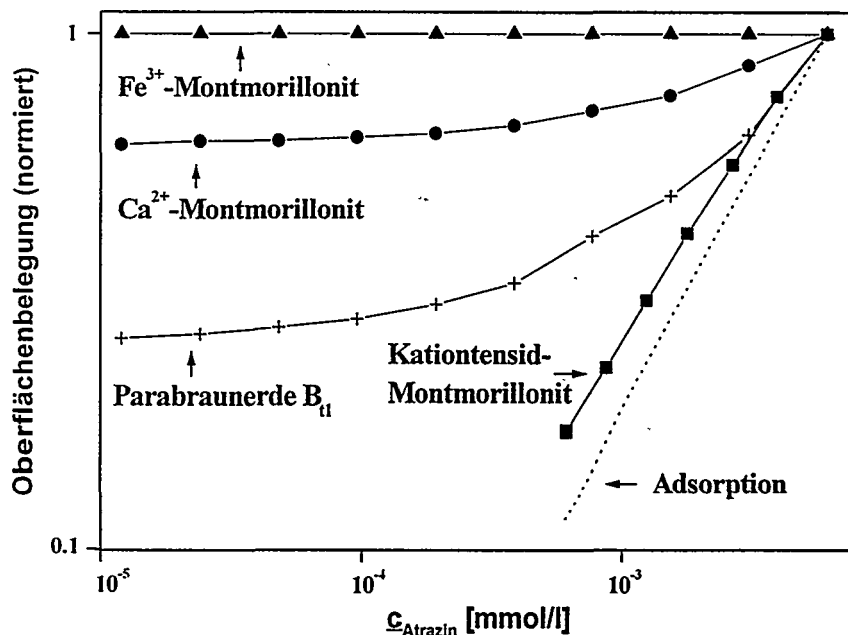


Abb. 2: Desorptionsisothermen des Atrazins

Von einem Fe³⁺-Montmorillonit kann daher kein Atrazin desorbiert werden, da an diesem Adsorbens die Adsorption völlig irreversibel ist. Hingegen können vom Ca²⁺-Montmorillonit ca. 30% wieder remobilisiert werden. Von der Parabraunerde B_{t1} werden sogar ca. 70% remobilisiert. Am organischen Kohlenstoff des Unterbodens findet also eine reversible Adsorption des Atrazins statt. Allerdings wird das Atrazin nicht nur durch ein Verteilungsgleichgewicht an der organischen Substanz der Parabraunerde sorbiert. Vielmehr spielen auch die mineralischen Komponenten eine bedeutende Rolle, wie der nicht remobilisierbare Anteil von 30% zeigt.

Einfluß von Tensiden auf die Atrazin-Adsorption

Die Adsorptionskonstante K_H der Atrazin-Adsorption an nativem Ca²⁺-Montmorillonit beträgt 119 ml/g. Schon bei sehr kleinen adsorbierten Mengen des Kationensids DTAB, die ca. 5% der Kationenaustauschkapazität (CEC) des Ca²⁺-Montmorillonits entsprechen, kann man eine Verstärkung der Atrazinadsorption auf $K=130$ ml/g beobachten (s. Abb. 3a).

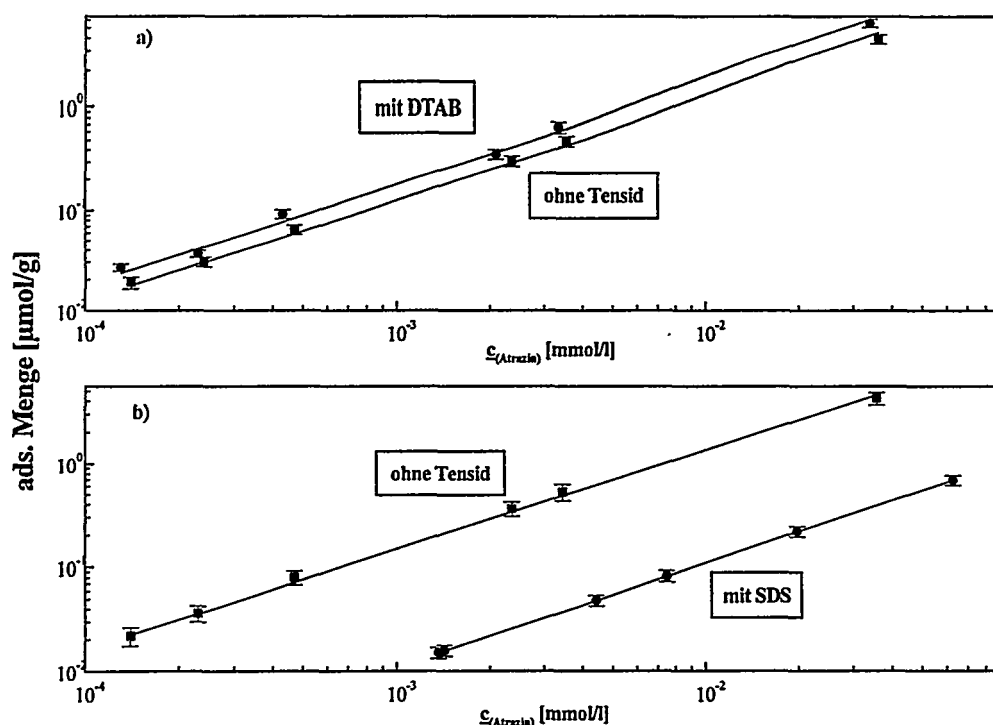


Abb. 3: Einfluß von Tensiden auf die Atrazin-Adsorption an Ca^{2+} -Montmorillonit.
a) Kationensid DTAB. b) Anionensid SDS

Mit steigender Tensidbelegung des Montmorillonits steigt auch die adsorbierte Menge des Atrazins linear an. Es läßt sich dadurch ein auf den Kohlenstoffgehalt an der Oberfläche bezogener Adsorptionskoeffizient K_{OM} errechnen, dessen Logarithmus mit 2.8 in der Nähe des n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten ($\log K_{OW} = 2.5$) liegt. Die hydrophobierte Montmorillonitoberfläche scheint also eine ähnlich gute Verteilungsphase für Atrazin zu sein, wie das n-Oktanol. Ein Vergleich der Adsorption von Atrazin und Simazin zeigt ferner, daß der Adsorptionskoeffizient K_{OM} an einem DTAB-Montmorillonit für Simazin geringer ist, als der des Atrazins. Gleiches gilt auch für den n-Oktanol/Wasser-Verteilungskoeffizienten. Dies zeigt, daß der s-Triazin-Adsorption an einer hydrophobierten Montmorillonitoberfläche ein Verteilungsmechanismus zugrundeliegt. Diese Annahme wird auch durch Desorptionsexperimente belegt. Im Gegensatz zu einem nativen Montmorillonit, an dem die Desorption des Atrazins eine Hysterese zeigt, kann das Atrazin von einem hydrophobierten Montmorillonit vollständig desorbiert werden (Abb. 2).

Das nichtionische Tensid C12E8 verstärkt die Atrazin-Adsorption effektiver als das kationische DTAB. Der auf die Kohlenstoffmenge an der Montmorillonitoberfläche bezogene Adsorptionskoeffizient (K_{OM}) des Atrazins ist ungefähr eine Größenordnung höher als im Falle des Kationensids. Daraus läßt sich ableiten, daß die Adsorbatstruktur des C12E8 für die Atrazin-Sorption günstiger ist, als die des DTAB. Schon bei sehr kleinen Tensidbelegungen ergeben sich laterale Wechselwirkungen (Cases, 1992), so daß das C12E8 Aggregate auf der Oberfläche ausbildet, an denen das Atrazin effektiver adsorbiert wird, als an einzelnen Tensidmolekülen.

Das anionische SDS zeigt ein völlig anderes Verhalten auf die Atrazin-Sorption, als die beiden vorher beschriebenen Tenside. Bei sehr kleinen Belegungen, die von der adsorbierten Kohlenstoffmenge denen einer 5%igen DTAB-Belegung entsprechen, wird die Atrazin-Adsorption abgeschwächt (s. Abb. 3b). Die Ursache hierfür ist in der schwachen Wechselwir-

kung zwischen Aniontensid und negativen Schichtsilikat-Plättchen zu sehen. Demzufolge befinden sich die meisten SDS-Moleküle in der wässrigen Phase. Dort beeinflussen sie die Lösungseigenschaften des Wassers für Atrazin positiv, so daß sich das Pflanzenschutzmittel jetzt bevorzugt in der wässrigen Tensidlösung verteilt und nicht an der Mineraloberfläche anreichert. Wird die Belegung des Montmorillonits mit SDS weiter erhöht, so steigt die Atrazin-Adsorption wieder an. Bei maximaler SDS-Belegung erreicht sie wieder einen Wert, der dem Adsorptionskoeffizienten an nativem Ca^{2+} -Montmorillonit entspricht.

Erreichte Ziele - Forschungsdefizite

Für verschiedene native und „ C_{org} -modifizierte“ Tonminerale konnten aus den systematischen Sorptionsstudien unterschiedliche Bindungsmechanismen für die s-Triazine postuliert werden, die eine im wesentlichen reversible Bindung im C_{org} -reichen Oberboden und eine z.T. irreversible Bindung und Fixierung an den mineralischen Kolloiden des Unterbodens erwarten lassen. Mit diesem Befund ergibt sich ein plausibler Ansatz für die Erklärung des „Nachlaufverhaltens“ von Atrazin in landwirtschaftlich genutzten Böden, das trotz jahrelangen Anwendungsverbots noch immer zu einem Auftreten dieses Pflanzenschutzmittels im Grundwasser führt.

Um die bisher erzielten Resultate und Schlußfolgerungen noch weiter abzusichern, sind noch folgende Themen zu bearbeiten:

- Verifizierung der postulierten Sorptionsmechanismen, z.B. durch oberflächenspektroskopische Methoden
- Einbeziehung der natürlichen „ C_{org} -Pools“ des Bodens in die Untersuchungen
- Ergänzung der Sorptionsexperimente durch Verlagerungsversuche in Bodensäulen.

Literatur

Cases, J.M., Villieras, F. (1992): Thermodynamic model of anionic and nonionic surfactant adsorption-abstraction on heterogeneous surfaces. *Langmuir* **8**, 1251.

Edwards, D.A., Adeel, Z., Luthy, R.G. (1994): Distribution of Nonionic Surfactant and Phenanthrene in Sediment/Aqueous System. *Environ. Sci. Technol.* **28**, 1550.

Giles, C., Smith, D., Huitson, A. (1974): A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherms. I. Theoretical. *J. Colloid Interface Sci.* **47**, 755.

Herwig, U., Klumpp, E., Narres, H.D. (1995): Physikochemische Wechselwirkungen von s-Triazinen mit Bodenbestandteilen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **76**, 289.

Klumpp, E., Heitmann, H.; Schwuger, M.J. (1993): Synergistic Effects between Cationic Surfactants and Organic Pollutants on Clay Minerals. *Colloids & Surfaces A* **78**, 97.

Schieder, D., Dobias, B., Klumpp, E., Schwuger, M.J. (1994): Adsorption and Solubilization of Phenols in the Hexadecyltrimethylammonium Chloride Adsorbed Layer on Quartz and Corundum. *Colloids & Surfaces A* **88**, 103.

Wechselwirkungen ausgewählter Umweltchemikalien mit Huminstoffen

D. Freitag¹⁾, Ph. Schmitt¹⁾, N. Hertkorn¹⁾, P. Moza¹⁾, R. Simon¹⁾, A. Dankward²⁾

¹⁾ Institut für Ökologische Chemie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit

²⁾ Lehrstuhl für Botanik, TUM Weihenstephan

Die Entstehung von Huminstoffen in der Umwelt ist neben der Photosynthese einer der quantitativ bedeutendsten biogeochemischen Prozesse auf der Erde. Huminstoffe und ihre Vorläufer, z. B. Lignin, spielen eine wichtige Rolle hinsichtlich umweltchemischen Verhaltens und der toxischen Wirkung von anorganischen und organischen Umweltchemikalien (Xenobiotika). Die Veränderungen reichen von der Bildung gebundener und weitgehend nicht mehr bioverfügbarer Rückstände bis hin zur Erhöhung der Wasserlöslichkeit, wodurch ein Transport durch ungesättigte und gesättigte Zonen des Bodens sowie durch Biomembranen möglich wird. Durch ihre zusätzliche Wirkung als Redoxkatalysatoren können Huminstoffe außerdem den Photoabbau organischer Xenobiotika auslösen. In diesem Zusammenhang sind die zu beobachtenden Effekte der Toxizitätsverstärkung oder -verminderung noch weitgehend unbekannt. In einer Verknüpfung von Umweltforschung und Wirkungsforschung werden unter dem Querschnittsthema „Huminstoffe in der Umwelt“ Beiträge erarbeitet

- zum Verständnis der Chemie der Humusfraktion,
- zur Untersuchung des Einbaus und des Verbleibs von Xenobiotika in Huminstoffen und ihren pflanzlichen Vorstufen,
- zur Erforschung der Qualität des Bodens.

Die Forschungsergebnisse sollen zu einer kritischen Bewertung der mit der Humifizierung verknüpften Vorgänge und zur Risikoabschätzung für das Kompartiment Pflanze/Boden/Grundwasser genutzt werden (Abbildung 1).

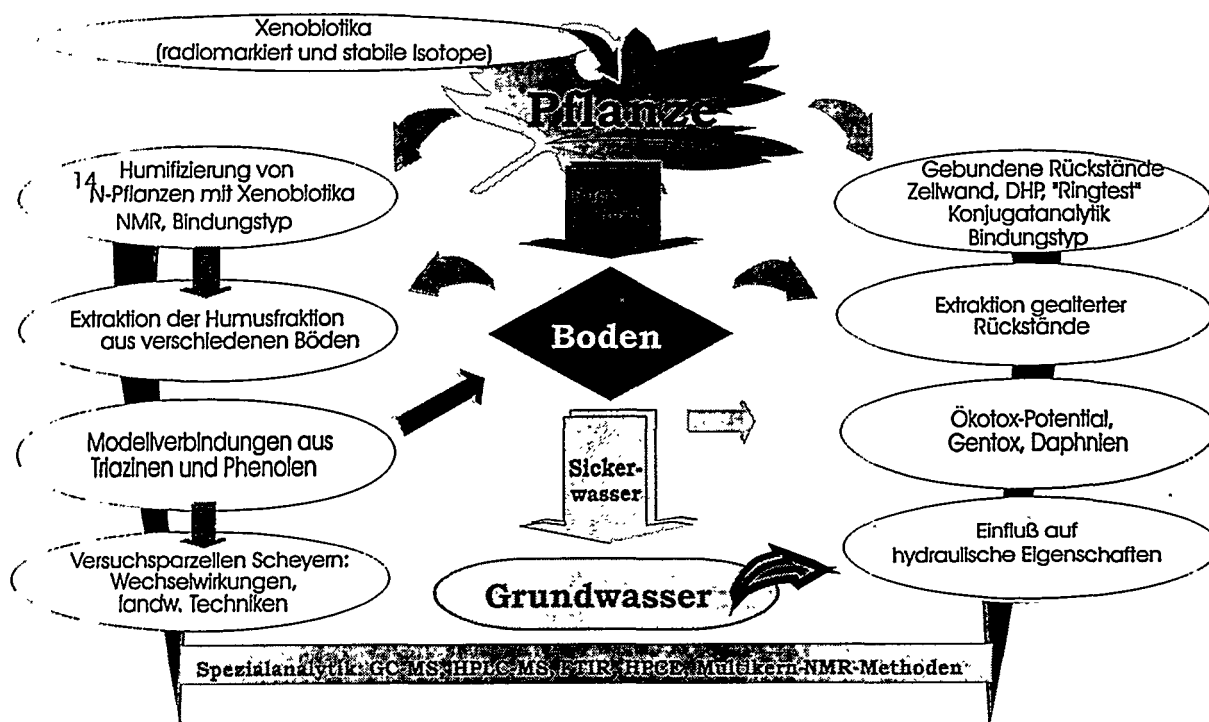


Abb. 1: Huminstoffe in der Umwelt und ihre Wechselwirkung mit Xenobiotika

In einem Teilbereich dieser Untersuchungen werden analytische Methoden zur Erkennung von Struktureinheiten der Huminstoffe und ihrer Reaktivität angewendet.

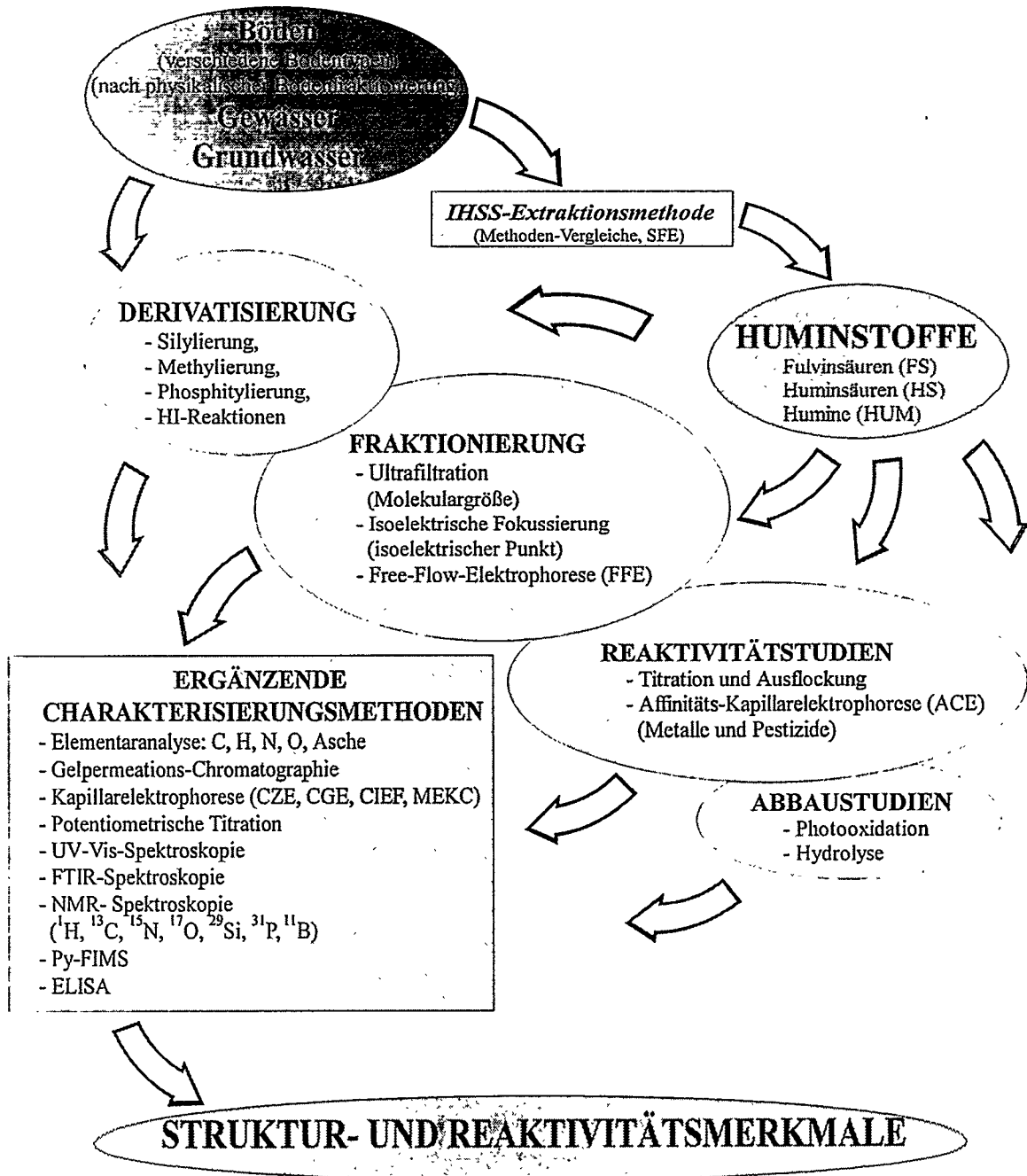


Abb. 2: Untersuchungen zu Struktureinheiten und Reaktivität von Huminstoffen

Aus dem Spektrum dieser in Abbildung 2 dargestellten Methoden seien beispielhaft die Charakterisierung mittels der Kapillarelektrophorese von Humin- und Fulvinsäuren, die nach der Standardmethode der International Humic Substances Society (IHSS) aus Böden gewonnen wurden, dargestellt, ihre Veränderung unter dem Einfluß von UV-Licht sowie ihre Wechselwirkung mit Xenobiotika.

Des weiteren wird der Einfluß von Huminsäuren auf den Photoabbau von Fungiziden und die Identifizierung ihrer Abbauprodukte gezeigt.

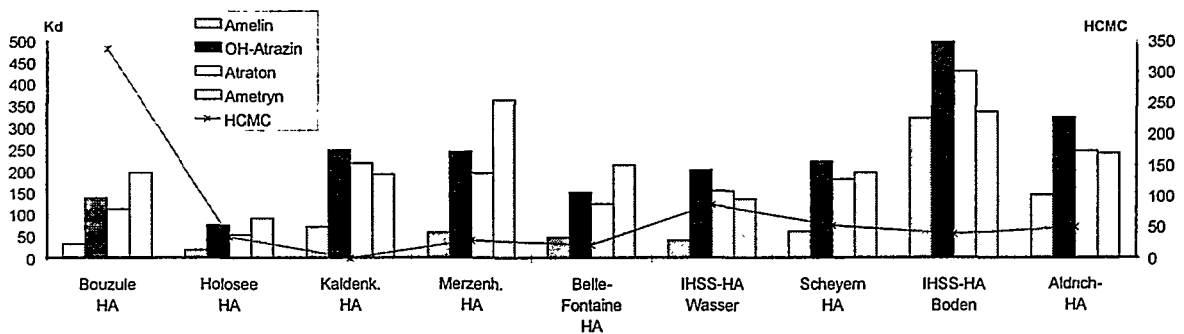
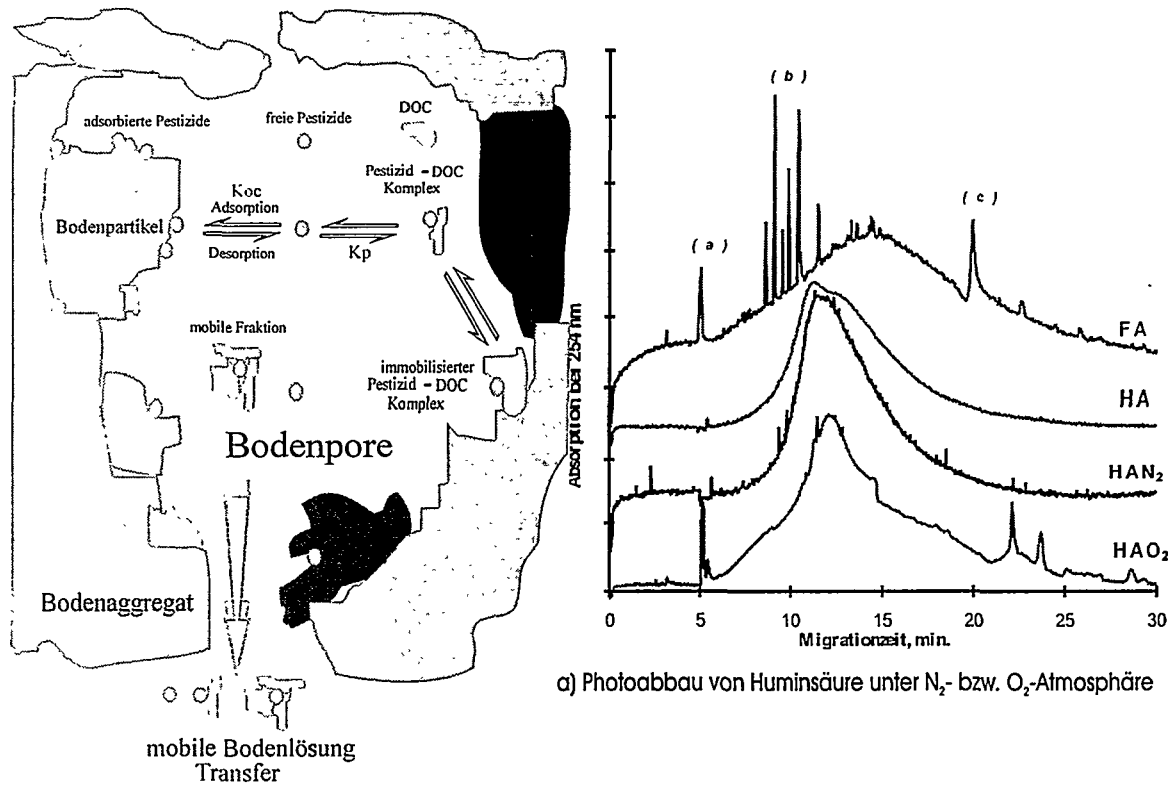
Die Silylierung von Huminstoffen und anschließender NMR Spektroskopie ermöglicht Aussagen zu Strukturelementen.

Mittels der Verwendung der Enzyme Linked Immunosorbent Assays (ELISA) können Aussagen über die Bindung von Xenobiotika an Huminstoffen getroffen werden.

Der wesentliche Anteil der organischen Substanz im Boden und im Gewässer liegt in Form von hochmolekularen sog. Huminstoffen (Humin, Humin- und Fulvinsäuren) vor. Das Interesse an der Strukturaufklärung dieser Stoffe resultiert nicht nur aus ihrer Häufigkeit, sondern auch aus ihrer hohen Reaktivität mit vielen anderen natürlichen Substanzklassen und anthropogenen Chemikalien. Durch Adsorption, Bindung oder Komplexbildung spielen die Huminstoffe eine wesentliche Rolle bei der Bildung gebundener Rückstände mit Xenobiotika (Pestizide und Metalle). über physikalische und chemische Reaktionen können sie die Eigenschaften der gelösten Schadstoffe ändern (Wasserlöslichkeit hydrophober Substanzen, Hydrolyse-, Photolysekinetik, Bioverfügbarkeit oder Toxizität gegenüber Organismen) und ihren Durchgang durch die Bodensäule beeinflussen (Abb. 3).

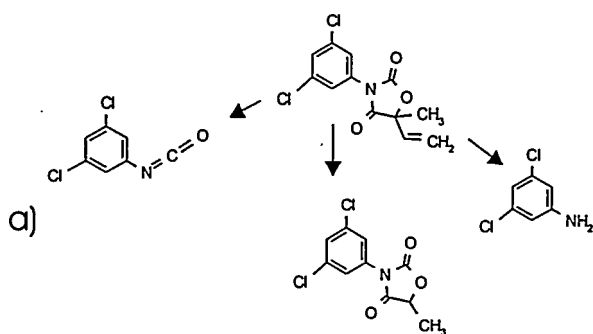
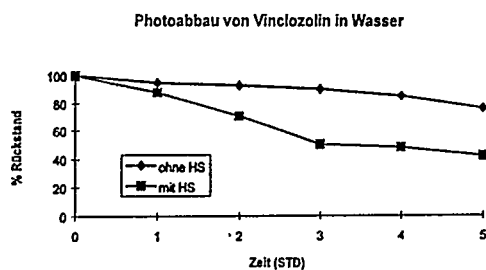
Die Abb. 3a zeigt die Elektropherogramme einer Huminsäure mit einem homogenen Signal im anionischen Bereich mit einer Verteilung um eine durchschnittlich elektrophoretische Mobilität und einer Fulvinsäure mit einer Reihe von einzelnen spitzen Peaks, die Verbindungen mit niedrigen Molekulargewichten (niedrige Ladung/Masse-Verhältnisse) entsprechen. Die Bestrahlung der Huminsäure unter Stickstoffatmosphäre zeigt kaum eine Veränderung, unter Sauerstoff jedoch der Fulvinsäure ähnliche neue Peaks.

Eine erste Annäherung an die simultane Schätzung der Affinität mehrerer s-Triazine (Hydroxyatrazin, Amelin, Atraton und Ametryn) mit gelösten Huminstoffen (HS) erfolgte im Affinitätskapillarelektrophorese-Modus (ACE). Diese Methode betrachtet die Änderungen der elektrophoretischen Mobilitäten der s-Triazine mit Komplexbildung infolge der Hinzufügung von wachsenden Mengen von gelösten Huminstoffen in den Trennungspuffer. Die Abb. 3b faßt die Verteilungskoeffizienten (K_p) von vier s-Triazinen zusammen, die mit strukturell unterschiedlichen Huminsäuren im simultanen Verfahren gemessen wurden; die K_d -Unterschiede können auf die spezifische Affinität von Huminstrukturen zurückgeführt werden. Es ist bemerkenswert, daß die HCMC (humic critical micellar concentration) von Huminsäuren im allgemeinen höher ist, wenn die HS niedrigere Affinitäten zu Pestiziden aufweisen; d. h. wenn die Huminsäuren höhere Konzentrationen benötigen, um sich wie Micellen zu verhalten, sinkt ihre Affinität zu den s-Triazinen. Diese Ergebnisse bestätigen die micellaren Eigenschaften von HS und den hydrophoben Interaktionstyp der s-Triazine mit hydrophoben Stellen von huminischen Micellen.

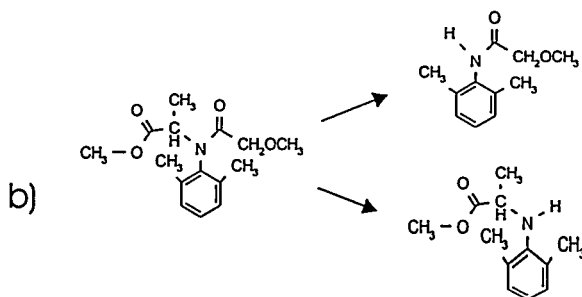
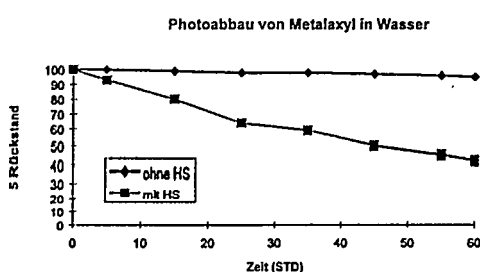


b) Verteilungskoeffizienten von s-Triazinen zwischen Wasser und gelösten Huminsäuren

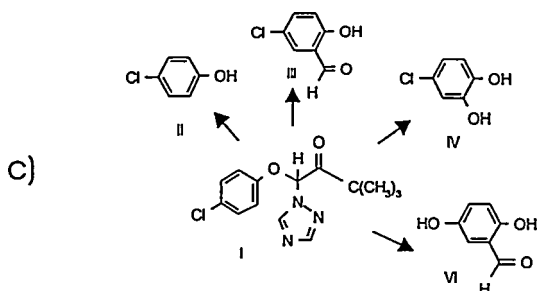
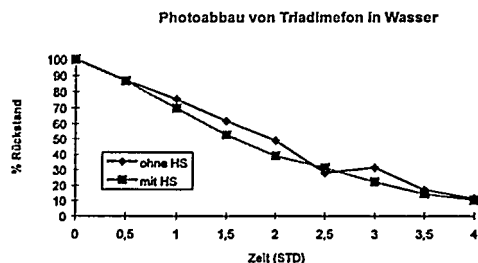
Abb.3: Untersuchungen mit der Kapillarelektrophorese zum Verhalten von Xenobiotika/Huminsäure



Isolierte Photoprodukte nach Bestrahlung von Vinclozolin in wässriger Lösung in Gegenwart von Huminsäuren in der Suntestapparatur



Isolierte Photoprodukte nach Bestrahlung von Metalaxyl in wässriger Lösung in Gegenwart von Huminsäuren in der Suntestapparatur



Photoprodukte von Triadimefon nach Bestrahlung in wässriger Lösung in Gegenwart von Huminsäure in der Suntestapparatur

Abb. 4: Der Einfluß von Huminstoffen auf die Photostabilität von Fungiziden

Zur Beurteilung der Umweltstabilität von Pestiziden sind Daten über den abiotischen Abbau in Wasser unentbehrlich, da diese Substanzen entsprechend ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften nach der Applikation in Gewässern vorkommen. Der wesentliche Anteil der organischen Substanz im Boden und in Gewässern liegt in Form der hochmolekularen Huminstoffe vor. Diese können als Sensibilisatoren den Photoabbau von Umweltchemikalien beeinflussen.

Vinclozolin und Metalaxyl wurden in Wasser in Gegenwart von Huminsäure (Roth) mit UV-Licht ($\lambda > 290$ nm) in der Suntest-Apparatur bestrahlt. Bei einer Konzentration von 5 ppm Huminsäure und 1 ppm Vinclozolin bzw. 10 ppm Metalaxyl ergab sich nach vier Stunden ein Abbau von ca. 50 % bzw. 15 %. Die UV-Bestrahlung ($\lambda > 290$ nm) von Vinclozolin und Metalaxyl ohne Huminsäure führte dagegen zu ganz geringem Abbau (> 10 %) (Abb. 4a, b).

Unter gleichen Bedingungen ergibt sich bei Triadimefon (10 ppm) ein Abbau von 90 %. In Gegenwart von 1 ppm Huminsäure (Scheyern) wird dieselbe Abbaurate beobachtet, d. h. die Huminsäure hat keinen wesentlichen Einfluß auf die Photostabilität von Triadimefon (Abb. 4c).

Mit Hilfe analytischer Methoden wie GC-MS und NMR wurden die Abbauprodukte untersucht. Nach 65stündiger Bestrahlung von Metalaxyl konnten N-(Methoxyacetyl)-2,6-dimethylanilin sowie N-(2,6-Dimethylphenyl)alanin-methylester nachgewiesen werden. Nach 4stündiger Bestrahlung von Vinclozolin konnte 3,5-Dichloranilin, 3,5-Dichlorphenylisocyanat sowie 3-(3,5-Dichlorphenyl)-5-methyloxazolin-2,4-dion identifiziert werden. Bei Triadimefon wurden kleinere Abbauprodukte wie 4-Chlorphenol und 4-Chlorsalicylaldehyd gefunden.

Aus den Versuchen ergibt sich, daß der Photoabbau (UV-Licht $\lambda > 290$ nm) von Fungiziden durch Huminstoffe beschleunigt wird, wenn keine Absorption der Substanz im Bereich des Sonnenspektrums vorliegt.

Die Silylierung ist eine weithin bekannte Derivatisierungsreaktion der organischen Chemie und definiert als eine Substitution von an Heteroatome ($-\text{OH}$; $=\text{NH}$, $-\text{SH}$) gebundenen Wasserstoffatomen unter Ausbildung einer Silicium-Heteroatombindung ohne weitere Änderung des Molekülgerüsts. Auch enolisierbare Carbonylderivate sind silylierbar. Der Austausch der aciden Protonen durch den hydrophoben $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{Si}$ -Rest reduziert Wasserstoffbrückenbindungen und andere assoziierende Wechselwirkungen.

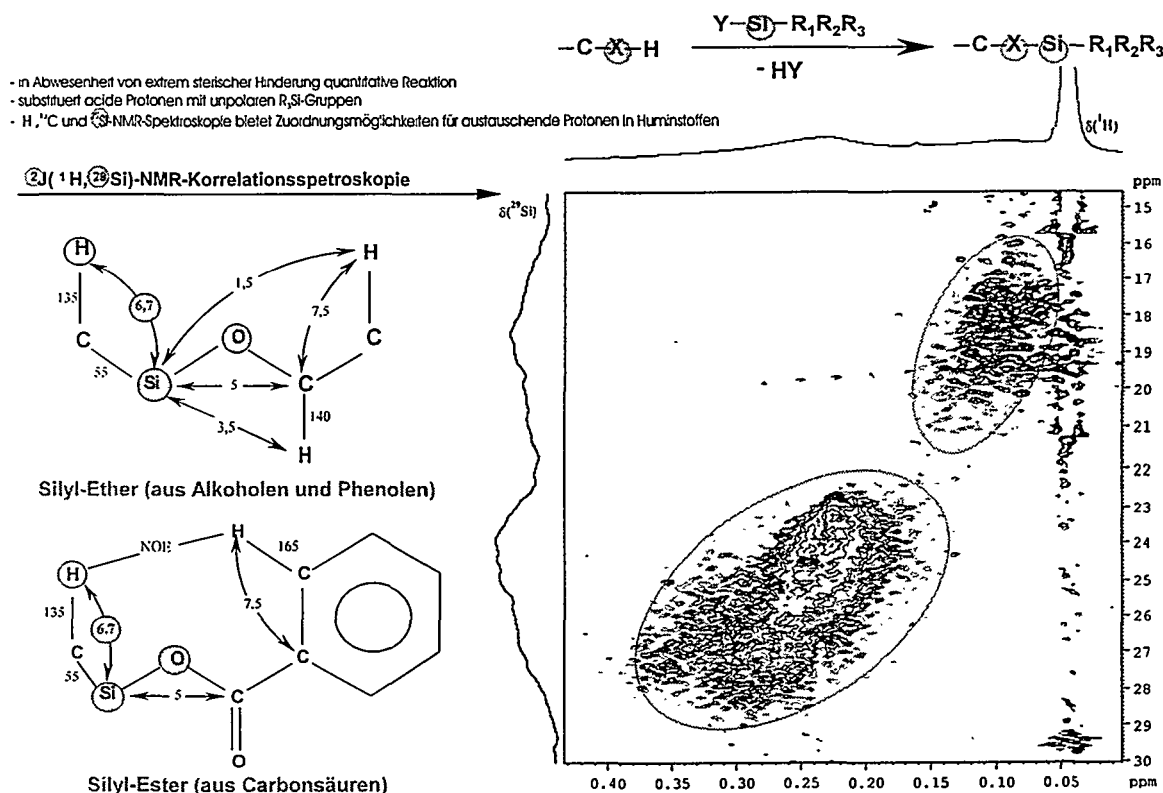


Abb.5: ${}^1\text{H}$, ${}^{29}\text{Si}$ -NMR-Korrelationsspektrum eines silylierten Huminstoffes

Die Silylierung von natürlicher organischer Materie wie Huminstoffen liefert Materialien mit relativ niedriger mittlerer Molmasse und guter Löslichkeit in organischen Solventien. Damit einher gehen relativ lange Relaxationszeiten, die eine Durchführung einer Vielzahl komplementärer ein- und zweidimensionaler NMR-Experimente erlauben.

Zur präziseren Quantifizierung der Anteile sauerstoffhaltiger funktioneller Gruppen in silylierten Böden und Bodenhuminstoffen wurden in verdünnter Lösung sehr gut aufgelöste ^1H -NMR-Spektren mit aufgelösten J-Kopplungen und gut getrennten Silylresonanzen registriert und darauf aufbauend H,C -Ein- sowie H,Si - und H,C -Mehrbindungskorrelations-Spektren. Diese heteronuklearen shiftkorrelierten NMR-Spektren zeigen eine sehr hohe Signaldispersion und erlauben die vorläufige Zuordnung vieler Signale zu funktionellen Gruppen und eine gut abgesicherte Postulierung kleinerer Unterstrukturen. So können Silylether und Silylester unterschieden und quantifiziert werden (Abb. 5).

Die strukturspezifische Reaktivität von Antikörpern kann zur Aufklärung der Bindungsstelle des Atrazins an Huminstoffe genutzt werden. Um die Strukturantwort gegenüber anderen Einflüssen abzusichern, werden die synthetisierten aromaten-substituierten s-Triazine in einem Enzyme Linked Immuno Sorbent Assay (ELISA) auf ihre Kreuzreaktivität getestet. Die Versuche ergaben bei allgemein guter Erkennung nur eine deutliche Abweichung bei der Verbindung K27 (2-Chlor-4-[2'-carboxy-4',5'-dimethoxyanilino]-6-isopropylamino-1,3,5-triazin) (Abb. 6), die vielleicht durch die polare Carboxylgruppe verursacht wird. Diese Versuche wurden mit den mittels des Immunkonjugates B gewonnenen Antikörper S2 durchgeführt.

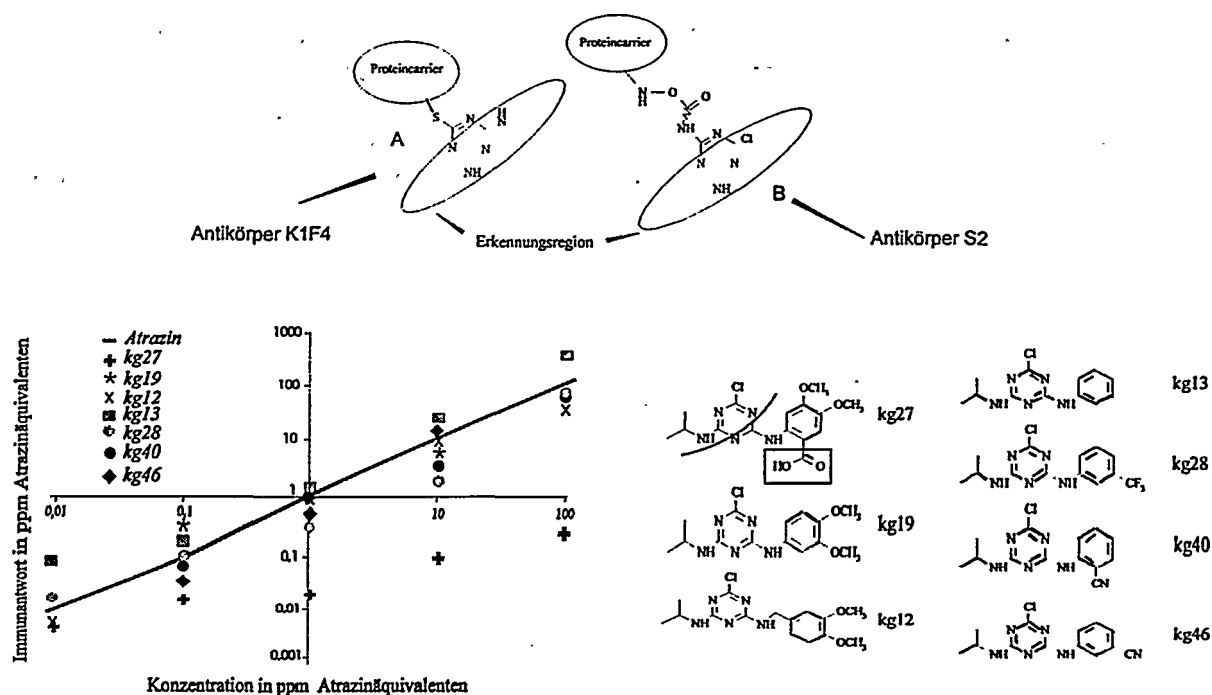


Abb.6: Enzyme Linked ImmunoSorbent Assays (ELISA) zur Erkennung der Bindung von s-Triazinen an Huminstoffe

Experimente mit einer Realprobe Atrazin-Fulvinsäure Komplex zeigten nur eine geringe Reaktion im ELISA. Mit dem mittels Immunkonjugates A gewonnenen Antikörper K1F4 erfolgte eine starke Bindung. Dies Ergebnis läßt vermuten, daß die Bindung des Atrazins an den Huminstoff durch den Austausch des Chlor-Atoms am Atrazin erfolgt.

Aufbauend auf den bisherigen Ergebnissen sind die folgenden, aufgeführten Forschungsarbeiten von Bedeutung, die Aussagen über Strukturelemente der Huminstoffe gestatten, so daß die beobachteten Wechselwirkungen Huminstoffe/Xenobiotika erklärbar werden:

- Isolierung von Huminstofffraktionen aus Böden und Gewässern unterschiedlicher Herkunft und Auffinden von Strukturmerkmalen mittels verschiedener adaptierter und modifizierter analytischer Methoden. Optimierung von Methoden zur Gewinnung, Fraktionierung und weiteren Aufarbeitung von Huminstoffproben mittels Ultrafiltration, Free-Flow-Elektrophorese und Isoklassierung im präparativen Maßstab; Untersuchung von Wechselwirkungen organischer Pestizide, aber auch Metalle mit Huminstoffen; Lokalisierung von Struktureinheiten, die für die Bindung von Xenobiotika und Metallen verantwortlich sind (Bindung über Carboxal-, Hydroxyl- und Stickstoffgruppen); für die Analytik sollen insbesondere CE und NMR eingesetzt sowie CE-MS-Kopplung etabliert werden; Bearbeitung realer, belasteter Boden- und Gewässerproben, z. B. aus Scheyern.
- Der Einfluß von gelösten Huminstoffen auf die Photostabilität von Pestiziden soll in Wasser- und in Bodenproben sowohl im Sunttest als auch im Sonnensimulator untersucht werden.
- Etablierung einer quantitativen Isolierungsmethode von organischer Bodensubstanz, die kovalente Bindungen nicht beeinträchtigt und in Kombination mit modernen analytischen verfahren die Identifizierung von in Böden vorliegenden chemischen Partialstrukturen ermöglicht; Optimierung der Synthesebedingungen für die Silylierung organischer Bodensubstanz; Auswahl der geeigneten Silylierungsmittel und Reaktionsbedingungen mit dem Ziel einer Ausbeutemaximierung; NMR-Spektroskopie für die Quantifizierung der Silylierungsreaktion und Aufnahme der NMR-Spektren gemäß einem Aufbauprinzip, das zu einer eindeutigen Definition von Partialstrukturen dienen soll; Versuche zur Anwendung der GC/MS zur Gewinnung struktureller Daten aus silylierten Huminstoffen; Durchführung von Desilylierungsreaktionen und vergleichende Charakterisierung mit aus der gleichen Ausgangssubstanz gewonnenen IHSS-Huminstoffen.

Quantitative und qualitative Untersuchungen zur Aufklärung der Genese nicht extrahierbarer Rückstände in Böden

U. Wanner¹, P. Burauel¹, A. Wais² und F. Führ¹
¹ICG 5: Radioagronomie, Forschungszentrum Jülich GmbH,
²RCC Umweltchemie AG, Itingen/BL, Schweiz

Einleitung

Nach der Definition der IUPAC, Applied Chemistry Division, Commission on Pesticide Chemistry (Roberts, 1984) handelt es sich bei „nicht extrahierbaren Rückständen (gelegentlich auch als „gebunden“ bezeichnet) im Boden um diejenigen Verbindungen (Ausgangswirkstoff, Metabolite und Fragmente), die nach einem praxisgerechten Einsatz der Pflanzenschutzmittel resultieren und durch Methoden, welche ihre Struktur nicht wesentlich verändern, nicht extrahierbar sind und im Boden verbleiben.“ Calderbank (1989) veränderte diese Definition, wobei er der Bioverfügbarkeit verstärkten Nachdruck verlieh.

In der Schlußfolgerung des von der Deutschen Forschungsgesellschaft organisierten Workshops über gebundene Rückstände (1996) wird folgende Definition von den Autoren vorgeschlagen (Deutsche Forschungsgemeinschaft, 1997): „ Gebundene Rückstände sind Verbindungen in Böden, Pflanzen oder Tieren, die als Ausgangssubstanz oder deren Metabolite nach Extraktionen in der Matrix verbleiben. Die Extraktionsmethoden dürfen weder die Verbindungen noch die Struktur der Matrix wesentlich verändern. Die Art der Bindung kann teilweise durch matrixverändernde Extraktionsmethoden und anschließende leistungsfähige analytische Methoden geklärt werden. Auf diese Weise wurden bis jetzt zum Beispiel kovalente, ionische und sorptive Bindungen, wie auch Bindungen in Form von Einschlüssen identifiziert. Generell verringert die Bildung von gebundenen Rückständen signifikant die biologische Zugänglichkeit und die biologische Verfügbarkeit der Verbindungen.“

Bisher vorliegende Untersuchungen lassen den Schluß zu, daß die Wirkstoffe bzw. deren Metabolite nicht in größeren Mengen aus der Fraktion der nicht extrahierbaren Rückstände freigesetzt werden. Die an Huminstoffe gebundenen Rückstände zeichnen sich eher durch eine geringere Mobilität und eine deutlich schwächere biozide Wirkung aus (Kloskowski, 1986; Kloskowski und Führ, 1987; Kloskowski, 1987; Printz, 1995). Experimentelle Ergebnisse zeigen, daß die Wirkstoffe bzw. deren Metabolite entweder kovalent, ionisch, über Charge-Transfer-Komplexe, über Wasserstoffbrücken, über van-der Waals-Kräfte oder über hydrophobe Wechselwirkungen an die Huminstoffmatrix gebunden sind oder durch Sequestrierung in die Matrix eingeschlossen vorliegen (Wais, 1997).

Lysimeterstudien zur Untersuchung der nicht extrahierbaren Rückstände in Böden

Die Ausbildung von nicht extrahierbaren Rückständen wird generell durch mikrobielle und physiko-chemische Prozesse verursacht. Wichtige Parameter hierbei sind u.a Temperatur, Feuchtigkeit, Textur, Gehalt an organischer Substanz, mikrobielle Biomasse und biologische Diversität des Bodens (Haider, 1985). Viele dieser Parameter unterliegen saisonalen

Schwankungen. Durch die Verwendung von ^{14}C -markierten Pflanzenschutzmitteln (PSM) in Freiland-Lysimeterstudien können diese Schwankungen und deren Einflüsse auf die Ausbildung nicht extrahierbarer Rückstände realitätsnah untersucht werden. Studien des Instituts für Radioagronomie belegen, daß mehr als 80 % des verbleibenden Kohlenstoffs eines PSM-Moleküls selbst nach Jahren in der obersten Bodenschicht gefunden werden können (Tabelle 1). Im Allgemeinen können 50 bis 90 % dieses verbleibenden Radiokohlenstoffs als „nicht extrahierbar“ bezeichnet werden, da selbst durch erschöpfende Extraktionen mit organischen Lösungsmitteln keine Ausgangssubstanz bzw. deren Metabolite gewonnen werden können. Die Art der zugrundeliegenden „Bindung“ ist häufig noch ungeklärt.

Tabelle 1: Freiland-Lysimeterstudien mit ungestörten Bodenkernen (1,10 m Tiefe) am Institut für Radioagronomie: Radiokohlenstoff im Boden am Ende des Versuchs (applizierte Radioaktivität = 100 %).

Verbindung	Boden- typ	Dauer der Studie[a]	Gefundene Radioaktivität		
			Gesamtes Profil 0-110 cm [%]	A_p -Horizont 0-30 cm [%]	Nicht extrahierbar 0-30 cm [%]
Atrazin	TB ^a	2	41,1	35,7	23,9
	SB ^b	2	33,6	29,7	21,1
Terbuthylazin	TB	2	66,5	57,1	37,9
	SB	2	64,0	56,1	35,4
Chloridazon	TB	2	76,7	68,1	45,7
	SB	2	64,4	44,4	33,1
Dichlorprop-P	TB	2	19,3	19,1	18,4
	SB	2	27,4	27,1	26,4
Methabenzthiazuron	TB	2	79,8	79,2	47,5
	TB	6,5	20,2	19,1	17,1
Pyridat	TB	2	46,0	45,2	38,5
Anilazin	TB	9	84,0	82,0	64,3

TB^a: Typische Parabraunerde 1,2 % C_{org}, 6,4 % Sand, 78,2 % Schluff, 15,4 % Ton, pH 7,2 im A_p -Horizont, SB^b Saure Parabraunerde 0,9 % C_{org}, 74,1 % Sand, 21,7 % Schluff, 4,2 % Ton, pH 6,9 im A_p -Horizont

Charakterisierung der nicht extrahierbaren Rückstände in Böden

In einer Langzeit-Lysimeterstudie wurde das Herbizid [Carbonyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron mit einer Aufwandsmenge von 2,8 kg Wirkstoff pro ha im Nachauflauf zu Winterweizen in einer ungestörten Typischen Parabraunerde (degradiert Loessboden) untersucht. Zur Ernte nach 127 Tagen konnten 28,8 % des unveränderten Wirkstoffs mit organischen Lösungsmitteln extrahiert werden. Dabei wurde eine drastische Absenkung des extrahierbaren und somit potentiell bioverfügbaren verbleibenden Radiokohlenstoffs festgestellt (Abbildung 1).

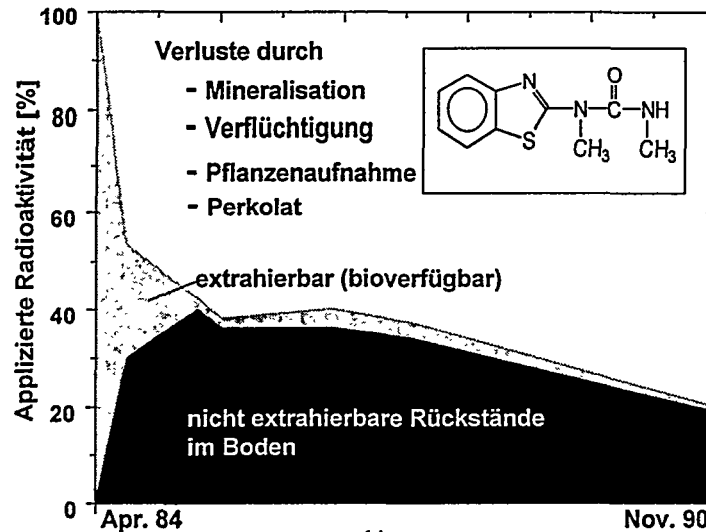


Abbildung 1: Lysimeterstudie mit [Carbonyl- ^{14}C] Methabenzthiazuron: Verteilung der Radioaktivität im Boden (appl. Radioaktivität = 100 %) (Brumhard, 1994).

Nach 6,5 Jahren konnte lediglich 1 % des applizierten Radiokohlenstoffs als Methabenzthiazuron identifiziert werden. Durch Reextraktion von Fulvo- und Huminsäuren (als Bestandteile der organischen Substanz des Bodens) mit Chloroform konnten weniger als 0,05 % der applizierten Menge als unveränderter Wirkstoff gefunden werden. Die kontinuierlich Abnahme der Gesamtrückstände beweist, daß parallel zur natürlichen Umsetzung der organischen Substanz im Boden eine langsame Metabolisierung der nicht extrahierbaren Rückstände des Methabenzthiazuron im Boden stattfindet. Dieses Ergebnis wird zusätzlich durch die Tatsache gestützt, daß weniger als 1 % der applizierten Radioaktivität in der mikrobiellen Biomasse des gesamten Bodenkerns wiedergefunden wurde (Brumhard, 1994).

Das Fungizid Anilazin zeichnet sich durch die rasche Ausbildung von nicht extrahierbaren Rückständen im Boden aus. Gleichzeitig findet eine geringe Biomineralisierung (2 % in 12 Wochen), und zwar unabhängig von der Aufwandmenge von $1\text{--}400\text{ mg kg}^{-1}$ unter standardisierten Bedingungen statt (Kloskowski, 1986; Mittelstaedt, 1987; Heitmann-Weber, 1994; Wais, 1995).

Das Verhalten von Anilazin im Agrarökosystem wurde unter Freilandbedingungen in einer Langzeit-Lysimeterstudie (Typische Parabraunerde) untersucht. Dazu wurde 1985 im Nachauflauf von Winterweizen 4 kg Wirkstoff pro ha appliziert. Es folgten 4 weitere Applikationen in den Jahren 1986-1989. Die Applikation des Wirkstoffs in dieser hohen Aufwandmenge entspricht nicht der „guten landwirtschaftlichen Praxis“, diente aber zur genauen Untersuchung der Bioverfügbarkeit und der Ausbildung nicht extrahierbarer Rückstände im Boden. Wie in Abbildung 2 zu erkennen ist, ist das Verhältnis von extrahierbarem Radiokohlenstoff und der Ausbildung nicht extrahierbarer Rückstände nahezu unabhängig von der Art des Experiments.

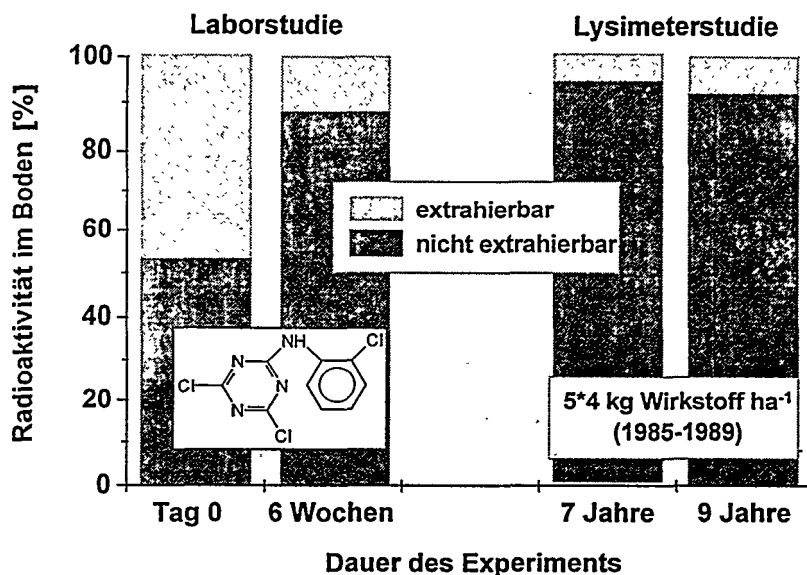


Abbildung 2: Extrahierbarkeit von [Phenyl-U- ^{14}C] Anilazin aus Bodenproben einer Typischen Parabraunerde. Radioaktivität im Boden = 100%.

Der hohe Anteil nicht extrahierbarer Rückstände erfordert detaillierte Laboruntersuchungen zur Aufklärung der Bindungsmechanismen. Hierzu wurde der Wirkstoff ^{13}C -markiert unter Verwendung von ^{13}C -NMR-Techniken eingesetzt.

^{13}C -NMR Untersuchungen

Die ^{13}C -NMR Spektroskopie ist eine Untersuchungsmöglichkeit, die chemische Natur der nicht extrahierbaren Rückstände näher zu charakterisieren. Dazu wurde einerseits ^{13}C -angereichertes Anilazin und andererseits ein ^{13}C -verarmter künstlicher Boden verwendet. Der künstliche Boden wurde durch die Humifizierung von ^{13}C -abgereichertem Maisstroh hergestellt, wodurch das Hintergrundsignal im NMR-Spektrum nahezu vollständig unterdrückt wurde (Wais, 1996). Nach einer entsprechenden Inkubation des Anilazin wurden die Huminsäuren isoliert und NMR-spektroskopisch untersucht. Die erhaltenen Spektren wurden verglichen mit den NMR Spektren des Dihydroxy- und des Dimethoxy-Derivats des Anilazin (2-Chlorophenyl-dihydroxy-(1,3,5)-triazin-2-yl-amin bzw. 2-Chlorophenyl-dimethoxy-(1,3,5)-triazin-2-yl-amin). Dabei zeigt das Dimethoxy-Derivat des Anilazin charakteristische chemische Verschiebungen bei $\delta = 166,4\text{-}166,9$ ppm und bei $\delta = 172,0\text{-}172,8$ ppm. Wie Abbildung 3 zeigt, sind dieselben Signale bei den NMR-Spektren des an Huminsäuren gebundenen Anilazin zu erkennen. Dieser Befund legt die Annahme nahe, daß Anilazin über Alkoxy-Bindungen kovalent an die Huminsäuren gebunden vorliegt.

Typische
Parabraunerde
 A_p 200 mg kg^{-1}
Typische Parabraunerde
400 mg kg^{-1}

K-Boden
50 mg kg^{-1}
K-Boden
200 mg kg^{-1}
K-Boden

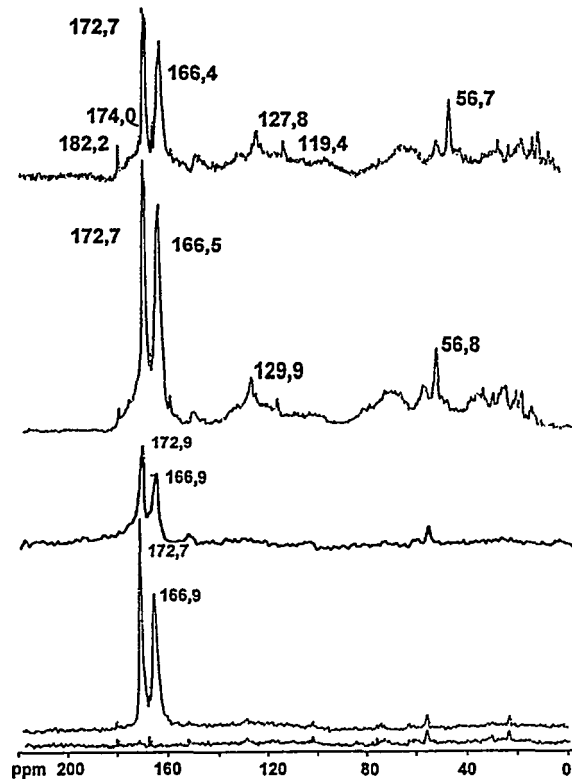


Abbildung 3: ^{13}C NMR Spektren von Huminsäuren einer Typischen Parabraunerde und eines künstlichen Bodens (K-Boden), die mit 50 - 400 mg kg^{-1} [Triazine-U- ^{13}C]Anilazin inkubiert wurden: $\delta = 166.4-166.9$ ppm C-Atom der Bindung des Triazinrings zum Chloranilin; $\delta = 172.0-172.8$ ppm C-Atome des Triazinrings, die mit den Methoxygruppen verbunden sind. (verändert von Wais, 1997).

Schlußfolgerung und Forschungsbedarf

Die genannten Ergebnisse zeigen, daß die Verwendung von einerseits radioaktiv und andererseits mit stabilen Isotopen markierten Verbindungen z.Z. die beste Möglichkeit darstellen, nicht extrahierbarer Rückstände zu charakterisieren. Hierzu dienen zum einen Detailuntersuchungen im Labormaßstab, zum anderen Untersuchungen in Freilandlysimetern (Führ, 1991). Dabei ist festzustellen, daß allein mittels Freiland-Lysimeterstudien die Abhängigkeit der Ausbildung nicht extrahierbarer Rückstände von allen biotischen und abiotischen natürlichen Parameter untersucht werden kann. Eingebettet in das System der „guten landwirtschaftlichen Praxis“ bieten sie die Möglichkeit, Aspekte der potentiellen Bioverfügbarkeit und der Translokation nicht extrahierbarer Rückstände unter natürlichen Bedingungen zu untersuchen.

Literatur

Brumhard, B., Burauel, P., Pütz, T., Führ, F. (1994): 8th IUPAC International Congress of Pesticide Chemistry, Washington, DC, paper 224.

Calderbank, A. (1989): The occurrence and significance of bound residues in soil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, **108**, 72-103.

Deutsche Forschungsgesellschaft (1997): Senatskommission zur Beurteilung von Stoffen in der Landwirtschaft, Mitteilung 2: „Pesticide Bound Residues in Soil“, Wiley-VCH (wird gedruckt), ISBN 3-527-27583-5.

Führ, F., Steffens, W., Mittelstaedt, W., Brumhard, B. (1991): Lysimeter experiments with ¹⁴C-labelled pesticides- an agroecosystem approach. In „Pesticide Chemistry“, H. Frehse (Hg.), VCH Weinheim, 37-48.

Haider, K. (1985): In: „Berichte über Landwirtschaft“, Paul Parey: Hamburg und Berlin, 198ff.

Heitmann-Weber, B., Mittelstaedt, W. und Führ, F. J. (1994): *Environ. Sci. Health*, 247-264.

Kloskowski, R., Führ, F. (1987a): Aged and bound residues and their bioavailability. Part 1: Uptake of aged and non-extractable (bound) [carbonyl-¹⁴C]metamitron residues by sugar beets. *J. Environ. Sci. Health*, **B22**, 509-535.

Kloskowski, R., Führ, F., Mittelstaedt, W. (1986): Plantavailability of bound anilazine residues in a degraded loess soil. *J. Environ. Sci. Health*, **B21**, 487-505.

Kloskowski, R., Führ, F., Mittelstaedt, W. (1987): The uptake of non-extractable soil-bound pesticide residues by roots-standardized experiments with four pesticides. In „Greenhalgh, R. und Roberts, T. R. (Hg.): Pesticide Science and Technology“. Blackwell Scientific Publications, Oxford, U.K., 405-410.

Kloskowski, R., Führ, F., Mittelstaedt, W. (1986): In „Quantification, Nature, and Bioavailability of Bound ¹⁴C-Pesticide Residues in Soil“ IAEA: Wien, Österreich, 65-70.

Mittelstaedt, W., Kloskowski, R., Führ, F. (1987): Anilazine- formation of bound residues in a degraded loess soil. *J. Environ. Sci. Health*, **B22**, 491-507.

Printz, H., Burauel, P., Führ, F. (1995): Effect of organic amendment on degradation and formation of bound residues of methabenzthiazuron in soil under constant climatic conditions. *J. Environ. Sci. Health*, **B30**, 435-456.

Roberts, T. R., Klein, W., Still, G. G., Kearney, P. C., Drescher, N., Desmoras, J., Esser, H. O., Aharonson, N., Vonk, J. W. (1984): Non-extractable pesticide residues in soil and plants. *Pure Appl. Chem.*, **56**, 945-956.

Wais, A., Burauel, P., de Graaf, A. A., Haider, K., Führ, F. (1996): *J. Environ. Sci. Health*, **B31**, 1-24.

*Wais, A., Haider, K., Spiteller, M., de Graaf, A.A., Burauel, P., Führ, F. (1995): Using ^{13}C -NMR spectroscopy to evaluate the binding mechanism of bound pesticide residues in soils. 1. Solution high resolution NMR spectroscopy. J. Environ. Sci. Health; **B30**, 1-25.*

Wais, A. (1997): „Nicht extrahierbare Pflanzenschutzmittelrückstände im Boden: Ananalyse von Huminstoffen und möglicher Bindungsformen von Wirkstoffen und Metaboliten an Huminstoffe“ Doktorarbeit, Universität Bonn, 1-180.

Wais, A. (1997): Non-extractable residues of organic xenobiotics in soils-a review, in „Pesticide Bound Residues in Soil“ (Hg.: DFG), Wiley-VCH.

Rückstandsverhalten und Bioverfügbarkeit von ausgewählten organischen Chemikalien in Langzeit-Lysimeteruntersuchungen

P. Burauel, F. Führ

Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie
Forschungszentrum Jülich, GmbH

Einleitung

Als Bewertungsgrundlage zum Abbau- und Versickerungsverhalten von Pflanzenschutzmitteln in Böden fordern die Aufsichtsbehörden standardisierte Laborversuche in Erlenmeyerkolben, kleinen Bodensäulen oder auch Kleingefäßen mit Pflanzenbewuchs. Bei all diesen Untersuchungen fehlt häufig die Rückkopplung mit den biotischen und abiotischen Einflußfaktoren unter Freilandbedingungen. So stimmen häufig die so erhaltenen Biomineralisationsraten nicht mit Daten aus Freilandversuchen überein (Brumhard, 1991; Kubiak 1986). Mit dem Ziel, das Schicksal von organischen Chemikalien in Böden möglichst realitätsnah verfolgen zu können, entwickelte das Institut für Radioagronomie das Lysimeterkonzept (Abb. 1) (Führ & Hance, 1992; Führ et al., 1997), in dem ^{14}C -markierte Verbindungen eingesetzt werden. Ergebnisse mit 50 Wirkstoffen belegen, daß auf diese Weise eine standortgerechte Bewertung des Schicksals von organischen Chemikalien in Böden und Pflanzen erhalten wird.

Zielsetzung und Ergebnisse

Das Verhalten der Herbizide Atrazin (Abb. 2), Terbutylazin (Abb. 3) und der PAH-Vertreter Benzo(a)pyren (BAP) und Fluoranthen (FLA) (Abb. 4, Simulation einer Bodenkontamination durch Einmischen in die Ackerkrume) wurde im Rahmen von zweijährigen Freilandlysimeterstudien in einer Typischen Parabraunerde untersucht (Schnöder, 1994; Burauel, 1994).

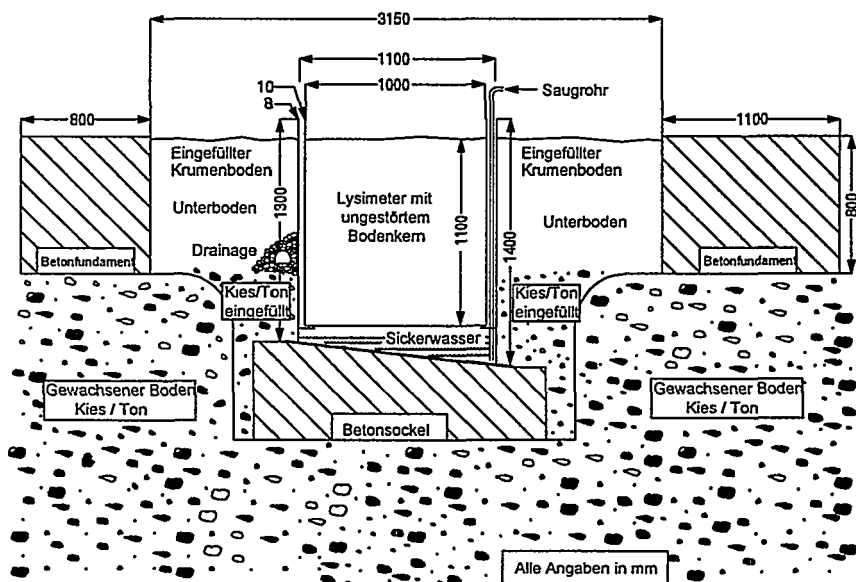


Abb. 1: Schematischer Querschnitt der Lysimeteranlage des
Instituts für Radioagronomie, Forschungszentrum Jülich

Der eingesetzte Boden stammt aus einer intensiven Ackernutzung. Er stellt nach Mückenhausen (1977) einen weit verbreiteten und meist ackerbaulich genutzten Bodentyp in der Bundesrepublik dar mit einem Sandgehalt von $< 7\%$, einem Schluffgehalt von ca. 75% und einem Tongehalt von $15\text{--}25\%$. Die Lysimeter, gefüllt mit ungestörten Bodenmonolithen von $1,1\text{ m}$ Mächtigkeit und einer Oberfläche von 1 m^2 wurden entsprechend guter landwirtschaftlicher Praxis mit Kulturpflanzenbewuchs geführt. Der Pflanzenbewuchs diente zur Abschätzung der potentiellen Bioverfügbarkeit von Rückstandsradiokohlenstoff aus den Wirkstoffverbindungen.

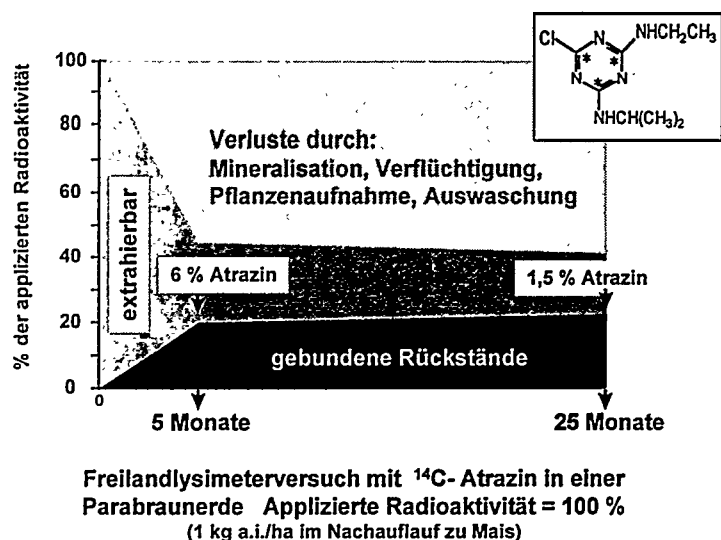


Abb. 2: Atrazin

Aufnahme von Radiokohlenstoff aus dem Wirkstoff in die Kulturpflanzen (in % der applizierten Radioaktivität):

1. Mais $6,68\%$
2. Winterweizen: $1,07\%$
3. Wintergerste: $0,11\%$

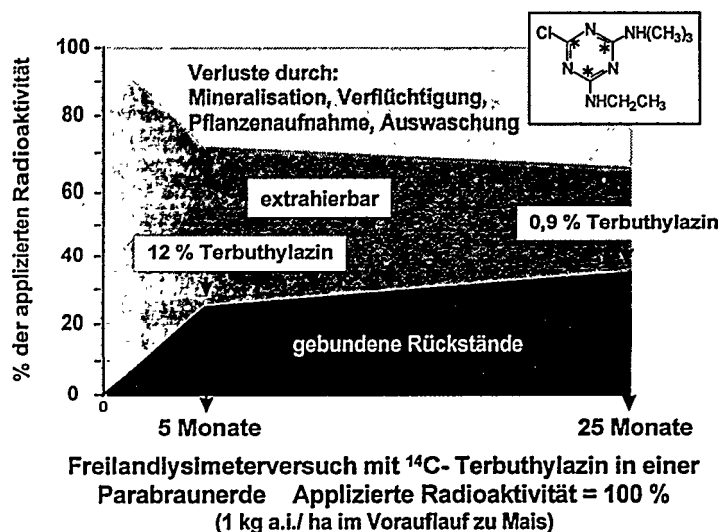


Abb. 3: Terbutylazin

Aufnahme von Radiokohlenstoff aus dem Wirkstoff in die Kulturpflanzen (in % der applizierten Radioaktivität):

1. Mais $4,15\%$
2. Winterweizen: $1,20\%$
3. Wintergerste: $0,10\%$

Beim Vergleich aller Untersuchungen fällt auf, daß bei der ersten Bodenprobennahme nach der ersten Vegetationsperiode ein mehr oder weniger stabiles Verhältnis zwischen den Fraktionen Biomineralisation und Verflüchtigung, extrahierbarer Menge sowie nicht extrahierter (gebundener) Rückstandsmenge eintritt. Die Aufnahme von Radiokohlenstoff in die Folgekulturen ist deutlich, um bis zu einer Zehnerpotenz gegenüber der Kulturpflanze im Anwendungsjahr reduziert. Hierbei ist zu berücksichtigen, daß speziell im Applikationsjahr ein Teil der Radioaktivität in den Pflanzen reassimiliertes $^{14}\text{CO}_2$ aus der Biomineralisierung der organischen Verbindung darstellen kann (Müller et al., 1983).

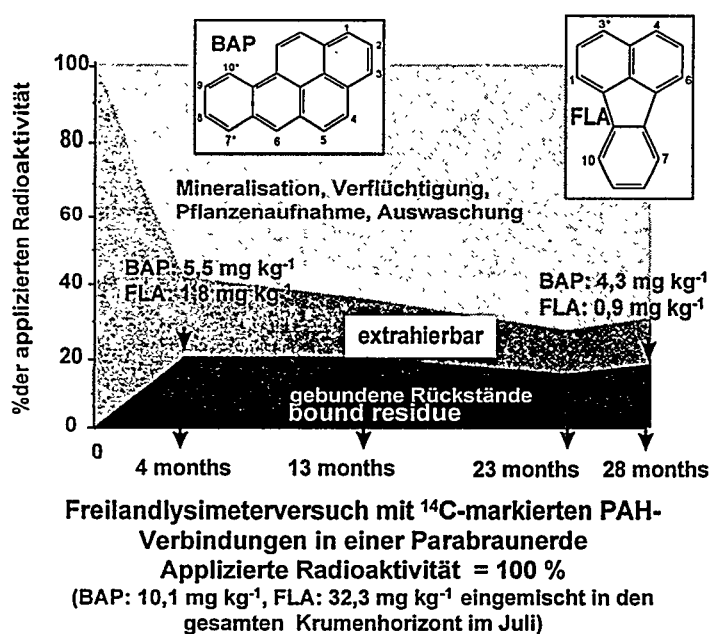


Abb. 4: Benzo(a)pyren (BAP) und (FLA) Fluoranthen
[7,19-¹⁴C]Benzo(a)pyren
[3-¹⁴C]Fluoranthen

Aufnahme von Radiokohlenstoff aus den Chemikalien in die Kulturpflanzen (% der applizierten Radioaktivität):

1. Möhren: 0,128 %
2. Winterweizen: 0,017 %
3. Spinat: 0,005 %
4. Kartoffeln: 0,007 %
5. Grünkohl: 0,003 %

Forschungsdefizite

In der langjährigen Perspektive reduziert sich das Rückstandsproblem in Böden auf die Frage der potentiellen Bioverfügbarkeit der sogenannten 'gebundenen Rückstände'. Hierzu müssen einerseits die chemisch-physikalischen Bindungstypen der organischen Chemikalien sowie deren Metaboliten weiter aufgeklärt werden und andererseits der gesamte organische Kohlenstoffzyklus im Boden Berücksichtigung finden. Prozeßstudien zu Bindungstypen einzelner Chemikalien werden dann komplementär im Labormaßstab durchgeführt. Hierzu ist es allerdings notwendig, mit Schadstoffkonzentrationen zu arbeiten, die den natürlichen heterogenen Verhältnissen entsprechen. Diese Daten können beispielsweise aus Lysimeteruntersuchungen abgeleitet werden. In diesem Zusammenhang muß erkannt werden, daß die analytische Detektion von organischen Chemikalien und deren Metaboliten allein, nicht den dynamischen Prozeß des Auftretens und Verschwindens räumlich/zeitlich variierender Mengen dieser Stoffe in der Bodenlösung als dem Transfermedium erfassen kann. Zur Beschreibung der Bioverfügbarkeit dieser fixierten/gebundenen oder in Lösung befindlichen Stoffe ist es weiterhin entscheidend, Testorganismen auszuwählen, die eine repräsentative Stellung im betrachteten Ökosystem einnehmen. Diese Ergebnisse werden dann für die Betrachtung der bioverfügbaren Rückstände in Böden herangezogen.

Es ist zwingend notwendig, Experimente auf verschiedenen räumlichen und zeitlichen Skalen durchzuführen und miteinander zu verbinden. Die gewonnenen Datensätze dieser Untersuchungen stellen wesentliche Informationen dar, Schadstoffströme und deren Wirkungen abschätzbar zu machen.

Literatur

Brumhard, B. (1991): Lysimeterversuche zum Langzeitverhalten der Herbizide Metamitron und Methabenzthiazuron in einer Parabraunerde mit besonderer Berücksichtigung der Trans-

port- und Verlagerungsprozesse unter Einbeziehung von Detailuntersuchungen. Doktorarbeit, Universität Bonn, 1-225.

Burauel, P. (1994): Ergebnisse einer Lysimeterstudie mit einem s-Triazin in zwei Böden. Fremdstoffe in Böden: Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze, Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (AGF), Bonn.

Führ, F., Hance, R.J. (1992): Lysimeter Studies of the Fate of Pesticides in the Soil. In: The Lavenham Press Ltd., BCPC Monograph No. 53, Lavenham, Suffolk, 1-192.

Führ, F., Burauel, P., Dust, M., Mittelstaedt, W., Pütz, T., Reinken, G., Stork, A. (1997): The Lysimeter Concept. ACS Symposium Series, im Druck.

Kubiak, R. (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. Doktorarbeit, Universität Bonn, 1-202.

Mückenhausen, E. (1977): Entstehung, Eigenschaften, Systematik der Böden der Bundesrepublik Deutschland, DLG-Verlag, Frankfurt/Main.

Müller, L., Mittelstaedt, W., Pfitzner, J., Führ, F., Jarczyk, H.J. (1983): The fate of metamitron in sugar beets after preemergence application in a lysimeter study. Pestic. Biochem. Physiol. **19**, 254-261.

Schnöder, F. (1994): Das Verhalten von Benzo(a)pyren und Fluoranthen in einer Parabraunerde. Fremdstoffe in Böden: Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze, Arbeitsgemeinschaft der Großforschungseinrichtungen (AGF), Bonn.

Umsatz und Verlagerung eines Pflanzenschutzmittels in Abhängigkeit vom gelösten organischen Kohlenstoff im Boden

Th. Pütz, St. Brandt, H. Printz, F. Führ
Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5: Radioagronomie
Forschungszentrum Jülich, GmbH

Einleitung

Der Verbleib von Pflanzenschutzmitteln im Boden wird wesentlich durch Wechselwirkungen mit der organischen Substanz beeinflusst. Die gelöste organische Substanz wirkt sich in verschiedener Weise fördernd auf die Verlagerung von Pflanzenschutzmitteln aus:

Erstens bewirkt sie eine signifikante Steigerung der Löslichkeit hydrophober Pflanzenschutzmittel und beeinflusst somit deren Reaktionsfähigkeit in terrestrischen bzw. aquatischen Ökosystemen (Chiou et al., 1986 u. 1987, Schnitzer, 1991).

Zweitens werden Carrier-Funktionen der organischen Substanz diskutiert, die eine deutlich erhöhte Mobilität, Dispersion und Transport von ansonsten äußerst immobilen Pflanzenschutzmitteln verursacht (Madhun et al., 1986; Bengtsson et al., 1987, Saint-Ford & Visser, 1988). In der wässrigen Phase existieren dann zwei Formen eines Pflanzenschutzmittels, einerseits der freie, gelöste Wirkstoff und andererseits der an die gelöste organische Substanz gebundene Wirkstoff (Caron et al., 1985). Hierbei erfolgt aber nur dann ein Transport, wenn sich die transportierbaren Makromoleküle wie hydrophile Verbindungen verhalten (Enfield & Bengtsson, 1988).

Bei der dritten Möglichkeit einer Mobilitätsförderung von Pflanzenschutzmitteln besteht kein direkter Einfluß der gelösten organischen Substanz. Die in der netzartigen Struktur der Huminsäuren eingefangenen Pflanzenschutzmittel werden lediglich gegen mikrobiellen Abbau, Hydrolyse und Photolyse geschützt (Saint-Ford & Visser, 1988). Mit der Freisetzung aus einer solchen Maskierung in Phasen einer raschen Tiefenverlagerung besteht dann natürlich eine erhöhte Verlagerungswahrscheinlichkeit.

Versuchsziel

Der Einfluß der gelösten organischen Substanz auf den Abbau, die Sorption bzw. Bindung an den Boden sowie die Verlagerung eines Pflanzenschutzmittels im Boden sollte untersucht werden.

Versuchsdesign

In allen durchgeführten Versuchen wurde eine Parabraunerde aus Merzenhausen eingesetzt, die einen in Deutschland weitverbreiteten, intensiv landwirtschaftlich genutzten Bodentyp repräsentiert (Tabelle 1). Es wurden in zwei aufeinander folgenden Studien 1 m²-Lysimeter mit 1,10 m tiefen Bodenmonolithen verwendet, die in einer ca. 40 m² großen Kontrollfläche in den Boden eingelassen wurden (Abbildung 1). Zur Gewinnung von Bodenlösung wurden im ersten Lysimeterversuch in einem Lysimeter insgesamt acht Saugkerzen in zweifacher

Wiederholung senkrecht in den Tiefen 10, 20, 40 und 60 cm installiert. Die Versuchsvarianten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. In einem Säulenversuch wurden ungestörte Bodensäulen (Säule: Durchmesser 20 cm und Länge 40 cm) mit einer Unterdrucksteuerung eingesetzt. Die Bodensäulen wurden wöchentlich mit 33 mL Regenwasser beregnet. Die ergänzenden Abbauprobversuche wurden nach Anderson & Domsch (1975) durchgeführt.

Als Testsubstanz wurde in allen Versuchen der Herbizidwirkstoff [Phenyl- ^{14}C]Methabenzthiazuron, formuliert als TRIBUNIL 70WP, in praxisüblichen Aufwandmengen von 2 - 3 kg a.i. ha⁻¹ im Voraufbau zu Winterweizen bzw. in den Säulenversuchen direkt auf den Boden appliziert. Alle Lysimeterversuche wurden mit Pflanzenbewuchs und die Säulenversuche ohne Pflanzenbewuchs durchgeführt.

Tabelle 1: Bodenparameter der Parabraunerde vom Standort "Im Brühl", Merzenhausen.

Horizont	A _p 0-39 cm	A ₁ 39-55 cm	B _{t1} 55-77 cm	B _{t2} 77-98 cm	B _{t3} 98-119 cm
pH-Wert [KCl]	7,2	6,9	6,8	6,7	6,5
KAK [mval 100 g ⁻¹]	11,4	12,2	12,2	10,5	11,0
Humus [%]*	2,1	0,7	0,6	0,6	0,5
Sand [%]	6,4	1,0	0,1	0,8	0,7
Schluff [%]	78,2	77,1	73,4	74,1	72,7
Ton [%]	15,4	21,9	26,5	25,1	26,6
Bodendichte [g cm ⁻³]	1,57	1,59	1,66	1,68	1,69
Gesamtporen [Vol.-%]	46,3	48,0	43,1	41,8	41,0

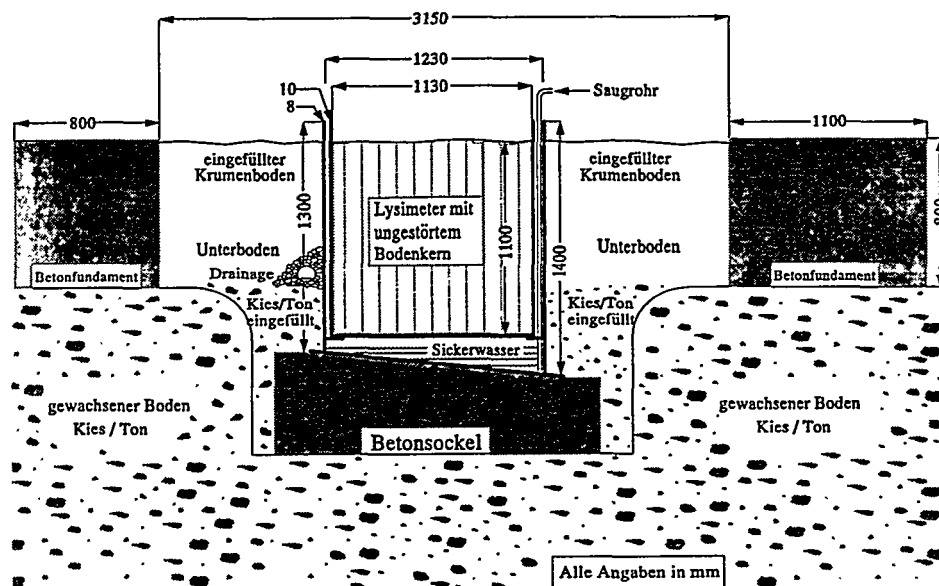


Abbildung 1: Querschnitt der Lysimeteranlage mit einem versenkten Bodenmonolithen

* Humus = C_{org} * 1,72

Ergebnisse

Im ersten Lysimeterversuch wurden bereits 10 Tage nach der [Phenyl-U- ^{14}C]Methabenzthiazuron-Voraufapplikation in den Bodenlösungen in 10 bzw. 20 cm Tiefe mit 4,1 bzw. $0,5 \mu\text{g L}^{-1}$ die höchsten Wirkstoffkonzentrationen der ersten Vegetationsperiode gemessen. Im weiteren Verlauf sank der Methabenzthiazuron-Gehalt in den Bodenlösungen aus diesen Tiefen auf Werte um $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$ ab. Die Bodenlösungen aus 40 cm Bodentiefe wiesen im Mittel um $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$ auf. Die wendende und mischende Bodenbearbeitung nach der Winterweizenernte zur Saatbettbereitung für Wintergerste führte zu einem sprunghaften Anstieg der Methabenzthiazuron-Gehalte in der Bodenlösung aus 10 cm Bodentiefe auf $5,3 \mu\text{g L}^{-1}$. Im weiteren Verlauf nahmen die Wirkstoffkonzentrationen dann wieder kontinuierlich ab, wobei diese jedoch stets deutlich über dem Niveau des ersten Versuchsjahres lagen. In den Bodenlösungen aus den Tiefen 20 sowie 40 cm bewegten sich die Methabenzthiazuron-Gehalte im wesentlichen wieder auf dem Niveau des Vorjahres, d.h. $0,16$ bzw. $0,05 \mu\text{g L}^{-1}$. Mit der einmischenden Bodenbearbeitung wurde der Methabenzthiazuron-Abbau deutlich intensiviert, denn im Gegensatz zum Applikationsjahr wurde in allen Bodenlösungen des Nachbaujahres der Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron charakterisiert. In den Bodenlösungen aus 60 cm Bodentiefe konnte bei einer Nachweisgrenze von $0,001 \mu\text{g L}^{-1}$ weder der applizierte Wirkstoff noch ein Metabolit detektiert werden.

Tabelle 2: Varianten der beiden Lysimeterversuche

	Variante 1	Variante 2
1. Lysimeterversuch	[^{14}C]MBT (Saugkerzen)	
2. Lysimeterversuch	[^{14}C]MBT	[^{14}C]MBT + Maisstroh
Säulenversuch	[^{14}C]MBT	[^{14}C]MBT + Maisstroh

Zum Ende der ersten Vegetationsperiode wurden 87 % und nach der Ernte der Folgekultur 80 % der applizierten Radioaktivität im Boden wiedergefunden. Sie verteilte sich im wesentlichen (9/10) auf die Krumenschicht 0-20 cm. In beiden Versuchsjahren konnten Methabenzthiazuron und der Hauptmetabolit Desmethyl-Methabenzthiazuron mittels Radio-TLC nachgewiesen werden, wobei zum Ende des ersten Versuchsjahres nach der Winterweizenernte in der 0-10 cm Bodenschicht 29 % der applizierten Radioaktivität auf den unveränderten Wirkstoff ($1,2 \text{ mg kg}^{-1}$) sowie 1 % der applizierten Radioaktivität auf den Hauptmetaboliten Desmethyl-Methabenzthiazuron ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) entfielen. Im Nachbaujahr reduzierte sich der aus der bearbeiteten 0-20 cm Krumenschicht als Methabenzthiazuron extrahierbare Anteil auf 25 % ($0,5 \text{ mg kg}^{-1}$), während sich der Desmethyl-Methabenzthiazuron-Anteil auf 2,3 % ($0,04 \text{ mg kg}^{-1}$) erhöhte.

Mit den Sickerwasserspendsen wurde im Verlauf des 22monatigen Zeitraumes aus den beiden Lysimetern jeweils 0,03 % der applizierten Radioaktivität überwiegend während der Winter- und Frühjahrsmonate ausgetragen. Die Entnahme der Bodenlösungen bewirkte eine etwa 30 %ige Reduktion des Sickerwasservolumens. Vermutlich aufgrund von "preferential flow"-Ereignissen nach starken Niederschlägen wurden bereits 10 Tage nach der [Phenyl-U- ^{14}C]Methabenzthiazuron-Anwendung Wirkstoffkonzentrationen von $8,1 \mu\text{g L}^{-1}$ bzw. $1,6$ sowie $4,3 \mu\text{g L}^{-1}$ in Sickerwasserspendsen mit Volumina $< 2,5 \text{ L}$ gemessen. Nach ausgiebigen Herbst- und Winterniederschlägen, dem Auffüllen des Bodens auf Feldkapazität und einer

kontinuierlichen Sickerwasserbildung erfolgte eine drastische Reduzierung der Methabenzthiazuron-Konzentrationen auf Werte unter $0,1 \mu\text{g L}^{-1}$.

Diese Ergebnisse wurden auch im Rahmen des zweiten Lysimeterversuches bestätigt. Darüber hinaus konnte übereinstimmend im Laborabbau- und Lysimeterversuch beobachtet werden, daß durch die intensive Umsetzung des Maisstrohs verstärkt der Hauptmetabolit Desmethyl-MBT gebildet wurde (Lysimeter: 1,6 auf 3,9 % der applizierten Radioaktivität (AR), Abbauprob: 2,9 auf 6,1 % der AR). Ebenso wurde die Bildung gebundener Rückstände im Boden deutlich intensiviert (Lysimeter: 36,8 auf 55,0 % der AR, Abbauprob: 2,9 auf 6,1 % der AR). Im Lysimeter mit Maisstrohdüngung wurde mit insgesamt $6,8 \mu\text{g}$ MBT weniger als die Hälfte der Wirkstoffmenge im Sickerwasser als im vergleichbaren Lysimeter ohne Maisstrohdüngung gemessen, was auf die intensive Umsetzung von MBT nach Maisstrohdüngung zurückgeführt wurde.

Im Gegensatz dazu stehen Ergebnisse aus dem Säulenversuch mit ungestörten Bodensäulen. Hier traten 40 Tage nach der MBT-Applikation in der MBT+Stroh-Variante Konzentrationen von bis zu $46,8 \mu\text{g L}^{-1}$ MBT im Sickerwasser auf. Ein Erklärungsansatz für diese Beobachtung kann neben der intensiven Beregnung und der geringen Profiltiefe der Bodensäule die Löslichkeitserhöhung von Pflanzenschutzmitteln durch gelöste organische Substanz aus der Strohdüngung sein.

Literatur

Bengtsson, G., Enfield, C.G., Lindquist, R. (1987): Macromolecules facilitate the transport of trace organics. *The Science of the Total Environment* **67**, 159-164.

Caron, G., Suffet, I.H., Belton, T. (1985): Effect of dissolved organic carbon on the environmental distribution of nonpolar organic compounds. *Chemosphere* **14**, 993-1000.

Chiou, C.T., Malcolm, R.L., Brinton, T.I., Kile, D.E. (1986): Water solubility enhancement of some pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.* **20**, 502-508.

Chiou, C.T., Kile, D.E., Brinton, T.I., Malcolm, R.L., Leenheer, J.A., Maccarthy, P. (1987): A comparison of water solubility enhancements of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 1231-1234.

Enfield, C.G., Bengtsson, G., Lindquist, R. (1989): Influence of macromolecules on chemical transport. *Environ. Sci. Technol.* **23**, 1278-1286.

Madhun, Y.A., Young, J.L., Freed, V.H. (1986): Binding of herbicides by water-soluble organic materials from soil. *J. Environ. Qual.* **15**, 64-68.

Saint-Ford, R., Visser, S.A. (1988): Study of interactions between atrazine, diazinon and lindane with humic acids of various molecular weights. *J. Environ. Sci. Health A* **23**, 613-624.

Schnitzer, M. (1991): Soil organic matter-the next 75 years. *Soil Science* **151**, 41-58.



Über den Einfluss von Tensiden und lipophilen Substraten auf die Bioverfügbarkeit von Polycyclischen Aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK)

C. J. von Soeder, M. Kleespies, C. Eschner, L. Webb, J. Groeneweg
IBT-3/ICG-6
Forschungszentrum Jülich, GmbH

Einleitung

Unser AGF-Vorhaben 'Angewandte und mikrobielle Ökologie chemisch belasteter Böden' (für das AGF-Programm 1993/94 gegliedert in die Teilvorhaben 136 KFA und 141 KFA) zielte vornehmlich auf die Klärung der Abhängigkeit der mikrobiellen Bioverfügbarkeit lipophiler Schadstoffe von verschiedenen Systemparametern. Diese Arbeiten wurden teilweise erst 1996 vorläufig abgeschlossen.

Ursprüngliche Zielsetzungen

- Isolierung und Charakterisierung PAK-abbauender Mikroorganismen (auch von Pilzen) aus Lysimetern; Versuche zur experimentellen Simulation der Bedingungen, unter denen der Abbau von Schadstoffen im Boden erfolgt.
- Einsatz von ¹⁴C-markiertem Fluoranthren [FLA] und Benzo-(a)-pyren [BAP] als Modellschadstoffe, insbesondere neben 'synthetischen Wurzelausscheidungen' als Hauptsubstraten.
- Untersuchung des Einflusses von Tensiden und anderen gelösten organischen Verbindungen auf Bioverfügbarkeit und Abbau von PAK.

Der kürzungsbedingte Personalschwund gestattete es nicht, die vorgesehenen Untersuchungen an Bodenpilzen vorzunehmen. Aus dem gleichen Grund entfielen die Versuche mit ¹⁴C-markiertem BAP. Andererseits war ein Industrieprojekt zur 'Bodenreinigung mit Mikroemulsionen' der Verfolgung der Projektziele dienlich (Bonkhoff et al., 1995; Eschner, 1997).

Erreichte Ziele

Im Rahmen der Untersuchungen wurden einige grundlegend neue Erkenntnisse gewonnen, zu denen wir aus Platzgründen meist keine Daten angeben können. Stattdessen verweisen wir auf die entsprechenden Veröffentlichungen.

Isolierung und Charakterisierung PAK-abbauender Mikroorganismen

Für die Versuche wurden öfters undefinierte Mischkulturen eingesetzt, zur Analyse von Detailfragen jedoch Reinkulturen. Beispiel: Heizöl (> 2000 Einzelkomponenten einschließlich verzweigter KW und PAKs) wurde vom Gemisch zweier Reinkulturen ebenso komplett und effizient abgebaut (5 g/l*d; 20 °C) wie von der ursprünglichen Vielkomponenten-Anreicherungskultur. Die eingesetzten Reinkulturen waren: ein potenter KW-Abbauer, der kein Biotensid produziert, und ein KW schlecht verwertender Biotensidproduzent (Rohns, 1992).

Aus Altlastböden isolierten wir für das Vorhaben:

- Das FLA-verwertende *Mycobacterium hodleri* (eine neue Art (Kleespies, 1997)), wächst mit Fluoranthen als einzigem Substrat ebenso gut wie mit Glucose, weniger gut mit dem Tensid Tween 80, und mit Anthracen, Pyren, Fluoren und Phenanthren nur cometabolisch mit FLA (Kleespies, 1997).
- *Pseudomonas* C2 (cf. *Ps. cepacea*), einen Stamm mit breiterem PAK-Verwertungsspektrum, der ebenfalls gut auf FLA wächst (Eschner, 1997).

Simulation natürlicher Schadstoffabbau-Bedingungen

Im Boden wachsen Bakterien meist langsamer, als es im Chemostaten realisierbar ist; Generationszeiten >> 5 d. Kultiviert man Bakterien in Fermentern mit kontinuierlicher Biomasserückhaltung, so lassen sich sehr geringe Wachstumsraten erreichen; Grundumsatz (maintenance) und Reaktivität sind dann deutlich verschieden von dem aus konventionellen Bakterienkulturen Bekannten (Tappe et al., 1996).

Hiervon ausgehend, gelang es auch, durch Färbung mit Fluoreszenzfarbstoffen und Bildverarbeitung, die Aktivitätsverteilung verschiedener Bakterien auf dem Zelniveau zu analysieren. Obgleich wir hierbei nur im wässrigen Milieu arbeiten konnten, sind dies essentielle Schritte zur realistischen Simulation (und Eichung?) des physiologischen Zustands von Bakterien im Boden.

Umsatz von Fluoranthen [FLA], auch in Gegenwart anderer organischer Substrate

Den mikrobiellen Abbau von PAK limitiert primär deren geringe Löslichkeit in der Nährlösung (bei 20 °C für FLA 0,08 mg/l), ferner die Rate der Nachlösung verbrauchten Substrats. In Schüttelkulturen und mit kristallinem FLA im Überschuss wurden maximal 0,6 mg FLA je h eliminiert. Dieser Wert stimmte bei *M. hodleri* und *Ps. C2* überein und war durch erhöhte Biomassekonzentration naturgemäß nicht zu steigern (Eschner, 1997; Kleespies, 1997).

Die Bioverfügbarkeit erweist sich damit als die volumenspezifische Rate, mit der ein Substrat in einem bestimmten System zur Verfügung gestellt wird. Sie ist im Boden sicherlich nur auf der Mikroskala gültig und auf jeden Fall abhängig von der Wassertransportrate und der Zusammensetzung der Bodenlösung (s. „Beeinflussung der PAK-Bioverfügbarkeit durch Tenside und Lipide“).

Den geringen PAK-Konzentrationen im liquiden Wasser PAK-kontaminierter Oberböden stehen hier erheblich größere Mengen anderer gelöster organischer Stoffe gegenüber. Der

durchschnittliche DOC beträgt hier $> 10 \text{ mg/l}$ und beinhaltet auch leicht abbaubare Verbindungen (Zucker, Fettsäuren, Aminosäuren usw.). Wir nehmen an, daß ihre Anwesenheit die mikrobielle PAK-Umsetzung nicht negativ beeinflusst, weil Zusatz von Nährbouillon und anderer leicht verwertbarer Substrate die Rate der PAK-Elimination in keinem Fall beeinträchtigte, auch wenn das Biomassewachstum überwiegend auf dem Verbrauch von Nicht-PAK-Substraten beruhte (Eschner, 1997; Kleespies, 1997).

¹⁴C-markiertes FLA wurde von *M. hodleri* eindeutig gleichzeitig mit Tween 80 oxidativ umgesetzt, und zwar mindestens bis hinab zu einer Außenkonzentration von $3,25 \text{ } \mu\text{g/l}$ (Kleespies, 1997). Da die Nutzungsraten beider Substrate einander nicht beeinflussten, nennen wir diese Ernährungsweise 'symmetabolisch'.

Ogleich *M. hodleri* mit FLA gut zu wachsen vermag, muß die FLA-Verwertung nach FLA-freier Anzucht jedesmal neu induziert werden (Kleespies, 1997).

Beeinflussung der PAK-Bioverfügbarkeit durch Tenside und Lipide

Ob die Bioverfügbarkeit lipophiler Substrate wie PAK durch Tenside erhöht wird, war bis jetzt Gegenstand kontroverser Diskussionen. Wir untersuchten deshalb vergleichend die Wirkung von 10 technischen, biologisch abbaubaren Tensiden (Kleespies, 1997) sowie von 2 phytogenen Biotensiden (Soeder et al., 1996), wie sie in vielen Böden vorkommen.

Es war insbesondere bei *M. hodleri* eindeutig festzustellen, daß Tenside die Bioverfügbarkeit von FLA erhöhen (unter unseren Testbedingungen maximal um das 2,6-Fache), sofern sie für die PAK-verwertenden Mikroorganismen nicht toxisch sind (Kleespies, 1997).

Toxische Tenside beeinträchtigen die Semipermeabilität der Cytomembran. Es kommt zum Austritt von K^+ und anderen gelösten Zellinhaltsstoffen, was mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen summarisch erfaßt werden konnte (Kleespies, 1997). Die Tensid-Toxizität hängt ab von Testorganismus, Molekulargewicht und HLB-Wert.

Auch dispergierte Öltröpfchen (Rapsöl, Rapsöl-methylester) erhöhen die Bioverfügbarkeit von PAK für Bakterien (Eschner, 1997). Dies ließen Versuche zum Abbau der Komponenten PAK-belasteter Mikroemulsionen erkennen. Unter kontinuierlichen aeroben Bedingungen erfolgten der Abbau des Öls, des Tensids sowie Abbau von PAK (in Anlehnung an einen konkreten Problemfall Acenaphthen, Fluoren, FLA, Phenanthren, Pyren) synchron. Zum kompletten Abbau des gesamten Stoffgemischs war übrigens eine Verweilzeit von ca. 200 h erforderlich (= technisch unwirtschaftlich).

Die Selbst- = Nachreinigung eines Bodens nach PAK-Extraktion mittels einer Mikroemulsion wurde an Parabraunerde aus Merzenhausen mit der Methode nach Domsch & Anderson untersucht, ferner durch chemische Analysen der Kontaminanten. Dabei kam es im wesentlichen zu serielltem Abbau der Substrate (Reihenfolge: Rapsöl-methylester, Tensid, PAK), was wir auf mindestens partiellen O_2 -Mangel in den meisten Porenräumen des Bodens zurückführen (Eschner, 1997).

Das als besonders 'bakterienfreundlich' ausgewählte Tensid EO2 (ein Ethoxylat) beeinträchtigte weder die Bodenatmung noch die mikrobielle Elimination von PAK-Resten. Insofern ist das Verfahren umweltfreundlich (Eschner, 1997).

Forschungsdefizite

Einige Regeln, denen der Abbau von PAK und anderen schwer abbaubaren lipophilen Stoffen unterliegt, sind durch unsere Untersuchungen deutlicher herausgearbeitet worden und für die standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen relevant. Das betrifft besonders die Interaktion PAK/Tenside und die Quantifizierung der Bioverfügbarkeit. Um von hier aus zu praktisch verwertbaren Bewertungskriterien zu vorzustoßen, ist vor allem die Klärung der folgenden Fragen nötig:

- Gelten die Gesetzmäßigkeiten, denen die positiven und negativen Effekte von Tensiden auf die PAK-Verwertung durch *M. hodleri* folgen, auch für andere potente PAK-Abbauer?
- Wie läßt sich die für Laborsysteme entwickelte Analyse der Aktivitätsverteilung in schadstoffabbauenden Bakterienpopulationen auf die reale Situation im natürlichen Boden übertragen? Kann man den physiologischen Status in situ durch 'Eichung' unter definierten Bedingungen erfassen?
- Wie beeinflussen Tonminerale und Huminstoffe im Wechselspiel mit Biotensiden die Bioverfügbarkeit organischer Schadstoffe?

Der letzte Punkt steht in Zusammenhang mit dem Problem, unter welchen Bedingungen ein langfristiger Eintrag persistenter organischer Schadstoffe in den Boden zur Akkumulation führen kann. Er betrifft ferner der Phytoremediation.

Literatur

Bonkhoff, K., Haegel, F.H., Mönig, K., Subklew, G., Webb, L.E. (1995): Einsatz von Mikroemulsionen zur Extraktion organischer Schadstoffe aus Schluff- und Tonfraktionen. TerraTech **1**, 60-64.

Eschner, C. (1997): Erarbeitung mikrobiologischer Grundlagen für die Nachbehandlung von zuvor PAK-verunreinigten Böden nach der Dekontamination mit Hilfe einer Mikroemulsion sowie mikrobiologische Entsorgung der im Verfahrensprozeß anfallenden schadstoffhaltigen Ölphase. Diss. Univ./GH Essen.

Rohms, H.P. (1992): Kontinuierliche Produktion mineralölabbauender Bakterien zum Einsatz in biotechnologischen Sanierungen kontaminierter Standorte. Diss. RWTH Aachen.

Kleespies, M. (1997): Einfluß technischer Tenside auf die Elimination von Fluoranthren durch *Mycobacterium hodleri*. Diss. Univ./GH Essen.

Tappe, W., Tomaschewski, C., Rittershaus, S., Groeneweg, J. (1996): Cultivation of bacteria in the retentostat, a simple fermenter with internal biomass retention. *FEMS Microbiol, Ecol.* **19**, 47 - 52.

Soeder, C.J., Papaderos, A., Kleespies, M., Kneifel, H., Hegel, F.H., Webb, L.E. (1996): Influence of phytogenic surfactants (quillaya saponin and soya lecithin) on bio-elimination of phenanthrene and fluoranthene by three bacteria. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **44**, 654 - 659.

Erfassung von ökotoxischen Wirkungen auf Bodenökosysteme

A.Hartmann, J.C. Munch

Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Ursprüngliche Zielsetzung

Die ökotoxische Wirkung chemischer Belastungen auf Böden sollten in einem standortbezogenen Ansatz erfaßt werden. Dabei sollten insbesondere Methoden eingesetzt werden, welche die effektive Wirkung der Chemikalien und ihrer vielfältigen Umwandlungsprodukte in hoch komplexen Systemen, wie Böden sind, erfassen. Die ökotoxischen Wirkungstests sollten die in der Wechselwirkung mit den Oberflächenmatrices und reaktiven Gruppen von Huminstoffen entstandene tatsächliche Belastung erfassen.

Ausgangssituation

Die meisten der bestehenden biologischen Testansätze zur Messung von ökotoxischen Wirkungen von Belastungen in Böden sind entweder allgemeine Aktivitätsgrößen, wie Bodenatmung (DECHEMA, 1995), oder die Erfassung von wenig differenzierten Meßgrößen, wie die "mikrobielle Biomasse" (Schinner et al., 1993). Diese Meßverfahren zur Bestimmung von ökotoxischen Wirkungen auf Böden sind durch weitergehende Messungen zu ergänzen, um differenzierte und standortgemäße Bewertungen durchführen zu können. U.a. sollten Methoden zum Einsatz kommen, die eine Bewertung der vorliegenden Diversität der Bodenmikroflora erlauben. Die Untersuchungen sollten zunächst auf die Bewertung der ökotoxischen Wirkungen von Herbiziden des s-Triazin-Typs (Atrazin, Terbutylazin) konzentriert werden.

Ergebnisse der ökotoxikologischen Untersuchungen in s-Triazin-belasteten Böden

In einem Langzeitexperiment in der Mikrokosmenanlage des GSF-Instituts für Bodenökologie wurde die Atmungsaktivität (Kohlendioxid-Produktion) in Bodenmonolithen von Braunerde des Versuchsguts Scheyern bei einer Applikation von praxisüblicher und 10-fach erhöhter Aufwandmenge von Terbutylazin kontinuierlich gemessen. Dabei wurden keine anhaltenden Veränderungen sowohl der Atmungsraten als auch des Adenylatgehalts und des Energiegehalts (Albers et al., 1993) der Bodenmikroflora gefunden.

Zur Untersuchung der Populationsmuster der Bodenmikroflora wurde die Analyse der Phospholipid-Fettsäuremuster (PFLA-Analyse) nach Zelles und Bai (1993) durchgeführt. Dabei ergab sich in den Terbutylazin-behandelten Böden am zweiten Tag nach Applikation eine Zunahme des Verhältnisses der 18:1/17:1-Fettsäuren. Diese Veränderung war jedoch nach zwei Wochen nicht mehr feststellbar. Auch die Analyse der Ähnlichkeitskoeffizienten ergab keine Abweichung in den behandelten Böden, welche über die normale Streuung bzw. Flexibilität des Musters hinausging. In anderen Belastungsstudien (z.B. mit Kupfer) wurden

jedoch auch längeranhaltende Veränderungen in der Populationsstruktur der Bodenmikroflora gefunden (siehe Beitrag von Mölter et al.).

Die Erfassung der Diversität einer autochthonen Indikatorpopulation stellt einen neuen methodischen Ansatz zur Erfassung der Diversität der Bodenmikroflora dar (Schloter et al., 1996). Hierbei wird mithilfe eines artspezifischen monoklonalen Antikörpers die an einem gegebenen Standort vorhandene Population des Bodenbakteriums *Ochrobactrum anthropi* durch Immunotrapping isoliert und die genotypische Diversität der *O. anthropi*-isolate mit PCR-Fingerprintmethoden ermittelt. Erfahrungsgemäß sind in unbelasteten Böden und Sedimenten 7- 8 unterschiedliche Genotypen vorhanden (Schloter et al., 1996). In Belastungsfällen ist die Diversität bis auf 1 Genotyp reduziert (siehe Beitrag von Schloter et al.). In einem Maisfeld mit jahrelanger Atrazinanwendung wurde 3 Jahre nach Beendigung der Applikationen eine Diversität von 5-6 Genotypen von *O. anthropi* festgestellt. Diese relativ hohe Diversität der autochthonen Indikatorpopulation ist auch insofern bemerkenswert, da in diesem Boden ein *Ochrobactrum anthropi*-Isolat gefunden wurde, welches Cyanursäure, den dreifach hydroxylierten Grundkörper des s-Triazinrings, vollständig mineralisieren kann (Bergmüller, 1995).

Sublethale Konzentrationen von Terbutylazin, welches über das pflanzliche Futter in einem Langzeitexperiment verabreicht wurde, wirkte auf drei Regenwurmartenspezies unterschiedlicher Lebensweise (*Lumbricus terrestris*, *L. rubellus* und *Eisenia foetida* / *E. andrei*) in unterschiedlicher Weise bei der Exposition von 3 Folgegenerationen. *E. andrei* zeigte in der Parenteralgeneration zeit- und konzentrationsabhängige Reproduktionsrückgänge. Bei den Juvenilen der behandelten F1-Generation regte Terbutylazin signifikant schnelleres Wachstum, Gewichtszunahme und erhöhte Kokonproduktion an (Brunner et al., 1994). Bei chronisch exponierten *L. terrestris* war die Atmungsaktivität und der Energiestoffwechsel erhöht (Brunner et al., 1995). Bei diesen Versuchen waren in den Tieren spezies- und konzentrations-abhängig Terbutylazinsmengen von 0,24 - 1,17 µg/g Wurm nachzuweisen (Brunner, 1994).

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die mikrobiologischen Ergebnisse keine anhaltenden ökotoxischen Wirkungen der Anwendung von s-Triazinen erkennen ließen. Jedoch signalisieren die chronischen Expositionsversuche von Regenwürmern, daß für Bodentierpopulationen ein Risikopotential durch Terbutylazin vorhanden sein könnte.

Weitere Ansätze unter Verwendung von molekularen, biochemischen und biologischen Endpunkten

Stressbiomarker

Pflanzen als zentrale Schnittstelle zwischen dem Lebensraum Boden und Luft reagieren bereits auf subakute Belastungen aus der Luft und dem Boden mit molekularen und biochemischen Reaktionen, die als Indikator für Belastungen verwendet werden könnten. Als Beispiele seien die "pathogenesis related" (PR) Proteine und die Hitzeschock-Proteine (HSP) erwähnt, die bei Ozoneinwirkung (0,15 µl/l Luft) gebildet werden. Mit Hilfe von Transkriptionsonden konnte die Aktivierung der entsprechenden Gene bereits als Stressantwort erfaßt werden (Ernst et al., 1996).

Ein Beispiel für die Reaktion von Organismen auf Genschädigungen, wie sie bei UV-Strahlung und mit bestimmten Chemikalien erzeugt werden, ist das SOS-System von Mikroorganismen. Es konnte gezeigt werden, daß nach Belastung von Sedimenten oder Böden mit genotoxischen Substanzen wie Methylnitrosulfonat (MMS) die vom SOS-System aktivierte Expression eines Reporterkonstruktes angeschaltet wurde (Stubner et al.,

1994). Da das Reporterprotein auf der Oberfläche des verwendeten Indikatorbakteriums lokalisiert ist, kann durch Messung einer einfachen Antikörper-Antigen-Reaktion mit einem spezifischen Antikörper die Aktivierung des SOS-Systems quantifiziert werden. Es zeigte sich jedoch, daß dieser Test nicht auf Konzentrationen kleiner als 0,01 % MMS in Böden anspricht (Stubner, 1996).

Messung von Extrakten auf biochemische Toxizitätspunkte

Eine alternative Strategie wird in der Verwendung von Testsystemen verfolgt, die erlauben, Extrakte von organischen Lösungsmitteln aus komplexen Matrices, wie Böden, zu testen. Diese Testbatterie mit unterschiedlichen Endpunkten wie Zytotoxizität, Mutagenität, Genomschäden, hormonelle Wirkung und P450-Expression bietet ein breit angelegtes Wirkungsmonitoring (Schramm, 1996).

Wirkung auf Tierpopulationen

Tierpopulationen nehmen chemische Belastungen in Böden oder Sedimenten über die Nahrung oder die Haut auf. Sie integrieren subakute ökotoxikologische Effekte durch die lange Dauer der Exposition auch an niedrig konzentrierte Schadstoffen, die an der Matrix adsorbiert sein können. Nematoden eignen sich besonders als Testorganismus, da sie in hohen Abundanzen und Artenzahlen in Ökosystemen vorkommen, z.T. kurze Generationszeiten haben und auch gut kultivierbar sind (Traunspurger et al., 1995). Ökotoxische Tests mit Nematoden könnten daher z.B. die Regenwurmtests ergänzen.

Forschungsdefizite

Obwohl das Methodenrepertoire für die Analyse und Bewertung von ökotoxischen Schädwirkungen von Chemikalien auf Böden durch neue methodische Ansätze ergänzt werden konnten, welche die Erfassung von Diversitätsparametern in komplexen Ökosystemen als intrinsischen Belastungsindex erlauben und chronische Effekte auf Tierpopulationen erfassen, ist für eine sichere Bewertung noch zuwenig Erfahrung angesichts der Breite unterschiedlicher Standorte vorhanden. Insbesondere fehlen sensitive Testansätze, in der auch kritische Leistungsparameter von Böden in die bewertende Analyse eingehen.

Literatur

Albers, B., Rackwitz, R., Raubuch, M., Zelles, L. (1996): Adenylates and adenylate energy charge. In: F. Schinner, et al. (Hrsg.) *Methods in Soil Biology*. Springer-Verlag, Berlin.

Brunniger (1994): Subletale toxische Wirkungen von Terbutylazin und Carbofuran auf drei Regenwurmspezies (*Oligochaeta*) bei chronischer Exposition. Doktorarbeit, Technische Universität München, Weihenstephan, Verlag Shaker, Aachen.

Brunniger, B., Viswanathan, R., Beese, F. (1994): Terbutylazin and carbofuran effects on growth and reproduction within three generations of *Eisenia andrei* (*oligochaeta*). *Biol. Fertil. Soils* **18**, 83-88.

Brunniger, B., Viswanathan, R., Beese, F. (1995): CO₂-production in three earthworm species exposed to terbutylazine and carbofuran in food. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **32**, 68-72.

Ernst, D., Heller, W., Langebartels, C. (1996): Biomarker für pflanzliche Belastung durch Luftschadstoffe. In: A. Hartmann, und R. Brüggemann (Hrsg.) Beiträge zur Ökotoxikologie. GSF-Bericht 12/96, 1-5.

Bergmüller, C. (1995): Isolierung und Charakterisierung s-Triazin-abbauender Bakterien aus belasteten Ackerböden. Diplomarbeit, Biologische Fakultät der Ludwig-Maximilians-Universität München.

DECHEMA-Arbeitsgruppe Umweltschutz (1995): Bioassays for soils. Dechema e.V., Frankfurt am Main.

Schinner, F., Öhlinger, R., Kandeler, E., Margesin, R (1993): Bodenbiologische Arbeitsmethoden 2., erweiterte Auflage, Springer-Verlag, Berlin.

Schlöter, M., Melzl, H., Alber, T., Hartmann, A. (1996): Diversität von *Ochrobactrum anthropi*-Populationen in landwirtschaftlichen Böden. Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. 81, 57-60.

Schramm, K.W. (1996): Aspekte der Geoökotoxikologie. In: A. Hartmann und R. Brüggemann (Hrsg.) Beiträge zur Ökotoxikologie, GSF-Bericht 12/96, 55-64.

Stubner, S., Schlöter, M., Moeck, G.S., Coulton, J.W., Ahne, F., Hartmann, A. (1994): Construction of umu-fhuA operon fusions to detect genotoxic potential by an antibody-cell surface reaction. Environ. Toxicol. Water Qual. 2, 285-291.

Stubner, S. (1996): Entwicklung einer umu-fhuA-Operonfusion als Test zur Bestimmung von mutagenen Wirkungen als Modell für eine stoffwechselphysiologische Aktivität in komplexen Systemen. Dissertation, Fakultät für Biologie, Ludwig-Maximilian-Universität München, Shaker-Verlag, Aachen.

Traunspurger, W., Steinberg, S., Bongers, T. (1995): Nematoden in der ökotoxikologischen Forschung - Plädoyer für eine vernachlässigte, jedoch sehr aussagekräftige Tiergruppe. UWSF-Z. Umweltchem. Ökotox. 7(2), 74-83.

Zelles, L., und Bai, Q.Y. (1993): Fractionation of fatty acids derived from soil lipids by solid phase extraction and their quantitative analysis by GC-MS. Soil Biol. Biochem. 25, 495-507.

Intraspezies-Diversität von Indikatorbakterien als Kriterium für die Belastung von Böden

M. Schlöter, A. Hartmann, J.Ch. Munch

Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Die Bedeutung der mikrobiellen Diversität als ökotoxikologischer Parameter

Die Leistungen von Mikroorganismen sind eine wichtige Grundlage für funktionierende Stoffkreisläufe in Ökosystemen. Hohe Biodiversität ist die Voraussetzung für eine gute Pufferwirkung und Elastizität von Organismengemeinschaften, um bei der Einwirkung von Belastungen für eine Kontinuität der ökosystemaren Prozesse zu sorgen. Daher sind Untersuchungen über die Diversität von Struktur und Funktion der mikrobiellen Lebensgemeinschaft unabdingbar, um Belastungen hinsichtlich ihrer Auswirkung auf eine nachhaltige Nutzung und für eine ökotoxikologische Bewertung charakterisieren zu können. Zum Verständnis der mikrobiellen Diversität ist ein multifaktorieller Ansatz notwendig, der einerseits Prozessabläufe im Boden und andererseits mikrobielle Diversität im allgemeinen sowie Änderungen der Diversität innerhalb funktioneller Gruppen berücksichtigt.

Methoden zur Erfassung mikrobieller Diversität

Die Nichtkultivierbarkeit vieler Bodenmikroorganismen stellt ein großes Problem beim Erfassen der mikrobiellen Diversität dar. Schätzungen ergeben, daß zwischen 80 - 99 % der Bodenmikroorganismen noch nicht kultiviert oder nicht kultivierbar sind (Amann et al., 1995). Seit einigen Jahren ist durch den Einsatz von molekulargenetischen Methoden die direkte Identifizierung von einzelnen Mikroorganismengruppen aus Böden gelungen (Ward et al., 1990). Die Anwendung von molekularen Methoden ermöglichte weiterhin wesentliche Fortschritte bei der Erfassung der Diversität der Bodenmikroflora. Ludwig et al. (1997) konnten aufgrund von Analysen von Totalsequenzen der 16S-rDNA, welche aus Boden-DNA mit Hilfe der Polymerasekettenreaktion amplifiziert wurde, eine völlig neue Entwicklungslinie der Bakterien beschreiben, der über 50% der aus dem untersuchten Boden stammenden Sequenzen zugeordnet werden konnte. Wegen der hohen Diversität der Bodenmikroflora -Schätzungen auf Grund von Reassoziationskinetiken von geschmolzener DNA aus Boden ergeben ungefähr 10^4 verschiedene Spezies pro Gramm Boden (Torsvik et al., 1990)- ist die vollständige Erfassung der Gesamtdiversität kaum möglich. Um Aussagen über die mikrobielle Diversität in Böden zu erhalten, ist es daher sinnvoll, die Diversität von Teilpopulationen (Intraspezies-Diversität) als Indikatoren im Detail zu erfassen. Dies ist durch den kombinierten Einsatz von serologischen-, molekularen und physiologischen Methoden möglich.

***Ochrobactrum anthropi* als Modellart**

Ochrobactrum anthropi hat sich als eine in Umwelthabitaten (vor allem in Böden und in Sedimenten) häufig vorkommende Bakterienart erwiesen. Diese Bakterien konnten auch aus Pflanzen und aus Bodentieren isoliert werden. Als Modellart ist *Ochrobactrum anthropi* einerseits wegen seiner Fähigkeit zur Denitrifikation von Interesse, andererseits auf Grund des Potentials einiger Stämme zum Abbau von organischen Bodenkontaminanten wie 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure, Atrazin und Mineralöl.

Ochrobactrum anthropi ist eine relativ neu definierte Art (Holmes et al., 1988), die früher zu der heterogenen CDC Gruppe Vd gehörte. Auf der Basis von 16S rRNA Sequenzdaten gehört *Ochrobactrum anthropi* in die α -2 Subklasse der Proteobakterien mit enger Verwandtschaft zu *Brucella* (humanpathogen), *Phylobacterium* (pflanzenpathogen) und zu den Rhizobiaceen. Ziel dieses Projektes ist es, die strukturelle und funktionelle Diversität innerhalb der Art *Ochrobactrum anthropi* an nicht belasteten und kontaminierten Standorten zu erfassen.

Methodisches Vorgehen

Mit Hilfe von artspezifischen monoklonalen Antikörpern können Bakterien der Art *Ochrobactrum anthropi* ohne selektive Kultivierung aus verschiedenen Boden- und Sedimentproben durch Immunotrapping angereichert werden und durch eine spezifische 16S-rRNA Oligonukleotidsonde identifiziert werden. Die so gewonnenen Isolate (50 pro Standort) werden mittels ERIC-PCR Muster genotypisch charakterisiert und mit Hilfe der Clusteranalyse verglichen (Schloter et al., 1996).

Ergebnisse und Diskussion

Abhängigkeit der Diversität von Standort und Nutzung

Schloter et al. (1996) zeigten, daß die Intraspezies-Diversität bei *Ochrobactrum anthropi* an einem Standort mit Schwarzbrache im jahreszeitlichen Verlauf konstant war. Zu allen Probenahmezeitpunkten konnten die gleichen Genotypen in ähnlichen Häufigkeiten isoliert werden. Dagegen ist die Zusammensetzung der Genotypen bei unterschiedlicher Bewirtschaftung verschieden. Ein Vergleich der Diversität in dem Schwarzbracheboden (S30) mit der Diversität in einem landwirtschaftlich genutzten Boden (Maisanbau; GT) ergab zwar eng verwandte, aber keine identischen Genotypen. Dies deutet auf deutliche Prägung der Mikroflora durch die Standorteigenschaften und die Nutzungsart hin (Abb. 1 und 2).

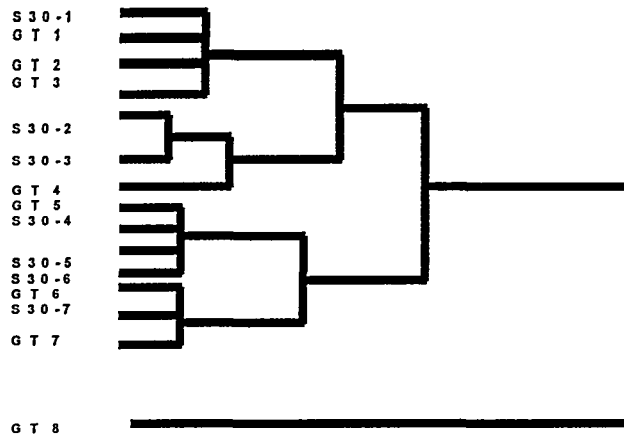


Abb.1: Clusteranalyse der Genotypen von *Ochrobactrum anthropi* aus einem Schwarzbracheboden (S30) und einem Maisfeld (GT)

Einfluß von organischer Belastung auf die Intraspezies-Diversität

Während sich durch eine veränderte Bewirtschaftung nur die Zusammensetzung der Genotypen änderte, kam es in belasteten Böden zu einer signifikanten Reduktion in der Diversität der Indikatorspezies *Ochrobactrum anthropi*. Im Vergleich zu dem im unbelasteten Schwarzbracheboden (S30) vorhandenen 7 Genotypen in 50 Bakterienisolaten aus dem Immunotrapping, dominierte in dem 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure kontaminierten Boden ein einziges Isolat UFZ-1 (Abb. 3 und 4). Eine ähnliche starke Reduktion der Diversität wurde in einem extrem belasteten Sediment (Spitel) im Vergleich zu einem unbelasteten Sediment (Oker) gefunden (M. Schlöter, unveröffentlicht).

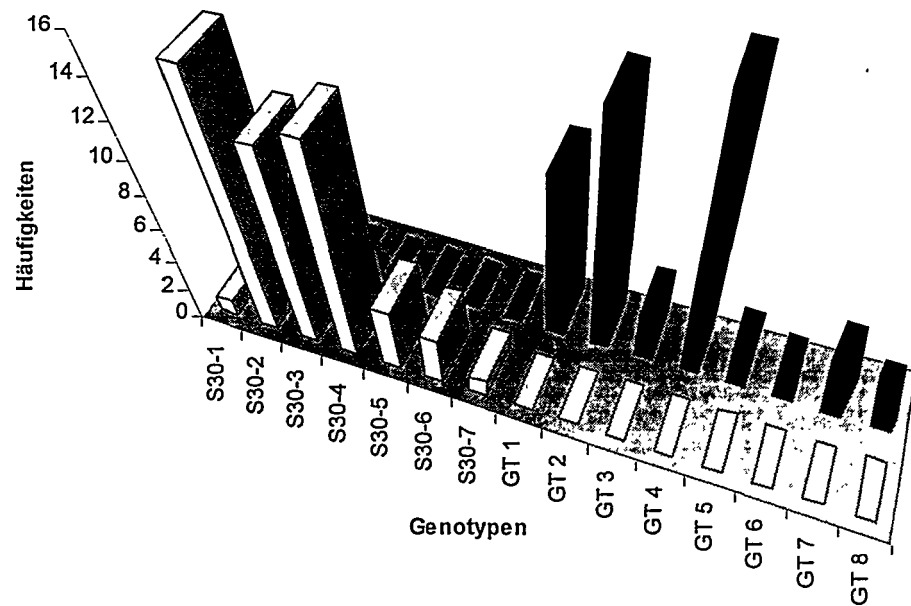


Abb. 2: Häufigkeitsverteilung der Genotypen von jeweils 50 Isolaten aus S30 und GT

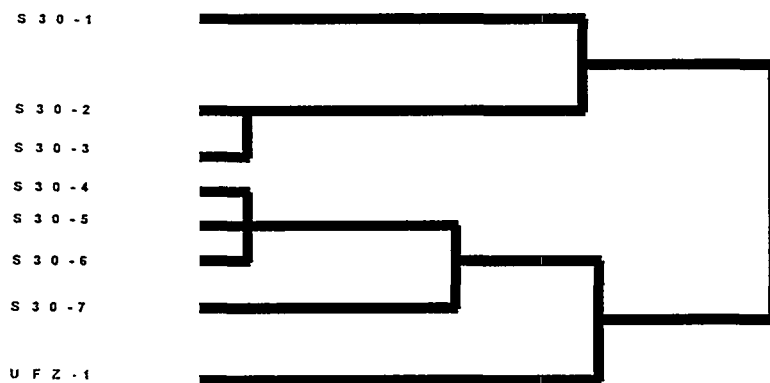


Abb.3: Clusteranalyse der Genotypen aus einem unbelasteten Schwarzbracheboden (S30) und einem mit 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure kontaminierten Boden (UFZ)

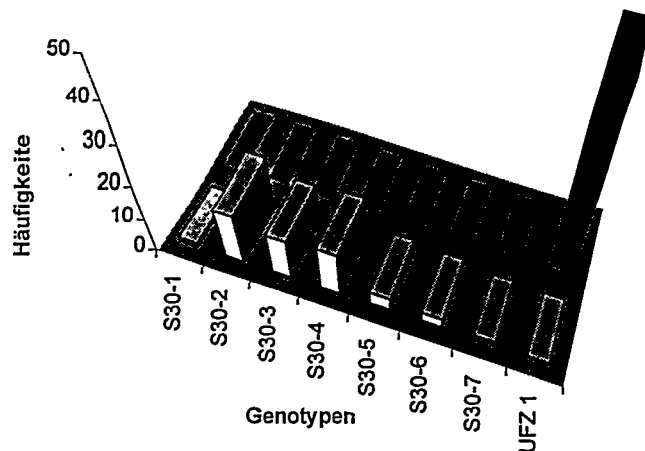


Abb. 4: Häufigkeitsverteilung der Genotypen von jeweils 50 Isolaten aus unbelastetem Ackerboden (S30) und 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure belasteten Boden (UFZ).

Es konnte gezeigt werden, das Isolat UFZ 1 als einziges in der Lage ist, 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure zu verwerten (nicht gezeigt) und damit in dem kontaminierten Boden einen Selektionsvorteil gegenüber anderen Genotypen besitzt. Es ist nicht geklärt, inwiefern direkt toxische Effekte zur Reduktion der Diversität führen. Die Folgen der reduzierten Diversität müssen ebenfalls noch weiter untersucht werden.

Danksagung

Für die Bereitstellung von 2,4-Dichlorphenoxyessigsäure kontaminiertem, Boden durch Prof. Dr. W. Babel (UFZ-Leipzig/Halle) sei herzlich gedankt.

Literatur

Amann, R., Ludwig, W., Schleifer, K.H. (1995): Phylogenetic identification and in situ detection of individual microbial cells without cultivation. *Microbiol. Rev.* **59**, 143-149.

Holmes, B., Popoff, M. und Kersters, K. J. (1988): *Ochrobactrum anthropi* gen.nov., sp. nov. from human clinical specimens and previously known as group Vd. *Int. J. Syst. Bacteriol.* **10**, 406-416.

Ludwig, W., Bauer, S.H., Bauer, M., Held, J., Kirchhof, G., Schulze, R., Huber, I., Spring, S., Hartmann, A., Schleifer, K.H. (1997): Detection and in situ identification of representatives of a widely distributed new bacteria phylum. *FEMS Microbiol. Lett.* (im Druck)

*Schlöter, M., Melzl, H., Alber, T., Hartmann, A. (1996): Diversität von Ochrobactrum anthropi Populationen in landwirtschaftlich genutzten Böden. Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell. **81**, 57-60.*

*Torsvik, V., Goksoyr, J., Daae, F.L. (1990): High diversity in DNA of soil bacteria. Appl. Environ. Microbiol. **56**, 78-787.*

*Ward, D.M., Weller, R., Bateson, M. (1990): 16S rRNA sequences reveal numerous uncultured microorganisms in a natural community. Nature **345**, 63-65.*

Phospholipid-Fettsäuremuster der Bodenmikroflora als Belastungsindikator

K. Mölter, A. Hartmann
Institut für Bodenökologie

GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Einleitung

Um Veränderungen der komplexen mikrobiellen Gemeinschaften in Böden nachweisen zu können, genügen die herkömmlichen Kultivierungstechniken nicht, da z.B. nur ein kleiner Bruchteil (1-10%) von Bodenbakterien kultiviert werden kann (Torsvik et al., 1990). Zum direkten Nachweis von Mikroorganismen bieten sich Makromoleküle ihres Zellaufbaus an, welche als Biomarker ihre Anwesenheit anzeigen. Neben Nukleinsäuren, welche von spezifischen Oligonukleotiden erkannt werden, und spezifischen Proteinen oder Polysacchariden, welche mit Hilfe von Antikörpern identifiziert werden (Hartmann et al., 1997), sind die Strukturen von Phospholipiden und ihrer variablen Fettsäuren von diagnostischem Wert. Die Fettsäurezusammensetzung wird als chemotaxonomisches Merkmal zur Bestimmung von Mikroorganismen verwendet (Lechevalier und Lechevalier, 1988).

Phospholipid-Fettsäuren (PLFA) als Biomarker für die Struktur von Mikroorganismenpopulationen bieten sich deshalb besonders an, weil sie:

- in den Membranen aller lebenden Zellen vorhanden sind und nach dem Zelltod einer raschen enzymatischen Hydrolyse unterliegen. Zudem treten sie nicht als mikrobielle Speicherstoffe auf (Tunlid und White, 1992).
- den Vorteil bieten, daß neben einem Maß für die bakterielle Vielfalt und Populationszusammensetzung auch die Gesamtbiomasse bestimmt werden kann (Findlay und Dobbs, 1993).
- gezeigt werden konnte, daß für Böden mit unterschiedlicher landwirtschaftlicher Nutzung klar unterschiedliche Muster vorhanden sind (Zelles et al., 1994). Es ist also eine Standort bezogene Aussage bezüglich der mikrobiellen Populationsstruktur zu erwarten.

Methodisches Vorgehen

Entsprechend der Methode von Zelles und Bai (1993), wurde nach einer Lipidextraktion aus den Böden mit Hilfe einer Festphasenextraktion eine Abtrennung der Phospholipide durchgeführt. Durch Hydrolyse (alkalische Methanolyse) der Phospholipide wurden die Fettsäuren als Methylester freigesetzt, chemisch differenziert aufgetrennt und mittels GC-MS schließlich eine große Anzahl unterschiedlicher Fettsäuren identifiziert (Abb. 1). Durch dieses Vorgehen können mehrere 100 unterschiedliche Fettsäuren quantitativ erfaßt werden.

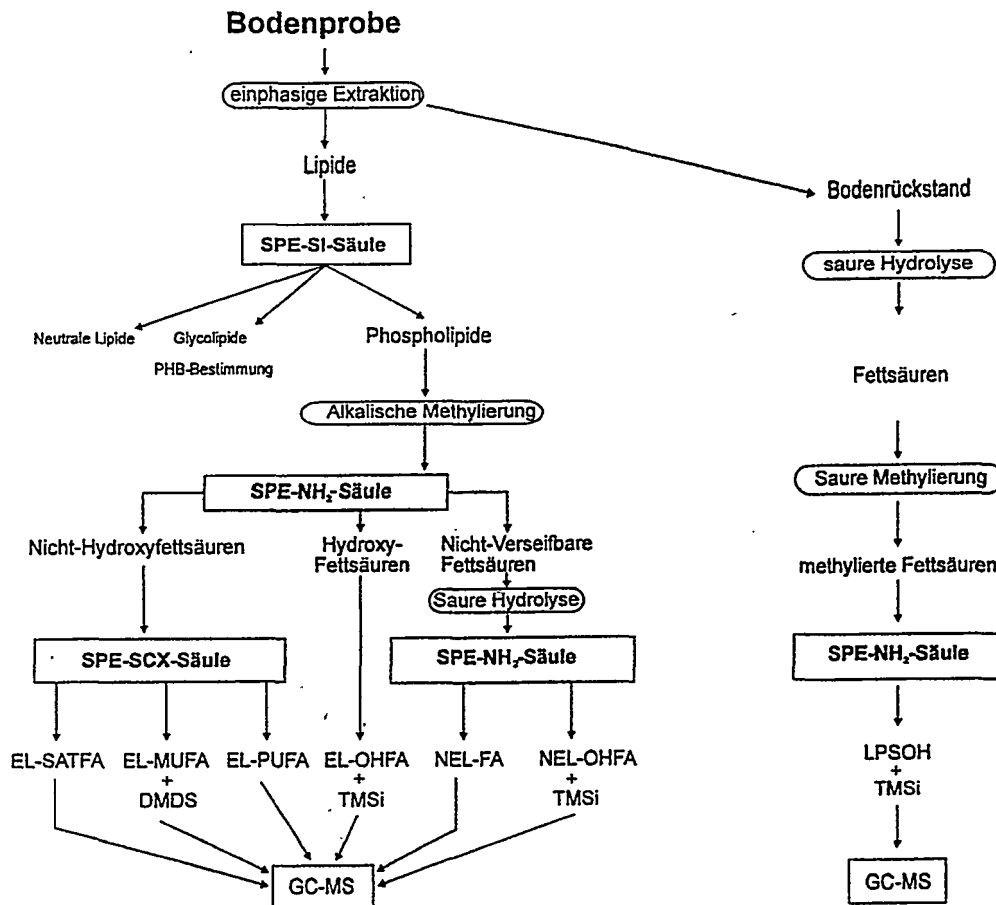


Abb. 1: Flußdiagramm zur Extraktion und Aufarbeitung von Phospholipiden, Fettsäuren sowie Hydroxylipopolysacchariden aus Bodenproben (aus Zelles und Bai 1994). Die Durchführung der einzelnen Arbeitsschritte ist bei Zelles und Bai (1993) beschrieben. Chromatographiesäulen: SPE SI Nr. 1225-6018; SPE SCX Nr. 1211-3040 und SPE NH₂ Nr. 1225-6012 alle von Analytical Chem. Intern. Californ. Derivatisierungsreagenzien: Dimethyldisulphid (DMDS); Trimethylsilyl (TMSi). GC-MS Gaschromatograph mit Massenspektrometer. EL-PLFA: estergebundene Phospholipidfettsäuren, NEL-PLFA nicht-estergebundene Phospholipidfettsäuren; LPSOH: Hydroxyfettsäuren der Lipopolysaccharidfraktion; EL-SATFA: gesättigte Fettsäuren der Fraktion der estergebundene Phospholipidfettsäuren; EL-MUFA: einfach ungesättigte Fettsäuren der Fraktion der estergebundene Phospholipidfettsäuren; EL-PUFA: mehrfach ungesättigte Fettsäuren der Fraktion der estergebundene Phospholipidfettsäuren; EL-OHFA: Hydroxyfettsäuren der Fraktion der estergebundene Phospholipidfettsäuren; NEL-FA: Fettsäuren der Fraktion der nicht-estergebundenen Fettsäuren; NEL-OHFA Hydroxyfettsäuren der Fraktion der nicht-estergebundenen Fettsäuren.

Ergebnisse und Diskussion

Reproduzierbarkeit der Fettsäureprofile und Reaktion der PFLA-Muster auf Veränderungen des Bodenhabitats

Um die Zusammensetzung aller PLFAs verschiedener Böden oder Versuchsvarianten miteinander vergleichen zu können, bietet sich eine Clusteranalyse an, wobei man u.a. Ähnlichkeitskoeffizienten erhält. Bei der Cosinus-Clusterung ergibt sich bei völliger Übereinstimmung ein Wert von 1,0. Es konnte gezeigt werden, daß die Fettsäure-muster aus demselben Boden sehr reproduzierbar erhalten werden, da die Ähnlichkeitskoeffizienten von parallel bestimmten identischen Bodenproben zwischen 0,9800 und 0,9980 liegen. Eine Erhöhung oder Erniedrigung des pH-Wertes eines Bodens um eine Einheit verursachte nach

3-monatiger Inkubation bei 22°C keine nennenswerten Änderungen des Fettsäureprofils. Eine Erhöhung des Wassergehalts von 60% auf 80% mWK - und damit eine Erniedrigung des Sauerstoffgehalts der Böden - bewirkte dagegen eine deutliche Veränderung der PLFA-Muster (0,8790 bis 0,8970) (Mölter et al., 1996).

Die PLFA-Muster erlauben jedoch auch das Verfolgen von Veränderungen bei sog. Signaturfettsäuren, welche für bestimmte Organismengruppen als Biomarker dienen. So wird die Fettsäure cy17:0 als charakteristisch für anaerobe Bakterien und die Fettsäure 18:1,11 als typisch für aerobe Bakterien betrachtet (Guckert et al., 1985). Die Fettsäure 18:2w6 wurde als Indikatorfettsäure für pilzliche Zellen vorgeschlagen (Frostegard und Baath, 1996).

PLFA-Muster Cu-belasteter Böden

Es wurden verschiedene, mit unterschiedlichen Mengen von Kupfer belastete Böden (von ehemaligen Hopfengärten aus dem Versuchsgut Scheyern) untersucht. Der Boden IP4 war mit 18 ppm Cu relativ unbelastet, während der Boden IP10 mit 200 ppm Cu stark belastet war. Die quantitative Analyse der PLFA-Gesamtgehalte ergab, daß der Boden mit hoher Kupferbelastung eine niedrigere mikrobielle Biomasse besaß. Die beiden Böden waren zudem bezüglich ihrer PLFA-Zusammensetzung mit einem Cosinus-Cluster Koeffizienten von 0,9170 deutlich unterschiedlich (Mölter et al., 1995). Bei den gesättigten Fettsäuren trat im Boden mit hoher Kupferbelastung eine Zunahme des mbr/ibr-Verhältnisses auf (mbr: mid-chain branched; ibr: initial-chain branched). Da diese Fettsäuren charakteristisch für Gram-positive Bakterien sind, deutet dies auf eine Veränderung innerhalb dieser Bakteriengruppe hin. Das Verhältnis der β -LPSOH-Fraktion (β -Hydroxy-Fettsäuren der Lipopolysaccharid) zur iso15:0-Fettsäure nahm bei zunehmender Kupferbelastung zu; dies weist auf einen größeren Anteil von Gram-negativen Bakterien bei höherer Kupferbelastung hin. Die Böden IP4 und IP10 reagierten in ihren PLFA-Mustern unterschiedlich auf zusätzliche experimentelle Kupferbelastungen; dies weist ebenfalls auf eine unterschiedlich angepaßte Bodenmikroflora hin.

PLFA-Muster von Böden nach Terbutylazinbehandlung

Nach Applikation von einfacher und zehnfacher praxisüblicher Dosierung von GARDOPRIM^R zu Versuchsböden wurden nach unterschiedlichen Inkubationszeiten bei 22°C PLFA-Analysen durchgeführt. Nach Hauptkomponentenanalyse (PCA) aller Daten ergab sich eine deutliche Untergliederung nach Inkubationszeiten (0, 2 oder 14 Tage), aber nicht nach Dosierungsvarianten von Terbutylazin. Bezüglich der Indikatorfettsäuren w-Hydroxy-Fettsäuren und 18:1 MUFA (monounsaturated fatty acids) ergaben sich am zweiten Tag nach Applikation deutliche, dosisabhängige Veränderungen (je nach Boden eine Zu- oder Abnahme), die jedoch nach 14 Tagen nicht mehr nachweisbar waren (Abb.2 und 3). Auch das mbr/ibr-Verhältnis zeigte am zweiten Tag eine deutliche Veränderung an (nicht gezeigt).

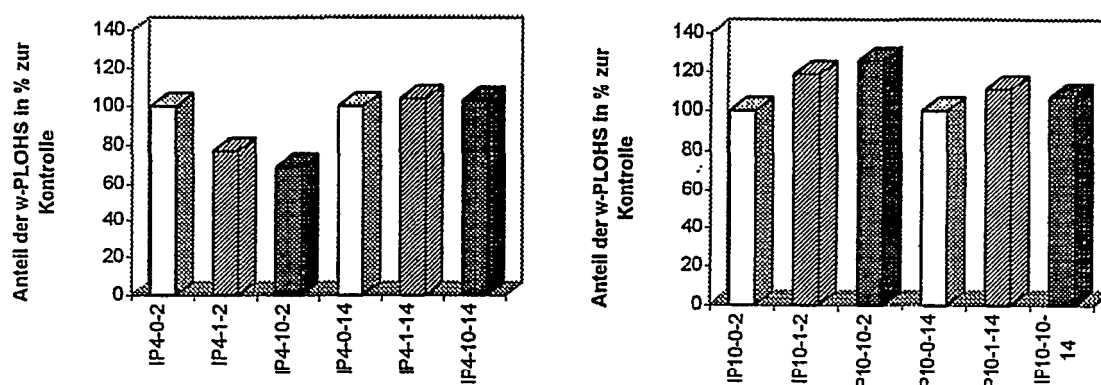


Abb. 2 Wirkung von GARDOPRIM^R (0, 1 und 10 fach) auf die w-Hydroxy-Fettsäuren bei den Böden IP4 und IP10, 2 und 14 Tage nach Applikation

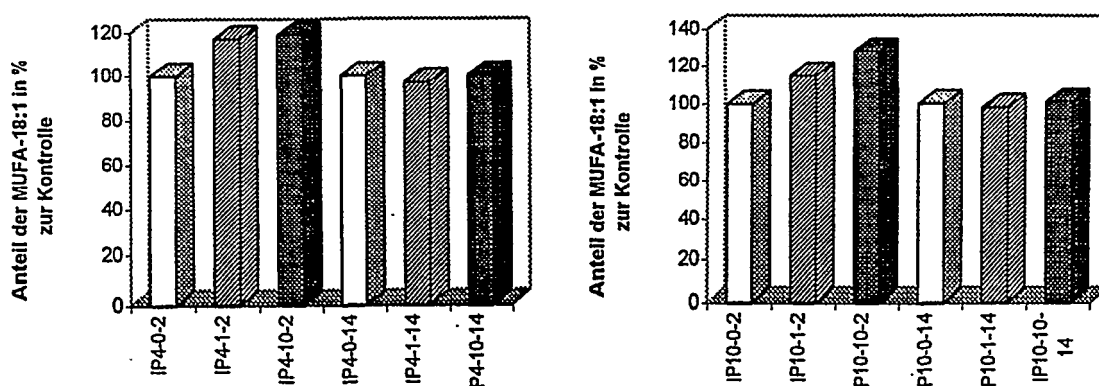


Abb.3 Wirkung von GARDOPRIM^R (0, 1 und 10 fach) auf die 18:1 MUFA-Fraktion bei den Böden IP4 und IP10, 2 und 14 Tage nach Applikation

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die gefundene Reaktion des PLFA-Musters auf Terbutylazinbehandlung je nach verwendetem Boden unterschiedlich und nicht anhaltend ist.

Literatur

Findlay, R.H., Dobbs, F.C. (1993): Quantitative description of microbial communities using lipid analysis. In: P.F. Kemp, et al., (Hrsg.) Handbook of methods in aquatic microbial ecology. pp. 271-284, Lewis Publishers, London.

Frostegard, A. (1995): Phospholipid fatty acid analysis to detect changes in soil microbial community structure. Dissertation, University of Lund.

Frostegard, A., Baath, E. (1996): The use of phospholipid fatty acid analysis to estimate bacterial and fungal biomass in soil. Biol. Fertil. Soils 22, 5959-65.

Guckert, J.B., Antworth, C.P., Nichols, P.D., White, D.C. (1985): Phospholipid-ester-linked fatty acid profiles as reproducible assays for changes in prokaryotic community structure of estuarine sediments. *FEBS Microbial Ecology* **31**, 147-158.

Hartmann, A., Aßmus, B., Kirchhof, G., Schlöter, M. (1997): Direct approaches for studying soil microbes. In: J. D. van Elsas, J. T. Trevors, E. M. H. Wellington (Hrsg.), *Modern Soil Microbiology*, Marcel Dekker, New York, pp. 279-309.

Lechevalier, H., Lechevalier, M. P. (1988): Chemotaxonomic use of lipids - an overview. In: C. Ratledge, Wilkinson, S. G. (Hrsg.) *Microbial Lipids*. Academic Press, London, 892-902.

Mölter, K., Zelles, L., Bai, Q.Y., Hartmann, A. (1995): Verwendung von Phospholipid-Biomarkern zur Untersuchung der Wirkung von Kupferbelastung auf die mikrobielle Populationsstruktur zweier landwirtschaftlicher Böden - ein Laborversuch. *Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell.* **75**, 91-94.

Mölter, K., Laczkó, E., Zelles, L., Hartmann, A. (1996): Die Beschreibung der mikrobiellen Struktur in Böden mittels Phospholipidfettsäuremustern - Methodik, Anwendungsbeispiele und Limitationen. *Mitteil. Dtsch. Bodenkundl. Gesell.* **81**, 61-64.

Radledge, C., Wilkinson, S.G. (Hrsg.) (1988): *Microbial lipids - Volume 1*. Academic Press, London.

Tunlid, A., White, D.C. (1992): Biochemical analysis of biomass, community structure, nutritional status and metabolic activity of microbial communities in soil. In: G. Strotzky, J.M. Bollag (Hrsg.) *Soil Biochemistry* **7**, pp. 229-262, Marcel Dekker, New York.

Zelles, L., Bai, Q.Y. (1993): Fractionation of fatty acids derived from soil lipids by solid phase extraction and their quantitative analysis by GC-MS. *Soil Biol. Biochem.* **25**, 495-507.

Zelles, L., Bai, Q. Y. (1994): Fatty acid pattern of polylipids and lipopolysaccharids in environmental samples. *Chemosphere* **28**, 391-441.

Zelles, L., Bai, Q.Y., Ma, R.X., Rackwitz, R., Winter, K., Beese, F. (1994): Microbial biomass, metabolic activity and nutritional status determined from fatty acid patterns and polyhydroxybutyrate in agriculturally-managed soils. *Soil Biol. Biochem.* **26**, 439-446.

Möglichkeiten und Grenzen zur Modellierung von Pestizidbelastungen im Boden

U.Franko, E.Schulz
Sektion Bodenforschung
UFZ Leipzig-Halle

Nachhaltige Systeme, geschlossene Stoffkreisläufe, umweltgerechte Landnutzung sind wichtige Stichworte, die gesellschaftlich relevante Probleme bezeichnen. Dabei steht die Agrarproduktion unter einer besonderen Aufmerksamkeit, da hier die Grenzen zwischen natürlichen und künstlichen Systemen am wenigsten klar erkennbar sind und die Grenzen zwischen Nährstoff und Schadstoff nicht klar umrissen verlaufen.

Pestizide sind in jedem Fall den Fremd- bzw. Schadstoffen im System Boden-Pflanze zuzuordnen. Dennoch ist eine ausreichend hohe und stabile Produktion von pflanzlicher Biomasse ohne Pestizideinsatz kaum möglich. Die in den meisten Fällen positive Wirkung auf das Naturalprodukt wird teilweise durch Austräge der organischen Schadstoffe und nachfolgender Kontamination von Grund- und Oberflächengewässern wieder aufgehoben. Es bestehen Grenzwerte, die für die Indikation einer Belastung der Gewässer herangezogen werden können. Daneben besteht das Problem, beobachtete Pestizidkonzentrationen im Boden bzw. die mit bestimmten Bewirtschaftungsszenarien verbundenen Inputs an organischen Schadstoffen in Abhängigkeit von den spezifischen Standortbedingungen zu bewerten. Neben der experimentellen Untersuchung des Pestizidverhaltens können auch Simulationsmodelle eingesetzt werden, um das Verhalten dieser organischen Schadstoffe zu beschreiben.

Generell kann man mit der Modellierung von Prozessen zwei Möglichkeiten verfolgen. Die vertiefte Interpretation von Experimenten mit Hilfe von Simulationsrechnungen ist oft der erste Schritt einer Modellanwendung. Das in Form von Modellen integrierte Wissen zu den einzelnen Teilprozessen kann helfen, gemessene Ergebnisse besser zu verstehen. Auch umgekehrt ist die Übereinstimmung experimenteller Befunde mit Modellaussagen ein Maßstab für den Kenntnisstand bei der Prozessbeschreibung. Verlaufen diese Modellvalidierungen erfolgreich, besteht der zweite Schritt der Modellanwendung in der Vorhersage des Systemverhaltens für Bedingungen, die nicht experimentell untersucht worden sind. Erst durch derartige Prognosen der Pestiziddynamik erhält man verallgemeinerungsfähige Aussagen als Grundlage für eine Bewertung von Standorten und Landnutzungssystemen.

Wichtige Zustandsgrößen sind in diesem Zusammenhang:

- die aktuelle Pestizidkonzentration im Boden
- die Aufnahme von Pestiziden in die Pflanze
- der Austrag von Pestiziden in das Grundwasser

Neben der generellen Validierung der Modelle ist auch die Einschätzung der Sensitivität des Modellverhaltens für eine Anwendung als Prognosemodell von größter Bedeutung. Da die Modellparameter nur mit einer begrenzten Präzision angegeben werden können bzw. auch natürlichen Schwankungen unterliegen, darf die Abhängigkeit der Simulationsergebnisse von

der Variation der Inputdaten ein vorgegebenes Maß nicht überschreiten, um die Modellprognosen noch interpretieren zu können.

Im Rahmen der Teilaufgabe 5 wurden die Modelle PELMO/CANDY, SNAPS und WAVE einer vergleichenden Betrachtung unterworfen. Im Mittelpunkt standen dabei zunächst der Datenbedarf und die Reproduzierbarkeit der Modellaussagen unter verschiedenen Standortbedingungen.

Der Datenbedarf läßt sich in mehrere Klassen aufteilen, die im folgenden näher beschrieben werden.

Die erforderlichen Wetterdaten umfassen Niederschlag, Luftfeuchte, Windgeschwindigkeit, Globalstrahlung sowie Mittelwert, Minimum und Maximum der Lufttemperatur als Tageswert. Man kann davon ausgehen, daß diese Datenbestände in breitem Umfang verfügbar sind.

Die bereitzustellenden Wirkstoffdaten bestehen einmal aus den physikalisch-chemischen Eigenschaften und andererseits aus den Parametern für den biologischen Abbau. Eine allgemein zugängliche Datensammlung, die den Modellanforderungen entspricht, existiert bisher nicht.

Da nur dynamische Modelle verwendet werden, müssen für die behandelten Zustandsgrößen auch Startwerte vorgegeben werden. Dies sollte bis auf die Anfangswerte zum Wirkstoff keine Probleme bereiten, wenn der Anfangstermin günstig gewählt werden kann (z.B. zum Jahreswechsel). Hinsichtlich der Wirkstoffe wird davon ausgegangen, daß bei Pestiziden eine Modellanwendung möglich ist, wenn eine eventuell vorhandene Anfangsbelastung gegen die Wirkung der laufenden Pflanzenbehandlungen vernachlässigbar gering ist. Für PAH muß ein Startwert zur Belastung des Bodenprofils vorgegeben werden.

Die Bereitstellung der benötigten Bodendaten bereitet voraussichtlich die meisten Schwierigkeiten. Als unbedingt erforderlich sind Angaben zu Trockenroh- und Trockensubstanzdichte, C_{org} -Gehalt, pH-Wert und Textur (Ton, Schluff, Sand) einzuschätzen. Wasserkapazität und Welkepunkt sind häufig aus Kartierungen bekannt und in den übrigen Fällen aus Textur und C_{org} -Gehalt abzuleiten. Angaben zur unteren Randbedingung für die Wassermodule setzen entsprechende Kartierungen voraus. Angaben zur Wassergehalts- Saugspannungsbeziehung und zur Wasserleitfähigkeit sind in den meisten Fällen über Pedotransferfunktionen aus Textur und C_{org} -Gehalt abzuleiten.

Selbst in hochauflösenden Kartierungen besitzen die ausgewiesenen Bodenformen eine natürliche Heterogenität. In Abhängigkeit von der Sensitivität des Modells wird die Variabilität der Inputdaten in eine Variabilität der Resultate übertragen.

Im Folgenden wird am Beispiel eines Standortes dargestellt, welche Konsequenzen die natürliche Bodenheterogenität für die Prognose des Verhaltens von organischen Schadstoffen im Boden mit sich bringt.

Das untersuchte Szenario beruht auf Bodendaten nach ABRAHAM (1997) aus der Untersuchung eines Lößstandortes im sächsischen Hügelland, den dort gemessenen

Wetterdaten und einer angenommenen Pestizidapplikation von 1 kg/ha Terbutylazin, die durchaus praktischen Gepflogenheiten entspricht. Der mittlere Pestizidaustrag beträgt 44 Monate nach der Applikation 89 g/ha bzw. $\approx 9\%$. Die Schwankungsbreite in der aus mehr als 700 Realisierungen bestehenden Datenmenge beträgt jedoch 214 g/ha und damit das 2,4-fache des Mittelwertes.

Die Ergebnisse machen deutlich, daß selbst auf Standorten, die als homogen einzuschätzen sind und die eine Bodenform repräsentieren, eine beträchtliche Variabilität der Pestizidausträge zu erwarten ist.

Die Variationsbreite der maximal aufgetretenen Pestizidkonzentration im Sickerwasser betrug im untersuchten Beispiel mehr als 10 $\mu\text{g/l}$ bzw. 50% des Mittelwertes. Bereits die numerischen Fehler des Modells liegen in einer Größenordnung von 0,1 $\mu\text{g/ha}$. Vor dem Hintergrund des EG-Grenzwertes für Pestizide im Grundwasser (0,1 $\mu\text{g/l}$ für Einzelsubstanzen) sind jedoch so hohe Aussagesicherheiten zu fordern, daß angesichts der Variabilität der Ergebnisse keine verallgemeinerungsfähigen standortbezogenen Aussagen zum Pestizidaustrag möglich sind.

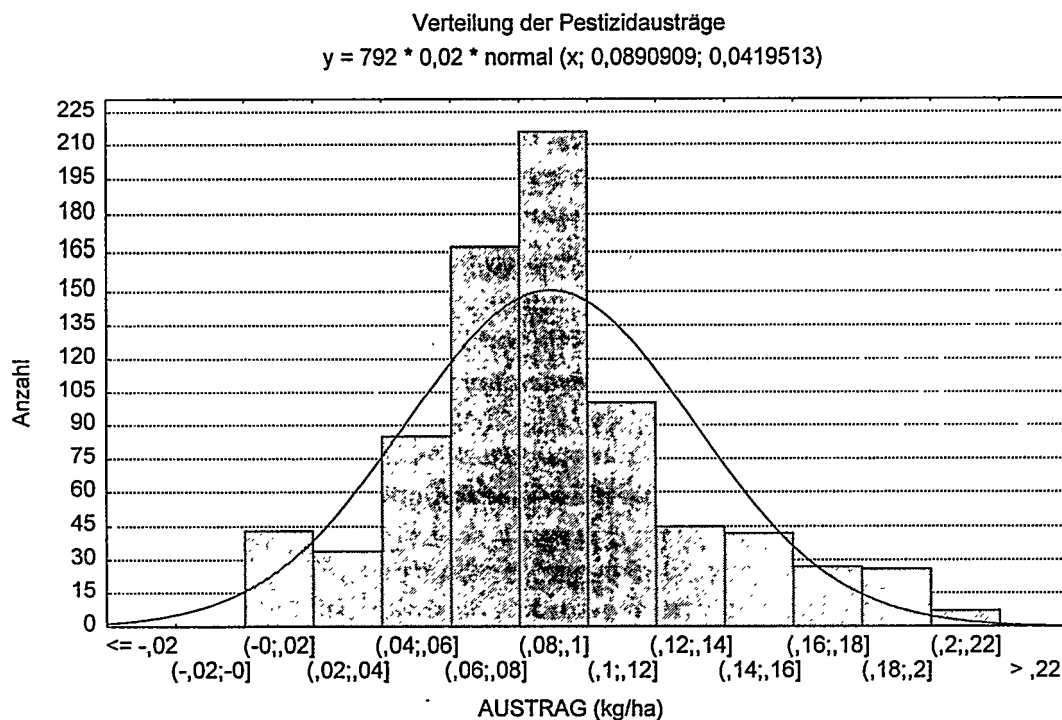


Abb.1: Verteilung der Pestizidausträge 44 Monate nach der Applikation (Simulationsergebnisse)

Darüber hinaus muß man berücksichtigen, daß im Modell von einem idealen porösen Körper ausgegangen wird. Weitere Einflüsse - z.B. Störungen durch Regenwurmgänge- können die Variabilität noch wesentlich erhöhen. Weiterhin müssen auch für den Wetterablauf Extremereignisse als Möglichkeit berücksichtigt werden. Eine Beschreibung der Transportprozesse für diese Fälle ist zwar theoretisch möglich aber kann für reale Bedingungen außerhalb eines Modellversuches nicht parametrisiert werden.

Daraus folgen prinzipielle Unsicherheiten für die Prognose der Auswaschung von organischen Schadstoffen unter allgemeinen Bedingungen und unter Berücksichtigung der hohen Genauigkeitsanforderungen des EG-Grenzwertes.

Um die Standorteigenschaften dennoch in eine Bewertung einzubeziehen, bleibt die Bestimmung der biologischen Aktivität für den Abbau der Schadstoffe als mögliche Alternative. Eine Basis für dieses Vorgehen liefert das Konzept der „Wirksamen Mineralisierungszeit“, das zur Behandlung von Umsatzprozessen in der organischen Bodensubstanz bereits mit Erfolg angewandt wurde. Erste Ergebnisse bei der Übertragung dieses Konzeptes auf den Bereich organischer Schadstoffe lassen erwarten, daß durch weitere Untersuchungen eine ausreichende Präzisierung der Methodik erfolgen kann, um Standortbewertungen im Hinblick auf die Persistenz von organischen Schadstoffen zu ermöglichen.

Als Beispiel sei im Folgenden die Anwendung des WMZ-Konzeptes für Untersuchungen zur Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Laborversuchen auf Freilandversuche zum Abbau von organischen Schadstoffen aus der Gruppe der PAH angeführt.

Im Inkubationsexperiment wurde die Konzentrationsabnahme von Fluoranthen in einer Löß-Schwarzerde (Standort Bad Lauchstädt) unter optimalen Umsatzbedingungen über einen Zeitraum von 50 Tagen verfolgt und die Halbwertszeit für die Konzentrationsabnahme des Fluoranthens zu 12 Tagen ermittelt.

Außerdem wurde ein Freiland-Mikrokompartimentversuch mit gleichem Boden und gleicher Fragestellung angelegt und die Konzentrationsabnahme von Fluoranthen zu 7 Probenahmetermen bis zu 400 Tagen unter den gegebenen standörtlichen Temperaturbedingungen verfolgt (die Bodenfeuchte betrug ca. 50 - 60 % der maximalen Wasserkapazität). Es wurde eine Halbwertszeit von rd. 50 Tagen ermittelt.

Für den Vergleich der Ergebnisse aus beiden Experimenten wurde die Zeit der Versuchsdauer unter Freilandbedingungen in eine effektive biologisch wirksame Umsatzzeit transformiert. Danach ergab sich für den Zeitraum von 400 Tagen unter den geprüften Standortbedingungen eine WMZ von 33 Tagen und eine transformierte Halbwertszeit für Fluoranthen von 7,3 Tagen, die damit im Bereich der im Inkubationsversuch ermittelten Halbwertszeit liegt.

Weitere Experimente sollen einer Validierung der Hypothese der Anwendbarkeit des WMZ-Konzeptes für den Vergleich von Labor- und Freilanddaten wie auch für andere Bodenarten und für einen Standortsvergleich dienen.

Damit sollte die Möglichkeit geschaffen werden, einerseits einen standortsbezogenen Vergleich des Abbaupotentials von Böden für organische Schadstoffe zu ermöglichen und andererseits aus Laboruntersuchungen (Inkubationsexperimente) über Szenariosimulationen Prognosen für den biologischen Abbau dieser Stoffe im Boden bei differenzierten Witterungsbedingungen zu treffen.

Aus den vorliegenden Ergebnissen wird deutlich, daß die Modellierung des Verhaltens organischer Schadstoffe entsprechend der ursprünglichen Zielstellung nur mit Einschränkungen möglich ist. Es muß vorausgesetzt werden, daß die Parameter des untersuchten Systems auch hinsichtlich ihrer Verteilung in Raum und Zeit bekannt sind. Da dies nur unter Modellbedingungen und in der Retrospektive möglich ist, bleibt vor allem eine Prognose des Pestizidaustrags in das Grundwasser mit so hohen Unsicherheiten behaftet, daß keine praktischen Entscheidungen im Sinne von Risikoanalysen daraus abgeleitet werden können. Für die Quantifizierung des Abbauverhaltens von organischen Schadstoffen im Boden gibt es dagegen erfolversprechende Ansätze, die durch weitere Arbeiten so

weiterentwickelt werden können, daß die Bestimmung von Indexgrößen für eine Standortbewertung möglich ist.

Die Integration von Simulationsmodellen in ein Geographisches Informationssystem bietet dabei gute Voraussetzungen, um die Informationen in Entscheidungsprozesse einfließen zu lassen. Für weitere Arbeiten besteht ein wichtiger Schwerpunkt darin, die Variabilität der Bodenparameter in den Kartierungseinheiten weiter zu quantifizieren um so die erforderlichen Voraussetzungen für Risikoanalysen zu schaffen.

Im Hinblick auf eine notwendige ganzheitliche Betrachtungsweise bleibt die quantitative Beschreibung nicht unmittelbar antropogen veranlaßter Einträge eine wichtige Zielstellung für weitere Arbeiten. Bis zu diesem Zeitpunkt bleiben die Analysen auf die Untersuchung von Pestizidapplikationen beschränkt, für die auch ohne jede Simulation klar ist, daß es keine tolerierbare Obergrenze geben kann.

Modellierung von Stofftransportvorgängen im Feldmaßstab

H. Vereecken¹⁾ and M. Dust²⁾

¹⁾ Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 4, Erdöl und organische Geochemie
Forschungszentrum Jülich, GmbH

²⁾ Institut für Chemie und Dynamik der Geosphäre 5, Radioagronomie
Forschungszentrum Jülich, GmbH

Einleitung

In dieser Arbeit analysieren wir das Schicksal des Herbizids Methabenzthiazuron (MBT) in Lysimetern und bestimmen mit Hilfe einer Monte-Carlo-Methode und einem deterministischen, mechanistischen Modell das Verhalten im Feldmaßstab. Wir verwenden Daten aus fünf Lysimetern und Ergebnisse aus experimentellen Untersuchungen im Feldmaßstab. Das WAVE-Modell (Vanclooster et al., 1994) wird benutzt, um die Wasserströmung und den MBT-Transport in einem Boden mit Pflanzenbewuchs zu simulieren.

Material und Methoden

Lysimeterstudien

Die fünf outdoor-Lysimeter mit einer Oberfläche von 1.0 m² und einer Profiltiefe von 1.1 m enthielten einen ungestörten Lößboden (Orthic Luvisol) mit zwei Horizonten. Zwei Lysimeter mit Winterweizen wurden mit [phenyl-¹⁴C]MBT bei einer Menge von 2.8 kg/ha in Form von 4 kg TRIBUNIL ha⁻¹ am 25 November 1988 behandelt. Die Zustandsvariablen und Flüsse des Bodenwassers wurden wöchentlich protokolliert. Auf der Basis von Niederschlagsdaten, Sickerwassermengen und beobachteter Änderungen der aus dem Feuchtigkeitsgehalt berechneten Bodenwasserspeicherung wurde die tatsächliche Evapotranspiration (ET_{act}) durch Differenzbildung gewonnen. Niederschläge, Lufttemperatur, Luftfeuchtigkeit und Windgeschwindigkeit wurden von einer automatischen Wetterstation aufgenommen.

Charakterisierung des Feldes

Die räumliche Variabilität der bodenhydraulischen Eigenschaften und der Verteilungskoeffizient für die Sorption von MBT wurden experimentell für das Testfeld Merzenhausen bestimmt, aus dem die fünf Lysimeter gezogen wurden. Die räumliche Variabilität von $h(\theta)$ wurde im A_p und im B_t-Horizont bestimmt. Die $h(\theta)$ -Funktion wurde an ein van Genuchten-Modell angepaßt, wobei die Parameter durch eine modifizierte Multistep-Outflow-Methode (Vereecken et al., 1997) ermittelt wurden.

Um normalverteilte Parameter zu erhalten, wurde der Van Genuchten-Parameter α logarithmiert und n mittels Johnson-Transformation $J(n) = \ln((6-n)/(n-1.05))$ umgeformt (Tabelle 1). Aus diesen Werten wurde für die A_p - und B_t -Horizonte die Kovarianzmatrix berechnet. Die hydraulische Leitfähigkeit wurde nach dem Gardner Modell beschrieben wobei

die Parameter durch die Pedotransferfunktionen (Vereecken et al., 1990; Vereecken et al., 1989) berechnet wurden.

Tab. 1: Mittelwerte der ursprünglichen und transformierten $h(\theta)$ Parameter

Horizon	$\langle \theta_{sat} \rangle$	$\langle \ln \alpha \rangle$	J(n)
A _p	0.395	-6.34	2.04
B _t	0.438	-3.01	4.11

Die räumliche Variabilität der K_d -Werte wurde anhand der räumlichen Variabilität des organischen Kohlenstoffgehaltes C_{org} (kg kg^{-1}) ermittelt. Dieser wurde an 120 Proben im A_p- und B_t-Horizont gemessen. Die für die Monte-Carlo-Simulation erzeugten K_d -Werte wurden durch Rücktransformation und Multiplikation von C_{org} mit einem K_{oc} -Faktor von 600 (L kg^{-1}) berechnet (Bunte, 1991).

Simulationsstrategie

Um das Verhalten im Feldmaßstab zu untersuchen wurden Monte-Carlo-Simulationen mit dem WAVE Modell durchgeführt. Im ersten Schritt (DT1L, DT1F, Tabelle II) wurde das WAVE Modell getestet und anhand der Ergebnisse von einer der fünf Lysimeter kalibriert.

Um die Auswirkung der künstlichen Lysimeterrandbedingung (L) zu bestimmen, wurde eine Freie-Dränagerandbedingung (Free drainage) angegeben, die besser mit den natürlichen Verhältnissen auf dem Feld in Merzenhausen übereinstimmt. Insgesamt wurden sechs verschiedene Monte Carlo Simulationen durchgeführt, wie in Tabelle II dargestellt ist. Außerdem wurden zum Vergleich Rechnungen, basierend auf den Mittelwerten der jeweiligen Parameterverteilungen, durchgeführt. Jede Monte Carlo Simulation bestand aus 1000 Läufen mit dem WAVE Modell.

Ergebnisse und Diskussion

Bodenwasserhaushalt

Zu Beginn des Versuches enthielten die fünf Lysimeter im Mittel ca. 265 Liter (L) Bodenwasser (von 246 Liter bis 283 Liter). Während des Beobachtungszeitraumes von 252 Tagen konnte in keinem Lysimeter Oberflächenabfluß oder Pfützenbildung festgestellt werden. Der gesamte Niederschlag während dieses Zeitraumes betrug 473 Liter m^{-2} . Eine beträchtliche Schwankung in der Sickerwasservolumina zwischen den fünf Lysimetern wurde festgestellt. In 252 Tagen wurde eine durchschnittliche Menge von 104 L gesammelt, wobei die Sickerwasservolumina von 72 L bis 140 L variierten. Die tatsächliche Evapotranspiration bewegte sich im Rahmen von 421 L bis 546 L bei einem Durchschnitt von 501 L.

Das berechnete Sickerwasservolumen von 114 L und der tatsächliche Evapotranspirationsfluß von 444 L des Simulationslaufes DT1L lag innerhalb des in den Versuchen beobachteten Wertebereiches. Die vorhergesagte Änderung der Bodenwasserspeicherung um -85 L war erheblich kleiner als das beobachtete Mittel und lag außerhalb des experimentell ermittelten

Bereichs. Die Verwendung des freien Dränagenabflusses als Randbedingung führte zu wesentlich anderen Bodenwasserhaushaltskomponenten. Die gesamte Sickerwassermenge stieg auf 163 L an, so daß weniger Wasser im Boden gespeichert wurde. Die tatsächlichen Evapotranspirationsterme änderten sich nicht wesentlich.

Die Berücksichtigung der Variabilität der $h(\theta)$ -Parameters im Feldmaßstab (MC1L, MC1F in Tabelle II) führte zu einer Verteilung der vorhergesagten Bodenwasserhaushaltskomponenten, die im allgemeinen keine Normalverteilung war. Die berechneten Wertebereiche der Bodenwasserhaushaltskomponenten für MC1L haben sich als größer herausgestellt, als die experimentell gemessenen Variationen. Es ist nicht klar, ob dies an der natürlichen Variabilität der hydraulischen Bodenparameter im Feldmaßstab, an Meßfehlern oder an der begrenzten Anzahl der Lysimeter liegt. Die Bedeutung von Meßfehlern wurde in einer Analyse des Multi-Step-Outflow Verfahrens des Merzenhausener Testfelds gezeigt, wo ein großer Beitrag der kleinskaligen Variationen gefunden wurde, der Meßfehlern zugeschrieben werden könnte (Vereecken et al. 1997).

Gesamte MBT Rückstände im Oberboden

Die MBT Rückstände wurden in einem Lysimeter nach 252 Tagen beprobt. Insgesamt 68.9 mg m⁻², was 27.8 % des applizierten Pestizids ausmacht, wurden in den obersten 10 cm gefunden. Simulationsdurchlauf MC1L und MC1F ergaben einen Mittelwert von 60 mg m⁻². Die Streubreiten liegen zwischen 55.5 - 67.0 und 55.7 - 67.4. Obwohl die Variation der $h(\theta)$ Parameter einen erheblichen Effekt auf die Menge der Bodenwasserkomponenten hat, beeinflußt diese den MBT Gesamtrückstand im Bodenprofil, wie in den berechneten Streubreiten gezeigt kaum. Dies wurde unabhängig von der Art der Randbedingung festgestellt. Analysen des berechneten räumlichen Moments zeigten, daß räumlich variable K_d -Werte für die Vorhersage von MBT Rückstandsprofile unbedeutend sind.

Tabelle 2: WAVE Simulation mit zwei Grenzbedingungen (Lysimeter / freier Abfluß), um das Verhalten im Feldmaßstab zu charakterisieren

	$h(\theta)$	$K(\theta)$	K_d	Abbau
DT1L DT1F	fix	fix	$\langle K_d \rangle$	$\langle k \rangle$
DT2L DT2F	$\langle h(\theta) \rangle$	fix	$\langle K_d \rangle$	$\langle k \rangle$
MC1L MC1F	variabel	fix	$\langle K_d \rangle$	$\langle k \rangle$
MC2L MC2F	variabel	fix	variabel	$\langle k \rangle$

$\langle h(\theta) \rangle$: (θ) : Parameter der mittleren Wasserspannungskurve

$\langle K_d \rangle$: mittlerer K_d -Wert,

$\langle k \rangle$: mittlere Abbaukonstante,

L entspricht Lysimeterrandbedingung, F freier Abfluß

MBT-Rückstand im Sickerwasser

Während der Aufzeichnungsperiode von 252 Tagen wurde MBT im Effluenten nachgewiesen. Die MBT Konzentration entsprach 0.01 bis 0,05% des applizierten Pestizidgehaltes. In keiner Simulation mit dem Programm WAVE, in dem man die Konvektions-Dispersions-Gleichung benutzte, wurde MBT im Sickerwasser vorhergesagt. Auch durch die Verwendung des mobilen/immobilen Bodenwasserkonzeptes, konnte keine Auswaschung des MBT berechnet werden. Die Berechnung des Effektes der räumlichen Variabilität des K_d Wertes und des $h(\theta)$ Parameters für den Transport von MBT ergab eine mittlere Transportgeschwindigkeit von $0,03 \text{ cm d}^{-1}$ für MC2L/F.

Die entsprechenden Perzentilwerte P_5 und P_{95} der mittleren Transportgeschwindigkeit lagen zwischen $0.02 - 0.09$ sowie $0.02 - 0.10 \text{ cm d}^{-1}$. Diese Geschwindigkeiten sind zu klein für eine Erklärung des schnellen Transports von MBT. Dies zeigt, daß der größte Teil des MBT in diesem Experiment durch bevorzugte Fließwege (preferential flow) oder durch Zonen mit hoher hydraulischer Leitfähigkeit transportiert wurde. Um zu korrekten Vorhersagen des Pestizidtransportes in Lysimetern zu gelangen, sollten Modelle diese Transportmechanismen berücksichtigen. Obwohl konzeptionelle Ansätze und Modelle verfügbar sind (Vanclooster et al., 1994; Gish & Shirmohammadi, 1991), werden bevorzugte Fließwege in vielen existierenden Modellen zur Risikoabschätzung nicht berücksichtigt. Ein hauptsächliches Hindernis für den Gebrauch des Konzepts des preferential flows bleibt die Wahl der Parameter.

Zusammenfassung

Zur Charakterisierung des Stofftransportes im Feldmaßstab sind in der Literatur verschiedene Verfahren und Ansätze beschrieben. In diesem Beitrag stellen wir ein eindimensionales Monte-Carlo-Verfahren zur Abschätzung von Stoffströme und Zustandsvariablen im Feldmaßstab vor. Unsere Analyse zeigt, daß die räumliche Variabilität in den Bodenparametern, bei der Vorhersage von Stoffströmen berücksichtigt werden muß. Die Berechnungen wurden mit Lysimeterdaten verglichen. Präferentieller Stofftransport kann zur Verlagerung von MBT in tieferen Bodenschichten beitragen.

Literatur

- Bunte, D. (1991): Abbau- und Sorptionsverhalten unterschiedlich persistenter Herbizide in Abhängigkeit von Flächenvariabilität und Alter der Rückstände; Dissertation Universität Hannover, Fachbereich Gartenbau: Hannover, Germany.
- Gardner, W.R. (1958): Some steady state solutions of the unsaturated moisture flow equation with applications to evaporation from water table. *Soil Sci.* **85**, 228-232.
- van Genuchten, M.T. (1980): A closed-form equation for predicting the hydraulic conductivity of unsaturated soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **44**, 892-898.
- Gish, T.J., Shirmohammadi, A. (1991): Preferential Flow. Proceedings of the National Symposium 16-17 December, ASAE: MI, USA.

Vanclooster, M., Viaene, P., Diels, J., Christiaens, K. (1994): WAVE - A mathematical model for simulating water and agrochemicals in the soil and vadose environment. Reference & user's manual (release 2.0); Institute of Land and Water Management, Katholieke Universiteit Leuven: Leuven, Belgium.

Vereecken H., Kaiser, R., Dust, M., Pütz, T. (1997): Evaluation of the multistep outflow method for the determination of unsaturated hydraulic properties of soils. *Soil Sci.*, in press.

Vereecken, H. Maes, J. ; Feyen, J., Darius, P. (1989): Estimating the soil moisture retention characteristic from texture, bulk density and carbon content. *Soil Sci.* **148**(6), 389-403.

Vereecken, H., Maes, J., Feyen, J. (1990): Estimating unsaturated hydraulic conductivity from texture, bulk density and carbon content. *Soil Sci* **49**(1), 1-12.

Szenarioberechnungen zum Transport von Terbutylazin im Boden

H. Behrendt, J. Altschuh

Institut für Biomathematik und Biometrie
GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Kurzfassung

Im Rahmen einer Kooperation im AGF-Forschungsverbund 'Boden' wurden Modellrechnungen mit dem Stofftransportmodell SNAPS (Behrendt, 1993) zum Transport von Terbutylazin in einem Szenario mit Dauermaisanbau durchgeführt. Bodendaten von 8 kartierten Bodenprofilen des Mitteldeutschen Trockengebiets "Querfelder Platte" repräsentierten unterschiedliche Standorteigenschaften. Die Modellrechnungen zeigen, daß die relativ geringen Unterschiede in den Eigenschaften der Bodenprofile, auch bei der extremen Annahme eines Dauermaisanbaus nicht zur Akkumulation von Terbutylazin im Boden oder zur Versickerung ($> 0,1$ g Terbutylazin/ha) zum Grundwasser führen. Eine Überprüfung der Modellrechnung durch geeignete experimentelle Untersuchungen an den Freilandssystemen und eine weitere Berücksichtigung von Metaboliten sollte angestrebt werden.

Einleitung

Zur Bewertung von potentiellen Belastungen durch Pestizide in heterogenen Landschaften ist es von besonderer Bedeutung, den Einfluß von Bodeneigenschaften auf die Versickerung und die Aufnahme in Pflanzen zu kennen. So wurde im Rahmen einer Kooperation im AGF-Forschungsverbund 'Boden', AG 5 'Modellierung', ein Modellvergleich durchgeführt, um an einem beispielhaften Szenario diesen Einfluß zu analysieren. Betrachtet wurden unterschiedliche Standorte des Mitteldeutschen Trockengebiets "Querfelder Platte" und die Versickerung des Herbizids Terbutylazin im Dauermaisanbau. Hier werden im weiteren die Ergebnisse der entsprechenden Modellrechnungen mit dem Modell SNAPS (Simulation Model Network Atmosphere-Plant Soil; Behrendt, 1993) vorgestellt.

Modellsystem SNAPS

Das Modellsystem SNAPS (Simulation Model Network Atmosphere-Plant-Soil)¹ (Behrendt, 1993) besteht aus einem Boden- und einem Pflanzenmodell und wurde für den Transport von organischen (nicht-dissoziierenden) Chemikalien wie z. B. Pestiziden im Boden und in Pflanzen entwickelt. Das Teilmodell Boden (Behrendt, 1994) beschreibt den Wasser- und Stofftransport in einer eindimensionalen Bodensäule mit einer zeitlichen Auflösung von einem Tag. Der Wassertransport wird angelehnt an das Modell SWACRO/SWATRER mit

¹ Siehe auch "<http://www.gsf.de/UFIS/ufis/modell17/modell.html>".

einer Richards-Gleichung erweitert um einen zusätzlichen Senkenterm für die Wasseraufnahme der Wurzel berechnet (Belmans, 1983; Feddes, 1987). Eine Konvektions-Dispersions-Gleichung mit einen zusätzlichen Senkenterm wird verwendet, um den Transport der Chemikalien im Boden, den (biotisch/abiotischen) Abbau der Chemikalien und die Aufnahme der Chemikalien in Pflanzen zu berechnen. Der Abbau wird in der Transportgleichung als Reaktionsrate 1. Ordnung mit Korrekturtermen für die Temperatur und den Feuchtegehalt des Bodens berücksichtigt. Die Temperaturkorrektur der Abbaurrate wird nach Boesten (1991) durch eine genäherte Arrhenius-Gleichung bestimmt. Die Bodenfeuchtekorrektur wurde basierend auf Labordaten (Domsch, 1992) parametrisiert, so daß verlängerte Abbaureiten für trockene Böden im Modell berücksichtigt werden. Die Aufnahme der Chemikalien in den Transpirationsstrom der Pflanzen wird als (passiver) Massenfluß mit der Wasseraufnahme der Wurzel berechnet. Ein empirischer Transmissionskoeffizient TSCF (Transpiration-Stream-Concentration-Factor) (Briggs, 1982) bestimmt, in Abhängigkeit von der Lipophilität der Chemikalie K_{OW} (Octanol-Wasser-Verteilungskoeffizient), den aus der Bodenlösung aufgenommenen Anteil ($TSCF <= 1$).

Szenario "Querfelder Platte"

Die Daten dieses Szenarios wurden vom Umweltforschungszentrum Leipzig-Halle zur Verfügung gestellt. Betrachtet werden 8 Bodenprofile der "Querfelder Platte" im Mitteldeutschen Trockengebiet. Die Bodendaten wurden aus der mittelmäßigigen Kartierung entnommen. Für die Bodenprofile standen Angaben zu: Textur, C-Gehalt, pH und Feldkapazität zur Verfügung. Die im Modell SNAPS verwendeten hydraulischen Parameterfunktionen der Bodenprofile (Van-Genuchten-Modell und Gardner-Modell) wurden aus Pedotransferfunktionen nach Vereecken (1992) und Saxton (1986) abgeschätzt. Die im Szenario angenommene Aussaat des Mais erfolgte am 5. Mai, eine Anwendung von Terbutylazin am 1. Juni (735 g/ha) und die Ernte des Mais am 5. Oktober des Jahres für alle Bodenprofile und für alle drei betrachteten Vegetationsperioden (1992 -1994). Die Klimadaten in Tab. 1 zeigen, daß der Sommer 1993 im Vergleich zu den Jahren 1992 und 1994 besonders feucht und kühl war. Zeitreihen für den Blattflächenindex des Mais und zur Durchwurzelungstiefe standen nicht zur Verfügung und wurden daher mit der Annahme einer linearen Entwicklung vom Aufgang des Mais bis zum Zeitpunkt der maximalen Durchwurzelungstiefe geschätzt. Die Halbwertszeit für den Abbau von Terbutylazin (80 Tage) wurden aus der Literatur entnommen (Nordmeyer, 1991). Der Sorptionskoeffizient bezogen auf den organischen C-Gehalt des Bodens ($K_{oc} = 157 \text{ cm}^3/\text{g}$), wurde hingegen aus Messungen an vergleichbaren Böden abgeleitet (Lembrich, 1995).

Tab. 1. Klimadaten im Szenario "Querfelder Platte"

Zeitraum	Niederschlag [cm]	Global strahlung [W/m ²]	Luft- temperatur [°C]	Luft- feuchte [-]
1.4.1992 - 5.10.1992	24.1	193.2	15.0	0.73
1.4.1993 - 5.10.1993	38.9	186.0	13.7	0.80
1.4.1994 - 5.10.1994	36.3	187.3	15.0	0.77

Ergebnisse der Modellrechnungen

In den Modellrechnungen mit dem Modell SNAPS traten im allgemeinen nur geringe Unterschiede im Wasserhaushalt der Bodenprofile auf (Tab. 2 und Tab. 3). Die transpirierten Wassermengen waren, wie auf Grund der Klimabedingungen zu erwarten ist, in 1993 besonders niedrig. Eine Ausnahme ist das Bodenprofil Ö/DT mit sehr geringen Tongehalten in Bodentiefen > 70 cm. Für das Bodenprofil Ö/DT wurden relative niedrige Transpirationsraten des Mais und in Abhängigkeit von den klimatischen Bedingungen, relativ hohe oder auch niedrige Wasserversickerungsraten berechnet.

Tab. 2. Berechnete Transpiration und Versickerung [cm Wassersäule]

Bodenprofil	Aktuelle Transpiration				Versickerung in 2m Bodentiefe			
	1.4.-5.10. 1992	1.4.-5.10. 1993	1.4.-5.10. 1994	1.4.1992-5.10.1994	1.4.-5.10. 1992	1.4.-5.10. 1993	1.4.-5.10. 1994	1.4.1992-5.10.1994
ÖTR I	28.5	22.7	26.7	77.9	2.0	0.4	3.9	6.9
Ö/VLT	28.2	22.3	26.5	77.0	3.1	0.6	4.7	9.4
Ö/VLC	28.1	22.3	26.4	76.8	3.1	0.6	4.7	9.5
VÖ/VLT	28.3	22.2	26.4	76.9	2.0	0.4	4.6	7.6
VÖ/VLC	28.3	22.2	26.4	76.9	2.0	0.4	4.7	7.8
Ö/LT	28.3	22.3	26.5	77.1	3.7	0.7	4.7	10.2
Ö/DT	22.1	20.6	25.7	68.4	0.8	0.2	6.6	8.0

Tab. 3. Wassergehalte im 0 - 2 m Bodenprofil [cm WS]

Bodenprofil	01.04.1992	05.10.1992	01.04.1993	05.10.1993	01.04.1994	05.10.1994
ÖT	69.7	51.0	58.1	58.6	70.9	61.7
Ö/VLT	64.7	45.1	52.3	53.0	64.9	55.2
Ö/VLC	62.8	43.3	50.4	51.1	63.0	53.2
VÖ/VLT	68.2	49.6	56.8	57.9	70.1	60.4
VÖ/VLC	67.4	49.0	56.1	57.2	69.4	59.7
Ö/LT	62.4	42.2	49.3	49.9	61.8	52.0
Ö/DT	36.0	24.8	32.0	34.8	47.2	36.3

Der berechnete Stofftransport von Terbutylazin mit dem Modell SNAPS ergab, daß keine Versickerung von Terbutylazin (> 0,1 g/ha) in größere Bodentiefen (> 2 m) stattfindet. Auch eine Akkumulation von Terbutylazin in den Böden im Zeitraum von drei Vegetationsperioden konnte nicht ermittelt werden. Der Abbau und die Pflanzenaufnahme von Terbutylazin weisen auf den Bodenprofilen nur geringe Unterschiede auf (Tab. 4). Ausgenommen ist wieder das Profil Ö/DT, daß aufgrund des vergleichsweise niedrigen Wassergehalt im Sommer 1993 auch deutlich niedrigere Abbauraten für Terbutylazin aufweist.

Tab. 4a. Stoffbilanz von Terbutylazin (Verbleib im Boden und Abbau im Boden)

Bodenprofil	Terbutylazin im Boden [g/ha]			Abbau im Boden [g/ha]			
	5.10. 1992	5.10. 1993	5.10. 1994	1.4.-5.10. 1992	1.4.-5.10. 1993	1.4.-5.10. 1992	5.4.1992- 5.10.1994
ÖT	175.0	105.1	139.2	551.7	640.7	594.5	2042.8
Ö/VLT	165.3	120.9	154.8	561.7	622.8	580.6	2028.1
Ö/VLC	168.5	122.3	158.3	558.0	621.7	577.0	2022.8
VÖ/VLT	171.5	124.8	161.8	556.0	619.3	574.3	2022.2
VÖ/VLC	172.3	125.2	163.0	555.1	618.9	573.2	2021.0
Ö/LT	164.7	120.6	155.2	562.3	622.7	580.2	2027.6
Ö/DT	163.9	142.7	149.9	563.3	597.9	588.6	2033.8

Tab. 4b. Stoffbilanz von Terbutylazin (Aufnahme in Pflanzen)

Bodenprofil	Pflanzenaufnahme [g/ha]			
	1.4.-5.10. 1992	1.4.-5.10. 1993	1.4.-5.10. 1994	1.4.1992- 5.10.1994
ÖT	7.9	6.5	7.7	22.2
Ö/VLT	7.7	6.4	7.7	21.8
Ö/VLC	8.2	6.9	8.3	23.5
VÖ/VLT	7.3	6.1	7.3	20.6
VÖ/VLC	7.3	6.0	7.3	20.7
Ö/LT	7.7	6.5	7.8	21.9
Ö/DT	7.7	6.1	7.6	21.4

Zusammenfassung und Ausblick

Die Modellrechnungen mit dem Modell SNAPS im Szenario "Querfelder Platte" zeigen, daß die relativ geringen Unterschiede in den Bodeneigenschaften der kartierten Bodenprofile auch bei der extremen Annahme eines Dauermaisbaus nicht zur Akkumulation von Terbutylazin im Boden oder zur Versickerung ($> 0,1$ g Terbutylazin/ha) zum Grundwasser führen. Eine Überprüfung der Modellrechnung durch geeignete experimentelle Untersuchungen an den Freilandsystemen und eine weitere Berücksichtigung von Metaboliten sollte angestrebt werden.

Literatur

Behrendt, H., Brüggemann, R. (1993): Modelling the Fate of Organic Chemicals in the Soil Plant Environment: Model Study of Root Uptake of Pesticides. *Chemosphere* **27**, 2325-2332.

Behrendt, H., Steindl, H., Morgenstern, M. (1994): Methoden zur Früherkennung und Prognose von Stoffverlagerungen in Böden auf den Datengrundlagen des Bodeninformationssystems. GSF-Bericht 26/94. D-85758 Oberschleißheim FRG: GSF - Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit; ISSN 0942-6809.

Belmans, C., Wesseling, J. G., Feddes, R. A. (1983): Simulation model of the water balance of a cropped soil: SWATRE. *J. Hydrol.* **63**, 271-286.

Boesten, J., van der Linden, A. (1991): Modeling the Influence of Sorption and Transformation on Pesticide Leaching and Persistence. *J. Environ. Qual.* **20**, 425-435.

Briggs, G. G., Bromilow, R. H., Evans, A. A. (1982): Relationships Between Lipophilicity and Root Uptake and Translocation of Non-Ionised Chemicals by Barley. *Pestic. Sci.* **13**, 495-504.

Domsch, K. H. (1992): Pestizide im Boden; VCH-Verlag: D-6940 Weinheim, F.R.G..

Feddes, R. A. (1987): Simulating Water Managment and Crop Production with the SWACRO-Model. Proceedings "3rd International Workshop on Land Drainage, Columbus, Ohio State Univ., 7-11 December, 1987".

Lembrich, D. (1991): GSF Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit, Institut für Bodenökologie D-85764 Neuherberg. Persönliche Mitteilung.

Nordmeyer, H., Haas, E., Pestemer, W. (1991): Abbau von Pflanzenschutzmitteln im Unterboden Verschiedener Bodentypen. *Mitteilungen der Deutschen Bodenkundlichen Gesellschaft* **63**, 143-146.

Saxton, K. E., Rawls, W. J., Romberger, J. S., Papendick, R. I. (1986): Estimating Generalized Soil-Water Characteristics From Texture. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **50**, 1031-1036.

Vereecken, H., Diels, J., Van Orshoven, J., Feyen, J., Bouma, J. (1992): Functional evaluation of pedotransfer functions for the estimation of soil hydraulic properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* **56**, 1371-1378.

Bewertung von Bodenbelastungen, ein strategisches Konzept

R. Brüggemann ^{1a)}, C. Steinberg ¹⁾, H. Behrendt ²⁾, R. Lasser ²⁾

¹⁾ Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei im Forschungsverbund Berlin

²⁾ Institut für Biomathematik und Biometrie, GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Einführung

Die Bewertung von Bodenbelastungen, also die Einschätzung nach „gut“ und „schlecht“ erfordert neben der kausalen Analyse durch die Fachwissenschaften, von experimentellen Arbeiten im Labor, in Lysimeteranlagen und im Freiland, bis hin zu mathematischen Modellbildungen ^{b)}, auch eine Zusammenführung aller Einzelbefunde. Soll also eine Theorie der Bewertung, insbesondere der Bodenbelastungen entwickelt werden, so sind folgende Aspekte konzeptionell zu analysieren: (1) was sind die Objekte der Bewertung, (2) was sind die Kriterien, die Meßlatten, anhand derer die „gut“-„schlecht“-Beurteilung erfolgen soll, (3) wie sind diese Kriterien den Meßgrößen oder Modellergebnissen zuzuordnen; wobei hier nicht nach einer im konkreten Fall immer „irgendwie machbaren“ Zuordnung gefragt wird, sondern nach einem allgemeinen Konzept, und (4) wie ist mit allen nominalen und ordinalen Informationen in einer vergleichenden Bewertung zu verfahren.

Diese Punkte sollen in der Folge kurz näher beschrieben werden.

Objektmenge

Der Bewertungsvorgang beginnt mit einer Selektion von Objekten, die bewertet werden sollen. Die Wahl der Objektmenge P ist keineswegs trivial und beeinflusst wesentlich die Verallgemeinerungsfähigkeit der Ergebnisse der Bewertung. Es können beispielsweise Bodenteilflächen, Kartierungseinheiten, Regionen -also Objekte einzuordnen auf einer bestimmten räumlichen Skalenebene- definiert werden. Hierbei kann die Fernerkundung und GIS-gestützte Datenanalyse wertvolle Dienste leisten. Neben geographisch definierten Einheiten können aber auch Chemikalien (Halfon & Reggiani, 1986), Handlungsstrategien (Brüggemann et al.a), im Druck) oder die Testmethoden selbst (Brüggemann et al.b), im Druck) einer Bewertung unterzogen werden werden.

Schutzziele

Schutzziel Mensch

Ist der Mensch zu schützen, so ist die Strategie zur Bewertung von Bodenbelastungen durch Quantifizierung der Beeinträchtigung der Gesundheit des Menschen gegeben. Gesundheit sollte dabei nicht nur im medizinischen Kontext verstanden werden, d.h. es sollten nicht nur

^{a)} Im wesentlichen bezieht sich dieser Bericht auf Arbeiten, die im GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit durchgeführt wurden

^{b)} Siehe auch die Beiträge der Teilprojekte 1 bis 4 für die experimentellen, und des Teilprojekts 5 für die Modellierung.

physiologische und biochemische Endpunkte betrachtet werden. Vielmehr sollten auch als Charakteristika von Beeinträchtigungen des menschlichen Wohlbefindens durch Bodenbelastungen geändertes

- soziales Verhalten,
- Freizeitgebaren
- Kaufverhalten u.s.w.

in Betracht gezogen werden. Tatsächlich können derartige Verhaltensweisen zur Bewertung von Bodenbelastungen aus ökonomischer Sicht (Fromm, 1997; Randall, 1987; Zimmermann, 1992) herangezogen werden.

Ist die Bodenbelastungen durch Chemikalien induziert, so sind die Transferpfade der Chemikalie vom Einbringen in die Umwelt bis zur Aufnahme durch den Menschen zu bestimmen und zu quantifizieren (siehe z.B. (Ihme & Wichmann, 1996)).

Die grundsätzliche Vorgehensweise ist also:

- Quantifizierung des Eintrags der Chemikalie(n)
- Verteilung in der Umwelt (Fate-Modellierung)
- Aufnahme beim Menschen (Transferpfade zum Menschen)
- Vergleich mit Endpunkten, insbesondere mit dem empfindlichsten (Vorsorgeprinzip) unter Beachtung weiter oben genannter Randbedingungen.

Die ersten zwei Anstriche sind ein typisches Aufgabenfeld der Expositionsmodellierung (siehe z.B. Matthies et al., 1989; Behrendt & Brüggemann, 1994; Franko et al., 1995; Dust et al., 1994)) und werden als Grundvoraussetzung für die Bewertung von Bodenbelastungen angesehen (Kettrup, 1992). Zu den anschließenden zwei Punkten tragen Arbeiten zur Epidemiologie und Humantoxikologie bei. Diese werden aber in anderen Beiträgen ausführlicher beschrieben; eine kurze Darstellung aus der Sicht der Bewertung von Altlasten gibt beispielsweise Seltmann (Seltmann, 1994).

Schutzziel Umwelt

Mit den Konzepten der Struktur und Funktion von Ökosystemen (siehe Steinberg et al., 1993) erfordert das Schutzziel "Umwelt" eine -zumindest anders geartete, wenn nicht sogar - umfassendere Vorgehensweise, weil es (1) ein quantitatives, (2) ein qualitatives und (3) ein Beschaffungs-Problem gibt. Im Einzelnen:

- 1) Im Vergleich zu humantoxikologischen Tests sind wesentlich mehr Monospeziestests zu berücksichtigen, auch wenn man sich auf sog. Schlüsselarten beschränkt.
- 2) Es sind nicht nur verschiedenste ökotoxikologische Endpunkte zur Bewertung heranzuziehen, die sich auf unterschiedliche hierarchische Ebenen beziehen, sondern es sind auch Kenngrößen abzuleiten, die die Vernetzung in und die Stabilität von Ökosystemen erfassen müssen. Organismenbezogene Toxizitätseindpunkte und Sicherheitsfaktoren können hierbei nur einen unzulänglichen Ersatz darstellen. Ansätze für supraorganismische Toxizitätseindpunkte wurden bei Steinberg et al. (Steinberg et al., 1993; Steinberg et al., 1997; Steinberg et al., im Druck) vorgestellt und auf ihre Operationalisierbarkeit hin diskutiert.
- 3) Oft sind die gewünschten Informationen nur indirekt oder anhand von mathematischen Modellansätzen zu erhalten. So sind die unterschiedlichen Stabilitätsbegriffe (Grimm et al., 1992) z.T. nur im Rahmen abstrahierender Modellvorstellungen numerisch zu belegen, was in Konsequenz die Frage nach der Bedeutung, der Validierbarkeit und der Prognosefähigkeit dynamischer Modelle für biologische Systeme aufwirft. Zusätzlich erfordert die Datenbeschaffung wegen der ausgeprägten Inhomogenität des Mediums Boden eine sorgfältige statistische Analyse, insbesondere der räumlichen Statistik (siehe z.B. im Rahmen einer regionalen Studie (Faus-Kessler & Tritschler, 1995)).

Neben die Objektmenge P ist also insbesondere in einer ökosystemaren Bewertung eine andere Menge zu stellen, die die Auflistung aller zur Bewertung verwendeten Informationselementen enthält. Diese wird die Informationsbasis der Bewertung genannt (Brüggemann et al., 1995) und mit IB bezeichnet. Eine kausal begründete Reduktion der Informationsbasis auf eine einelementige Menge, die nur noch genau eine Gütefunktion für Ökosysteme enthält, ist heute noch nicht möglich, wahrscheinlich sogar unmöglich.

Eine wesentliche Aufgabe ist es, Schutzziele und Informationselemente (die grundsätzlich numerische Angaben beinhalten) miteinander zu verknüpfen. Ein allgemeinen konzeptionellen Rahmen bietet die Graphentheorie:

- a) Schutzziele und Informationselemente werden als Knoten in einem bipartiten Graphen aufgefaßt und ihre Beziehungen zueinander analysiert (Clark & Holton, 1994) oder
- b) Schutzziele und Informationselemente werden in einem sog. „Beziehungsgeflecht“ zwischen Einflußgrößen und ihren Auswirkungen (Wiss. Beirat der Bundesreg. Globale Umweltveränderungen, 1994), was zum Einsatz graphentheoretischer Methoden motiviert.

Vergleichende Bewertung im Rahmen einer Multikriterienanalyse

Theorie partiell geordneter Mengen

Für eine vergleichende Bewertung der Objekte, vor allem unter ökosystemaren Kontext, sind also viele fachspezifische Informationen parallel zu verarbeiten, da eine kausal definierte Gütefunktion (eine Fragestellung mit der sich die theoretische Biologie in Zusammenhang mit der Evolution zu befassen hat) nicht bekannt ist. Die vertraute Anordnung an einem Zahlenstrahl (etwa wie bei einem Preisvergleich) entfällt somit. Vielmehr muß ein verallgemeinertes Ordnungskonzept in die Bewertung eingebracht werden. Dies erfolgt anhand der Instrumentarien, die die Theorie partiell geordneter Mengen bereitstellt (siehe beispielsweise (Brüggemann & Münzer, 1994)).

An einem einfachen Beispiel, der Schwermetallbelastungen in Baden-Württemberg werden die Konzepte der verallgemeinerten Ordnung dargelegt.

Beispiel

Objektmenge

Die Landesanstalt für Umweltschutz hat zum Aufbau ihres ökologischen Wirkungskatasters für Baden-Württemberg (Gebhardt, 1994), 60 in etwa naturräumlich homogene Regionen flächendeckend definiert und dort an möglichst repräsentativen Punkten Dauerbeobachtungen vorgenommen. Von diesen 60 Regionen Baden-Württembergs seien hier diejenigen Regionen herausgesucht, die im wesentlichen silikatische Grundgebirge (Z.B.: Granit, Buntsandstein) aufweisen. Dies sind neun Regionen, die der Einfachheit halber mit Nummern identifiziert werden sollen. Die Objektmenge ist also $P_G = \{11,12,21,25,33,34,35,57,58\}$, der Index G weist daraufhin, das als Selektionskriterium ein geologisches Merkmal dient. Die Position dieser Regionen innerhalb von Baden-Württemberg ist aus der Abbildung 1 zu entnehmen.

Informationsbasis

Als Matrix, anhand derer die Akkumulation der chemischen Elemente Pb und Cd u.a. analysiert wurde, wird hier eine Regenwurmart, nämlich der *Lumbricus rubellus*, gewählt.

Es wurden Konzentrationen in mg/kg TG bestimmt.

oder S2; die Vergleichsoperation „ $\leq$ “ ist also ein gewohnter Vorgang. Dagegen muß für IB_{Lr} erst definiert werden, was man unter einem Vergleich verstehen soll:

Für zwei Regionen $x, y \in P_G$ ist $x \leq y$, wenn $c(Pb, x) \leq c(Pb, y)$ und $c(Cd, x) \leq c(Cd, y)$ (1)

Die Bezeichnung $c(X, q)$ steht dabei für: Konzentration von X in der Region q . Der Vorteil in der Verwendung von IB_{Lr} gemäß (1) ist, daß die von Pb und Cd ausgehenden Belastungsmuster erkannt werden können und dennoch eine Reihenfolge der Gefährdung ableitbar ist. Mit der Forderung „und“ in (1) ist aber nicht mehr jede Region mit jeder vergleichbar, sondern es gibt unvergleichbare Regionen. Es resultiert somit eine partiell geordnete Menge. Hier sollen Mengen, versehen mit einer Ordnung, z.B. anhand der IB_{Lr} mit (P_G, IB_{Lr}) bezeichnet werden.

Für die weitere Behandlung im Rahmen des Beispiels sei vorausgesetzt, daß die unmittelbaren Meßdaten eingesetzt werden können, daß also mit anderen Worten, auch kleine Unterschiede in den numerischen Werten als statistisch relevant erachtet werden dürfen. In Abbildung 2 ist das der partiell geordneten Menge (P_G, IB_{Lr}) entsprechende sog. Hasse-Diagramm für IB_{Lr} dargestellt und gleichzeitig zwei S-Achsen, in der die neun Regionen entsprechend ihrer S-Werte eingetragen sind, hinzugefügt. Von der Fülle an Beobachtungen können hier nur einige wenige wiedergegeben werden:

a) Hasse-Diagramm:

Es gibt zwei prioritäre Elemente, nämlich die Regionen 34 und 25. Sie unterscheiden sich im Belastungsmuster. Die Region 34 ist mehr durch Cadmium, die Region 25 mehr durch Blei belastet. Beide Regionen sind prioritär, aber aus verschiedenen Gründen, was ökologisch auch möglicherweise verschiedene Konsequenzen hat. Es gibt vier minimale Elemente, deren Belastungen insgesamt niedrig sind, aber die sich dennoch in ihrem Muster voneinander unterscheiden. Da die Konzentrationen gering sind, könnten hier auch geogen begründete Konzentrationen vorliegen, für die das Ökosystem vielleicht schon angepaßt ist.

Es gibt mehrere Sequenzen (in der Theorie der partiell geordneten Mengen auch „Ketten“ genannt). Die längste ist: $35 \leq 58 \leq 21 \leq 34$ (oder 25). Für solche Sequenzen gilt, daß die Belastung in beiden Metallen gleichzeitig (mindestens schwach) monoton zunimmt.

Es gibt mehrere Antiketten, d.h. Teilmengen von P_G , deren Elemente paarweise nichtvergleichbar sind. Diese zeigen die Belastungsdiversität an, d.h. in welchem Ausmaß etwa die Belastung in bezug auf ein Metall zunimmt, während sie in bezug auf ein anderes abnimmt, wenn man die Elemente der Antikette durchgeht. Die wichtigste Antikette ist die der prioritären Elemente. In der Tat nimmt bei Übergang von 25 nach 34 die Bleibelastung „auf Kosten“ derjenigen von Cadmium ab.

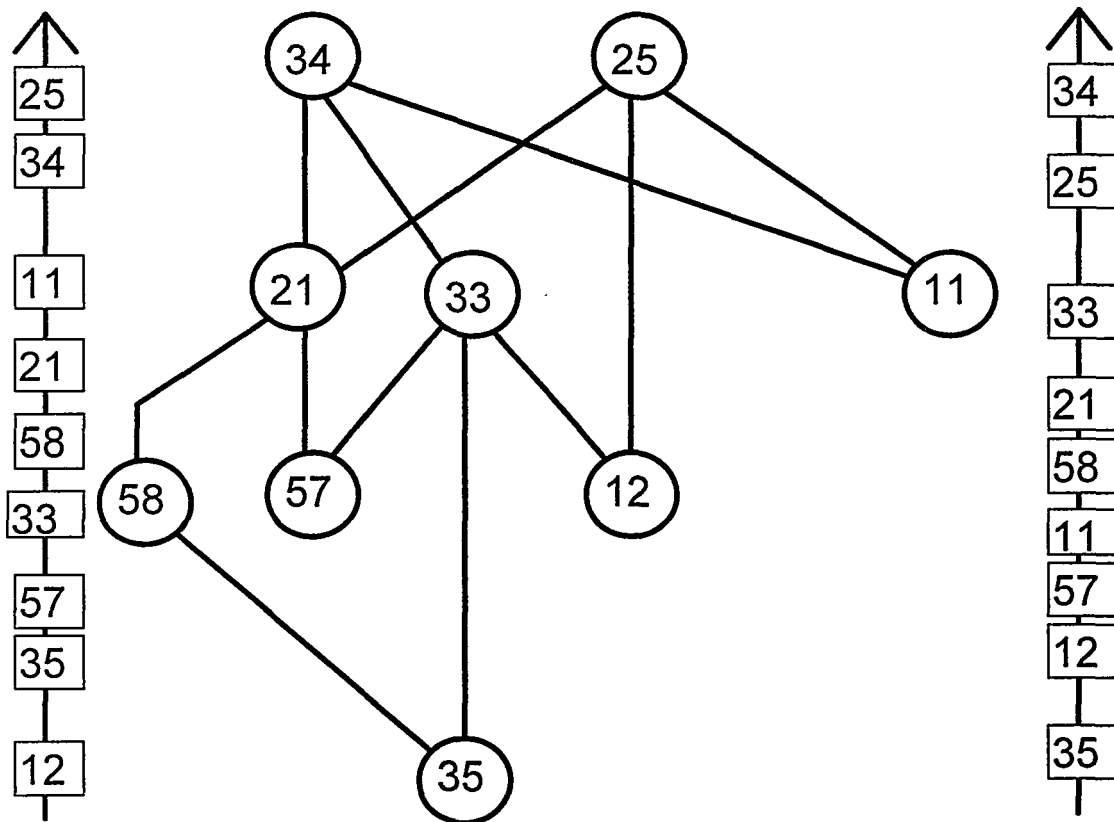


Abbildung 2: Hasse - Diagramm (P_G, IB_{Lr}) und zwei Zahlenstrahlen S1 (links) und S2 (rechts) entsprechend IB_{LrQ} .

b) Weitere Vergleiche

Da S1 und S2 aus einer positiv monotonen Transformation der Blei- und Cadmium-Konzentrationen resultieren, muß jeder Vergleichbarkeit im Hasse-Diagramm auch eine analog gerichtete Vergleichbarkeit in S1 oder S2 entsprechen. Findet man beispielsweise in der partiellen Ordnung $57 \leq 25$, so muß die Region 57 in beiden Zahlenstrahlen unter der Region 25 plazierte sein. Die Reihenfolge aber der in (P_G, IB_{Lr}) unvergleichbaren Regionen ist in (P_G, IB_{LrQ}) sehr variabel und hängt von der Wahl der Koeffizienten a und b ab. So ist beispielsweise die Region 11 sehr unterschiedlich plazierte und in der S2-Funktion auffallend niedrig eingestuft. Ihr bemerkenswertes Belastungsmuster: relativ viel Blei, aber ein Minimalwert an Cadmium innerhalb der Menge P_G wird nicht evident.

Mathematisch handelt es sich bei $(P_G, IB_{Lr}) \rightarrow (P_G, IB_{LrQ})$ um eine ordnungserhaltende Abbildung, während die Abbildungen $(P_G, IB_{LrQ}(S1)) \rightarrow (P_G, IB_{LrQ}(S2))$ und umgekehrt keineswegs ordnungserhaltend sind, was prägnant das Dilemma solcher operational definierter Gütefunktionen widerspiegelt.

Schlußbemerkung

Eine Theorie der Bewertung von Bodenbelastungen sollte im Endstadium neben anderen Parametern auch supraorganismische Endpunkte beinhalten. Die allgemeine Ökologie und damit auch die Ökotoxikologie ist allerdings hierbei erst am Anfang der konzeptionellen Entwicklung. Es ist daher im derzeitigen Stadium sinnvoll, möglichst viele Informationen aus Exposition und Wirkung parallel zu verarbeiten. Konzepte der Diskreten Mathematik, z.B. der Graphentheorie, insbesondere aber die der verallgemeinerten Ordnung können dazu dienen, eine durchgängige Bewertungsstrategie aufzubauen, die flexibel auf unterschiedliche Umfänge von Fachinformationen reagieren kann, und die die aufwendig erarbeiteten Einzelergebnisse nicht in einer operational definierten Gütefunktion maskiert. Zusammenfassend ergibt sich somit folgende wünschenswerte Umsetzung für die Zukunft: Experimentelle und modellgestützte Untersuchungen werden charakteristische regional/lokal spezifische Größen erarbeiten, die grundsätzlich Elemente einer Informationsbasis sein können.

Anhand von Modellvorstellungen und in engem Kontakt mit außernaturwissenschaftlichen Disziplinen müssen Schutzziele definiert und Informationselementen zugeordnet werden. Dabei können Techniken zur Daten- und Objektaggregation, sowie räumliche statistische Analysen wesentliche Beiträge liefern.

Die mathematische Modellierung muß neben den prozessbezogenen Analysen und der aktuellen Aufgabe der Formalisierung des Skaling-Prozesse eine weitere und wesentliche Aufgabe übernehmen, nämlich die Untersuchungen zu kausal definierten Gütefunktionen, die dann Basis für eine Bewertung sind. Einen konzeptionellen Rahmen hat in einer neueren Arbeit Mauersberger (1996) vorgegeben, in der die Entropie als Gütefunktional eingeführt wird^{d)}. Solange mehrere Gütefunktionen gleichberechtigt nebeneinanderstehen, ist der Einsatz von Verfahren aus der Diskreten Mathematik, wie oben skizziert, notwendig.

Ein neues Projekt zur standortgerechten Bewertung von Bodenbelastungen muß somit stärker als bisher, experimentelles und mathematisches Fachwissen einbinden.

Literatur

Behrendt, H., Brüggemann, R. (1994): Benzol - Modellrechnungen zum Verhalten in der Umwelt: UWSF-Z.Umweltchem. Ökotox. **6**(2), 1- 10.

Brüggemann, R., Ginzl, G., Steinberg, C.a): Trinkwasserschutzgebiete -Ein Hilfsmittel zur Harmonisierung von Interessenkonflikten: UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox , im Druck.

Brüggemann, R., Münzer, B. (1994): Vergleichende Bewertung der Umweltgefährdung von Regionen in Baden-Württemberg: In: Fremdstoffe in Böden, Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze, (Hrsg: AGF), 12.12.94 in Bonn, S. 44-45.

Brüggemann, R., Schwaiger, J., Negele, R.D. (1995): Applying Hasse diagram technique for the evaluation of toxicological fish tests; Chemosphere **30/9**, 1767 - 1780.

^{d)} Funktionale: Mathematische Abbildungsvorschriften, die Funktionen Zahlen zuordnen.

Brüggemann, R., Steinberg, C., Oberemm, A.b): Ranking of aquatic effect tests using Hasse diagrams; *Tox. Environ. Chem.*, im Druck.

Clark, J., Holton, D.A. (1994): Graphentheorie, -Grundlagen und Anwendungen, Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, S.133 ff.

Dust, M., Pütz, T., Vereecken, H. (1994): Modellierung des Umweltverhaltens des Herbizids Metabenzthiazuron in Lysimetern; in: *Fremdstoffe in Böden, Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze*; (Hrsg. AGF), Proc. vom 12.12.1994, Bonn, S. 41-43.

Faus-Kessler, T., Tritschler, J. (1995): Der Zusammenhang zwischen Schwefel in Fichtennadeln und Schwefelverbindungen in der Luft und im Niederschlag: Ergebnisse einer statistischen Analyse von Messreihen des Bayerischen Landesamtes für Umweltschutz, GSF-Bericht 21/95.

Franko, U., Oelschlägel, B., Schenk S. (1995): Simulation of temperature-, water- and nitrogen dynamics using the model CANDY. *Ecol. Modell.* **81**, 213 - 222.

Fromm, O. (1997): Dissertation "Ökonomische Bewertung großflächiger chemischer Bodenbelastungen", Universität Marburg, August.

Gebhardt, H. (1994): Ökologisches Wirkungskataster Baden-Württemberg. In: *Bioindikation in aquatischen Ökosystemen -Bioindikation in limnischen und küstennahen Ökosystemen, - Grundlagen, Verfahren und Methoden*, (Hrsg.: Gunkel, G)., Jena, Stuttgart:Gustav Fischer Verlag, S. 220-233.

Grimm, V., Schmidt, E., Wissel, C. (1992): On the application of stability concepts in ecology; *Ecol. Modell.* **63**, 143-161.

Halfon, E., Reggiani, M.G. (1986): On Ranking Chemicals for Environmental Hazard, *Envir.Sci.Technol.* **20**, 1173-1179.

Ihme, W., Wichmann, H.-E. (1996): Expositionsabschätzung mittels Modellrechnungen. UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. **8**(6), 343-354.

Kettrup, A. (1992): Standortgerechte Bewertung chemischer Bodenbelastungen; in: *Boden, Wasser und Luft*, in: *Umweltvorsorge in der AGF*, (Hrsg. : AGF), Proc. vom 26.11.1992, Bonn, S. 33-35.

Matthies, M., Brüggemann, R., Münzer, B., Schernewski, G., Trapp, S. (1989): Exposure and Ecotoxicity Estimation for Environmental Chemicals (E4CHEM): Application of Fate Models for Surface Waters and Soils: *Ecol. Model.* **47**, 115-130.

Mauersberger, P. (1996): From a theory of local processes in aquatic ecosystems to a theory at the ecosystem scale. *The Science of the Total Environ.* **183**, 99-106.

Randall, A. (1987): *Resource Economics. An Economic Approach to Natural Resource and Environmental Policy*, 2. Auflage, New York.

Seltmann, U. (1994): Bewertungsansätze kontaminierter Böden; in: Fremdstoffe in Böden, in: Akkumulation, Bioverfügbarkeit, Bewertungsansätze; (Hrsg. AGF), Proc. vom 12.12.1994, Bonn, S. 52-54.

Steinberg, C., Brüggemann, R., Hartmann, A., Heller, W., Kirchner, M., Lienert, D., Müller, K., Pestlin, G., Scheunert, I., Seiler, K.-P., Spieser, O.H., Klein J. (1993): Ökotoxikologie: Bestandsaufnahme und Perspektiven für ein ökosystemares Bewertungskonzept: GSF-Bericht 40/93.

Steinberg, C., Schäfer, H., Beisker, W., Brüggemann, R.: Deriving Restoration Goals for Acidified Lakes from Ataxonomic Phytoplankton Studies; Restoration Ecology, im Druck.

Steinberg, C., Traunspurger, W., Schäfer, H., Beisker, W., Brüggemann, R. (1997): Integrität von limnischen Ökosystemen. in: Umwelt und Chemie; Proceedings der Umwelttagung 1996 der GDCh, (Hrsg.: Bayer, E., Ballschmiter, K., Behret, H., Frimmel, F.H., Merz, W., Obst, U.) Ulm: S. 117-130.

Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen (1994): Welt im Wandel: Die Gefährdung der Böden, Jahresgutachten -1994-, Bonn:Economica Verlag, 1994. S. 1-263.

Zimmermann, H. (1992): Kosten der Umweltverschmutzung und "Umweltökonomische Gesamtrechnung", in: Wirtschaftlichkeit des Umweltschutzes , Kosten der Umweltverschmutzung -Nutzen der Umweltpolitik (Hrsg.: M. Junkernheinrich, P.Klemmer), Analytica Verlag, S. 171 - 184.

Quantitative Expositionsabschätzung - Ansätze zur Gefährdungsabschätzung bei kontaminierten Böden

S. Schulte-Hostede
 Institut für Ökologische Chemie
 GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg

Einleitung

Gegenwärtig liegt für eine Bewertung der Bodenbelastungen mit Fremdstoffen bei Altlasten eine rechtsfreie Situation vor, da das Bundesbodenschutzgesetz noch nicht verabschiedet ist. So ist gegenwärtig eine Situation zu verzeichnen, die durch zahlreiche Richtlinien und Regelwerke in den verschiedenen Bundesländern gekennzeichnet ist. Die wenigsten davon sind für den Altlastenbereich tatsächlich zutreffend. Viele dieser Richtlinien bzw. Listen betreffen die Einschätzung oder Bewertung ganz spezieller Nutzungen, so beispielsweise Kinderspielflächen oder landwirtschaftliche Nutzflächen, und sind, wenn überhaupt, nur dort anzuwenden.

Zur Bewertung von Bodenbelastungen existieren zwei grundsätzliche Ansätze:

- nutzungsunabhängig (Erhalt der Multifunktionalität) und
- nutzungsabhängig.

Eine *nutzungsunabhängige Bewertung* wird z.B. vom Bund Deutscher Geologen (BDG) vertreten. Dabei wird als Bewertungsmaßstab bzw. Ziel die Multifunktionalität jedes Standortes zugrundegelegt, unabhängig von seiner Standortgeschichte im Hinblick auf anthropogene Einflüsse und die vorliegende oder künftige Nutzung. Ein derartiges Ziel - Erhaltung oder Schaffung der Multifunktionalität - wird von Fachkreisen in ganz Deutschland als unrealistisch angesehen und abgelehnt.

Bei der *nutzungsabhängigen Bewertung* wird die zulässige Belastung entsprechend der Sensibilität der Nutzungsart differenziert. Die verschiedenen Bewertungsansätze und -listen unterscheiden sich zum Teil in den berücksichtigten Nutzungsarten.

Für das Vorhaben der Bewertung der Kontamination im Umfeld der Chemischen Fabrik Marktrechwitz kam von vorne herein nur eine standortgerechte, nutzungsspezifische Bewertung in Betracht.

Quantitative Expositionsabschätzung bei Altlasten

Die Bewertung der Quecksilberkontamination im Beispielfall der Stadt Marktrechwitz erfolgte unter Anwendung der Methode der nutzungs- und standortspezifischen quantitativen Expositionsabschätzung für den Menschen (QEA). Bei dem vom Institut für Ökologische Chemie angewendeten QEA-Verfahren handelt es sich um eine quantitative

Expositionsabschätzung, die mit dem UMS-Verfahren vergleichbar ist. Dabei steht "UMS" für eine umweltmedizinische Beurteilung der Exposition des Menschen durch altlastbedingte Schadstoffe (Simmleit et al., Hempfling et al., 1997). Die Modifizierungen für die Nutzung „Wohnbereich mit Hausgarten“ wurden mit dem Institut Fresenius abgestimmt

Bei dieser Bewertungsmethode wird mit Hilfe eines Modells die Dosisrate (Schadstoffkonzentration pro Zeiteinheit und kg Körpergewicht) des Schadstoffes ermittelt, die bei der vorliegenden (bzw. angenommenen) Nutzung den Menschen erreicht. Dabei werden die tatsächlichen am Standort gemessenen Konzentrationen des Schadstoffes in den Transfermedien zum Mensch zugrundegelegt, wodurch eine Berücksichtigung der realen Standortverhältnisse und des stoffspezifischen Umweltverhaltens des konkreten Stoffes gegeben ist (Hempfling et al., 1997). Die quantitative Expositionsabschätzung dient der Gefahrenbeurteilung von Altlastverdachtsflächen auf der Basis von humantoxikologisch abgeleiteten tolerierbaren resorbierten Schadstoffdosisraten (TRD-Werte). Diese quantitative Abschätzung ermöglicht eine Gefahrenbewertung sowie die Ableitung von strukturierten Handlungsempfehlungen unter Berücksichtigung der aktuellen oder geplanten Nutzung sowie der Hintergrundbelastung (Doetsch et al., 1994).

Die Aufnahmedosis von Schadstoffen für den Menschen auf einer gegebenen Fläche hängt von drei Faktoren ab:

- (1) Art und Häufigkeit der Flächennutzung,
- (2) Schadstoffgehalt in den Kontaktmedien (Boden, Luft, Pflanze), wobei der Wasserpfad im Beispielfall ausgeklammert wurde (Grundwasser aus dem Raum Marktredwitz wird nicht zu Trinkwasserzwecken herangezogen, das Trinkwasser in Marktredwitz entspricht der Trinkwasserverordnung, ist nicht belastet und liefert somit keinen über die ubiquitäre Hintergrundbelastung hinausgehenden Beitrag zur Belastung) und
- (3) ubiquitäre (Schadstoff-)Hintergrundbelastung in Lebensmitteln und Kontaktmedien einschließlich Trinkwasser.

Die Nutzungsszenarien Wohnbereich mit Hausgarten, Kinderspielplatz, Brachfläche, Parkanlage und Sport- und Bolzplatz werden durch Expositionsszenarien, die die Schadstoffaufnahmemengen bzw. -raten bestimmen, charakterisiert. Die Expositionsszenarien wurden in verschiedenen Fachgremien auf Bundesebene, wie dem Gefa-Ausschuß von BMU/UBA sowie der LAGA, abgestimmt (Hempfling, 1993, 1994) und von Stubenrauch et al. (1994a, 1994b) veröffentlicht. Im Folgenden wird die empfindlichste Nutzung Wohnbereich mit Hausgarten betrachtet.

Die in den Expositionsabschätzungen für Einzelflächen berücksichtigten Transfer- (= Expositions-) Pfade zweier Nutzergruppen innerhalb des Nutzungsszenarios „Wohnbereich mit Hausgarten“ sowie die in die Berechnungen eingegangenen Aufnahmeraten sind in Tabelle 8 als Übersicht zusammengestellt.

Tabelle 1: Übersicht über die expositionspfadspezifischen Aufnahmeraten für die Nutzung „Wohnbereich mit Hausgarten“

KG: Körpergewicht, *: Obst und Gemüse aus Eigenanbau (Trockensubstanz), **: Staubretention: 75 %

Nutzergruppe	Expositionspfad Expositionsmedium	Ermittlung der pfadspezifischen Aufnahmerate			
		KG in kg	tägliche Aufnahme	Expositions- frequenz	Aufnahmerate (Jahresdurchschnitt)
Kleinkinder	Boden - oral	10	1 g	200 d/a	55 mg/kg/d
	Pflanze - oral	10	3,7 g/d*	ganzjährig	370 mg/kg/d*
	Innenraumluft - inh.	10	3 m³/d	21 h/d	0,26 m³/kg/d
	Innenraumstaub - inh.	10	3 m³/d	21 h/d	0,26 m³/kg/d**
Erwachsene	Pflanze - oral	70	20 g/d*	ganzjährig	290 mg/kg/d
	Innenraumluft - inh.	70	20 m³/d	21 h/d	0,25 m³/kg/d
	Innenraumstaub - inh.	70	20 m³/d	21 h/d	0,25 m³/kg/d**

Die Arbeitsgänge, die über die oben genannten expositionspfadspezifischen Aufnahmeraten zu einer Ableitung der daraus resultierenden Gefahrensituation führen, können wie folgt zusammenfassend beschrieben werden:

- Festlegung der Nutzungs- und Expositionsszenarien,
- Errechnung der Schadstoff - Aufnahmerate,
- Vergleich mit tolerierbaren Dosisraten (Bildung des Risikoindex pro Aufnahmepfad und des Gesamtrisikoindex GRI) und
- adressenbezogene Ermittlung des Risikowertes RW zur Bestimmung der Gefahrensituation auf dem Flächen- bzw. Flurstück.

Auf dieser Basis lassen sich drei Bereiche unterschiedlicher Wahrscheinlichkeit der Gefahrensituation unterscheiden:

- Ist der Risikowert kleiner als 0,1, wird davon ausgegangen, daß mit hinreichender Wahrscheinlichkeit keine Gefahr vorliegt.
- Ist der Risikowert größer als oder gleich 0,1 und kleiner als 1 ist eine bestehende Gefahr mit hinreichender Wahrscheinlichkeit nicht auszuschließen und es ist von einem zunehmenden Gefahrenverdacht und dementsprechend wachsender Besorgnis mit zunehmendem Risikowert auszugehen.
- Ist der Risikowert größer als oder gleich 1, kann davon ausgegangen werden, daß mit hinreichender Wahrscheinlichkeit eine Gefahr vorliegt. Mit zunehmender Höhe des

Risikowertes im Bereich größer 1 wächst die Dringlichkeit von Gefahrenabwehrmaßnahmen.

Für Risikowerte $< 0,1$ sind keine Maßnahmen erforderlich, da aufgrund der Ableitungssystematik der TRD-Werte davon auszugehen ist, daß bei Unterschreitung des TRD-Wertes mit hinreichender Wahrscheinlichkeit von keiner Gefahr auszugehen ist.

Von den verfügbaren Informationen zur ubiquitären Grundbelastung durch Quecksilber läßt sich ableiten, daß aufgrund einer hohen Grundbelastung bereits ein Risikowert von 0,25 erreicht werden kann. Deshalb ist für Risikowerte mit $0,1 \leq RW < 0,25$ eine Gefahr zwar nicht auszuschließen, jedoch erscheinen für Belastungen im Bereich der möglichen ubiquitären Grundbelastung keine spezifischen Maßnahmen erforderlich.

Liegt der Risikowert im Bereich $\geq 0,25$ ist von einer erhöhten, anthropogen bedingten Gesamtkörperbelastung auszugehen und eine Gefahr nicht mit hinreichender Sicherheit auszuschließen.

Im Bereich: $0,25 \leq RW < 1$ ist mit steigendem Risikowert von einer zunehmenden Besorgnis auszugehen. Deshalb sollten mit steigendem Risikowert vorsorgliche Maßnahmen wie z. B. Nutzungsänderungen oder Sanierung geprüft werden.

Schlußbemerkung

Die hier nur in einer sehr summarischen Darstellung vorgestellte Untersuchung über die Schwermetallbelastung im Umfeld einer ehemaligen chemischen Fabrik hat deutlich gezeigt, daß die Bewertung einer Bodenbelastung unter Einhaltung bestimmter Regeln mit einem begrenzten Aufwand möglich ist. Ausführlich sind die Vorgehensweise und die Einzelergebnisse in (Schulte-Hostede et al., 1997) dargestellt.

Modelle zur quantitativen Expositionsabschätzung scheinen grundsätzlich geeignet, die von der Kontamination des Bodens ausgehende Schadstoffbelastung des Menschen nutzungs- und standortspezifisch abzuschätzen. Auf Grund der für viele Parameter wie etwa Boden-Pflanze-Transfer, Resorption der inkorporierten Schadstoffe, Nahrungsgewohnheiten und Nahrungsmittelbelastung wird aus dem Prinzip der konservativen Wertesicherheit heraus das Modell immer zu einer Überschätzung der tatsächlichen Exposition führen. Die Ergebnisse können in Abhängigkeit von den Eingangsparametern erheblich differieren und dann zu nicht angemessenen Handlungen führen. Hinzu kommt die Notwendigkeit, die Ergebnisse der Expositionsabschätzung mit toxikologisch begründeten Grenzwerten für die Aufnahme dieser Stoffe in Verbindung zu bringen. Solche zuverlässigen Daten liegen allerdings nur für eine sehr begrenzte Anzahl von Schadstoffen vor. Dies macht im Einzelfall die Bewertung einer Belastung zusätzlich unsicher.

Literatur

Doetsch, P., Simmleit, D., Hempfling, R., Mathews, T., Stubenrauch, S., Koschmieder, H.J., (1994): Expositionsabschätzung und -beurteilung von Altlast-Verdachtsflächen mit dem UMS-Verfahren. Sanierung kontaminierter Standorte 1994 - Bodensanierung, Sanierungsziele, Großprojekte und Low-Cost-Aspekte bei der Altlastensanierung. 08. Kongreß im Rahmen der UTECH Berlin '94, 21.-22.02.1994; Berlin.

Hempfling, R., Stubenrauch, S., Mayer, U., Simmleit, S. (1997): Fallbeispiele für die Altlastenbewertung mittels UMS. In: Schulte-Hostede, S., Freitag, R., Kettrup, A., Fresenius, W. (Hrsg): Altlastenbewertung - Datenanalyse und Gefahrenbewertung. ECOMED-Verlag, Landsberg.

LAGA (1991): Erfassung und Sanierung von Altlasten. Mitteilungen der LAGA. Bd. 35. E. Schmidt Verlag, Berlin.

Simmleit, N., Stubenrauch, S., Mayer, U., Hempfling, R. (1997): UMS-Modell: Einzelflächenbezogene quantitative Expositionsabschätzung und Gefahrenbeurteilung von Altlasten. In: Schulte-Hostede, S., Freitag, R., Kettrup A., Fresenius, W. (Hrsg): Altlastenbewertung- Datenanalyse und Gefahrenbewertung. ECOMED-Verlag, Landsberg.

Stubenrauch, S., Hempfling, R., Simmleit, N., Mathews, T., Doetsch, P.(1994a): Abschätzung der Schadstoffexposition in Abhängigkeit von Expositionsszenarien und Nutzergruppen. I. Grundlagen und Vorschläge zur Ableitung von Aufnahmezeiten am Beispiel von Trinkwasser. - UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6, 41 - 49.

Stubenrauch, S., Hempfling, R., Simmleit, S., Mathews, T., Doetsch, P. (1994b): Abschätzung der Schadstoffexposition in Abhängigkeit von Expositionsszenarien und Nutzergruppen. II. Vorschläge für orale Aufnahmezeiten von Boden, Badewasser und Nahrungsmitteln des Eigenbaus. - UWSF - Z. Umweltchem. Ökotox. 6, 165 - 174.

Schulte-Hostede, S., Seltsmann, U., Feicht, E.A., Nüßlein, F., Kettrup, A. (1997): Der Fall Chemische Fabrik Marktreitz - Versuch einer quantitativen Expositionsabschätzung im Umfeld der Fabrik - Möglichkeiten und Probleme. In Schulte-Hostede, S., Freitag, R., Kettrup, A., Fresenius, W. (Hrsg): Altlastenbewertung- Datenanalyse und Gefahrenbewertung. ECOMED-Verlag, Landsberg.

Human-Biomonitoring am Beispiel einer Schwermetallaltlast

M. Elison, S. Schulte-Hostede
 Institut für Ökologische Chemie
 GSF-Forschungszentrum für Umwelt und Gesundheit Neuherberg



Einführung

Mit Hilfe von Modellen zur Expositionsabschätzung ist man nach den oben dargestellten Vorgehensweisen in der Lage, eine orientierende Bewertung des von einer kontaminierten Fläche ausgehenden Risikos vorzunehmen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß solche Modelle mit erheblichen Schwachstellen belastet sind.

Zur Ergänzung und Interpretationshilfe sind bei Untersuchungen wie der hier vorgestellten auch Untersuchungen an den betroffenen Bürgern vorzunehmen. Dieses Human-Biomonitoring hat nur dort einen Sinn, wo sichergestellt ist, daß die Menschen dort tatsächlich auf belasteten Flächen leben und damit eine erhöhte Belastung der Menschen anzunehmen ist. Das Human-Biomonitoring soll eine Abschätzung der inneren Belastung des Menschen mit Schadstoffen, die von der kontaminierten Fläche herrühren, ermöglichen.

Da z.B. Blut- und Urinproben vergleichsweise leicht zu gewinnen sind, wird sehr häufig in diesen Körperflüssigkeiten nach den Schadstoffen gesucht. Die Konzentration der Schadstoffe in den Körperflüssigkeiten gilt dann als quantitatives Maß für die innere Belastung des Menschen. Diese resultiert aus der Resorption der inkorporierten Schadstoffe. Dabei ist zu berücksichtigen, daß für eine ganze Reihe von Schadstoffen neben der möglichen Bodenkontamination weitere Quellen, etwa Nahrung, Tabakrauch, Medikamente oder Straßenverkehr in Frage kommen können. Diese möglichen Quellen müssen im Zuge der Datenerhebung mit erfaßt werden, damit eine Differenzierung der Belastung nach Altlastenanteil und übriger Belastung möglich wird (Tabelle 1).

Tabelle 1: Beim Human-Biomonitoring zu beachtende Gesichtspunkte

nach: EWERS, U.; SUCHENWIRTH, R. (1996): Expositionsabschätzung: Human-Biomonitoring vs. Modellrechnungen. UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 8 (4) 213-220

1. Auswahl geeigneter Parameter

- Relevante Schadstoffe
- Toxikokinetik, Untersuchungsmaterial
- Berücksichtigung anderer bedeutsamer Expositionsmöglichkeiten in bezug auf die zu untersuchenden Schadstoffe (Beruf, Tabakrauchen, Amalgamfüllungen u.a.)

2. Auswahl der Probanden

- Auswahlkriterien
- Ausschlußkriterien
- Untersuchung einer Vergleichsgruppe
- Kriterien für die Auswahl einer Vergleichsgruppe

Tabelle 1: Fortsetzung**3. Erfassung beurteilungsrelevanter Daten (Fragebogen)**

- Persönliche Daten (Alter, Geschlecht, separat: Name und Anschrift)
- Wohndauer, Wohnsituation
- Beruf(e)
- Rauchgewohnheiten
- Persönliche Lebensgewohnheiten und Verhaltensweisen
- Gartennutzung
- Verzehr von selbst erzeugtem Gemüse und Obst

4. Bewertungskriterien für Human-Biomonitoring-Meßdaten

- Referenzwerte
- Orientierungswerte
- Toxikologisch begründete, wirkungsbezogene Expositionsgrenzwerte (Human-Biomonitoring-Werte)

Zu einem aussagefähigen Human-Biomonitoring gehört zwingend ein geeigneter toxikologisch begründeter Bezugswert zur Interpretation der gemessenen Schadstoffkonzentrationen. Es muß geprüft werden, ob sich die gemessenen Werte im Bereich möglicher gesundheitlicher Beeinträchtigungen befinden. Nur auf einer solchen Basis ist die Ableitung von Handlungsempfehlungen möglich.

Human-Biomonitoring am Beispielstandort Marktredwitz

Am Standort Marktredwitz wurde simultan zu den Beprobungen der Expositionspfade Boden, Nahrungspflanzen und Innenräume ein Human-Biomonitoring durchgeführt. Die auf den als hoch belastet vermuteten Flächen lebenden Bürger wurden gebeten, sich an der Untersuchung zu beteiligen und neben Blutproben auch den 24-Stunden-Urin abzugeben. Alle relevanten Daten entsprechend der Tabelle 8 wurden in einem umfangreichen Fragebogen mit erhoben.

An der Aktion haben sich 260 Probanden beteiligt, darunter von der empfindlichsten Personengruppe der 0-4 jährigen Kinder allerdings nur 8 Probanden beim Blut und 21 Probanden beim Urin. Die eingesammelten Proben wurden auf die Hauptschadstoffkomponenten Quecksilber und Antimon hin untersucht.

Antimon

Die Antimonkonzentration im Blut der Probanden liegt zu einem großen Teil am Rande der Nachweisgrenze. Die wenigen höheren Werte bewegen sich im Bereich weniger µg/l, obwohl zum Teil recht hohe Bodenkonzentrationen von Antimon festzustellen waren. Ähnlich sieht es in den Urinproben aus, so daß die Aussage gerechtfertigt scheint, daß sich die hohen Bodenbelastungen mit Antimon nicht in den Körperflüssigkeiten abbilden. Diese Tatsache

wird auch durch eine statistische Auswertung mittels Korrelationsrechnungen und Regressionsanalysen bestätigt.

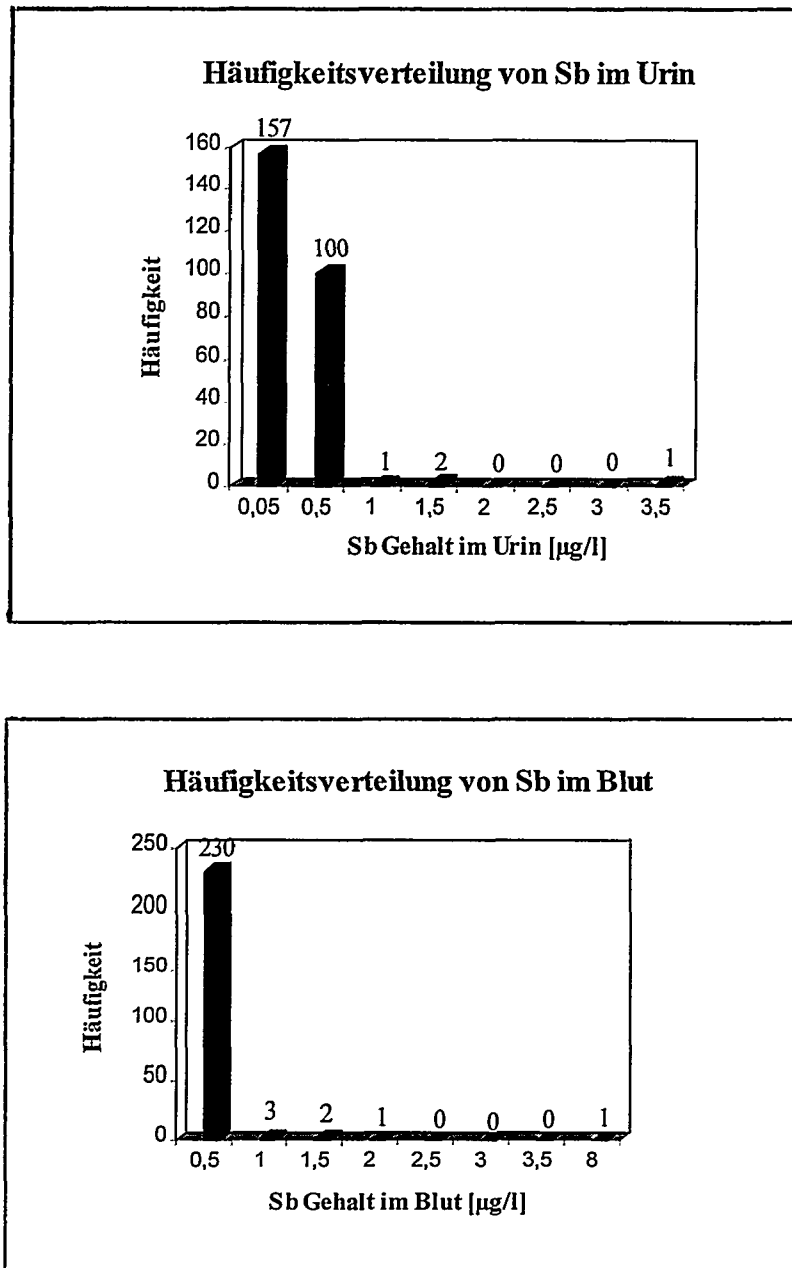


Abb. 1: Antimon im Blut und Urin

Dies mag zum einen daran liegen, daß sich durch die kurze Halbwertszeit von Antimon im menschlichen Körper von 70 Stunden kein Depot aufbaut und diese Aussage also nur für die 2-3 Tage vor der Untersuchung Gültigkeit hat. Zum anderen sind nur vergleichsweise wenige Probanden in dem Alter, daß sie Boden ingestieren (krabbelnde Kleinkinder). Damit ist aber ein wesentlichen Expositionspfad nicht wirksam und leistet somit keinen Beitrag zur Belastung.

Dieses Problem, geringe Beteiligung der empfindlichsten Bevölkerungsgruppe, ist fast allen Untersuchungen zu eigen, bei denen Blutproben entnommen werden sollen. Anders sieht es beim Urin aus, da ist die Beteiligung deutlich höher. Auf eine alternative Beprobung der

Haare als Archiv für die Antimonbelastung wurde in diesem Fall verzichtet, da hier methodische Probleme vorliegen und auch der Zeitrahmen für die Untersuchungen nicht ausgereicht hat.

Quecksilber

Die Gehalte an Quecksilber werden in Kategorien eingeteilt, wie sie vom Bundesgesundheitsamt für Quecksilber vorgeschlagen werden.

Zur Einstufung der gemessenen Blut- und Urinwerte werden die vom Institut für Wasser-, Boden- und Lufthygiene herausgegebenen Bewertungskategorien zu Schwermetallgehalten in Humanproben (Krause et al.1987) herangezogen. Es wurden drei Kategorien gebildet:

Kategorie I: Unauffälliger Wert

Kategorie II: Erhöhter Wert, eine Gesundheitsgefährdung ist nicht erkennbar, eine Kontrolle ist dennoch zu empfehlen

Kategorie III: deutlich erhöhter Wert, einen Gesundheitsgefährdung ist auf längere Sicht nicht auszuschließen, eine gezielte Abklärung und Ausschaltung, zumindestens bare Verringerung der Belastungsquellen ist erforderlich.

Abb. 2: Bewertung anhand von Orientierungswerten

Dabei stellte sich heraus, daß sich die gemessenen Werte deutlich von den im Rahmen eines deutschlandweiten Umweltsurveys unterscheiden (Tabelle 2), wobei im Falle des Antimons keine Kategorisierung vorliegt und hier auf die Hintergrundbelastung (HB) verwiesen wird.

Tabelle 2: Vergleich mit dem Umweltsurvey (UWS) 1990-1992 bezüglich prozentualer Anteile in den einzelnen Kategorien

	UWS (%)		GSF-Untersuchung	
		Sb Urin	Fallzahl	%
HB			258	98,9
>HB			3	1,1
		Sb Blut		
HB			236	99,6
>HB			1	0,4
		As Urin		
KatI	84		217	83,5
KatII	12,4		37	14,2
KatIII	3,6		6	2,3

Tabelle 2: Fortsetzung

	UWS (%)		GSF-Untersuchung	
		Hg Urin		
KatI	96,8		260	99,6
KatII	3		1	0,4
KatIII	0,2		0	0,0
		Hg Blut		
KatI	97,9		208	87,8
KatII	2,1		29	12,2
KatIII	0,03		0	0,0

Diese Gegenüberstellung scheint eine Erhöhung der Quecksilber-Blutwerte in den Probanden im Vergleich zum UWS zu belegen. Keiner der Probanden mußte dabei in die Kategorie III eingeordnet werden. Obwohl die Probanden gezielt auf den kontaminationsverdächtigen Flächen ausgewählt wurden, läßt sich mit den statistischen Methoden wie Korrelationsrechnungen und Regressionsanalysen keine Korrelation zwischen den Blut- und Urinwerten feststellen. Dies gilt nicht nur in Bezug auf die Bodenbelastung sondern auch in Bezug auf Pflanzen und Innenraumbelastungen.

Bei den Urinwerten zeigen sich keine nennenswerten Unterschiede zwischen dem UWS und der von der GSF durchgeführten Studie. Hier gelten im Übrigen die gleichen Bemerkungen wie bei den Blutwerten.

Schlußbemerkung

Ein Ausweg aus dem Bewertungsdilemma von Listenwerten und auch Expositionsabschätzungen können Human-Biomonitoring-Untersuchungen sein. Human-Biomonitoring-Untersuchungen liefern empirische Daten über die tatsächliche innere Belastung der Probanden, sofern die beprobten Körperflüssigkeiten oder Materialien geeignete Indikatoren für die Belastung darstellen. Sie sind somit in besonderer Weise geeignet, die Belastung der Einzelperson widerzuspiegeln. Werden diese Untersuchungen an den auf den kontaminierten Flächen wohnenden oder arbeitenden Menschen zeitgleich mit den Untersuchungen der Expositionsabschätzung durchgeführt, kann ein Vergleich der beiden Methoden zu einem besseren Verständnis der tatsächlichen Belastung führen.

Literatur

Ewers, U.; Suchenwirth, R. (1996): Expositionsabschätzung: Human-Biomonitoring vs. Modellrechnungen. UWSF-Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie 8 (4) 213-220